

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬ-
НОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

Методические указания
к практическим работам

По дисциплине: Б1.В.03.ДВ.01.02 Методы электронной спектроскопии
указывается цикл (раздел) ОП, к которому относится дисциплина, название дисциплины

для направления подготовки (специальности) 04.04.01 Химия
код и наименование направления подготовки (специальности)

Физическая и коллоидная химия
наименование профиля /специализаций/образовательной программы

Квалификация выпускника, уровень подготовки магистр
(указывается квалификация (степень) выпускника в соответствии с ФГОС ВО)

Форма обучения: очная

Кафедра - разработчик: Химия
название кафедры - разработчика рабочей программы

Практическая работа 1. Взаимодействие излучения с веществом

При решении следует иметь в виду следующие закономерности и соотношения.

Энергия вращения $E_{\text{вр}}$ (кДж/моль) нежесткого линейного симметрического волчка:

$$E_{\text{вр}} = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I} - \frac{h^4 J^2(J+1)^2}{32\pi^4 I^2 r^2 k} \quad (1)$$

Энергия вращения ε_j (см^{-1}) и частоты вращательных переходов ν_j (см^{-1}) нежесткого линейного ротатора:

$$\varepsilon_J = E_{\text{вр}} / hc = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad (2)$$

$$\nu_J = \varepsilon_{J+1} - \varepsilon_J = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 \quad (3)$$

Вращательная постоянная молекулы (см^{-1}):

$$B = h / 8 \pi^2 I c \quad (4)$$

Энергия вращения $\varepsilon_{j,k}$ (см^{-1}) и частоты вращательных переходов $\nu_{j,k}$ (см^{-1}) нежесткого нелинейного симметрического волчка:

$$\varepsilon_{J,K} = BJ(J+1) + (A-B)K^2 - D_J J^2(J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)K^2 - D_K K^4 \quad (5)$$

$$\nu_{J,K} = \varepsilon_{J+1,K} - \varepsilon_{J,K} = 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{JK}(J+1)K^2 \quad (6)$$

Постоянная центробежного растяжения линейной молекулы D связана с частотой колебания ν (см^{-1}):

$$D = 4B^3 / \nu^2 \quad (7)$$

Вращательное квантовое число J для уровня с максимальной заселенностью:

$$J_{\text{max засел}} = \sqrt{(kT / 2hcB)} - 1/2 \quad (8)$$

Расстояние между максимумами интенсивности P , R ветвей в колебательно-вращательном спектре (см^{-1}):

$$\Delta\nu_{\text{max}} = \sqrt{8kTB / hc} + 2B \quad (9)$$

Зависимость вращательной постоянной от колебательного состояния молекулы, характеризуемого квантовым числом, ν :

$$B_\nu = B_e - a(\nu + 1/2) \quad (10)$$

В формулах (1)-(10) приняты обозначения:

A , K - вращательная постоянная и вращательное квантовое число, характеризующие вращение молекулы относительно оси симметрии;

D_J , D_{JK} , D_K - постоянные центробежного растяжения нелинейной молекулы;

I - момент инерции молекулы;

r_e - равновесное межъядерное расстояние;

k - силовая постоянная.

ПРИМЕР 1

Дано: Равновесная вращательная постоянная B_e и постоянная колебательно-вращательного взаимодействия α молекулы монооксида углерода равны соответственно 1,92118 и 0,018 см^{-1} . Частота гармонического колебания молекулы 2143,3 см^{-1} .

Найти:

1) длину связи в молекуле;

2) частоту вращательного перехода $J''=10 \rightarrow J'=11$ в спектре нежесткого ротатора.

3) расстояние $\Delta\nu$ между наиболее интенсивными линиями во вращательной структуре фундаментальной колебательной полосы в ИК спектре молекулы при $T = 300$ К.

Решение задачи:

1) Для определения момента инерции можно воспользоваться формулой (4):

$$I_{CO} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{8\pi^2 \cdot 2,99793 \cdot 10^{10} \cdot B} = 14,5695 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$$

$$m_H = 1,67343 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \Rightarrow m_O = 26,56136 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \quad m_C = 19,92168 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

Момент инерции выражается через приведенную массу μ и длину связи:

$$\mu = \frac{19,92168 \cdot 26,56136 \cdot 10^{-54}}{46,48303 \cdot 10^{-27}} = 11,38365 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

$$r^2 = I / \mu = 1,2799 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2, \quad r = 1,131 \text{ \AA}$$

2) Для определения частоты вращательного перехода необходимо определить постоянную центробежного растяжения связи (7) и далее воспользоваться формулой (3):

$$D = 4B^3 / \nu^2 = \frac{4 \cdot 1,92118^3}{2143,3^2} = 6,17 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \nu_J &= 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 = 2 \cdot 1,92118 \text{ см}^{-1} \cdot 11 - 4 \cdot 6,17 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1} \cdot 11^3 = \\ &= 42,233 \text{ см}^{-1} \end{aligned}$$

$$\nu_J = 1,266 \cdot 10^{12} \text{ Гц}$$

3) Для определения расстояния между наиболее интенсивными линиями вращательной структуры колебательно-вращательной полосы необходимо воспользоваться формулами (9)—(10):

$$B_1 = B_e - 3\alpha / 2 = 1,92118 - 3 / 2 \cdot 0,018 (\text{см}^{-1}) = 1,8942 (\text{см}^{-1})$$

$$\begin{aligned} \Delta\nu_{\max} &= \sqrt{(8kTB / hc)} + 2B = \sqrt{\frac{8 \cdot 1,380658 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \cdot 1,8942}{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 2,99793 \cdot 10^{10}}} + \\ &+ 3,7884 = 56,2115 + 3,7884 \approx 60 \text{ см}^{-1} \end{aligned}$$

ПРИМЕР 2

Дано: Линии вращательного спектра монооксида углерода наблюдаются в дальней ИК-области при значениях волновых чисел: 49,91; 53,72 и 57,55 см^{-1} .

Найти:

- 1) переходам между какими уровнями $J'' \rightarrow J'$ отвечают линии в зарегистрированном спектре;
- 2) Какому вращательному переходу (J'' , ν_i) соответствует наиболее интенсивная линия вращательного спектра при $T = 273$ °С?

Решение задачи:

1) Для ответа на 1 вопрос можно воспользоваться формулой (3) и составить систему линейных уравнений относительно неизвестных J , B , D :

$$\nu_J = 49,91 = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3$$

$$\nu_{J+1} = 53,72 = 2B(J+2) - 4D(J+2)^3$$

$$\nu_{J+2} = 57,55 = 2B(J+3) - 4D(J+3)^3$$

решая которую, получаем: $J = 12$; $B = 1,921$; $D = 6 \cdot 10^{-6}$.

2) При ответе на 2 вопрос следует использовать формулу (8):

$$J_{\max \text{ засел}} = \sqrt{(kT / 2hcB)^{-1/2}}$$

$$J_{\max \text{ засел}} = 7$$

ПРИМЕР 3

Дано: Набор линий вращательного спектра молекулы нелинейного симметрического волчка (см. задачу 10).

Найти: вращательную постоянную и постоянные центробежного растяжения молекулы.

Пояснение к решению задачи:

1) При решении задачи следует использовать соотношение (6)

$$\nu_{J,K} = 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{JK}(J+1)K^2$$

и составить систему уравнений относительно неизвестных: B , D_J , D_K

1. Вращательная постоянная B_e и постоянная колебательно-вращательного взаимодействия α молекул бромоводорода и йодистого водорода равны соответственно 8,469 и 0,2313 см^{-1} (HBr) и 6,512 и 0,172 см^{-1} (HI). Частоты гармонического колебания молекул 2649,60 см^{-1} и 2309,53 см^{-1} . Определите длины связей в молекулах.

Рассчитайте частоты вращательного перехода $J'' = 10 \rightarrow J' = 11$ в спектре нежесткого ротатора.

Определите расстояния $\Delta\nu$ между наиболее интенсивными линиями во вращательной структуре фундаментальных полос в ИК спектрах молекул при $T = 300 \text{ K}$.

2. Вращательные постоянные B_0 и B_1 молекулы $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ равны соответственно 10,440254 и 10,136228 см^{-1} , постоянные центробежного растяжения $D_0 = 5,2828$ и $D_1 = 5,2157 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Определите равновесные значения вращательных постоянных B_e и D_e и постоянную колебательно-вращательного взаимодействия α . Оцените частоту колебания молекулы и значение силовой постоянной связи H-Cl.

Рассчитайте частоты вращательных переходов $J'' = 10 \rightarrow J' = 11$ в спектре упругого ротатора.

Определите значение J'' для наиболее интенсивной линии в спектре молекулы при $T = 300 \text{ K}$.

Определите значение вращательной постоянной для молекулы $^2\text{H}^{37}\text{Cl}$.

3. Вращательный спектр фтористого водорода представлен набором частот $\nu(j'')$ см^{-1} : 41,08; 82,19; 123,15; 164,00; 204,62; 244,93; 285,01; 324,65.

Определите длину связи в молекуле.

Рассчитайте частоты вращательных переходов в спектре упругого ротатора:

$$J'' = 9 \rightarrow J' = 10; \quad J'' = 12 \rightarrow J' = 13.$$

Определите частоту линии с наибольшей интенсивностью при 300 K.

Определите расстояние $\Delta\nu$ между наиболее интенсивными линиями во вращательной структуре фундаментальной полосы в ИК спектре молекулы при $T = 300 \text{ K}$.

Определите период вращения (τ) для состояния с $J = 0; 1; 10$.

4. Некоторые линии вращательного спектра молекулы HF попадают в среднюю ИК-область и могут быть измерены на ИК-спектрометре: 402,82; 441,13; 478,94 см^{-1} .

Определите, каким переходам ($J'' \rightarrow J'$) отвечают эти линии. Определите значение J отвечающее наиболее интенсивной линии во вращательном спектре HF.

Оцените значение частоты колебания атомов в молекуле.

5. Линии вращательного спектра молекулы монооксида углерода CO, моносульфида углерода CS и сероксида углерода OCS представлены в таблице 1:

Таблица 1

J	$\nu(J'')\text{см}^{-1}$			
	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$
0	3,84503319	1,86186		
1	7,68991907	3,72373	0,8109	0,7910
2	11,5345096	5,58558	1,2163	1,1865
3	15,378662	7,4474	1,6217	1,5819
4	19,222223		2,0271	1,9774
5	23,065043			

Определите значение квантового числа J, отвечающего самой интенсивной линии спектра при $T=300\text{ К}$.

Рассчитайте частоту вращательного перехода $J'' = 10 \rightarrow J' = 11$ в спектре упругого ротатора. Определите расстояние между максимумами P и R ветвей в колебательно-вращательных спектрах при $T = 300\text{ К}$.

Определите равновесную длину связи в молекулах CO, CS, OCS.

6. Вращательный спектр молекулы $^7\text{Br}^1\text{F}$ представляет серию эквидистантных линий, отстоящих на $0,71433\text{ см}^{-1}$.

Определите длину связи в молекуле. Определите частоты перехода $J=9 \rightarrow J=10$. Определите частоту линии с наибольшей интенсивностью при 300 К .

Определите период вращения (τ) для состояния с $J = 0; 1; 10$.

7. В диапазоне $60-90\text{ см}^{-1}$, измерены фрагменты вращательных спектров молекул $^1\text{H}^{127}\text{I}$: 64,275; 77,130; 89,985; $^2\text{H}^{127}\text{I}$: 65,070; 71,577; 78,094; 84,591.

Определите, каким переходам ($J'' \rightarrow J'$) отвечают линии в спектре молекул.

Насколько изменяется длина связи при изотопозамещении (%)?

8. Первые линии во вращательном спектре молекулы циановодорода HCN соответствуют волновым числам $\nu(J'')\text{ см}^{-1}$: 2 96; 5 92; 8,87; 11,83...

Определите значение квантового числа J, отвечающего самой интенсивной линии спектра при $T=300\text{ К}$.

Рассчитайте частоту вращательного перехода $J'' = 10 \rightarrow J' = 11$ в спектре упругого ротатора.

Определите длину связи CH, если длина связи CN составляет $1,155\text{ \AA}$.

Вычислите вращательную постоянную молекулы DCN.

9. По положению отдельных линий фрагмента вращательного спектра молекул:

а) циановодорода HCN: 64,92; 67,85; 70,79 см^{-1}

б) фосфина PH_3 : 97,355; 106,10; 114,84; 123,53 см^{-1} .

в) хлористого водорода $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$: 185,77; 206,24; 226,50 см^{-1} Определите, переходам между какими уровнями отвечают линии в зарегистрированном спектре.

В какой области будет наблюдаться наиболее интенсивная линия вращательного спектра при $T = 273^\circ\text{C}$?

10. Микроволновой спектр молекулы CH_3F представлен таблицей

Таблица 2.

J	K	$\nu(J, K)\text{ см}^{-1}$
1	0	3,40475
	1	3,40470
2	0	5,10701
	1	5,10692
	2	5,10665
3	0	6,80912
	1	6,80900

2	6,80865
3	6,80806

Определите вращательную постоянную и постоянные центробежного растяжения молекулы.

11. Используя известные значения вращательных постоянных (см^{-1}) молекул (в том числе изотопозамещенных) определите равновесные структурные параметры молекул, таблица 3.

Таблица 3.

N		Be	A _e	Bo	Ao
1	C0 ₂	0,3906		0,3895	
2	N ₂ O	0,9967		0,99141	
3	CH ₃ Cl	0,48	5,10	0,49	5,097
4	HCN	1,4878		1,4784	
5	DCN	1,2165		1,2088	
6	C ₂ H ₂	1,1838		1,17692	
7	C ₂ HD	0,9967		0,99141	
8	NH ₃	9,96	6,29	9,941	6,309
9	ND ₃	5,148	3,163	5,138	3,157
10	H ₂ C=C=CH ₂	0,29653			
11	D ₂ C=C=CD ₂	0,23230			
12	H ₂ C=C=CD ₂	0,26199			
13	C ₆ H ₆	0,18960			
14	C ₆ D ₆	0,15681			
15	C ₆ H ₃ D ₃	0,17165			
16	C ₃ H ₃ N ₃	0,21460			
17	C ₃ D ₃ N ₃	0,19358			

Определите постоянные колебательно-вращательного взаимодействия молекул CO₂, N₂O, CH₃Cl, HCN, C₂H₂, NH₃.

12. Исходя из известных значений вращательных постоянных A и B (см^{-1}) молекул симметрических волчков (таблицы 3 и 4) рассчитайте частоты первых вращательных переходов (до J'' = 5). Определите значение вращательного квантового числа J'' для наиболее интенсивной линии в спектре молекулы при T = 600 K.

Таблица 4.

N		B	A
1	CH ₃ D	3,8785	5,2451
2	CH ₃ F	0,8496	5,10
3	CH ₃ Br	0,31	5,082
4	CH ₃ I	0,28	5,07
5	C ₂ H ₆	0,6621	2,538
6	BF ₃	0,355	0,178
7	N ₃ H	0,3996	20,346
8	C ₃ H ₆	0,6697	
9	CH ₃ C≡CH	0,2848	
10	CH ₃ C≡CCH ₃	0,1122	
11	H-(C≡C) ₂ -CN	0,04441	

Рассчитайте моменты инерции.

В какой диапазон э/м излучения попадет переход J=14 → J=15 во вращательном спектре H-(C≡C)₂-CN? Для оценки используйте стандартные длины связей.

13. В таблице 5 приведены геометрические параметры молекул галоидопроизводных фосфора(V) и сурьмы (V). К каким типам волчков относятся эти структуры? Рассчитайте моменты инерции и запишите общие выражения для энергий вращательных переходов симметрических волчков в приближении жесткого ротатора.

Таблица 5

	Параметры			
	Аксиальные		Экваториальные	
	r, А	α,град	r, А	α,град
PF ₃ Cl ₂	P-F 1,593	FPF 89,4	P-F 1,549 P-C1 2,005	C1-P-C1 122,0
PF ₃ Cl ₂	P-F 1,599	90	P-C1 2,008	120
PCl ₅	2,10		2,04	
PF ₅	P-F 1,577	90	P-F 1,534	120
CH ₃ PF ₄	P-F 1,612	91,8	P-F 1,543 P-C 1,780	F-P-C 122,2
(CH ₃) ₂ PF ₃	P-F 1,643	89,9	P-F 1,553 P-C 1,798	F-P-C 118
(CH ₃) ₃ PF ₂	P-F 1,685	90	P-C 1,798	C-P-C 120
SbCl ₅	2,34	90	2,29	120

Практическая работа 2. ИК-спектроскопия

- задачи, связанные с колебаниями двухатомных и многоатомных молекул. При их решении следует иметь ввиду следующие закономерности и соотношения.

Уровни энергии ε_v (см⁻¹) ангармонического осциллятора:

$$\varepsilon_v = E_{\text{кол}} / hc = (v + 1/2)v_e - \chi_e (v + 1/2)^2 v_e \quad (1)$$

v_e (см⁻¹) — волновое число для гармонического колебания. Максимальное значение колебательного квантового числа v перед пределом диссоциации:

$$v_{\text{max}} = \frac{1}{2\chi_e} - 1 \quad (2)$$

Потенциал Морзе:

$$E(r) = D_e \left[1 - \exp\{a(r - r_e)\} \right]^2 \quad (3)$$

Постоянная ангармоничности χ_e (см⁻¹) связана с параметрами потенциала Морзе:

$$\chi_e = \frac{ha}{4\sqrt{\pi(2D_e\mu)}} \quad (4)$$

Силовая постоянная гармонического осциллятора (Н/м):

$$k = (2\pi v)^2 \mu \quad (5)$$

связана с параметрами потенциала Морзе:

$$k = 2D_e a^2 \quad (6)$$

Энергия диссоциации D_e :

$$D_e = v_e / 4\chi_e \quad (7)$$

Энергии колебательных состояний многоатомной молекулы $\varepsilon_{v_1, v_2, \dots, v_N}$ (см⁻¹) с учетом ангармоничности колебаний:

$$\varepsilon_{v_1, v_2, \dots, v_N} = \sum_i v_{ei} (v_i + g_i / 2) + \sum_{i < k} d_{ik} (v_i + g_i / 2)(v_k + g_k / 2) + \sum_{i < k} g_{ik} l_i l_k \quad (8)$$

Энергии $\varepsilon_{\Delta, v}$ (см⁻¹) колебательно-вращательных переходов нежесткого линейного ротатора:

$$\varepsilon_{\Delta l, \nu} = \nu_{P,R} = \nu_{\text{кол}} + (B_1 + B_0)m + (B_1 - B_0)m^2, \quad m = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \quad (9)$$

Правило сумм квадратов частот:

$$\sum^I \sum_{i=1}^N \lambda_i = \sum^{II} \sum_{j=1}^M \lambda_j \quad (10)$$

В формулах (1) - (10) приняты обозначения:

a — параметр потенциала Морзе

r_e — равновесное межъядерное расстояние

μ — приведенная масса

g_i — степень вырожденности колебательного состояния

d_{ik} — постоянные ангармоничности многоатомной молекулы

λ_i — квадрат частоты нормального колебания.

ПРИМЕР 1

Дано: Силовая постоянная связи в молекуле HCl составляет 516,3 Н/м; постоянная ангармоничности 0,0174.

Найти:

1) энергии нулевого колебания, фундаментального перехода и первых обертонов.

2) энергии диссоциации и максимальное число колебательных уровней.

Решение задачи:

1) Для определения частоты гармонического колебания можно воспользоваться формулой (4):

$$(2\pi\nu_e)^2 = k / \mu$$

$$\mu = \frac{1,008 \cdot 35 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27}}{36,088} = 1,626 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{516,3 \text{ Н}}{1,626 \cdot 10^{-27} \text{ м} \cdot \text{кг}} \right)^{1/2} = 8,9 \cdot 10^{13} \text{ Гц}$$

$$\nu_e = 2991 \text{ см}^{-1}$$

2) Для определения частот (см^{-1}) фундаментального перехода и 1 и 2 обертона воспользуемся формулой (1):

$$0 \rightarrow 1 \quad \nu = \nu_e (1 - 2\chi_e) = 2990 \text{ см}^{-1} (1 - 2 \cdot 0,0174) = 2887 \text{ см}^{-1}$$

$$0 \rightarrow 2 \quad \nu = 2\nu_e (1 - 3\chi_e) = 2 \cdot 2990 \text{ см}^{-1} (1 - 3 \cdot 0,0174) = 5670 \text{ см}^{-1}$$

$$0 \rightarrow 3 \quad \nu = 3\nu_e (1 - 4\chi_e) = 2990 \text{ см}^{-1} (1 - 4 \cdot 0,0174) = 8348 \text{ см}^{-1}$$

3) Для определения энергии диссоциации следует использовать формулу (7):

$$D_e = \nu_e / 4\chi_e = 2991 \text{ см}^{-1} / 4 \cdot 0,0174 = 42342 \text{ см}^{-1} = 5,06 \cdot 10^5 \text{ Дж} / \text{моль}$$

4) Для определения максимального числа колебательных уровней до предела диссоциации используем формулу (2):

$$\nu_{\text{MAX}} = 1/2 \chi_e - 1 = 1 / (2 \cdot 0,0174)^{-1} = 27$$

Примечание: при решении задач 4 используйте уравнение (8).

ПРИМЕР 2.

Дано: Характеристики ИК и КР спектров молекулы XYZ.

ν (см)	ИК	КР(Раман)
3311	очень сильная, PR	средняя
2097	слабая, PR	очень сильная
712	очень сильная, PQR	слабая

Найти: дать заключение о строении молекулы.

Решение задачи:

Заключение о строении молекулы делается на основании:

- выполнимости правила альтернативного запрета;
- анализа типа вращательной структуры ИК полос;
- анализа интенсивностей переходов в ИК, КР спектрах;
- анализа степени деполяризации линий КР;
- анализа характеристических частот колебаний.

1) Альтернативный запрет не выполняется \Rightarrow нет центра инверсии.

2) Наличие простой *PR* структуры высокочастотных колебаний свидетельствует о линейности молекулы, данные колебания являются «параллельными».

3) Высокая интенсивность колебания 2097 см^{-1} в спектре КР свидетельствует о повышенном порядке связи, изменяющейся в данном колебании.

4) По таблице характеристических частот определяем, что полоса 3311 см^{-1} отвечает валентному колебанию С-Н группы при *sp*—гибридизированном атоме углерода;

полоса 2097 см^{-1} соответствует колебанию связи $\text{C} \equiv \text{C}$, либо $\text{C} \equiv \text{N}$;

полоса 712 см^{-1} отвечает координате излома молекулы на линейном участке CN-X или CC-X

5) Высокая интенсивность полос 3311 см^{-1} и 712 см^{-1} в ИК спектре свидетельствует о больших значениях $(d\mu / dQ_i) \Rightarrow$ о высокой полярности связей С-Н в молекуле.

\Rightarrow представлены спектры молекулы HCN.

ПРИМЕР 3.

Дано: Параметры вращательной структуры полосы в ИК спектре молекулы (см. задачи 14)

Найти: значения вращательных постоянных B_e , B_0 , B_1 ; постоянную колебательно-вращательного взаимодействия α и частоту ν основного колебания.

Пояснение к решению задачи:

Для определения постоянных B_0 , B_1 и частоты ν следует воспользоваться формулой (9), для определения α — формулой (10) из раздела 2:

$$B_v = B_e - a(\nu + 1/2) \quad (10)$$

1. Спектроскопические характеристики некоторых двухатомных молекул приведены в таблице 6. Определите энергии нулевых колебаний, фундаментальных переходов и обертонов. Рассчитайте энергии диссоциации и определите максимальное число колебательных уровней. Запишите выражение для потенциала Морзе.

Таблица 6

N		r_e , А	χ	K, Н/м *
1	HF	0,9168	0,0218	966
2	HC1	1,274	0,0174	516,3
3	HBr	1,414	0,0171	412
4	HI	1,609	0,0172	314
5	CO	1,1282	0,0061	1902
6	NO	1,1508	0,0073	1595
8	IC1	2,321	0,0038	238

2. В таблице 7 приведены параметры кривой Морзе моногалогенидов элементов III и IV групп. Определите силовую постоянную и постоянную ангармоничности. Рассчитайте частоты фундаментального перехода и 1 обертона в колебательном спектре молекулы.

Таблица 7

N	молекула	r_e , А°	$D \cdot 10^{-11}$ эрг/молек	α	N	молекула	r_e , А°	$D \cdot 10^{-11}$ эрг/молек	α
1	BF	1,263	1,205	2,30	21	CF	1,272	0,91	2,57
2	BC1	1,716	0,898	2,37	22	CC1	1,642	0,70	2,76
3	BBr	1,890	0,77	2,47	23	CBr	1,817	0,60	2,72

4	BI	2,140	0,622	2,65	24	CI	2,22	0,35	3,45
5	AlF	1,654	1,025	2,37	25	SiF	1,601	0,89	2,66
6	AlCl	2,13	0,800	2,43	26	SiCl	2,058	0,72	2,79
7	AlBr	2,295	0,72	2,49	27	SiBr	2,26	0,60	3,06
8	All	2,537	0,600	2,69	28	SiI	2,44	0,56	3,06
9	GaF	1,775	0,88	2,47	29	GeF	1,744	0,83	2,68
10	GaCl	2,202	0,73	2,47	30	GeCl	2,185	0,67	2,80
11	GaBr	2,352	0,67	2,50	31	GeBr	2,30	0,61	2,95
12	Gal	2,575	0,594	2,63	32	GeI	2,63	0,49	3,41
13	InF	1,985	0,85	2,52	33	SnF	1,943	0,78	2,82
14	InCl	2,401	0,70	2,58	34	SnCl	2,294	0,63	2,88
15	InBr	2,543	0,64	2,65	35	SnBr	2,48	0,56	3,06
16	InI	2,754	0,56	2,76	36	SnI	2,70	0,46	3,37
17	TlF	2,084	0,73	2,63	37	PbF	2,061	0,58	3,11
18	TlCl	2,485	0,61	2,72	38	PbCl	2,179	0,52	2,74
19	TlBr	2,618	0,56	2,74	39	PbBr	2,546	0,39	3,48
20	TlI	2,814	0,52	2,81	40	PbI	2,80	0,27	4,15

3. Частоты фундаментальных переходов и первых обертонов в колебательных спектрах молекул HCl, CHD₂Cl, HCN, NO, N₂O и фенола представлены в таблице 8. Определите значения нулевой частоты колебания ν_e (см⁻¹), постоянной ангармоничности χ_e и энергии диссоциации D_e молекулы.

а) HCl

Таблица 8

$\nu' \rightarrow \nu''$	1-0	2-0	3-0	4-0
$[\epsilon(\nu+1) - \epsilon(\nu)], \text{см}^{-1}$	2885,9	5668,0	8347	10922

б) HCN

$\nu' \rightarrow \nu''$		1-0	2-0	3-0	4-0	5-0
$[\epsilon(\nu+1) - \epsilon(\nu)], \text{см}^{-1}$	ν_3	3312,0	6521,7	9627,1	12635,9	15552,0
	ν_2	712,1	1412,0	2116,7		

в) колебание $\nu_{\text{C-H}}$ CHD₂Cl

$\nu' \rightarrow \nu''$	1-0	2-0	3-0	4-0
$[\epsilon(\nu+1) - \epsilon(\nu)], \text{см}^{-1}$	3012,2	5898,5	8670,6	11323,1

в) оксида азота NO

$\nu' \rightarrow \nu''$	1-0	2-0
$[\epsilon(\nu+1) - \epsilon(\nu)], \text{см}^{-1}$	1876,06	3724,2

г) оксида азота N₂O:

$\nu' \rightarrow \nu''$		1-0	2-0
$[\epsilon(\nu+1) - \epsilon(\nu)], \text{см}^{-1}$	ν_1	1285,0	2563,5
	ν_2	588,8	1167,0
	ν_3	2223,5	4419,5

д) ν_{OH} колебание OH связи фенола (в растворе в CCl₄)»

$\nu' \rightarrow \nu''$	1-0	2-0
$[\epsilon(\nu+1) - \epsilon(\nu)], \text{см}^{-1}$	3620	7000

В многоатомных молекулах постоянными ангармоничности, характеризующими взаимодействия колебаний, пренебречь.

4. Частоты фундаментальных переходов, первых обертонов и составных частот в колебательных спектрах молекул H₂O, CO₂ и NH₃ представлены в таблице 9. Определите значения нулевых частот колебаний ν_{ei} , постоянных ангармоничности χ_{ei} и энергии диссоциации D_e молекул.

а) Частоты колебаний молекул воды и тяжелой воды. Таблица 9а

$v' \rightarrow v''$		1-0	2-0	3-0	4-0
$[\varepsilon(v+1) - \varepsilon(v)], \text{см}^{-1}$	v_1	3656,	7201,4		
	v_2	1594,78	3151,53	4666,65	6136,4
	v_3	3755,79			

Составные частоты H_2O : $(1,1,0) = 5235,0$ $(0,1,1) = 5331,19$
 $(1,2,0) = 6775,0$ $(0,2,1) = 6871,0 \text{ см}^{-1}$.

$v' \rightarrow v''$		1-0	2-0
$[\varepsilon(v+1) - \varepsilon(v)], \text{см}^{-1}$	v_1	2671,71	5291,60
	v_2	1178,35	
	v_3	2788,05	

Составные частоты D_2O : $(0,1,1)=3956,6$; $(0,2,1)=5105,46 \text{ см}^{-1}$. Сравните постоянные ангармоничности легкой и тяжелой формы молекул воды.

б) Частоты колебаний молекулы $^{12}\text{CO}_2$ $^{13}\text{CO}_2$. Таблица 9б.

$v' \rightarrow v''$ $^{12}\text{CO}_2$		1-0	2-0	3-0
$[\varepsilon(v+1) - \varepsilon(v)], \text{см}^{-1}$	v_1	1388	2797	4224
	v_2	657	1285	
	v_3	2349		

Составные частоты $^{12}\text{CO}_2$: $(0,2,1)=3613$; $(1,0,1)=3715$; $(0,4,1)=4854$; $(1,2,1)=4978$; $(2,0,1)=5100$;
 $(0,6,1)=6076$; $(1,4,1)=6228$; $(2,2,1)=6348$; $(3,0,1)=6503 \text{ см}^{-1}$.

$v' \rightarrow v''$ $^{13}\text{CO}_2$		1-0	2-0	3-0
$[\varepsilon(v+1) - \varepsilon(v)], \text{см}^{-1}$	v_1	1370	2764	
	v_2	639	1266	4146
	v_3	2283		

Составные частоты $^{13}\text{CO}_2$: $(0,2,1)=3527$; $(1,0,1)=3633$; $(0,4,1)=4748$; $(1,2,1)=4887$; $(2,0,1)=4991$;
 $(0,6,1)=5951$; $(1,4,1)=6119$; $(2,2,1)=6242$; $(3,0,1)=6363 \text{ см}^{-1}$.

в) Частоты колебаний молекулы NH_3 . Таблица 9в.

$v' \rightarrow v''$		1-0	2-0	3-0	5-0
$[\varepsilon(v+1) - \varepsilon(v)], \text{см}^{-1}$	v_1	3337			
	v_2	932,24	1597,4	2380	
	v_3	3444	6850		
	v_4	1627	3217		7899

Составные частоты NH_3 : $(1,0,0,1) = 4956$; $(0,0,1,1) = 5053$; $(0,0,1,2) = 6608$; $(1,0,1,0) = 6700 \text{ см}^{-1}$.

5. По данным вибронной структуры электронных полос поглощения (таблица 10) определите значения нулевой частоты колебания ν_e , постоянной ангармоничности χ_e и энергии диссоциации D_e молекулы.

а) Частоты колебательных переходов, определенные по расстоянию между линиями секвенции $\Delta v=1$ в спектре испускания молекулы CO ($A' \Pi \rightarrow X\Sigma$)

Таблица 10

$v' \rightarrow v''$	1-0	2-1	3-2	4-3	5-4	6-5
$[\varepsilon(v+1) - \varepsilon(v)], \text{см}^{-1}$	2138	2115	2091	2063	2038	2011

б) Частоты колебательных переходов, определенные по расстоянию между линиями секвенции $\Delta v=1$ полосы поглощения ($X\Sigma \rightarrow A' \Pi$) молекулы CO .

$v' \rightarrow v''$	1-0	2-1	3-2	4-3	5-4	6-5
$[\varepsilon(v+1) - \varepsilon(v)], \text{см}^{-1}$	1484	1444	1411	1377	1342	1304

Сравните силовые постоянные молекулы CO в основном и возбужденном состоянии.

в) Частоты колебательных переходов, определенные из анализа колебательной структуры вибронной полосы в спектре испускания молекулы I_2 .

$\nu' \rightarrow \nu''$	1-0	5-4	10-9	30-29	50-49	70-69	80-79
$[\varepsilon(\nu + 1) - \varepsilon(\nu)], \text{см}^{-1}$	213.3	207.2	200.7	172.1	134.7	82.3	52.3

Определите наивысшее значение колебательного квантового числа перед пределом диссоциации.

Практическая работа 3. Теоретические основы спектроскопии

1. Рассчитайте относительное количество молекул в 1 колебательно-возбужденном состоянии по сравнению с основным колебательным состоянием при $T = 293 \text{ K}$ для основного электронного состояния молекул H_2 ($\nu = 4401 \text{ см}^{-1}$), F_2 ($\nu = 917 \text{ см}^{-1}$), I_2 ($\nu = 215 \text{ см}^{-1}$). При какой температуре для каждой молекулы это отношение будет равно 0,500?

2. Сделайте заключение о строении молекул по их колебательным (ИК и КР) спектрам, приведенным в таблице 10. Установите соответствие наблюдаемых полос типам нормальных колебаний.

Таблица 10 а) молекула A_2B_2

ν (см^{-1})	ИК	КР(Раман)
3374	-	Сильная
3287	Очень сильная, PR-контур	-
1973	-	Очень сильная
729	Очень сильная, PQR-контур	
612	-	Слабая

б) молекула AB_2 :

ν (см^{-1})	ИК*	КР(Раман)
3765	Очень сильная, перпендикулярная	-
3652	Сильная, параллельная	Сильная, поляризованная
1595	Очень сильная, параллельная	-

*Вращательная структура ИК полос сложна и не проявляет простой PR или PQR структуры.

в) молекула N_2O

ν (см^{-1})	ИК	КР(Раман)
2224	Очень сильная, PR	-
1285	Очень сильная, PR	Очень сильная, поляризованная
589	сильная, PQR	сильная, деполаризованная

г) нитрат-ион NO_3^-

ν (см^{-1})	ИК	КР(Раман)
1350	активна, \perp	активна, деполаризована
1049	не активна	активна, поляризована
830	активна, \parallel	не активна
680	активна, \perp	активна, деполаризована

д) хлорат-ион ClO_3^-

ν (см^{-1})	ИК	КР(Раман)
982	активна, \parallel	активна, поляризована
940	активна, \perp	активна, деполаризована
610	активна, \parallel	активна, поляризована
450	активна, \perp	активна, деполаризована

е) Молекулы N_2O и NO_2 имеют 3 фундаментальных колебательных частоты, некоторые частоты активны одновременно в ИК и КР спектрах. Полосы N_2O проявляют простую PR структуру, в

то время как полосы NO_2 показывают сложную вращательную структуру. Сделайте выводы о структуре молекул.

3. а) С точки зрения симметрии колебаний сформулируйте правила отбора в ИК и КР спектрах
 - молекул XY_3 , имеющих плоскую и пирамидальную структуру;
 - молекул XY_4 , имеющих плоскую, пирамидальную и бипирамидальную структуру.

Как по колебательным спектрам определить симметрию равновесной конфигурации этих молекул?

б) Как с помощью ИК- и КР-спектроскопии различить цис- и транс-изомеры молекулы 1,2-дихлорэтилена?

4. Частота основного колебания X-H в молекуле AXH составляет 3025 см^{-1} . Какую частоту следует ожидать для колебания X-D дейтерозамещенной молекулы? Почему снижение частоты колебания X-D по сравнению с частотой колебания X-H составляет только половину ожидаемой величины? Почему дейтерирование влияет также на частоту колебания A-X?

5. В спектре паров метилового спирта наблюдается полоса с максимумом при 3690 см^{-1} . В спектре паров дейтерированного спирта (CH_3OD) — при 2720 см^{-1} . Считая колебание $\nu_{\text{O-H(D)}}$ полностью характеристичным, определите силовую константу связи O-H(D).

6. Частоты фундаментальных колебаний молекул (а) воды, (б) метана и их изотопозамещенных производных приведены в таблице 11.

Таблица 11а

молекула	ν_1	ν_2	δ
H_2O	3656,65	3755,79	1594,78
D_2O	2671,69	2788,05	1178,33
T_2O	2235,2	2364	995,5

Пользуясь правилами сумм, определите частоты колебаний в спектрах несимметрично замещенных изотопопроизводных воды, если известно, что наиболее высокочастотные колебания имеют значения: $\text{HOD } 3707 \text{ см}^{-1}$; $\text{HOT} - 3711 \text{ см}^{-1}$; $\text{DOT} - 2730 \text{ см}^{-1}$. (Структурные параметры молекулы воды в таблице 13.)

Таблица 11б

молекула	$\nu_1 (\text{A}_1)$	$\nu_2 (\text{E})$	$\nu_3 (\text{F}_2)$	$\nu_4 (\text{F}_2)$		
CH_4	2916,5	1533,6	3018,9	1305,9		
CD_4	2108	1092	2259	996		
CT_4	1738	896	1937	858		
	$\nu (\text{A}_1)$	$\nu (\text{E})$	$\nu (\text{A}_1)$	$\nu (\text{E})$	$\nu (\text{A}_1)$	$\nu (\text{E})$
CH_3D	2945	3012	2200	1471	1300	1155
CHD_3	2993	2263	2142	1291	1003	1063

Запишите правила сумм первого порядка для несимметрично замещенных изотопопроизводных метана CHD_3 , CDH_3 , CH_2D_2 . Проверьте выполнимость этих правил для частот фундаментальных переходов CHD_3 , CDH_3 в целом и для различных типов симметрии колебаний в отдельности. Пользуясь правилами сумм, определите недостающие частоты колебаний в спектре CH_2D_2 , если известно, что правило сумм выполняется для каждого типа симметрии колебаний в отдельности ($r_{\text{CH}} = 1,091 \text{ \AA}$), при этом 3 из 4 колебаний симметрии A_1 имеют значения частот 2202, 1436 и 1031 см^{-1} , а колебания симметрии B_1 и B_2 имеют значения 1091 и 1234 см^{-1} .

7. Частоты фундаментальных переходов, постоянные колебательно-вращательного взаимодействия и постоянные ангармоничности (см^{-1}) колебаний молекул ацетилена (а) и метана (б) и их дейтеропроизводных приведены в таблице 12.

Определите частоты первых и вторых обертонов колебаний. Определите расстояние между наиболее интенсивными линиями вращательной структуры полос этих колебаний в спектрах КР. ($\Delta J = 2$).

Таблица 12

	C ₂ H ₂	C ₂ D ₂	CH ₄	CD ₄
ν_1	3372,5	2703,8	2916,5	2107,8
ν_2	1973,5	1764	1533,6	1091,5
ν_3	3287	2427	3018,7	2258,6
ν_4	613,5	511,12	1306	996
ν_5	729	539,1		
χ_{14}	-16,2			
χ_{24}	-12,9	-3,8		
χ_{15}	-11,8			
χ_{25}	7,0	-3,8		
χ_{44}		0,61		
B_0	1,17692		5,243	2,631
α_1	0,0070			
α_2	0,0058			
α_4	0,0025	-0,0004		

Примените правило сумм для определения частоты колебания кратной связи в спектре монодейтерированного производного ацетилена C₂HD, если известно, что колебания связей C-H и C-D наблюдаются при 3334,8 и 2583 см⁻¹.

8. Значения частот нулевых колебаний и постоянные ангармоничности некоторых малых молекул приведены в таблице 13.

Таблица 4.13

	CO ₂	OCS	N ₂ O	F ₂ O	H ₂ O	NH ₃
ν_1	1354,07	873,5	1300	945,4	3835,37	3461
ν_2	672,95	525	597	470,4	1649,59	1099
ν_3	2396,3	2095	2282	858,3	3938,74	3621
ν_4						1669
χ_{11}	-3,1	-3,4	-3,2	-4,5	-45,18	-51,3
χ_{22}	1,59	1,3	-2,0	-0,4	-17,04	
χ_{33}	-12,5	-11,9	-15	-6,3	-44,62	-18,5
χ_{44}						-18,0
χ_{12}	-5,37	-6,7	4,8	-6,1	-15,14	20,2
χ_{13}	-19,27	-2,7	-28,3	-19,2	-19,99	171,8
χ_{23}	-12,51	-7,0	-14,3	-11	-165,48	32,0
χ_{14}						-4,1
χ_{24}						10,7
χ_{34}						17,6
g_{22}	-0,62	-2,0	3,4	-		

Определите частоты фундаментальных переходов и первых обертонов.

9. Колебательно-вращательные спектры в области полосы фундаментального колебания и первого обертона молекулы хлористого водорода и его изотопозамещенных производных, а также фундаментального колебания монооксида углерода и обертона колебания метилбромиды представлены в таблице 14:

Таблица 14

J	¹ H ³⁵ Cl $\lambda = 3,46$ мкм		¹ H ³⁷ Cl		² H ³⁵ Cl	
	$\nu_R(J)$ см ⁻¹	$\nu_P(J)$ см ⁻¹	$\nu_R(J)$ см ⁻¹	$\nu_P(J)$ см ⁻¹	$\nu_R(J)$ см ⁻¹	$\nu_P(J)$ см ⁻¹
0	2906,25		2904,16		2107,5	
1	2925,78	2865,09	2923,69	2862,99	2117,8	2086,0
2	2944,81	2843,56	2942,71	2841,59	2127,3	2074,3
3	2963,24	2821,49	2961,08	2819,51	2137,5	2063,0

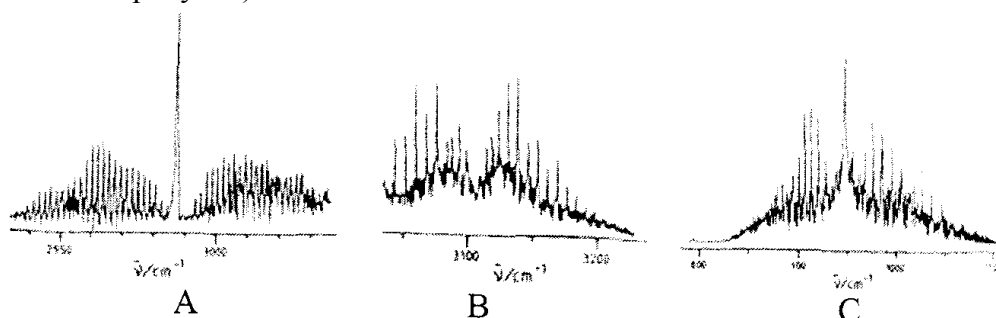
4	2980,90	2798,78	2978,68	2796,88	2147,4	2052,0
5	2997,78	2775,79	2995,66	2773,77	2156,9	2040,0
6	3014,29	2752,03	3012,16	2750,31	2166,2	2027,7
7	3039,96	2727,75	3027,69	2726,01	2174,0	2016,8
8	3044,88	2703,06	3042,62	2701,29	2183,2	2003,2
9	3059,07	2677,73	3056,84	2675,90	2191,5	1991,0
J	$^1\text{H}^{35}\text{Cl} \lambda=1,77\text{MKM}$		$^1\text{H}^{37}\text{Cl} \lambda= 1,76 \text{ MKM}$		CO	
	$\nu_R(\text{J}) \text{ cm}^{-1}$	$\nu_P(\text{J}) \text{ cm}^{-1}$	$\nu_R(\text{J}) \text{ cm}^{-1}$	$\nu_P(\text{J}) \text{ cm}^{-1}$	$\nu_R(\text{J}) \text{ cm}^{-1}$	$\nu_P(\text{J}) \text{ cm}^{-1}$
0	5687,81		5683,91			
1	5706,21	5647,03	5702,01	5643,10	2139,43	2147,08
2	5723,29	5624,81	5719,42	5620,92	2135,55	2150,86
3	5739,29	5602,05	5735,26	5597,98	2131,63	2154,59
4	5753,88	5577,25	5749,69	5573,40	2127,68	2158,31
5	5767,50	5551,68	5763,28	5547,74	2123,7	2161,97
6	5779,54	5525,04	5775,40	5521,23		
7	5790,54	5496,97	5786,28	5493,12		
8	5799,94	5468,55	5796,04	5464,67		
J	CH ₃ Br					
	$\nu_R(\text{J}) \text{ cm}^{-1}$			$\nu_P(\text{J}) \text{ cm}^{-1}$		
0	9045,42					
1	9054,55			9036,34		
2	9063,37			9027,03		
3	9072,09			9017,52		
4	9080,50			9007,88		
5	9089,47			8998,11		
6	9098,27			8988,43		
7	9106,6			8978,57		
8				8968,37		
9	9124,99			8958,19		
10				8948,14		

Определите значения B_e , B_0 , B_1 частоту ν основного колебания. Определите постоянную колебательно-вращательного взаимодействия α .

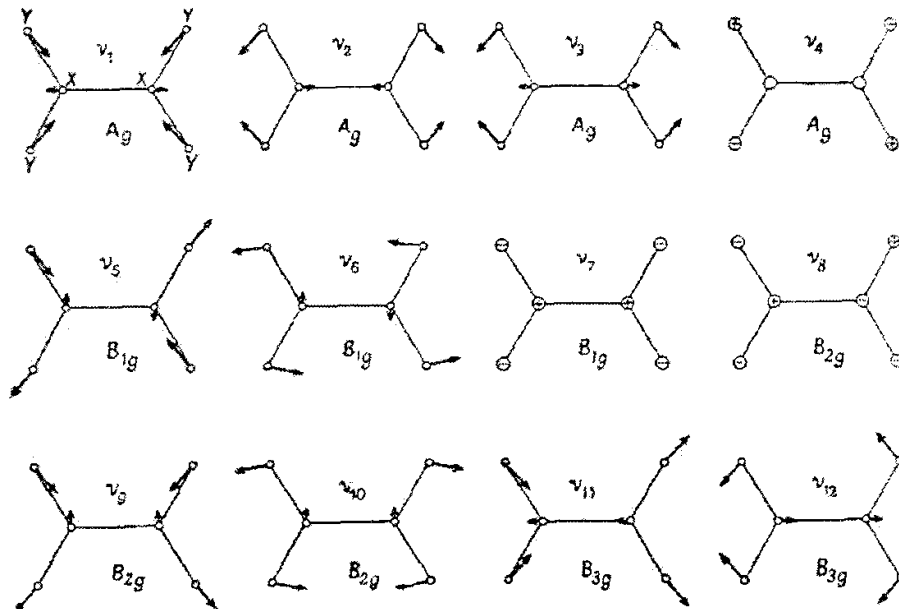
Определите равновесную длину связи в молекуле H_2 . Учитывая, что середина колебательно-вращательной полосы для 1 обертона наблюдается соответственно при 5687,81; 5683,91 и 4128,6 cm^{-1} , определите ν_e и значение силовой постоянной связи. Рассчитайте положение первых линий O и S ветвей в Raman-спектре ($\Delta J = +/-2$).

10. В ИК спектре молекулы сероксида углерода (OSC) зарегистрирована полоса с неразрешенной вращательной структурой. Вычислите расстояние между максимумами P и R ветвей при 300 K, если вращательная постоянная молекулы $B = 0,2027 \text{ cm}^{-1}$.

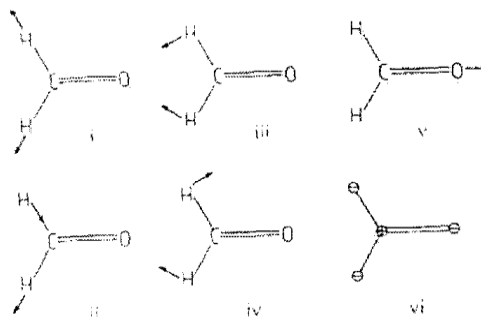
11. Моменты инерции асимметричных волчков молекул этилена и формальдегида и воды (10^{-40} г/см^2) приведены в таблице 15. Определите тип колебательно-вращательной полосы (A, B, C) для всех нормальных колебаний этих молекул (смещения атомов в нормальных колебаниях показаны на рисунке)



а) нормальные колебания этилена



б) нормальные колебания формальдегида



в) нормальные колебания воды

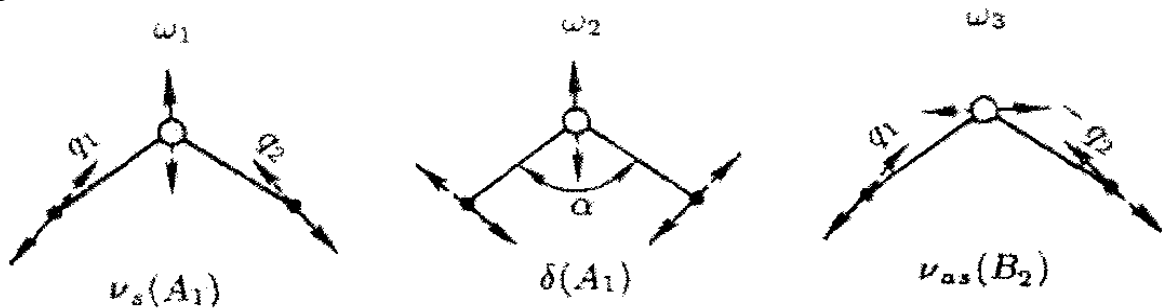


Таблица 15

	I_B	I_A	I_C
C_2H_4	28,08	5,752	33,85
C_2D_4	37,93	11,487	49,42
H_2CO	21,65	2,9768	24,62
H_2O		9,28	27,81

Рассчитайте дефект масс для молекул C_2H_4 , C_2D_4 , H_2CO .

12. Вращательные постоянные асимметричных волчков молекул CHD_2X (cm^{-1}) приведены в таблице 16. Определите тип колебательно-вращательной полосы (A, B, C) для нормального колебания ν_{C-H} этих молекул, если известен угол α между вектором связи C-H и вектором производной дипольного момента ($d\mu / dQ_{C-H}$).

Таблица 16

	A_e	B_c	C_e	α
CHD_2F	3,183	0,755	0,7174	15

CHD ₂ Cl	3,213	0,3906	0,3805	38
CHD ₂ I	3,185	0,2183	0,2151	49

13. Сколько нормальных колебаний имеют молекулы HCl, OSC, SO₂, C₆H₁₂? Есть ли среди этих колебаний вырожденные?

14. Структурные параметры и силовые постоянные (10⁶ см⁻²) некоторых трех- и четырехатомных молекул приведены в таблицах 17—18. Определите частоты ν (см⁻¹) и формы нормальных колебаний.

Таблица 17

	SiF ₂	O ₃	H ₂ O	SO ₂	HCN	NC-CN
r ₀ , Å	1,59461	1,278	0,984	1,4308	1,1553; 1,06317	1.15 1.3
α , °	100,88°	116,45°	104,5°	119,19°	180°	180°
k ₁	7,67	9,68	14,304	17,543	27,7; 9,7	27,25 10,00
k ₁₂	1,5	2,18	1,303	1,384	0,34	0,71-0,15
H ₁₂	0,3	2,58	-0,171	0,135	0,2	0,30
A ₁ ¹²	0,03	0,56	0,429	0,384		

Таблица 18.

		r ₀ , Å°	α , °	k ₁	k ₁₂	H ₁₂	A ₁ ¹²	I ₁₂ ²³
1	PF ₃	1,563	98°53'	7,834	2,036	0,394	0,046	0,379
2	PCl ₃	2,0426	100,61°	3,582	1,695	0,243	0,031	0,313
3	PBr ₃	2,22	101°	2,577	1,596	0,165	0,039	0,298
4	AsF ₃	1,7044	95°58'	7,037	1,459	0,391	0,03	0,221
5	AsCl ₃	2,1521	98°38'	3,503	1,292	0,309	0,015	Д174
6	AsBr ₃	2,329	99°42'	2,762	1,171	0,222	0,006	0,178
7	AsI ₃	2,557	100°12'	1,630	1,077	0,162	0,004	0,206
8	SbCl ₃	2,333	97° 16'	3,375	1,038	0,223	0,010	0,134
9	SbBr ₃	2,49	98°12'	2,775	0,967	0,181	0,006	0,132
10	SbI ₃	2,719	99°	1,813	0,87	0,171	0,001	0,120

15. Колебательные волновые числа молекул HCl DC1, D₂ и HD для основного колебательного состояния равны: 2885, 1900, 2990 и 3627 см⁻¹ соответственно. Вычислить изменение энергии (кДж/моль) в реакции HCl + D₂ → DC1 + HD и определить, экзо-эндотермический характер реакции.

16. Равновесная колебательная частота молекулы йода I₂ и ее постоянная ангармоничности равны 215 см⁻¹ и 0,003. Какую долю составляет интенсивность «горячей» полосы от интенсивности основной полосы ($\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$) при температуре 300 К?

Практическая работа 4. Спектроскопия в видимой и УФ-области

1. Соединение с молекулярной массой 54 а.е. имеет в УФ спектре полосу с максимумом при 220 нм, коэффициент экстинкции составляет 21000 л/моль см. Есть ли в этом соединении сопряженные кратные связи?

2. Вещество имеет полосу поглощения в области 270 нм с коэффициентом экстинкции 15 л/моль см. Можно ли полагать, что это ароматическое соединение?

3. Вычислите силу осциллятора электронного перехода молекулы фенола, если обусловленная этим переходом полоса поглощения имеет длину волны 280 нм, максимальный коэффициент экстинкции 800 л/моль см, полуширину 20 нм и гауссов контур.

4. Что происходит с полосой поглощения камфары в области 290 нм при переходе от гексанового раствора к водному?
5. В спектрах какой молекулы сильнее проявляется влияние растворителя: а) ацетон; б) фенол; в) нитробензол?
6. Как меняется положение полосы переноса заряда в комплексах хлоранила с донорами электрона а) бензол, б) и-ксилол, в) мези-тилен, г) нитробензол?
7. Полоса поглощения циклопентанона (270 нм) при переходе от раствора в *n*-гексане к раствору в ацетонитриле смещается в коротковолновую сторону на 700 см^{-1} . Дипольный момент невозбужденной молекулы циклопентанона составляет 2Д. Что можно сказать об изменении дипольного момента молекулы при возбуждении?
8. Определите дипольные моменты молекул в возбужденном состоянии по положению максимума полос поглощения в спектрах растворов в разных растворителях.

Таблица 1. Значения волнового числа ν (см^{-1}) в максимуме электронных полос поглощения молекул нитробензола (I), 3-аминофталимида (II), 4-аминофталимида (III) и диметилхалкона (IV) в спектрах паров и растворов.

	растворитель	свойства раств.		$\nu(\text{см}^{-1})$			
		ϵ	n	I	II	III	IV
	пар	1	1	41800	28300	31300	27000
1	изопентан	1.84	1.35	40000			
2	<i>n</i> -гексан	1.9	1.375	39300			26100
3	циклогексан	2.22	1.44	39500			25950
4	декалин	2.18	1.4697		26900	29300	
5	тетрахлорметан	2.238	1.4603		26800	29300	
6	тетрахлорэтилен	2.30	1.5055		26850	29150	
7	дипропиловый эфир	3.39	1.3780		26550	28500	
8	трихлорэтилен	3.42	1.4774		26700	28650	
9	хлороформ	4.72	1.4456		26300	28300	
10	хлорбензол	5.61	1.5248		26500	26250	
11	этилацетат	6.02	1.3728		26350		
	метилацетат	6.7	1.36				24950
12	<i>n</i> -бутилхлорид	6.49	1.40	38900			
13	2,2-дихлорэтан	10,36	1,4443			27950	
14	<i>n</i> -бутанол	10.9 17.7	1.38 1.3993	38300	25550		23600
15	ацетон	20,74	1,359			27500	
16	этанол	24.3	1.36	38000			23700
17	ацетонитрил	37.5	1.34	38300			24650
18	N,N-ДМФА	37.5	1.42				24050
19	вода	81.0	1.33	37400			23400
	$r, \text{ \AA}$			4,3	4,1	4,2	5,5
	$\mu_g, \text{ Д}$			4,0	2,6	3,5	7
	$\varphi(^{\circ})$			0	36	36	0

r - онзагеровский радиус молекулы, μ_g - значение дипольного момента молекулы в основном состоянии, φ - изменение направления дипольного момента при возбуждении

Практическая работа 5. Люминесцентная спектроскопия

1. Определите термы, соответствующие электронной конфигурации
 - а) NO ($\sigma 2p$)¹ ($\pi 2p$)⁴ ($\pi^* 2p$)²
 - б) C₂ ($\sigma_u^* 2s$)² ($\pi_u 2p$)³ ($\sigma_g 2p$)¹
 - в) B₂ ($\sigma_u^* 2s$)² ($\pi_u 2p$)¹ ($\pi_g^* 2p$)¹
 - г) CO ($\sigma^* 2s$)¹ ($\pi 2p$)⁴ ($\sigma 2p$)² ($\pi^* 2p$)¹
2. Определите симметрию МО в молекулах NH₃, H₂O, CH₄, ацетилена, сероводорода.
3. Покажите, что электронный переход ${}^1E \leftarrow {}^1A_1$ в метилфториде; ${}^1A_1' \leftarrow {}^1A_1''$ в 1,3,5-трихлорбензоле; ${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$ в аллене; $A_{1g} \rightarrow E_g$ в молекуле циклогексана («кресло»); $A_1'' \rightarrow E''$ в молекуле циклопропана; $A_1 \rightarrow A_2$ в молекуле аммиака является разрешенным.
4. Оцените вероятность электронного перехода $\pi_{C=C} \rightarrow \sigma_{O-H}^*$ в молекуле циклопропена.
5. Чисто электронный переход $B_{3g} \rightarrow A_g$ в молекуле, принадлежащей группе симметрии D_{2h} является запрещенным. Какой должна быть симметрия колебательной координаты, чтобы был разрешен электронно-колебательный переход?
6. В какие состояния разрешены переходы из основного состояния молекулы ацетилена, этилена?
7. Охарактеризуйте симметрию π -орбиталей в молекуле бензола. Какие $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы будут разрешенными?
8. Определите электронные конфигурации ионов Cu(II) V(III) Mn(II) Co (III) в поле лиганда в октаэдрических аквакомплексах, и объясните, почему высокоспиновые аквакомплексы марганца являются неокрашенными.