

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Μοριακή Φασματοσκοπία

Εξέταση: Περίοδος Φεβρουαρίου 2025-26 (4/2/2026)

1. Να υπολογίσετε τον κυματαριθμό, τη συχνότητα, το μήκος κύματος και την ενέργεια φωτονίου σε eV στην οποία παρατηρείται η δεύτερη γραμμή τύπου Paschen του υδρογονοειδούς ιόντος του $^{14}\text{N}^{+6}$. Σε ποια περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εμφανίζεται αυτή η μετάπτωση;

Λύση:

Το άζωτο έχει ατομικό αριθμό $Z = 7$, άρα το ιόν $^{14}\text{N}^{+6}$ έχει μόνο ένα ηλεκτρόνιο, δηλ. είναι υδρογονοειδές ιόν. Η ενέργεια ενός υδρογονοειδούς ατόμου δίνεται από την σχέση

$$E_n = -\frac{Z^2 R_\infty hc}{n^2} \left(1 + \frac{m_e}{m_{\text{nu}}}\right)^{-1} \text{ εφόσον η σταθερά Rydberg είναι σε αντίστροφο μήκος κύματος.}$$

Η σειρά γραμμών Paschen του υδρογόνου προκύπτει από μεταπτώσεις του ηλεκτρονίου του μεταξύ καταστάσεων με $n'' = 3$ και $n' > 3$. Η δεύτερη γραμμή Paschen έχει $n' = 3+2 = 5$. Επομένως,

$$\tilde{\nu} = \frac{E_{n'} - E_{n''}}{hc} = -\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2}\right) Z^2 R_\infty \left(1 + \frac{m_e}{m_{\text{nu}}}\right)^{-1}$$

Η μάζα του πυρήνα είναι (περίπου) η μάζα του ισότοπου 14.003074 g/mol μειωμένη κατά την μάζα των 7 ηλεκτρονίων.

$$m_{\text{nu}} = \frac{14.003074 \text{ g}}{6.02214076 \times 10^{23}} - 7 \times 9.10938291 \times 10^{-31} \text{ kg} = (2.325265 \times 10^{-26} - 6.376568 \times 10^{-30}) \text{ kg} = 2.324627 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= -\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{3^2}\right) \times 7^2 \times 109737.31568508 \text{ cm}^{-1} \times \left(1 + \frac{9.10938291 \times 10^{-31} \text{ kg}}{2.324627 \times 10^{-26} \text{ kg}}\right)^{-1} = \\ &= \frac{25 - 9}{25 \times 9} \times 49 \times 109737.31568508 \text{ cm}^{-1} \times (1 + 3.91864 \times 10^{-5})^{-1} = \\ &= \frac{16}{225} \times 49 \times 109737.31568508 \text{ cm}^{-1} \times 0.99996082 = 382358.597 \text{ cm}^{-1} \\ \nu &= \tilde{\nu} c = 382358.597 \text{ cm}^{-1} \times 299792458 \text{ m s}^{-1} = 11.462822 \text{ PHz} \end{aligned}$$

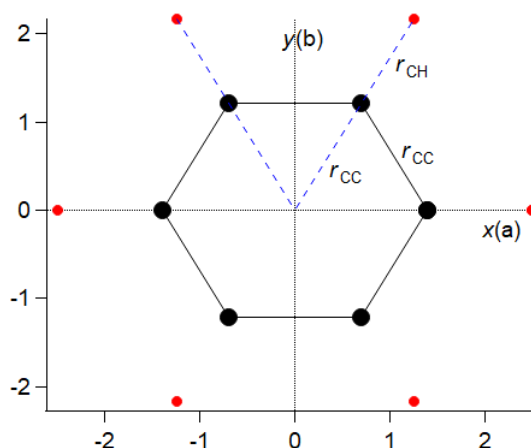
$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{38235859.7 \text{ m}^{-1}} = 26.15346 \text{ nm}$$

$$E = h\nu = \frac{h\nu q_e}{q_e} = \frac{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 1.1462822 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}}{1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}} q_e = 47.406 \text{ eV}$$

Η μετάπτωση παρατηρείται στο βαθύ υπεριώδες τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

2. Για το βενζόλιο δίνονται τα μήκη δεσμών C-C $1.399 \text{ \AA}$ και C-H $1.101 \text{ \AA}$. Να υπολογίσετε τις φασματοσκοπικές σταθερές περιστροφής του μορίου.

Λύση:



Οι κύριοι άξονες περιστροφής του μορίου είναι προφανείς από την συμμετρία του μορίου. Ο υψηλότερης συμμετρίας άξονας (z) είναι κάθετος στο επίπεδο του μορίου και περνά από το κέντρο του. Οι άλλοι (x,y) βρίσκονται στο επίπεδο του μορίου και είναι κάθετοι μεταξύ τους. Η επιλογή τους δεν έχει σημασία διότι είναι ισοδύναμοι, δηλ. έχουν ροπές αδράνειας ίσες. Σε κάθε επίπεδο μόριο η ροπή αδράνειας $I_z = I_x + I_y$ κι αφού

είναι ίσες οι δύο και μικρότερες από το άθροισμά τους, ισχύει ότι $I_z = I_c = I_x + I_y = I_a + I_b = I_b / 2$. Η I_c υπολογίζεται πιο εύκολα χωρίς χρήση προβολών με ημίτονα και συνημίτονα.

$$I_c = \sum_{i=1}^{12} m_i r_i^2 = 6m_C r_{CC}^2 + 6m_H (r_{CC} + r_{CH})^2$$

$$= 6 \times 12.00 \times 1.399^2 + 6 \times 1.007825 \times (1.399 + 1.101) \text{ g mol}^{-1} \text{ \AA}^2$$

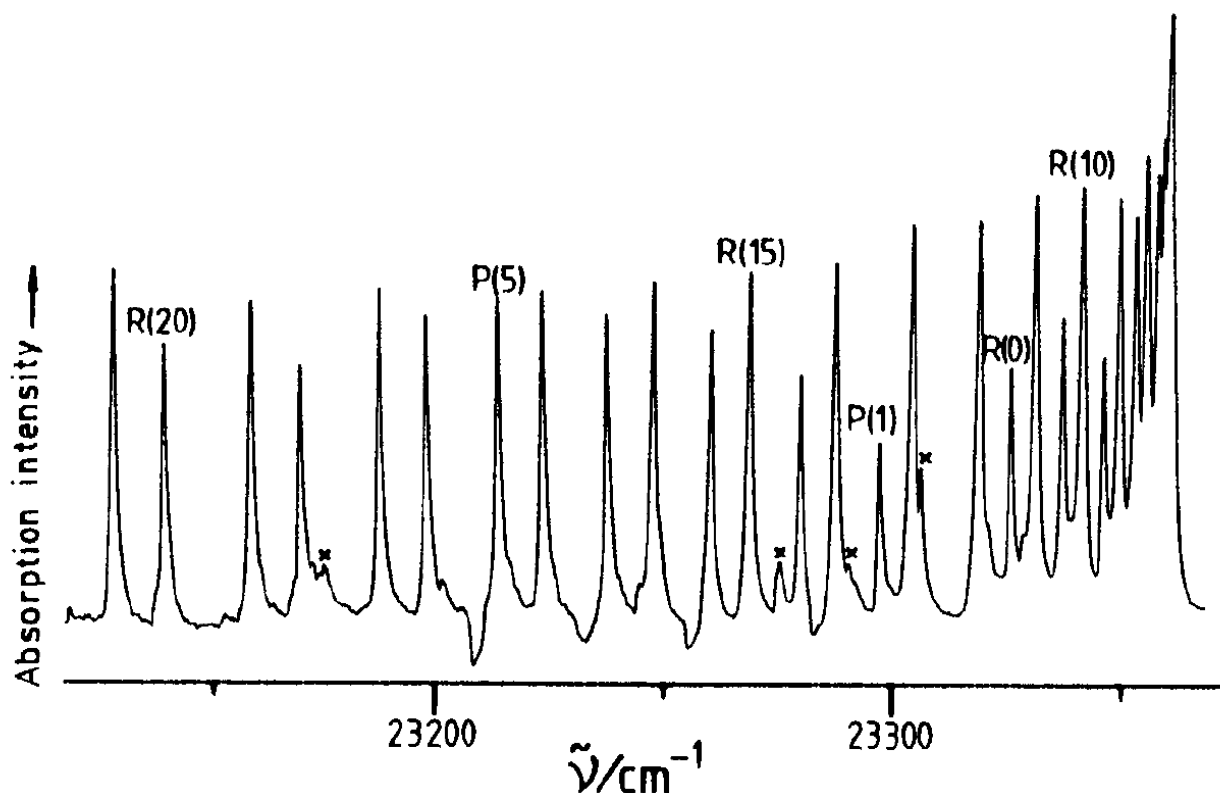
$$= 178.712 \text{ g mol}^{-1} \text{ \AA}^2 = \frac{0.178712 \text{ kg } (10^{-10} \text{ m})^2}{6.02214076 \times 10^{23}} = 2.96758 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2$$

$$I_a = I_b = \frac{I_c}{2} = \frac{2.96758 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2}{2} = 1.48379 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2$$

Οι φασματοσκοπικές σταθερές περιστροφής δίνονται από τη σχέση

$$A = B = \frac{h}{8\pi^2 c I_b} = \frac{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \times 299792458 \text{ m s}^{-1} \times 1.48379 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2} = 18.8657 \text{ m}^{-1} = 0.188657 \text{ cm}^{-1} \text{ και}$$

$$C = \frac{h}{8\pi^2 c I_c} = \frac{h}{8\pi^2 c 2I_b} = \frac{B}{2} = \frac{0.188657 \text{ cm}^{-1}}{2} = 0.0943284 \text{ cm}^{-1}$$



3.

Σε αυτό το φάσμα απορρόφησης φαίνεται η μετάπτωση του $\text{CuH } A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ με περιστροφική ανάλυση, χωρίς να προσδιορίζονται οι τιμές v' και v'' . (Οι κορυφές με x δεν οφείλονται στο CuH .) Προσδιορίστε τον κυματαριθμό της αρχής των κλάδων και της κορυφής με χαρακτηρισμό R(18). Σχεδιάστε πρόχειρο διάγραμμα Fortrat για την μετάπτωση αυτή. Δώστε ένα όνομα στην υψηλή κορυφή στα 23370 cm^{-1} . Δώστε από μία μαθηματική έκφραση για κάθε κλάδο και προσεγγιστικές τιμές για τις φασματοσκοπικές σταθερές που περιέχουν. Εκτιμήστε το μήκος δεσμού του μορίου.

Λύση:

Οι εικονιζόμενες κορυφές έχουν την ίδια μεταβολή κβαντικών αριθμών ηλεκτρονίων και δονήσεων, αλλά διαφέρουν στον χαρακτηρισμό των περιστροφικών καταστάσεων στην επάνω και την κάτω κατάσταση. Έχουμε μέλη των κλάδων P και R με $\Delta J = -1$ και $+1$ αντίστοιχα. Σε κάθε κορυφή σημειώνεται σε παρένθεση το J'' , δηλ. της κάτω κατάστασης ο κβαντικός αριθμός περιστροφής. Η ενέργεια κάθε εμπλεκόμενης καταστάσεως μπορεί να γραφτεί ως άθροισμα ηλεκτρονιακής, δονητικής και περιστροφικής ενέργειας.

$E = T + G + F$. Δεν γνωρίζουμε τις τιμές των δύο, αλλά η περιστροφική ενέργεια μπορεί σε πρώτη προσέγγιση να γραφτεί ως: $F = BJ(J+1)$. Οι θέσεις των κορυφών περιγράφονται από την έκφραση

$$\tilde{\nu} = E' - E'' = T' - T + G' - G'' + B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1)$$

Για τον κλάδο R γίνεται:

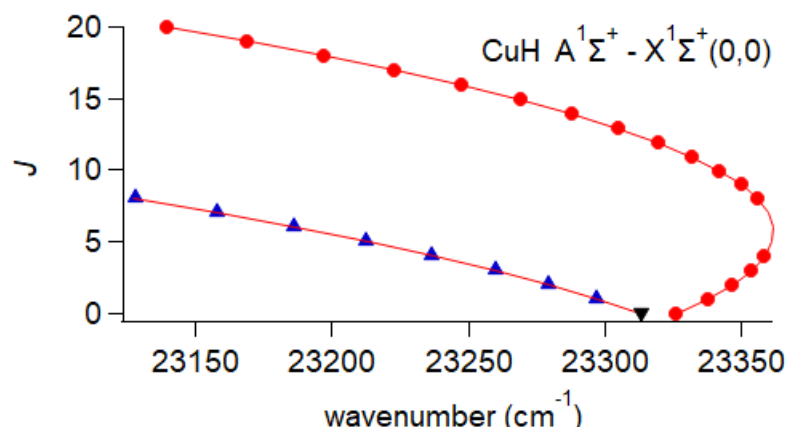
$$\tilde{\nu}_R(J) = \Delta T + \Delta G + B'(J+1)(J+2) - B''J(J+1) = \tilde{\nu}_0 + (J+1)[J(B' - B'') + 2B']$$

ενώ για τον κλάδο P γίνεται:

$$\tilde{\nu}_P(J) = \Delta T + \Delta G + B'(J-1)J - B''J(J+1) = \tilde{\nu}_0 + J[J(B' - B'') - B' - B'']$$

Η αρχή των κλάδων είναι το $\tilde{\nu}_0$. Αυτό κατά προσέγγιση είναι ανάμεσα στις κορυφές P(1) και R(1), δηλ. περίπου 23310 cm^{-1} . Η κορυφή R(18) βρίσκεται στα 23197 cm^{-1} .

Η μεγάλη κορυφή στην δεξιά άκρη του φάσματος είναι κεφαλή του κλάδου R που οφείλεται σε επικαλύψεις κορυφών.



J	R(J)	P(J)
0	23325.0	
1	23337.6	23297.1
2	23346.6	23279.7
3	23353.5	23259.0
4	23358.5	23236.6
5		23212.6
6		23186.5
7		23158.3
8	23356.2	23127.9
9	23350.0	
10	23342.1	
11	23331.9	
12	23319.3	
13	23304.7	
14	23287.6	
15	23268.8	
16	23247.0	
17	23222.4	
18	23196.6	
19	23168.9	
20	23139.1	

Με συστηματική επεξεργασία (με την μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων) μπορούν να προσδιοριστούν οι φασματοσκοπικές σταθερές $\tilde{\nu}_0$, B' και B'' . Παρόλα αυτά, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε 3 κορυφές του φάσματος και τις αντίστοιχες εκφράσεις και να επιλύσουμε το σύστημα των 3 εξισώσεων με 3 αγνώστους. Π.χ. χρησιμοποιώντας τις P(1), P(2) και R(0) έχουμε:

$$\left. \begin{aligned} \tilde{\nu}_P(1) &= \tilde{\nu}_0 - 2B'' = 23297 \text{ cm}^{-1} \\ \tilde{\nu}_P(2) &= \tilde{\nu}_0 + 2B' - 6B'' = 23280 \text{ cm}^{-1} \\ \tilde{\nu}_R(0) &= \tilde{\nu}_0 + 2B' = 23326 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \right\}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_R(0) - \tilde{\nu}_P(1) &= 23326 \text{ cm}^{-1} - 23297 \text{ cm}^{-1} = 29 \text{ cm}^{-1} = 2(B' + B'') \\ \tilde{\nu}_R(0) - \tilde{\nu}_P(2) &= 23326 \text{ cm}^{-1} - 23280 \text{ cm}^{-1} = 46 \text{ cm}^{-1} = 6B'' \end{aligned}$$

$$\Rightarrow B'' = 7.7 \text{ cm}^{-1}, B' = 6.8 \text{ cm}^{-1}, \tilde{\nu}_0 = 23312 \text{ cm}^{-1}$$

Από τις τιμές των B υπολογίζουμε το μήκος δεσμού στις δύο ηλεκτρονιακές καταστάσεις στις δονητικές καταστάσεις που εμπλέκονται στην μετάπτωση (μάλλον $\nu'' = \nu' = 0$).

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R^2} \Rightarrow R = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c \mu B}}$$

$$\mu = \frac{m_{\text{Cu}} m_{\text{H}}}{m_{\text{Cu}} + m_{\text{H}}} = \frac{62.929601 \times 1.007825}{62.929601 + 1.007825} \text{ g mol}^{-1} = 0.991944 \text{ g mol}^{-1} = 1.64716 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$R'' = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c \mu B''}} = \sqrt{\frac{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \times 299792458 \text{ m s}^{-1} \times 1.64716 \text{ kg} \times 7.7 \text{ cm}^{-1}}} = 1.49 \text{ Å}$$

$$R' = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c \mu B'}} = \sqrt{\frac{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \times 299792458 \text{ m s}^{-1} \times 1.64716 \times 10^{-27} \text{ kg} \times 6.8 \text{ cm}^{-1}}} = 1.58 \text{ Å}$$

Η ενιαία επεξεργασία όλων των ευδιάκριτων δεδομένων (26 κορυφές) με την μέγιστη διακριτική ικανότητα του διαγράμματος δίνει τα εξής αποτελέσματα:

$$B = 7.831 \text{ cm}^{-1}, B' = 6.743 \text{ cm}^{-1}, \tilde{\nu}_0 = 23313.10 \text{ cm}^{-1}, R'' = 1.473 \text{ Å}, R' = 1.588 \text{ Å}$$

Χρήσιμες σχέσεις:

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

$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, R_{\infty} = 109737.31568508 \text{ cm}^{-1}, q_e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}, m_e = 9.10938291 \times 10^{-31} \text{ kg},$$

$$N_A = 6.02214076 \times 10^{23}, k = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, c = 299792458 \text{ m s}^{-1}.$$

$$\text{Ατομικές μάζες σε g/mol: } ^1\text{H: } 1.007825, ^2\text{H: } 2.014102, ^4\text{He: } 4.002603, ^{11}\text{B: } 11.0093055, ^{12}\text{C: } 12,$$

$$^{13}\text{C: } 13.0033548, ^{14}\text{N: } 14.003074, ^{16}\text{O: } 15.9949, ^{23}\text{Na: } 22.98977, ^{63}\text{Cu: } 62.929601, ^{127}\text{I: } 126.904468,$$

$$^{138}\text{Ba: } 137.905242, ^{197}\text{Au: } 196.96655$$

10/2/2026