

Fundamentos de espectroscopia molecular

Segundo parcial de promoción (nov 2016)

- 1) Para molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$
 - a) La diferencia de energía entre estado fundamental vibracional y el primer estado excitado es $\Delta E = 4.262 \cdot 10^{20} \text{ J}$. ¿A qué número de onda (expresado en cm^{-1}) corresponde?
 - b) Calcule la constante de fuerza (k) del enlace.
 - c) ¿Dónde observaría en el espectro la banda de absorción del $^{14}\text{C}^{16}\text{O}$?
 - d) ¿Se observará el espectro rotovibracional de la molécula de CO? ¿Bajo qué condiciones experimentales?
 - e) Dibuje un esquema de los niveles vibracionales y rotacionales de la molécula de CO. Identifique los correspondientes estados iniciales y finales entre los cuales se produce las transiciones rotovibracionales que dan origen a las bandas P y R. Realice un esquema del espectro que observaría.
 - f) Si la constante de rotación B es de 4 cm^{-1} aprox. ¿cuál sería en número de onda (expresado en cm^{-1}) que correspondería a pico más cercano al centro del espectro (ν_0) de la rama R?
 - g) A partir de la constante rotacional, calcule el momento de inercia y con este dato, la longitud del enlace.
 - h) Calcule la relación entre las poblaciones del estado fundamental y el primer estado excitado rotacional (N_1/N_0) a 298K

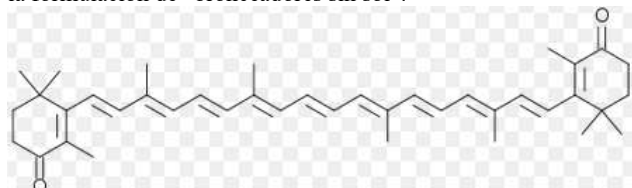
Datos: $E_v = (v + 1/2) \hbar \omega_0$ donde $v = 0, 1, 2, \dots$ y $\omega_0 = (k/\mu)^{1/2}$

$E_j = (\hbar^2/2I) j(j+1)$ donde $j = 0, 1, 2, 3, \dots$ e $I = \mu r^2$ es el momento de inercia de la molécula, μ la masa reducida y r la distancia de enlace

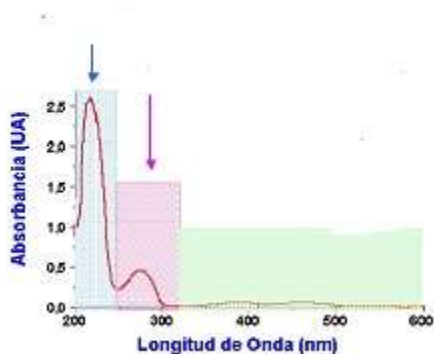
Constante rotacional $B = (\hbar^2/2I)/hc$. Separación entre las bandas rotacionales es $2B$

Distribución de Boltzmann $N_j/N = g_j e^{-AE/kT}$ donde $g_j = 2j+1$.

- 2) Explique brevemente para espectroscopia Raman
 - a) ¿Cuál es la diferencia con la espectroscopia de absorción?
 - b) Enuncie la regla global de selección para que se registre un espectro Raman
 - c) Indique con un esquema de niveles a qué se llama Raman Stokes y anti Stokes
- 3) ¿Cuántos modos de vibración tienen las siguientes moléculas: CO_2 (lineal), H_2 , HBr y H_2O (no lineal)? Analice de acuerdo a las reglas de selección cuáles se observarán en un espectro IR y cuáles se verán solo en Raman
- 4) La cantaxantina es un colorante usado como aditivo alimentario para truchas y salmón. Se incorpora también en la formulación de "bronceadores sin sol".



- a) Consideramos el modelo de pozo de potencial infinito $E_n = n^2 h^2 / 8m_e L^2$ para determinar los niveles de energía de electrones π en un sistema conjugado, 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. Largo de la molécula: $L = 1.4 \text{ \AA} (k + 2)$ donde k es el número de enlaces conjugados
- b) De acuerdo al resultado obtenido en a) indique de qué color se ve una solución de cantaxantina.
- 5) a) Indique en un esquema las características de una transición UV- vis y enuncie las reglas de selección. ¿A qué se llama espectroscopia UV vacío y por qué?
- b) La figura corresponde a los espectros de UV-vis de una proteína indique a que grupos corresponde las flechas marcadas.



DATOS:

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