

Exercícios de aplicação – Capítulo 2

1 – Uma molécula, em ciclohexano, absorve luz de $\lambda_{\max} = 280 \text{ nm}$. Admita que em água o único efeito do solvente é a formação de uma ligação de hidrogénio no estado excitado. Se a energia dessa ligação for de 5 kcal/mol, preveja o λ_{\max} da banda de absorção dessa molécula em água. (R: 294.4 nm)

$$(1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J})$$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J/s}$$

2 – Para uma dada molécula, a banda 0-0 de absorção ocorre a 300 nm e a banda 0-0 de emissão ocorre a 320 nm. Admitindo que a reorganização do solvente corresponde a uma estabilização do estado excitado de 0.2 eV, calcule a correspondente desestabilização do estado fundamental em eV. $(1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J})$ (R: 0.0585 eV)

3 – Para uma dada molécula, verificaram-se as seguintes transições eletrónicas 0-0.

Espetro de absorção UV-VIS	Espetro de Fluorescência
510 nm	530 nm
350 nm	
220 nm	

- Justifique a existência de apenas uma transição 0-0 no espectro de fluorescência (emissão), face às que existem no espectro de absorção.
- Justifique a diferença de energia que existe entre a transição 0-0 de fluorescência (530 nm) e a de absorção que ocorre a maior comprimento de onda (510 nm).

4 – Para um dado composto obteve-se $\tau_F = 10 \text{ ns}$, $\phi_F = 0.6$, $\phi_T = 0.25$. Determine as constantes de velocidade dos três principais processos de desexcitação de S_1 . (R: $k_F = 6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$; $k_T = 2.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$; $k_{NR} = 1.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$)

5 – Uma substância apresenta os seguintes máximos de absorção (λ_{\max}) em vários solventes: (os solventes aparecem na tabela por ordem crescente de polaridade)

Solvente	$\lambda_{\max} \text{ (nm)}$
Ciclohexano (C_6H_{12})	472
Tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)	480
Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	492
Metanol (CH_3OH)	503
Dimetilsulfóxido (DMSO) ($\text{CH}_3\text{-SO-CH}_3$)	520
Água	526

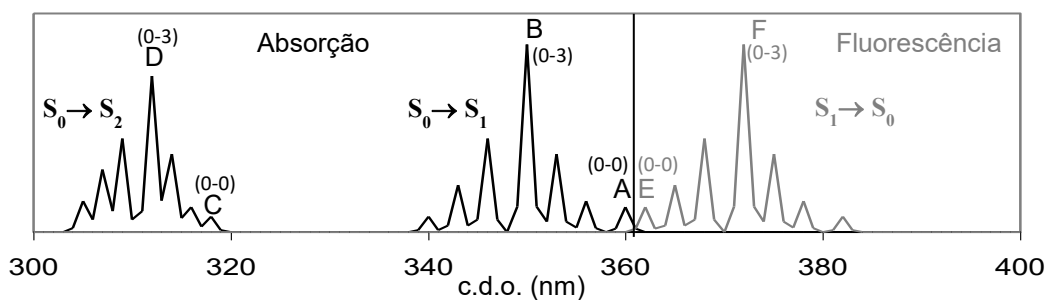
- Indique, justificando, qual o tipo de transição envolvida. (R: $\pi \rightarrow \pi^*$)
- Nesta molécula, a transição mais provável é a $0 \rightarrow 2$. Sabendo que o espaçamento entre os níveis vibracionais de S_1 , em etanol, é de 200 cm^{-1} , preveja o comprimento de onda das transições $0 \rightarrow 0$ e $0 \rightarrow 1$ nesse solvente. ($\lambda_{0-1} = 496.9 \text{ nm}$; $\lambda_{0-0} = 501.9 \text{ nm}$)
- Verificou-se que, para esta molécula em água, o tempo de vida do estado excitado é de 1.6 ns. Sabendo que o rendimento quântico de fluorescência (Φ_F) é 0.20 e que o processo de formação de tripletos é desprezável, assim como o processo de quenching, calcule a constante de velocidade do processo de conversão interna (k_{IC}). (R: $k_F = 1.25 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$; $k_{IC} = 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$)

6 – Para uma dada molécula sabe-se que ocorrem as transições abaixo indicadas (λ_{\max} é o comprimento de onda do máximo da absorção).

Transição	Tipo de transição	λ_{\max}	força do oscilador (f)
1	$n \rightarrow \pi^*$	420 nm	10^{-5}
2	$\pi \rightarrow \pi^*$	310 nm	0.5
3	$n \rightarrow \pi^*$	250 nm	0.01

- Atendendo aos dados fornecidos na tabela diga, justificando, se as transições indicadas serão permitidas ou proibidas. (R: Só a 2 é permitida)
- Esboce o espectro de absorção desta molécula tendo em conta os valores conhecidos da força do oscilador para cada transição.
- Explique a forma como a transição 2 ($\pi \rightarrow \pi^*$) deverá variar com o aumento da polaridade do meio.

7 – Considere os seguintes espectros de absorção e de fluorescência (emissão) de uma dada molécula num solvente polar:



- Indique a razão pela qual só existe um conjunto de picos no espectro de fluorescência.
- Justifique a localização do espectro de fluorescência relativamente ao de absorção.
- Identifique, num diagrama de níveis de energia, os picos de A a F.
- Se a molécula estivesse isolada, o que deveria acontecer aos picos A e E? Justifique.

Formulário:

$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$	$\tau_F = \frac{1}{\sum k_i}$
$\phi_F = \frac{k_F}{\sum k_i}$	$\phi_i = \frac{k_i}{\sum k_i}$

Constantes e conversões:

$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$; $c \cong 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
 $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$; $1 \text{ eV} = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J}$
 $N_{\text{Av}} = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$