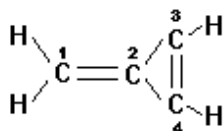


### Exercícios propostos de QFII A para MIEQB, Parte de Espectroscopia Molecular

1) Escreva o determinante de Hückel do sistema de ligações  $\pi$  deslocalizadas da molécula que segue. Sabendo que as soluções do determinante secular são +1.48, +1.00, -0.31 e -2.17 (valores de  $[(\alpha-E)/\beta]$ ), represente o diagrama de energias das orbitais da molécula e calcule a energia de deslocalização respectiva.



R:  $\Delta E$  deslocal =  $0,96\beta$

2) Seja a formação da molécula de metano,  $\text{CH}_4$ , não planar. Que pode prever da hibridação dos orbitais do carbono?

R:  $\text{sp}^3$

3) Considere a molécula  $\text{XeF}_4$ , planar. Preveja o número de bandas observadas num espectro traçado num espectrómetro de Raman vibracional e num espectrómetro de infra-vermelho por transformada de Fourier. Haverá alguma banda observada a uma frequência coincidente nos dois métodos?

R: IV:  $A_{2u}+2E_u$  – 3 bandas

Raman:  $A_{1g}+B_{1g}+B_{2g}$  – 3 bandas

Não há coincidentes, centro de simetria – Princípio Exclusão Mútua

4) O acetaldeído apresenta duas bandas principais no espectro electrónico na gama do UV próximo. Em hexano as bandas observadas situam-se a 180 nm e 290 nm, enquanto que em etanol as bandas encontram-se respectivamente a 185 nm e a 285 nm. Identifique as duas bandas quanto às transições envolvidas e explique a sua deslocação em energia.

R: dpv para 180nm,  $\pi-\pi^*$ , dpa para 290,  $n-\pi^*$

5) O composto octaédrico  $[\text{trans-Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{-1}$  no seu sal de potássio (dioxalatodiaquocromato (III) de potássio) é sintetizado nas aulas de Química Inorgânica da FCT/UNL. Calcule o espaçamento entre riscas do espectro rotacional deste composto. (considere a molécula de água como uma esfera que está coordenada ao átomo de crómio)

$$d_{\text{Cr-O(oxalato)}} = 1.327 \text{ \AA}$$

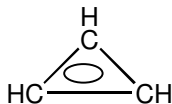
$$d_{\text{Cr-O(água)}} = 1.298 \text{ \AA}$$

R:  $2B=2 \times 0,078 \text{ cm}^{-1}$

6) Considere a molécula  $\text{BCl}_3$ , planar. Preveja o número de bandas observadas num espectro traçado num espectrómetro de Raman vibracional e num espectrómetro de infra-vermelho por transformada de Fourier.

**R:** 3 bandas Raman, 3 bandas IV

7) Seja o hipotético hidrocarboneto cíclico aromático, ciclopropeno.



- a) Com base na sua simetria, preveja que orbitais atômicas usará esta molécula para formar orbitais híbridas nas ligações  $\sigma$  entre os seus átomos.  
b) Qual será a hibridação usada para formar ligações  $\pi$  entre os carbonos, dentro do plano da molécula e fora do plano da molécula?  
c) Aplique o método de Huckel ao sistema  $\pi$  deslocalizado desta molécula e compare o resultado com a alínea anterior.

**R:**  $sp^2$ ,  $p_z$  fora do plano,  $x=-2$ ,  $x=1$ ,  $x=1$

8) Sabendo que para uma molécula diatômica heteronuclear a energia dos níveis vibracional e rotacional é dada por, respectivamente

$$E_v = (v+1/2) h\nu_0 \quad \text{e} \quad E_J = B_0 hJ(J+1), \text{ com } B_0 = \frac{h}{8\pi^2} \frac{1}{\mu r_0^2}$$

preveja o espaçamento das bandas de um espectro vibracional-rotacional para a molécula de HCl.

$$d_{\text{H-Cl}} = 1.274 \text{ \AA} \\ \nu_0 = 2991 \text{ cm}^{-1}$$

**R:**  $2B=21,1 \text{ cm}^{-1}$

9) Considere a molécula de clorofórmio,  $\text{CHCl}_3$ . Preveja o número de bandas observadas num espectro traçado num espectrómetro de Raman vibracional e num espectrómetro de infra-vermelho por transformada de Fourier.

**R:** IV: 6 bandas e Raman: 6 bandas. As mesmas nas 2 técnicas

10) Seja a formação da molécula de água,  $\text{H}_2\text{O}$ , não planar. Que pode prever da hibridação dos orbitais do oxigénio?

**R:**  $sp^3$

11) Considere a molécula planar de *trans*-1,2 dicloroetileno. Preveja o número de bandas observadas num espectro traçado num espectrómetro de Raman vibracional e num espectrómetro de infra-vermelho por transformada de Fourier.

**R:** IV: 6 bandas

Raman: 6 bandas

Não há coincidentes, centro de simetria – Princípio Exclusão Mútua

**12)** Explique o efeito de Franck-Condon na obtenção da estrutura vibracional dos espectros electrónicos.

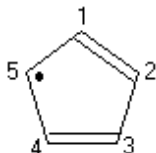
**R:** Saltos verticais

**13)** Com base na simetria molecular, preveja a hibridação dos orbitais do átomo de azoto na molécula de amoníaco,  $\text{NH}_3$ , não planar.

**R:**  $\text{sp}^3$

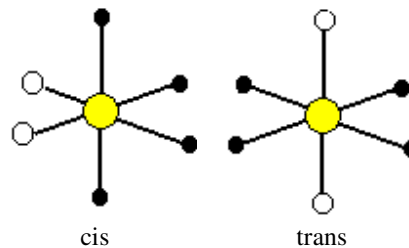
**14) a)** Escreva o determinante de Hückel do sistema de ligações  $\pi$  deslocalizadas da molécula que segue (não o resolva).

**b)** Sabendo que as soluções do determinante secular são  $+1.62$ ,  $+1.62$ ,  $-0.62$ ,  $-0.62$  e  $-2$  (valores de  $(\alpha-E)/\beta$ ), represente o diagrama de energias das orbitais da molécula e calcule a energia de deslocalização respectiva.



**R:**  $E_{\text{desloc}} = 1,86\beta$

**15)** Os dois isómeros *cis* e *trans* do complexo  $\text{ML}_4\text{L}'_2$  podem ser distinguidos por espectroscopia vibracional. Mostre como isso pode ser possível, prevendo o número de bandas visíveis em Raman e em IV para cada um dos isómeros, sabendo que para o isómero *trans*  $\Gamma = 2A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + 2E_g + 3A_{2u} + B_{2u} + 4E_u$ , correspondendo aos 21 graus de liberdade da molécula.

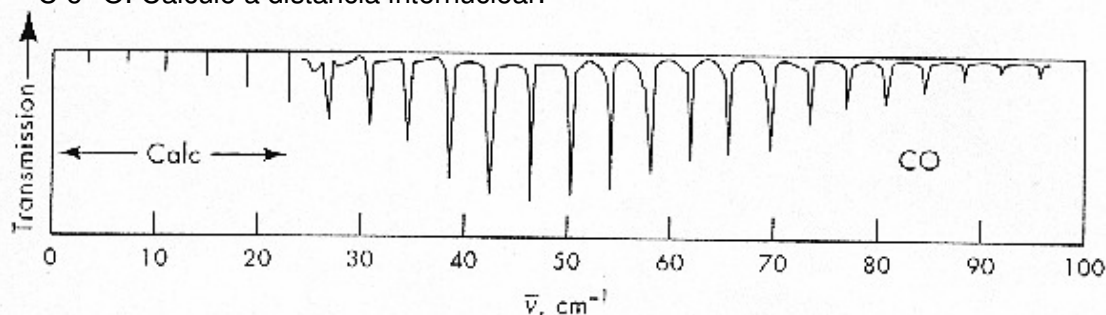


**R:** trans com 5 bandas em IV e 5 bandas em Raman  
Cis com 13 bandas em IV (1 delas não é ativa) e 15 bandas em Raman

**16)** O monóxido de carbono (CO) é um gás inodoro e venenoso, sendo produzido pela queima incompleta de compostos de carbono. Adiciona-se ao átomo de ferro da hemoglobina impedindo o transporte do oxigénio, levando à morte por asfixia. Há todo o

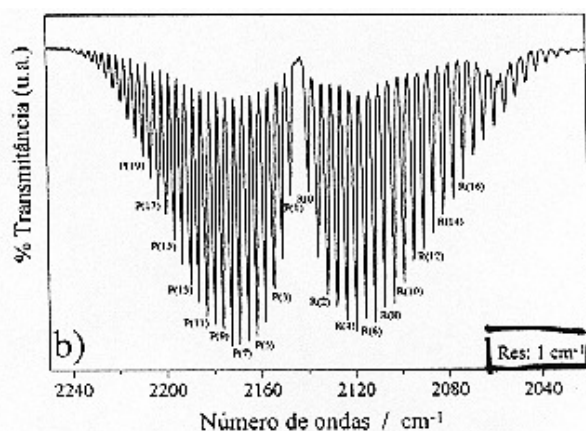
interesse de se detectar este gás a concentrações baixas por razões preventivas. Esta detecção pode ser feita através de espectroscopia rotacional, vibracional ou de Raman.

**a)** Na figura seguinte está representado um espectro rotacional puro do CO, de isótopos  $^{12}\text{C}$  e  $^{16}\text{O}$ . Calcule a distância internuclear.

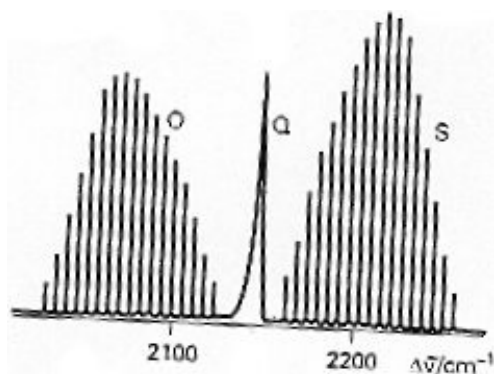


**b)** Sabendo que a risca observada experimentalmente a 115.271 GHz corresponde à transição dos níveis rotacionais  $0 \rightarrow 1$  e que a de 230.538 GHz à de  $1 \rightarrow 2$ , estime qual o valor de  $J$  para o nível de energia rotacional mais populado.

**c)** Estime igualmente a distância internuclear da molécula de CO, através do espectro vibracional-rotacional junto.



**d)** Explique o seguinte espectro de Raman vibracional-rotacional da molécula de CO. Estime a distância internuclear do CO.



**R:** 112,9 pm; J=7; 116,0 pm

**17) a)** Imagine que arranhou um emprego na NASA ou na Agência Espacial Europeia. Uma sonda espacial foi desenhada por si para procurar vestígios de CO<sub>2</sub> e de CO na atmosfera de Saturno. Foi decidido usar técnicas de micro-ondas a partir de um satélite em órbita do planeta. Definindo-se o comprimento da ligação C-O como 112.82 pm na molécula de CO e de 116.2 pm na molécula de CO<sub>2</sub>, onde aparecerão as primeiras 4 riscas do espectro rotacional de <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O? E o que acontece no caso do CO<sub>2</sub>?

**b)** Que resolução o aparelho terá de ter para poder distinguir <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O de <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O, de modo a examinar-se as abundância relativas dos dois isótopos de carbono?

**c)** Na presença de água, o dióxido de carbono produz carbonato/bicarbonato/ácido carbónico (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), consoante o pH. Dois espectrómetros vibracionais foram instalados na sonda espacial: um de Raman e um de infra-vermelho. Que espectros vibracionais prevê para o carbonato?

**R:** 3,862 cm<sup>-1</sup>; 7,724 cm<sup>-1</sup>; 11,586 cm<sup>-1</sup>; 15,448 cm<sup>-1</sup>; resolução mínima 0,1 cm<sup>-1</sup>; carbonato tem 3 bandas IV e 3 bandas Raman

**18)** O que entende por *transições vibrónicas*? Explique a sua origem e tente dar um exemplo.

**R:** transição eletrónica proibida, mas permitida pela parte vibracional

**19)** Com base na simetria molecular, preveja a hibridação adoptada pelas orbitais do átomo de manganês no ião de permanganato, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

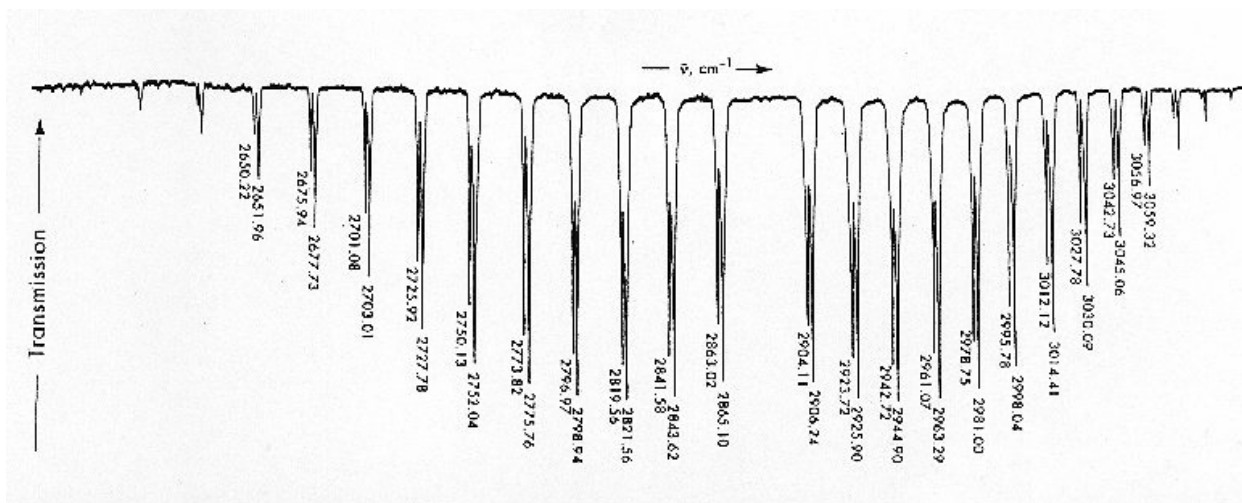
**R:** sp<sup>3</sup> ou sd<sup>3</sup>

**20)** Eis o espectro vibracional-rotacional do HCl. Cada linha do espectro é dupla devido à presença dos isótopos <sup>35</sup>Cl e <sup>37</sup>Cl

**a)** Qual das linhas é a do H<sup>35</sup>Cl? Justifique.

**b)** Calcular o momento de inércia e a distância interatômica H-<sup>35</sup>Cl.

**c)** Se a massa de deutério for 2.014 u.m.a., qual prevê que seja a frequência fundamental de DCl?



**R:** Cl 35 é a da direita; 130 pm; 2071 cm<sup>-1</sup>

**21)** Sabendo que a distância N-H é de 101,2 pm e que o ângulo HNH é de 106,7°, preveja o espaçamento entre bandas no espectro de micro-ondas do NH<sub>3</sub>.

**R:** 19,95 cm<sup>-1</sup>

**22)** A equação de Boltzmann indica a razão entre o número de moléculas presentes num nível excitado, por exemplo um nível rotacional  $J$ , e o estado fundamental.

$$\frac{n_J}{n_0} = (2J + 1) \exp\left[-\frac{B_0 h}{k_B T} J(J + 1)\right]$$

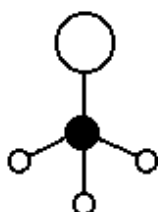
Com base no resultado da alínea anterior, calcule qual o nível rotacional mais populado à temperatura ambiente. (se não resolveu a alínea anterior, considere  $B_0$  como 10 cm<sup>-1</sup>)

**R:** J=3

**23)** Preveja as bandas visíveis em espectroscopia vibracional de Raman e em espectroscopia de infra-vermelho para a molécula de NH<sub>3</sub>.

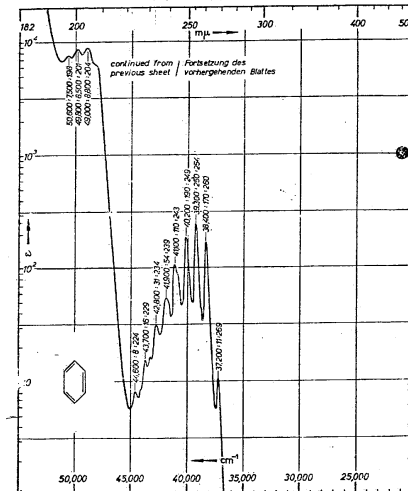
**R:** 4 bandas em IV e em Raman

**24)** Se o grupo NH<sub>3</sub> estiver presente num complexo do tipo Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup>, o azoto está ligado ao átomo de cobalto por uma ligação covalente dativa, além dos 3 átomos de hidrogénio. Prevê alguma diferença no número de bandas visíveis em infra-vermelho para o grupo NH<sub>3</sub>, quando comparado com o grupo NH<sub>3</sub> livre? Explique as suas razões.



R: 6 bandas visíveis em Raman e IV

25) Este é o espectro electrónico do benzeno em estado vapor. A banda centrada em 254 nm é a conhecida **banda dos 5 dedos do benzeno**. Explique a sua estrutura fina e qual o princípio em que se baseia.



R: vibrónicas

26)

Um dos CFC's mais importante para o efeito de estufa era o Freon 11 ( $\text{CFCl}_3$ ). Preveja de que modo o  $\text{CFCl}_3$  contribui para o efeito de estufa, ou seja, de quantas maneiras diferentes se faz a absorção na gama dos infravermelhos nesta molécula.

R: IV: 6 bandas e Raman: 6 bandas.

27) Observe com atenção:

A cadeira de Química Física II é a cadeira mais gira e estimulante de todo o Mestrado Integrado de Engenharia Química e Bioquímica.



Sim



Não

Observe ainda com mais atenção:



a) A molécula da direita é o ciclobutadieno, havemos de falar dele um dia. A molécula da esquerda é o  $\text{C}_4$ , detectado pelo Hubel no espaço sideral. Escreva o determinante de Hückel para esta molécula e resolva-o sabendo que a menor solução é  $-3$  (valor de  $x$ ) e que a outra solução é triplamente degenerada.

b) Calcule a energia  $E_\pi$  do sistema e a estabilidade obtida pela molécula com a deslocalização das ligações  $\pi$ .

c) Mostre que a função de onda molecular para a orbital de energia mais baixa pode ser escrita como  $\Psi = 0.5 \phi_1 + 0.5 \phi_2 + 0.5 \phi_3 + 0.5 \phi_4$ .

R:  $E_{\text{deslocal}} = 0$ ;  $c=0,5$

28) Comente a frase:

A Espectroscopia de Absorção mostra a estrutura vibracional do estado excitado  
e a  
Espectroscopia de Emissão mostra a estrutura vibracional do estado fundamental.

**R:** Abs mostra estrutura vib S1 e Emissão mostra estrutura vib de S0

**29 a)** Começamos pela contribuição do  $O_3$ . Preveja de que modo o ozono contribui para o efeito de estufa, ou seja, de quantas maneiras diferentes se faz a absorção na gama dos infravermelhos nesta molécula.

**b)** Os dados estruturais do ozono foram obtidos por espectroscopia rotacional. No entanto, como a molécula de  $O_3$  é de eixo assimétrico, os cálculos para esta molécula tornam-se um pouco mais complicados. Seja então outra molécula responsável pelo efeito de estufa, o  $CO_2$ .

Sabendo que a molécula é linear e que os momentos de inércia são  $I_a = I_b = 71.70 \times 10^{-47} \text{ kgm}^2$ , preveja o espaçamento entre as bandas no espectro de microondas e calcule igualmente a distância internuclear entre o carbono e o oxigénio.

**R:** IV: 3 bandas e Raman: 3 bandas.; espaçamento =  $0,78 \text{ cm}^{-1}$

**30) a)** Escreva o determinante de Hückel do sistema de ligações  $\pi$  deslocalizadas da molécula de ciclo-octatetraeno.

**b)** Sabendo que as soluções do determinante secular são  $x = (\alpha - E)/\beta = 2, 1.41, 1.41, 0, 0, -1.41, -1.41, -2$ , represente o diagrama de energias das orbitais da molécula e calcule a energia de deslocalização respectiva.

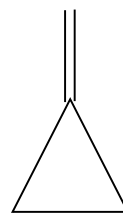
**c)** As soluções do determinante secular para o caso de ligações  $\pi$  localizadas são  $1.02, 1+0.02i, 1-0.02i, 0.99, -0.98, -1+0.02i, -1-0.02i, -1.02$ . Explique por que razão a molécula não existe na configuração planar.



**R:**  $E_{\text{deslocal}} = 1,64\beta$

**31)** Seja agora a molécula seguinte, o metilenociclopropeno:

**a)** Escreva o determinante de Hückel para esta molécula e resolva-o sabendo que duas das soluções do determinante são  $+1$  e  $-2.17$  (valores de  $x$ ). (**Lembre-se que todo o polinómio pode ser escrito como um produto de termos  $(x - a_i)$ , onde as  $a_i$ 's são as raízes do polinómio**)



**b)** Calcule a energia  $E_\pi$  do sistema e fale da estabilidade obtida pela molécula com a deslocalização das ligações  $\pi$ .

**c)** Mostre que a função de onda molecular para a orbital de energia mais baixa (para valor de  $x = -2.17$ ) pode ser escrita como  $\Psi = 0.282 \phi_1 + 0.612 \phi_2 + 0.523 \phi_3 + 0.523 \phi_4$ .

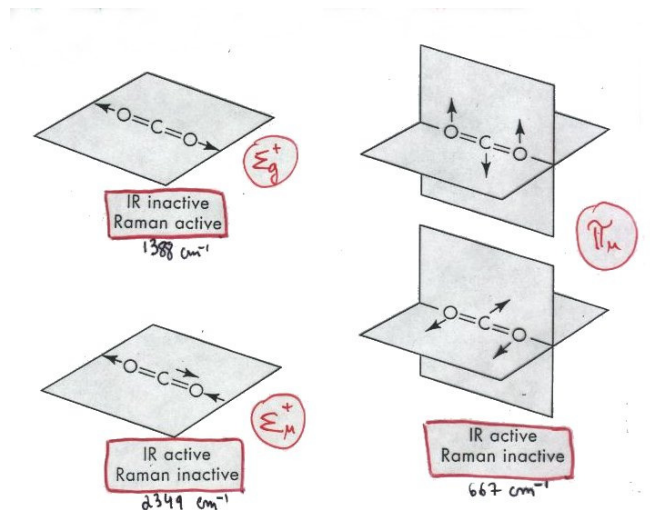
**R:**  $E_{\text{deslocal}} = 0,962\beta$



**32)** A água pesada ( $D_2O$ ) apresenta o mesmo número de bandas activas em infravermelho que a água ( $H_2O$ ), mas a frequências menores. Explique porquê.

**R:** Maior massa reduzida, menor frequência

**33)** Os modos normais de vibração para o  $CO_2$  estão representados nesta figura:



Dos 4 modos normais de vibração, somente a representação  $\Sigma_g^+$  é inactiva em Espectroscopia de Infravermelho. Por outro lado, é a única que é activa em Raman. Explique a razão para isto acontecer.

**R:** Centro de simetria, princípio de exclusão mútua

**34)** As distâncias interatómicas na molécula OCS são  $R(OC)=1.160 \text{ \AA}$  e  $R(CS)=1.560 \text{ \AA}$ . Descubra as três frequências mais baixas de absorção de micro-ondas para a molécula  $^{16}O^{12}C^{32}S$ .

**R:**  $0,406 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,812 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1,218 \text{ cm}^{-1}$

**35)** Sabendo que  $B_0=10.593 \text{ cm}^{-1}$  para o  $^1H^{35}Cl$ , calcule as populações relativas a 300 K para o nível rotacional  $J=6$  do nível vibracional  $v=0$ .