

Espectroscopía Molecular. Curso 2001-2002.

Examen extraordinario. Diciembre de 2002. Grupos A y C.

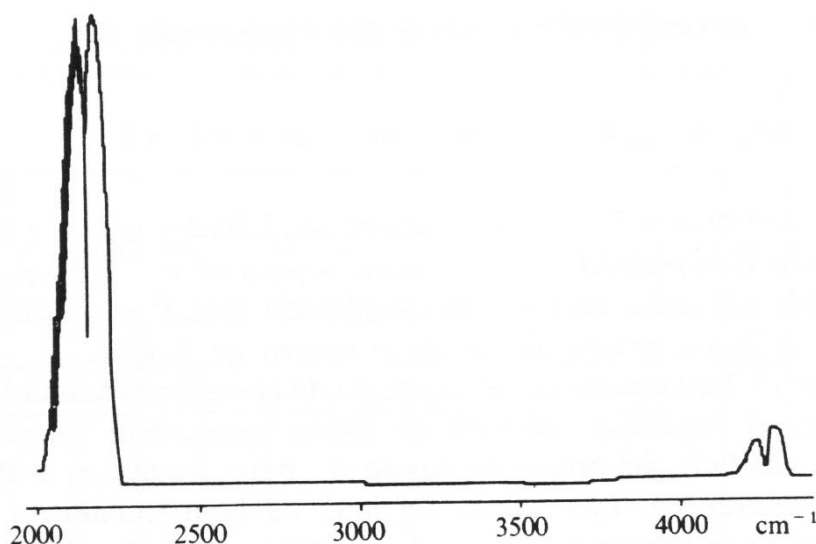
Completa, en letras mayúsculas, los datos personales que aparecen a continuación. Lee atentamente las preguntas y responde con claridad y concisión. Justifica, en cualquier caso, tus respuestas. La duración prevista del examen es de dos horas.

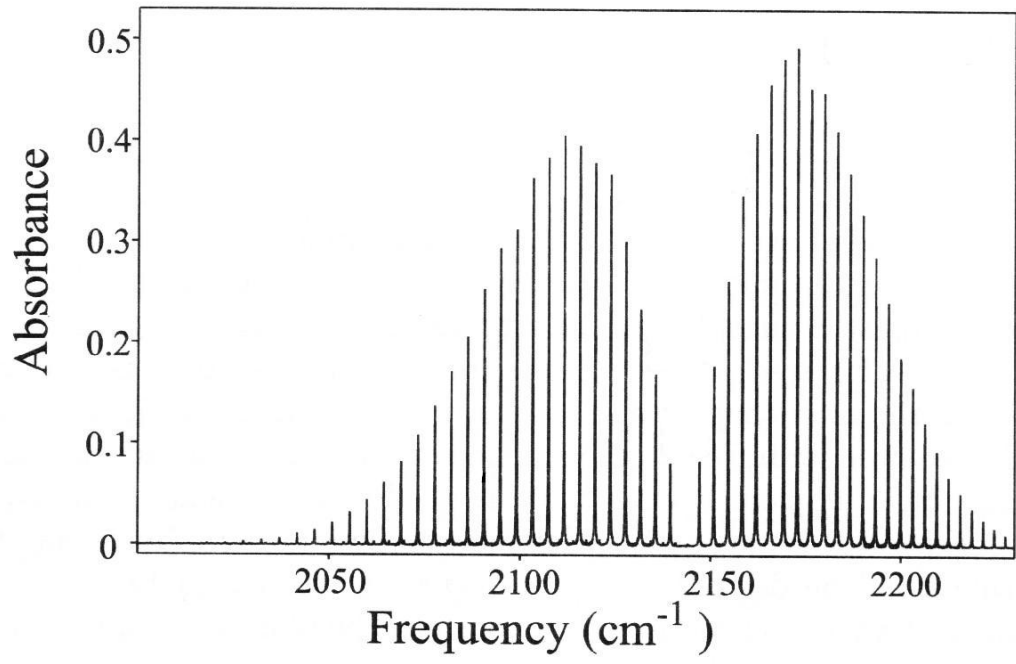
Nombre y apellidos, DNI y teléfono		Grupo
Pregunta 1 (50 puntos)		
Pregunta 2 (50 puntos)		

Constantes fundamentales: $c = 29979245800 \text{ cm/s}$, $h = 6.62606876(52) \times 10^{-27} \text{ erg s}$, $\hbar = 1.054571596(82) \times 10^{-27} \text{ erg s}$, $e = 4.80320420(19) \times 10^{-10} \text{ statcoul}$, $m_e = 9.10938188(72) \times 10^{-28} \text{ g}$, $N_A = 6.02214199(47) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $k_B = 1.3806503(24) \times 10^{-16} \text{ erg/K}$.

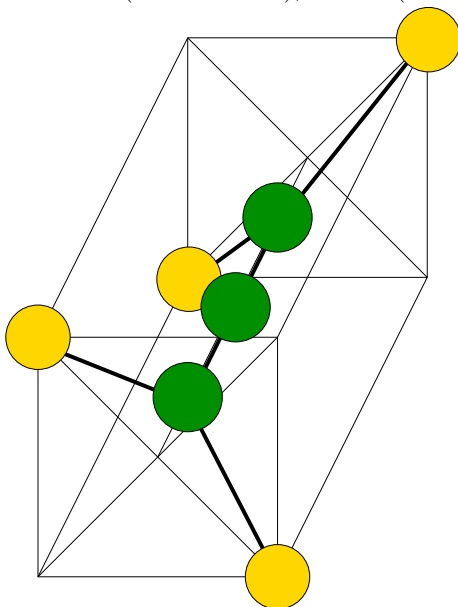
Masas atómicas (en g/mol): 1.0078250 (^1H), 12 (exacto, ^{12}C), 15.9949146 (^{16}O).

1. (50 puntos) En las figuras adjuntas aparece el espectro infrarrojo de la molécula de CO. Debes de describir razonadamente las características de ambos espectros respondiendo a cada una de las siguientes cuestiones:
- (5) ¿Qué son las señales que aparecen hacia los 2100 y 4200 cm^{-1} aproximadamente? ¿Cuál es la razón de la estructura que muestran ambas señales, con una región central de poca o nula intensidad y bandas intensas a izquierda y derecha?
 - (5) Localiza las ramas P, Q y R en el espectro de alta resolución.
 - (5) Etiqueta las líneas del espectro de alta resolución con los valores $J_{\text{inicial}} \rightarrow J_{\text{final}}$ que le correspondan. Basta con que etiquetes las cuatro primeras líneas de las ramas visibles así como la línea más intensa de cada una.
 - (5) Utiliza el modelo de oscilador armónico-rotor rígido con acoplamiento rotación-vibración para justificar algebraicamente por qué el espaciado entre líneas consecutivas aumenta o disminuye al aumentar J_{inicial} .
 - (6) Estima, a partir del espectro de alta resolución, el valor de la constante rotacional B_e en cm^{-1} .
 - (6) Utiliza el valor anterior para estimar la distancia de equilibrio R_e (en Å) de la molécula.
 - (6) Explica la razón del comportamiento que se observa en las intensidades de las líneas de las ramas P y R.
 - (6) Utiliza el modelo de oscilador armónico-rotor rígido para determinar algebraicamente cuál debería ser la línea más intensa como función de la temperatura.
 - (6) Estima, a partir del espectro de alta resolución, la temperatura aproximada a la que se encontraba el gas CO.





2. (50 puntos) El aleno, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$, presenta la geometría que se indica en la ilustración adjunta siendo las distancias y ángulos característicos: 0.95 Å (distancia CC), 1.01 Å (distancia CH) y 120° (ángulo HCH).



- (a) (10) Utiliza la simetría de la molécula para determinar, en la medida de lo posible, la posición del centro de masas, qué tipo de rotor es la molécula y cuál es la dirección de los ejes propios de inercia. ¿Es quiral la molécula? ¿Tiene momento dipolar no nulo?
- (b) (10) Tras orientar apropiadamente la molécula determina las coordenadas cartesianas de los átomos en Å. Calcula la matriz de inercia en una Å² y diagonalízala (Si has usado la orientación apropiada es **muy fácil**).
- (c) (10) Determina los valores principales de inercia, indica cuáles son los ejes de rotación que corresponden a estos valores propios, clasifica la molécula en cuanto a su comportamiento como trompo.
- (d) (20) Con ayuda de la tabla de caracteres adjunta determina y clasifica la simetría de los modos normales de vibración de la molécula de aleno 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 cuántos y cuáles son los modos de vibración activos en espectroscopía de absorción infrarroja (IR) y en espectroscopía Raman.

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C'_2$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1	z	xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	(xz, yz)
χ^{xyz}							
N_{at}							
χ^{3N}							

	A_1	A_2	B_1	B_2	E	
Γ^{3N}						
Traslación						
Rotación						
Vibración						n° modos activos
Actividad IR						
A. Raman						