

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι (XHM-048)

ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Ομάδα ασκήσεων 4

Περιστροφική φασματοσκοπία¹

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

Να αποδείξετε ότι 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 $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$, $^2\text{H}^{35}\text{Cl}$ αν το μήκος δεσμού και στα δύο μόρια είναι $r = 1,275 \text{ \AA}$.
3. Να υπολογισθεί η τιμή της ανηγμένης μάζας για τα μόρια: $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$, $^2\text{H}^{35}\text{Cl}$, $^{133}\text{Cs}^{35}\text{Cl}$, $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$.
4. Αν το μήκος δεσμού του μορίου $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$ είναι $2,28 \text{ \AA}$, να υπολογισθεί η ροπή αδράνειας, I , και η σταθερά περιστροφής $B \text{ (cm}^{-1}\text{)}$.
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 ότι ισχύει ο κανόνας επιλογής $\Delta J = 1$ και όχι $\Delta J = 2$, 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 ότι 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 , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, CH_4 , C_6H_6
8. Να προσδιορίσετε τις τιμές ενέργειας και τον εκφυλισμό των 5 χαμηλότερων περιστροφικών ενεργειακών επιπέδων του $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ (μήκος δεσμού : $1,1282 \text{ \AA}$)
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 $\theta = -120 \text{ }^\circ\text{C}$ ($k_B = 0,69500 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$). 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 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ είναι $1,1282 \text{ \AA}$, να υπολογισθεί το μήκος κύματος που αντιστοιχεί στις 4 πρώτες κορυφές στο φάσμα μικροκυμάτων. Πόσο διαφέρουν οι αντίστοιχες τιμές στην περίπτωση του $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ (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 H 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 .

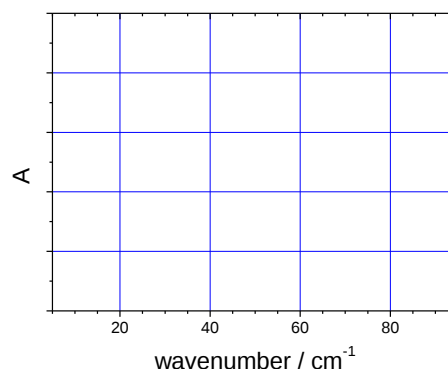
10. α) Από το περιστροφικό φάσμα απορρόφησης του CO που παρουσιάζεται στις διαφάνειες του μαθήματος να εξαγάγετε την τιμή της σταθεράς περιστροφής B (cm^{-1}) και της θερμοκρασίας.
β) Να προσδιορίσετε, με την ακρίβεια που επιτρέπει το φάσμα, το εύρος της γραμμής σε cm^{-1} . Στη συνέχεια να υπολογίσετε το αναμενόμενο εύρος εξαιτίας φυσικής διαπλάτυνσης ($\tau = 1$ 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. Τρεις 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 $J' \leftarrow J''$ 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;

	$\tilde{\nu}$ (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}
$^1\text{H}^{81}\text{Br}$	2649	7.94×10^{13}	141.4	412	8.4649	366	6.08×10^{-19}
$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$	2991	8.97×10^{13}	127.5	516	10.5934	432	7.17×10^{-19}
$^1\text{H}^{19}\text{F}$	4138	1.24×10^{14}	91.68	966	20.9557	570	9.46×10^{-19}
$^1\text{H}^{127}\text{I}$	2309	6.92×10^{13}	160.92	314	6.4264	298	4.95×10^{-19}
$^{35}\text{Cl}_2$	559.7	1.68×10^{13}	198.8	323	0.2440	243	4.03×10^{-19}
$^{79}\text{Br}_2$	325.3	9.75×10^{12}	228.1	246	0.082107	194	3.22×10^{-19}
$^{19}\text{F}_2$	916.6	2.75×10^{13}	141.2	470	0.89019	159	2.64×10^{-19}
$^{127}\text{I}_2$	214.5	6.43×10^{12}	266.6	172	0.03737	152	2.52×10^{-19}
$^{14}\text{N}_2$	2359	7.07×10^{13}	109.8	2295	1.99824	945	1.57×10^{-18}
$^{16}\text{O}_2$	1580.	4.74×10^{13}	120.8	1177	1.44563	498	8.27×10^{-19}
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	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 $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 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 διάγραμμα³ 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 $^2\text{H}^{35}\text{Cl}$. Να δείξετε την απάντησή σας σε πίνακα.
δ) Να σημειώσετε τις γραμμές απορρόφησης για τα $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ και $^2\text{H}^{35}\text{Cl}$ στη φασματική περιοχή του εικονιζόμενου διαγράμματος.



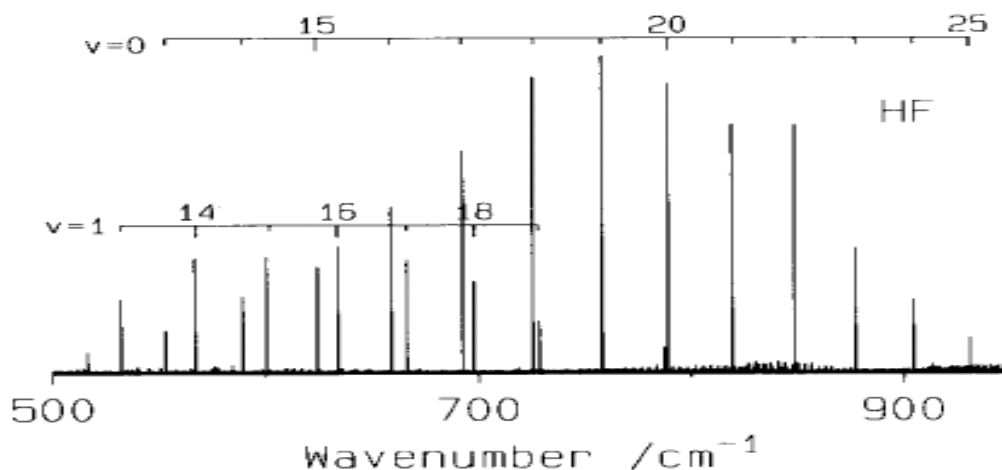
³ Στις ασκήσεις 12(α), 13(β) και 17 χρειάζεται να καταρτίσετε απλά διαγράμματα πειραματικών δεδομένων ή δεδομένων υπολογισμών αντίστοιχα αυτών που ήδη έχετε δουλέψει στο Εργ. ΦΧ-Ι.

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 ($v=1, J:13-21$), επιπλέον αυτών που αντιστοιχούν στο HF στη θεμελιώδη δονητική στάθμη ($v=0, J:12-25$).

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 ($v=0, J:12-25$).

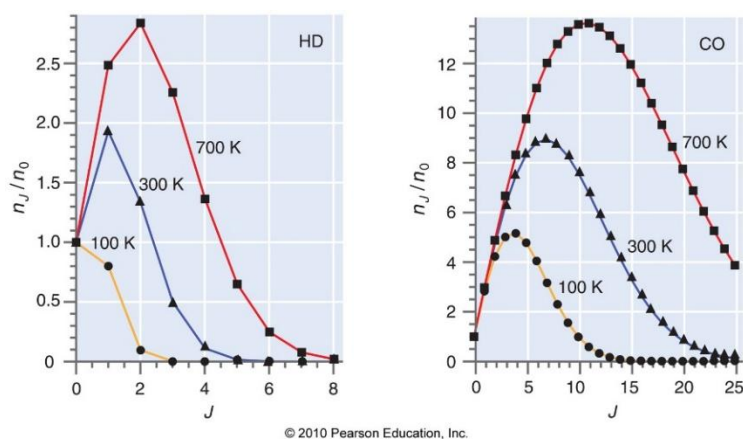
Ειδικότερα :

- Να αναλύσετε το φάσμα καταγράφοντας σε πίνακα τις τιμές κυματάριθμου για κάθε μετάβαση ($v=0, J:12-25$), υποδεικνύοντας και τα αντίστοιχα περιστροφικά επίπεδα.
- Να προσδιορίσετε τη (μέση) τιμή της σταθεράς $B(v=0)$ θεωρώντας ότι 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).
- Να σχολιάσετε τη μορφή του φάσματος και να προσδιορίσετε τη θερμοκρασία του αερίου.
- Στη συνέχεια να θεωρήσετε ότι υπάρχει φυγόκεντρη παραμόρφωση και να επαναλάβετε τους υπολογισμούς.



14. Να προσομοιώσετε το φάσμα μικροκυμάτων⁴ 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 ότι η μορφή των παρακάτω διαγραμμάτων υπακούει την πληθυσμιακή κατανομή Boltzmann για τα HD και CO.



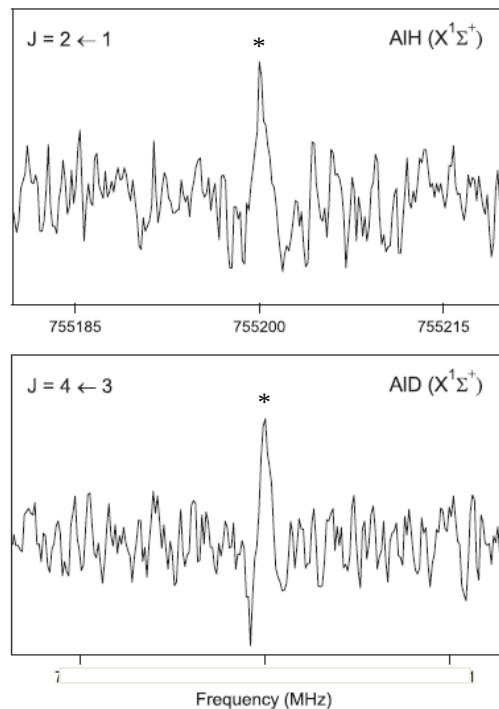
⁴ Να κάνετε χρήση της σχέσης που δίνεται στις διαφάνειες του μαθήματος.

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

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 $J : 3 \rightarrow 4$, στο AlD .

γ) Αν η συχνότητα στην οποία παρατηρείται η μετάβαση $J : 0 \rightarrow 1$, στο AlH , είναι $\nu = 377740 \text{ MHz}$, 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 $J : 1 \rightarrow 2$).



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 για $J=0 - 100$. Τι παρατηρείτε; Να σχολιάσετε (Υπόδειξη : Να εξετάσετε την τιμή της ταλαντωτικής συχνότητας του HF).

18. $\text{At}\Phi\text{X}$: Ασκήσεις A11B.18 - A11B.25,

$\text{At}\Phi\text{X-2020}$: Ασκήσεις A11B.5 - A11B.10,

$\text{At}\Phi\text{X-2014}$: Ασκήσεις 12.5 -12.8, 12.12, 12.13

19. $\text{At}\Phi\text{X}$: Π11B.4 - Π11B.6, Π11B.11 –Π11B.13

$\text{At}\Phi\text{X-2020}$: Π11B.4 - Π11B.6, Π11B.8

$\text{At}\Phi\text{X-2014}$: Προβλήματα 12.2, 12.6

$\text{At}\Phi\text{X2}$: 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 συχνότητες:

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

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

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

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

► Θεωρούμε το διατομικό μόριο ως μη ελαστικό γραμμάτιο:

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

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

Για την πρώτη κορυφή:

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

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

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

Άρα: η πρώτη μεταβατική 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 αποδεικ-
νύεται με τον ίδιο τρόπο:

2^η κορυφή:

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

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

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

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

3^η κορυφή:

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

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

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

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

β) Θεωρούμε το διατομικό μόριο ως ελαστικό γραφείο:

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

οπότε:

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

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

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

$$\Rightarrow 101,355 = 12B - 864 D_J \quad (2)$$

Από (1), (2):

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\Rightarrow \mu_{\text{Br}^79} = \frac{m_{\text{H}} m_{\text{Br}^79} r}{m_{\text{H}} + m_{\text{Br}^79}} = \frac{79}{80} = 0,99 \text{ amu} (\approx 1 \text{ amu})$$

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

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

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

$$\text{h} \quad \boxed{r = 141,1 \text{ pm}}$$

$$\bullet D_3 = \frac{4B^3}{(\tilde{\nu}_{vib})^2} \Rightarrow \tilde{\nu}_{vib} = \sqrt{\frac{4B^3}{D_3}} \Rightarrow$$

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

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

Επομένως:

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

• $B \propto \frac{1}{\mu}$ και εφόσον $\mu_{H^{79}Br} < \mu_{H^{81}Br} \Rightarrow$

$$B_{H^{79}Br} > B_{H^{81}Br}$$

• $B = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2}$ άρα: $B \propto \frac{1}{r^2}$, προκύπτει $r_{H^{79}Br} < r_{H^{81}Br}$

(σύμφωνα με τον
πίνακα 19.3)

Ομάδα ασκήσεων 4, Άσκηση 12

Στο φάσμα μικροκυμάτων του $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 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 :

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

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 $J = 4$.

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

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 δειγματοσημίων προκύπτει ότι η κλίση είναι : "b" = 2B = 20.5017 $\Rightarrow$ **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.

$$\text{Από τη σχέση } B = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \Rightarrow I = \frac{h^2}{8\pi^2 B} = \frac{(6.62608 \times 10^{-34} \text{ Js})^2}{(8 \times 3.14159^2 \times 6.62608 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \times 10.25 \text{ cm}^{-1})} \Rightarrow$$

$$I = 2.729 \times 10^{-47} \text{ kgm}^2 \text{ (βλ. και παράδειγμα 12.1, Φυσικοχημεία, Atkins, DePaula).}$$

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

$$\text{Η ανηγμένη μάζα του } ^1\text{H}^{35}\text{Cl} \text{ ισούται με } \mu = \frac{m(\text{H}) \cdot m(\text{Cl})}{m(\text{H}) + m(\text{Cl})} = \frac{(1 \times 35/36) \text{ amu}}{1 + 35/36} = 0.9722 \text{ amu} = 1,614 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

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:

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

Η ακριβής τιμή που προκύπτει μέσω πειραματικών μετρήσεων είναι $r = 1.275 \text{ \AA}$.

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

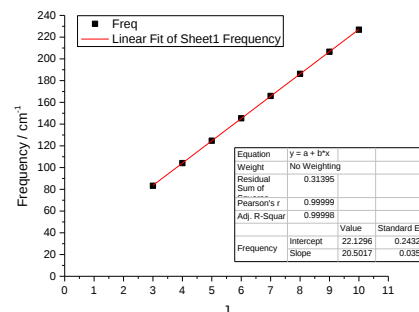
Η ισοτοπική αντικατάσταση μεταβάλλει την τιμή της περιστροφικής σταθεράς.

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

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

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

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

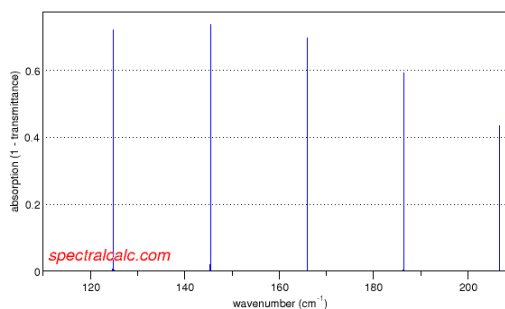
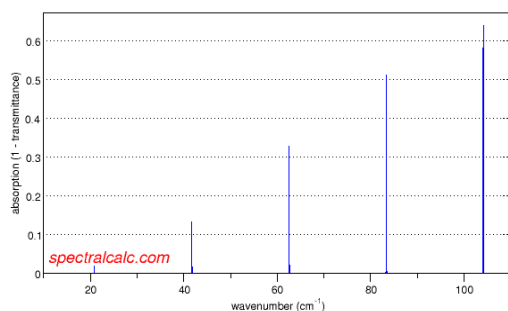
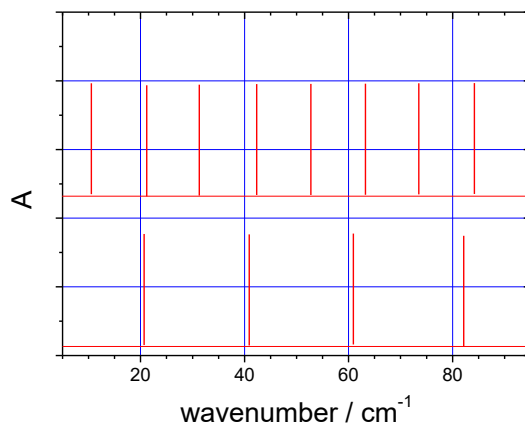


J	HCl	DCl
0	20.5	10.54
1	41	21.08
2	61.5	31.62
3	82	42.16
4	102.5	52.7
5	123	63.24
6	143.5	73.78
7	164	84.32
8	184.5	94.86
9	205	105.4
10	225.5	115.94

δ) Να σημειώσετε τις γραμμές απορρόφησης για τα $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ και $^2\text{H}^{35}\text{Cl}$ 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 υποδεικνύόμενα 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 B.

Προσδιορισμός μήκους δεσμού από το φάσμα περιστροφής

Αν $B = 10 \text{ cm}^{-1}$, για το H^{79}Br , ποιά είναι το μήκος του δεσμού;

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2} \Rightarrow r = \frac{h}{\sqrt{8\pi^2 \frac{m(\text{H})m(\text{Br})}{m(\text{H}) + m(\text{Br})} B}} \approx \frac{h}{2\pi \sqrt{2m(\text{H})B}} =$$
$$\frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}}{2 \times 3,14159 \sqrt{2 \times 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg} \times \frac{10}{8065,54} \text{ eV} \times 1,602 \times 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{eV}}}} =$$
$$1,4 \times 10^{-10} \frac{\overbrace{\text{kg} \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \text{ s}}^{\text{m}}}{\sqrt{\text{kg} \text{ m}^2 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}}} \Rightarrow r(\text{HBr}) \approx 1,4 \text{ \AA}$$

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

