

Determinación estructural. Grupos A y C. Curso 2001-2002. Examen de la parte Químico Física. 4 de diciembre de 2001

Completa, en letras mayúsculas, los datos personales que aparecen a continuación. Lee atentamente las preguntas y responde en el espacio proporcionado. **No se corregirá lo que escribas en la parte de atrás de las hojas, que puedes utilizar para tus operaciones.**

Nombre, apellidos, DNI y Grupo

Pregunta 1 (25 puntos)	
Pregunta 2 (25 puntos)	
Pregunta 3 (25 puntos)	
Pregunta 4 (25 puntos)	

Constantes útiles: $k_B = 1.38066 \times 10^{-16}$ erg/K, $\hbar = 1.05457266 \times 10^{-27}$ erg s, $h = 6.62608 \times 10^{-27}$ erg s, $N_A = 6.02214 \times 10^{23}$ mol⁻¹, $c = 2.99792458 \times 10^{10}$ cm s⁻¹, $R = 8.314$ J mol⁻¹ K⁻¹.

1. (25 puntos) Explica brevemente el significado de los siguientes conceptos:

(a) Traslaciones primitiva y no primitiva. Pon un ejemplo de cada una.

(b) Operador de Seitz. Indica cómo actúa sobre las coordenadas de un punto arbitrario $\vec{r} = (x, y, z)$. Indica también qué forma tiene el producto de dos operadores de Seitz.

(c) Operaciones simórfica y no simórfica. Da un ejemplo de cada tipo

(d) Grupo factor de un grupo espacial.

(e) Clase de equivalencia de operaciones de simetría.

(f) Representación matricial de un grupo. Indica la diferencia entre orden y dimensión.

2. (25 puntos) Para cada una de las moléculas siguientes: determina el grupo puntual, la posibilidad de que tenga un dipolo eléctrico permanente y cómo estará dirigido, clasifica la molécula por sus valores propios de polarizabilidad, y determina su posible quiralidad. Indica sucintamente las razones.

Molécula	Grupo	Momento dipolar	Polarizabilidad (valores propios)	Quiral?
H ₂ O				
Eteno				
Benceno				
SF ₆				
CH ₃ Cl				
B(OH) ₃				
Si ₅ H ₄				
furano				
ciclohexano				
PF ₅				

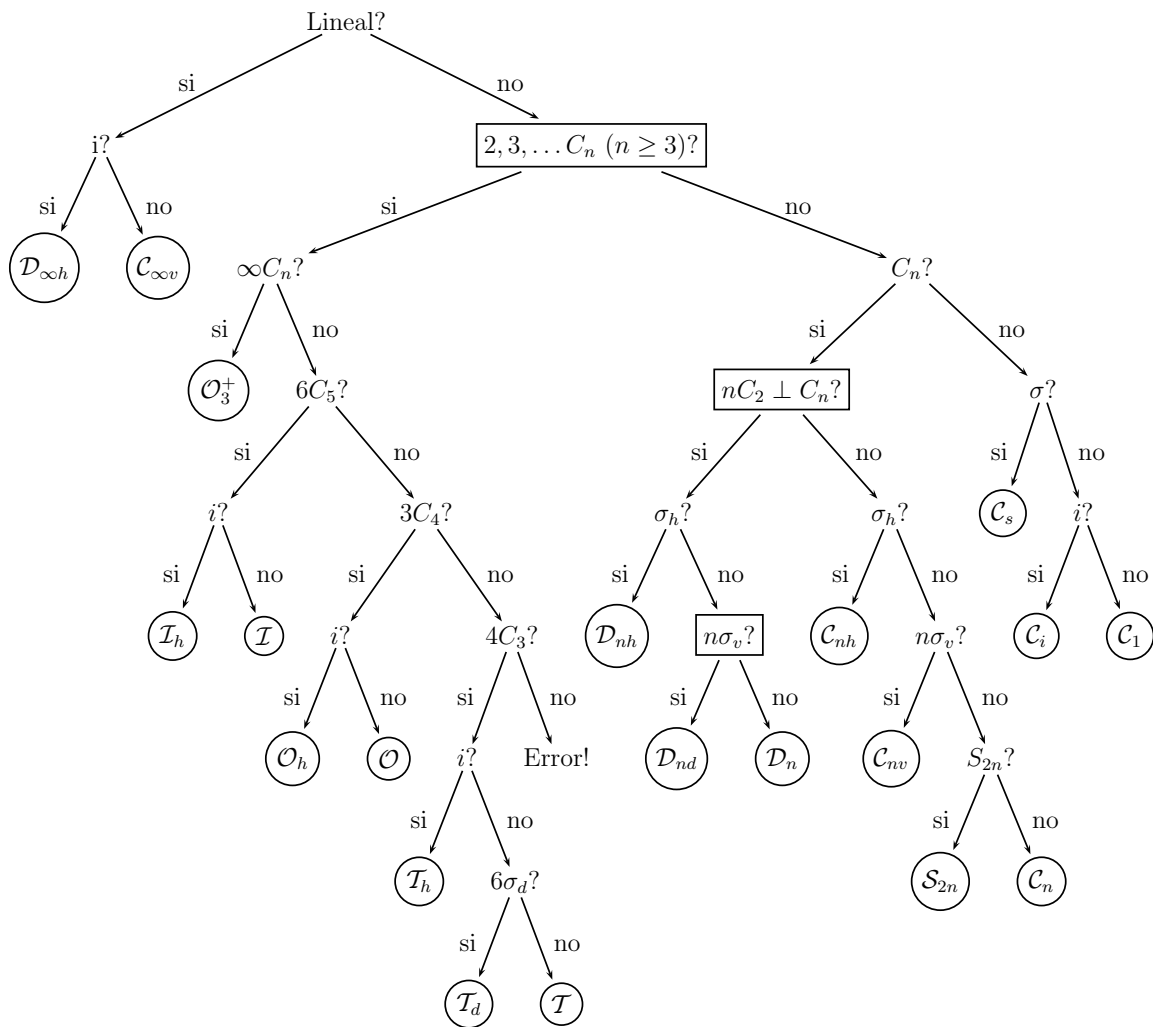
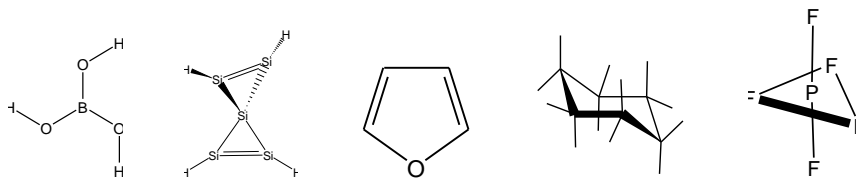
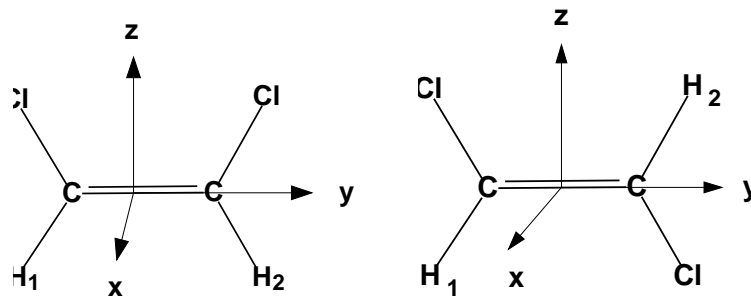


Figura 1: Cuadro de decisión para determinar el grupo puntual de una molécula.

Nota: Puedes ver en la siguiente figura una representación de las moléculas de $B(OH)_3$, Si_5H_4 (espirosilapentadieno, con dos anillos de tres Si perpendiculares entre sí), furano (C_4H_4O , anillo plano), ciclohexano (C_6H_{12} , configuración de silla), y PF_5 (bipirámide trigonal).



3. (25 puntos) Considera las moléculas de cis- y trans-1,2-dicloroetano representadas en la figura.



(a) Con ayuda de la tabla de caracteres adjunta determina y clasifica la simetría de los modos normales de vibración del isómero cis, indicando, brevemente, cómo lo haces. Dicho de otro modo: construye y reduce la representación Γ^{3N} . ¿Cuál es la dimensión de la representación? Indica qué modos son de traslación, rotación y vibración pura. Identifica los modos de vibración activos en espectroscopía de absorción infrarroja (IR) y en espectroscopía Raman.

C_{2v}	E	C_2^1	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	$h = ?$		A_1	A_2	B_1	B_2	
A_1	1	1	1	1	$z; x^2; y^2; z^2$	Γ^{3N} Traslación Rotación Vibración					modos activos
A_2	1	1	-1	-1	$R_z; xy$						
B_1	1	-1	1	-1	$x; R_y; xz$						
B_2	1	-1	-1	1	$y; R_x; yz$						
χ^{xyz}						Actividad IR					
N_{at}						Actividad Raman					
χ^{3N}											

- (b) Repite el ejercicio anterior para el isómero trans. ¿Cuál de los dos isómeros esperas que tenga un espectro, IR o Raman, más sencillo? Razónalo.

C_{2h}	E	C_2^1	i	σ_h	$h = ?$		A_g	B_g	A_u	B_u	
A_g	1	1	1	1	$R_z; x^2; y^2; z^2; xy$	Γ^{3N} Traslación Rotación Vibración					modos activos
B_g	1	-1	1	-1	$R_x; R_y; xz; yz$						
A_u	1	1	-1	-1	z						
B_u	1	-1	-1	1	$x; y$						
χ^{xyz}						Actividad IR					
N_{at}						Actividad Raman					
χ^{3N}											

- (c) Para cada uno de ambos isómeros, escribe la forma del operador de proyección correspondiente a las representación irreducible totalmente simétrica, y examina su acción sobre los desplazamientos cartesianos del átomo H_1 .

4. (25 puntos) La pirita, la fase más estable en condiciones ambiente del FeS_2 , cristaliza en una estructura cúbica de grupo espacial $Pa\bar{3}$ y parámetro de celda $a = 5.40667 \text{ \AA}$ que presenta cuatro moléculas por celda unidad: los Fe ocupan las posiciones (4b) y los S las (8h) con $u = 0.386$. Las tablas internacionales de cristalografía muestran que para el grupo $Pa\bar{3}$:

Pos. Wyckoff	Coordenadas
4b	$(0, 0, 0), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
8h	$\pm(u, u, u), \pm(u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \bar{u}), \pm(\bar{u}, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u), \pm(\frac{1}{2} - u, \bar{u}, u + \frac{1}{2})$

- (a) Calcula el volumen de la celda unidad y la densidad del cristal (en g/cm^3). Masas: 55.847 (Fe) y 32.06 uma (S).

- (b) Determina la posición de todos los átomos situados en la celdilla principal. Determina la distancia entre los átomos que ocupan las posiciones $(0, 0, 0)$ y (u, u, u) . Añade a estos dos átomos el situado en $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ y determina el ángulo Fe-S-Fe.

- (c) Calcula los parámetros y el volumen de la celda recíproca.

- (d) Calcula la distancia entre planos sucesivos de cada una de las familias (100), (110), y (111), así como el ángulo de Bragg para cada familia si la radiación utilizada proviene de la línea $K\alpha$ del Cu-I y vale $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$.

- (e) Escribe los factores de estructura F_{hkl} del cristal en función de los factores atómicos de Fe y S, y determina su valor para los planos (000), (100), (110), y (111).