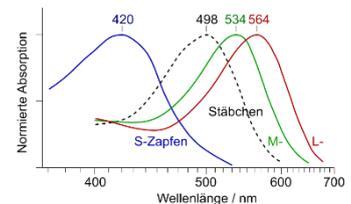


## Aufgabenserie 5 (Spektroskopie)

### Sehvorgang:

1. Beschreiben Sie die photochemische Isomerisierung des *cis*-Retinals, welche den Ausgangspunkt der Reizwahrnehmung auf molekularer Ebene der Sinneszellen darstellt. Warum muss die entsprechende  $\pi$ -Bindung photolytisch gebrochen werden?

2. Erklären Sie mittels der gegebenen Absorptionsspektren die differenzierte Wahrnehmung von hell/dunkel bzw. der Farben Rot, Grün und Blau mittels der entsprechenden Sehzellen.



3. Beschreiben Sie die Zusammensetzung von weißem Licht, d.h. im Wellenlängenbereich zw. 800 und 400 nm. Dieses Weiß-Licht trifft auf einen Körper, dieser absorbiert blaue und grüne Spektralkomponenten. Welche Farbe wird vom menschlichen Auge wahrgenommen? Gehen Sie dazu auch auf die subtraktive und additive Farbmischung ein

### UV-Vis- und Fluoreszenzspektroskopie:

4. Beschreiben Sie, welcher physikalischer Prozess die Grundlage der UV-Vis-Absorption darstellt. Stellen Sie dies exemplarisch anhand der elektronischen Struktur von Butadien dar. Skizzieren Sie dafür die zwei  $\pi$ - und die zwei  $\pi^*$ -Orbitale, deren Energie und deren Besetzung mit vier Elektronen (Singulett) vor und nach der Anregung.

5. Beschreiben Sie, welcher physikalischer Prozess die Grundlage der Fluoreszenz darstellt. Warum erfolgt die Fluoreszenz stets bei größerer Wellenlänge als die zuvor nötige Absorption? Stellen Sie analog zu Aufgabe 4 eine mögliche Fluoreszenz von Butadien mittels der  $\pi/\pi^*$ -Orbitale dar.

6. Definieren Sie die Begriffe Absorption und Transmission.

7. Die Absorption einer Probelösung beträgt 0,100 bei einer Wellenlänge von 380 nm und einer Küvettenlänge von 2 cm. Wie groß ist die Stoffmengenkonzentration der absorbierenden Substanz in dieser Lösung, wenn nach Zusatz von 5 ml dieser Substanz ( $c = 10^{-5}$  M) zu 10 ml der Probelösung und nach Auffüllen auf 20 ml mit reinem Lösungsmittel eine Absorption von 0.150 gemessen wurde? Nutzen Sie hierfür das Lambert-Beer'sche Gesetz. Welche Faktoren sind Voraussetzung für die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes?

8. Skizzieren Sie die Aufspaltung der d-Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld, für  $[\text{Fe(II)}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (high-spin, grün) und  $[\text{Fe(II)}(\text{CN})_6]^{4-}$  (low-spin, gelb), siehe Übungsserie 4, Aufgabe 9. Erklären Sie mittels der spektrochemischen Reihe und der resultierenden Ligandenfeldaufspaltung die Farbigkeit der beiden Komplexe.

**Schwingungsspektroskopie:**

9. Berechnen Sie die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade der folgenden (linearen oder nicht-linearen) Verbindungen:
- |          |                             |                  |          |
|----------|-----------------------------|------------------|----------|
| a) He    | b) Jodwasserstoff           | c) Ethan         | d) Ethen |
| e) Ethin | f) $[\text{Fe(en)}_3]^{2+}$ | g) $\text{CO}_2$ | h) CO    |
10. Skizzieren Sie das Modell des harmonischen Oszillators für  $\text{H}_2$  und zeichnen Sie die ersten drei Schwingungszustände. Bei welcher Energie liegen diese drei Schwingungszustände? Wie groß ist die Differenz dieser Energien, d.h. welche Energie wird für eine Anregung ( $\Delta n = \pm 1$ ) benötigt?
11. Die Wellenzahl der  $\text{H}_2$ -Schwingung liegt bei etwa  $4200 \text{ cm}^{-1}$ . Für  $\text{D}_2$  ergibt sich eine andere Resonanzwellenzahl, wobei die Kraftkonstante identisch ist; erklären Sie dieses Phänomen. Ist die Wellenzahl für  $\text{D}_2$  kleiner oder größer als die von  $\text{H}_2$ ? Welche weiteren Faktoren haben Einfluss auf die Wellenzahl einer Schwingung?