

Fisicoquímica Moderna Molecular

Repartido de ejercicios N° 3 Espectroscopia Atómica & Molecular

1. En una serie de líneas del espectro del hidrógeno se encuentran los siguientes valores de longitud de onda: 656.46 nm, 486.27 nm, 434.17 nm y 410.29 nm. ¿Cuál será la longitud de onda de la línea sucesiva de esta serie? ¿Cuál es la energía necesaria para ionizar el átomo de hidrógeno?
2. ¿Cuáles de las siguientes transiciones resultan permitidas en el espectro electrónico normal de un átomo: a) $2s \rightarrow 1s$, b) $2p \rightarrow 1s$, c) $3d \rightarrow 2p$, d) $5d \rightarrow 3s$, e) $5p \rightarrow 3s$?
3. a) Calcular la frecuencia de transición $J = 3 \rightarrow 4$ en el espectro rotacional puro del $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$. La longitud de enlace de equilibrio es de 115 pm.
b) Si el número de onda del estado rotacional $J = 1$, considerado como rotor rígido, del $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ es $\tilde{\nu} = 20.68 \text{ cm}^{-1}$; ¿cuál es i) el momento de inercia de la molécula, ii) la longitud de enlace?
c) Para un espaciado constante de 12.604 cm^{-1} entre líneas de microondas del espectro del AlH , calcular el momento de inercia y la longitud de enlace de la molécula.
4. a) El número de onda de radiación incidente en un espectrómetro Raman es 20487 cm^{-1} . Cuánto vale el número de onda ($\tilde{\nu}$) de la radiación de Stokes dispersada para la transición $J = 0 \rightarrow 2$ del $^{14}\text{N}_2$?
b) La absorción en el infrarrojo del $^1\text{H}^{81}\text{Br}$ da lugar a una rama R desde $v = 0$. Utilizando la información suministrada en la tabla adjunta, cuánto vale el número de onda ($\tilde{\nu}$) de la línea originada a partir del estado rotacional con $J = 2$?

	N/cm^{-1}	B/cm^{-1}	$k/(\text{N m}^{-1})$
$^1\text{H}_2$	4400	60.8	575
		6	
$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$	2991	10.5	516
		9	
$^1\text{H}^{127}\text{I}$	2309	6.61	313
$^{35}\text{Cl}_2$	560	0.24	323
		4	
$^1\text{H}^{81}\text{Br}$	2649	8.47	412

5. a) Cuáles de las siguientes especies muestran, aplicando las reglas de selección generales, actividad en los siguientes tipos de espectroscopia molecular:

Tabla 1:

v

Especie	NMR	EPR	Microondas		Infrarrojo	UV-Vis		
			Absorción	Raman	Absorción	Absorción	Fluorescencia	Fosforescencia
H ₂								
O ₂								
HCl								
CH ₄								
H ₂ O								
CO ₂								
CH ₃ CH ₃								
CH ₂ CH ₂								
SF ₆								
Ne								
Triptófano								

Tabla 2 (Nota: la resolución no es tan “directa” como en la tabla anterior y requiere del conocimiento de la estructura geométrica de las especies):



v

Especie	NMR	EPR	Microondas		Infrarrojo	UV-Vis		
			Absorción	Raman	Absorción	Absorción	Fluorescencia	Fosforescencia
² H ₂								
O ₃								
H ₂ O ₂								
CHCl ₃								
KMnO ₄								



b) Aplicando las reglas de selección generales, nombre al menos una especie que cumpla por lo menos con:

v

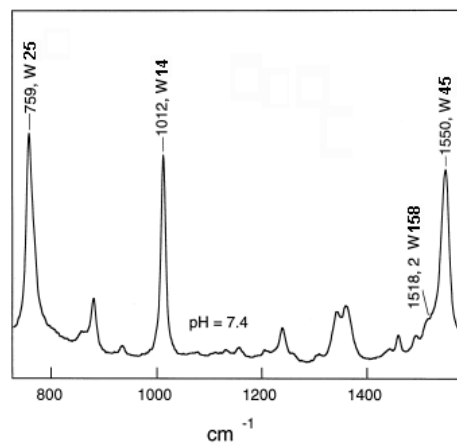
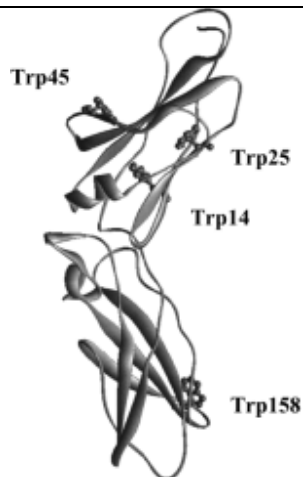
Especie	NMR	EPR	Microondas		Infrarrojo	UV-Vis		
			Absorción	Raman	Absorción	Absorción	Fluorescencia	Fosforescencia
	✓	✗	✓		✓	✗	✗	✗
								✓
						✓	✓	✗
			✗	✓				
	✓		✓	✓	✓	✓	✓	
	✗	✓						
	✓	✓	✓		✓			
	✗	✗	✗	✗	✗	✓	✗	✗

(Nota: en lo posible no emplear las mismas especies de la parte a)

6. Que estrategia de modelado y nivel de cálculo emplearía para estudiar:

- a) Espectro rotacional del C_2H_5OH
- b) Espectro infrarrojo de una molécula orgánica pequeña
- c) Espectro infrarrojo de una proteína.
- d) Espectro de absorción de una molécula orgánica pequeña (Phe)
- e) Espectro de absorción de una hemoproteína.

7. En base a datos experimentales sobre el espectro UV-Vis de la proteína X, se especula que los residuos de triptófano: Trp(W)14, Trp25, Trp45 y Trp158 son los responsables de los picos de absorción que se muestran en la figura inferior derecha. Sabiendo que la estructura de la proteína es conocida y se encuentra cristalografiada (figura inferior izquierda), piense en una estrategia computacional para generar datos que le permitan apoyar o no tal especulación.



Estructura cristalografía de la proteína X. Se muestra la posición de los triptofanos, supuestos responsables de los picos de absorción que se muestran en el espectro.

8. Calcular el número relativo de moléculas de Cl_2 ($\tilde{\nu} = 559.7 \text{ cm}^{-1}$) en el estado fundamental y en el primer excitado vibracionales a:

- a) 298 K
- b) 500 K

9. El número de onda vibracional de la molécula de oxígeno en su estado electrónico fundamental es de 1580 cm^{-1} , mientras que para el primer estado excitado ($B^3\Sigma_u^-$), para el cual hay una transición electrónica permitida, es 700 cm^{-1} . Si la separación en energía de estos dos estados electrónicos, entre los mínimos en sus superficies de energía potencial respectivas es 6.175 eV , cual es el número de onda de mas baja energía de transición en la banda originada desde el estado vibracional $v = 0$ del estado electrónico fundamental ($X^3\Sigma_g^-$) a dicho estado excitado? Ignorar cualquier estructura rotacional o anarmonicidad.

10. El espectro electrónico de la molécula de IBr muestra dos límites de convergencia bajos y bien definidos a 14660 y 18345 cm^{-1} . Los niveles de energía para iodo y bromo se encuentran respectivamente a $0, 7598 \text{ cm}^{-1}$ y $0, 3685 \text{ cm}^{-1}$. Existen otros niveles atómicos a energías mucho mayores. Que posibilidades existen para el valor numérico de la energía de disociación del IBr? Decidir cual posibilidad es correcta, calculando esta cantidad a partir de $\Delta_f H^\circ(\text{IBr}, g) = +40.79 \text{ kJmol}^{-1}$ y las energías de disociación de $\text{I}_{2(g)}$ y $\text{Br}_{2(g)}$, 146 y 190 kJmol^{-1} , respectivamente.
11. Cierta molécula fluoresce a una longitud de onda $\lambda = 400 \text{ nm}$ con un tiempo de vida media de 10^{-9} s . Fosforece a $\lambda = 500 \text{ nm}$. Si la relación entre probabilidades de transición para la emisión estimulada entre las transiciones $S^* \rightarrow S$ a la $T \rightarrow S$ es 10^5 , cual es el tiempo de vida media del estado fosforescente?
12. Use un argumento teórico para decidir cual de las siguientes transiciones son permitidas desde el punto de vista del dipolo eléctrico:
- la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en eteno
 - la transición $n \rightarrow \pi^*$ en un grupo carbonilo en un entorno C_{2v} .
13. a) ¿Cual es la frecuencia de resonancia de un protón en un campo magnético de 14.1 T ?
 b) El ^{32}S tiene un spin nuclear de $\frac{3}{2}$ y un factor nuclear g de 0.4289 . Calcular las energías de los estados de spin nuclear en un campo magnético de 7.500 T .
 c) En cual de los siguientes sistemas existe la mayor separación entre niveles de energía:
 i) un protón en un espectrómetro de NMR a 600 MHz
 ii) un deuterón en el mismo espectrómetro
 iii) un núcleo de ^{14}N en el mismo espectrómetro
 iv) un electrón de un radical en un campo de 0.300 T
14. El centro de un espectro de ESR de hidrógeno atómico se encuentra a 329.12 T en un espectrómetro operando a 9.2231 GHz . ¿Cual es el valor g del átomo?
15. Un radical conteniendo dos protones equivalentes presenta tres líneas con una distribución de intensidad $1:2:1$. Las líneas aparecen a 330.2 , 332.5 y 334.8 mT .
 a) ¿Cuánto vale la constante de acoplamiento hiperfino para cada protón?
 b) ¿Cual es el valor g del radical si el espectrómetro opera a 9.319 GHz ?
16. Un radical conteniendo dos protones no equivalentes con constantes hiperfinas de 2.0 y 2.6 mT muestra un espectro centrado en 332.5 mT . ¿A qué valores de campo aparecen las líneas hiperfinas y que valor tienen sus intensidades relativas?