

Espectroscopía Molecular. Curso 2000–2001.

Examen adelantado. 31 de enero de 2001

Completa, en letras mayúsculas, los datos personales que aparecen a continuación. Lee atentamente las preguntas y responde con claridad y concisión. Justifica, en cualquier caso, tus respuestas. **No se corregirá lo que escribas en la parte de atrás de las hojas, que puedes utilizar para tus operaciones.** Puedes utilizar lapicero, bolígrafo, pluma, etc para realizar el examen.

Nombre y apellidos		Grupo
Pregunta 1 (15 puntos)		
Pregunta 2 (25 puntos)		
Pregunta 3 (30 puntos)		
Pregunta 4 (30 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. (a) **(5 puntos)** Convierte los límites del espectro visible, 390 a 780 nm, a kJ/mol y cm⁻¹.

(b) **(5 puntos)** La frecuencia vibracional de ¹H⁷⁹Br es de $\nu_e = 2649.7$ cm⁻¹ y la anarmonicidad $x_e\nu_e = 45.2$ cm⁻¹. Encontrar las frecuencias de la vibración fundamental, el primer y segundo sobretono, así como la primera banda caliente de la molécula.

(c) **(5 puntos)** La molécula H₂ tiene una distancia de equilibrio $R_e = 0.7412$ Å, una constante rotacional $B_e = 60.85$ cm⁻¹ y una frecuencia de vibración $\nu_e = 4403.2$ cm⁻¹. Determina los valores esperados de estas propiedades para las moléculas HD y D₂. Las masas atómicas son: 1.007825 (H) y 2.014102 g/mol (D).

2. (a) **(5 puntos)** Escribe la expresión de la energía roto-vibracional de una molécula diatómica en la aproximación del rotor-rígido, oscilador armónico e incluyendo un término de anarmonicidad, otro de acoplamiento rotación-vibración, y un término centrífugo. Indica la identidad de cada término. Utiliza esta expresión en los apartados siguientes.
- (b) **(12 puntos)** Deduce cuál es el espaciado entre dos líneas consecutivas de la rama R de la vibración fundamental. Discute cómo serán las intensidades relativas de estas líneas, y dibuja esquemáticamente el aspecto que tendrá la citada rama.

(c) **(8 puntos)** Utiliza las siguientes constantes de la molécula de HF para calcular la frecuencia e intensidad relativa de las tres primeras líneas de la rama R de la vibración fundamental a 300 K. **Datos (todos en cm^{-1}):** $\nu_e = 4138.7$, $\nu_e x_e = 90.0$, $B_e = 20.956$, $\alpha_e = 0.796$, y $\bar{D}_e = 2.2 \times 10^{-3}$.

3. Considera una molécula de N átomos, en la que el átomo i -ésimo ocupa una posición \vec{R}_i y tiene una masa m_i .

(a) **(4 puntos)** Define las coordenadas de desplazamiento ponderadas q_i . ¿Qué valores recorre el índice i de éstas?

(b) **(8 puntos)** Expresa las energías cinética y potencial mecanoclásicas, en la aproximación armónica, utilizando las coordenadas q_i .

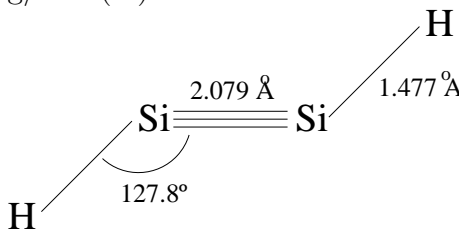
(c) **(4 puntos)** Define las coordenadas normales Q_i e indica sus propiedades. Expresa la relación entre las q_i y las Q_i en forma matricial y en forma desarrollada.

(d) **(8 puntos)** Expresa las energías cinética y potencial de la molécula en términos de las coordenadas normales Q_i .

(e) **(6 puntos)** Escribe el hamiltoniano mecanocuántico de vibración de esta molécula.

4. El disilino, Si_2H_2 , es el análogo del acetileno con sendos átomos de Si sustituyendo a los C. A pesar de que se han realizado repetidos intentos nadie ha logrado aún sintetizarlo ni observarlo. Cálculos teóricos predicen una geometría óptima planar trans (y no lineal como en el acetileno) que se describe en la figura.

(a) **(6 puntos)** Supón que la molécula se sitúa en el plano XY. Determina las coordenadas cartesianas de los átomos y la posición del centro de masas. Masas atómicas: 1.00079 (H) y 28.0855 g/mol (Si).



(b) **(8 puntos)** Construye el tensor de inercia.

(c) **(10 puntos)** Determina los valores principales de inercia y la dirección de los ejes principales de inercia. ¿Qué tipo de trompo es la molécula?

- (d) **(6 puntos)** Demuestra que para toda molécula plana el momento de inercia respecto al eje perpendicular al plano molecular es igual a la suma de los otros dos.

