Τμήμα Χημείας
Μάθημα: Μοριακή Φασματοσκοπία
Εξέταση: Περίοδος Ιανουαρίου 2014-15 (25/2/2015)

1. Να υπολογίσετε τον κυματαριθμό της χαμηλότερης ηλεκτρονιακής μεταπτώσεως του $^4He^+$.

Λύση:
Το He έχει ατομικό αριθμό 1, άρα το He^+ έχει μόνο ένα ηλεκτρόνιο. Εφαρμόζουμε την σχέση ενέργειας υδρογονοειδούς και υπολογίζουμε την ενεργειακή διαφορά μεταξύ της θεμελιώδους και της πρώτης διεγερμένης καταστάσεως.
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. Η μάζα του πυρήνα του ηλίου είναι ίση με την μάζα του ατόμου μείον την μάζα των 2 ηλεκτρονίων που έχει ένα ουδέτερο άτομο, αλλά όχι ο γυμνός πυρήνας.

$$m_N = 4.002603\,\text{g mol}^{-1} - 2\times 9.10938291\times 10^{-31}\,\text{kg} = \frac{4.002603\,\text{g}}{6.02214129\times 10^{23}} - 1.821856582\times 10^{-30}\,\text{kg} =$$

$$m_N = 6.6464791\times 10^{-27}\,\text{kg} - 1.821856582\times 10^{-30}\,\text{kg} = 6.644656\times 10^{-27}\,\text{kg}$$

Οπότε: $\dfrac{m_e}{m_N} = \dfrac{9.10938291\times 10^{-31}\,\text{kg}}{6.644656\times 10^{-27}\,\text{kg}} = 1.3709337\times 10^{-4}$

Σύμφωνα με τις φυσικές σταθερές που δημοσιεύονται στο *Rev. Mod. Phys.* **84**, 1527 (2012), ο λόγος αυτός έχει τιμή 1.37093355578(55) 10^{-4}. Η σύμπτωση των τιμών δεν είναι τέλεια, αλλά επαρκέστατη για τον επόμενο υπολογισμό. Εφόσον $Z = 2$, έχουμε:

$$\tilde{\nu} = \frac{E_2 - E_1}{hc} = R_\infty 4\left(-\frac{1}{2^2}+\frac{1}{1^2}\right)\left(1+\frac{m_e}{m_N}\right)^{-1} = 109737.31568539\,\text{cm}^{-1}\times 4\times\frac{3}{4}\times 1.00037093355578 = 329334.0628\,\text{cm}^{-1}$$

2. Αν στο C_2H_2 τα μήκη δεσμών είναι 1.060 Å και 1.203 Å, ποιες είναι οι τιμές της ροπής αδράνειας στους άξονες x, y, z και πόσες δονήσεις εκτελεί το μόριο; Είναι καμμιά δόνηση εκφυλισμένη;

Λύση:
Η ροπή αδρανείας του ακετυλενίου ως προς κάθε άξονα δίνεται από τις σχέσεις

$$I_x = I_y = \sum_{i=1}^{4} m_i r_{xi}^2 = 2m_\text{C}\left(\frac{r_{\text{C}\equiv\text{C}}}{2}\right)^2 + 2m_\text{H}\left(\frac{r_{\text{C}\equiv\text{C}}}{2}+r_\text{C-H}\right)^2$$

$$I_z = \sum_{i=1}^{4} m_i r_{zi}^2 = 2m_\text{C}0^2 + 2m_\text{H}0^2 = 0$$

Μεταξύ των 2 μηκών δεσμού μικρότερο είναι αυτό με το Η.

$$I_x = 2\times\frac{12.000\,\text{g}}{6.02214129\times 10^{23}}\times\left(\frac{1.203\times 10^{-10}\ \text{m}}{2}\right)^2 + 2\times\frac{1.007825\,\text{g}}{6.02214129\times 10^{23}}\times\left(\frac{1.203\times 10^{-10}\ \text{m}}{2}+1.060\times 10^{-10}\ \text{m}\right)^2 =$$

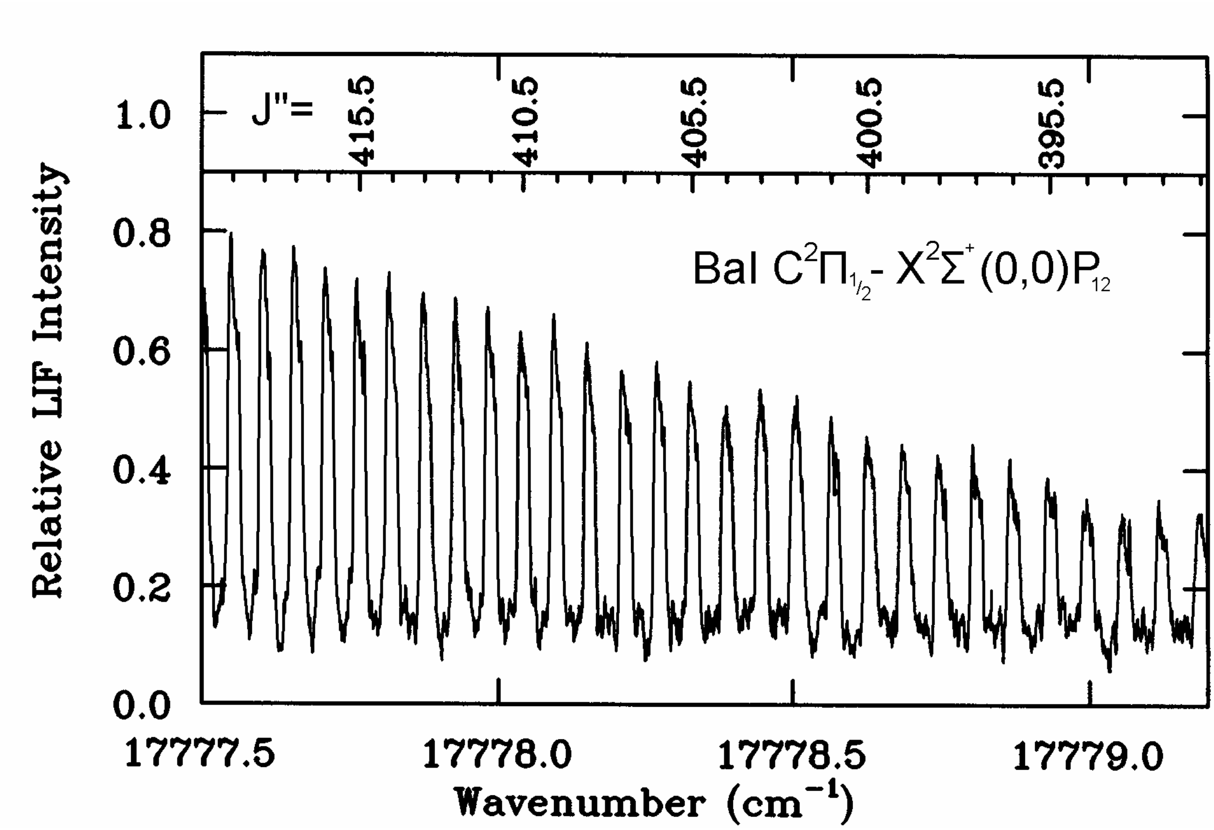
$$I_x = I_y = 2.3659\times 10^{-46}\,\text{kg m}^2$$

Το μόριο εκτελεί, ως γραμμικό, 3N-5 = 7 δονήσεις. Οι τρόποι δονήσεις χαρακτηρίζονται ως έκταση του δεσμού C-C, συμμετρική και ασύμμετρη έκταση ατόμων υδρογόνου, κάμψεις cis και trans. Οι κάμψεις ορίζουν ένα επίπεδο το οποίο περιέχει τον άξονα z του μορίου. Όμως μπορεί να υπάρχουν από 2 τέτοια επίπεδα, αυτά που περιέχουν τους άξονες x και z και το άλλο τους άξονες y και z. Οι δονήσεις cis είναι εκφυλισμένες μεταξύ τους και το ίδιο οι trans.

3. Το ηλιακό φώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο εργαστήριο ως πηγή φωτός για φασματοσκοπία ορατού;

Απάντηση:
Η πηγή φωτός πρέπει να έχει ορισμένα χαρακτηριστικά. Πρέπει να έχει το απαραίτητο φασματικό εύρος, το οποίο το ηλιακό φώς έχει εξ ορισμού, γιατί καλύπτει όλο το ορατό φάσμα. Για να καταγραφεί ένα φάσμα πρέπει να επιλέγεται ένα στενό φασματικό εύρος και να γίνεται μέτρηση απορροφήσεως. Όμως το ηλιακό φως δεν έχει ομαλό συνεχές φάσμα. Είναι γνωστό ότι έχει χαρακτηριστικά κενά (γραμμές απορροφήσεως) που κάνουν το ηλιακό φως ακατάλληλο για μέτρηση. Εν μέρει αυτό το πρόβλημα μπορεί να παρακαμφθεί, αν χρησιμοποιηθεί όργανο διπλής δέσμης, με την προϋπόθεση ότι σε κανένα σημείο του φάσματος δεν

υπάρχει μηδενισμός της φωτεινής εντάσεως του ηλιακού φωτός. Ένα άλλο πρόβλημα είναι ότι θα πρέπει να κατασκευασθεί μηχανισμός που να διορθώνει συνεχώς την πορεία του φωτός προς το όργανο, διότι η περιστροφή της γης μεταβάλλει συνεχώς την θέση των ακτίνων του ήλιου σε σχέση με το όργανο.



4. Δίνεται ένα τμήμα του ηλεκτρονιακού φάσματος του BaI πολύ υψηλής αναλύσεως για τον κλάδο P της μεταπτώσεως που αναγράφεται. α) Να μετατρέψετε την θέση μιας κορυφής σε μήκος κύματος και να προσδιορίσετε την περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος στην οποία ανήκει αυτό το τμήμα. β) Να προσδιορίσετε το εύρος των κορυφών. γ) Να γράψετε την γενική έκφραση που δίνει την ενέργεια των φωτονίων αυτού του κλάδου χρησιμοποιώντας απλώς μια σταθερά δονήσεως και μια σταθερά περιστροφής γιά κάθε εμπλεκόμενη ηλεκτρονιακή κατάσταση του μορίου. δ) Λαμβάνοντας υπόψιν ότι σε αυτή την ηλεκτρονιακή διέγερση δεν αλλάζει ουσιωδώς κανένα χαρακτηριστικό του μορίου, να υπολογίσετε την μέση σταθερά περιστροφής του BaI. ε) Να υπολογίσετε το μήκος δεσμού του μορίου. στ) Στηριζόμενοι σε όλες τις προηγούμενες πληροφορίες να σχεδιάζετε ένα ποιοτικό διάγραμμα με τις καμπύλες δυναμικής ενέργειας των 2 εμπλεκόμενων ηλεκτρονιακών καταστάσεων σημειώνοντας τα μεγέθη (και στους 2 άξονες) που έχουν γνωστή αριθμητική τιμή.

<u>Λύση</u>:

α) Ας επιλέξουμε την κορυφή με $J = 402.5$ στη θέση 17778.5 cm^{-1}.

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{17778.5\,\mathrm{cm}^{-1}} = 5.62477\times10^{-5}\ \mathrm{cm} = 562.477\ \mathrm{nm}$$

Αυτό το μήκος κύματος βρίσκεται στην ορατή περιοχή του φάσματος και ειδικότερα στο πρασινοκίτρινο.

β) Μετρούμε κάποια κορυφή με χάρακα στα μισά του ύψους της. Βρίσκουμε 1.5 mm. Διάστημα 1 cm^{-1} καλύπτει μήκος 79 mm. Άρα το εύρος είναι $w = 1.5\ \mathrm{mm}\times\dfrac{1\,\mathrm{cm}^{-1}}{79\ \mathrm{mm}} = 0.019\,\mathrm{cm}^{-1}$.

γ) $\tilde{\nu} = E'(v',J') - E''(v'',J'') = T' + \omega_e'\left(v'+\dfrac{1}{2}\right) + B'J'(J'+1) - \omega_e''\left(v''+\dfrac{1}{2}\right) - B''J''(J''+1)$ όπου $v' = v'' = 0$, $T'' = 0$ και λόγω κλάδου P $J' = J'' - 1$. Για όλες τις μεταπτώσεις του κλάδου έχουμε σταθερή την ποσότητα

$$\tilde{\nu}_0 = T' + \omega_e'\left(v'+\frac{1}{2}\right) - \omega_e''\left(v''+\frac{1}{2}\right) = T' + \frac{1}{2}\left(\omega_e' - \omega_e''\right)$$

Άρα $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + B'(J''-1)(J''-1+1) - B''J''(J''+1) = \tilde{\nu}_0 + J''\left[B'J'' - B' - B''J'' - B''\right] = \tilde{\nu}_0 - J''\left[B' + B'' - J''(B' - B'')\right]$

Η ομοιότητα των δύο καταστάσεων σημαίνει ότι $B' \approx B'' = B$ και $B' - B'' \approx 0$ (και $\omega_e' - \omega_e'' \approx 0$), οπότε $\tilde{\nu} \approx \tilde{\nu}_0 - 2BJ''$.

δ) Μετρούμε την απόσταση μεταξύ δύο ευδιάκριτων κορυφών που απέχουν αρκετά μεταξύ τους, ώστε να μειωθεί το σχετικό σφάλμα της μετρήσεως. Η απόσταση μεταξύ των κορυφών με J'' = 415.5 και 395.5 είναι 92 mm, δηλ. $\tilde{\nu}_{395.5} - \tilde{\nu}_{415.5} = 92\,\text{mm} \times \dfrac{1\,\text{cm}^{-1}}{79\,\text{mm}} = 1.165\,\text{cm}^{-1}$. Από την προηγούμενη σχέση

$$\tilde{\nu}_{395.5} - \tilde{\nu}_{415.5} = 1.165\,\text{cm}^{-1} = (\tilde{\nu}_0 - 2B395.5) - (\tilde{\nu}_0 - 2B415.5) = 40B \Rightarrow B = \frac{1.165\,\text{cm}^{-1}}{40} = 0.029\,\text{cm}^{-1}$$

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, B_e' = 2.672800(17)×10^{-2}cm^{-1} και B_e'' = 2.6805878(8) x 10^{-2}cm^{-1} (και $\omega_e' - \omega_e'' = 5.635\,\text{cm}^{-1}$).

ε) Η φασματοσκοπική σταθερά περιστροφής ενός διατομικού μορίου δίνεται από τη σχέση:

$B = \dfrac{h}{8\pi^2 c\mu R^2} \Rightarrow R = \sqrt{\dfrac{h}{8\pi^2 c\mu B}}$ Όλες οι τιμές είναι έτοιμες για αντικατάσταση εκτός από την ανηγμένη μάζα του μορίου:

$$\mu = \left(\frac{1}{m_{Ba}} + \frac{1}{m_I}\right)^{-1} = \left(137.905242^{-1} + 126.904468^{-1}\right)^{-1} \frac{\text{g}}{6.02214129\times 10^{23}} = \frac{66.088178\,\text{g}}{6.02214129\times 10^{23}} \Rightarrow$$

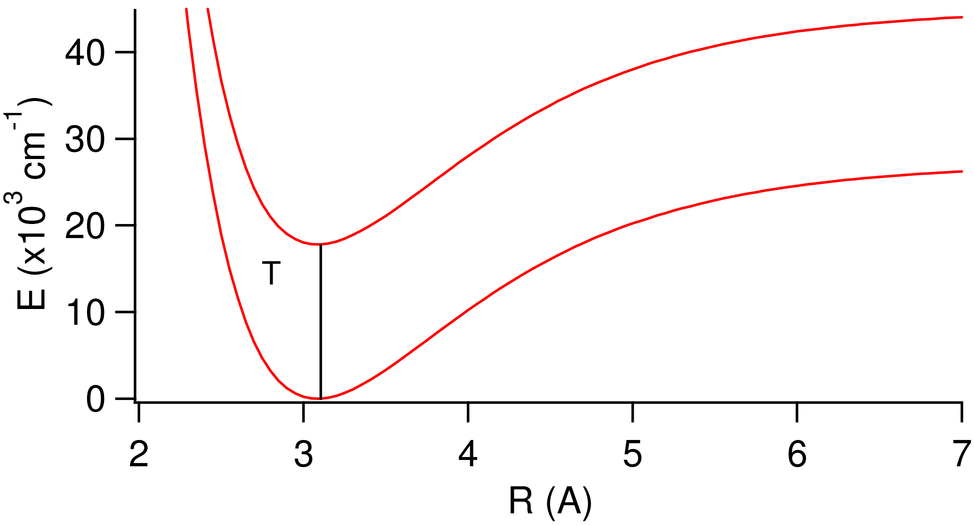
$$\mu = 1.09742\times 10^{-25}\,\text{kg}$$

$$R = \sqrt{\frac{6.62606957\times 10^{-34}\,\text{J s}}{8\pi^2\, 299792458\,\text{m s}^{-1} 1.09742\times 10^{-25}\,\text{kg} \times 0.029\,\text{cm}^{-1}}} = 2.96\ \text{Å}$$

στ) Τα μεγέθη που γνωρίζουμε είναι το μήκος δεσμού R, όμοιο στις 2 καμπύλες, και η ενεργειακή διαφορά των ελαχίστων των δύο καμπυλών, δηλ. το

$$T' \approx \tilde{\nu}_0 \approx \tilde{\nu} + 2BJ'' = 17778.5\,\text{cm}^{-1} + 2\times 0.029\,\text{cm}^{-1} \times 402.5 = 17802\,\text{cm}^{-1}$$

Κατά τα άλλα, δεν ξέρουμε καν αν οι δύο καμπύλες έχουν την ίδια ενέργεια σε άπειρη απόσταση, αν και εφόσον μοιάζουν πολύ, θα έχουν παρόμοιο σχήμα δηλ. παρόμοιο βάθος (ενέργεια δεσμού), άρα δεν μπορεί να συγκλίνουν σε μεγάλες τιμές μήκους δεσμού.



Στο διάγραμμα χρησιμοποιήθηκε η σωστή τιμή για την θέση του ελαχίστου R_e(X) = 3.085 Å όπως και η παράμετρος β = 1.076 Å^{-1} της εξισώσεως Morse βασισμένη στο $\omega_e''x_e''$ = 0.2746 cm^{-1} και η ενέργεια δεσμού D_e(X) = 27176 cm^{-1}.

Χρήσιμες σχέσεις:

R = 8.31446 J K^{-1} mol^{-1}, 1 atm = 101325 Pa = 1.01325 bar , 1 Pa = 1 N m^{-2}, 1 J = 1 N m, 1 L = 10^{-3} m^3.

h = 6.62606957×10^{-34} J s, R_∞ = 109737.31568539 cm^{-1}, q_e = 1.602176 C, m_e = 9.10938291×10^{-31} kg, N_A = 6.02214129×10^{23}, c = 299792458 m s^{-1}.

Ατομικές μάζες σε g/mol: ^{1}H: 1.007825, ^{4}He: 4.002603 ^{12}C: 12.0000, ^{14}N: 14.003074, ^{16}O: 15.9949, ^{23}Na: 22.98977, ^{127}I: 126.904468, ^{138}Ba: 137.905242, ^{197}Au: 196.96655

Οδηγίες: Να φαίνονται <u>αναλυτικά</u> οι πράξεις και οι τιμές όλων των μεγεθών να γράφονται με τις <u>μονάδες</u> τους σε όλα τα στάδια των πράξεων.

26,27/2/2015