

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Μοριακή Φασματοσκοπία

Εξέταση: Περίοδος Μαΐου 2020-21 (20/5/2021)

1. Να υπολογίσετε τον κυματαριθμό και το μήκος κύματος της πρώτης γραμμής (τύπου) Pfund του Be^{+3} αν το άτομο που εκπέμπει την ακτινοβολία απομακρύνεται με ταχύτητα $2 \times 10^7 \text{ m s}^{-1}$ από τον παρατηρητή. Σε ποια περιοχή του φάσματος ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας θα παρατηρηθεί αυτή η εκπομπή;

Λύση:

$$\text{Χρειαζόμαστε την σχέση } E_n = -\frac{Z^2}{n^2} hcR_\infty \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1}$$

Εδώ $n'' = 5$ και $n' = 6$, $Z = 4$, $R_\infty = 109737.31568508 \text{ cm}^{-1}$, $m_e = 9.10938291 \times 10^{-31} \text{ kg}$, $N_A = 6.02214076 \times 10^{23}$, $m_N = 9.0121822 \text{ g mol}^{-1} - 4 m_e = 1.49614 \times 10^{-26} \text{ kg}$.

$$\Delta E = E_{n'} - E_{n''} = -\left[\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2}\right] Z^2 hcR_\infty \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1} = -\left[\frac{1}{6^2} - \frac{1}{5^2}\right] 4^2 \left(1 + \frac{9.10938291 \times 10^{-31}}{1.49614 \times 10^{-26}}\right)^{-1} hcR_\infty =$$

$$\tilde{\nu} = \frac{36 - 25}{5^2 \times 6^2} 4^2 \left(1 + \frac{9.10938291 \times 10^{-31}}{1.49614 \times 10^{-26}}\right)^{-1} R_\infty = \frac{44}{225} \times 0.99993911 \times 79 \times 109737.315 \text{ cm}^{-1} =$$

$\tilde{\nu}_0 = 21458.4432 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \lambda_0 = \tilde{\nu}_0^{-1} = 466.0170 \text{ nm}$, άρα είναι μέσα στα όρια του ορατού μέρους του φάσματος.

Εφόσον η πηγή απομακρύνεται από τον παρατηρητή, η συχνότητά της φαίνεται μειωμένη, συνεπώς, αν δεν είναι τεράστια η ερυθρή μετατόπιση, πάλι στο ορατό θα βρίσκεται η ακτινοβολία.

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 \left(1 - \frac{v}{c}\right) = 21458.4432 \text{ cm}^{-1} \left(1 - \frac{2 \times 10^7}{3 \times 10^8}\right) = 20027.88 \text{ cm}^{-1} \text{ ή } \lambda = 497.0848 \text{ nm}$$

2. Στο βενζόλιο (C_6H_6) τα μήκη δεσμών είναι 1.101 \AA και 1.399 \AA . Ποιες είναι οι τιμές της ροπής αδράνειας στους άξονες x , y , z και οι αντίστοιχες φασματοσκοπικές σταθερές περιστροφής. Τι τύπου στρόβος είναι το μόριο και πόσες δονήσεις εκτελεί το μόριο;

Λύση:

Το μόριο έχει σχήμα κανονικού εξαγώνου με τα άτομα άνθρακα να απέχουν απόσταση $a = 1.399 \text{ \AA}$ από το κέντρο και τα άτομα του υδρογόνου απόσταση $\beta = 1.399 + 1.101 = 2.500 \text{ \AA}$. Ορίζουμε ως άξονα z τον κάθετο στο επίπεδο του μορίου, τον άξονα x να περιέχει τα άτομα 1 και 4 και τον άξονα y κάθετο στους άλλους δύο άξονες.

Γενικά η ροπή αδράνειας γύρω από άξονα δίνεται από την σχέση:

$$I_a = \sum_{i=1}^N m_i r_{ia}^2. \text{ Στην περίπτωση του άξονα } z \text{ έχουμε: } I_z = 6m_C \alpha^2 + 6m_H \beta^2. \text{ Για τον άξονα } x \text{ έχουμε:}$$

$$I_x = 4m_C (\alpha \sin 60^\circ)^2 + 4m_H (\beta \sin 60^\circ)^2 = 3(m_C \alpha^2 + m_H \beta^2) \text{ Για τον άξονα } y \text{ έχουμε:}$$

$$I_y = 4m_C (\alpha \cos 60^\circ)^2 + 2m_C \alpha^2 + 4m_H (\beta \cos 60^\circ)^2 + 2m_H \beta^2 = 3(m_C \alpha^2 + m_H \beta^2)$$

Συνεπώς, $I_x = I_y = \frac{1}{2} I_z < I_z$ οπότε το βενζόλιο είναι πεπλατυσμένος στρόβος.

Οι αντίστοιχες φασματοσκοπικές σταθερές περιστροφής είναι:

$$A = B = 2C = \frac{h}{8\pi^2 c I_z} = \frac{h}{24\pi^2 c (m_C \alpha^2 + m_H \beta^2)}$$

Οι αριθμητικές τιμές είναι:

$$I_x = I_y = 3(1.007825 \text{ g mol}^{-1} \times 2.5^2 \text{ \AA}^2 + 12 \text{ g mol}^{-1} \times 1.399^2 \text{ \AA}^2) = 80.356 \text{ g \AA}^2 \text{ mol}^{-1} = 1.48379 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2$$

$$A = B = 2C = \frac{6.62607015 \text{ J s}}{8\pi^2 \times 2.99792458 \text{ m s}^{-1} \times 1.48379 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2} = 18.8657 \text{ m}^{-1} = 0.188657 \text{ cm}^{-1}$$

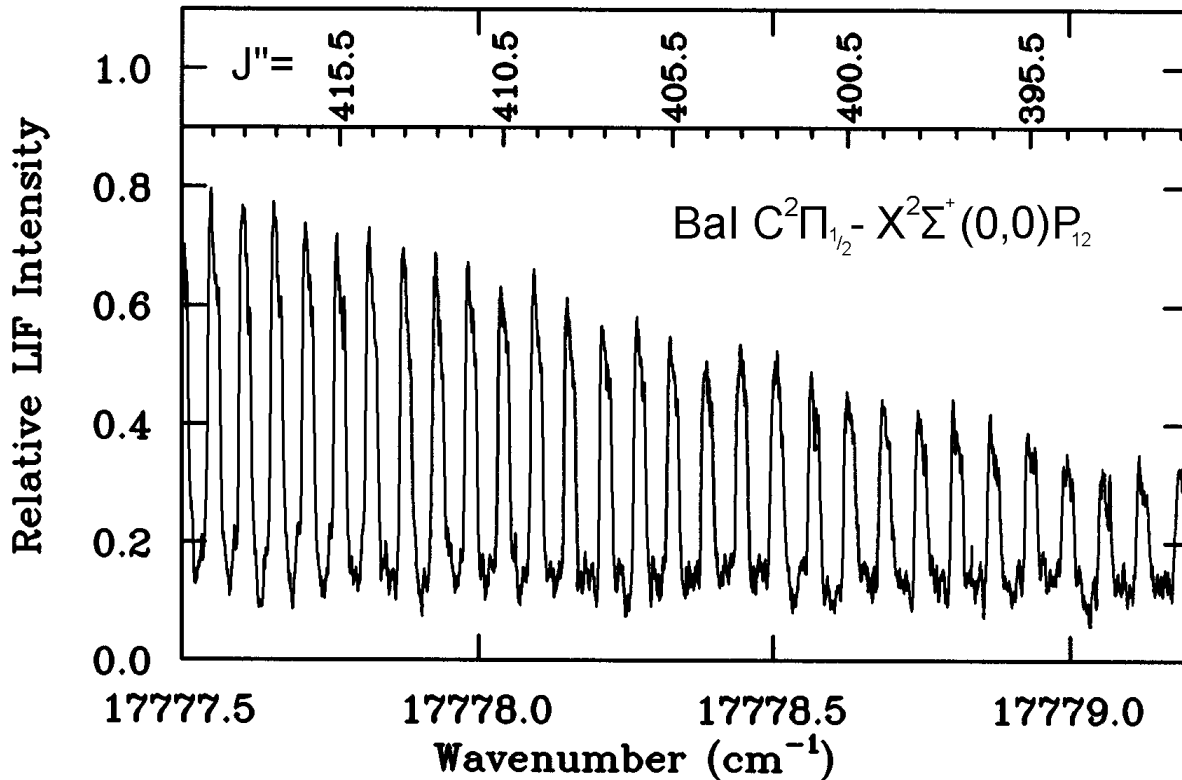
Οι δονήσεις: $3N-6 = 3 \times 12 - 6 = 30$

3. Αν η δονητική και περιστροφική ενέργεια ενός διατομικού μορίου περιγράφεται από την έκφραση

$$E(v, J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + B_e J(J+1) - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) J(J+1),$$

να δώσετε τον γενικό τύπο για τις υπέρτονες μεταπτώσεις του κλάδου P $E(0, J) \rightarrow E(2, J-1)$. Πόσο (περίπου) απέχουν μεταξύ τους οι διαδοχικές κορυφές του κλάδου;

4. Ο συντελεστής Dunham Y_{11} με ποιο σύμβολο είναι περισσότερο γνωστός;



5. Δίνεται ένα τμήμα του ηλεκτρονιακού φάσματος του BaI πολύ υψηλής αναλύσεως για τον κλάδο P της μεταπτώσεως που αναγράφεται. Να σχεδιάσετε ποιοτικά (δηλ. κατά προσέγγιση) το διάγραμμα Fortrat αυτού του κλάδου. Μπορείτε να εκτιμήσετε αν εμφανίζεται κεφαλή κλάδου και από ποια πλευρά; Γιατί οι τιμές του J'' δεν είναι ακέραιες;

Χρήσιμες σχέσεις:

$R = 8.31446262 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 1.01325 \text{ bar}$, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$, $1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$, $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$.

$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$, $R_\infty = 109737.31568508 \text{ cm}^{-1}$, $q_e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$, $m_e = 9.10938291 \times 10^{-31} \text{ kg}$, $N_A = 6.02214076 \times 10^{23}$, $k = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, $c = 299792458 \text{ m s}^{-1}$.

Ατομικές μάζες σε g/mol: ^1H : 1.007825, ^2H : 2.014102, ^4He : 4.002603, ^9Be : 9.0121822, ^{11}B : 11.0093055, ^{12}C : 12, ^{13}C : 13.0033548, ^{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 αναλυτικά οι πράξεις και οι τιμές όλων των μεγεθών να γράφονται με τις μονάδες τους σε όλα τα στάδια των πράξεων.