

Ασκήσεις Μοριακή Φασματοσκοπίας Φθινόπωρο 2025

1. Η γραμμή F του ηλιακού φάσματος, που συμβολίζεται και H_β (2η γραμμή Balmer), τι μήκος κύματος έχει; Να γράψετε την συχνότητα, τον κυματαριθμό, την ενέργεια (σε J και eV) του φωτονίου.

Λύση:

Ο τύπος που δίνει την ενέργεια των ηλεκτρονιακών καταστάσεων των υδρογονοειδών ατόμων είναι

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

Οι γραμμές Balmer οφείλονται σε μεταπτώσεις μεταξύ της στάθμης $n'' = 2$ και άλλων σταθμών με $n' = 3, 4$, κλπ. Συνεπώς η 2^η γραμμή Balmer αντιστοιχεί σε $n' = 4$.

$$\tilde{\nu} = E_4 - E_2 = -\frac{R_\infty}{4^2} \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1} + \frac{R_\infty}{2^2} \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1} = \frac{3}{16} R_\infty \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1}$$

Οι μάζες του ηλεκτρονίου και του πυρήνα (πρωτονίου) είναι $m_e = 9.1093837015 \times 10^{-31}$ kg και $m_N = 1.67262192 \times 10^{-27}$ kg.

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= \frac{3}{16} \times 109737.3568160 \text{ cm}^{-1} \left(1 + \frac{9.1093837015 \times 10^{-31} \text{ kg}}{1.67262192 \times 10^{-27} \text{ kg}}\right)^{-1} = \\ &= 20575.8 \text{ cm}^{-1} \times 0.999456 = 20564.6 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

$$\nu = \tilde{\nu}c = 20564.6 \text{ cm}^{-1} \times 299792458 \text{ m s}^{-1} = 6.165098 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} = 616.5098 \text{ THz}$$

$$E = h\nu = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 6.165098 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} = 4.085037 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E = Vq \Rightarrow V = \frac{E}{q} = \frac{4.085037 \times 10^{-19} \text{ J}}{1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}} = 2.54968 \text{ V} \Rightarrow E = 2.54968 \text{ eV}$$

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{20564.6 \text{ cm}^{-1}} = 486.274 \text{ nm}$$

Μπορείτε να συγκρίνετε το αποτέλεσμα με το φάσμα του υδρογόνου στην ιστοσελίδα http://jupiter.chem.uoa.gr/pchem/courses/molspec/H_spectra.html.

2. Σε 2991 cm^{-1} παρατηρείται δονητική μετάπτωση του HCl. Ποιο είναι το φασματικό εύρος της μεταπτώσεως όταν το δείγμα έχει θερμοκρασία 30°C ;

Λύση:

Η θερμοκρασία επηρεάζει το φασματικό εύρος μέσω του φαινομένου Doppler. Η σχέση που μας δίνει το πλήρες εύρος στα μισά του ύψους (FWHM) είναι:

$$\frac{\Delta\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}} = \frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 2 \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{mc^2}}$$

Εφόσον έχουμε δεδομένα σε cm^{-1} , υπολογίζουμε το εύρος στο ίδιο μέγεθος.

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\nu} &= \frac{2\tilde{\nu}}{c} \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{m}} = \frac{2 \times 2991 \text{ cm}^{-1}}{299792458 \text{ m s}^{-1}} \sqrt{\frac{2 \times 1.38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 303 \text{ K} \times \ln 2}{\frac{(1.00783 + 34.9689) \text{ g}}{6.02214 \times 10^{23}}}} = \\ &= \frac{2 \times 2991 \text{ cm}^{-1}}{299792458 \text{ m s}^{-1}} \sqrt{\frac{5.79938 \times 10^{-21} \text{ J}}{5.97408 \times 10^{-23} \times 10^{-3} \text{ kg}}} = \frac{2 \times 2991 \text{ cm}^{-1}}{299792458 \text{ m s}^{-1}} 311.57 \text{ m s}^{-1} = \\ &2.0786 \times 10^{-6} \times 2991 \text{ cm}^{-1} = 0.006217 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

3. Χρησιμοποιώντας γεωμετρικά δεδομένα από το CRC Handbook of Chemistry and Physics (9- 15- 41) να υπολογίσετε την σταθερά περιστροφής του HCl. Να χρησιμοποιήσετε τις μάζες των πιο άφθονων ισοτόπων. Μετά να υπολογίσετε την περιστροφική στάθμη $J_{\max}$ με τον μεγαλύτερο

πληθυσμό σε θερμοκρασία 300 K. Να υπολογίσετε τις θέσεις των κορυφών του φάσματος περιστροφής για $J'' = 0 - 3J_{\max}$ και να σχεδιάσετε το αντίστοιχο φάσμα με μορφή ραβδογράμματος με τα σωστά ύψη.

Λύση:

HCl: $r = 1.2746 \text{ \AA}$

Έχουμε $I = \mu r_e^2$ όπου $\mu = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}}$ και $B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I}$, ενώ $m = m_H + m_{Cl}$

Οι μάζες των κυριότερων ισotόπων είναι $^1\text{H} : 1.00783 \text{ g mol}^{-1}$, $^{35}\text{Cl} : 34.9689 \text{ g mol}^{-1}$. Άρα $\mu = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} = \frac{1.00783 \text{ g mol}^{-1} \times 34.9689 \text{ g mol}^{-1}}{1.00783 \text{ g mol}^{-1} + 34.9689 \text{ g mol}^{-1}} = 0.979597 \text{ g mol}^{-1}$ και

$$I = 0.979597 \text{ g mol}^{-1} \times (1.2746 \text{ \AA})^2 = 1.59146 \text{ g mol}^{-1} \text{ \AA}^2 = 1.59146 \times 10^{-3} \text{ kg} \times (6.02214076 \times 10^{23})^{-1} \times (10^{-10} \text{ m})^2 = 2.64268 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I} = \frac{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \times 299792458 \text{ m s}^{-1} \times 2.64268 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2} = 1059.26 \text{ m}^{-1} = 10.5926 \text{ cm}^{-1}$$

Η κατανομή Boltzmann των περιστροφικών πληθυσμών δίνεται από την σχέση

$N(J) = A g_J e^{-\frac{E_J}{kT}} = A(2J+1)e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}}$, όπου A σταθερά η οποία εξαρτάται από την θερμοκρασία έτσι ώστε να ισχύει $N = \sum_{J=0}^{\infty} N(J)$. Η στάθμη με τον μεγαλύτερο πληθυσμό βρίσκεται με εύρεση του σημείου μηδενισμού της παραγώγου της κατανομής, θεωρώντας το J ως συνεχή μεταβλητή.

$$\frac{dN(J)}{dJ} = \frac{d}{dJ} \left[A(2J+1)e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}} \right] = A \left[2e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}} + (2J+1) \left(-\frac{hcB(2J+1)}{kT} \right) e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}} \right] =$$

$$= A \left[2 - \frac{hcB(2J+1)^2}{kT} \right] e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}} = 0 \Rightarrow 2kT = hcB(2J+1)^2 \Rightarrow$$

$$(2J+1)^2 = \frac{2kT}{hcB} \Rightarrow 2J+1 = \sqrt{\frac{2kT}{hcB}} \Rightarrow J_{\max} = \sqrt{\frac{kT}{2hcB}} - \frac{1}{2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow J_{\max} = \sqrt{\frac{1.38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{2 \times 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 299792458 \text{ m s}^{-1} \times 10.5926 \text{ cm}^{-1}}} - \frac{1}{2} = \sqrt{9.84} - 0.5 =$$

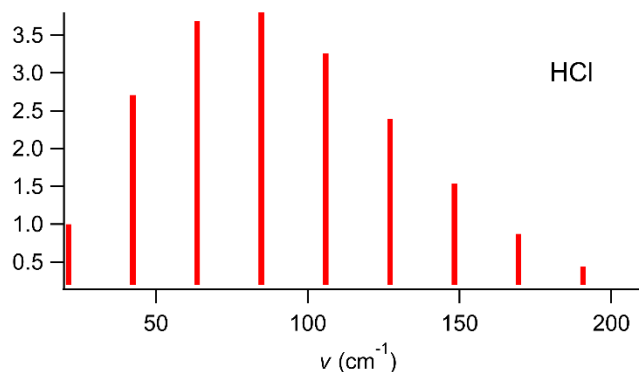
$$= 3.14 - 0.5 = 2.64 \Rightarrow J_{\max} = 3$$

Για την κατασκευή του φάσματος χρειαζόμαστε τις θέσεις των μεταπτώσεων και τα ύψη των κορυφών. Οι θέσεις δίνονται από την έκφραση

$$\tilde{\nu} = \frac{h\nu}{hc} = \frac{E(J') - E(J'')}{hc} = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = 2B(J+1), \text{ για } J = 0 - 9. \text{ Τα ύψη των}$$

κορυφών δίνεται από την κατανομή Boltzmann $N(J) \propto (2J+1)e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}}$. Υπολογίζουμε τις τιμές και κατασκευάζουμε διάγραμμα.

Θέση (cm^{-1})	Σχετικό ύψος
21.185129	1
42.370258	2.7101665
63.555386	3.6863294
84.740517	3.8049266
105.92564	3.2582889
127.11077	2.3961461
148.2959	1.5392607
169.48103	0.87213367
190.66615	0.43846846
211.85129	0.19638821



4. Χρησιμοποιώντας γεωμετρικά δεδομένα από το CRC Handbook of Chemistry and Physics (9- 15- 41) να υπολογίσετε τις ροπές αδράνειας των μορίων HCCD και H₂CO και τις φασματοσκοπικές

σταθερές περιστροφής σε cm^{-1} . Να χρησιμοποιήσετε τις μάζες των πιο άφθονων ισοτόπων όπου αυτά δεν είναι εμφανή.

Λύση:

A) HCCD: $r_{\text{C-H}} = 1.060 \text{ \AA}$, $r_{\text{C-C}} = 1.203 \text{ \AA}$ με δεδομένα παρμένα από το HCCH.

Το μόριο είναι γραμμικό, έχει το ίδιο σχήμα και τις ίδιες διαστάσεις με το HCCH, αλλά έχει ένα άτομο διαφορετικής μάζας, γεγονός που καταστρέφει την συμμετρία της μάζας. Πρώτα πρέπει να βρούμε τη θέση του κέντρου μάζας και μετά να υπολογίσουμε τις αποστάσεις των ατόμων από αυτό για να βρούμε την ροπή αδράνειας.

Ας ονομάσουμε Δr την απόσταση του κέντρου μάζας (προς την πλευρά του D) από το μέσο του δεσμού C-C. Η συνθήκη ισορροπίας γύρω από το κέντρο μάζας θα είναι:

$$\begin{aligned} m_{\text{H}} \left(r_{\text{C-H}} + \frac{1}{2} r_{\text{C-C}} + \Delta r \right) + m_{\text{C}} \left(\frac{1}{2} r_{\text{C-C}} + \Delta r \right) \\ = m_{\text{D}} \left(r_{\text{C-H}} + \frac{1}{2} r_{\text{C-C}} - \Delta r \right) + m_{\text{C}} \left(\frac{1}{2} r_{\text{C-C}} - \Delta r \right) \Rightarrow \\ \Delta r = \frac{m_{\text{D}} \left(r_{\text{C-H}} + \frac{1}{2} r_{\text{C-C}} \right) + m_{\text{C}} \left(\frac{1}{2} r_{\text{C-C}} \right) - m_{\text{H}} \left(r_{\text{C-H}} + \frac{1}{2} r_{\text{C-C}} \right) - m_{\text{C}} \left(\frac{1}{2} r_{\text{C-C}} \right)}{m_{\text{H}} + m_{\text{D}} + 2m_{\text{C}}} \Rightarrow \\ \Delta r = \frac{(m_{\text{D}} - m_{\text{H}}) \left(r_{\text{C-H}} + \frac{1}{2} r_{\text{C-C}} \right)}{m_{\text{H}} + m_{\text{D}} + 2m_{\text{C}}} \Rightarrow \\ \Delta r = \frac{(2.014101 - 1.00783) \text{ g mol}^{-1} \times \left(1.060 \text{ \AA} + \frac{1}{2} 1.203 \text{ \AA} \right)}{(2.014101 + 1.00783 + 2 \times 12.00) \text{ g mol}^{-1}} = 0.0619 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Συνεπώς η ροπή αδράνειας θα είναι:

$$\begin{aligned} I = m_{\text{H}} \left(r_{\text{C-H}} + \frac{1}{2} r_{\text{C-C}} + \Delta r \right)^2 + m_{\text{C}} \left(\frac{1}{2} r_{\text{C-C}} + \Delta r \right)^2 + m_{\text{D}} \left(r_{\text{C-H}} + \frac{1}{2} r_{\text{C-C}} - \Delta r \right)^2 \\ + m_{\text{C}} \left(\frac{1}{2} r_{\text{C-C}} - \Delta r \right)^2 \Rightarrow \\ I = 1.00783 \text{ g mol}^{-1} \times \left(1.060 \text{ \AA} + \frac{1}{2} 1.203 \text{ \AA} + 0.0619 \text{ \AA} \right)^2 \\ + 12.00 \text{ g mol}^{-1} \times \left(\frac{1}{2} 1.203 \text{ \AA} + 0.0619 \text{ \AA} \right)^2 \\ + 2.014101 \text{ g mol}^{-1} \times \left(1.060 \text{ \AA} + \frac{1}{2} 1.203 \text{ \AA} - 0.0619 \text{ \AA} \right)^2 \\ + 12.00 \text{ g mol}^{-1} \times \left(\frac{1}{2} 1.203 \text{ \AA} - 0.0619 \text{ \AA} \right)^2 = \\ = 16.9221 \text{ g mol}^{-1} \text{ \AA}^2 = 2.80998 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2 \\ B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I} = \frac{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \times 299792458 \text{ m s}^{-1} \times 2.80998 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2} = \\ = 99.619 \text{ m}^{-1} = 0.99619 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

B) Τα δεδομένα είναι $r_{\text{C-H}} = 1.116 \text{ \AA}$, $r_{\text{C-O}} = 1.208 \text{ \AA}$, γωνία (HCH) = $\theta = 116.5^\circ$ Η φορμαλδεΐδη έχει την ίδια συμμετρία με το νερό. Ο άξονας z διχοτομεί την γωνία HCH και ο άξονας x είναι κάθετος στο επίπεδο του μορίου. Πρώτα πρέπει να βρούμε το κέντρο μάζας ώστε να βρούμε την αρχή των αξόνων. Αν το δοκιμαστικό σύστημα αναφοράς έχει ως αρχή τον άνθρακα, τότε οι συντεταγμένες του κέντρου μάζας ως προς αυτό είναι $\mathbf{R}$ το οποίο υπολογίζεται από την σχέση $M\mathbf{R}_{\text{cm}} = \sum_{i=1}^4 m_i \mathbf{R}_i$, όπου $M = \sum_{i=1}^4 m_i$, $\mathbf{R}_{\text{cm}} = (x_{\text{cm}}, y_{\text{cm}}, z_{\text{cm}}) = (0, 0, z_{\text{cm}})$

$$Mz_{\text{cm}} = \sum_{i=1}^4 m_i z_i \Rightarrow z_{\text{cm}} = \frac{\sum_{i=1}^4 m_i z_i}{\sum_{i=1}^4 m_i} = \frac{2m_H z_H + m_O z_O}{2m_H + m_C + m_O} = \frac{2m_H r_{\text{CH}} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + m_O r_{\text{CO}}}{2m_H + m_C + m_O} \Rightarrow z_{\text{cm}} =$$

$$\frac{2 \times 1.00783 \times 1.116 \times \cos\left(\frac{116.5^\circ}{2}\right) + 15.9949 \times 1.208}{2 \times 1.00783 + 12 + 15.9949} \text{ \AA} = 0.6044 \text{ \AA}$$

Άρα, ως προς το κέντρο μάζας οι συντεταγμένες των ατόμων είναι:

	x	y	z
O	0	0	0.6036
C	0	0	-0.6044
H	0	-0.9490	-1.1916
H'	0	0.9490	-1.1916

$$I_z = \sum_{i=1}^4 m_i (x_i^2 + y_i^2) = 2m_H y_H^2 =$$

$$2m_H \left[r_{\text{CH}} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \right]^2 =$$

$$2 \times 1.00783 \text{ g mol}^{-1} \times \left[1.116 \text{ \AA} \times \cos\left(\frac{116.5^\circ}{2}\right) \right]^2 = 1.815 \text{ g \AA}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$I_y = \sum_{i=1}^4 m_i (x_i^2 + z_i^2) = 2m_H z_H^2 + m_C z_C^2 + m_O z_O^2 = 2m_H \left[r_{\text{CH}} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + z_{\text{cm}} \right]^2 + m_C z_{\text{cm}}^2 +$$

$$m_O [r_{\text{CO}} - z_{\text{cm}}]^2 = \left[2 \times 1.00783 \times \left[1.116 \times \cos\left(\frac{116.5^\circ}{2}\right) + 0.6044 \right]^2 + 12 \times 0.6044^2 + \right.$$

$$\left. 15.9949 \times (1.208 - 0.6044)^2 \right] \text{ g \AA}^2 \text{ mol}^{-1} = 10.2117 \text{ g \AA}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ και}$$

$I_x = I_y + I_z = 12.027 \text{ g \AA}^2 \text{ mol}^{-1}$ επειδή είναι επίπεδο το μόριο. Από την κατάταξη μεγέθους έχουμε $I_a = I_z$, έχουμε $I_b = I_y$, $I_c = I_x$. Τέλος, οι φασματοσκοπικές σταθερές περιστροφής είναι:

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_a} = \frac{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \times 299792458 \text{ m s}^{-1} \times 1.815 \text{ g \AA}^2 \text{ mol}^{-1}} = 9.2865 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I_b} = \frac{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \times 299792458 \text{ m s}^{-1} \times 10.2117 \text{ g \AA}^2 \text{ mol}^{-1}} = 1.6508 \text{ cm}^{-1}$$

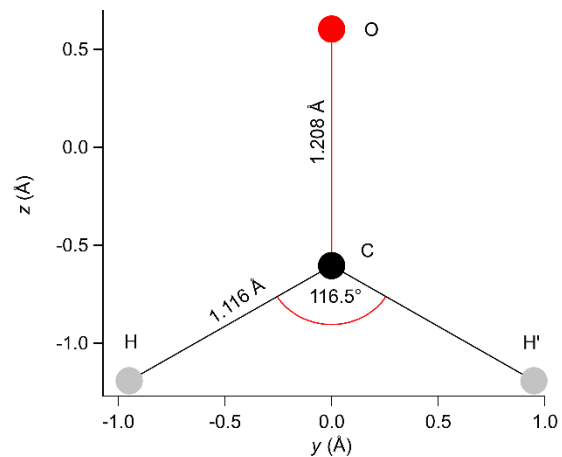
$$C = \frac{h}{8\pi^2 c I_c} = \frac{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \times 299792458 \text{ m s}^{-1} \times 12.027 \text{ g \AA}^2 \text{ mol}^{-1}} = 1.4017 \text{ cm}^{-1}$$

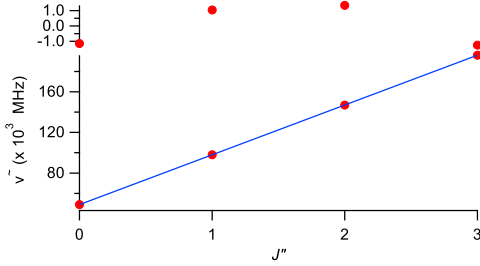
5. Οι περιστροφικές μεταπτώσεις του $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ στην θεμελιώδη δονητική κατάσταση παρατηρούνται στα μικροκύματα στις συχνότητες 48990.978 MHz ($J = 0 \rightarrow 1$), 97980.950 MHz ($J = 1 \rightarrow 2$), 146969.033 MHz ($J = 2 \rightarrow 3$), 195954.226 MHz ($J = 3 \rightarrow 4$). Να υπολογίσετε τις φασματοσκοπικές σταθερές που περιγράφουν τις μεταπτώσεις. Υπολογίστε το μήκος δεσμού στην θεμελιώδη δονητική κατάσταση.

Λύση:

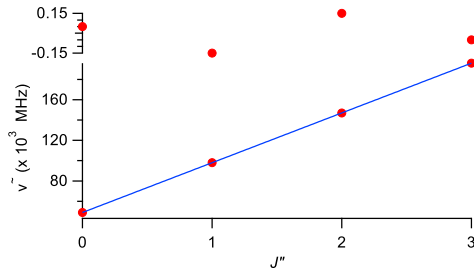
Αν οι στάθμες ενέργειας του μορίου περιγράφονται από την απλή σχέση $E_J = hcB_e J(J+1)$, λαμβάνοντας υπόψιν τον κανόνα επιλογής $\Delta J = \pm 1$, θα έχουμε $\tilde{\nu} = \frac{E_{J'} - E_{J''}}{hc} = 2B_e(J'' + 1)$.

Σχεδιάζουμε τα δεδομένα και ζητούμε να προσδιορίσουμε την κλίση της ευθείας η οποία σύμφωνα με την τελευταία σχέση θα είναι το διπλάσιο της φασματοσκοπικής σταθεράς περιστροφής.





Η ευθεία είναι πολύ καλή, κατά φαινόμενα. Έχει εξίσωση $y = 48992.1227 \pm 1.42 + 48987.7827 \pm 0.76 x$, ο συντελεστής συσχέτισεως είναι 1, ενώ το άθροισμα τετραγώνων των αποκλίσεων των υπολογισμένων τιμών από τα πειραματικά δεδομένα είναι 5.7598. Όμως στο σχήμα που φαίνονται και οι αποκλίσεις στο πάνω πλαίσιο, βλέπουμε ότι ακολουθούν μια ομαλή καμπύλη, αντί να εμφανίζουν μια τυχαία διασπορά γύρω από το μηδέν. Γι' αυτό δοκιμάζουμε εξίσωση μεγαλύτερου βαθμού.



Τώρα η διασπορά των αποκλίσεων είναι τυχαία και τα στατιστικά μεγέθη έχουν ελαττωθεί. Η εξίσωση είναι $y = 48990.93 \pm 0.22 + 48991.37 \pm 0.35 x - 1.1947 \pm 0.112 x^2$ και το άθροισμα τετραγώνων των αποκλίσεων έχει μειωθεί δύο τάξεις μεγέθους στο 0.0501.

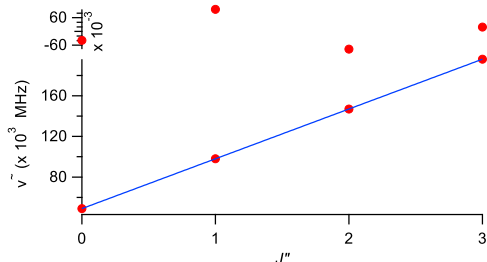
Συμπεραίνουμε ότι για να περιγραφούν οι μεταπτώσεις με ακρίβεια δεν αρκεί η απλή έκφραση της ενέργειας με μία φασματοσκοπική σταθερά. Εισάγουμε την φυγοκεντρική διόρθωση στην ενέργεια:

$$E_J = hc[B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2]$$

Από αυτήν βρίσκουμε την έκφραση για τις θέσεις των μεταπτώσεων.

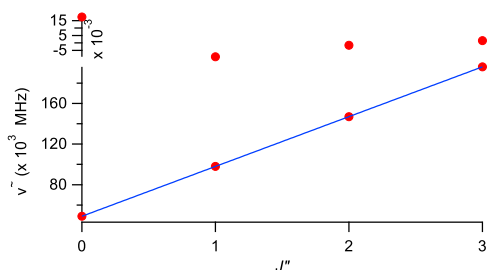
$$\tilde{\nu} = \frac{E_{J'} - E_{J''}}{hc} = 2B_e(J'' + 1) - 4D_e(J'' + 1)^3$$

Άρα, δεν χρειαζόμαστε δευτεροβάθμιο όρο, αλλά τριτοβάθμιο. Κάνουμε την αντίστοιχη προσαρμογή:



Παρόλο που από την διασπορά των αποκλίσεων δεν φαίνεται διαφορετική συμπεριφορά απ' ότι στο δεύτερο διάγραμμα, από την κλίμακα του άξονα των αποκλίσεων διακρίνουμε ότι είναι μικρότερες τώρα. Αυτό φαίνεται από το άθροισμα των τετραγώνων των αποκλίσεων το οποίο μειώθηκε στο 0.0171, ενώ η εξίσωση είναι $y = 48991.017 + 48990.1002x - 0.2634x^3$.

Σύμφωνα με την αναλυτική έκφραση των μεταπτώσεων οι συντελεστές των όρων μηδενικής και πρώτης τάξεως θα έπρεπε να είναι ίδιοι. Κατασκευάζουμε μία συνάρτηση για προσαρμογή των δεδομένων ακριβώς όπως προβλέπει η θεωρία, δηλ. μόνο με 2 παραμέτρους. Το σχήμα δείχνει τα αποτελέσματα.



Οι αποκλίσεις είναι ακόμη μικρότερες με άθροισμα τετραγώνων ίσο με 0.000396 και παραμέτρους $B_e = 24495.5604 \pm 0.0032 \text{ MHz}$ και $D_e = 0.04007 \pm 0.00013 \text{ MHz}$.

Έχουμε $I = \mu r_e^2$ με

$$\mu = \frac{m_C m_S}{m_C + m_S} = \frac{12.00 \times 31.9721}{12.00 + 31.9721} \text{ g mol}^{-1} = 8.7252 \text{ g mol}^{-1} = 1.44885 \times 10^{-26} \text{ kg και}$$

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu r_e^2}, \text{ άρα } r_e = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \mu B_e}} = \sqrt{\frac{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \times 1.44885 \times 10^{-26} \text{ kg} \times 24495.5604 \times 10^6 \text{ s}^{-1}}} = 1.5377 \text{ Å}$$

6. Να υπολογίσετε την σταθερά δυνάμεως επαναφοράς (σε N/m), την κλασική περίοδο ταλαντώσεως (σε s) και την ενέργεια διασπάσεως δεσμού (σε kJ/mol) για το $^1\text{H}_2$ ($\omega_e = 4320 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e x_e = 121 \text{ cm}^{-1}$) και για το $^{23}\text{Na}_2$ ($\omega_e = 159 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e x_e = 0.725 \text{ cm}^{-1}$).

Λύση:

Σε κλασικό ταλαντωτή ισχύει η σχέση $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$. Οι κυματαριθμοί του μεγέθους ω_e συνδέονται με την συχνότητα μέσω της ταχύτητας του φωτός, η κυκλική συχνότητα $\omega = 2\pi\nu = 2\pi c\omega_e$, άρα $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 2\pi c\omega_e \Rightarrow k = \mu(2\pi c\omega_e)^2$.

Συνεπώς για το H_2 έχουμε

$$k = \frac{1.00783}{2} \times 10^{-3} \text{ kg} \times (6.02214076 \times 10^{23})^{-1} \times (2\pi \times 3 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1} \times 4230 \text{ cm}^{-1})^2$$

$$k = 531 \text{ N m}^{-1}$$

$$\nu = c\omega_e = 3 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1} \times 4230 \text{ cm}^{-1} = 127 \text{ THz}$$

Η ενέργεια [διασπάσεως] δεσμού δίνεται από την σχέση

$$D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} = \frac{(4230 \text{ cm}^{-1})^2}{4 \times 121 \text{ cm}^{-1}} = 36969 \text{ cm}^{-1} \text{ και}$$

$$D_e h c = 36969 \text{ cm}^{-1} \times 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 3 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1} = 7.34 \text{ zJ}$$

Ομοίως για το Na_2 :

$$k = \frac{22.9898}{2} \times 10^{-3} \text{ kg} \times (6.02214076 \times 10^{23})^{-1} \times (2\pi \times 3 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1} \times 159 \text{ cm}^{-1})^2 = 3.3 \times 10^{-5} \text{ N m}^{-1}.$$

$$\nu = c\omega_e = 3 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1} \times 159 \text{ cm}^{-1} = 4.77 \text{ THz}$$

$$D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} = \frac{(159 \text{ cm}^{-1})^2}{4 \times 0.725 \text{ cm}^{-1}} = 8717 \text{ cm}^{-1} \text{ και}$$

$$D_e h c = 8717 \text{ cm}^{-1} \times 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 3 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1} = 1.73 \text{ zJ}$$

7. Το ακετυλένιο εκτελεί τις εξής κανονικές δονήσεις: ν_1 συμμετρική έκταση H, ν_2 έκταση $\text{C}\equiv\text{C}$, ν_3 ασύμμετρη έκταση H, ν_4 κάμψη trans και ν_5 κάμψη cis, οι οποίες ακολουθούν την ενεργειακή κατάταξη $\nu_4 < \nu_5 < \nu_3 < \nu_1$. Στο απλοποιημένο φάσμα που ακολουθεί εμφανίζονται πολύ ισχυρές κορυφές (vs) από θεμελιώδεις μεταπτώσεις, μέτριας εντάσεως (m) από συνδυασμούς διεγέρσεως δύο κανονικών τρόπων δονήσεων και ασθενείς (w) από υπέρτονες ή άλλες μεταπτώσεις συνδυασμού. Υπολογίστε τις δονητικές σταθερές κάθε κανονικού τρόπου δονήσεως και συμπληρώστε τον πίνακα με την ανάλυση του κυματαριθμού κάθε κορυφής ώστε να φαίνεται η μεταβολή των κβαντικών αριθμών κάθε εμπλεκόμενου τρόπου δονήσεως (π.χ. $\nu_3 + 2\nu_2$). Θυμηθείτε ότι στο υπέρυθρο ενεργές είναι μόνο οι μεταπτώσεις στις οποίες μεταβάλλεται η διπολική ροπή κατά τη δόνηση.

α/α	Θέση (cm^{-1})	Ένταση		Δόνηση	cm^{-1}
1	730	vs	ν_5	ν_1	3370
2	1340	m	$\nu_5 + \nu_4$	ν_2	1970
3	1950	w	$\nu_5 + 2\nu_4$	ν_3	3290
4	2700	m	$\nu_5 + \nu_2$	ν_4	610
5	3290	vs	ν_3	ν_5	730
6	3310	w	$\nu_5 + \nu_2 + \nu_4$		
7	3900	m	$\nu_3 + \nu_4$		
8	4100	m	$\nu_5 + \nu_1$		
9	5260	m	$\nu_3 + \nu_2$		
10	6660	m	$\nu_3 + \nu_1$		

8. Να σημειώσετε αν οι ακόλουθες ηλεκτρονικές μεταπτώσεις διατομικών μορίων είναι επιτρεπτές ή απαγορευμένες: i) $^2\Pi_{3/2} - ^2\Phi_{5/2}$, ii) $^2\Pi_{3/2} - ^1\Sigma^+$, iii) $^1\Pi_u - ^3\Pi_g$, iv) $^2\Pi_{3/2} - ^2\Sigma^-$, v) $^1\Sigma^-_g - ^1\Sigma^+_g$, vi) $^1\Pi_{3/2} - ^1\Pi_{3/2}$.

Λύση:

Επιτρεπτές: iv, vi. Απαγορευμένες: i, iii, v. Αδύνατες: ii.

11/2/2026