

PC III - Molekulare Spektroskopie

Zusatzmaterial: statische TD

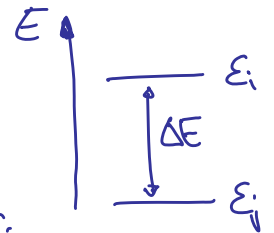
A. Boltzmann-Statistik

$$(1) p_i = \frac{u_i}{N} = \frac{1}{\sum_j g_j \cdot e^{-\beta \epsilon_j}} \cdot g_i \cdot e^{-\epsilon_i \beta} \quad \text{mit } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

↙ Anteil der Moleküle im Zustand ϵ_i

$$(2) \frac{u_i}{u_j} = \frac{g_i}{g_j} \cdot e^{-(\epsilon_i - \epsilon_j) \beta}$$

↙ Besetzungsverhältnis zweier Zustände ϵ_i, ϵ_j



Wichtige Größe zur Abschätzung der Besetzung von Zuständen ist $k_B T (= \beta^{-1})$ (oder molar: $R \cdot T$), bei Raumtemperatur: $200 \text{ cm}^{-1} \left(\frac{k_B T}{hc} \right)$ bzw. $\sim 2.5 \text{ kJ/mol}$

B. Zustandssumme

$$(1) q = \sum_i g_i \cdot e^{-\epsilon_i \beta} \quad (\text{molekular})$$

↪ Maß für die Anzahl erreichbarer Zustände bei einer Temperatur T

$$(2) \text{TRANSLATION: } q_T = \frac{V}{\Lambda^3} \quad \text{mit } \Lambda = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} \quad \text{therm. Wellenlänge}$$

$$(3) \text{ROTATION: } q_R = \frac{T}{\sigma \Theta_R} \quad \text{für } T \gg \Theta_R^*$$

($\sigma = \text{Symmetriefaktor}$) (mit $\Theta_R = \frac{h^2}{2I k_B}$, charakt. Rotations-temperatur)

* i.d.R. unproblematisch, außer $\text{H}_2 \rightarrow \Theta_R \approx 88 \text{ K}$

(4) SCHWINGUNG: $q_v = \frac{1}{1 - e^{-hc\tilde{\nu}\beta}} = \frac{1}{1 - e^{-T/\Theta_v}}$

(mit $\Theta_v = \frac{R}{hc\tilde{\nu}}$, char. Schwingungstemperatur)

für $T \gg \Theta_v$: $q_v = \frac{T}{\Theta_v}^{**}$

(** nur bei hohen Temperaturen anwenden;
 $\Theta_{v, H_2} \approx 6000 \text{ K}$, $\Theta_{v, I_2} \approx 300 \text{ K}$)

(5) ELEKTRONISCH: $q_E = \sum_i g_i \cdot e^{-\beta E_i}$
2-Niveau-System ohne Entartung: $q_E = 1 + e^{-\beta E}$

ANMERKUNGEN

* Die Größen Θ_v und Θ_R können rein spektroskopisch bestimmt werden (aus B bzw. $\tilde{\nu}$)

* Die Gesamtzustandssumme (molekular) ergibt sich aus dem Produkt der einzelnen q_i :

(a) $q = q_T \cdot q_R \cdot q_v \cdot q_e$

(b) $q_{v, \text{ges}} = q_{v1} \cdot q_{v2} \cdot \dots$ (mehrere Schwingungen)

Zum Nachlesen: Atkins, Kap. 16 + 17,

Skript PC II / SS 2014

(s. Homepage PC II)