



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

Ασκήσεις

Ενότητα 12

Μοριακά Φάσματα

Δημήτρης Κονταρίδης
Αναπληρωτής Καθηγητής

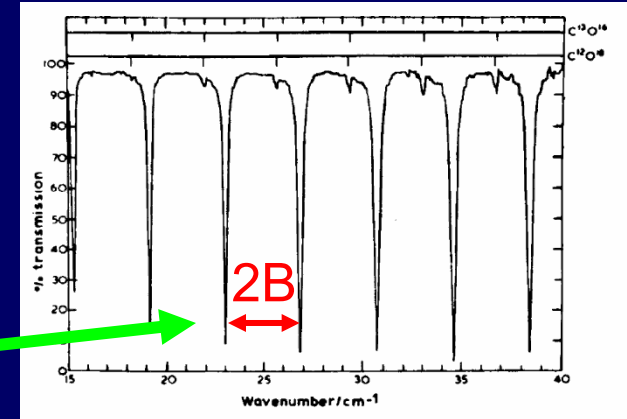
Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Προσδιορισμός μήκους δεσμού

Η φασματοσκοπία μικροκυμάτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του **μήκους δεσμού** ενός μορίου.

Για διατομικά μόρια, η διαδικασία συνοψίζεται στα εξής βήματα:

1. Λήψη του φάσματος περιστροφής του μορίου
2. Προσδιορισμός της σταθεράς B από το φάσμα
3. Υπολογισμός της ροπής αδράνειας, I
4. Υπολογισμός της ανηγμένης μάζας του μορίου, μ
5. Υπολογισμός του μήκους του δεσμού, r



$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

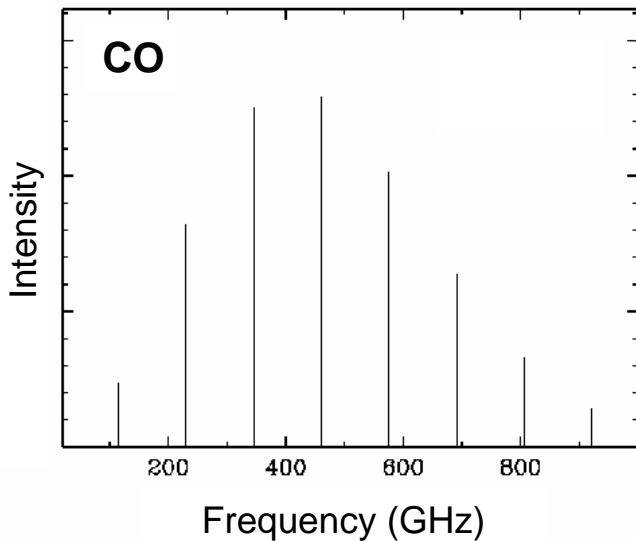
$$I = \mu r^2$$

Παράδειγμα: Το μόριο του CO

Να προσδιοριστεί το μήκος δεσμού του μορίου του CO από τα παρακάτω φασματικά δεδομένα.

Το φάσμα περιστροφής του CO

image_url



Συχνότητες ενεργειακών μεταπτώσεων στο μόριο CO

ν (GHz)	ΔE ($\times 10^{-22}$ J/μόριο)
115,271	0,7638
230,542	1,5276
345,813	2,2914
461,084	3,0552
576,355	3,8190

Η σταθερά περιστροφής μπορεί να υπολογιστεί εύκολα από την απόσταση ($2B$) δύο διαδοχικών κορυφών στο φάσμα.

Παράδειγμα: Το μόριο του CO

Από τα δεδομένα του Πίνακα, προκύπτει ότι:

$$2B = 115,271 \text{ GHz} \rightarrow B = 57,6355 \text{ GHz} \text{ ή } B = 1,9212 \text{ cm}^{-1}$$

Η ροπή αδράνειας υπολογίζεται στη συνέχεια από την εξίσωση:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \Rightarrow I = \frac{h}{8\pi^2 c B} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow I = \frac{6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{8 \times (3,14)^2 \times (2,9979 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}) \times (1,9212 \text{ cm}^{-1})} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow I = 14,5857 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

Συχνότητες ενεργειακών μεταπτώσεων στο μόριο CO

ν (GHz)	ΔE ($\times 10^{-22}$ J/μόριο)
115,271	0,7638
230,542	1,5276
345,813	2,2914
461,084	3,0552
576,355	3,8190

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

Παράδειγμα: Το μόριο του CO

Η ανηγμένη μάζα του μορίου, μ , υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\mu = \frac{m_C m_O}{m_C + m_O} = \frac{12,0000 \times 15,9949}{12,0000 + 15,9949} = 6,8562 \text{ amu}$$

Ατομικές μάζες

^{12}C : 12,0000 amu

^{16}O : 15,9949 amu

1 amu = $1,6605 \times 10^{-27}$ kg

$$\mu = 6,8562 \times (1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg}) \Rightarrow \mu = 11,3847 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

Το μήκος του δεσμού του μορίου του CO υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$I = \mu r^2$$

$$I = 14,5857 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

$$\mu = 11,3847 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$r = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = 1,1319 \times 10^{-10} \text{ m} \Rightarrow r = 1,1319 \text{ \AA}$$

Άσκηση 1

Να υπολογιστεί η συχνότητα στην οποία θα εμφανιστεί η μετάπτωση

$J=4 \leftarrow J=3$ στο φάσμα περιστροφής του $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$. Το μήκος δεσμού του μορίου είναι **115 pm**.

Οι περιστροφικές στάθμες ενέργειας δίνονται από τη σχέση:

$$F(J) = BJ(J+1)$$

$$m_{\text{eff}} = \frac{m_{\text{N}}m_{\text{O}}}{m_{\text{N}} + m_{\text{O}}} = \left(\frac{14,003 \times 15,995}{14,003 + 15,995} \text{ amu} \right) \times \left(1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg amu}^{-1} \right)$$

$$\Rightarrow m_{\text{eff}} = 1,240 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$I = m_{\text{eff}} r^2 = \left(1,240 \times 10^{-26} \text{ kg} \right) \times \left(115 \times 10^{-12} \text{ m} \right)^2 \Rightarrow I = 1,640 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c I} = \frac{1,0546 \times 10^{-34} \text{ J s}}{(4\pi) \times \left(2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} \right) \times \left(1,640 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2 \right)} \Rightarrow B = 170, \text{ m}^{-1}$$

Άσκηση 1

Να υπολογιστεί η συχνότητα στην οποία θα εμφανιστεί η μετάπτωση $J=4 \leftarrow J=3$ στο φάσμα περιστροφής του $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$. Το μήκος δεσμού του μορίου είναι 115 pm .

Οι περιστροφικές στάθμες ενέργειας δίνονται από τη σχέση:

$$F(J) = BJ(J+1) \longrightarrow F(J) - F(J-1) = BJ(J+1) - B(J-1)J = 2BJ$$

$$\nu_{4 \leftarrow 3} = 2 \times (1,707 \text{ cm}^{-1}) \times 4 \Rightarrow \nu_{4 \leftarrow 3} = 13,6 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu = \nu c = (13,65 \text{ cm}^{-1}) \times (2,998 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}) \Rightarrow \nu = 4,09 \times 10^{11} \text{ Hz}$$

$$B = 170,7 \text{ m}^{-1}$$

$$I = 1,640 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

$$m_{\text{eff}} = 1,240 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

Άσκηση 2

Το φάσμα περιστροφής της γραμμικής ρίζας **FeCO** δίνει τις ακόλουθες μεταπτώσεις $J+1 \leftarrow J$:

- (α) Να υπολογιστεί η σταθερά περιστροφής B του μορίου
(β) Να εκτιμηθεί η τιμή του J για το περιστροφικό επίπεδο με το μεγαλύτερο πληθυσμό στους 298 και τους 100 K.

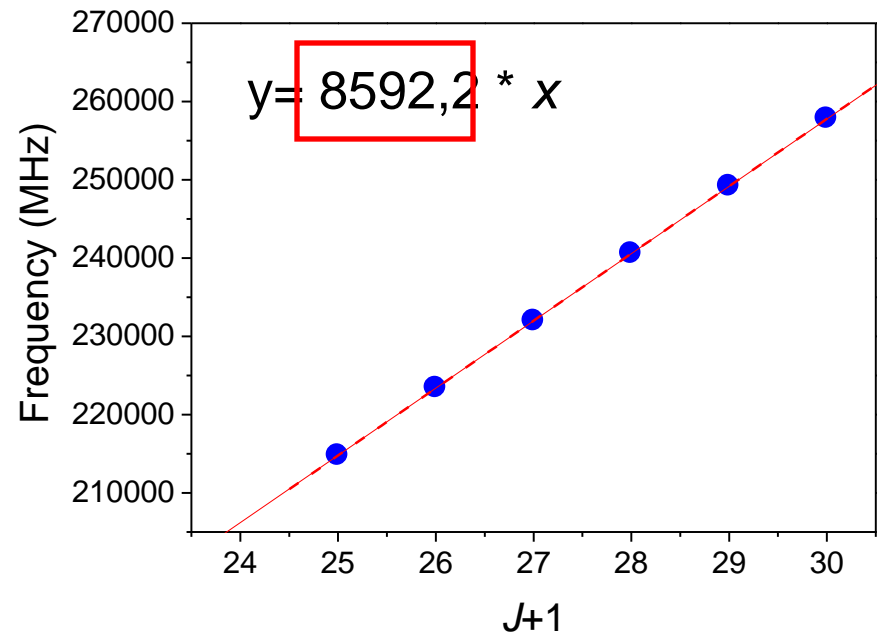
J	ν / MHz
24	214777.7
25	223379.0
26	231981.2
27	240584.4
28	249188.5
29	257793.5

$$\left. \begin{aligned} \nu &= 2B(J+1) \\ \nu &= \nu c \end{aligned} \right\} \nu = 2Bc(J+1)$$

$$2Bc = 8592,2 \text{ MHz}$$

$$\Rightarrow B = \frac{8592,2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}}{2 \times (2,988 \times 10^8 \text{ m}^{-1})}$$

$$\Rightarrow B = 14,38 \text{ m}^{-1}$$



Άσκηση 2

Το φάσμα περιστροφής της γραμμικής ρίζας **FeCO** δίνει τις ακόλουθες μεταπτώσεις $J+1 \leftarrow J$:

- (α) Να υπολογιστεί η σταθερά περιστροφής B του μορίου
(β) Να εκτιμηθεί η τιμή του J για το περιστροφικό επίπεδο με το μεγαλύτερο πληθυσμό στους 298 και τους 100 K.

J	ν / MHz
24	214777.7
25	223379.0
26	231981.2
27	240584.4
28	249188.5
29	257793.5

$$J_{\max} = \left(\frac{kT}{2hcB} \right)^{1/2} - \frac{1}{2}$$

$$T = 298 \text{ K} \quad J_{\max} = \left(\frac{(1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (298 \text{ K})}{(6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}) (8592,2 \times 10^6 \text{ s}^{-1})} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \Rightarrow J_{\max} = 26$$

$T = 100 \text{ K}$

$$J_{\max} = 15$$

$$2Bc = 8592, \text{ MHz}$$

$$B = 14,38 \text{ m}^{-1}$$

Άλυτες Ασκήσεις

Η περιστροφική μετάπτωση μορίων μιας ουσίας, $J=4 \leftarrow J=3$, παρατηρήθηκε στη συχνότητα 173,691 GHz. Σε ποια συχνότητα θα παρατηρηθεί η μετάπτωση $J=1 \leftarrow J=0$;

Η συχνότητα της μετάπτωσης $J=2 \leftarrow J=1$ του μορίου NF_3 παρατηρείται στα 42723,84 MHz. Να υπολογιστεί η ροπή αδράνειας του μορίου.

Συχνά υποθέτουμε ότι το μήκος ενός δεσμού δε μεταβάλλεται σημαντικά μετά από αντικατάσταση ενός ατόμου με το ισότοπό του. Δείξτε αν κάτι τέτοιο ισχύει για τα μόρια ^1HCl και ^2HCl . Οι κυματάριθμοι των μεταπτώσεων περιστροφής $J=1 \leftarrow 0$ για το ^1HCl και το ^2HCl είναι $20,8784 \text{ cm}^{-1}$ και $10,7840 \text{ cm}^{-1}$, αντίστοιχα. Δίνονται: $m(^1\text{H})=1,007825 \text{ amu}$, $m(^2\text{H})=2,0140 \text{ amu}$, $m(^{35}\text{Cl})=34,96885 \text{ amu}$.

Η σταθερά περιστροφής του CO στη θεμελιώδη και την πρώτη διεγερμένη **δονητική** κατάσταση είναι $1,9314 \text{ cm}^{-1}$ και $1,6116 \text{ cm}^{-1}$, αντίστοιχα. Πόσο τοις εκατό μεταβάλλεται το μήκος του δεσμού σαν αποτέλεσμα αυτής της μετάπτωσης;

Μοριακά Φάσματα

Φάσματα δόνησης
διατομικών μορίων

Άσκηση 1

Υπολογίστε τη συχνότητα δόνησης του δεσμού O-H, θεωρώντας ότι ακολουθείται ο νόμος του Hooke για απλή αρμονική ταλάντωση. Υπολογίστε τη **συχνότητα** (Hz), το **μήκος κύματος** (μm), τον **κυματαριθμό** (cm^{-1}) και την **ενέργεια** (J) της ακτινοβολίας που απαιτείται για να επιτευχθεί η διέγερση.

$$\mu = \frac{m_{\text{O}} m_{\text{H}}}{m_{\text{O}} + m_{\text{H}}} = \frac{16 \times 1}{16 + 1} \text{ amu} = 0,941 \text{ amu}$$

$$k = 7,7 \text{ N cm}^{-1}$$

$$h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$\text{amu} = 1,66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{770 \text{ N m}^{-1}}{0,941 \times (1,66054 \times 10^{-27} \text{ kg})}} = 1,12 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1,11 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 2,7 \times 10^{-6} \text{ m} = 2,7 \mu\text{m}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 3700 \text{ cm}^{-1}$$

$$E = h\nu = 7,42 \times 10^{-20} \text{ J}$$

Άσκηση 2

Η ισχυρότερη κορυφή του φάσματος υπερέθρου του μορίου $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, όταν αυτό λαμβάνεται σε χαμηλή ανάλυση, εμφανίζεται περίπου στα 2150 cm^{-1} .

Όταν το ίδιο φάσμα λαμβάνεται με μεγάλη διακριτική ικανότητα, η κορυφή φαίνεται να διαχωρίζεται σε δύο κλάδους αριστερά και δεξιά από το κέντρο του φάσματος που βρίσκεται στα $2143,26 \text{ cm}^{-1}$. Η απόσταση μεταξύ της πρώτης από αριστερά και της πρώτης από δεξιά κορυφής είναι $7,655 \text{ cm}^{-1}$.

Υποθέτοντας ότι ισχύουν τα μοντέλα του απλού αρμονικού ταλαντωτή και του άκαμπτου στροφέα, να υπολογιστούν:

- (α) ο κυματαριθμός δόνησης του μορίου του CO,
- (β) η ενέργεια μηδενικού σημείου σε kJ/mol,
- (γ) η σταθερά δύναμης του δεσμού C-O,
- (δ) η σταθερά περιστροφής B, και
- (ε) το μήκος του δεσμού C-O.

$$\text{(α)} \quad \bar{\nu} = 2143,26 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{(β)} \quad E = N_{\text{A}} E_0 = N_{\text{A}} \left(\frac{1}{2} h\nu \right) = N_{\text{A}} \left(\frac{1}{2} h\bar{\nu}c \right) = 12,82 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Άσκηση 2

$$(γ) \quad \mu = \frac{(12,0000) \times (15,9949)}{(12,0000) + (15,9949)} \text{ amu} = 1,13852 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$k = 4\pi^2 \mu c^2 \nu^2 = 1,85563 \times 10^3 \text{ N m}^{-1}$$

$$(δ) \quad 4B \approx 7,655 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow B = 1,914 \text{ cm}^{-1}$$

$$(ε) \quad B = \frac{\hbar}{4\pi c I} = \frac{\hbar}{4\pi c \mu r^2}$$

$$r^2 = \frac{\hbar}{4\pi c \mu B^2} = 1,287 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \Rightarrow r = 1,13 \times 10^{-10} \text{ m}$$

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «**Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση**» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημείωμα Ιστορικού εκδόσεων έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.

Σημείωμα αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών. Αναπληρωτής Καθηγητής, Δημήτρης Κονταρίδης. «Φυσικοχημεία Ι». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2172/>

Σημείωμα αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».

[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>



Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.