

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Μοριακή Φασματοσκοπία

Εξέταση: Περίοδος Ιανουαρίου 2024-25 (24/1/2025)

1. Να υπολογίσετε τον κυματαριθμό, το μήκος κύματος και τη συχνότητα στην οποία παρατηρείται η τρίτη γραμμή Balmer. Σε ποια περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εμφανίζεται αυτή η μετάπτωση;

Λύση:

Η 3^η γραμμή Balmer οφείλεται σε μετάπτωση του ατόμου του υδρογόνου από την πρώτη διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση ($n = 2$) στην στάθμη με $n = 5$. Η ενέργεια ενός υδρογονοειδούς ατόμου (ή ιόντος) δίνεται από την σχέση

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

Άρα η ενεργειακή διαφορά γίνεται $\Delta E = E_4 - E_2 = -Z^2 hc R_\infty \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{2^2}\right) \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1} \Rightarrow$

$$\tilde{\nu} = \frac{21}{100} \times 109737.31568508 \text{ cm}^{-1} \times \left(1 + \frac{9.10938291 \times 10^{-31} \text{ kg}}{1.007825 \text{ g mol}^{-1}}\right)^{-1} = 23032 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{23032 \text{ cm}^{-1}} = 434.2 \text{ nm}$$

$$\nu = \tilde{\nu} c = 23032 \text{ cm}^{-1} \times 299792458 \text{ m s}^{-1} = 6.9049 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

Η ακτινοβολία αυτή βρίσκεται στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

2. Το NaCl έχει μήκος δεσμού στην ισορροπία 2.3609 Å. Να υπολογίσετε την συχνότητα φωτονίου που θα προκαλέσει μετάπτωση από την κατάσταση $J'' = 3$ στην κατάσταση $J' = 4$ στην θεμελιώδη δονητική και ηλεκτρονιακή κατάσταση. Αν τα μόρια έχουν θερμοκρασία 600 °C, τι εύρος αναμένετε να έχει η αντίστοιχη κορυφή του φάσματος;

Λύση:

Οι στάθμες περιστροφικής ενέργειας δίνονται από τη σχέση $E_J = BJ(J+1)$, όπου $B = \frac{h}{8\pi^2 I}$ με $I = \mu r_e^2$ και

$$\mu = \frac{m_{Na} m_{Cl}}{m_{Na} + m_{Cl}} = \frac{1}{N_A} \frac{M_{Na} M_{Cl}}{M_{Na} + M_{Cl}} \text{ και οι περιστροφικές μεταπτώσεις με } \Delta J = 1 \text{ από τη σχέση}$$

$$\nu_J = \frac{\Delta E_J}{h} = \frac{E_{J+1} - E_J}{h} = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = 2B(J+1)$$

Κάνουμε αντικαταστάσεις:

$$\mu = \frac{1}{N_A} \frac{M_{Na} M_{Cl}}{M_{Na} + M_{Cl}} = \frac{1 \text{ mol}}{6.02214 \times 10^{23}} \frac{22.98977 \times 34.968853}{22.98977 + 34.968853} \text{ g mol}^{-1} = 13.8707 \text{ g}$$

$$I = \mu r_e^2 = 13.8707 \text{ g} \times (2.3609 \times 10^{-10})^2 = 1.2838 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I} = \frac{6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 1.2838 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2} = 6.5368 \text{ GHz}$$

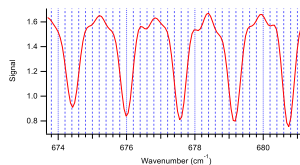
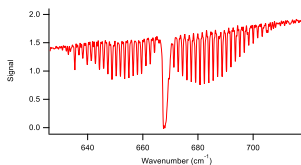
$$\nu_J = 2 \times 6.5368 \text{ GHz} \times (3+1) = 52.29 \text{ GHz} = 1.744 \text{ cm}^{-1}$$

Το εύρος μιας κορυφής λόγω φαινομένου Doppler δίνεται από τη σχέση: $\Delta \nu = \frac{\nu}{c} \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{m}}$, όπου

$$m = m_{Na} + m_{Cl} = \frac{M_{Na} + M_{Cl}}{N_A} = \frac{1 \text{ mol}}{6.02214 \times 10^{23}} \times (22.98977 + 34.968853) \text{ g mol}^{-1} = 9.62427 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\Delta \nu = \frac{52.29 \text{ GHz}}{299792458 \text{ m s}^{-1}} \sqrt{\frac{2 \times 1.38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times (600 + 273.15) \text{ K} \times \ln 2}{9.62427 \times 10^{-26} \text{ kg}}} = 72.7 \text{ kHz}$$

3. Στην θεμελιώδη δονητική κατάσταση το $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ μπορεί να βρίσκεται μόνο σε περιστροφικές καταστάσεις με άρτιο κβαντικό αριθμό, ενώ σε οποιαδήποτε πρώτη διεγερμένη δονητική κατάσταση μπορεί να έχει μόνο περιττές τιμές (λόγω πυρηνικού spin). Δίνεται το φάσμα της δονητικής ταινίας της κάμψεως και μικρό του απόσπασμα που λήφθηκε σε θερμοκρασία 304 K. α) Ποιο είναι το μήκος του κάθε δεσμού C=O; β) Ποια είναι η τιμή της φασματοσκοπικής σταθεράς δονήσεως της ταινίας αυτής;



Λύση:

Οι θέσεις των κορυφών δίνονται από τις σχέσεις $\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_0 + 2B(J+1)$ και $\tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_0 - 2BJ$, όπου το J παίρνει τιμές 0, 2, 4, 6 λόγω του περιορισμού του πυρηνικού spin. Άρα οι διαδοχικές τιμές J δίνουν διαδοχικές κορυφές που απέχουν $4B$. Μετρούμε το συνολικό αναλυτικό διάστημα που δείχνει 5 κορυφές, δηλ. 4 διαστήματα, από την θέση 674.43 cm^{-1} μέχρι την 680.76 cm^{-1} . Συνεπώς $4B = \frac{680.76 - 674.43}{4} \text{ cm}^{-1} = 1.5825 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow$

$$B = \frac{1.5825 \text{ cm}^{-1}}{4} = 0.3956 \text{ cm}^{-1}$$

$B = \frac{h}{8\pi^2 c I}$, με $I = \sum_{i=1}^3 m_i r_i^2 = m_C r_C^2 + m_{O_1} r_{O_1}^2 + m_{O_2} r_{O_2}^2$. Λόγω συμμετρίας του μορίου ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$), το κέντρο μάζας βρίσκεται στο άτομο του άνθρακα και οι αποστάσεις των ατόμων οξυγόνου από το κέντρο μάζας είναι ίσες μεταξύ τους και με το μήκος δεσμού άνθρακα – οξυγόνου. Συνεπώς: $I = 2m_O r_{CO}^2$. Συνολικά:

$$r_{CO} = \sqrt{\frac{I}{2m_O}} = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c B}} = \sqrt{\frac{h}{16\pi^2 c B m_O}} \Rightarrow$$

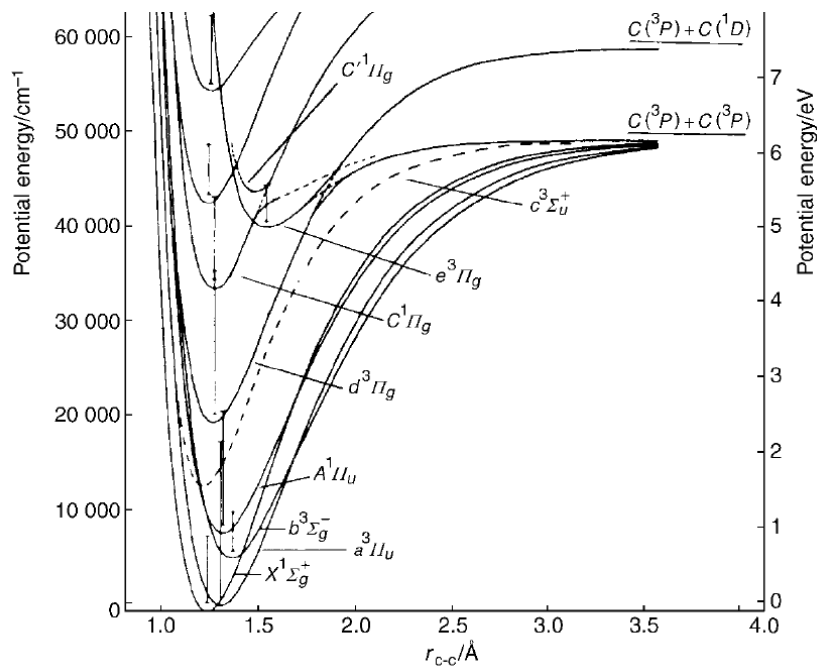
$$r_{CO} = \sqrt{\frac{6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{16\pi^2 \times 299792458 \text{ m s}^{-1} \times 0.3956 \text{ cm}^{-1} \times 15.9949 \text{ g mol}^{-1}}} = 1.15 \text{ \AA}$$

Η αρχή της ταινίας φαίνεται πολύ εύκολα στον κλάδο Q, την μεγάλη κορυφή στη μέση του φάσματος. Η θέση της είναι περίπου 667 cm^{-1} .

4. Στο ακόλουθο διάγραμμα απεικονίζονται καμπύλες δυναμικής ενέργειας ηλεκτρονικών καταστάσεων του διατομικού μορίου C_2 με τους φασματοσκοπικούς τους όρους. Ποιες μεταπτώσεις από την κατάσταση $a^3\Pi_u$ παρατηρούνται στο υπέρυθρο και ποιες ορατό φάσμα; [από Ballik & Ramsay, *Astrophys. J.* **137**, 84 (1963)]

Λύση:

Το άνω όριο του ορατού μέρους του φάσματος αντιστοιχεί σε μήκος κύματος περίπου 400 nm , δηλ. $\tilde{\nu} = \lambda^{-1} = (400 \text{ nm})^{-1} = 25000 \text{ cm}^{-1}$. Συνεπώς, αναζητούμε καταστάσεις από τις οποίες μπορούν να γίνουν μεταπτώσεις προς την $a^3\Pi_u$ και δεν απέχουν από αυτή περισσότερο από 25000 cm^{-1} . Αυτές είναι οι b, c και d. Το κάτω όριο του ορατού μέρους του φάσματος είναι περίπου 750 nm , δηλ. $\tilde{\nu} = \lambda^{-1} = (750 \text{ nm})^{-1} = 13333 \text{ cm}^{-1}$. Οι καταστάσεις b και c απέχουν λιγότερο από 13333 cm^{-1} από την κατάσταση a, επομένως η μετάπτωση a-b παρατηρούνται στο υπέρυθρο και η a-d στο ορατό. Η a-c εμπίπτει στο διάστημα, αλλά είναι απαγορευμένη.



7/2/2025