

Determinación estructural. Grupos A y C. Curso 2002-2003.

Examen de la parte Químico Física. Diciembre de 2002

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, Teléfono 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) Responde brevemente:

(a) (5 puntos) ¿En qué consiste una representación matricial de un grupo? ¿Qué son el orden y la dimensión de una representación?

(b) (5 puntos) Decimos que hay siete sistemas cristalinos y 14 celdas de Bravais, pero ¿qué es un sistema cristalino y qué es una celda de Bravais?

(c) (5 puntos) Enuncia y demuestra la ley de Friedel para las intensidades de difracción.

(d) (5 puntos) Dibuja la acción de un eje helicoidal $4_1(z)$. Determina el operador de Seitz que corresponde a esta operación y obtén las posiciones equivalentes a la posición (x, y, z) debido a la acción de esta operación.

(e) (5 puntos) Deduce la ley de Laue para la difracción en una red cristalina.

2. (25 puntos)

(a) Con ayuda de la tabla de caracteres adjunta determina y clasifica la simetría de los modos normales de vibración del catión ciclopropenilo, $C_3H_3^+$, 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.

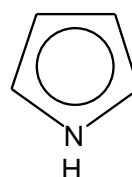
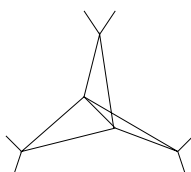
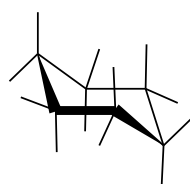
D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
A'_1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A'_2	1	1	-1	1	1	-1	R_z
E'	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y), (x^2 - y^2, xy)$
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1	
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1	z
E''	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y), (xz, yz)$
χ^{xyz}							
N_{at}							
χ^{3N}							

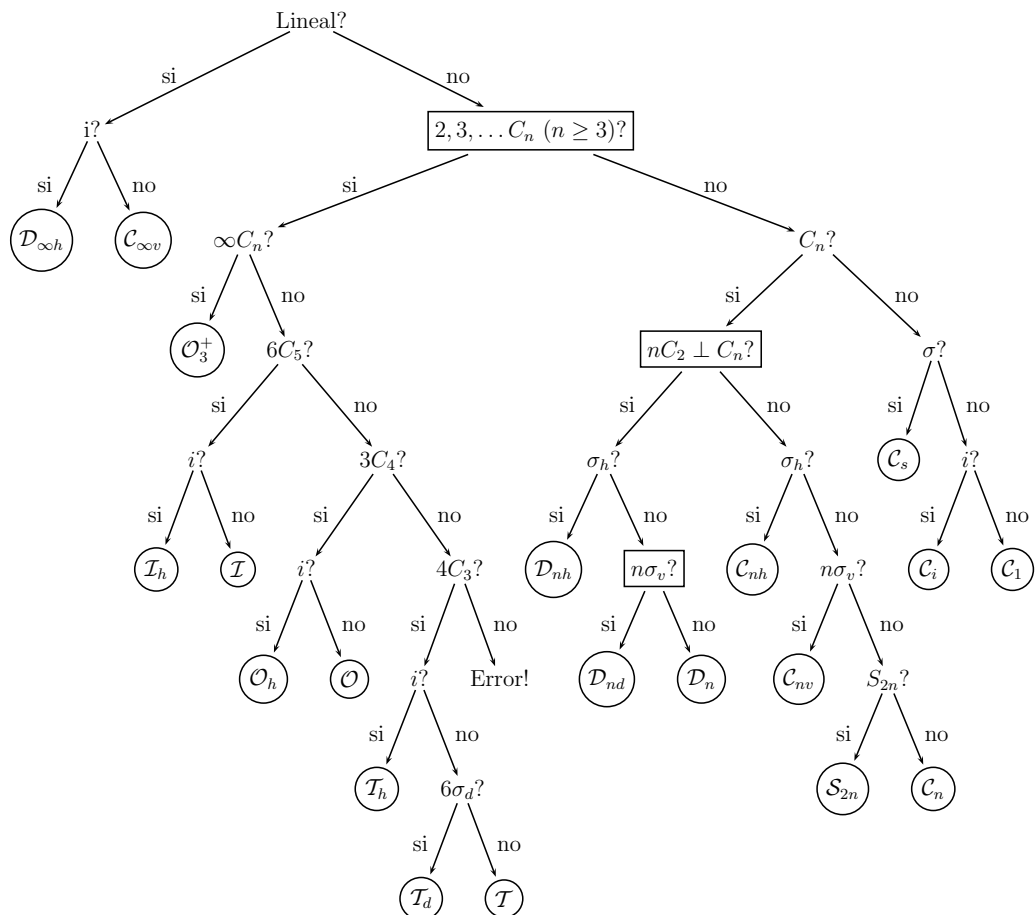
	A'_1	A'_2	E'	A''_1	A''_2	E''
Γ^{3N}						
Traslación						
Rotación						
Vibración						

- (b) Escribe los operadores de proyección incompletos correspondientes a las representaciones irreducibles A'_1 y E' , y examina su acción sobre los desplazamientos cartesianos de uno de los átomos de C.

3. (25 puntos) Para cada una de las moléculas siguientes: determina el grupo puntual, establece 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. **Tu respuesta no será válida a menos que indiques sucintamente las razones de simetría.** Es decir, no me vale que digas que el dipolo de una molécula vale cero porque *dos átomos tiran en direcciones contrarias* (sic).

Molécula	Grupo	Momento dipolar	Polarizabilidad (valores propios)	Quiral?
ciclohexano (silla)				
biciclo[1,1,1]pentano				
CFCIBrI				
cis-1,2-dicloroeteno				
pirrol (C_4H_4NH)				





Cuadro de decisión para determinar el grupo puntual de una molécula.

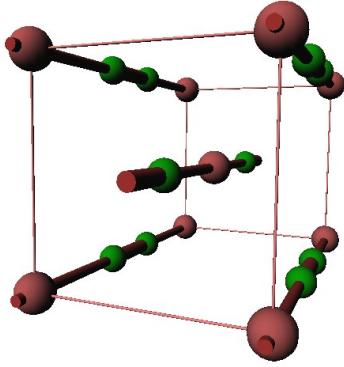
4. (25 puntos) El carburo de calcio, CaC_2 , es un viejo conocido de los espeleólogos debido a que se disuelve lentamente en agua produciendo acetileno que arde con una llama brillante. La estructura cristalina de este compuesto corresponde al sistema tetragonal, grupo espacial $I4/mmm$ (núm. 139) con parámetros de celda $a = b = 3.87 \text{ \AA}$, $c = 6.37 \text{ \AA}$. El Ca ocupa las posiciones (2a) de Wyckoff y el C las posiciones (4e) con $z \approx 0.38$. La consulta de las tablas internacionales de cristalografía muestra que para este grupo espacial:

Pos. Wyckoff	Coordenadas
2a	(0, 0, 0)
4d	(0, 0, +z), (0, 0, -z)

siendo los vectores de centrado de la celda de Bravais I (0, 0, 0) y $(1/2, 1/2, 1/2)$.

- (a) Calcula el volumen de la celda unidad y la densidad del cristal (en g/cm^3). Masa: 40.078 (Ca) y 12.011 (C) g/mol.

- (b) Determina la posición de todos los átomos situados en la celdilla principal e identifica la posición de los mismos en el dibujo adjunto. Sírrete de este dibujo y de tus coordenadas para encontrar la distancia Ca-C y C-C más corta.



- (c) Obtén la expresión y 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 (200), 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, y determina su valor para los planos (000), (100), (110), y (200).