Τμήμα Χημείας
Μάθημα: Μοριακή Φασματοσκοπία
Εξέταση: Περίοδος Ιανουαρίου 2016-17 (27/1/2017)

1. Σε μήκος κύματος 21 cm παρατηρείται μια μετάπτωση του ατόμου του υδρογόνου (μεταξύ δύο καταστάσεων υπέρλεπτης υφής που διαφέρουν στον τρόπο συνδυασμού του spin του ηλεκτρονίου και του πρωτονίου) που έχει χρόνο ζωής 10^7 έτη. Η κατάσταση του ατόμου του ηλίου $^3S_1$ βρίσκεται 19.81962 eV ψηλότερα από την θεμελιώδη κατάσταση $^1S_0$ και έχει χρόνο ζωής 2 ώρες. Να υπολογίσετε τις συχνότητες των δύο μεταπτώσεων. Ποια από τις δύο μεταπτώσεις παρουσιάζει μεγαλύτερο συντελεστή Einstein εξαναγκασμένη αποδιεγέρσεως;

<u>Λύση</u>:
Χρησιμοποιούμε τις σχέσεις:

$$c = \nu\lambda \Rightarrow \nu = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \nu_1 = \frac{299792458\,\mathrm{m\,s^{-1}}}{0.21\,\mathrm{m}} = 1.427\times10^9\ \mathrm{Hz}$$

$$E = h\nu \Rightarrow \nu = \frac{E}{h} = \frac{q_e V}{h} \Rightarrow \nu_2 = \frac{1.602176\times10^{-19}\,\mathrm{C}\times19.81962\,\mathrm{V}}{6.62606957\times10^{-34}\,\mathrm{J\,s}} = 4.792361\times10^{15}\ \mathrm{Hz}$$

$$A_{21} = \tau^{-1} \text{ και } A_{21} = \frac{8\pi h}{c^3}\nu^3 B_{21} = 8\pi h\tilde{\nu}^3 B_{21} \Rightarrow B_{21} = \frac{c^3 A_{21}}{8\pi h\nu^3} = \left(8\pi h c^{-3}\nu^3\tau\right)^{-1}$$

$$\tau_1 = 10^7\,\mathrm{y} = 10^7\,\mathrm{y}\times365.2425\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{y}}\times24\frac{\mathrm{h}}{\mathrm{d}} = 8.8\times10^{10}\ \mathrm{h}$$

$$\frac{B_{He}}{B_H} = \frac{B_2}{B_1} = \left(\frac{\nu_1}{\nu_2}\right)^3\frac{\tau_1}{\tau_2} = \left(\frac{1.43\times10^9\,\mathrm{Hz}}{4.8\times10^{15}\,\mathrm{Hz}}\right)^3\times\frac{8.8\times10^{10}\,\mathrm{h}}{2\,\mathrm{h}} = \left(3\times10^{-10}\right)^3\times4.4\times10^{10} = 13\times10^{-20}$$

Άρα, η μετάπτωση του υδρογόνου έχει πολύ μεγαλύτερο συντελεστή Einstein B_{21} από την μετάπτωση του ηλίου.

2. Ποια διέγερση του $^4He^+$ από την θεμελιώδη του κατάσταση εμφανίζεται στο μεγαλύτερο δυνατό μήκος κύματος και ποιο είναι αυτό; Σε ποια περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος παρατηρείται αυτή η μετάπτωση;

<u>Λύση</u>:
Οι ενεργειακές καταστάσεις του υδρογονοειδούς He II δίνονται από την σχέση

$$E_n = -\frac{Z^2 R_\infty}{n^2}\left(1+\frac{m_e}{m_{nu}}\right)^{-1}, \text{ όπου } Z = 2,\ \frac{m_e}{m_{nu}} = \frac{9.10938\times10^{-31}\,kg}{\dfrac{4.0026g}{6.02214129\times10^{23}}} = 1.3706\times10^{-4}$$

Η θεμελιώδης κατάσταση του ιόντος έχει $n = 1$ και η μετάπτωση με το μεγαλύτερο μήκος κύματος, επομένως με την μικρότερη συχνότητα θα είναι αυτή που αντιστοιχεί στην πλησιέστερη κατάσταση, άρα σε $n' = 2$.

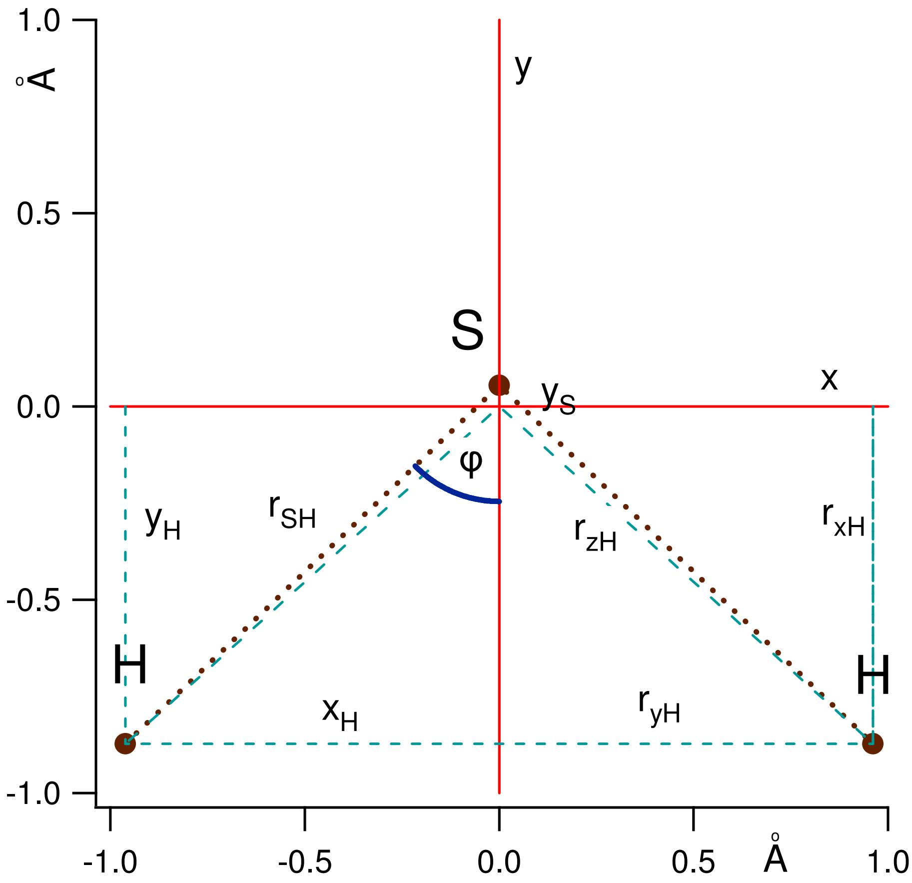
$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{E_2 - E_1}{hc} = -\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{1^2}\right)2^2\frac{109737\,\mathrm{cm^{-1}}}{1+0.00013706} = 32916.6\,\mathrm{cm^{-1}}$$

$$\lambda = \tilde{\nu}^{-1} = \frac{1\,\mathrm{cm}}{32916.6} = 30.38\,\mathrm{nm}$$

Η μετάπτωση αυτή βρίσκεται στο άπω υπεριώδες τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Μια άλλη απάντηση στο θέμα βασισμένη στο προηγούμενο θέμα, όπου είδαμε την μαγνητική μετάπτωση της υπέρλεπτης υφής του H, δεν έχει εφαρμογή στο He διότι έχει πυρηνικό spin 0.

3. Το μήκος δεσμού στο H_2S είναι 1.3356 Å και η γωνία HSH είναι 92.12°. Να υπολογίσετε τις τρεις ροπές αδράνειας του μορίου και να το χαρακτηρίσετε ως προς την συμμετρία κατά την περιστροφή δηλώνοντας τι τύπου στρόβος είναι.

Λύση:



Οι ροπές αδράνειας υπολογίζονται από τις εκφράσεις:

$I_x = \sum_{i=1}^{3} m_i r_{xi}^2$, $I_y = \sum_{i=1}^{3} m_i r_{yi}^2$, $I_z = \sum_{i=1}^{3} m_i r_{zi}^2$, όπου οι αποστάσεις μετρούνται από το κέντρο μάζας.

Για λόγους συμμετρίας τα δύο άτομα υδρογόνου απέχουν εξίσου από τον κατακόρυφο άξονα, δηλ. $x_{H1} = -x_{H2}$. Για τον ίδιο λόγο $y_{H1} = y_{H2}$.

Από το τρίγωνο του μισού μορίου έχουμε

$$x_H = r_{SH} \sin\varphi = r_{SH} \sin\frac{\theta}{2}$$

Επίσης $y_S + y_H = r_{SH} \cos\varphi = r_{SH} \cos\frac{\theta}{2}$

Η σχέση μεταξύ των y_S και y_H προκύπτει από την συνθήκη του κέντρου μάζας:

$m_S y_S = 2m_H y_H \Rightarrow y_S = \frac{2m_H}{m_S} y_H$, οπότε η προηγούμενη σχέση γίνεται

$\frac{2m_H}{m_S} y_H + y_H = r_{SH} \cos\varphi \Rightarrow y_H = r_{SH} \cos\varphi \frac{m_S}{2m_H + m_S}$ που δίνει και

$$y_S = r_{SH} \cos\varphi \frac{2m_H}{2m_H + m_S}$$

$$I_y = 2m_H x_H^2 = 2m_H r_{SH} \sin\varphi$$

$$I_x = m_S y_S^2 + 2m_H y_H^2 = m_S \left(r_{SH} \cos\varphi \frac{2m_H}{2m_H + m_S} \right)^2 + 2m_H \left(r_{SH} \cos\varphi \frac{m_S}{2m_H + m_S} \right)^2 =$$

$$= r_{SH}^2 \cos^2 \varphi \frac{2m_H m_S}{2m_H + m_S}$$

Λόγω πυθαγόρειου θεωρήματος, τα τετράγωνα των αποστάσεων των ατόμων από τον άξονα z είναι ίσα με τα αθροίσματα των τετραγώνων των αποστάσεων από τους άξονες x και y. Συγκεκριμένα, $r_{xH}^2 + r_{yH}^2 = r_{zH}^2$ και $r_{xS}^2 + r_{yS}^2 = r_{zS}^2$

Έτσι προκύπτει ότι $I_z = I_x + I_y$

4. Δίνονται οι φασματοσκοπικές σταθερές του $^{12}C^{16}O$ για τις καταστάσεις $X^1\Sigma^+$ και $A^1\Pi$.
X: ω_e = 2169.81358 cm^{-1}, $\omega_e x_e$ = 13.2883 cm^{-1}, $\omega_e y_e$ = 0.0105113 cm^{-1}, B_e = 1.9312809 cm^{-1}, α_e = 0.01750441 cm^{-1}, D_e = 6.1215 x 10^{-6} cm^{-1}.
A: ω_e = 1518.24 cm^{-1}, $\omega_e x_e$ = 19.40 cm^{-1}, B_e = 1.6115 cm^{-1}, α_e = 0.02325 cm^{-1}, D_e = 7.33 x 10^{-6} cm^{-1}, T = 65074.8 cm^{-1}.
α) Να υπολογισθεί το μήκος του δεσμού στις 2 ηλεκτρονιακές καταστάσεις. β) Να γραφούν οι γενικές σχέσεις που δίνουν τις θέσεις των κορυφών του κλάδου P της μεταπτώσεως A – X για (v',v") = (1,0). γ) Να υπολογισθεί η θέση (σε cm^{-1}) της πέμπτης κορυφής αυτού του κλάδου.

Λύση:

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c\mu R_e^2} \Rightarrow R_e = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c\mu B_e}}$$

$$\frac{E_{n'v'J'}}{hc} = T' + \omega'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \omega'_e x'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 + B'_e J'(J'+1) - \alpha'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right) J'(J'+1) - D'_e J'^2 (J'+1)^2$$

$$\frac{E_{n''v''J''}}{hc} = \omega''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - \omega''_e x''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega''_e y''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^3 + B''_e J''(J''+1) - \alpha''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right) J''(J''+1) - D''_e J''^2 (J''+1)^2$$

Συνδυάζουμε αυτές τις 2 σχέσεις για ένα κλάδο P όπου $J' = J'' - 1$, με v' = 1 και v'' = 0, οπότε

$$\tilde{\nu}_P(J) = T' + \omega'_e \frac{3}{2} - \omega'_e x'_e \frac{9}{4} + B'_e J(J-1) - \alpha'_e \frac{3}{2} J(J-1) - D'_e J^2 (J-1)^2 -$$

$$- \omega''_e \frac{1}{2} + \omega''_e x''_e \frac{1}{4} - \omega''_e y''_e \frac{1}{8} - B''_e J(J+1) + \alpha''_e \frac{1}{2} J(J+1) + D''_e J^2 (J+1)^2$$

Η 5^η κορυφή του κλάδου P είναι αυτή με J = 5. Προχωρούμε σε αντικατάσταση τιμών και προκύπτει $\tilde{\nu}_P(5) = 66200.78\,\text{cm}^{-1}$

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 = 1.602176×10^{-19} 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: 1.007825032, ^{2}H: 2.014101778, ^{4}He: 4.00260325, ^{7}Li: 7.016004, ^{12}C: 12.0000, ^{13}C: 13.00335484, ^{14}N: 14.003074, ^{16}O: 15.99491462, ^{23}Na: 22.98977, ^{32}S: 31.9720707, ^{35}Cl: 34.96885271, ^{138}Ba: 137.905242, ^{127}I: 126.904468, ^{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.

29/1/2017