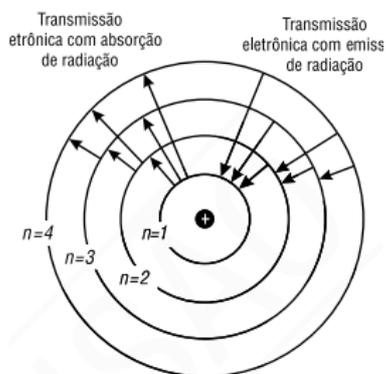
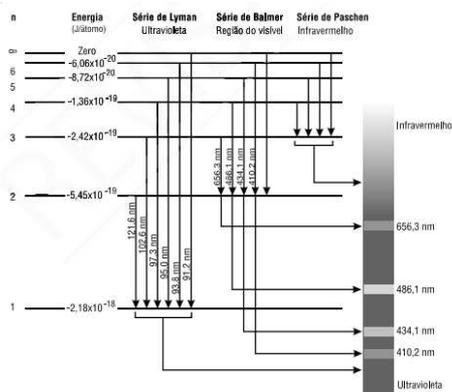


Espetroscopia Molecular (QT)

Exercícios

1. Considere duas ondas com $\lambda=700$ nm e 450 nm, respetivamente. Calcule:
 - a) as frequências de cada uma em s^{-1} .
 - b) os seus números de onda.
 - c) os seus períodos associados
 - d) qual das duas ondas é mais energética?
 - e) Qual a região do espectro eletromagnético de cada onda?
2. *As radiações eletromagnéticas apresentam diferentes comprimentos de onda e frequência, mas todas se propagam no vácuo com a mesma velocidade, c .*
Uma radiação eletromagnética desloca-se à velocidade da luz, com uma frequência de $4,32 \times 10^{14}$ oscilações por segundo.
 - a) Calcule o comprimento da onda eletromagnética em nm.
 - b) Quantos comprimentos de onda cabem num cm?
 - c) Localize no espectro eletromagnético a radiação cujo comprimento de onda calculou no item (a).
3. *No final do século XIX, muitos cientistas estudavam o fenómeno da emissão de radiação por um corpo aquecido, tentando entender a relação entre a temperatura, a intensidade e o comprimento de onda da radiação emitida por esse corpo. Como as leis da física clássica conhecida na época não proporcionavam explicações adequadas para tais observações, Planck, em 1900, tentando explicar essas emissões, formulou uma hipótese ousada para a época, admitido que a transmissão de energia entre os corpos ocorreria através da troca de pacotes ou quanta de energia entre eles e que as radiações se constituíam de quanta (plural de quantum) de energia. Portanto, a energia é transferida de maneira descontínua, ou seja, quantizada.*
 - a) Calcule a menor quantidade de energia radiante que um corpo pode emitir: (i) de luz azul cujo comprimento de onda é 470 nm; (ii) de luz vermelha cujo comprimento de onda é 700 nm. b) Localize essas radiações no espectro eletromagnético. Qual das duas radiações tem maior energia?
4. *Desde 1887, experiências mostravam que elétrons poderiam ser ejetados de uma superfície metálica quando esta era exposta à luz. Albert Einstein em 1905 explicou este facto. A luz não apresenta apenas propriedades ondulatórias caracterizadas pela frequência (ν) e pelo comprimento de onda (λ). Apresenta, também, propriedades corpusculares. Ele admitiu que a energia radiante está quantizada em pacotes de energia, que vieram a ser chamados de fótons. Esses fótons, de energia $h\nu$, ao colidirem com os elétrons do metal, transferiam toda sua energia para esses elétrons, que eram ejetados da placa metálica com uma determinada energia cinética. Tal fenómeno foi chamado de efeito fotoelétrico.*
Uma luz (ultravioleta) com frequência de $1,25 \times 10^{15} s^{-1}$ incide sobre uma superfície de cálcio metálica e elétrons são ejetados da superfície.
 - a) Calcule a energia cinética do elétron ejetado se a função trabalho do cálcio for $4,34 \times 10^{-19}$ J.
 - b) Qual a velocidade do elétron ejetado?
5. Calcule o comprimento de onda:
 - a) de um elétron acelerado por uma diferença de potencial de 1000 V
 - b) de um feixe de raios X que poderão ser emitidos quando esses elétrons atingem um sólido.

6. Por volta de 1880, verificou-se que espécies químicas gasosas, quando excitadas em condições apropriadas, podiam emitir luz com alguns comprimentos de onda característicos. Na época, muitos cientistas estudavam as linhas observadas no espectro do átomo de hidrogênio, submetido a pressão baixa, quando uma corrente elétrica passava através dele. O conjunto de linhas observadas na região do visível é conhecido como série de Balmer. Outros cientistas, como Lyman, Paschen, Bracket e Pfund, nos seus estudos, caracterizaram novas séries espectrais que ficaram conhecidas como série de Lyman, na região do ultravioleta, e as séries de Paschen e Bracket, na região do infravermelho (ver figura 1- Séries espectrais do átomo de hidrogênio). Em 1913, Bohr, empregando os conceitos da física clássica e a hipótese quântica de Planck, deduziu a equação de Rydberg, e, assim, explicou através de um modelo, as linhas observadas no espectro de emissão dos átomos de hidrogênio.



Calcule a energia do elétron do átomo de hidrogênio: a) na camada de menor energia; b) na 2ª camada do átomo; c) Em que região do espectro eletromagnético aparecerá a linha correspondente à transição de $n=4$ para $n=2$? A transição de $n=4$ para $n=1$ corresponde a uma linha de maior ou menor energia?

7. Verifique se qualquer das funções x^a ; e^{ax} ; $\log ax$; são ou não funções própria do operador:
 a) $\frac{d}{dx}$ b) multiplicação por uma constante c) adição de uma constante

8. Quais das seguintes funções $f(x)$ são bem comportadas e/ou aceitáveis em MQ? (Para aquelas que não o forem, indique a razão):

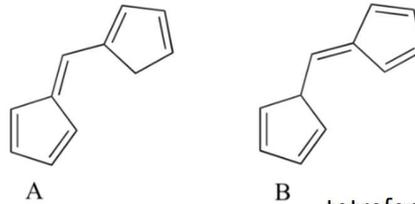
- a) $f(x)=x$ b) $f(x)=x$ para $x \geq 0$ e $f(x)=0$ para $x < 0$ c) $f(x)=x^2$ d) $f(x)=\cos x$
 e) $f(x)=e^{-|x|}$ f) e^{-x} g) $f(x)=\sin|x|$

9. Uma conclusão importante obtida na seção anterior é que o movimento de uma partícula pode ser descrito através de uma onda e a natureza da função que representa esta onda designa-se por função de onda, geralmente uma função complexa, que apresenta uma natureza probabilística. Verifique que:

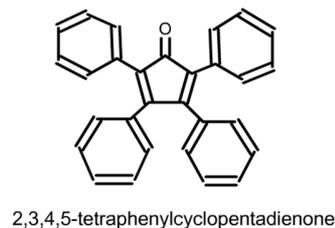
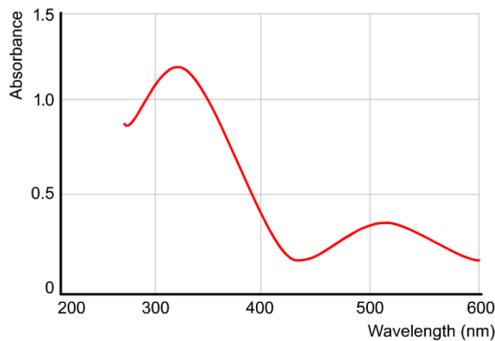
a) as funções trigonométricas: i) $\psi = \sin(kx)$ e ii) $\psi = \cos(kx)$ são funções próprias do operador hamiltoniano. (nota: $k = \frac{2\pi}{\lambda}$)

b) Mostre que a energia calculada pela equação de Schrödinger obedece à relação de dualidade onda partícula de De Broglie.

10. Qual o valor de absorvância correspondente a uma $T=45\%$? Se uma solução $0,01 \text{ molL}^{-1}$ exibe $T=45\%$, qual será a % de transmitância para uma solução, do mesmo composto, de concentração igual a $0,02 \text{ molL}^{-1}$?
11. Qual das duas moléculas absorverá a maior comprimento de onda na região do ultravioleta? Justifique.



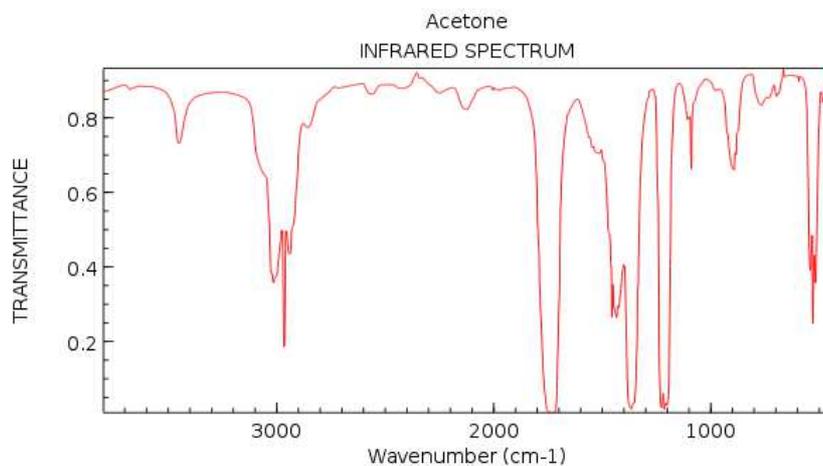
12. A molécula tetrafenilciclopentadienona apresenta o seguinte espectro no UV. a) Use a lei de Beer para determinar a concentração de uma solução de TPCP em metanol, se uma solução numa célula de 1 cm apresenta uma absorvância de 0,52 a 512 nm. O coeficiente de absorvidade molar da molécula a este λ é $1120 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$. b) o solvente usado é adequado? c) A que transição corresponderá esta banda? d) Se efetuar a mesma exp^a num solvente menos polar o deslocamento da banda será batocrômico ou hipsocrômico?



13. A ligação entre os átomos da molécula de $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ apresenta uma constante de força de 516 Nm^{-1} o que permite,

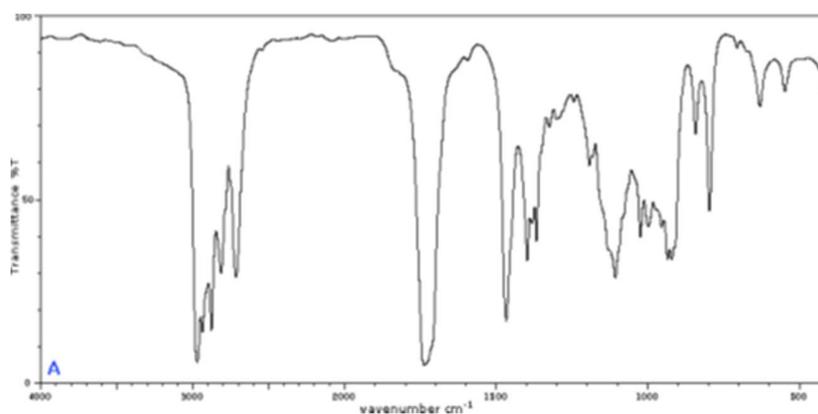
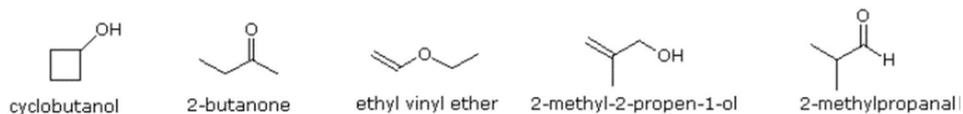
em determinadas condições, levar a molécula a vibrar. Calcule:

- A massa reduzida da molécula
 - a sua frequência vibracional
 - o seu número de onda
 - a separação de energia entre dois níveis adjacentes vibracionais
 - Quantos modos normais de vibração podem ser previstos, para esta molécula, num espectro de infravermelho?
14. Na figura apresenta-se um espectro de IV da molécula de acetona ao qual se atribui a banda de ($\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$) ao estiramento da ligação C-H e a banda intensa de ($\sim 1710 \text{ cm}^{-1}$) ao estiramento da ligação C=O.
- Quantos modos normais de vibração são previstos para esta molécula?
 - Calcule o valor da frequência vibracional associada à ligação C-H e compare-o com o valor experimental ($k= 500 \text{ Nm}^{-1}$)
 - Atendendo a que numa transição vibracional o momento dipolar da molécula deve variar durante a mesma, explique porque a banda associada à vibração C=O é muito maior (absorção mais intensa) do que a associada à vibração da ligação C-H?



NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

15. O seguinte espectro de Infravermelho refere-se a uma das moléculas seguintes:



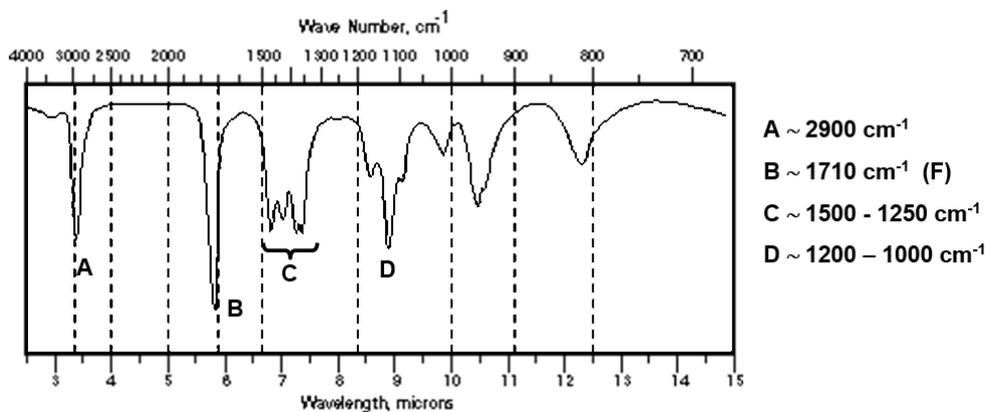
Qual a molécula correspondente ao espectro? Justifique todos os passos.

16. Determine as estruturas dos compostos seguintes, a partir dos seus espectros de IV e do grau de insaturação que pode determinar a partir da equação:

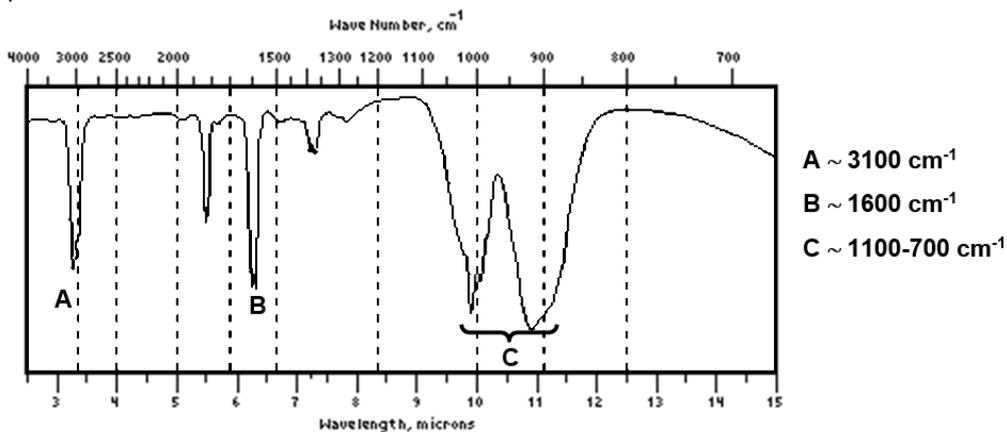
$$GI = \frac{2C + 2 + N - H - X}{2}$$

Sendo C, N, H e X – número de átomos de C, N, H e halogéneo, respetivamente.

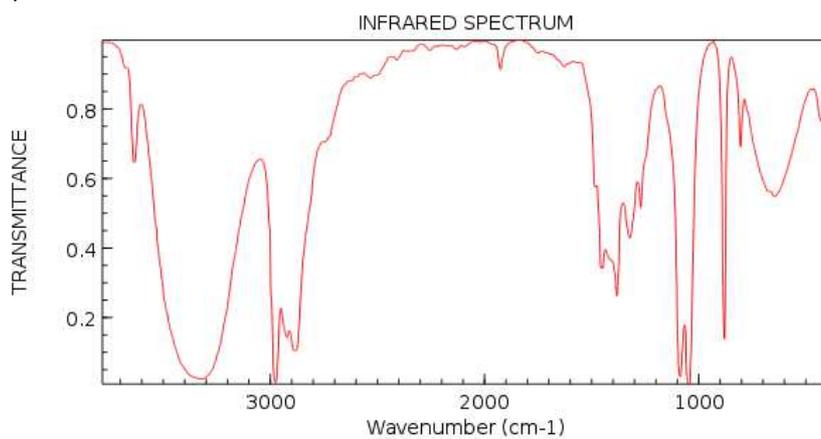
a) $C_5H_{10}O$



b) C_4H_6

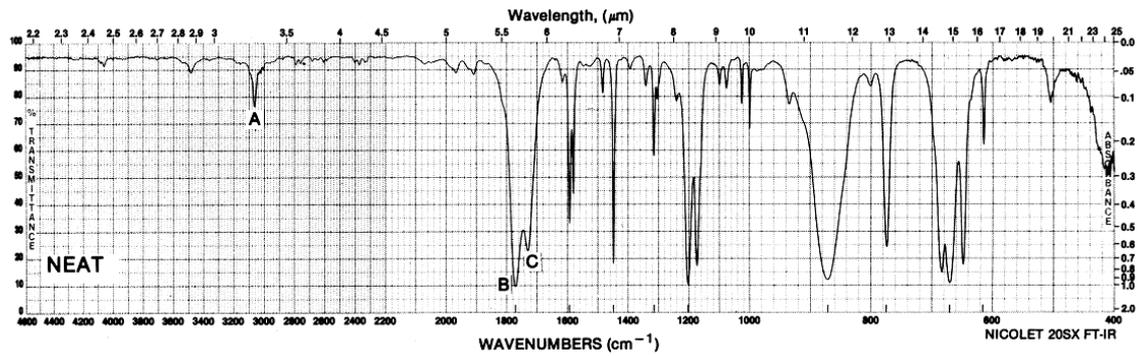


c) C_2H_6O

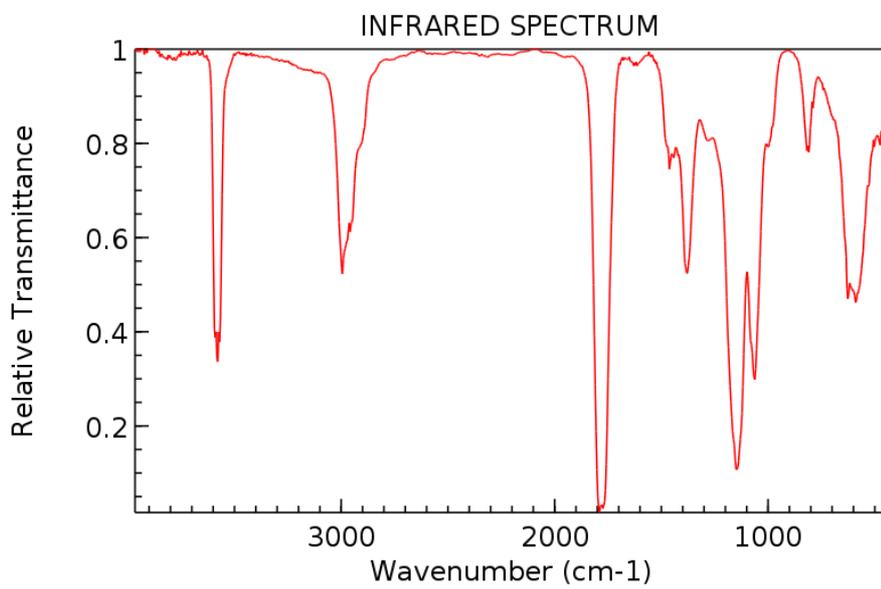


NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

d) C_7H_5OCl

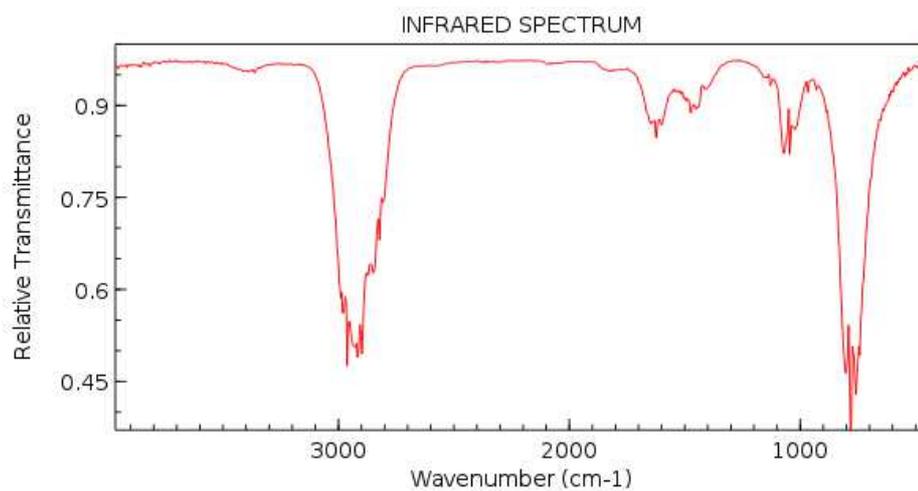


e) $C_3H_6O_2$



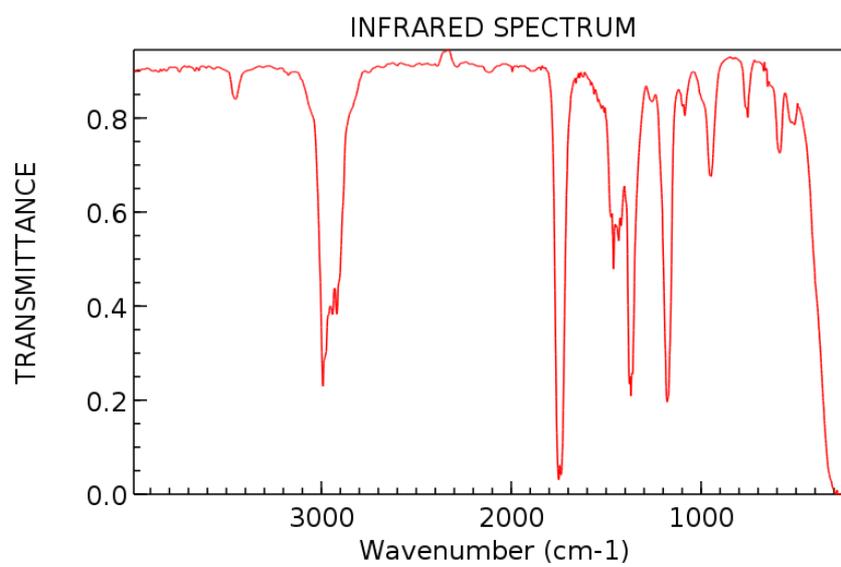
NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

f) CH₅N



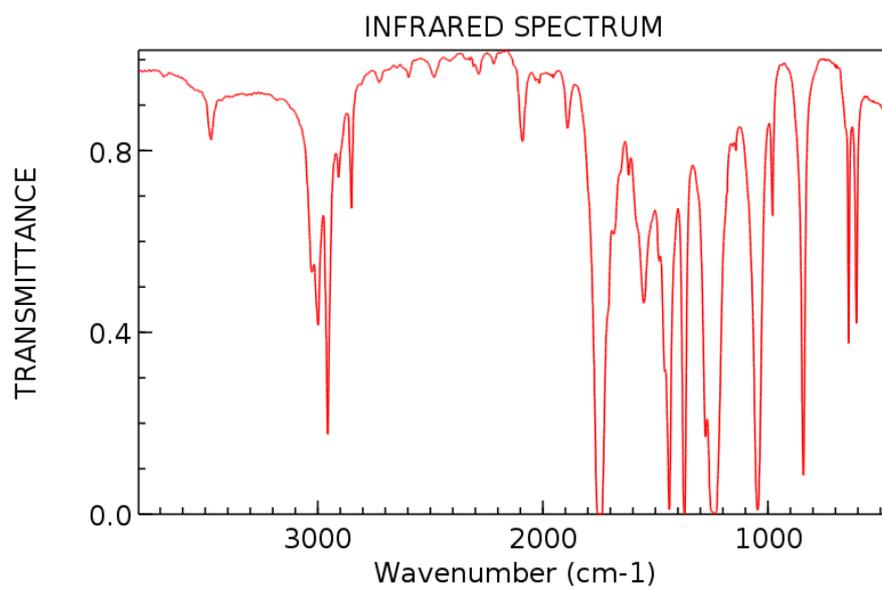
NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

g) C₄H₈O



NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

h) C₃H₆O₂



NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

Informação Ultravioleta-Vis

Reference data:

1. Solvents used in UV-Vis spectroscopy (near UV)

Solvent	lower limit (nm)
Acetonitrile	190
Chloroform	240
Cyclohexane	205
95% Ethanol	205
n-Hexane	195
Methanol	205
Water	190

2. Reference list

a. Common functional groups

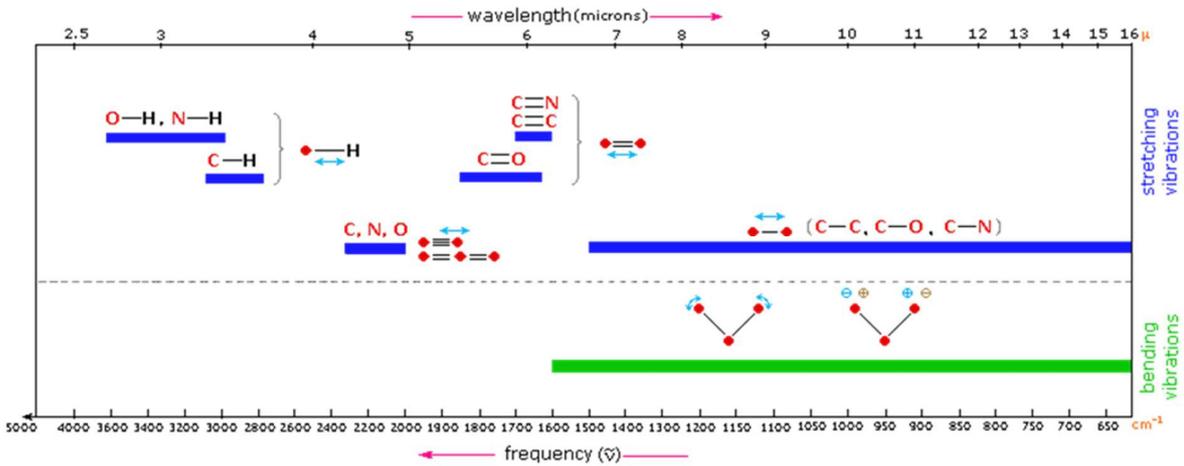
Compound	λ (nm)	Intensity/ ϵ	transition with lowest energy	Comments
CH ₄	122	intense	σ - σ^* (C-H)	
CH ₃ CH ₃	130	intense	σ - σ^* (C-C)	
CH ₃ OH	183	200	n - σ^* (C-O)	
CH ₃ SH	235	180	n - σ^* (C-S)	
CH ₃ NH ₂	210	800	n - σ^* (C-N)	
CH ₃ Cl	173	200	n - σ^* (C-Cl)	
CH ₃ I	258	380	n - σ^* (C-I)	
CH ₂ =CH ₂	165	16000	π - π^* (C=C)	
CH ₃ COCH ₃	187	950	π - π^* (C=O)	
	273	14	n - π^* (C=O)	
CH ₃ CSCH ₃	460	weak	n - π^* (C=S)	
CH ₃ N=NCH ₃	347	15	n - π^* (N=N)	

b. Aromatic rings

Compound	Peak 1 (in nm/ ϵ)	Peak 2 (in nm/ ϵ)	Peak 3 (in nm/ ϵ)	Color
Benzene	184/60000	204/7900	256/200	colorless liquid
Naphthalene	221/133000	286/9300	312/289	white solid
Anthracene	256/180000	375/9000		pale yellow
Naphthacene	278/170000	474/10000		yellow

Informação (Infravermelho)

Regiões Típicas (azul, estiramento; verde, deformação angular)



Frequências úteis para a identificação dos Grupos Funcionais

(A MEMORIZAR!!!)

3500 - 3300 cm^{-1}	Elongação N-H	Aminas primárias e secundárias
3500 - 3200 cm^{-1}	Elongação O-H	Álcoois (banda forte e larga)
3300 - 2500 cm^{-1}	Elongação O-H	Ácidos (banda larga sobreposta com a banda de elongação C-H)
$\approx 3300 \text{ cm}^{-1}$	Elongação C-H	Alcinos
3100 - 3000 cm^{-1}	Elongação C-H	Alcenos e aromáticos
3000 - 2850 cm^{-1}	Elongação C-H	Alcanos
2840 - 2690 cm^{-1}	Elongação C - H	Aldeídos
2250 - 2100 cm^{-1}	Elongação C \equiv C	Alcinos
1760 - 1665 cm^{-1}	Elongação C=O	Cetonas, aldeídos, ésteres e ácidos
1680 - 1630 cm^{-1}	Elongação C = C	Alcenos
1600 - 1500 cm^{-1}	Elongação C = C (anel)	Aromáticos
1300 - 970 cm^{-1}	Elongação C - O	Álcoois, ésteres e ácidos
1250 - 1000 cm^{-1}	Elongação C - N	Aminas
1600 - 1300 cm^{-1}	Elongação N - O	Compostos nitroílo

Tabela 1. Frequências Típicas no Infravermelho

Functional Class	Stretching Vibrations			Bending Vibrations		
	Range (cm ⁻¹)	Intensity	Assignment	Range (cm ⁻¹)	Intensity	Assignment
Alkanes	2850-3000	str.	CH ₃ , CH ₂ & CH 2 or 3 bands	1350-1470	med	CH ₂ & CH ₃ deformation
				1370-1390	med	CH ₃ deformation
				720-725	wk	CH ₂ rocking
Alkenes	3020-3100	med	=C-H & =CH ₂ (usually sharp)	880-995	str.	=C-H & =CH ₂
	1630-1680	var	C=C (symmetry reduces intensity)	780-850	med	(out-of-plane bending)
	1900-2000	str.	C=C asymmetric stretch	675-730	med	cis-RCH=CHR
Alkynes	3300	str.	C-H (usually sharp)	600-700	str.	C-H deformation
	2100-2250	var	C≡C (symmetry reduces intensity)			
Arenes	3030	var	C-H (may be several bands)	690-900	str-med	C-H bending & ring puckering
	1600 & 1500	med-wk	C=C (in ring) (2 bands) (3 if conjugated)			
Alcohols & Phenols	3580-3650	var	O-H (free), usually sharp	1330-1430	med	O-H bending (in-plane)
	3200-3550	str.	O-H (H-bonded), usually broad	650-770	var-wk	O-H bend (out-of-plane)
	970-1250	str.	C-O			
Amines	3400-3500 (dil. soln.)	wk	N-H (1°-amines), 2 bands	1550-1650	med-str.	NH ₂ scissoring (1°-amines)
	3300-3400 (dil. soln.)	wk	N-H (2°-amines)	660-900	var	NH ₂ & N-H wagging
	1000-1250	med	C-N			(shifts on H-bonding)
Aldehydes & Ketones	2690-2840(2 bands)	med	C-H (aldehyde C-H)	1350-1360 1400-1450 1100	str. str. med	α-CH ₃ bending α-CH ₂ bending C-C-C bending
	1720-1740	str.	C=O (saturated aldehyde)			
	1710-1720	str.	C=O (saturated ketone)			
	1690	str.	aryl ketone			
	1675	str.	α,β-unsaturation			
	1745	str.	cyclopentanone			
	1780	str.	cyclobutanone			
Carboxylic Acids & Derivatives	2500-3300 (acids) overlap	str.	O-H (very broad)	1395-1440	med	C-O-H bending
	C-H	str.	C=O (H-bonded)			
	1705-1720 (acids)	med-str.	O-C (sometimes 2-peaks)			
	1210-1320 (acids)					
	1785-1815 (acyl halides)	str.	C=O			
	1750 & 1820 (anhydrides)	str.	C=O (2-bands)			
	1040-1100	str.	O-C			
	1735-1750 (esters)	str.	C=O			
1000-1300	str.	O-C (2-bands)	1590-1650	med	N-H (1°-amide) II band	
1630-1695(amides)	str.	C=O (amide I band)	1500-1560	med	N-H (2°-amide) II band	
Nitriles	2240-2260	med	C≡N (sharp)			
Isocyanates, Isothiocyanates, Diimides, Azides & Ketenes	2100-2270	med	-N=C=O, -N=C=S -N=C=N-, -N ₃ , C=C=O			