

Uitwerkingen week 6 Physical Chemistry

Opdracht 1

A

Use the Beer–Lambert law

$$\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon [J] l = (-327 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) \times (2.22 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}) \times (0.15 \text{ cm})$$
$$= -0.10889$$

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-0.10889} = 0.778$$

The reduction in intensity is 22.2 percent

B

0,30 cm invullen bij (A) in plaats van 0.15 cm (let op, wel alle eenheden omrekenen in cm of cm⁻¹), levert 0,605 oftewel 39,5% intensiteitsafname

C

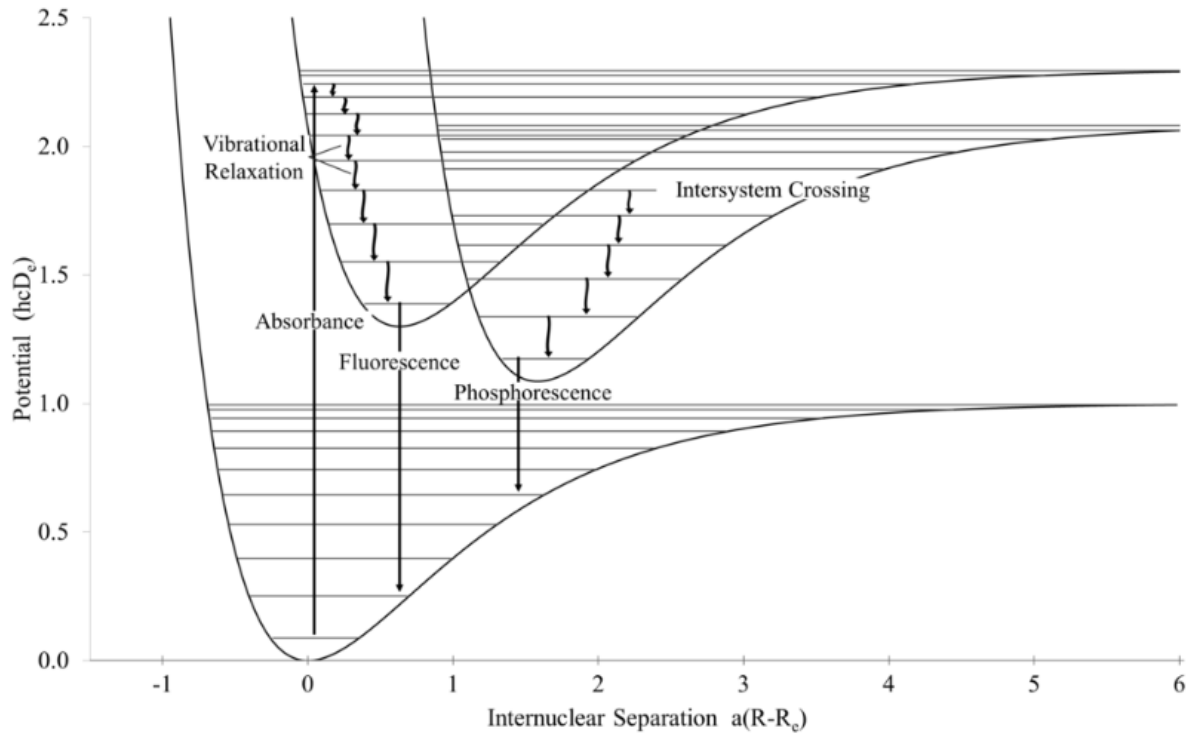
The Beer–Lambert law is

$$\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon [J] l \quad \text{so} \quad [J] = \frac{-1}{\epsilon l} \log \frac{I}{I_0}$$

$$[J] = \frac{-1}{(323 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \times (0.750 \text{ cm}))} \log(1 - 0.523) = \text{1.33} \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Opdracht 2

Het meest waarschijnlijke is dat absorptie plaatsvindt vanuit de laagste vibratie staat (grondtoestand). Maar, bij een transitie moet rekening gehouden worden met het Franck-Condon principe, wat betekent dat de transitie naar een hogere elektronische staat t.o.v. de grondtoestand **verticaal** gebeurt (zie plaatje, en zie opdracht 3 voor uitgebreidere uitleg). Daardoor eindigt hij in de hogere energie toestand óók in een hogere vibratie toestand.

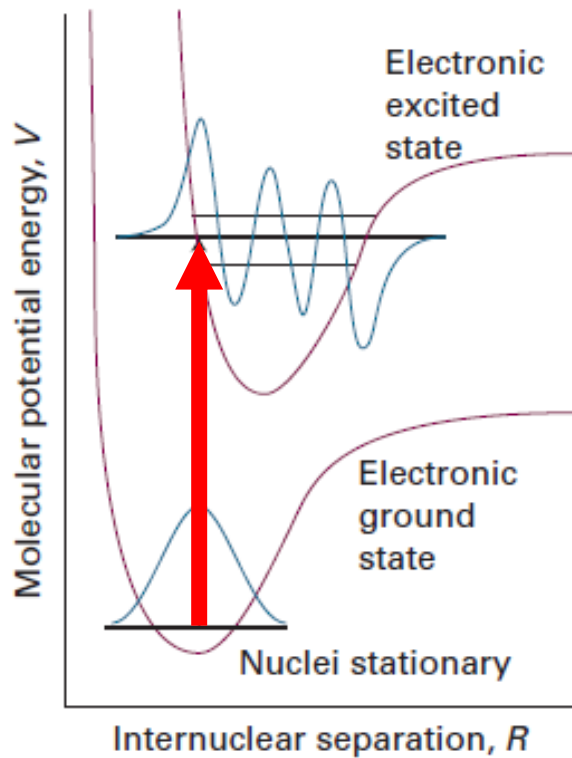


Vervolgens wandelt het elektron eerst via de vibratie ladder naar beneden (hij verliest een deel van z'n energie non-radiative) voordat hij de elektronische transitie terug naar de grondtoestand ondergaat. Door het verlies van energie móet de transmissie dus bij lagere energie (oftewel meer richting de rode kant van het spectrum) plaatsvinden dan de absorptie. (emissie is 'red-shifted' t.o.v. absorptie).

Opdracht 3

Atomen vibreren niet, en hebben dus ook geen vibrationele overgangen: lijnenspectrum.

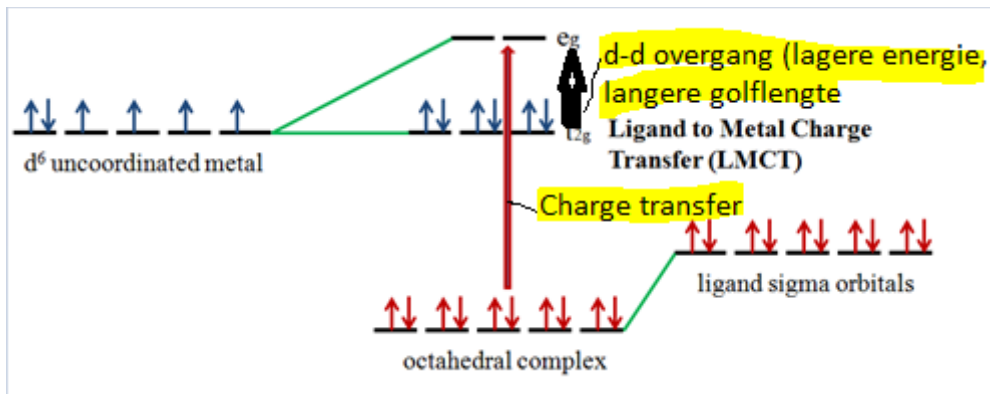
Moleculen vibreren wél. In een elektronische overgang, moet bij het aanslaan naar een hogere elektronische toestand rekening worden gehouden met het Franck-Condon principe: in een elektronische transitie bewegen de atomen niet (want ze zijn veel zwaarder dan elektronen) dus in een moleculaire potentiaal curve vindt een verticale transitie omhoog plaats:



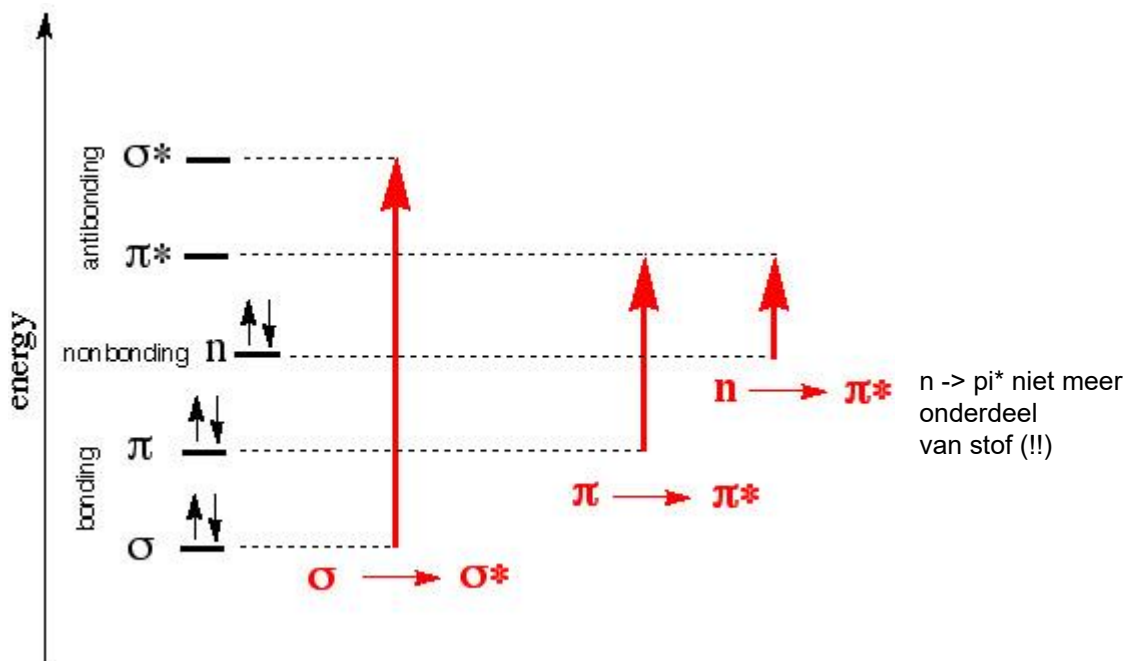
Doordat je dan tegen de 'rand' van de hogere elektronische staat zit, móet je daar wel een vibratie toestand aanslaan. Maar, er is overlap met méérdere vibratie toestanden, die allemaal tot absorptie leiden. Hierdoor ontstaat een brede band in plaats van een smalle lijn in het spectrum.

Opdracht 4

(a)



In golflengte $CT < d-d$



$\pi^* \leftarrow n$ langere golflengte dan $\pi^* \leftarrow \pi$.

Typisch aan CT (charge transfer) is dat ze in zichtbare absorberen. $\pi^* \leftarrow \pi$ en $\pi^* \leftarrow n$ absorberen typisch in ultraviolet (kortere golflengte)

Alles samennemend, in volgorde golflengte groot naar klein: $d-d$, CT, $\pi^* \leftarrow n$, $\pi^* \leftarrow \pi$.

(b)

CT typisch erg sterke absorptie (door groot dipool moment). $d-d$ is ook zwak, omdat hij eigenlijk symmetrie verboden is (maar toch toegestaan: vibronic transition).

Dus ik vind onderstaande allemaal goed (absorptie van groot naar klein):

CT, $\pi^* \leftarrow \pi$, $d-d$;

~~CT~~

CT, $d-d$, $\pi^* \leftarrow \pi$,

Opdracht 5

(i) Hoort bij absorptie. Bij absorptie wordt gekeken na hoeveel van het (onverstrooide) licht wordt geabsorbeerd, dus de detector wordt in de lichtstraal die door het specimen gaat geplaatst, om vast te stellen wat de (procentuele) afname van het licht is.

(ii) Hoort bij emissie. Emissie gebeurt in 'willekeurige' richting. Hier wil je dus juist níet in je lichtstraal kijken, maar wil je het licht opvangen dat níet door je lichtbron is veroorzaakt (bij voorkeur 90 graden ten opzichte van je lichtstraal).