

Determinación estructural. Grupos A y C. Curso 2001-2002.

Examen de la parte Químico Física. 22 de mayo 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 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) ¿Qué significa que dos operadores de un grupo pertenecen a la misma clase de equivalencia?

(b) Demuestra que la identidad forma por sí misma una clase de equivalencia.

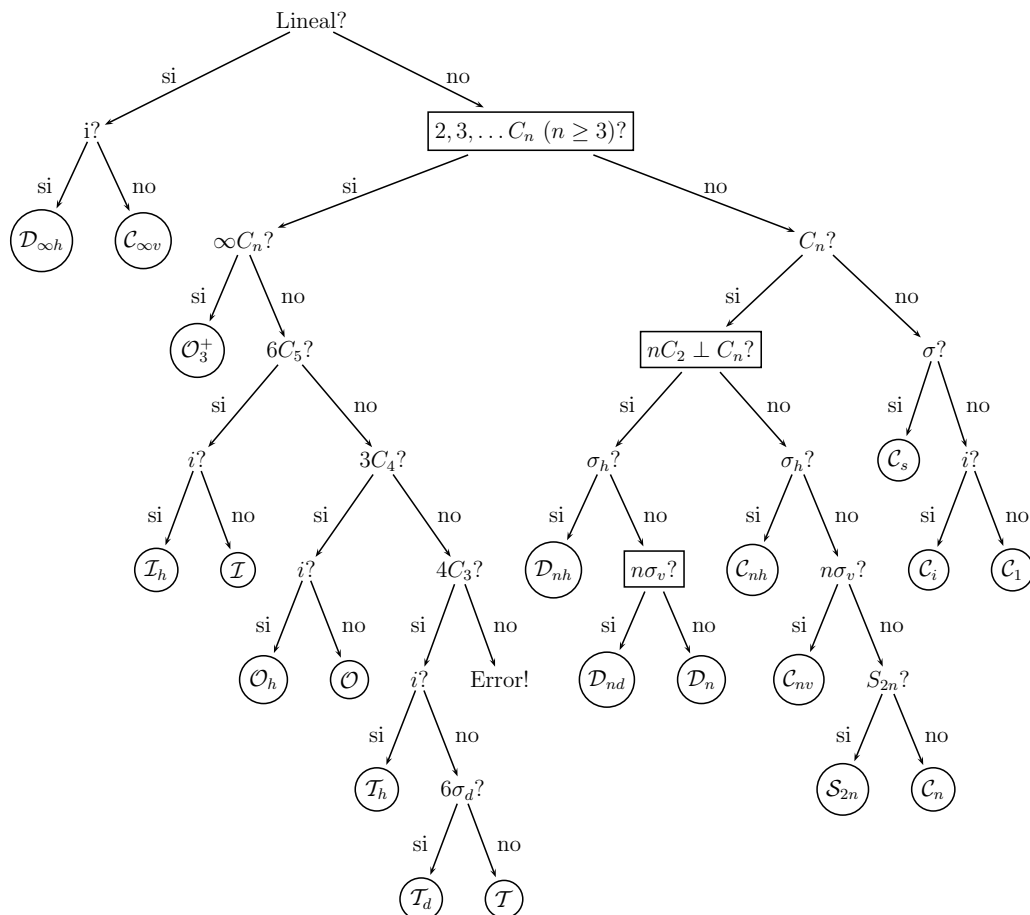
(c) Demuestra que en un grupo abeliano (conmutativo) cada operación de simetría pertenece a una clase de equivalencia diferente.

(d) Cuando se construye empleando clases de equivalencia, la tabla de caracteres de un grupo puntual es cuadrada (tantas filas como columnas). ¿Por qué?

(e) Y ya que estamos en ello, ¿por qué se emplean representaciones irreducibles y clases de equivalencia para construir la tabla de caracteres del grupo?

(f) Considera un grupo de orden 6. ¿Qué dimensión pueden tener sus representaciones irreducibles? Si se tratase de un grupo de orden cuatro, podría estar formado por cuatro *irreps* unidimensionales o bien por dos *irreps* de dimensión 1 y una de dimensión 2. ¿Qué posibilidades hay para un grupo de orden 6?

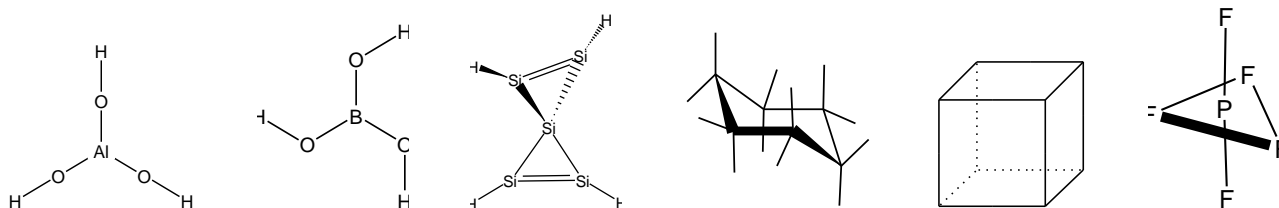
2. (25 puntos) Para cada una de las moléculas siguientes: determina el grupo puntual, la posibilidad de que tenga un dipolo eléctrico permanente y cómo estará dirigido, clasifica la molécula por sus valores propios de polarizabilidad, y determina su posible quiralidad. **Indica sucintamente las razones.**



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

Molécula	Grupo	Momento dipolar	Polarizabilidad (valores propios)	Quiral?
CCl ₄				
CH ₃ Cl				
CH ₂ Cl ₂				
CHBrClF				
Al(OH) ₃				
B(OH) ₃				
ciclohexano				
cubano (C ₈ H ₈)				
Si ₅ H ₄				
PF ₅				

Nota: Puedes ver en la siguiente figura una representación de las moléculas de Al(OH)₃, B(OH)₃, Si₅H₄ (espirosilapentadieno, con dos anillos de tres Si perpendiculares entre sí), ciclohexano (C₆H₁₂, configuración de silla), cubano (hexaedro), y PF₅ (bipirámide trigonal).



3. (25 puntos) Experimentos de tiempo de vuelo en espectrometría de masas han permitido detectar la molécula Al_2N_2 . La geometría de la molécula es desconocida, pero se especula con dos posibilidades: (1) un rombo plano en el que los átomos se situarían intercalados (Al-N-Al-N) (simetría \mathcal{D}_{2h}); y (2) el mismo rombo, pero doblado (simetría \mathcal{C}_{2v}).

(a) Con ayuda de la tabla de caracteres adjunta determina y clasifica la simetría de los modos normales de vibración del rombo plano, 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.

$\mathcal{D}_{2h} = \mathcal{V}_h$	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	$h = ?$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z, xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y, xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x, yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x
χ^{xyz}									
N_{at}									
χ^{3N}									

	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	A_u	B_{1u}	B_{2u}	B_{3u}	
Γ^{3N}									
Traslación									
Rotación									
Vibración									modos activos
Actividad IR									
Actividad Raman									

(b) Repite el ejercicio anterior para el rombo doblado. ¿Crees que un espectro de absorción IR o un espectro Raman permitiría distinguir entre las dos posibles geometrías? Razónalo.

\mathcal{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	$z; x^2; y^2; z^2$						
A_2	1	1	-1	-1	$R_z; xy$	Γ^{3N}					
B_1	1	-1	1	-1	$x; R_y; xz$	Traslación					
B_2	1	-1	-1	1	$y; R_x; yz$	Rotación					
χ^{xyz}						Vibración					modos activos
N_{at}						Actividad IR					
χ^{3N}						Actividad Raman					

- (c) Para el rombo doblado, escribe los operadores de proyección correspondientes a las representaciones irreducibles A_1 y B_2 , y examina su acción sobre los desplazamientos cartesianos de uno de los átomos de Al.

4. (25 puntos) El grafito, la fase más estable en condiciones ambiente del carbono, cristaliza en una estructura hexagonal de grupo espacial $P6_3mc$ (Núm. 194) y parámetros de celda $a = b = 2.465 \text{ \AA}$, $c = 6.696 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$. El C ocupa las posiciones (2a) y (2b) de Wyckoff con $z_1 \approx 0$ y $z_2 \approx 0$, respectivamente. La consulta de las tablas internacionales de cristalografía muestra que para el grupo $p6_3mc$:

Pos. Wyckoff	Coordenadas
2a	$(0, 0, z_1), (0, 0, \frac{1}{2} + z_1)$
2b	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z_2), (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z_2)$

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

- (b) Determina la posición de todos los átomos situados en la celdilla principal. Determina la distancia en \AA entre los átomos que ocupan las posiciones $(0, 0, z_1)$ y $(0, 0, \frac{1}{2} + z_1)$. Determina también la distancia en \AA entre $(0, 0, z_1)$ y $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z_2)$.

(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 (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, y determina su valor para los planos (000), (100), (110), y (111).

