

Uitwerkingen Fysische Chemie Opgaven week 4

Opdracht 1

H_2 , homonucleair diatomisch molecuul → geen dipoolmoment. Niet microgolf actief
 HCl , heteronucleair diatomisch molecuul met dipoolmoment. Produceert wel een rotatialsorptiespectrum.

CH_4 . CH-Bindingen zijn wel polair, maar omdat alle bindingen dezelfde hoge helven, heffen de dipolen elkaar op. (sferische rotor).

Geen puur rotatialsorptiespectrum.

CH_3Cl . Weer, net als CH_4 , sp^3 hybridisatie en overal bindingshoek. Echter, C-Cl binding anders dan CH binding (qua R_{eq} , elektronegativiteit) dus wel een netto dipool.
⇒ Microgolf actief.

CH_2Cl_2 . sp^3 hybridisatie, dus Cl-C-Cl bindingshoek nieu 180° en HCH bindingshoek nieu 180° . De polaire CH en CCl bindingen heffen elkaar dus nieu op: netto dipoolmoment. Wel microgolf actief.

Opdracht 2

$$a/b) \Delta E = \frac{\hbar}{\tau}. \text{ Voor elektromagnetische stof } \tau \approx 10^{-8} \text{ s}$$
$$\text{dus } \Delta E = \frac{1,055 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg/s}}{10^{-8} \text{ s}} = 1,055 \cdot 10^{-26} \text{ J}$$

$$\delta\nu \text{ (frequentie)} = \frac{\Delta E}{\hbar} = \frac{1,055 \cdot 10^{-26}}{6,626 \cdot 10^{-34}} \text{ Hz} = 16 \text{ MHz}$$

$$\text{in golflengten: } \delta\tilde{\nu} = \frac{\delta\nu}{c} = \frac{16 \text{ MHz}}{3 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}}} = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Voor moleculaire rotatie: $\gamma = 10^3 \text{ s}$

$$\Delta E = 1,055 \cdot 10^{-37} \text{ J}$$

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E}{\hbar} = 1,59 \cdot 10^{-4} \text{ Hz (!)}$$

$$\tilde{\Delta\nu} = \frac{\Delta\nu}{c} = 5,3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^{-1} (!)$$

c) $\Delta E / \Delta\nu / \tilde{\Delta\nu}$ geeft de breedte van de spektralijn in een spectrum aan. Kortere natuurlijke levensduur resulteert dus in een brede absorptiepiek.

d) $\tilde{\Delta\nu}$ is gegeven: $\Delta\nu = c \cdot \tilde{\Delta\nu}$
 $\Delta E = \hbar \cdot c \cdot \tilde{\Delta\nu}$

$$\gamma = \frac{\hbar}{\Delta E} = \frac{\hbar}{\hbar \cdot c \cdot \tilde{\Delta\nu}} = \frac{1}{2\pi c \tilde{\Delta\nu}}$$

$$= \frac{1}{2\pi \cdot 3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 1,0 \text{ cm}^{-1}} = 5,3 \text{ ps}$$

e) $\Delta\nu$ is gegeven. $\Delta E = \hbar \cdot \Delta\nu = 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 100 \cdot 10^6 = 6,626 \cdot 10^{-26} \text{ J}$

$$\gamma = \frac{\hbar}{\Delta E} = \frac{\hbar}{\hbar \Delta\nu} = \frac{1}{\hbar \Delta\nu} = \frac{1}{2\pi \Delta\nu}$$

$$= 1,6 \text{ ns.}$$

Opdracht 3

a) Het blijkt dat de spacing tussen de spectraallijnen afneemt bij toenemende ~~toonfrequentie~~ (en dus golffrequentie: $\tilde{v} = \frac{v}{c}$) En dus energie. ($E = h \cdot v$)

We weten dat de spacing tussen de spectraallijnen $2\tilde{B}$ is, waar $\tilde{B} = \frac{\Delta E}{4\pi c \cdot I}$.

Voor een diatomisch molecuul $I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} R^2 = \mu R^2$.
(μ gereduceerde massa, R bondlengte).

Bij hogere golffrequenties neemt \tilde{B} af, oftewel I (moment of inertia) neemt toe. Oftewel de bondlengte R neemt toe (massa's veranderen natuurlijk niet)

Conclusie: bondlengte wordt langer bij hogere rotatie-energie

b) $E_z = \frac{1}{2} I \omega^2$. Oftewel, ~~van~~ als de rotatieenergie toeneemt, neemt de hoeksneldheid ω toe.

c) Als de hoeksneldheid toeneemt, ondervinden de atomen een grote centrifugale kracht. Omdat bindingen elastisch zijn neemt dus de bondlengte R , en dus I toe. Bij hogere rotatieenergieën/frequenties/golffrekvencties is de rotatiedeeltijd dus lager \rightarrow de spacing tussen spectraallijnen neemt af als functie van E , v en \tilde{v} .

Opdracht 4

a) $2\tilde{B}$ waar $\tilde{B} = \frac{\mu}{4\pi CI}$ waar $I = \mu R^2$ waar

$$\mu = \frac{m_c m_o}{m_c + m_o}$$

b) Nee. $m_{^{13}C} \neq m_{^{12}C}$. maar $m_{^{13}C} > m_{^{12}C}$

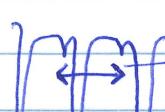
Daarom zal μ groter zijn voor $m_{^{13}C}$. Het moment of inerzia zal dus groter zijn.

$E = \frac{1}{2} I \omega^2$. Bij dezelfde energie zal $^{13}C^{16}O$ dus langzamer rotieren dan $^{12}C^{16}O$

(I groter, bijzelfde E dus lagere ω).

$$c) \frac{\tilde{B}(^{12}C^{16}O)}{\tilde{B}(^{13}C^{16}O)} = \frac{I(^{13}C^{16}O)}{I(^{12}C^{16}O)} = \frac{\mu(^{13}C^{16}O)}{\mu(^{12}C^{16}O)}$$

Naauwkeurig opmeten, verhouding tussen twee afstanden bepalen:

 kortere afstand, hoort dus bij $^{13}C^{16}O$
 $(2\tilde{B}(^{13}C^{16}O))$

 langere afstand, hoort bij $^{12}C^{16}O$
 $(2\tilde{B}(^{12}C^{16}O))$

verhouding:

$$\frac{\tilde{B}(^{12}C^{16}O)}{\tilde{B}(^{13}C^{16}O)} \approx 1,046 = \frac{\mu(^{13}C^{16}O)}{\mu(^{12}C^{16}O)}$$

Opdracht 5

- a) De frequentie v/d transisie is als volgt
gerelateerd met de rotatie constante:

$$\tilde{h\nu} = \Delta E = \hbar c \tilde{\nu} = \hbar c B [J(J+1) - (J-1)J] = 2\hbar c B J$$

waar J referent naar de hogere $J=3$ staat.

De rotatie constante voor dit moleculen is
gegeven door:

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c I} = \frac{\hbar}{4\pi c \mu R^2}$$

I = moment of inertia

R = bond length

μ = gereduceerde massa.

Vergelijkingen samenvoegen levert:

$$\nu = 2cB\tilde{\nu} = \frac{\hbar J}{2\pi \mu R^2}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad m_1 = 12 \text{ u}, m_2 = 15, \text{ ggoed u}$$

$$\text{so } \mu = 6,0562 \text{ u} = 11,385 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\text{dus } \nu = \frac{1,0546 \cdot 10^{-34} \cdot 3}{2\pi (11,385 \cdot 10^{-27}) \cdot (112,81 \cdot 10^{-12})^2} \text{ Hz} = 3,4754 \cdot 10^{11} \text{ Hz}$$

- b) golftal van transisie gelinkt met rot. const.: ~~del~~

$$\hbar c \tilde{\nu} = \Delta E = \hbar c B [J(J+1) - (J-1)J] = 2\hbar c B J$$

J referent aan hoogste staat ($J=1$)

Rotatie constante: $B = \frac{\hbar}{4\pi c I}$ Waar I is mom. of inertia.

Samenvoegen levert: $\tilde{\nu} = 2B\tilde{\nu} = \frac{\hbar J}{2\pi c I}$ dus $I = \frac{\hbar J}{c \cdot \tilde{\nu}}$

$$= \frac{1,0546 \cdot 10^{-34} \cdot 1}{2\pi (2,998 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}}) \cdot 16,93 \text{ cm}^{-1}} = 3,307 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

verder is I gegeven door:

$$I = \mu \cdot R^2 \text{ dus } R = \sqrt{\frac{I}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_H \cdot m_{Br}}{m_H + m_{Br}} = \frac{1,0078 u \cdot 80,9163 u}{1,0078 u + 80,9163 u} = 0,99540 u$$
$$= 1,6528 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$R = \sqrt{\frac{3,307 \cdot 10^{-47}}{1,6528 \cdot 10^{-27}}} \text{ m} = 141,4 \text{ pm.}$$

Opdracht 8

- waar (door toenemende centrifugale kracht)
- waar $I = \mu R^2$, dus als R toeneemt (zie 8a) neemt I toe
- niet waar.

$$B = \frac{I \omega}{4\pi c} \quad \text{Bij toenemend } I \text{ en } R \text{ neemt } B \text{ (de rotatie constante) juist af.}$$