

Espectroscopía Molecular

Guía de problemas N° 2

Tema: Espectroscopía vibracional y rotovibracional (infrarrojo)

1) Considere las rotaciones de una molécula de $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$. La solución de la ecuación de Schrodinger para este sistema predice que los niveles de energía de rotación están cuantificados de acuerdo con:

$$E_j = (\hbar^2/2I) j(j+1) \quad \text{siendo } j = 0, 1, 2, 3, \dots \text{etc (número cuántico rotacional)}$$

teniendo cada nivel una degeneración de valor $2j+1$, $I = \mu R^2$ es el momento de inercia de la molécula respecto al eje de rotación. ($1/\mu = 1/m_{\text{Cl}} + 1/m_{\text{H}}$)

a) Dibuje cualitativamente el esquema de niveles de energías rotacionales correspondiente al estado fundamental y a los dos primeros estados excitados. Calcule las diferencias de energía entre ellos (longitud de equilibrio del enlace HCl: $1.274 \times 10^{-10}\text{m}$). Expresese esas diferencias de energía como número de onda en $\text{cm}^{-1}(\Delta E/hc)$

b) Determine la población de los dos primeros estados excitados en función de la población del estado fundamental (N_0), teniendo en cuenta el efecto de degeneración y considerando $T=298\text{K}$. ¿Cómo varía la población al aumentar j ? ¿Qué puedo decir del término $\Delta E/k_B T$ si $T=4\text{K}$?

c) Si consideramos la rotación de la molécula de HCl, ¿se cumple la condición necesaria para que haya una absorción o emisión de radiación (regla de selección general para la rotación)? ¿Cuál es la regla de selección específica?

d) Determine a qué zona del espectro electromagnético correspondería un fotón que tenga exactamente la misma energía que la correspondiente a la diferencia entre el estado fundamental y el primer estado excitado rotacional. Calcule el número de onda que identificaría esta transición para la molécula de $^2\text{H}^{35}\text{Cl}$

Datos: $h=6.626 \cdot 10^{-34}\text{Js}$, $k_B=1.380 \cdot 10^{-23}\text{J/K}$, $N_A=6.023 \cdot 10^{23}\text{moléculas/mol}$, $c=3 \cdot 10^8\text{m/s}$.

2) Considere las vibraciones de una molécula de $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$. La solución de la ecuación de Schrodinger predice que los niveles de energía vibracionales están cuantificados según:

$$E_v = (v + 1/2) \hbar \omega_0 \quad \text{siendo } v = 0, 1, 2, \dots \text{etc. (número cuántico vibracional), y}$$

siendo $\omega_0 = (k/\mu)^{1/2}$ $k =$ constante de fuerza del enlace y $\mu =$ masa reducida de la molécula diatómica.

a) Dibuje cualitativamente el esquema de niveles de energías vibracionales correspondiente al estado fundamental y a los dos primeros estados excitados. Calcule la diferencia de energía entre ellos y expésela como número de onda en $\text{cm}^{-1}(\Delta E/hc)$ Considere un valor de $k = 470 \text{ N/m}$.

b) Determine la población de los dos primeros estados excitados en función de la población del estado fundamental (N_0) para $T=298\text{K}$ ¿Qué puedo decir del término $\Delta E/k_B T$?

c) Si consideramos la vibración de los núcleos de la molécula de HCl, ¿se cumple la condición necesaria para que haya una absorción o emisión de radiación (regla de selección general para las vibraciones)? ¿Cuál es la regla de selección específica?

d) Determine para la molécula de HCl a qué zona del espectro electromagnético correspondería un fotón que tenga la misma energía que la correspondiente a la diferencia entre los estados vibracionales. Calcule el número de onda que identificaría esta transición para la molécula de $^2\text{H}^{35}\text{Cl}$.

e) Para describir la energía potencial en una molécula diatómica, se propone el potencial de Morse como una mejora respecto del potencial armónico, ya que permite entre otras cosas describir la disociación de la molécula. Este potencial tiene la forma

$$V(R) = hcD_e (1 - e^{-a(R-R_0)})^2 \quad \text{con } a = [k/(2hcD_e)]^{1/2}$$

donde D_e es la profundidad del pozo de potencial expresada en cm^{-1} y k la constante de enlace. La solución de la ecuación de Schroedinger da las energías permitidas:

$$E_v = (v + 1/2) \hbar \omega_0 - (v + 1/2)^2 \hbar \omega_0 x_e$$

donde $\omega_0 = (k/\mu)^{1/2}$ es la frecuencia vibracional; μ es la masa reducida y $x_e = \hat{v}_0/(4D_e)$ ($x_e \ll 1$) es la constante de anarmonicidad.

Suponiendo que $x_e = 0.05$, calcular la expresión para las diferencias de energía $\Delta E_{1,0}$, $\Delta E_{2,1}$ y $\Delta E_{5,4}$

f) ¿A qué se llama sobretonos?

3) Cuando una molécula diatómica tiene excitaciones vibracionales y rotacionales, la contribución a su energía puede escribirse como $E_{v,j} = (v + 1/2) \hbar \omega_0 + j(j+1) \hbar^2/(2I_v)$ (en aprox. armónica), donde I_v es el momento de inercia de la molécula en el estado v .

- a) Indique las transiciones que dan origen a las ramas P y R.
 b) Suponiendo que los momentos de inercia no cambian apreciablemente en la transición vibracional ($I_{v+1} \approx I_v = I$), calcular las expresiones para los cambios de energía en las transiciones dentro de cada rama del espectro.
 c) Determinar la expresión de los números de onda donde aparecerán las líneas del espectro y dibujar en forma aproximada la posición de las líneas esperadas (utilizar la *constante rotacional B* [cm^{-1}])

4) Para una molécula poliatómica

- a) ¿Cómo calcula el número de modos normales de vibración?
 b) La molécula de CO_2 es lineal. Identifique el número de modos normales de vibración para esta molécula y haga un dibujo esquemático de cada uno de ellos. ¿Cuál de ellos se observarán en un espectro IR?
 c) Determine el número de grados de libertad vibracionales de la molécula de H_2O (no lineal). Haga un esquema de los diferentes modos normales de vibración. Argumente si estos modos son activos en infrarrojo.

5) Si los niveles de energía vibracionales están cuantificados según:

$E_v = (v + \frac{1}{2}) \hbar \omega_0$ siendo $v = 0, 1, 2, \dots$ etc. (número cuántico vibracional), y
 siendo $\omega_0 = (k/\mu)^{1/2}$ $k =$ constante de fuerza del enlace y $\mu =$ masa reducida de la molécula diatómica.
 Indique qué magnitud está variando y, en qué sentido está variando, para explicar las frecuencias de vibración observadas en los siguientes casos:

- | | | | |
|----|--|---|---|
| a) | $\text{C}\equiv\text{C}$ (2150 cm^{-1}) | $\text{C}=\text{C}$ (1650 cm^{-1}) | $\text{C}-\text{C}$ (1200 cm^{-1}) |
| b) | $\text{C}-\text{H}$ (3000 cm^{-1}) | $\text{C}-\text{C}$ (1200 cm^{-1}) | $\text{C}-\text{O}$ (1100 cm^{-1}) |
| c) | $\equiv\text{C}-\text{H}$ (3300 cm^{-1}) (sp) | $=\text{C}-\text{H}$ (3100 cm^{-1}) (sp ²) | $-\text{C}-\text{H}$ (2900 cm^{-1}) (sp ³) |

6) El espectro de IR de CO muestra un pico de absorción vibracional a 2170 cm^{-1}

- (a) ¿Cuál es la constante de fuerza del enlace C-O?
 (b) ¿A qué número de onda ocurriría el pico correspondiente para ^{14}CO ?

7) El stretching C-H en compuestos orgánicos ocurre cerca de los 2900 cm^{-1} . ¿Dónde espera que ocurra el stretching C-D?

8) El SO_2 es una molécula no lineal. ¿Cuántos modos vibracionales tiene? Dibújelos. ¿Cuántos picos de absorción IR se esperan?

9) El H_2O líquida muestra un pico ancho de absorción vibracional alrededor de 1650 cm^{-1} debido al modo bending. Calcule el número de onda del pico de absorción para D_2O , suponiendo que la constante de fuerza es la misma que para H_2O .

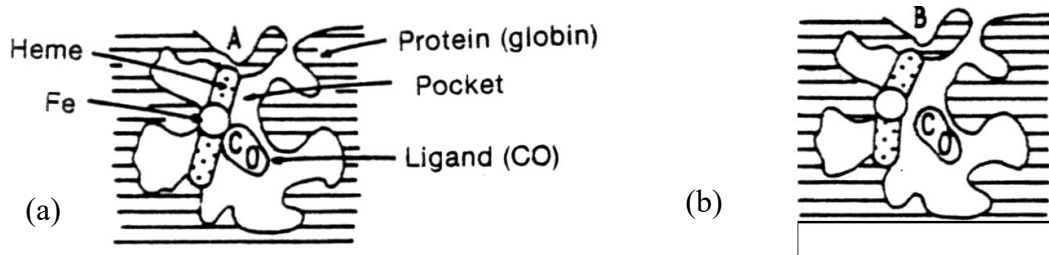
10) La longitud de onda de la vibración de stretching fundamental N-H es aproximadamente $1.5 \mu\text{m}$. ¿Cuál es el número de onda aproximado y la longitud de onda del primer sobretono para el stretching NH?

11) Indique si las siguientes vibraciones serán activas o inactivas en el espectro de IR. Justifique.

| | Molécula | Movimiento |
|----|----------------------------|------------------------------|
| a) | CH_3-CH_3 | C-C stretching |
| b) | CH_3-CCl_3 | C-C stretching |
| c) | SO_2 | stretching simétrico |
| d) | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | C-H stretching simétrico |
| e) | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | C-H stretching antisimétrico |

12) La frecuencia de estiramiento del enlace C-O es de 2140 cm^{-1} , para la molécula libre y con una constitución isotópica de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$. La molécula de CO se enlaza covalentemente a un grupo hemo en mioglobina. El grupo hemo es plano. Cuando el CO está ligado a la mioglobina (para la misma variedad isotópica), el átomo de Fe está en el plano (ver figura (a)) y la frecuencia se desplaza a 1945 cm^{-1} .

a) ¿Cuáles deberían ser las frecuencias de estiramiento para la molécula $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ cuando está aislada y cuando está ligada a la mioglobina? Suponga el mismo valor para la constante de fuerza, k , en ambas variedades isotópicas. Suponga que cuando está ligada a la mioglobina, la frecuencia observada corresponde sólo a la vibración del enlace C-O



b) El enlace entre el CO y la mioglobina puede ser roto por absorción de luz. Luego de la fotodisociación, el enlace se reestablece nuevamente, como lo prueban los espectros en función del tiempo registrados en la figura, para una muestra con ambas variedades isotópicas presentes. Indique si su resultado puede explicar la aparición de los dos picos en esta figura, identificándolos convenientemente.

