

# Задачи к работам в лаборатории молекулярной спектроскопии

## Работа №42

### Задача 1

Растворы некоторого вещества обнаруживают следующие значения оптической плотности  $A$  при различных длинах волн  $\lambda$  для разных концентраций  $c$  (толщина поглощающего слоя  $l = 1$  см):

Длина волны $\lambda$ , 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

Вычислите молярный коэффициент погашения  $\varepsilon$  и постройте кривые спектров поглощения растворов этого вещества в координатах  $\varepsilon = f(\lambda)$ . Проверьте, подчиняются ли эти растворы закону Беера при длине волны, соответствующей максимуму поглощения ( $\lambda_{\text{макс}}$ ).

### Задача 2

При длине волны  $\lambda = 318$  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
$A \cdot 10^2$	35,0	32,5	31,3	30,0	26,9	23,3	20,1	16,3	13,8	10,6	8,6	6,9	5,6

Определите графически  $pK_c$  и константу диссоциации п-нитрофенола. В какую сторону смещается равновесие диссоциации п-нитрофенола при увеличении рН буферного раствора?

### Работа №43

При взаимодействии веществ А и В образуется комплексное соединение АВ<sub>n</sub>.

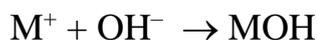
Поглощение равновесных смесей, содержащих вещества А, В, и АВ<sub>n</sub> исследовали при некоторой длине волны, при которой коэффициенты погашения А и В равны нулю, а коэффициент погашения вещества АВ<sub>n</sub> имеет максимальное значение. Исходная концентрация вещества А во всех смесях была постоянна 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<sub>n</sub> методом молярных отношений (метод насыщения).

### Работа №44

Некоторый органический индикатор МСI в водном растворе полностью диссоциирует на М<sup>+</sup> и СI<sup>-</sup> (сильный электролит), раствор имеет полосу поглощения в видимой области с максимумом при 620 нм. При исследовании кинетики реакции катионов данного вещества с избытком щелочи



измеряли оптическое пропускание (Т, %) раствора на указанной длине волны в различные моменты времени опыта, результаты приведены в таблице:

t, с	0	500	1000	1500	2000	3000	4000	∞
T, %	3,5	9,2	21,5	41,0	59,6	80,8	91,5	99,8

Предполагая справедливость закона Бера, вычислите молярный коэффициент погашения (ε) МСI в растворе, если поглощающим центром в данной системе являются ионы М<sup>+</sup>. Методом подбора координат определите порядок данной реакции, построив соответствующий график, рассчитайте эффективную константу скорости. Вычислите также начальную скорость реакции в моль/(л·мин) и степень превращения реагента М<sup>+</sup> через 25 мин после начала данного опыта. Концентрация МСI в системе в момент начала опыта составляла  $2,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л, толщина поглощающего слоя в кювете  $l = 1$  см.

### Работа №47

В ИК спектре поглощения газообразного  $\text{CHCl}_3$  наблюдаются основные полосы со следующими волновыми числами и степенями вырождения соответствующих внутримолекулярных колебаний:

$\tilde{\nu}$ , $\text{cm}^{-1}$	671	3032	768	365	1218	256
степень вырождения	1	1	2	1	2	2

Рассчитайте:

1. Число колебательных степеней свободы для молекулы  $\text{CHCl}_3$ .
2. Мольные изохорную и изобарную теплоемкости газообразного  $\text{CHCl}_3$  при температуре  $T = 298\text{K}$  методом статистической термодинамики. При расчёте можно использовать функцию Эйнштейна или справочную таблицу «Термодинамические функции линейного гармонического осциллятора (по Эйнштейну)» (справочник под ред. А.А.Равделя и А.М.Пономаревой, табл. 46, с.93).

### Работа №50

Частота электромагнитного излучения, соответствующего первой линии в чисто вращательном спектре поглощения газообразного фторида дейтерия  $\text{D}^{19}\text{F}$  равна  $651099,4$  МГц. Какой области спектра соответствует это излучение? Какое изменение состояния молекулы  $\text{D}^{19}\text{F}$  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  $\text{D}^{19}\text{F}$ . В приближении жесткого ротатора рассчитайте (в  $\text{cm}^{-1}$ ) волновые числа остальных восьми линий в чисто вращательном спектре поглощения  $\text{D}^{19}\text{F}$ . Постройте схематическое изображение этого спектра, считая, что относительная интенсивность линий определяется заселенностью уровня, с которого происходит переход.

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

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

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

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.

<b>P-ветвь</b>		<b>R-ветвь</b>	
<b>- J</b>	$\tilde{\nu}$ , $cm^{-1}$	<b>+J</b>	$\tilde{\nu}$ , $cm^{-1}$
- 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  $CH_4$ .