

Uitwerkingen week 5 Phys Chem.

- 1a) Energie eigenwaarden (in cm^{-1}) voor anharmonische oscillator is gegeven door:

$$\tilde{G}(v) = (v + \frac{1}{2})\tilde{\nu} - (v + \frac{1}{2})^2 \chi_e \tilde{\nu}$$

voor fundamenteel nam $v=0$ naar $v=1$ dus $\tilde{G}(1) - \tilde{G}(0)$

$$= \tilde{\nu} - 2\chi_e \tilde{\nu} = 2143,0 \text{ cm}^{-1} \quad (1)$$

voor eerste overtoone nam $v=0$ naar $v=2$ dus $\tilde{G}(2) - \tilde{G}(0)$

$$= 2\tilde{\nu} - 6\chi_e \tilde{\nu} = 4260,0 \text{ cm}^{-1} \quad (2)$$

om voor $\tilde{\nu}$ op te lossen: 3x vergelijking (1) ^{van} bij vergelijking (2) ~~optellen~~ af te trekken

$$-\tilde{\nu} = -3 \cdot 2143,0 \text{ cm}^{-1} + 4260 \text{ cm}^{-1} = -2169 \text{ cm}^{-1}$$
$$\boxed{\tilde{\nu} = 2169,0 \text{ cm}^{-1}}$$

uit vgl (1) volgt $\chi_e \tilde{\nu} = \frac{-2143,0 + \tilde{\nu}}{2} = 2169,0$

$$\chi_e \tilde{\nu} = \frac{-2143,0 + \tilde{\nu}}{2} = 2169,0$$

- b) De intensiteit van de overtoone zal veel lager zijn. Bij de harmonische oscillator geldt dat $\Delta v = \pm 1$, oftewel geen overtonen. De anharmonische oscillator staat de "verboden" transitie van $\Delta v = 2$ wel toe, maar desondanks is het maar een kleine correctie op het harmonische oscillator model. Klein effect dus.

c) Absorptie bij $\tilde{G}(v) - \tilde{G}(0) = \tilde{\nu}v - \chi \tilde{\nu}v(v+1)$

bij fundamenteel $v=1$: $2990,946 - 2 \cdot (52,819) = 2885,308 \text{ cm}^{-1}$

1st overtoone: $2\tilde{\nu} - 6\chi_e \tilde{\nu} = 2990,946 - 6 \cdot (52,819) = 5664,978 \text{ cm}^{-1}$

2nd overtoone: $3\tilde{\nu} - 12\chi_e \tilde{\nu} = 8339,01 \text{ cm}^{-1}$

2 Om infrarood actief zijn moet het molecuul een vibratie met een veranderend dipoolmoment bezitten. Dat is alleen niet het geval bij homonucleaire moleculen. Dus a, b, c zijn infrarood actief.

3 Totale vrijheidsgraden voor een molecuul met N atomen is $3N$.

Alle moleculen hebben 3 translatie vrijheidsgraden.

Een lineair molecuul heeft 2 rotatie vrijheidsgraden (en dus $3N-5$ vibratie vrijheidsgraden)

Een niet-lineair molecuul heeft 3 rotatie vrijheidsgraden (en dus $3N-6$ vibratie vrijheidsgraden)

Oftewel:

	Translaties	Rotaties	Vibraties	Totaal
Xe	3	0	0	3
HCl	3	2	1	6
CS ₂	3	2	4	9
Hemoglobine	3	3	27810	27816

4 a) $\frac{N_2}{N_1} \approx e^{\frac{-\Delta E}{kT}}$ H-Cl $\tilde{\nu} = 2885 \text{ cm}^{-1}$

\downarrow
 $\lambda = 3,47 \cdot 10^{-6} \text{ cm} = 3,47 \cdot 10^{-6} \text{ m}$

$E = \frac{h}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot 3,0 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{3,47 \cdot 10^{-6} \text{ m}} = 5,73 \cdot 10^{-20} \text{ J}$

Dus $\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{5,73 \cdot 10^{-20}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}} = 8,92 \cdot 10^{-7}$

Dus 1 op $1,12 \cdot 10^6$ zit in aangeslagen niveau.

b) Dat zouden er dus (ongeveer) 2 zijn.

6 Van de frequentie van de trilling weten we:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m_{\text{eff}}}} \quad (m_{\text{eff}} \text{ effectieve massa, ook wel } \mu \text{ genoemd})$$

ω en m_{eff} zijn frequenties en m_{eff} voor $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$

ω' en m_{eff}' zijn freq. en ger. massa voor $^2\text{H}^{37}\text{Cl}$

k is hetzelfde voor beide.

Het verschil in fractie is:

$$\begin{aligned} \frac{\omega' - \omega}{\omega} &= \frac{\sqrt{\frac{k}{m_{\text{eff}}'}} - \sqrt{\frac{k}{m_{\text{eff}}}}}{\sqrt{\frac{k}{m_{\text{eff}}}}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{m_{\text{eff}}'}} - \sqrt{\frac{1}{m_{\text{eff}}}}}{\sqrt{\frac{1}{m_{\text{eff}}}}} = \sqrt{\frac{m_{\text{eff}}}{m_{\text{eff}}'}} - 1 \quad \text{formule ①} \\ &= \sqrt{\frac{m_{\text{H}} m_{\text{Cl}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}}} \cdot \frac{(m_{^2\text{H}} + m_{^37\text{Cl}})}{m_{^2\text{H}} \cdot m_{^37\text{Cl}}}} - 1 = \sqrt{\frac{1,00784 \cdot 34,96884}{1,00784 + 34,96884} \cdot \frac{2,01402 + 36,96514}{2,01402 \cdot 36,96514}} - 1 \\ &= -0,284 \end{aligned}$$

Verschied is dus 28,4%.

Je kunt natuurlijk ook gewoon eerst m_{eff} en m_{eff}' uitrekenen en dit in formule ① invullen.