

## Задаци за други колоквијум из Физичке хемије 2

1. Ротациона константа  $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$  је  $0,1142 \text{ cm}^{-1}$ . Израчунајте дужину везе  $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$ . ( $m(^{35}\text{Cl}) = 34,9688\text{u}$ ,  $m(^{127}\text{I}) = 126,9045\text{u}$ ).
2. Ако је таласни број  $J = 1 \leftarrow 0$  ротационог прелаза у молекулу  $^1\text{H}^{81}\text{Br}$  (претпоставља се да се понаша као крути ротатор) је  $16,93 \text{ cm}^{-1}$ , колики су:  
а) момент инерције молекула и б) дужина везе у молекулу?
3. Израчунајте фреквенцију прелаза  $J = 4 \leftarrow 3$  у чисто ротационом спектру  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ . Равнотежно растојање између атома у молекулу је  $115 \text{ pm}$ .
4. ~~Таласни број побудног зрачења у Раманском спектрометру је  $20487 \text{ cm}^{-1}$ . Колики је таласни број расејаног Стокеовог зрачења за прелаз  $J = 2 \leftarrow 0$  у молекулу  $^{14}\text{N}_2$ . Међуатомско растојање у молекулу азота је  $109,76 \text{ pm}$ ?~~
5. ~~Ротациони Рамански спектар  $^{35}\text{Cl}_2$  ( $m(^{35}\text{Cl}) = 34,9688\text{u}$ ) показује серију Стокеових линија које су размакнуте за  $0,9752 \text{ cm}^{-1}$  и сличну серију анти-Стокеових линија. Израчунати дужину везе у молекулу.~~
6. Израчунајте проценат за који се разликују основне вибрације  $^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}$  и  $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}$  под претпоставком да су им константе силе исте.
7. Таласни број основног вибрационог прелаза у  $^{35}\text{Cl}_2$  је  $564,9 \text{ cm}^{-1}$ . Израчунајте константу силе везе ( $m(^{35}\text{Cl}) = 34,9688\text{u}$ ).
8. Израчунајте однос бројева молекула у основном и првом побуђеном вибрационом стању молекула  $\text{Cl}_2$  (таласни број основне вибрације је  $559,7 \text{ cm}^{-1}$ ) на а)  $298 \text{ K}$  и б)  $500 \text{ K}$ .
9. ~~За молекул  $^{16}\text{O}_2$   $\Delta G$  вредности за прелазе  $v = 1 \leftarrow 0$ ,  $2 \leftarrow 0$  и  $3 \leftarrow 0$  су  $1556,2$ ,  $3088,28$  и  $4596,21 \text{ cm}^{-1}$ . Израчунајте  $v$  и  $x_e$ . Претпоставити да је  $y_e = 0$ .~~
10. Моларни апсорпциони коефицијент раствора на  $540 \text{ nm}$  је  $286 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Када светлост поменуте таласне дужине пролази кроз квету дебљине  $6,5 \text{ mm}$  у којој се налази раствор те супстанције, апсорбује се  $46,5 \%$  упадне светлости. Колика је концентрација раствора?

1.

$$\mu = \frac{m_{^{35}\text{Cl}} \cdot m_{^{127}\text{I}}}{m_{^{35}\text{Cl}} + m_{^{127}\text{I}}} \cdot 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$
$$\mu = \frac{34.9688 \cdot 126.9045}{34.9688 + 126.9045} \cdot 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 4.552 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$
$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} = \frac{h}{8\pi^2 \mu r^2 c}$$
$$r = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \mu Bc}}$$
$$r = \sqrt{\frac{6.62 \cdot 10^{-34} \text{ Js}^{-1}}{8 \cdot 3.14^2 \cdot 11.42 \text{ m}^{-1} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1} \cdot 4.552 \cdot 10^{-26} \text{ kg}}}$$
$$r = 2.3197 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 231.97 \text{ pm}$$

2. Прва ротациона линија у спектру (уколико  $\mu = \frac{m_{^1\text{H}} \cdot m_{^{81}\text{Br}}}{m_{^1\text{H}} + m_{^{81}\text{Br}}} \cdot 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$  је молекул крути ротатор) има таласни број 2В:

$$\tilde{\nu} = 2B$$

односно

$$B = \frac{\tilde{\nu}}{2}$$

Ротациона константа дата у  $\text{m}^{-1}$  је:

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

Комбинујући последње две релације добијамо момент инерције

$$I = \frac{2h}{8\pi^2 \tilde{\nu} c}$$
$$I = \frac{2 \cdot 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}^{-1}}{8 \cdot 3.14159^2 \cdot 1693 \text{ m}^{-1} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}}$$
$$I = 3.30456 \cdot 10^{-47} \text{ kgm}^{-2}$$

Редукована маса за молекул  $^1\text{H}^{81}\text{Br}$  је

$$\mu = \frac{m_{^1\text{H}} \cdot m_{^{81}\text{Br}}}{m_{^1\text{H}} + m_{^{81}\text{Br}}} \cdot 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$
$$\mu = \frac{1 \cdot 81}{1 + 81} \cdot 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1.6402 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Пошто је момент инерције

$$I = \mu r^2$$

$$r = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{3.30456 \cdot 10^{-47} \text{ kgm}^2}{1.6402 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}} = 1.4193 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 141.9 \text{ pm}$$

3. Прелаз  $4 \leftarrow 3$  у ротационом спектру има таласни број

$$\tilde{\nu}_{4 \leftarrow 3} = 2B(3+1) = 8B$$

односно ако тражимо фреквенцију

$$\nu_{4 \leftarrow 3} = c \tilde{\nu}_{4 \leftarrow 3} = 2B(3+1)c = 8Bc$$

даље је

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} = \frac{h}{8\pi^2 \mu r^2 c}$$

редукована маса за NO је

$$\mu = \frac{m_{^{14}\text{N}} \cdot m_{^{16}\text{O}}}{m_{^{14}\text{N}} + m_{^{16}\text{O}}} \cdot 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\mu = \frac{14 \cdot 16}{14 + 16} \cdot 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1.23986 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

ротациона константа је

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}^{-1}}{8 \cdot 3.14159^2 \cdot 1.23986 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \cdot (115 \cdot 10^{-12} \text{ m})^2 \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}}$$

$$B = 170.59 \text{ m}^{-1}$$

фреквенција прелаза је

$$\nu_{4 \leftarrow 3} = 8Bc = 8 \cdot 170.59 \text{ m}^{-1} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1} = 4.094 \cdot 10^{11} \text{ Hz}$$

$$\nu_{4 \leftarrow 3} = 4.094 \cdot 10^{11} \text{ Hz}$$

~~4. Расејано Стокеово зрачење настаје када упадни фотон изгуби део енергије који је потребан да би се одиграо прелаз  $2 \leftarrow 0$ . Стога је таласни број расејаног фотона једнак~~

~~$$\tilde{\nu}_{J+2 \leftarrow J} = \tilde{\nu}_i - F(J+2) - F(J) = \tilde{\nu}_i - B(J+3)(J+2) - BJ(J+1) = \tilde{\nu}_i - B(4J+6)$$~~

~~$$\tilde{\nu}_{2 \leftarrow 0} = \tilde{\nu}_i = 6B$$~~

~~Редукована маса за молекул азота је~~

$$\mu = \frac{m_{14N} \cdot m_{14N}}{m_{14N} + m_{14N}} = 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\mu = \frac{14}{2} \cdot 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1.162 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

стога је ротациона константа

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I e} = \frac{h}{8\pi^2 \mu r^2 e}$$

$$B = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}^{-1}}{8 \cdot 3.14159^2 \cdot 1.162 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \cdot (109.76 \cdot 10^{-12} \text{ m})^2 \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}}$$

$$B = 199.82 \text{ m}^{-1} = 1.9982 \text{ cm}^{-1} \approx 2 \text{ cm}^{-1}$$

на се прва Стоксова линија у ротационом Раманском спектру налази на

$$\tilde{\nu}_{2 \leftarrow 0} = 20487 \text{ cm}^{-1} = 6 \cdot 2 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_{2 \leftarrow 0} = 20475 \text{ cm}^{-1}$$

5. Прва Стоксова линија у ротационом Раманском спектру налази се на

$$\tilde{\nu}_{J+2 \leftarrow J} - \tilde{\nu}_i = F(J+2) - F(J) - \tilde{\nu}_i = B(J+3)(J+2) - BJ(J+1) - \tilde{\nu}_i = B(4J+6)$$

$$1. \tilde{\nu}_{2 \leftarrow 0} = \tilde{\nu}_i = 6B$$

$$2. \tilde{\nu}_{3 \leftarrow 1} = \tilde{\nu}_i = 10B$$

$$3. \tilde{\nu}_{3 \leftarrow 1} = \tilde{\nu}_i = 14B$$

*itd.*

Стога је разлика у таласним бројевима Стоксових линија 4B.

$$4B = 0.9752 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = \frac{0.9752 \text{ cm}^{-1}}{4}$$

$$B = 0.243 \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu = \frac{m_{^{35}\text{Cl}} \cdot m_{^{35}\text{Cl}}}{m_{^{35}\text{Cl}} + m_{^{35}\text{Cl}}} \cdot 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\mu = \frac{34.9688}{2} \cdot 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 2.903 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I e} = \frac{h}{8\pi^2 \mu r^2 e}$$

$$r = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \mu B e}}$$

$$r = \sqrt{\frac{6.62 \cdot 10^{-34} \text{ Js}^{-1}}{8 \cdot 3.14^2 \cdot 2.903 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}}}$$

$$r = 1.991 \cdot 10^{-10} \text{ m} \approx 200 \text{ pm}$$

6. Основна фреквенција вибрација дата је изразом

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Редукована маса  $^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}$  је:

$$\mu = \frac{m_{^{23}\text{Na}} \cdot m_{^{35}\text{Cl}}}{m_{^{23}\text{Na}} + m_{^{35}\text{Cl}}} \cdot 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\mu = \frac{23 \cdot 35}{23 + 35} \cdot 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\mu = 2.3047 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

Редукована маса  $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}$  је:

$$\mu = \frac{m_{^{23}\text{Na}} \cdot m_{^{37}\text{Cl}}}{m_{^{23}\text{Na}} + m_{^{37}\text{Cl}}} \cdot 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\mu = \frac{23 \cdot 37}{23 + 37} \cdot 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\mu = 2.355 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

Однос основних фреквенција за ова два молекула је:

$$\frac{\nu_{01}}{\nu_{02}} = \sqrt{\frac{\mu_{^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}}}{\mu_{^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}}}}$$

$$\frac{\nu_{01}}{\nu_{02}} = \sqrt{\frac{2.355 \cdot 10^{-26} \text{ kg}}{2.3047 \cdot 10^{-26} \text{ kg}}}$$

$$\frac{\nu_{01}}{\nu_{02}} = 1.01085$$

$$\frac{\nu_{02}}{\nu_{01}} = 0.9893$$

Разлика је 1.07 %

7. Основни вибрациони прелаз је  $1 \leftarrow 0$ . Енергија тог вибрационог прелаз је:

$$E_0 = h \nu_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right)$$

$$E_0 = h \nu_0 \left( 0 + \frac{1}{2} \right) = \frac{h \nu_0}{2}$$

$$E_1 = h \nu_0 \left( 1 + \frac{1}{2} \right) = \frac{3h \nu_0}{2}$$

$$E_1 - E_0 = h \nu_0$$

односно таласни број је

$$\tilde{\nu}_{1 \leftarrow 0} = \frac{E_1 - E_0}{hc} = \frac{\nu_0}{c} = 56490 \text{ m}^{-1}$$

$$\nu_0 = 56490 \text{ m}^{-1} \cdot 2.998 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1} = 1.6936 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$$

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$k = 4\pi^2 (\nu_0)^2 \mu$$

$$\mu = \frac{m_{^{35}\text{Cl}} \cdot m_{^{35}\text{Cl}}}{m_{^{35}\text{Cl}} + m_{^{35}\text{Cl}}} \cdot 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\mu = \frac{35 \cdot 35}{35 + 35} \cdot 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 2.906 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$k = 4 \cdot 3.14159^2 \cdot (1.6936 \cdot 10^{13} \text{ Hz})^2 \cdot 2.906 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$k = 329.06 \text{ Nm}^{-1}$$

8. Однос запоседнутости вибрационих нивоа зависи од температуре у складу са Болцмановом расподелом:

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{\frac{-h\nu_0}{kT}} = e^{\frac{-hc\tilde{\nu}}{kT}}$$

$$\left(\frac{N_1}{N_0}\right)_{298K} = e^{\frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 2.998 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1} \cdot 55970 \text{ m}^{-1}}{1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}}$$

$$\left(\frac{N_1}{N_0}\right)_{298K} = 0.06694$$

$$\left(\frac{N_1}{N_0}\right)_{500K} = e^{\frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 2.998 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1} \cdot 55970 \text{ m}^{-1}}{1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \cdot 500 \text{ K}}}$$

$$\left(\frac{N_1}{N_0}\right)_{500K} = 0.1997$$

~~9. Вредности за  $\tilde{\nu}_e$  и  $\tilde{\nu}_e \chi_e$  добићемо ако формирамо две једначине са две непознате од израза за галасне бројеве прелаза~~

~~$$G(1 \leftarrow 0) = G(1) - G(0) = \tilde{\nu}_e \left(\nu + 1 + \frac{1}{2}\right) - \tilde{\nu}_e \chi_e \left(\nu + 1 + \frac{1}{2}\right)^2 - \tilde{\nu}_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \tilde{\nu}_e \chi_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2$$~~

~~$$G(1 \leftarrow 0) = \frac{3}{2} \tilde{\nu}_e - \frac{9}{4} \tilde{\nu}_e \chi_e - \frac{\tilde{\nu}_e}{2} + \frac{1}{4} \tilde{\nu}_e \chi_e = \tilde{\nu}_e - 2 \tilde{\nu}_e \chi_e$$~~

~~$$G(2 \leftarrow 0) = \frac{5}{2} \tilde{\nu}_e - \frac{25}{4} \tilde{\nu}_e \chi_e - \frac{\tilde{\nu}_e}{2} + \frac{1}{4} \tilde{\nu}_e \chi_e = 2 \tilde{\nu}_e - 6 \tilde{\nu}_e \chi_e$$~~

~~$$G(3 \leftarrow 0) = \frac{7}{2} \tilde{\nu}_e - \frac{49}{4} \tilde{\nu}_e \chi_e - \frac{\tilde{\nu}_e}{2} + \frac{1}{4} \tilde{\nu}_e \chi_e = 3 \tilde{\nu}_e - 12 \tilde{\nu}_e \chi_e$$~~

~~$$1556.2 \text{ cm}^{-1} = \tilde{\nu}_e - 2 \tilde{\nu}_e \chi_e$$~~

~~$$3088.28 \text{ cm}^{-1} = 2 \tilde{\nu}_e - 6 \tilde{\nu}_e \chi_e$$~~

~~$$4596.21 \text{ cm}^{-1} = 3 \tilde{\nu}_e - 12 \tilde{\nu}_e \chi_e$$~~

~~Комбинацијом прве две једначине добићемо~~

~~$$\tilde{\nu}_e = 1580.32 \text{ cm}^{-1}$$~~

~~$$\chi_e = 7.6314 \cdot 10^{-3}$$~~

~~Исте вредности ћемо добити и комбинацијом друге две једначине.~~

## 10. Ламбер-Беров закон

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = abc$$

пошто се апсорбује 46.5 % упадне светлости, то значи да је пропуштено 100-46.5 % упадне светлости. То значи да је

$$\frac{I}{I_0} = 0.535$$

$$A = -\log 0.535 = 0.2716 \quad c = \frac{A}{bc} = \frac{0.2716}{286 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 0.65 \text{ cm}}$$

$$c = 1.46 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$