Τμήμα Χημείας
Μάθημα: Μοριακή Φασματοσκοπία
Εξέταση: Περίοδος Ιανουαρίου 2018-2019 (25/1/2019)

1. Το laser στερεάς καταστάσεως Nd:YAG εκπέμπει ακτινοβολία με μήκος κύματος 1064 nm. Να υπολογίσετε την συχνότητα των φωτονίων του, την περίοδό τους, τον κυματαριθμό τους, την ενέργειά τους σε eV, την ορμή τους και την στροφορμή τους λόγω spin. Σε ποια περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος ανήκει αυτή η ακτινοβολία;
   Λύση:
   $$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2.99792458 \times 10^{8}\ \text{m s}^{-1}}{1064 \times 10^{-9}\ \text{m}} = 2.817598 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}$$
   $$T = \frac{1}{\nu} = \frac{1}{2.817598 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}} = 3.54921 \times 10^{-15}\ \text{s}$$
   $$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{1064\ \text{nm}} = 93985 \times 10^{5}\ \text{m}^{-1} = 9398.5\ \text{cm}^{-1}$$
   $$E = h\nu = 6.62606957 \times 10^{-34}\ \text{J s} \times 2.817598 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1} = 1.86696 \times 10^{-19}\ \text{J} \times \frac{\text{eV}}{1.602176 \times 10^{-19}\ \text{J}} = 1.1653\ \text{eV}$$
   $$p = \frac{E}{c} = \frac{h}{\lambda} = \frac{6.62606957 \times 10^{-34}\ \text{J s}}{1064\ \text{nm}} = 6.2275 \times 10^{-28}\ \text{kg m s}^{-1}$$
   Όλα τα φωτόνια έχουν spin με $s = 1$, άρα το μέτρο της στροφορμής λόγω spin είναι:
   $$|J| = \hbar\sqrt{s(s+1)} = \frac{6.62606957 \times 10^{-34}\ \text{J s}}{2\pi} \times \sqrt{1(1+1)} = 1.49139 \times 10^{-34}\ \text{J s} = \sqrt{2}\hbar$$
   Η ακτινοβολία αυτή βρίσκεται στο εγγύς υπέρυθρο.

2. Να υπολογίσετε τον κυματαριθμό όπου παρατηρείται η μετάπτωση $^{4}He^{+}$ $n' = 4$, $n'' = 2$.
   Λύση:
   Οι ενεργειακές στάθμες των υδρογονοειδών δίνονται από την σχέση
   $E_n = -\frac{Z^2 R_\infty}{n^2}\left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1}$, όπου m_N είναι η μάζα του πυρήνα του ατόμου.
   Η ζητούμενη ενεργειακή διαφορά είναι
   $$\Delta E = E_4 - E_2 = -2^2 R_\infty \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1}\left[\left(\frac{1}{4}\right)^2 - \left(\frac{1}{2}\right)^2\right] = \frac{3}{4} R_\infty \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1} \Rightarrow$$
   $$\Delta E = \frac{3}{4} \times 109737.316\ \text{cm}^{-1} \times \left(1 + \frac{9.10938 \times 10^{-31}\ \text{kg}}{\frac{4.0026\ \text{g mol}^{-1}}{6.02214129 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}}}\right)^{-1} = \frac{3}{4} \times 109737.316\ \text{cm}^{-1} \times 0.999863 \Rightarrow$$
   $$\Delta E = 82291.7\ \text{cm}^{-1}$$

3. Το αιθένιο έχει μήκη δεσμών 1.339 Å μεταξύ των ατόμων άνθρακα και 1.087 Å μεταξύ άνθρακα και υδρογόνου, ενώ η γωνία σε κάθε CH_2 είναι 117.4°. Να υπολογίσετε τις ροπές αδράνειας του μορίου και να χαρακτηρίσετε το είδος του στρόβου που προκύπτει.
<u>Λύση</u>:
Το μόριο είναι επίπεδο, έχει υψηλή συμμετρία και έχει προφανείς κύριους άξονες περιστροφής. Ας ορίσουμε τον άξονα x κατά μήκος του διπλού δεσμού C=C, τον άξονα y εντός του επιπεδου του μορίου και κάθετο στον x και τον άξονα z κάθετο στο επίπεδο. Η αρχή τον αξόνων βρίσκεται στο κέντρο μάζας του μορίου που είναι το μέσο του δεσμού C=C. Χρειάζεται να υπολογίσουμε τις ροπές αδράνειας του μορίου ως προς τους τρεις άξονες:

$$I_x = \sum_{i=1}^{6} m_i r_{ix}^2 = 4m_{\mathrm{H}} r_{\mathrm{H}x}^2 = 4m_{\mathrm{H}}\left(r_{\mathrm{CH}} \sin\frac{\theta}{2}\right)^2$$

$$I_y = \sum_{i=1}^{6} m_i r_{iy}^2 = 4m_{\mathrm{H}} r_{\mathrm{H}y}^2 + 2m_{\mathrm{C}} r_{\mathrm{C}y}^2 = 4m_{\mathrm{H}}\left(r_{\mathrm{CH}} \cos\frac{\theta}{2} + \frac{r_{\mathrm{CC}}}{2}\right)^2 + 2m_{\mathrm{C}}\left(\frac{r_{\mathrm{CC}}}{2}\right)^2$$

$$I_z = \sum_{i=1}^{6} m_i r_{zi}^2 = 4m_{\mathrm{H}} r_{\mathrm{H}z}^2 + 2m_{\mathrm{C}} r_{\mathrm{C}z}^2 = 4m_{\mathrm{H}}\left(r_{\mathrm{H}x}^2 + r_{\mathrm{H}y}^2\right) + 2m_{\mathrm{C}}\left(r_{\mathrm{C}x}^2 + r_{\mathrm{C}y}^2\right) = I_x + I_y$$

Είναι σαφές ήδη ότι οι τρεις ροπές αδράνειας είναι διαφορετικές μεταξύ τους, οπότε το μόριο χαρακτηρίζεται ως ασύμμετρος στρόβος.
Για τους υπολογισμούς πρέπει να εισαχθούν οι σωστές μάζες, δηλ. των πιο άφθονων ισοτόπων (όχι μέσες μάζες), οι οποίες αναφέρονται σε άτομα και όχι γραμμομόρια. Επομένως χρησιμοποιούμε τις τιμές που παρέχονται στους πίνακες διαιρεμένες με τον αριθμό Avogadro. Έτσι έχουμε:

$$I_x = \frac{4\times 1.007825 \times\left(1.087 \times \sin\frac{117.4°}{2}\right)^2 \mathrm{g\ mol^{-1}} \times \left(10^{-10}\ \mathrm{m}\right)^2}{6.02214129 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}} = 5.77478 \times 10^{-47}\ \mathrm{kg\ m^2}$$

$$I_y = \frac{\left[4\times 1.007825 \times\left(1.087 \times \cos\frac{117.4°}{2} + \frac{1.339}{2}\right)^2 + 2\times 12 \times \left(\frac{1.339}{2}\right)^2\right] \mathrm{g\ mol^{-1}} \times \left(10^{-10}\ \mathrm{m}\right)^2}{6.02214129 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}} =$$

$$= 28.0604 \times 10^{-47}\ \mathrm{kg\ m^2}$$

$$I_z = \left(5.77478 + 28.0604\right)\times 10^{-47}\ \mathrm{kg\ m^2} = 33.835 \times 10^{-47}\ \mathrm{kg\ m^2}$$

4. Να δώσετε την γενική έκφραση για τον κλάδο R της υπέρτονης ταινίας ($v'' = 0 \rightarrow v' = 2$) για το μόριο IF. Μπορεί να εμφανίζει κεφαλή αυτός ο κλάδος και σε ποια τιμή του J; Να υπολογίσετε την θέση της μεταπτώσεως για J = 15. Ποιο είναι το εύρος στα μισά του ύψους αυτής της μεταπτώσεως αν το αέριο βρίσκεται σε θερμοκρασία 25°C; Δίνονται ω_e = 610.258 cm^{-1}, $\omega_e x_e$ = 3.141 cm^{-1}, B_e = 0.279711 cm^{-1} και α_e = 0.001874 cm^{-1}.
<u>Λύση</u>:

$$E(v,J) = \omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + B_e J(J+1) - \alpha_e\left(v+\frac{1}{2}\right)J(J+1)$$

$$\Delta E = E(v',J') - E(v'',J'') = E(2,J+1) - E(0,J) =$$

$$= \left[\omega_e\frac{5}{2} - \omega_e x_e\left(\frac{5}{2}\right)^2 + B_e(J+1)(J+2) - \alpha_e\frac{5}{2}(J+1)(J+2)\right] - \left[\omega_e\frac{1}{2} - \omega_e x_e\frac{1}{4} + B_e J(J+1) - \alpha_e\frac{1}{2}J(J+1)\right] =$$

$$= 2\omega_e - 6\omega_e x_e + 2B_e(J+1) - \alpha_e(J+1)(2J+5)$$

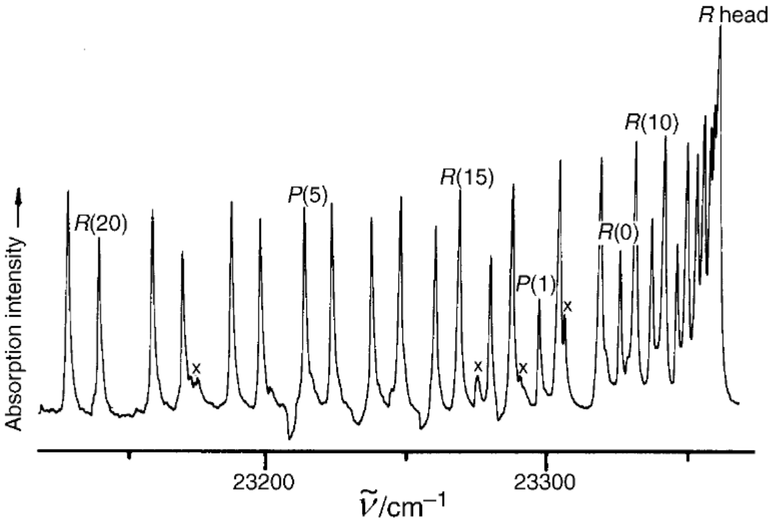
Κεφαλή θα παρατηρηθεί αν οι τιμές των θέσεων των κορυφών του κλάδου φτάνουν σε μια ακρότατη τιμή και μετά επιστρέφουν. Εκεί η πρώτη παράγωγος του κυματαριθμού της κορυφής ως προς J θα μηδενίζεται:

$$\frac{d\Delta E}{dJ} = 0 \Rightarrow 2B_e - \left(4J + 7\right)\alpha_e = 0 \Rightarrow J_{\text{head}} = \frac{B_e}{2\alpha_e} - \frac{7}{4} = \frac{0.279711}{2\times 0.001874} - \frac{7}{4} = 72.9 \approx 73$$

$$\Delta E\left(J = 15\right) = 2\times 610.258 - 6\times 3.141 + 2\times 0.279711 \times 16 - 0.001874 \times 16\times 35 = 1209.57 \text{ cm}^{-1}$$

$$FWHM = \frac{\tilde{\nu}}{c}\sqrt{\frac{2kT\ln 2}{m}} = \frac{1205.1 \text{ cm}^{-1}}{299792458 \text{ m s}^{-1}}\sqrt{\frac{2\ln 2 \times 8.31446 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}\times 298 \text{ K}}{\left(126.94468 + 18.9984\right)\text{ g mol}^{-1}}} = 6.17\times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$$

5. Να εκτιμήσετε την θέση της κοινής αρχής των κλάδων P και R στο διπλανό φάσμα της μεταπτώσεως του CuH $A^1\Sigma^+$ - $X^1\Sigma^+$. (Οι κορυφές που σημειώνονται με x δεν προέρχονται από το CuH.)



<u>Λύση</u>:

Βλέπουμε τις κορυφές P(1) και P(5) στα 23300 cm^{-1} και 23210 cm^{-1}, ενώ του κλάδου R οι πρώτες κορυφές βρίσκονται σε τιμές μεγαλύτερες από 23300 cm^{-1} και κάποιες με $J > 13$ σε τιμές μικρότερες του 23300 cm^{-1}. Αυτό συμβαίνει διότι ο κλάδος R αναδιπλώνεται προς τα αριστερά, αφού περάσει από την κεφαλή στα 23360 cm^{-1} με $J \approx 6$.

Η κοινή αρχή των κλάδων βρίσκεται ανάμεσα στις κορυφές P(1) και R(0), δηλ. γύρω στα 23310 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, ^{19}F: 18.9984032, ^{23}Na: 22.98977, ^{32}S: 31.9720707, ^{35}Cl: 34.96885271, ^{64}Zn: 63.929146, ^{138}Ba: 137.905242, ^{127}I: 126.904468, ^{197}Au: 196.96655, ^{229}Th: 229.031754

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.

26/1/2019,11/9/2020