第 11 章　波谱的基本原理

习 题 解 答

1. $H^{79}Br$ 在远红外区给出一系列间隔为 $16.94\,cm^{-1}$ 的谱线。试计算 HBr 分子的转动惯量和平衡核间距。已知 H 和 ^{79}Br 的相对原子质量分别为 1.0079 和 78.92。

解：由题可知 $\Delta\tilde{\nu}$ 为 $16.94\,cm^{-1}$

$$\Delta\tilde{\nu} = 2B = \frac{h}{4\pi^2 Ic}$$

$$\therefore \quad I = \frac{h}{4\pi^2 c\Delta\tilde{\nu}}$$

$$= \frac{6.626\times10^{-34}\,J\cdot s}{4\pi^2\times2.998\times10^{8}\,m\cdot s^{-1}\times16.94\times10^{2}\,m^{-1}}$$

$$= 3.30\times10^{-47}\,kg\cdot m^2$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2} = \left(\frac{1.0079\times78.92}{1.0079+78.92}\times\frac{10^{-3}}{6.022\times10^{23}}\right)kg$$

$$= 1.653\times10^{-27}\ kg$$

$$\therefore \quad r_e = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \left(\frac{3.30\times10^{-47}}{1.653\times10^{-27}}\right)^{1/2} m = 1.41\times10^{-10}\,m$$

2. $^{12}C^{16}O$ 的转动惯量为 $18.75\times10^{-47}\,kg\cdot m^2$。求纯转动光谱中前四条谱线的波数（用 cm^{-1} 表示）与波长（用 cm 表示）。

解：$J = 0 \to 1$

$$\tilde{\nu}_1 = \frac{h}{4\pi^2 Ic}$$

$$= \frac{6.626\times10^{-34}\,J\cdot s}{4\pi^2\times18.75\times10^{-47}\,kg\cdot m^2\times2.998\times10^{8}\,m\cdot s^{-1}}$$

$$= 298.6\,m^{-1} = 2.986\,cm^{-1}$$

$J = 1 \to 2$，　$$\tilde{\nu}_2 = \frac{2h}{4\pi^2 Ic} = 2\tilde{\nu}_1 = 2\times2.986\,cm^{-1}$$

$$= 5.972\,cm^{-1}$$

$J = 2 \rightarrow 3$，　$\tilde{\nu}_3 = \dfrac{3h}{4\pi^2 Ic} = 3\tilde{\nu}_1 = 3 \times 2.986\,\mathrm{cm}^{-1}$

$= 8.958\,\mathrm{cm}^{-1}$

$J = 3 \rightarrow 4$，　$\tilde{\nu}_4 = \dfrac{4h}{4\pi^2 Ic} = 4\tilde{\nu}_1 = 4 \times 2.986\,\mathrm{cm}^{-1}$

$= 11.944\,\mathrm{cm}^{-1}$

$\lambda_1 = \dfrac{1}{\tilde{\nu}_1} = 0.335\,\mathrm{cm}$，　$\lambda_2 = \dfrac{1}{\tilde{\nu}_2} = 0.167\,\mathrm{cm}$

$\lambda_3 = \dfrac{1}{\tilde{\nu}_3} = 0.112\,\mathrm{cm}$，　$\lambda_4 = \dfrac{1}{\tilde{\nu}_4} = 0.084\,\mathrm{cm}$

3. 在 CO 的振动光谱中观察到波数为$2169.8\,\mathrm{cm}^{-1}$的强吸收峰。若将 CO 的简正振动看作谐振动，计算 CO 的简正振动频率、力常数和零点能。已知 C 和 O 的相对原子质量分别为 12.011 和 15.999。

解：$\nu_0 = \tilde{\nu}_0 \cdot c = 2169.8 \times 10^2\,\mathrm{m}^{-1} \times 2.998 \times 10^8\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$

$= 6.505 \times 10^{13}\,\mathrm{s}^{-1}$

$k = 4\pi^2 \nu_0^2 \mu$

$= 4\pi^2 \times \left(6.505 \times 10^{13}\,\mathrm{s}^{-1}\right)^2 \times \dfrac{12.011 \times 15.999}{12.011 + 15.999} \times \dfrac{10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}}\,\mathrm{kg}$

$= 1.903 \times 10^6\,\mathrm{kg \cdot s^{-2}}$

$E_0 = \dfrac{1}{2} h\nu_0$

$= \dfrac{1}{2} \times 6.626 \times 10^{-34}\,\mathrm{J \cdot s} \times 6.505 \times 10^{13}\,\mathrm{s}^{-1} = 2.155 \times 10^{-20}\,\mathrm{J}$

4. $H^{35}Cl$的基本振动频率为$8.667 \times 10^{13}\,\mathrm{s}^{-1}$。若$H^{35}Cl$和$H^{37}Cl$键的力常数相同，试求它们的红外光谱的同位素位移$\Delta\lambda$。已知 H、$^{35}Cl$和$^{37}Cl$的相对原子质量分别为 1.0079、34.9689 和 36.9659。

解：$\sqrt{\dfrac{\mu'}{\mu}} = \left(\dfrac{1.0079 \times 36.9659}{1.0079 + 36.9659} \times \dfrac{1.0079 + 34.9689}{1.0079 \times 34.9689}\right)^{1/2}$

$= \left(\dfrac{36.9659 \times 35.9768}{37.9738 \times 34.9689}\right)^{1/2} = 1.00076$

∴　$\Delta\lambda = \dfrac{c}{\nu}\left(\sqrt{\dfrac{\mu'}{\mu}} - 1\right) = \dfrac{2.998 \times 10^8\,\mathrm{m \cdot s^{-1}}}{8.667 \times 10^{13}\,\mathrm{s}^{-1}}\left(1.00076 - 1\right)$

$= 2.6 \times 10^{-9}\,\mathrm{m} = 2.6\,\mathrm{nm}$

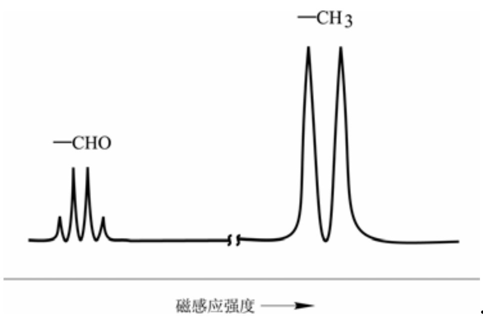
5. 在$\nu = 220\times10^{6}\,s^{-1}$时，质子发生核磁共振吸收，所需的磁感应强度为多少？已知质子的磁旋比为$2.6752\times10^{8}\,s^{-1}\cdot T^{-1}$。

解：$\nu = \frac{\gamma_N}{2\pi}B_0$

$$\therefore\quad B_0 = \frac{2\pi}{\gamma_N}\nu = \frac{2\pi}{2.6752\times10^{8}\,s^{-1}\cdot T^{-1}}\times220\times10^{6}\,s^{-1}$$
$$= 5.1671\,T$$

6. 试分析乙醛分子在高分辨率 NMR 中质子谱的图谱情况，画出示意图，指出化学位移的先后次序，峰面积比和自旋耦合情况。

解：CH_3CHO分子中有两种不同环境的质子。$-CHO$中的质子由于离电负性大的 O 原子近，所以其吸收峰出现在低磁感应强度区，而$-CH_3$中的质子吸收峰则出现在高磁感应强度区；这两组峰的峰面积比为$1:3$。由于自旋耦合，使$-CHO$峰分裂成高度比为$1:3:3:1$的四个峰；而$-CH_3$峰分裂成高度比为$1:1$的两个峰。示意图如下：



.

7. 金属钽 Ta 为体心立方点阵结构晶体，用$\lambda = 154.2\,pm$的 X 射线进行粉末衍射，所用照相机中胶片围成的圆筒直径为 57.3mm。衍射图中(220)晶面衍射的一对衍射线间距 L 为 82.8 mm。试求：(1) 晶胞参数 a； (2) Ta 的金属原子半径； (3) 晶体中(222)晶面的晶面间距；(4) 金属钽晶体的理论密度。

解：(1) $\theta = \frac{L}{4R}\cdot\frac{180^\circ}{\pi} = \frac{82.8}{4(57.3/2)}\cdot\frac{180^\circ}{\pi} = 41.4^\circ$

由于立方晶系$a = d_{hkl}\sqrt{h^2+k^2+l^2}$，代入布拉格方程$2d_{220}\sin\theta = \lambda$得

$$a = \frac{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2\sin\theta}\cdot\lambda = \frac{\sqrt{2^2+2^2+0}}{2\times\sin41.4^\circ}\times154.2\,pm = 330\,pm$$

(2) 体心立方的单质金属晶体中晶胞体对角线长度等于金属原子半径的 4 倍。

$$\sqrt{3}a = 4r$$

$$r = \frac{\sqrt{3}}{4}a = \frac{\sqrt{3}}{4} \times 330\,\text{pm} = 143\,\text{pm}$$

(3) $$d_{222} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{330\,\text{pm}}{\sqrt{2^2 + 2^2 + 2^2}} = 95\,\text{pm}$$

(4) $$\rho = \frac{ZM}{La^3} = \frac{2 \times 180.95 \times 10^{-3}\,\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23}\,\text{mol}^{-1} \times (330 \times 10^{-12}\,\text{m})^3} = 16.7 \times 10^3\,\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

8. 已知某立方晶系晶体，其密度为 $2.16\,\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$，摩尔质量为 $468\,\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$，用波长为 154.2 pm 的 Cu 靶 K_α 射线，在半径为 28.65 mm 的粉末照像机中拍摄晶体粉末图，从图中量得（220）晶面的一级衍射的 θ 值为 11.15°。试求：(1) 晶胞参数 a；(2) 晶胞内的分子数；(3) 晶胞的类型。

解：(1) $$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta \big/ \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{154.2\text{pm}}{2 \times \sin 11.15^\circ \big/ \sqrt{2^2 + 2^2 + 0}} = 1128\,\text{pm}$$

(2) $$Z = \frac{\rho L a^3}{M} = \frac{2.16 \times 10^3\,\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 6.022 \times 10^{23}\,\text{mol}^{-1} \times \left(1128 \times 10^{-12}\,\text{m}\right)^3}{468 \times 10^{-3}\,\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3.99 \approx 4$$

即晶胞内有 4 个分子。

(3) 面心立方晶胞。