

Fundamentos de espectroscopia molecular

Segundo parcial de promoción 16/11/15

- 1) En un espectro las transiciones entre niveles se observan como picos o bandas de absorción definidas por su posición, intensidad y ancho de línea que se relacionan con las características de las moléculas o grupos funcionales. Relacione con flechas:

posición	diferencia de población entre niveles
intensidad	tiempo de vida de la molécula en el estado excitado
ancho de línea	momento dipolar de transición
	diferencia de energía entre niveles

- 2) El centro aproximado de la señal del espectro IR de la molécula de $^1\text{H}^{80}\text{Br}$ se observa a 2559.00 cm^{-1}
- Calcule, a partir de este valor, la diferencia de energía expresada en Joules entre el estado fundamental vibracional y el primer estado excitado.
 - Calcule la constante de fuerza (k) del enlace.
 - Determine el número de onda que correspondería a la transición vibracional de la molécula de $^2\text{D}^{80}\text{Br}$.
 - ¿A qué frecuencia aparecerá el primer sobretono? Explique brevemente por qué se observan los sobretonos.
 - La constante rotacional B de la molécula de HBr es 16.94cm^{-1} , indique los números de onda a los que aparecerían los 3 primeros picos de las ramas P y R a cada lado del centro de la señal. Considere que la constante rotacional es la misma para los dos estados vibracionales. Realice un esquema de niveles de energía de rotovibración e señale a qué transiciones corresponden dichos picos. Grafique en forma aproximada el espectro que observaría.
 - Calcule la relación entre las poblaciones de los niveles $j=1$ y $j=2$ del estado vibracional fundamental (N'/N) a 298K .
 - Calcule el momento de inercia y la longitud del enlace a partir de la constante rotacional B . Considere que el momento de inercia de la molécula es el mismo en los estados vibracionales superior e inferior.
 - Indique cuáles son las reglas de selección que debe cumplir la molécula de HBr para observar su espectro de rotovibración en IR.

Datos: $E_v = (v + \frac{1}{2}) \hbar\omega_0$ donde $v = 0, 1, 2, \dots$ y $\omega_0 = (k/\mu)^{1/2} = 2\pi c \underline{\nu}_0$ donde c es la velocidad de la luz, k la constante de fuerza del enlace, μ la masa reducida $(1/\mu) = (1/m_1) + (1/m_2)$ y $\underline{\nu}_0$ número de onda.
 $E_j = (\hbar^2/2I) j(j+1)$ donde $j = 0, 1, 2, 3, \dots$ e $I = \mu r^2$ es el momento de inercia de la molécula respecto al eje de rotación, μ la masa reducida y r la distancia de enlace

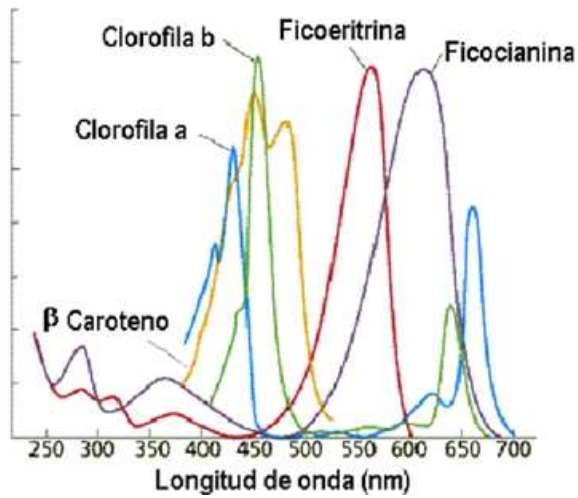
Constante rotacional $B = (\hbar^2/2I)/hc$. Separación entre las bandas rotacionales es $2B$

Distribución de Boltzmann $N'/N = g e^{-\Delta E/kT}$ donde $g = 2j+1$ y $\Delta E = 2(j+1)hcB$

$$k_B = 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J/K}^{-1}, \quad h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}, \quad c = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}, \quad m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

- 3) Espectroscopia Raman
- Explique brevemente su fundamento e indique por qué no depende de la frecuencia de la luz incidente ¿Cuál es la diferencia con la espectroscopia de absorción?
 - Enuncie la regla global de selección para que se registre un espectro Raman.
 - Indique con un esquema de niveles a qué se llama Raman Stokes y anti Stokes.
- 4) Dadas las siguientes moléculas: CO_2 , N_2 , CO y H_2O
- ¿Cuántos modos de vibración tienen cada una?
 - ¿Cuáles se observarán en un espectro IR? ¿Por qué?
 - ¿En qué molécula el número de onda correspondiente a la diferencia de energía de dos estados vibracionales se registra solo en un espectro Raman?
- 5) Dada una transición electrónica
- Indique en un esquema de curvas de potencial molecular las características de dicha transición y enuncie las reglas de selección.
 - ¿Cuál es el rango de trabajo del espectrómetro UV-vis? Indique los orbitales moleculares entre los que se pueden observar transiciones con ese espectrómetro.
 - En la figura el color de la línea indica aproximadamente los colores observados en dos soluciones que contienen ficoeritrina o ficocianina. Proponga una explicación para dichos colores.

Color	Longitud de onda
violeta	~ 380-427 nm
azul	~ 427-476 nm
cian	~ 476-497 nm
verde	~ 497-570 nm
amarillo	~ 570-581 nm
naranja	~ 581-618 nm
rojo	~ 618-780 nm



- 6) Dado un sistema de 6 enlaces dobles conjugados y considerando los niveles de energía para electrones π en un sistema conjugado por el modelo de pozo de potencial infinito $E_n = n^2 h^2 / 8m_e L^2$, encuentre la expresión de la diferencia de energía entre el LUMO y el HOMO y el valor de la longitud de onda de la radiación que pueda producir esa transición. $L = 1.4 \text{ \AA} (k + 2)$ donde k es el número de enlaces conjugados.