

Απαντήσεις Ασκήσεων

1. Υπολογίστε μήκος κύματος και κυματαριθμό της πρώτης γραμμής της σειράς Balmer του ατόμου του δευτερίου. Σε ποια περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος βρίσκεται;

Λύση

Οι ενεργειακές στάθμες ενός υδρογονοειδούς ατόμου δίνονται από την σχέση

$$E_n = -\frac{R_\infty Z^2}{n^2} \frac{\mu}{m_e} = -\frac{R_\infty Z^2}{n^2} \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1}$$

όπου n ο (κύριος) κβαντικός αριθμός της καταστάσεως, Z το φορτίο του πυρήνα και m_N η μάζα του, m_e η μάζα του ηλεκτρονίου και R_∞ η σταθερά Rydberg.

Οι σειρά Balmer συνίσταται από μεταπτώσεις από την πρώτη διεγερμένη κατάσταση του ατόμου προς ανώτερες στάθμες, επομένως η πρώτη γραμμή Balmer αντιστοιχεί σε $n'' = 2$ και $n' = 3$. Εδώ $Z = 1$.

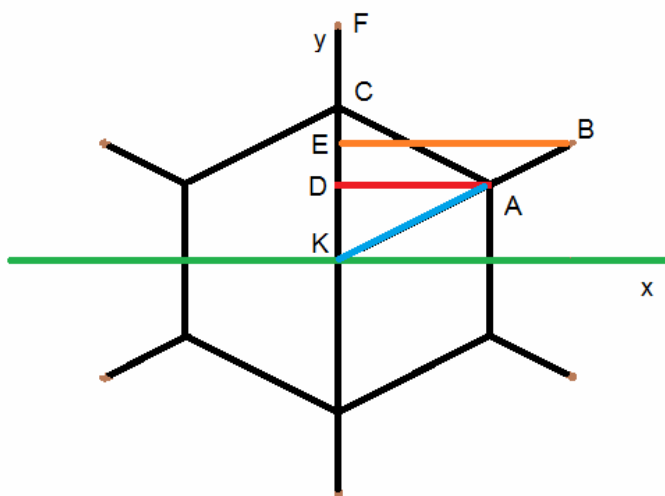
$$\tilde{\nu} = \frac{E_3 - E_2}{hc} = R_\infty \left(-\frac{1}{3^2} + \frac{1}{2^2}\right) \left(1 + \frac{m_e}{m_D}\right)^{-1}$$

Αντικαθιστούμε τις τιμές $R_\infty = 109737.31568539 \text{ cm}^{-1}$, $m_e = 9.10938291 \times 10^{-31} \text{ kg}$, $m_D = 2.014101778 \text{ g/mol}$ και έχουμε

$\tilde{\nu} = 15237.1 \text{ cm}^{-1}$ ή $\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = 656.291 \text{ nm}$ που βρίσκεται στο ερυθρό τμήμα του ορατού φάσματος.

2. Να υπολογίσετε τις ροπές αδράνειας του βενζολίου, αν δίνονται τα μήκη δεσμών C-C (1.39 \AA) και C-H (1.08 \AA).

Λύση



Οι άξονες περιστροφής περνούν από το γεωμετρικό κέντρο K. Η ροπή αδράνειας ως προς κάθε άξονα δίνεται από τις σχέσεις

$$I_x = \sum_{i=1}^{12} m_i r_{xi}^2 = 4m_C (\text{KD})^2 + 2m_C (\text{KC})^2 + 4m_H (\text{KE})^2 + 2m_H (\text{KF})^2$$

$$I_y = \sum_{i=1}^{12} m_i r_{yi}^2 = 4m_C (\text{AD})^2 + 4m_H (\text{BE})^2$$

$$I_z = \sum_{i=1}^{12} m_i r_{zi}^2 = 6m_C (\text{KC})^2 + 6m_H (\text{KF})^2$$

Το τρίγωνο KAC είναι ισόπλευρο με πλευρά r_{C-C} . Συνεπώς το ύψος του $AD = r_{C-C} \frac{\sqrt{3}}{2}$, ενώ το KD είναι το μισό της πλευράς του. Τα τρίγωνα KAD και KBE είναι όμοια. Η

πλευρά KB = $r_{C-C} + r_{C-H}$. Άρα, $BE = (r_{C-C} + r_{C-H}) \frac{\sqrt{3}}{2}$ και KE το ημίθροισμα των μηκών των δεσμών C-C και C-H. Με αντικατάσταση βρίσκουμε:

$$I_x = 4m_C \left(\frac{r_{C-C}}{2} \right)^2 + 2m_C r_{C-C}^2 + 4m_H \left(\frac{r_{C-C} + r_{C-H}}{2} \right)^2 + 2m_H (r_{C-C} + r_{C-H})^2 = 3m_C r_{C-C}^2 + 4m_H (r_{C-C} + r_{C-H})^2$$

$$I_y = 4m_C \left(r_{C-C} \frac{\sqrt{3}}{2} \right)^2 + 4m_H \left((r_{C-C} + r_{C-H}) \frac{\sqrt{3}}{2} \right)^2 = 3m_C r_{C-C}^2 + 4m_H (r_{C-C} + r_{C-H})^2$$

όπου φυσικά προέκυψε $I_x = I_y$, μια και πρόκειται για συμμετρικό (πεπλατυσμένο) στρόβο.

$$I_z = 6m_C r_{C-C}^2 + 6m_H (r_{C-C} + r_{C-H})^2$$

όπου επαληθεύεται ότι $I_z = I_x + I_y$ για επίπεδα μόρια, όταν ο άξονας z είναι ο κάθετος στο επίπεδο του μορίου.

Απομένουν οι αντικαταστάσεις. Έχουμε $m_C = 12.0000 \text{ g/mol}$, $m_H = 1.007825032 \text{ g/mol}$, όπου αντικαθιστούμε τις μάζες των κυριότερων ισότοπων.

$$I_x = I_y = 1.4613 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2 = \frac{1}{2} I_z$$

3. Δίνεται η φασματοσκοπική σταθερά περιστροφής του $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ $B = 10.4 \text{ cm}^{-1}$. Να υπολογίσετε την ροπή αδράνειας του μορίου, το μήκος δεσμού του και την περίοδο περιστροφής (υποθέτοντας κλασική συμπεριφορά) για $J = 3$.

Λύση

Ξεκινούμε από την σχέση της φασματοσκοπικής σταθεράς περιστροφής:

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I} \text{ και λύνουμε ως προς } I: I = \frac{h}{8\pi^2 c B} = 2.67 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

$$\text{Για ένα διατομικό μόριο } I = \mu r^2 \Rightarrow r = \sqrt{\frac{I}{\mu}}$$

Η ανηγμένη μάζα διατομικού δίνεται από τη σχέση $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = (0.979593 \text{ g/mol})^{-1}$

Έχουμε $m_H = 1.007825032 \text{ g/mol}$, $m_{Cl} = 34.96885271 \text{ g/mol}$, όπου χρησιμοποιούμε τις κατάλληλες τιμές για τα ισότοπα (όχι μέσες γραμμομοριακές μάζες).

$$r = 1.286 \text{ \AA}$$

Η τιμή την οποία δίνει το CRC Handbook of Chemistry and Physics, (1997), 9-18 είναι 1.2746 \AA .

Κλασικώς η περίοδος περιστροφής του μορίου σχετίζεται με την κυκλική συχνότητα:

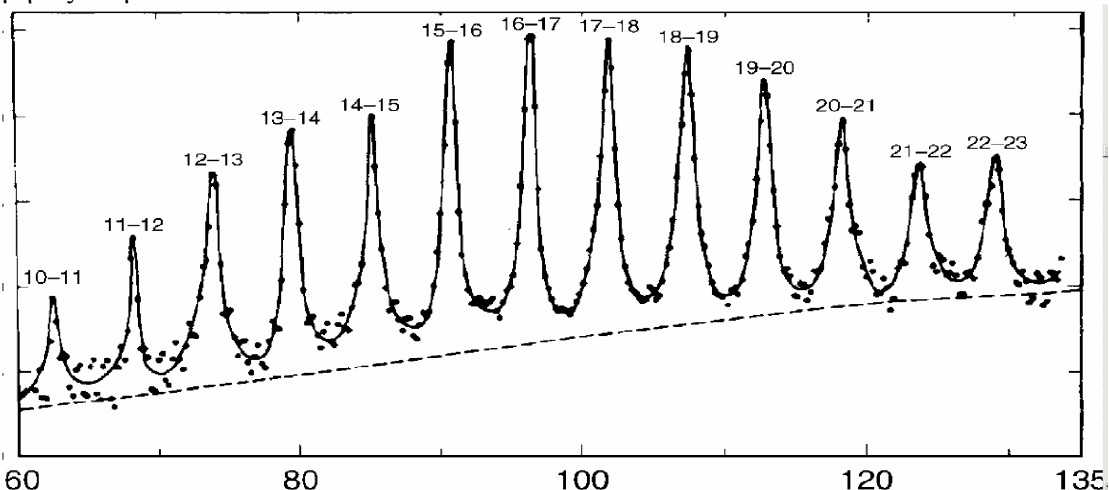
$$T = \frac{1}{\nu} = \frac{2\pi}{\omega}$$

Κλασικώς πάλι $L = \omega I$. Κβαντικώς η στροφορμή έχει μέτρο $L = \hbar \sqrt{J(J+1)}$.

Συνδυάζοντας τις σχέσεις προκύπτει:

$$T = \frac{2\pi I}{L} = \frac{(2\pi)^2}{h\sqrt{J(J+1)}} \frac{h}{8\pi^2 c B} = \frac{1}{2cB\sqrt{J(J+1)}} = 0.46 \text{ ps για } J = 3.$$

4. Αντλώντας πληροφορίες από το φάσμα του SiH_4 (Hollas σελ. 118), να υπολογίσετε το μήκος δεσμού Si-H.



Λύση

Η κεντρική σχέση στην οποία θα βασιστεί η λύση είναι η αυτή που συνδέει την φασματοσκοπική σταθερά περιστροφής B_e με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του μορίου που συνοψίζονται στην ροπή αδρανείας I .

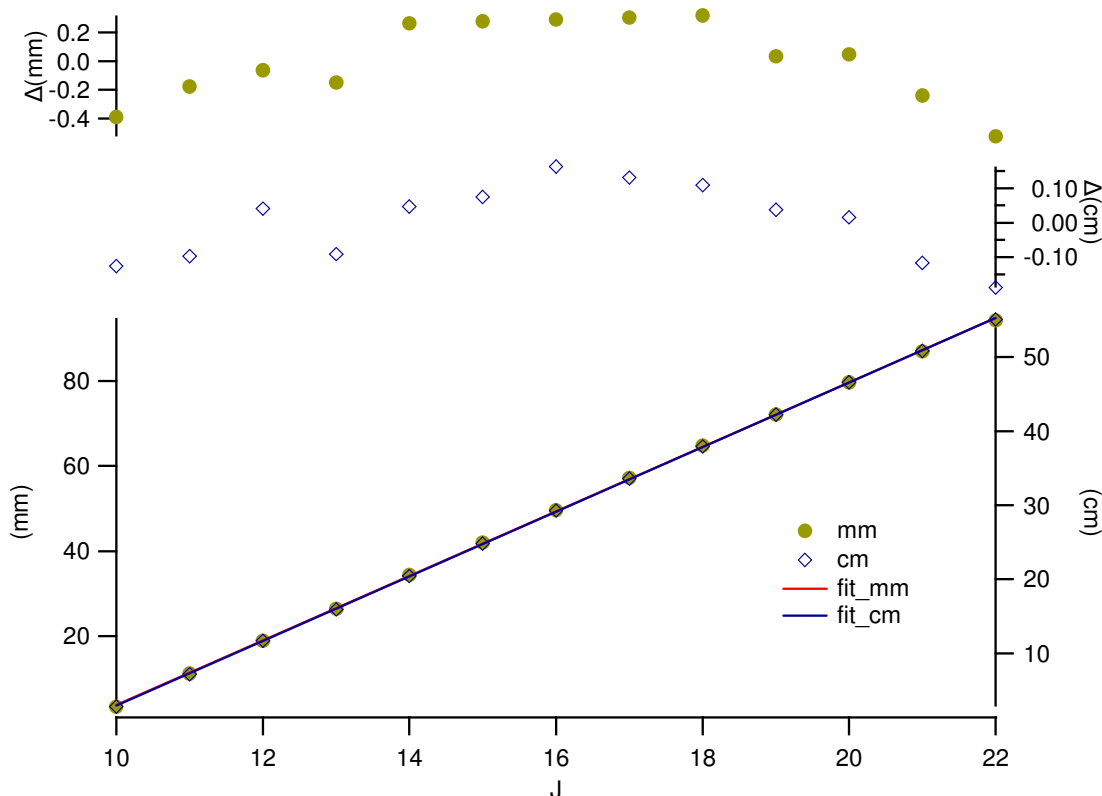
$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I}$. Εδώ η σταθερά B_e εκφράζεται σε διαστάσεις αντίστροφου μήκους κύματος

(συνήθεις μονάδες cm^{-1}). Ένα βήμα να προσδιορίσουμε την σταθερά B_e από το φάσμα και το άλλο είναι να υπολογίσουμε τα μήκη δεσμών από την ροπή αδρανείας.

Οι θέσεις των κορυφών σε ένα περιστροφικό φάσμα σφαιρικού στρόβου είναι όμοιες με ενός γραμμικού, δηλ. $\tilde{\nu} = 2B_e(J+1)$, άρα η απόσταση διαδοχικών κορυφών είναι $2B_e$.

Θα προσδιορίσουμε τις θέσεις των κορυφών στο φάσμα από το καταγράφημα. Στον επόμενο πίνακα σημειώνουμε τις θέσεις των κορυφών μετρημένες σε χιλιοστά του μέτρου (mm) από την αριστερή άκρη του καταγραφήματος. Το διάστημα των 70 cm^{-1} (από 60 μέχρι 130 cm^{-1}) καλύπτει διάστημα 95.2 mm. Ένας άλλος τρόπος να προσδιορίσουμε τις θέσεις των κορυφών είναι να εμφανίσουμε την σχετική σελίδα του αρχείου pdf στην οθόνη του υπολογιστή και να την μεταφέρουμε σε ένα απλό πρόγραμμα επεξεργασίας εικόνας, όπως το paint (Ζωγραφική), με την βοήθεια του πλήκτρου PrtSc (Print screen). Μέσα στο paint, ύστερα από αυθαίρετη μεγέθυνση της εικόνας για διευκόλυνση στην ανάγνωση, μετακινούμε τον δείκτη της οθόνης και διαβάζουμε τις συντεταγμένες της θέσεως των κορυφών (σε cm) στην κάτω γωνία της οθόνης. Σχηματίζουμε έτσι την επόμενη στήλη του πίνακα. Με τον ίδιο τρόπο βρίσκουμε ότι το διάστημα των 70 cm^{-1} αντιστοιχεί σε 54.87 cm. Οι δύο στήλες είναι παρεμφερέστετες, αν και σε διαφορετικές μονάδες. Αυτό αποδεικνύεται αν απεικονίσουμε τις τιμές των δύο στηλών σε διάγραμμα συναρτήσεως J . Υπολογίζουμε με την μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων την κλίση των ευθειών, μετατρέπουμε σε cm^{-1} , διαιρούμε δια 2 και έχουμε δύο τιμές της σταθεράς B_e . Η μετατροπή των γεωμετρικών διαστάσεων σε κυματάρητους, όπως εμφανίζονται στις επόμενες δύο στήλες του πίνακα, δεν προσφέρει κάτι στην επεξεργασία του φάσματος, απλώς επιτρέπει σύγκριση των θέσεων των κορυφών με άλλες πηγές της βιβλιογραφίας.

J	(mm)	(cm)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)
10	3.4	2.83	62.5	62.7
11	11.2	7.22	68.2	68.3
12	18.9	11.72	73.9	74.0
13	26.4	15.95	79.4	79.4
14	34.4	20.45	85.3	85.1
15	42.0	24.84	90.9	90.7
16	49.6	29.29	96.5	96.4
17	57.2	33.62	102.1	101.9
18	64.8	37.96	107.6	107.5
19	72.1	42.25	113.0	112.9
20	79.7	46.59	118.6	118.5
21	87.0	50.82	124.0	123.9
22	94.3	55.11	129.3	129.3



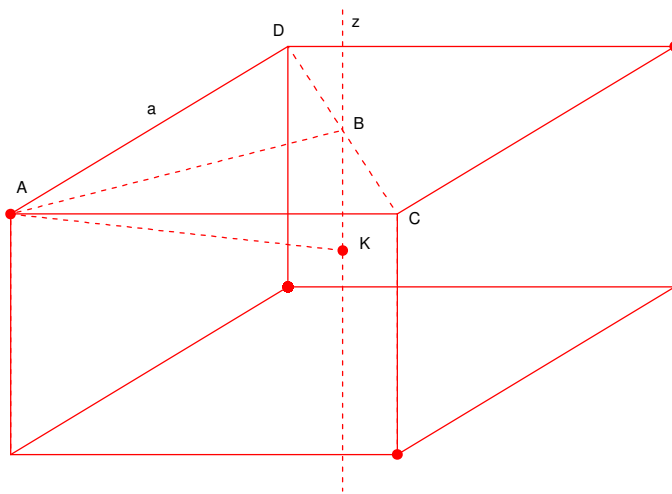
Πάνω από το διάγραμμα παραθέτω διαγράμματα με τις αποκλίσεις των υπολογισμένων ευθειών από τα πειραματικά σημεία. Από τα διαγράμματα αυτά φαίνεται ότι δεν διαφαίνεται κάποιο σχέδιο συστηματικής αποτυχίας του χρησιμοποιούμενου προτύπου. Π.χ. ένα σχέδιο σαν παραβολή θα υποδήλωνε την ανάγκη χρήσεως πολυωνύμου δεύτερου βαθμού αντί της ευθείας.

Οι κλίσεις των ευθειών (οι οποίες γραφικά συμπίπτουν απολύτως) είναι 7.583 ± 0.022 mm και 4.362 ± 0.0086 cm. Με την μετατροπή σε cm^{-1} δίνουν $2B_e = 5.578 \text{ cm}^{-1}$ και 5.564 cm^{-1} , αντίστοιχα, άρα B_e είναι 2.789 cm^{-1} και 2.782 cm^{-1} .

Από την σχέση για το B_e έχουμε:
$$I = \frac{h}{8\pi^2 c B}$$

Με $h = 6.62606957 \times 10^{-34} \text{ J s}$ και $c = 299792458 \text{ m s}^{-1}$, προκύπτει $I = 1.0037 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$ ή $1.0061 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$.

Περνούμε τώρα στο δεύτερο βήμα, τον υπολογισμό των διαστάσεων του μορίου. Είναι γνωστό ότι το SiH_4 είναι τετραεδρικό. Ο απλούστερος τρόπος να υπολογίσουμε την ροπή αδράνειας είναι να βασισθούμε στην σχέση μεταξύ κύβου και τετραέδρου. Από ένα κύβο μπορούμε να σχηματίσουμε ένα τετράεδρο κρατώντας τις κορυφές του κύβου που βρίσκονται στα άκρα των διαγωνίων των εδρών του κύβου (κόκκινα σημεία, όπως το Α).



Το μήκος δεσμού Si-H ($r_{\text{Si-H}}$) είναι το τμήμα AK. Η ροπή αδράνειας του μορίου είναι ίδια για οποιονδήποτε άξονα που περνά από το γεωμετρικό κέντρο του (K). Επιλέγουμε τον κατακόρυφο άξονα περιστροφής z. Όλα τα άτομα H απέχουν εξίσου από αυτόν απόσταση ίση με το τμήμα AB. Αν η πλευρά του κύβου έχει μήκος a, στο ορθογώνιο ισοσκελές τρίγωνο ACD, το τμήμα AB είναι ύψος, άρα έχει μήκος $a \frac{\sqrt{2}}{2}$. Στο ορθογώνιο τρίγωνο ABK, η κάθετη πλευρά BK είναι το μισό της πλευράς του κύβου, άρα

$$r_{\text{Si-H}}^2 = (\text{AK})^2 = (\text{AB})^2 + (\text{BK})^2 = \left(a \frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 = a^2 \frac{3}{4}$$

[Σημείωση: η γωνία AKB έχει ημίτονο $\frac{AB}{AK} = \sqrt{\frac{2}{3}}$, άρα έχει τιμή 54.7356° που με διπλασιασμό δίνει την γνωστή γωνία του τετραέδρου ίση με 109.47° .]

$$I_z = \sum_{i=1}^5 m_i r_{zi}^2 = \sum_{i=1}^4 m_{\text{H}} (\text{AB})^2 = 4m_{\text{H}} \left(a \frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 = 2m_{\text{H}} a^2 = 2m_{\text{H}} \frac{4}{3} r_{\text{Si-H}}^2 = \frac{8}{3} m_{\text{H}} r_{\text{Si-H}}^2$$

$$\text{Συνεπώς: } r_{\text{Si-H}} = \sqrt{\frac{3}{8} \frac{I}{m_{\text{H}}}}$$

Αντικαθιστούμε την τιμή της μάζας $m_{\text{H}} = 1.007825 \text{ g/mol}$ και τις 2 τιμές της ροπής αδράνειας που προέκυψαν από τις δύο ελαφρά διαφορετικές διαδικασίες επεξεργασίας του φάσματος.

$$r_{\text{Si-H}} = \sqrt{\frac{3}{8} \frac{1.0037 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2}{1.007825 \text{ g}} \times 6.02214129 \times 10^{23}} = 1.4997 \times 10^{-10} \text{ m} = 1.500 \text{ \AA}$$

Όμοια τιμή (1.501 \AA) προκύπτει και για την άλλη επεξεργασία.

To CRC Handbook of Chemistry and Physics, (1997), 9-22, δίνει την τιμή 1.4798 \AA .

5. Δίνεται η φασματοσκοπική σταθερά δονήσεως (σε cm^{-1}) των μορίων HCl (2885), DCl (1990), D_2 (2990), HD (3627). Να υπολογίσετε την ΔE^0 της αντιδράσεως $\text{HCl} + \text{D}_2 \rightarrow \text{DCl} + \text{HD}$. Πρόκειται ενδόθερμη ή εξώθερμη αντίδραση;

Λύση

Θα υπολογίσουμε την μεταβολή ενέργειας κατά την αντίδραση θεωρώντας ότι έχουμε όλα τα μόρια στην θεμελιώδη τους κατάσταση, όχι σε θερμική ισορροπία σε κάποια θερμοκρασία. Η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην περίπτωση αυτή είναι το απόλυτο μηδέν.

$$\Delta E^0 = E_{\text{προϊόντων}} - E_{\text{αντιδρώντων}} = E_{\text{DCl}} + E_{\text{HD}} - E_{\text{HCl}} - E_{\text{D}_2}$$

Ως στάθμη αναφοράς για τον υπολογισμό των ενεργειών θα πάρουμε την κατάσταση στην οποία τα μόρια έχουν διασπασθεί, δηλ. έχουμε τα άτομα H, D, D και Cl. Το κάθε μόριο βρίσκεται στην θεμελιώδη δονητική κατάσταση, επομένως βρίσκεται κατά

$D_0 = D_e - \omega_e(v + 1/2)$ χαμηλότερα από την κατάσταση αναφοράς, όπου $v = 0$ και D_0 είναι η ενέργεια διασπάσεως από την θεμελιώδη δονητική στάθμη, ενώ D_e είναι το συνολικό βάθος του καμπύλης δυναμικής ενέργειας του μορίου,

δηλ. π.χ. $E_{\text{DCl}} = -D_e(\text{DCl}) + 1/2 \omega_e(\text{DCl})$.

Το D_e εξαρτάται μόνο από τις ηλεκτρικές δυνάμεις μεταξύ των ατόμων του κάθε μορίου, δηλαδή από τα φορτία των ηλεκτρονίων και των πυρήνων. Συνεπώς, η ενέργεια δεσμού στο HD και στο D_2 είναι ίδια. Ομοίως για τα HCl και DCl. Συνδυάζοντας όλες τις σχέσεις έχουμε:

$$\Delta E^0 = 1/2 [\omega_e(\text{DCl}) + \omega_e(\text{HD}) - \omega_e(\text{HCl}) - \omega_e(\text{D}_2)] = 1/2 (1990 + 3627 - 2885 - 2990) \text{ cm}^{-1} = -129 \text{ cm}^{-1}.$$

Αν θέλουμε να εκφράσουμε το αποτέλεσμα σε J/mol, πολλαπλασιάζουμε με $h c N_A$, οπότε έχουμε $\Delta E^0 = -1543 \text{ J/mol} = -1.54 \text{ kJ/mol}$

Το αρνητικό πρόσημο δηλώνει ότι η αντίδραση είναι εξώθερμη.

Αξίζει να επισημάνουμε ότι η ισοτοπική επίδραση είναι ισχυρότερη στο HCl απ' ότι στο HD διότι είναι σημαντικότερη η αλλαγή της ανηγμένης μάζας στο HCl. Εδικότερα, στο

$$\text{HCl έχουμε } \frac{\mu_{\text{HCl}}}{\mu_{\text{DCl}}} = \frac{\frac{m_{\text{H}} m_{\text{Cl}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}}}}{\frac{m_{\text{D}} m_{\text{Cl}}}{m_{\text{D}} + m_{\text{Cl}}}} \approx \frac{\frac{1 \cdot 35}{1 + 35}}{\frac{2 \cdot 35}{2 + 35}} = \frac{36}{37} \approx \frac{1}{2},$$

$$\text{ενώ στο HD } \frac{\mu_{\text{HD}}}{\mu_{\text{D}_2}} = \frac{\frac{m_{\text{H}} m_{\text{D}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{D}}}}{\frac{m_{\text{D}} m_{\text{D}}}{m_{\text{D}} + m_{\text{D}}}} \approx \frac{\frac{1 \cdot 2}{1 + 2}}{\frac{2 \cdot 2}{2 + 2}} = \frac{3}{4}.$$

Έτσι η σταθεροποίηση πηγαίνοντας

από το HCl στο DCl είναι μεγαλύτερη από την αποσταθεροποίηση πηγαίνοντας από το D_2 στο HD και τελικά η αντίδραση είναι εξώθερμη.

6. Ποιες από τις ακόλουθες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις είναι επιτρεπτές και ποιες απαγορευμένες και από ποιον κανόνα απαγορεύονται.

$${}^1\Pi_g - {}^1\Pi_u, {}^1\Delta_u - {}^1\Sigma_g^+, {}^3\Phi_g - {}^1\Pi_g, {}^4\Sigma_g^+ - {}^2\Sigma_u^+, {}^2\Sigma_g^+ - {}^3\Sigma_u^+, {}^4\Gamma - {}^4\Phi, {}^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma^+, {}^3\Pi_g - {}^3\Pi_g.$$

Λύση

${}^1\Pi_g - {}^1\Pi_u$:	$\Delta\Lambda = 0,$	$\Delta\Sigma = 0,$	g – u:	επιτρεπτή
${}^1\Delta_u - {}^1\Sigma_g^+$:	$\Delta\Lambda = 2,$	$\Delta\Sigma = 0,$	g – u:	απαγορευμένη
${}^3\Phi_g - {}^1\Pi_g$:	$\Delta\Lambda = 2,$	$\Delta\Sigma = 1,$	g – g:	απαγορευμένη
${}^4\Sigma_g^+ - {}^2\Sigma_u^+$:	$\Delta\Lambda = 0,$	$\Delta\Sigma = 1,$	g – u, + – +:	απαγορευμένη
${}^2\Sigma_g^+ - {}^3\Sigma_u^+$:	$\Delta\Lambda = 0,$	$\Delta\Sigma = 1/2,$	g – u, + – +:	αδύνατη
${}^4\Gamma - {}^4\Phi$:	$\Delta\Lambda = 1,$	$\Delta\Sigma = 0,$		επιτρεπτή
${}^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma^+$:	$\Delta\Lambda = 1,$	$\Delta\Sigma = 0,$	$\Delta\Omega = 1:$	επιτρεπτή
${}^3\Pi_g - {}^3\Pi_g$:	$\Delta\Lambda = 0,$	$\Delta\Sigma = 0,$	g – g:	απαγορευμένη