Příklad č. 1

Počet atomů v 1 molu atomů H:

$N = N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}$ atomů

Energie 1 atomu H je 13,6 eV, 1 eV = $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ J

Energie 1 molu atomů H: $E = N \cdot 13{,}6 \cdot 1{,}602 \cdot 10^{-19} = 6{,}022 \cdot 10^{23} \cdot 13{,}6 \cdot 1{,}602 \cdot 10^{-19} =$
$= 1{,}312 \cdot 10^{6}$ J = **1,31 MJ.**

Příklad č. 2

Foton o vlnové délce 420 nm má energii danou vztahem

$$E = \frac{h\,c}{\lambda} = \frac{6{,}626 \cdot 10^{-34} \cdot 2{,}998 \cdot 10^{8}}{4{,}2 \cdot 10^{-7}} = 4{,}730 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{J}$$

a v elektronvoltech:

$$E = \frac{4{,}730 \cdot 10^{-19}}{1{,}602 \cdot 10^{-19}} = \mathbf{2{,}95\ eV}$$

Příklad č. 3

Rozdíly energií dvou hladin v joulech vypočteme:

1. pro absorpci atomu vodíku z 1s do 2s orbitalu stačí převést hodnotu 10,2 eV, získanou ze vztahu: $E = \frac{-Ry\,Z^2}{n^2} = \frac{-13{,}6 \cdot 1^2}{2^2} = -3{,}4$ eV, $\Delta E = 13{,}6 - 3{,}4 = 10{,}2$ eV

   na energii v joulech vynásobením faktorem:
   $10{,}2\ \mathrm{eV} \cdot 1{,}602 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{J} = \mathbf{1{,}63 \cdot 10^{-18}\ J}$

2. pro vibrační přechod $\tilde{\nu} = 3000\ \mathrm{cm^{-1}}$:

   převedeme na reciproké metry: $3000\ \mathrm{cm^{-1}} \cdot 10^2 = 3 \cdot 10^5\ \mathrm{m^{-1}}$
   převedeme na metry: $\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{3 \cdot 10^5\ \mathrm{m^{-1}}} = 3{,}333 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{m}$
   a vypočteme energii v joulech:

$$E = \frac{h\,c}{\lambda} = \frac{6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{J\,s} \cdot 2{,}998 \cdot 10^{8}\ \mathrm{m\,s^{-1}}}{3{,}333 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{m}} = \mathbf{5{,}96 \cdot 10^{-20}\ J}$$

3. pro rotační přechod $\nu = 30\ \mathrm{GHz} = 30 \cdot 10^9\ \mathrm{s^{-1}}$:
   $E = h\,\nu = 6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{m\,s^{-1}} \cdot 30 \cdot 10^{9}\ \mathrm{s^{-1}} = \mathbf{1{,}98 \cdot 10^{-23} J}$

Boltzmannův faktor, tedy poměr obsazení základní hladiny N_n ku hladině vyšší N_m, $\frac{N_\mathrm{n}}{N_\mathrm{m}}$, pro obsazení výše uvedených hladin vypočteme na základě rovnice:

$$\frac{N_\mathrm{n}}{N_\mathrm{m}} = e^{\frac{\Delta E}{k_\mathrm{B}\,T}},$$

kdy pro poměr obsazení hladin v bodě 1. dostaneme při teplotě 300 K:

$$\frac{N_\mathrm{n}}{N_\mathrm{m}} = e^{\frac{1{,}63\cdot 10^{-18}\,\mathrm{J}}{1{,}3806\cdot 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}\cdot 300\,\mathrm{K}}} = \mathbf{2{,}16\cdot 10^{171}}$$

v bodě 2. získáme při teplotě 300 K:

$$\frac{N_\mathrm{n}}{N_\mathrm{m}} = e^{\frac{5{,}96\cdot 10^{-20}\,\mathrm{J}}{1{,}3806\cdot 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}\cdot 300\,\mathrm{K}}} = \mathbf{1{,}78\cdot 10^{6}}$$

v bodě 3. získáme při teplotě 300 K:

$$\frac{N_\mathrm{n}}{N_\mathrm{m}} = e^{\frac{1{,}98\cdot 10^{-23}\,\mathrm{J}}{1{,}3806\cdot 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}\cdot 300\,\mathrm{K}}} = \mathbf{1{,}0048}$$

Příklad č. 4

Obsazení hladin při 1000 K:

Ad. 1

$$\frac{N_\mathrm{n}}{N_\mathrm{m}} = e^{\frac{1{,}63\cdot 10^{-18}\,\mathrm{J}}{1{,}3806\cdot 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}\cdot 1000\,\mathrm{K}}} = \mathbf{1{,}88\cdot 10^{51}}$$

Ad. 2

$$\frac{N_\mathrm{n}}{N_\mathrm{m}} = e^{\frac{5{,}96\cdot 10^{-20}\,\mathrm{J}}{1{,}3806\cdot 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}\cdot 1000\,\mathrm{K}}} = \mathbf{75{,}0}$$

Ad. 3

$$\frac{N_\mathrm{n}}{N_\mathrm{m}} = e^{\frac{1{,}98\cdot 10^{-23}\,\mathrm{J}}{1{,}3806\cdot 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}\cdot 1000\,\mathrm{K}}} = \mathbf{1{,}0014}$$

Příklad č. 5

Obsazení hladin při 100 K:

Ad. 1

$$\frac{N_\mathrm{n}}{N_\mathrm{m}} = e^{\frac{1{,}63 \cdot 10^{-18}\ \mathrm{J}}{1{,}3806 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J\,K^{-1}} \cdot 100\ \mathrm{K}}} = \mathbf{1{,}04 \cdot 10^{514}}$$

Ad. 2

$$\frac{N_\mathrm{n}}{N_\mathrm{m}} = e^{\frac{5{,}96 \cdot 10^{-20}\mathrm{J}}{1{,}3806 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J\,K^{-1}} \cdot 100\ \mathrm{K}}} = \mathbf{5{,}60 \cdot 10^{18}}$$

Ad. 3

$$\frac{N_\mathrm{n}}{N_\mathrm{m}} = e^{\frac{1{,}98 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J}}{1{,}3806 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J\,K^{-1}} \cdot 100\ \mathrm{K}}} = \mathbf{1{,}0144}$$

Nejvýznamnější rozdíl v zastoupení populací nastává pro vibrační hladiny. Zchlazení často přinese významné rozlišení vibračních spekter. Role zchlazení rozpouštědla však může být také významná.

Příklad č. 6

Pokud jsou si hladiny energií rovny, jsou si rovny populace při jakékoli teplotě.

Příklad č. 7

Z Heisenbergovy relace neurčitosti vyplývá, že kratší děj musí mít větší neurčitost v energii. Přirozená šířka emisního pásu bude tedy větší pro excitovaný stav s kratší dobou života (200 fs).

Příklad č. 8

Vyjdeme z Heisenbergova vztahu pro neurčitost energie a doby života daného stavu

$$\Delta E\ \Delta t\ \geq \frac{h}{2\pi}$$

a ze vztahu pro rozdíl energií fotonu, vyjádřenou v tomto tvaru:

$$\Delta E = h\ c\ \Delta\tilde{\nu}$$

Za ΔE ve vztahu pro neurčitost dosadíme druhou rovnici a získáme:

$$h\,c\,\Delta\tilde{\nu}\,\Delta t\ \geq \frac{h}{2\pi},$$

čímž můžeme vykrátit Planckovu konstantu h a dostáváme:

$$c\,\Delta\tilde{\nu}\,\Delta t\ \geq \frac{1}{2\pi},$$

provedeme úpravu vydělením c a Δt:

$$\Delta\tilde{\nu} \geq \frac{1}{2\pi\,c\,\Delta t}.$$

Zbývá dosadit hodnoty za c a Δt.

Rychlost světla známe $c = 2{,}998 \cdot 10^8$ m s^{-1}, ale jelikož je v zadání rovnice uvedena v reciprokých centimetrech, s výhodou převedeme tuto konstantu vynásobením faktorem 100 na hodnotu $c = 2{,}998 \cdot 10^{10}$ cm s^{-1}. Ze zadaného výsledku odvození rovněž vyplývá, že doba života, kterou máme uvažovat je 1 ps, čili $1 \cdot 10^{-12}$s.

Dosadíme: $\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{2 \cdot 3{,}141592654 \cdot 2{,}998 \cdot 10^{10}\,\mathrm{cm\,s^{-1}} \cdot 1 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{s}}$

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{1{,}8837 \cdot 10^{-1}\,\mathrm{cm}},$$

upravíme

$$\boldsymbol{\Delta\tilde{\nu} = 5{,}3\ \mathrm{cm^{-1}}}.$$

Příklad č. 9

Energii vztaženou na 1 mol látky, vypočteme pro:

1. rotační přechod $\nu = 30$ GHz:

$$E = h\,\nu = 6{,}626 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{J\,s} \cdot 30 \cdot 10^{9}\,\mathrm{s^{-1}} = 1{,}98 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{J}$$
$$E_{\mathrm{rot}} = 1{,}98 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{J} \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}} = \mathbf{11{,}9\ J\ mol^{-1}}$$

2. vibrační přechod $\tilde{\nu} = 3000\ \mathrm{cm^{-1}}$:

$$E = \frac{h\,c}{\lambda} = \frac{6{,}626 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{J\,s} \cdot 2{,}998 \cdot 10^{8}\,\mathrm{m\,s^{-1}}}{3{,}333 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{m}} = 5{,}96 \cdot 10^{-20}\,\mathrm{J}$$
$$E_{\mathrm{vib}} = 5{,}96 \cdot 10^{-20}\,\mathrm{J} \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}} = 35891\,\mathrm{J\,mol^{-1}} \cong \mathbf{35{,}9\ kJ\ mol^{-1}}$$

3. elektronový přechod při λ = 300 nm

$$E = \frac{h\,c}{\lambda} = \frac{6{,}626 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{J\,s} \cdot 2{,}998 \cdot 10^{8}\mathrm{m\,s^{-1}}}{3 \cdot 10^{-7}\mathrm{m}} = 6{,}62 \cdot 10^{-19}\,\mathrm{J}$$
$$E_{\mathrm{el}} = 6{,}62 \cdot 10^{-19}\,\mathrm{J} \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}} = 398752 \cong \mathbf{399\ kJ\ mol^{-1}}$$

Rotační energie 11,9 J mol^{-1} je velmi malá i ve srovnání s nevazebnými interakcemi v roztoku, což je důvodem, proč v roztoku nelze naměřit rotační spektra. Vibrační interakce 35,9 kJ mol^{-1} je již stejného řádu, jako je síla vodíkových vazeb. Elektronová excitace 399 kJ mol^{-1} je srovnatelná se silnou kovalentní vazbou, takže ji v některých případech může ovlivnit. Většinou je však excitační energie delokalizována přes více vazeb molekuly, a tedy zánik vazeb není nejčastější.

Příklad č. 10

Dle rezonančních energií daných v příkladě č. 10, vychází typická doba trvání **rotace molekuly**:

$\tau = \frac{1}{\nu} = \frac{1}{30 \cdot 10^{9}\mathrm{s^{-1}}} = \mathbf{3{,}3 \cdot 10^{-11}\ s,}$

vibrace molekuly:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2{,}998 \cdot 10^{8}}{3{,}333 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{m}} = 8{,}99 \cdot 10^{13}\mathrm{s^{-1}}$$

$$\tau = \frac{1}{\nu} = \frac{1}{8{,}99 \cdot 10^{13}\ \mathrm{s^{-1}}} = \mathbf{1{,}1 \cdot 10^{-14}s}$$

Příklad č. 11

Molekuly **HCl** a **HCN** jsou **lineární** rotory, mají **2 rovnocenné** momenty setrvačnosti, **3. nulový**

$$I_A = 0; I_B = I_C$$

CH_3I a **benzen** jsou **symetrické** rotory, mají **2 rovnocenné** a **3. nenulový** moment setrvačnosti:

$I_A = I_B < I_C;\ I_A \neq 0$

nebo

$I_A < I_B = I_C;\ I_A \neq 0$

CH_4 a **SF_6** jsou **kulové (sférické)** rotory, mají **3 rovnocenné** momenty setrvačnosti:

$I_A = I_B = I_C$

H_2O je **asymetrický** rotor, má **3 rozdílné nenulové** momenty setrvačnosti:

$I_A \neq I_B \neq I_C$

Příklad č. 12

Tato úloha má za cíl vyzdvihnout informace, které lze vyčíst z rotačních spekter – **složení molekul** a **vazebné poměry** v nich.

Moment setrvačnosti pro molekulu vody kolem rotační osy C_2 se spočítá jako:

$$I = \sum_i m_i x_i^2 = m_{\mathrm{H}} x_{\mathrm{H}}^2 + 0_{\mathrm{O}} + m_{\mathrm{H}} x_{\mathrm{H}}^2 = 2 m_{\mathrm{H}} x_{\mathrm{H}}^2$$

$$x_H = R \sin \Phi$$

Příspěvek kyslíku k tomuto momentu setrvačnosti je nulový (osa otáčení jím prochází).

Dosadíme do rovnice za x_H a získáme:

$$I = 2\, m_{\mathrm{H}}\, R^2 \sin^2 \Phi$$

Za hmotnosti atomů vodíku nesmíme dosadit relativní atomové hmotnosti, nýbrž **klidové hmotnosti atomů**, jež získáme vynásobením relativní atomové hmotnosti **atomovou hmotnostní jednotkou** $m_{\mathrm{u}} = 1{,}660\,539\,040 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{kg}$.

$$m_{\mathrm{H}} = A_{\mathrm{r}}\, m_{\mathrm{u}} = 1{,}00794 \cdot 1{,}660\,539\,040 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{kg} = 1{,}6737 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{kg}$$

$$I = 2\, m_{\mathrm{H}}\, R^2 \sin^2 \Phi = 2\,(1{,}6737 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{kg})\,(9{,}57 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{m})^2 \sin^2\left(\frac{1}{2} 104{,}5\right) =$$
$$= 1{,}92 \cdot 10^{-47}\,\mathrm{kg\,m^2}$$

Úhel Φ svírají atomy vodíku vůči atomu kyslíku, úhel mezi rotační osou C_2 a atomem vodíku je tedy poloviční.