

Задачи к работам в лаборатории молекулярной спектроскопии

Работа №42

Задача 1

Раствор некоторого вещества обнаруживает следующие значения оптической плотности A при различных длинах волн λ для разных концентраций c (толщина поглощающего слоя $l = 1$ см):

Длина волны λ , нм	Концентрация $c \cdot 10^5$, моль/л			
	10	7,5	5,0	2,5
400	0,60	0,45	0,30	0,15
425	0,67	0,51	0,33	0,17
450	0,72	0,54	0,36	0,18
475	0,71	0,51	0,35	0,17
500	0,66	0,48	0,33	0,16
525	0,56	0,42	0,28	0,14
550	0,40	0,30	0,20	0,10
575	0,31	0,24	0,16	0,08
600	0,25	0,18	0,12	0,06
700	0,08	0,06	0,04	0,02
750	0,05	0,03	0,02	0,01

Постройте кривую спектра поглощения этого вещества в координатах $\varepsilon = f(\lambda)$. Проверьте, подчиняется ли этот раствор закону Бееера при $\lambda_{\text{макс}}$ (длине волны, соответствующей максимуму поглощения).

Задача 2

При длине волны $\lambda = 405$ нм наблюдаются следующие значения оптической плотности (A) п-нитрофенола в буферных растворах с различными рН:

рН	5,0	6,0	6,2	6,4	6,6	6,8	7,0	7,2	7,4	7,6	7,8	8,0	9,0
A	0,04	0,06	0,08	0,12	0,18	0,26	0,33	0,42	0,48	0,55	0,60	0,62	0,64

Определите графически величину pK_c для п-нитрофенола.

Работа №43

Задача 1

При взаимодействии веществ А и В образуется комплексное соединение АВ_n.

Поглощение равновесных смесей, содержащих вещества А, В, и АВ_n исследовали при некоторой длине волны, при которой коэффициенты погашения А и В равны нулю, а коэффициент погашения вещества АВ_n имеет максимальное значение. Исходная концентрация вещества А во всех смесях была постоянна и равна 0,1 моль/л, а исходные концентрации вещества В и оптические плотности (А) растворов приведены в следующей таблице:

№ раствора	1	2	3	4	5	6
[В], моль/л	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1,0
А	0,30	0,61	0,90	0,99	1,00	1,00

Толщина поглощающего слоя при измерении оптической плотности $l = 1$ см. Определите состав и константу устойчивости комплекса АВ_n методом молярных отношений (метод насыщения).

Задача 2

При длине волны $\lambda = 405$ нм наблюдаются следующие значения оптической плотности (А) п-нитрофенола в буферных растворах с различными рН:

рН	5,0	6,0	6,2	6,4	6,6	6,8	7,0	7,2	7,4	7,6	7,8	8,0	9,0
А	0,04	0,06	0,08	0,12	0,18	0,26	0,33	0,42	0,48	0,55	0,60	0,62	0,64

Определите графически величину рК_с для п-нитрофенола.

Работа №44

В системе, где протекает реакция $B \rightarrow D + E$, только вещество В является окрашенным соединением. Контроль за скоростью этой реакции вели по изменению величины оптической плотности А при длине волны, отвечающей максимуму полосы поглощения вещества В в видимой области спектра. В кювете с толщиной поглощающего слоя $l = 1$ см были получены следующие экспериментальные данные:

Время,с	0	400	500	1000	1500	2000	2500	3000	4000
А	2,41	1,83	1,75	1,22	0,85	0,70	0,50	0,38	0,20

Дифференциальным графическим методом рассчитайте порядок этой реакции, если начальная концентрация вещества В в реакционной смеси равна $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Работа №47

В ИК спектре CHCl_3 наблюдаются основные полосы со следующими волновыми числами и степенями вырождения соответствующих внутримолекулярных колебаний:

$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	671	3032	768	365	1218	256
Степень Вырождения	1	1	2	1	2	2

Рассчитайте:

1. Число колебательных степеней свободы для молекулы CHCl_3 .
2. Мольные изохорную и изобарную теплоемкости газообразного CHCl_3 при температуре $T = 298\text{K}$ методом статистической термодинамики. Воспользуйтесь справочной таблицей «Термодинамические функции линейного гармонического осциллятора (по Эйнштейну)» (справочник, таблица 46).

Работа №50

Частота электромагнитного излучения, соответствующего первой линии в чисто вращательном спектре поглощения газообразного фторида дейтерия D^{19}F равна $651099,4$ МГц. Какой области спектра соответствует это излучение? Какое изменение состояния молекулы D^{19}F вызывают поглощенные кванты? Между какими квантовыми уровнями энергии молекулы происходит переход?

Используя данное значение частоты, вычислите равновесные вращательную постоянную, момент инерции и межъядерное расстояние молекулы D^{19}F . В приближении жесткого ротатора рассчитайте (в cm^{-1}) волновые числа остальных восьми линий в чисто вращательном спектре поглощения D^{19}F . Постройте схематическое изображение этого спектра, считая, что относительная интенсивность линий определяется заселенностью уровня, с которого происходит переход.

Постоянная колебательно-вращательного взаимодействия α для молекулы D^{19}F равна $0,44 \text{ cm}^{-1}$.

Заселенность вращательных квантовых уровней D^{19}F в % при 298K :

J	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$N_J/N, \%$	5	14	19	20	16,5	12	7	4	2

Заселенность остальных вращательных уровней менее 1%.

Работа №51

В колебательно-вращательной полосе ИК спектра поглощения газообразного фторида дейтерия $D^{19}F$ наблюдается тонкая вращательная структура со следующими волновыми числами линий:

$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	2884,9	2862,3	2838,8	2814,5	2789,2
---------------------------	--------	--------	--------	--------	--------

Рассчитайте приближенные значения момента инерции и межъядерного расстояния для молекулы фторида дейтерия $D^{19}F$, которые можно получить по приведенным данным. Ответьте на вопросы:

1. К какой ветви (P- или R-) принадлежат эти линии?
2. Для какой колебательной полосы – основного тона или 1-го обертона – приведены данные в этой задаче?

Для молекулы $D^{19}F$ $\omega_e = 2998,192 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e x_e = 45,761 \text{ cm}^{-1}$

Работа №52

На основании колебательно-вращательного спектра поглощения метана (многоатомная молекула типа сферического волчка, тетраэдр, $I_1 = I_2 = I_3$, справочник под ред. А.А.Равделя и А.М.Пономаревой, табл.108, стр.179) были определены волновые числа вращательных линий в P- и R-ветвях основной колебательно-вращательной полосы.

P-ветвь		R-ветвь	
- J	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	+J	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}
- 1	2984	+1	3013
- 2	2974	+2	3023
- 3	2964	+3	3032
- 4	2954	+4	3041
- 5	2943	+5	3051
- 6	2932	+6	3060

Рассчитайте момент инерции и межъядерное расстояние r_{C-H} молекулы CH_4 .