ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι (ΧΗΜ-048)

ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Ομάδα ασκήσεων 4

Περιστροφική φασματοσκοπία[1]

1. Η ροπή αδράνειας ορίζεται από τη σχέση : $I = \sum_i m_i r_i^2$

   Να αποδείξετε οτι για διατομικό μόριο A-B το οποίο περιστρέφεται γύρω από άξονα διερχόμενο από το κέντρο μάζας του ισχύει : $I = \mu r_{AB}^2$

2. Να προσδιορίσετε πού ευρίσκεται το κέντρο μάζας των $^{1}H^{35}Cl$, $^{2}H^{35}Cl$ αν το μήκος δεσμού και στα δύο μόρια είναι r = 1,275 Å.
3. Να υπολογισθεί η τιμή της ανηγμένης μάζας για τα μόρια: $^{1}H^{35}Cl$, $^{2}H^{35}Cl$, $^{133}Cs^{35}Cl$, $^{79}Br^{81}Br$.
4. Αν το μήκος δεσμού του μορίου $^{79}Br^{81}Br$ είναι 2,28 Å, να υπολογισθεί η ροπή αδράνειας, I, και η σταθερά περιστροφής B (cm^{-1}).
5. Για την περίπτωση, που η περιστροφή διατομικού μορίου στο χώρο (3-D) χαρακτηρίζεται από κβαντικό αριθμό στροφορμής J=5, να προσδιορίσετε: α) το μέτρο της στροφορμής και β) τις γωνίες των κώνων περιστροφής του διανύσματος της στροφορμής γύρω από τον άξονα κβάντωσης (z).
6. Να δείξετε οτι ισχύει ο κανόνας επιλογής ΔJ = 1 και όχι ΔJ = 2, για τις μεταβάσεις μεταξύ των περιστροφικών επιπέδων J = 1, J = 2 και J = 3. Να χρησιμοποιήσετε τις κυματοσυναρτήσεις $Y_{1,0}$, $Y_{2,0}$ και $Y_{3,0}$ και να θεωρήσετε οτι το ΗΠ του φωτός ταλαντώνεται στον άξονα z. (σύμφωνα με ER Ex.P. 19.5)
7. Ποια από τα ακόλουθα μόρια είναι δυνατόν να εμφανίζουν περιστροφικό φάσμα απορρόφησης;
   H_2, N_2, CO_2, NO, OCS, H_2O, N_2O,$CH_2{=}CH_2$, CH_4, C_6H_6
8. Να προσδιορίσετε τις τιμές ενέργειας και τον εκφυλισμό των 5 χαμηλότερων περιστροφικών ενεργειακών επιπέδων του $^{12}C^{16}O$ (μήκος δεσμού : 1,1282 Å)
   α) όταν το μόριο περιστρέφεται ελεύθερα στο χώρο (3-D) και
   β) όταν, εξαιτίας προσρόφησης σε επιφάνεια εξαναγκάζεται σε περιστροφή σε επίπεδο (2-D).
   γ) Στη συνέχεια, να παραστήσετε γραφικά τους σχετικούς πληθυσμούς στα ενεργειακά επίπεδα για θερμοκρασία θ = -120 °C (k_B=0,69500 cm^{-1}/K). Το διάγραμμα, που θα δώσετε θα πρέπει να δείχνει την τιμή N_J/N για τις διάφορες τιμές του J. (N = ολική συγκέντρωση - αριθμητική πυκνότητα του CO)[2].
9. Αν το μήκος δεσμού του μορίου $^{12}C^{16}O$ είναι 1,1282 Å, να υπολογισθεί το μήκος κύματος που αντιστοιχεί στις 4 πρώτες κορυφές στο φάσμα μικροκυμάτων. Πόσο διαφέρουν οι αντίστοιχες τιμές στην περίπτωση του $^{13}C^{16}O$ (θεωρούμε το μόριο ως μη ελαστικό στροφέα);

[1] Οι Ασκήσεις 1-4 εστιάζονται σε απλούς υπολογισμούς φυσικών ποσοτήτων που συναντώνται στην περιγραφή της περιστροφικής κίνησης μορίων. Στη συνέχεια οι Ασκήσεις 5, 6 θυμίζουν ότι η κβαντομηχανική διαχείριση της περιστροφικής κίνησης στα μόρια είναι όμοια με την αντίστοιχη στα άτομα που έχει συζητηθεί στο πλαίσιο της μελέτης των κυματοσυναρτήσεων του ατόμου του Η και των καταστάσεων των πολύ-ηλεκτρονιακών ατόμων. Οι ασκήσεις, 7-17 μας εισάγουν σε υπολογισμούς μοριακών παραμέτρων που απορρέουν από την ανάλυση της περιστροφικής κίνησης μορίων δίδοντας έμφαση στην ανάλυση απλών περιστροφικών φασμάτων αλλά και την πρόβλεψη της μορφής αυτών (συχνότητα που εμφανίζονται οι κορυφές, εκτίμηση ισχύος κορυφών).

[2] Εδώ συμφέρει να γίνει αρχικώς ο υπολογισμός των λόγων N_J/N_0, οπότε θα προκύψουν διαγράμματα όπως αυτά που δίδονται στην άσκηση 15. Στη συνέχεια με λογική σκέψη υπολογίζονται με πολύ καλή προσέγγιση οι τιμές για τους λόγους N_J/N.

10. α) Από το περιστροφικό φάσμα απορρόφησης του CO που παρουσιάζεται στις διαφάνειες του μαθήματος να εξαγάγετε την τιμή της σταθεράς περιστροφής B (cm^{-1}) και της θερμοκρασίας.

    β) Να προσδιορίσετε, με την ακρίβεια που επιτρέπει το φάσμα, το εύρος της γραμμής σε cm^{-1}. Στη συνέχεια να υπολογίσετε το αναμενόμενο εύρος εξαιτίας φυσικής διαπλάτυνσης (τ = 1 s), εξαιτίας διαπλάτυνσης Doppler (για τη θερμοκρασία που υπολογίσατε στο ερώτημα (α) και για T = 1000 K) καθώς και εξαιτίας κρούσεων αν η πίεση είναι 0.1 και 1 atm σε T =298 K.

11. Τρείς διαδοχικές γραμμές στο φάσμα μικροκυμάτων του $H^{79}Br$ εμφανίζονται σε συχνότητα : 84.544, 101.355 και 118.12 cm^{-1}.

    α) Να προσδιορίσετε τα επίπεδα J'←J" μεταξύ των οποίων πραγματοποιούνται οι μεταβάσεις.

    β) Να προσδιορίσετε τις σταθερές B και D_J.και μέσω αυτών να εξαγάγετε την τιμή του μήκους δεσμού και της θεμελιώδους συχνότητας ταλάντωσης. Πώς συγκρίνονται οι τιμές αυτές με τις πραγματικές που παρατίθενται στον πίνακα;

TABLE 19.3 VALUES OF MOLECULAR CONSTANTS FOR SELECTED DIATOMIC MOLECULES

	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ν (s^{-1})	x_e (pm)	k ($N\,m^{-1}$)	B (cm^{-1})	D_0 ($kJ\,mol^{-1}$)	D_0 ($J\,molecule^{-1}$)
H_2	4401	1.32×10^{14}	74.14	575	60.853	436	7.24×10^{-19}
D_2	3115	9.33×10^{13}	74.15	577	30.444	443	7.36×10^{-19}
$^1H^{81}Br$	2649	7.94×10^{13}	141.4	412	8.4649	366	6.08×10^{-19}
$^1H^{35}Cl$	2991	8.97×10^{13}	127.5	516	10.5934	432	7.17×10^{-19}
$^1H^{19}F$	4138	1.24×10^{14}	91.68	966	20.9557	570	9.46×10^{-19}
$^1H^{127}I$	2309	6.92×10^{13}	160.92	314	6.4264	298	4.95×10^{-19}
$^{35}Cl_2$	559.7	1.68×10^{13}	198.8	323	0.2440	243	4.03×10^{-19}
$^{79}Br_2$	325.3	9.75×10^{12}	228.1	246	0.082107	194	3.22×10^{-19}
$^{19}F_2$	916.6	2.75×10^{13}	141.2	470	0.89019	159	2.64×10^{-19}
$^{127}I_2$	214.5	6.43×10^{12}	266.6	172	0.03737	152	2.52×10^{-19}
$^{14}N_2$	2359	7.07×10^{13}	109.8	2295	1.99824	945	1.57×10^{-18}
$^{16}O_2$	1580.	4.74×10^{13}	120.8	1177	1.44563	498	8.27×10^{-19}
$^{12}C^{16}O$	2170.	2.56×10^{13}	112.8	1902	1.9313	1076	1.79×10^{-18}

Source: Lide, D. R., Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd Edition. CRC Press, Boca Raton, FL, 2003.

© 2010 Pearson Education, Inc.

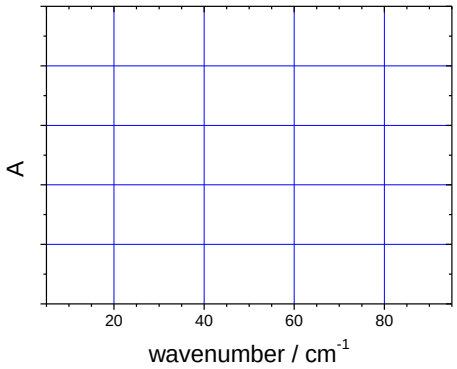
12. Στο φάσμα μικροκυμάτων του $^1H^{35}Cl$ παρατηρήθηκαν οι ακόλουθες γραμμές απορρόφησης : 83,32 - 104,13 - 124,73 - 145,37 - 165,89 - 186,23 - 206,60 - 226,86 cm^{-1}.

    α) Να καταρτίσετε κατάλληλο διάγραμμα[3] από το οποίο θα προσδιορίσετε την τιμή της σταθεράς περιστροφής B, και

    β) στη συνέχεια με βάση την τιμή του B να προσδιορίσετε τη ροπή αδράνειας και το μήκος του δεσμού του HCl.

    γ) Κατά πόσο μετατοπίζονται οι παραπάνω φασματικές γραμμές στην περίπτωση του $^2H^{35}Cl$. Να δείξετε την απάντησή σας σε πίνακα.

    δ) Να σημειώσετε τις γραμμές απορρόφησης για τα $^1H^{35}Cl$ και $^2H^{35}Cl$ στη φασματική περιοχή του εικονιζόμενου διαγράμματος.



[3] Στις ασκήσεις 12(α), 13(β) και 17 χρειάζεται να καταρτίσετε απλά διαγράμματα πειραματικών δεδομένων ή δεδομένων υπολογισμών αντίστοιχα αυτών που ήδη έχετε δουλέψει στο Εργ. ΦΧ-Ι.

13. Στο ακόλουθο σχήμα εικονίζεται περιστροφικό φάσμα εκπομπής, που έχει καταγραφεί από αέριο $H^{19}F$ παραγόμενο σε κοιλότητα χημικού λέιζερ, σε "υψηλή" περιστροφική θερμοκρασία. Εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας καθίσταται δυνατή η παρατήρηση γραμμών που αντιστοιχούν σε καθαρές περιστροφικές μεταβάσεις του δονητικώς διεγερμένου HF (υ=1, J:13-21), επιπλέον αυτών που αντιστοιχούν στο HF στη θεμελιώδη δονητική στάθμη (υ=0, J:12-25).

    Να προσδιορίσετε τις σταθερές περιστροφής (B, D_J), μήκος δεσμού και θερμοκρασία του HF από τα δεδομένα που αντιστοιχούν στη θεμελιώδη δονητική στάθμη του HF (υ=0, J:12-25).

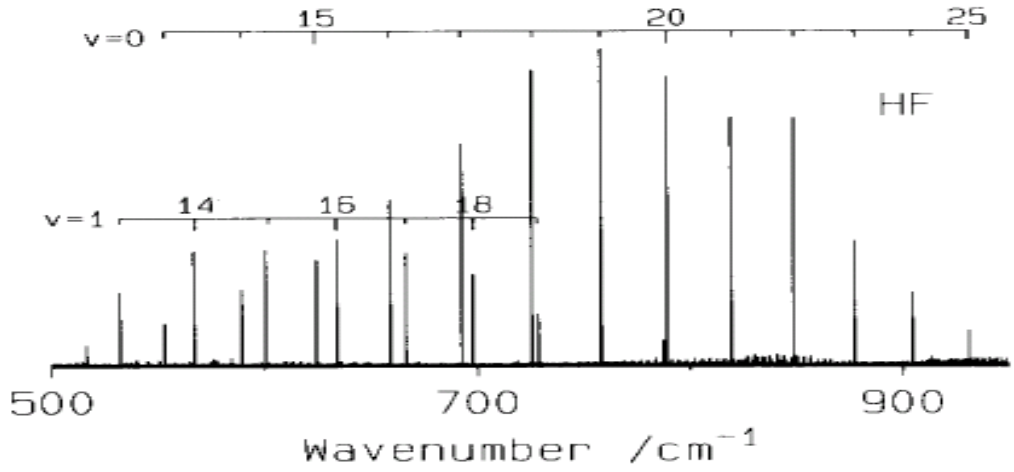
    Ειδικότερα :

    α) Να αναλύσετε το φάσμα καταγράφοντας σε πίνακα τις τιμές κυματάριθμου για κάθε μετάβαση (υ=0, J:12-25), υποδεικνύοντας και τα αντίστοιχα περιστροφικά επίπεδα.

    β) Να προσδιορίσετε τη (μέση) τιμή της σταθεράς B(υ=0) θεωρώντας οτι το HF συμπεριφέρεται ως μη ελαστικός στροφέας και απ' αυτήν να προσδιορίσετε το μήκος δεσμού του HF (Υπόδειξη: να κάνετε χρήση κατάλληλου διαγράμματος για τον προσδιορισμό του B).

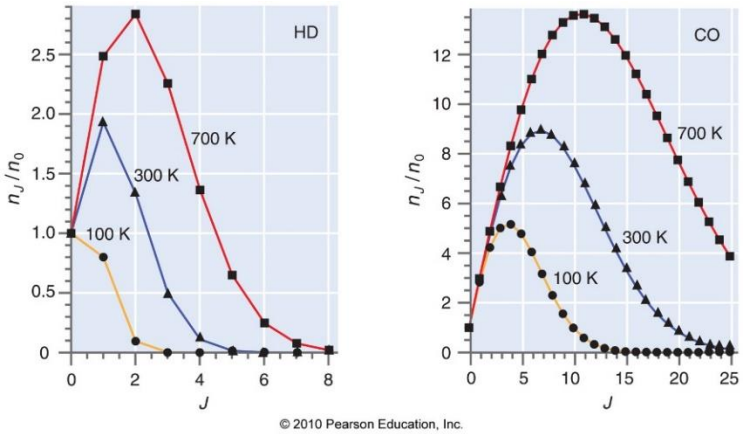
    γ) Να σχολιάσετε τη μορφή του φάσματος και να προσδιορίσετε τη θερμοκρασία του αερίου.

    δ) Στη συνέχεια να θεωρήσετε οτι υπάρχει φυγόκεντρη παραμόρφωση και να επαναλάβετε τους υπολογισμούς.



14. Να προσομοιώσετε το φάσμα μικροκυμάτων[4] του $H^{127}I$ (μη ελαστικός στροφέας) ως αλληλουχία φασματικών γραμμών σε θερμοκρασία 200 K και 500K (origin) στη φασματική περιοχή 0-60 cm^{-1}. Να λάβετε υπόψη σας την εξάρτηση των πληθυσμών από τη θερμοκρασία και τη διπολική ροπή.

15. Να επιβεβαιώσετε οτι η μορφή των παρακάτω διαγραμμάτων υπακούει την πληθυσμιακή κατανομή Boltzmann για τα HD και CO.



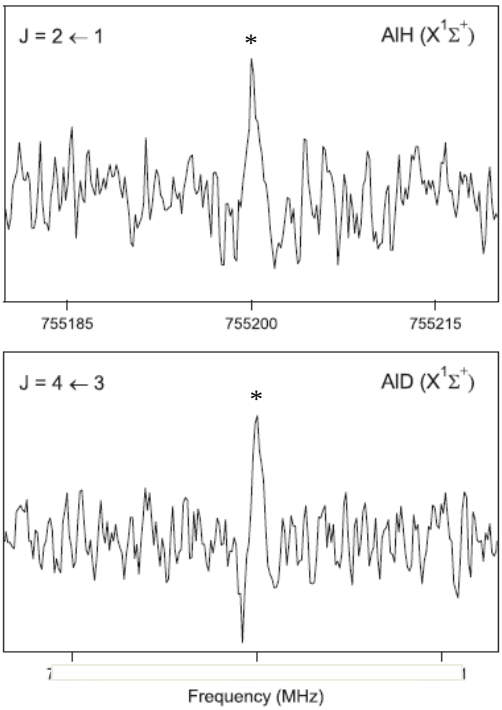
[4] Να κάνετε χρήση της σχέσης που δίνεται στις διαφάνειες του μαθήματος.

16. Στα εικονιζόμενα φάσματα απορρόφησης μικροκυμάτων για τα διατομικά μόρια AlH και AlD υποδεικνύονται (με αστερίσκο) οι κορυφές που αντιστοιχούν στις περιστροφικές μεταβάσεις J : 1→2 και J : 3→4.

α) Με βάση το φάσμα του AlH να προσδιορίσετε τη σταθερά περιστροφής B σε μονάδες MHz και cm^{-1} και το μήκος δεσμού, r, σε Angstrom. Να θεωρήσετε το διατομικό ως μη ελαστικό στροφέα.

β) Θεωρώντας ότι το μήκος δεσμού δεν μεταβάλλεται κατά την ισοτοπική αντικατάσταση, να υπολογίσετε τη συχνότητα (σε μονάδες MHz) στην οποία παρατηρείται η μετάβαση J: 3→4, στο AlD.

γ) Αν η συχνότητα στην οποία παρατηρείται η μετάβαση J: 0→1, στο AlH, είναι ν = 377740 MHz, θεωρώντας πλέον το μόριο ως ελαστικό στροφέα, να προσδιορίσετε την τιμή της σταθεράς φυγόκεντρης παραμόρφωσης, D_J, του AlH και την ακριβή τιμή της σταθεράς B_e (χρησιμοποιώντας και τα δεδομένα από το φάσμα για τη μετάβαση J: 1→2).



17. Με βάση τις τιμές των σταθερών B και D_J του $H^{19}F$ (βλ. διαφάνειες μαθήματος) να παραστήσετε γραφικά την τιμή της συχνότητας μετάβασης ως συνάρτηση του κβαντικού αριθμού J γιά J=0 – 100. Τι παρατηρείτε; Να σχολιάσετε (Υπόδειξη : Να εξετάσετε την τιμή της ταλαντωτικής συχνότητας του HF).

18. ΑτΦΧ : Ασκήσεις Α11Β.5 - Α11Β.10,
ΑτΦΧ-2014 : Ασκήσεις 12.5 -12.8, 12.12, 12.13

19. ΑτΦΧ : Π11Β.4 - Π11Β.6, Π11Β.8
ΑτΦΧ-2014 : Προβλήματα 12.2, 12.6 ΑτΦΧ2 : Προβλήματα 18.4, 18.10.

==========

Ομάδα ασκήσεων 4, Άσκηση 11

(Η επίλυση της άσκησης έχει γίνει από συνάδελφό σας κατά το ακαδ. έτος 2020-21 και παρατίθεται εδώ με την άδειά της).

Τρεις διαδοχικές γραμμές στο φάσμα μικροκυμάτων του $H^{79}Br$ εμφανίζονται σε συχνότητα:

$84,544\ cm^{-1}$

$101,355\ cm^{-1}$

$118,12\ cm^{-1}$

α) Να προσδιορίσετε τα επίπεδα $J' \leftarrow J''$ μεταξύ των οποίων πραγματοποιούνται οι μεταβάσεις:

▸ Θεωρούμε το διατομικό μόριο ως μη ελαστικό σφαιρέα:

Η απόσταση μεταξύ διαδοχικών κορυφών είναι $2B$, επομένως:

$2B = 101,355 - 84,544 \Rightarrow 2B = 16,811 \Rightarrow B = 8,4055\ cm^{-1}$

Για την πρώτη κορυφή:

- $\Delta E = 2B(J''+1) \Rightarrow$

$\Rightarrow 84,544\ cm^{-1} = 16,811\ cm^{-1}(J''+1) \Rightarrow$

$\Rightarrow J'' = \frac{84,544}{16,811} - 1 \Rightarrow J'' = 4,029 \quad (J'' = 4)$

Άρα: η πρώτη μετάβαση είναι $5 \leftarrow 4$ $(J' \leftarrow J'')$

Αφού είναι διαδοχικές οι γραμμές σημαίνει ότι οι υπόλοιπες μεταβάσεις θα είναι οι $6 \leftarrow 5$ και $7 \leftarrow 6$, το οποίο αποδεικνύεται με τον ίδιο τρόπο:

2η κορυφή:

$$\Delta E = 2B(\zeta''+1) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 101{,}355\ \text{cm}^{-1} = 16{,}811\ \text{cm}^{-1}(\zeta''+1) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \zeta'' = \frac{101{,}355}{16{,}811} - 1 = 5{,}029 \quad (\zeta'' = 5)$$

Άρα: $6 \leftarrow 5$ $(\zeta' \leftarrow \zeta'')$

3η κορυφή

$$\Delta E = 2B(\zeta''+1) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 118{,}12\ \text{cm}^{-1} = 16{,}811\ \text{cm}^{-1}(\zeta''+1) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \zeta'' = \frac{118{,}12}{16{,}811} - 1 = 6{,}026 \quad (\zeta'' = 6)$$

Άρα: $7 \leftarrow 6$ $(\zeta' \leftarrow \zeta'')$

β) Θεωρούμε το διατομικό μόριο της ελαστικού στερεού:

$$\Delta E_{\zeta,\zeta+1} = 2B(\zeta+1) - 4D\zeta(\zeta+1)^3$$

οπότε:

$$\Delta E_{4,5} = 2B \cdot 5 - 4D\zeta(5)^3 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 84{,}544\ \text{cm}^{-1} = 10B - 500D\zeta \quad (1)$$

$\Delta E_{5,6} = 2B \cdot 6 - 4D_J (6)^3 \Rightarrow$

$\Rightarrow 101{,}355 = 12B - 864 D_J$ ②

Από ①, ②:

$$\left.\begin{aligned} 84{,}544\ cm^{-1} &= 10B - 500 D_J \\ 101{,}355\ cm^{-1} &= 12B - 864 D_J \end{aligned}\right\}$$

$$\left.\begin{aligned} 10B &= 84{,}544\ cm^{-1} + 500 D_J \\ 12B &= 101{,}355\ cm^{-1} + 864 D_J \end{aligned}\right\}$$

$$\left.\begin{aligned} B &= 8{,}4544\ cm^{-1} + 50 D_J \\ B &= 8{,}44625\ cm^{-1} + 72 D_J \end{aligned}\right\} \overset{③}{\Rightarrow}$$

$\Rightarrow 8{,}4544\ cm^{-1} + 50 D_J = 8{,}44625\ cm^{-1} + 72 D_J \Rightarrow$

$\Rightarrow 22 D_J = 0{,}00815\ cm^{-1} \Rightarrow$

$\Rightarrow \boxed{D_J = 0{,}00037\ cm^{-1} = 3{,}7 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}}$

Από ③: $B = 8{,}4544\ cm^{-1} + 50 \cdot 0{,}00037\ cm^{-1} \Rightarrow$

$\Rightarrow \boxed{B = 8{,}4729\ cm^{-1}}$

• $B = \dfrac{16{,}8576\ cm^{-1}}{I\ (amu \cdot \text{Å}^2)}$, όπου $I = \mu_{H^{79}Br} \cdot r^2$

$\triangleright\ \mu_{H^{79}Br} = \dfrac{m_H m_{^{79}Br}}{m_H + m_{^{79}Br}} = \dfrac{79}{80} = 0{,}99\ amu\ (\simeq 1\ amu)$

$$B = \frac{16,8576\ cm^{-1}}{\mu_{H^{79}Br} \cdot r^2\ (amu \cdot \text{Å}^2)} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow r = \sqrt{\frac{16,8576\ cm^{-1}}{8,4729\ cm^{-1} \cdot 1\ amu}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow r = \sqrt{1,9896} = 1,411\ \text{Å}$$

ή $\boxed{r = 141,1\ pm}$

- $D_J = \frac{4B^3}{(\tilde{\nu}_{vib})^2} \Rightarrow \tilde{\nu}_{vib} = \sqrt{\frac{4B^3}{D_J}} \Rightarrow$

$$\Rightarrow \tilde{\nu}_{vib} = \sqrt{\frac{4 \cdot (8,4729)^3}{3,7 \cdot 10^{-4}}} = \sqrt{657,6 \cdot 10^2} = 2.564\ cm^{-1}$$

άρα: $\boxed{\tilde{\nu}_{vib} = 2.564\ cm^{-1}}$

Επομένως:

	$H^{79}Br$	$H^{81}Br$
$B\ (cm^{-1})$	8,4729	8,4649
$r\ (pm)$	141,1	141,4

- $B \propto \frac{1}{\mu}$ και εφόσον (σύμφωνα με τον πίνακα 19.3) $\mu_{H^{79}Br} < \mu_{H^{81}Br} \Rightarrow$ $B_{H^{79}Br} > B_{H^{81}Br}$
- $B = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2}$ άρα $B \propto \frac{1}{r^2}$, προκύπτει $r_{H^{79}Br} < r_{H^{81}Br}$

==========

Ομάδα ασκήσεων 4, Άσκηση 12

Στο φάσμα μικροκυμάτων του $^{1}H^{35}Cl$ παρατηρήθηκαν οι ακόλουθες γραμμές απορρόφησης : 83.32 - 104.13 - 124.73 - 145.37 - 165.89 - 186.23 - 206.60 - 226.86 cm^{-1}.

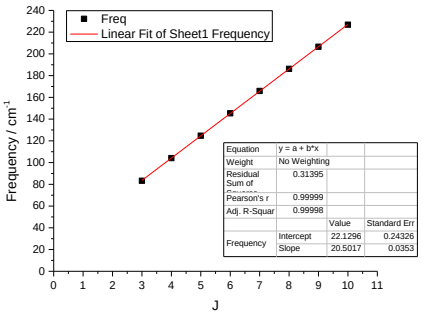
α) Να καταρτίσετε κατάλληλο διάγραμμα από το οποίο θα προσδιορίσετε την τιμή της σταθεράς περιστροφής B,

Θεωρώντας τις φασματικές γραμμές διαδοχικές και το HCl ως μη ελαστικό στροφέα παρατηρούμε ότι η απόσταση μεταξύ τους είναι :

$2B \approx 20.8\ cm^{-1} \Rightarrow B \approx 10.4\ cm^{-1}$

Με δεδομένο ότι η συχνότητα στην οποία εμφανίζονται περιστροφικές μεταβάσεις παρέχεται από τη σχέση: $\tilde{\nu}_J = 2B(J+1)$ προκύπτει ότι η κορυφή που παρατηρείται σε συχνότητα 83.32 cm^{-1} οφείλεται σε μετάβαση από το περιστροφικό επίπεδο J = 3 προς το επίπεδο J = 4.

[$83.32\ cm^{-1} = 2B(J+1) \Rightarrow J = 3$].



Εξ αυτού συνάγονται οι κβαντικοί αριθμοί που αντιστοιχούν στο αρχικό επίπεδο της μετάβασης για κάθε μία από τις υπόλοιπες φασματικές γραμμές και καταρτίζεται διάγραμμα συχνότητας ($\tilde{\nu}_J$) ως προς J, το οποίο αναμένεται να έχει κλίση ίση με 2B και τεταγμένη επί την αρχή ομοίως ίση με 2B. Με γραμμική προσαρμογή του διαγράμματος των δειγματοσημείων προκύπτει ότι η κλίση είναι : "b" = 2B = 20.5017 => **B = 10,25 cm^{-1}** , τιμή η οποία ευρίσκεται σε σχετικά καλή συμφωνία με αυτήν που αναφέρεται στον παραπάνω πίνακα (B = 10,5934 cm^{-1}).

Να αιτιολογήσετε την απόκλιση (σημειώνεται ότι η εξήγηση δικαιολογεί και την υψηλότερη τιμή της τεταγμένης επί την αρχή).

β) και στη συνέχεια με βάση την τιμή του B να προσδιορίσετε τη ροπή αδράνειας και το μήκος του δεσμού του HCl.

Από τη σχέση $B=h^2/8\pi^2I \Rightarrow I=h^2/8\pi^2B = (6.62608x10^{-34}J{\cdot}s)^2/(8*3.14159^2*6.62608x10^{-34}Js*3*10^{10}cm{\cdot}s^{-1}*10.25cm^{-1}) \Rightarrow$ **$I = 2.729x10^{-47}\ kgm^2$** (βλ. και παράδειγμα 12.1, Φυσικοχημεία, Atkins, DePaula).

Το μήκος του δεσμού προκύπτει από τη σχέση : $I = \mu r^2 \Rightarrow r = (I/\mu)^{1/2}$.

Η ανηγμένη μάζα του $^{1}H^{35}Cl$ ισούται με $\mu = m(H)*m(Cl)/(m(H)+m(Cl)) = (1*35/36)amu = 0.9722\ amu = 1,614x10^{-27}\ kg$

Με αντικατάσταση στη σχέση $r = (I/\mu)^{1/2}$.προκύπτει το μήκος του δεσμού σε μονάδες m.

Εναλλακτικά, χρησιμοποιώντας τη συντόμευση (από τις διαφάνειες του μαθήματος) έχουμε:

$B\ (cm^{-1}) = 16,8576\ cm^{-1} / I(=\mu r^2\ (amu*Angström^2)) \Rightarrow r = (16,8576/\mu*B)^{1/2} \Rightarrow$ **r = 1.301 Angström**

Η ακριβής τιμή που προκύπτει μέσω πειραματικών μετρήσεων είναι r = 1.275 Å.

γ) Κατά πόσο μετατοπίζονται οι παραπάνω φασματικές γραμμές στην περίπτωση του $^{2}H^{35}Cl$. Να δείξετε την απάντησή σας σε πίνακα.

Η ισοτοπική αντικατάσταση μεταβάλλει την τιμή της περιστροφικής σταθεράς.

$B_{DCl} = [\mu(HCl) / \mu(DCl)]B_{HCl} = 5,27\ cm^{-1}$

(έχοντας υπολογίσει $\mu_{DCl} = m(D)*m(Cl)/(m(D)+m(Cl)) = (2*35/37)\ amu = 1,8919191\ amu$).

Οι θέσεις των κορυφών υπολογίζονται μέσω της σχέσης : $\tilde{\nu}_J = 2B_{DCl}(J+1)$.

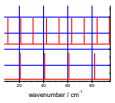
Ποιοτικά, η «πυκνότητα» των κορυφών περίπου διπλασιάζεται στο περιστροφικό φάσμα του DCl.

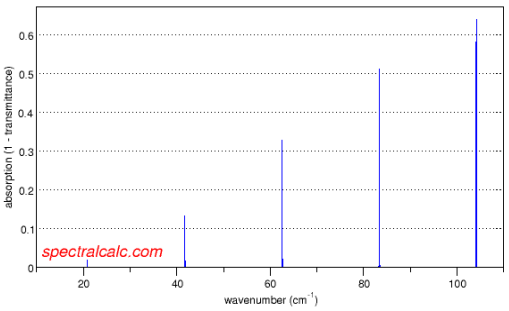
J	HCl	DCl
0	20.5	10.54
1	41	21.08
2	61.5	31.62
3	82	42.16
4	102.5	52.7
5	123	63.24
6	143.5	73.78
7	164	84.32
8	184.5	94.86
9	205	105.4
10	225.5	115.94

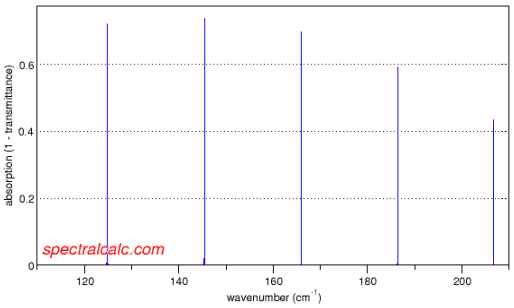
Δ. Άγγλος (anglos@uoc.gr)

δ) Να σημειώσετε τις γραμμές απορρόφησης για τα $^{1}H^{35}Cl$ και $^{2}H^{35}Cl$ στη φασματική περιοχή του εικονιζόμενου διαγράμματος.

Με βάση τα δεδομένα του πίνακα σημειώνουμε στο διάγραμμα τις θέσεις των φασματικών γραμμών (stick spectrum). Σημειώνεται ότι στα υποδεικνυόμενα φάσματα δεν έχει ληφθεί υπόψη η αριθμητική πυκνότητα (συγκέντρωση) του αερίου σε κάθε ενεργειακό επίπεδο J οπότε δεν εμφανίζεται η αναμενόμενη αυξομείωση στο ύψος των φασματικών κορυφών (η οποία φαίνεται σε προσομοιώσεις φασμάτων απορρόφησης μικροκυμάτων του HCl που δημιουργήθηκαν στον ιστότοπο spectralcalc.com)







Ενδεικτικό παράδειγμα υπολογισμού μήκους δεσμού διατομικού μορίου βάσει της σταθεράς περιστροφής Β.

Προσδιορισμός μήκους δεσμού από το φάσμα περιστροφής

Αν B = 10 cm⁻¹, για το H⁷⁹Br, ποιό είναι το μήκος του δεσμού;

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2} \Rightarrow r = \frac{h}{\sqrt{8\pi^2 \frac{m(H)m(Br)}{m(H)+m(Br)} B}} \approx \frac{h}{2\pi\sqrt{2m(H)B}} =$$

$$\frac{6,626\times10^{-34} Js}{2\times3,14159\sqrt{2\times1,66\times10^{-27} kgr \times \frac{10}{8065.54} eV \times 1,602\times10^{-19} \frac{J}{eV}}} =$$

$$1,4\times10^{-10} \frac{\overbrace{kgr\frac{m^2}{s^2}s}^{m}}{\sqrt{kgr^2\frac{m^2}{s^2}}} \Rightarrow \qquad r(HBr) \approx 1,4 \mathring{A}$$

Τα φάσματα περιστροφής προσφέρουν πληροφορία σχετικά με τη μοριακή δομή (μήκος δεσμού)

==========