UMWELTCHEMIE I

Theoretische Grundlagen der Umweltchemie II

WS 2003/04

Übung 6

Abgabe: Dienstag, 9. Dezember 2003

Aufgabe 1

Wir betrachten einen harmonischen Oszillator mit der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und bezeichnen die Wahrscheinlichkeit, mit der der Zustand mit der Vibrationsquantenzahl v populiert ist, mit p_v. Gemäß dem Boltzmann-Prinzip gilt

$$p_v = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{-hc\tilde{\nu}(v+\frac{1}{2})}{kT}\right) ;$$

der Normierungsfaktor $\frac{1}{Z}$ muß so gewählt werden, daß die Summe aller Wahrscheinlichkeiten gleich eins ist, also:

$$\sum_{v=0}^{\infty} p_v = 1 .$$

Die Größe Z bezeichnet man als *Zustandssumme*.

1.1 Wie groß ist diese Zustandssumme Z? *Hinweis:* Man benutze die Formel für die Summierung einer geometrischen Reihe:

$$\sum_{v=0}^{\infty} x^v = \frac{1}{1-x} \quad \text{für } x < 1 .$$

1.2 Für eine Br_2-Molekel ($\tilde{\nu} = 323\,\text{cm}^{-1}$) skizziere man die Populationsverteilung der Energieniveaux (p_v in Abhängigkeit von v für $v = 0, \dots, 4$) für die Temperaturen $T \to 0$, $T = 300\,\text{K}$ und $T = 1000\,\text{K}$. (Translation, Rotation und angeregte elektronische Zustände der Br_2-Molekel werden vernachlässigt.)

Aufgabe 2

Einen Teil der Schwingungen von Acetylen kann man anhand des Federmodells von Abb. 1 untersuchen. Dabei zeigt sich, daß – wie erwartet – die Bewegungsgleichungen der Auslenkungen

$$\begin{aligned} y_1 &:= x_2 - x_1 - r_e \\ y_2 &:= x_3 - x_2 - R_e \\ y_3 &:= x_4 - x_3 - r_e \end{aligned}$$

der Federn aus der Ruhelage miteinander gekoppelt sind. Eine Normalkoordinatenanalyse ergibt

$$\begin{aligned} y_1 &= -q_1 + q_2 + q_3 \\ y_2 &= + \alpha q_2 - \beta q_3 \\ y_3 &= q_1 + q_2 + q_3 \end{aligned}$$

(α und β bezeichnen *positive* Konstanten), wobei die Koordinaten q_i entkoppelt sind, d. h. es gilt

$$\ddot{q}_i := -\omega_i^2\, q_i , \qquad i = 1, 2, 3 .$$

2.1 Man veranschauliche graphisch die Normalschwingungen, die diesen Koordinaten entsprechen.

2.2 Welche Art von Schwingungen bleiben bei diesem Modell unberücksichtigt?

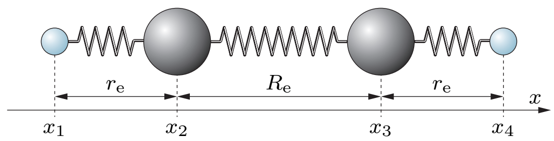

Abbildung 1: Federmodell von Acetylen. r_e und R_e sind die Kernabstände in Ruhelage

Aufgabe 3

Die Wellenzahlen der Normalschwingungen von CO_2 lauten wie folgt:

$\tilde{\nu}_1 = 1354\,\text{cm}^{-1}$	symm. Streckschwingung
$\tilde{\nu}_2 = 673\,\text{cm}^{-1}$	Biegeschwingung
$\tilde{\nu}_3 = 2396\,\text{cm}^{-1}$	antisymm. Streckschwingung

Welchen Wert hat die „Federkonstante“ der C=O-Bindung?