

Química Física Avanzada II

Examen del 4/6/10

1.- El estudio de la molécula de monóxido de boro (BO) mediante diversas técnicas espectroscópicas proporciona los datos siguientes:

- El espectro de microondas muestra un conjunto de líneas con un espaciado constante e igual a $3,56 \text{ cm}^{-1}$.
- El espectro infrarrojo presenta tres bandas situadas a $1861,9$, $3700,3$ y $5515,1 \text{ cm}^{-1}$.
- El espectro Raman muestra una línea intensa desplazada 1858 cm^{-1} respecto a la radiación excitatriz.
- En el visible-ultravioleta aparecen, entre otras, dos bandas a $2615,5 \text{ \AA}$ y $4195,3 \text{ \AA}$.
- Las energías calculadas para los orbitales moleculares del BO son:

| O.M. | $\sigma 1s$ | $\sigma^* 1s$ | $\sigma 2s$ | $\sigma^* 2s$ | $\pi 2p$ | $\sigma 2p$ | $\pi^* 2p$ | $\sigma^* 2p$ |
|-------------------|-------------|---------------|-------------|---------------|----------|-------------|------------|---------------|
| Energía (hartree) | -18,140 | -5,826 | -0,760 | -0,304 | -0,231 | -0,103 | 0,006 | 0,095 |

A partir de estos datos responder a las siguientes cuestiones:

- a) ¿Cuál es el valor de la distancia B—O? (1 punto)
- b) ¿De qué tipo es el enlace BO? (1 punto)
- c) Calcular la energía de disociación del BO en el estado fundamental electrónico. (1,5 puntos)
- d) Escribir la configuración del estado electrónico fundamental y de los dos primeros estados excitados, indicando sus notaciones respectivas. ¿A qué transiciones entre estados energéticos asignarías las señales de absorción que aparecen en el espectro visible-ultravioleta? (1,5 puntos).

2.- El estudio de la molécula N_2F_2 mediante diversas técnicas espectroscópicas proporciona los datos siguientes:

- El espectro infrarrojo presenta tres bandas situadas a $1219,6$, $486,1$ y $430,7 \text{ cm}^{-1}$.
- El espectro Raman muestra tres líneas intensas desplazadas 1967 , 1283 y 709 cm^{-1} respecto a la radiación excitatriz.
- En el ultravioleta aparece una banda intensa a 708 \AA .
- La molécula puede presentar las configuraciones:



- Las energías (hartree) y contribuciones de los orbitales de la capa de valencia de los átomos a cada uno de los orbitales moleculares del N_2F_2 son:

| OA/E | -1,648 | -1,595 | -1,303 | -0,838 | -0,693 | -0,690 | -0,675 | -0,584 | -0,535 | -0,511 | -0,425 | -0,401 | 0,221 | 0,411 |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\text{N}_1 2s$ | 0,277 | -0,141 | -0,415 | 0,578 | 0,212 | 0,214 | 0,000 | 0,000 | -0,070 | -0,316 | 0,000 | 0,325 | 0,000 | -0,370 |
| $2p_x$ | -0,074 | 0,099 | -0,027 | -0,075 | 0,403 | -0,099 | 0,000 | 0,000 | -0,226 | -0,256 | 0,000 | 0,398 | 0,000 | 0,499 |
| $2p_y$ | -0,064 | -0,029 | 0,228 | 0,164 | 0,132 | 0,393 | 0,000 | 0,000 | 0,116 | -0,049 | 0,000 | 0,413 | 0,000 | -0,168 |
| $2p_z$ | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,436 | -0,155 | 0,000 | 0,000 | -0,469 | 0,000 | 0,796 | 0,000 |
| $\text{N}_2 2s$ | 0,277 | 0,141 | -0,415 | -0,578 | -0,212 | 0,214 | 0,000 | 0,000 | -0,070 | 0,316 | 0,000 | 0,325 | 0,000 | 0,370 |
| $2p_x$ | 0,074 | 0,099 | 0,027 | -0,075 | 0,403 | 0,099 | 0,000 | 0,000 | 0,226 | -0,256 | 0,000 | -0,398 | 0,000 | 0,499 |
| $2p_y$ | 0,064 | -0,029 | -0,228 | 0,164 | 0,132 | -0,393 | 0,000 | 0,000 | -0,116 | -0,049 | 0,000 | -0,413 | 0,000 | -0,168 |
| $2p_z$ | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,436 | 0,155 | 0,000 | 0,000 | -0,469 | 0,000 | -0,796 | 0,000 |
| $\text{F}_3 2s$ | 0,532 | 0,637 | 0,456 | 0,327 | -0,154 | -0,184 | 0,000 | 0,000 | -0,094 | 0,036 | 0,000 | 0,012 | 0,000 | -0,304 |
| $2p_x$ | -0,066 | -0,062 | 0,042 | 0,326 | -0,121 | -0,393 | 0,000 | 0,000 | -0,169 | 0,295 | 0,000 | 0,320 | 0,000 | 0,601 |
| $2p_y$ | 0,029 | 0,025 | -0,037 | -0,022 | 0,406 | -0,232 | 0,000 | 0,000 | 0,631 | 0,543 | 0,000 | 0,204 | 0,000 | -0,204 |
| $2p_z$ | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,463 | 0,679 | 0,000 | 0,000 | 0,539 | 0,000 | 0,210 | 0,000 |
| $\text{F}_4 2s$ | 0,532 | -0,637 | 0,456 | -0,327 | 0,154 | -0,184 | 0,000 | 0,000 | -0,094 | -0,036 | 0,000 | 0,012 | 0,000 | 0,304 |
| $2p_x$ | 0,066 | -0,062 | -0,042 | 0,326 | -0,121 | 0,393 | 0,000 | 0,000 | 0,169 | 0,295 | 0,000 | -0,320 | 0,000 | 0,601 |
| $2p_y$ | -0,029 | 0,025 | 0,037 | -0,022 | 0,406 | 0,232 | 0,000 | 0,000 | -0,631 | 0,543 | 0,000 | -0,204 | 0,000 | -0,204 |
| $2p_z$ | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,463 | -0,679 | 0,000 | 0,000 | 0,539 | 0,000 | -0,210 | 0,000 |

A partir de estos datos responder a las siguientes cuestiones:

- Determinar la representación irreducible a que corresponden los modos normales de vibración de cada isómero. (1 punto)
- Determinar la actividad IR y Raman de cada modo. ¿Cuál de las estructuras propuestas es consistente con los datos experimentales? (1 punto)
- Para el mismo isómero, escribir la configuración del estado electrónico fundamental y de los dos primeros estados excitados, indicando sus notaciones respectivas. ¿A qué transición entre estados energéticos asignaría la señal de absorción que aparece en el espectro visible-ultravioleta? (1,5 puntos)

3.- Los espectros de RMN (^1H y ^{19}F) de la fluoroacetona ($\text{FCH}_2\text{-CO-CH}_3$) muestran que los tres protones del grupo CH_3 son magnéticamente equivalentes y lo mismo ocurre con los dos protones del grupo CH_2 . En este compuesto, las constantes de acoplamiento $^4\text{J}(^1\text{H}, ^1\text{H})$, $^4\text{J}(^1\text{H}, ^{19}\text{F})$ y $^2\text{J}(^1\text{H}, ^{19}\text{F})$ valen 0, 4,1 y 47,6 Hz, respectivamente. Dibujar ambos espectros (1,5 puntos).

DATOS:

- La energía de una molécula diatómica puede ser descrita mediante la ecuación:

$$E_{J,v,e} = \frac{\hbar^2}{2\mu r_v^2} J(J+1) + \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2}\right) - \hbar x \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + E_e$$

- Los valores de algunas constantes físicas son:

$$\begin{aligned} h &= 6,62618 \times 10^{-27} \text{ ergio s} & c &= 3 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1} & N_A &= 6,02204 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\ 1 \text{ hartree} &= 4,3598 \times 10^{-11} \text{ ergio} & 1 \text{ ergio} &= 1,4393 \times 10^{13} \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

- Masas atómicas:

$$m(^{11}\text{B}) = 11,009 \text{ g/mol} \qquad m(^{16}\text{O}) = 15,9949 \text{ g/mol}$$

- Momentos angulares de espín: $I(^1\text{H})=1/2$ $I(^{19}\text{F})=1/2$

- Las tablas de caracteres de los grupos C_{2v} y C_{2h} son:

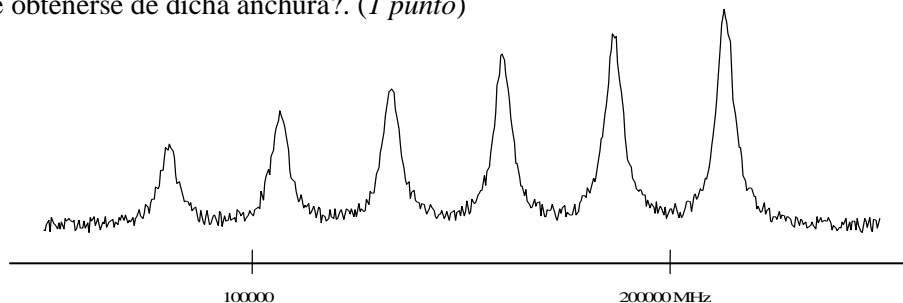
| C_{2v} | \hat{I} | \hat{C}_2 | $\hat{\sigma}_v(xz)$ | $\hat{\sigma}_v(yz)$ | |
|----------|-----------|-------------|----------------------|----------------------|---|
| A_1 | +1 | +1 | +1 | +1 | T_z $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ |
| A_2 | +1 | +1 | -1 | -1 | R_z α_{xy} |
| B_1 | +1 | -1 | +1 | -1 | T_x, R_y α_{xz} |
| B_2 | +1 | -1 | -1 | +1 | T_y, R_x α_{yz} |

| C_{2h} | \hat{I} | \hat{C}_2 | \hat{i} | $\hat{\sigma}_h$ | |
|----------|-----------|-------------|-----------|------------------|--|
| A_g | +1 | +1 | +1 | +1 | R_z $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}$ |
| B_g | +1 | -1 | +1 | -1 | R_x, R_y α_{xz}, α_{yz} |
| A_u | +1 | +1 | -1 | -1 | T_z |
| B_u | +1 | -1 | -1 | +1 | T_x, R_y |

Química Física Avanzada II

Examen del 9/9/10

1. La figura muestra el espectro de microondas del CaO, obtenido a partir de una muestra a presión reducida y con una potencia de radiación muy baja. ¿A qué se debe la anchura de las señales de absorción? ¿Qué información puede obtenerse de dicha anchura?. (1 punto)



2. Las líneas mostradas en el espectro anterior corresponden a las siguientes frecuencias:

79944,03, 106589,84, 133233,77, 159875,34, 186514,08 y 213149,53 MHz

Cuando se registra el espectro en presencia de un campo eléctrico de 700 voltio/cm, la línea que aparece a 106589,84 MHz se desdobra en cuatro líneas. Indicar el error que se comete en la evaluación de la distancia Ca-O al prescindir del término de distorsión centrífuga. (1,5 puntos)

3. El espectro IR del CaO muestra una banda intensa a $723,06 \text{ cm}^{-1}$ y una banda muy débil a $1436,7 \text{ cm}^{-1}$. Calcular la energía de disociación del enlace Ca-O. (1,5 puntos)

4. El valor promedio del espaciado de los desplazamientos Stokes y anti-Stokes para las primeras líneas observables en el espectro Raman del SO_3 es de $0,71 \text{ cm}^{-1}$. Obtener los parámetros geométricos que determinan la estructura de esta molécula, sabiendo que no muestra espectro en la región de microondas. (1,5 puntos)

5. Indicar a qué representación irreducible corresponden las vibraciones normales de la conformación alternada del etano. ¿Cuáles serán activas en Infrarrojo?; ¿cuáles en Raman? (1,5 puntos).

6. Las energías (hartree) y contribuciones de los orbitales $2p_x$ a cada uno de los orbitales moleculares que forman el sistema π del azuleno (C_{10}H_8) (10 electrones) son:

| O.A.\E | -0,335 | -0,277 | -0,248 | -0,171 | -0,126 | 0,007 | 0,043 | 0,184 | 0,229 | 0,250 |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $2P_1$ | 0,199 | -0,292 | 0,000 | 0,513 | 0,000 | -0,399 | 0,000 | 0,624 | -0,395 | 0,000 |
| $2P_2$ | 0,223 | -0,255 | 0,150 | 0,241 | 0,495 | 0,039 | 0,395 | -0,484 | 0,381 | -0,339 |
| $2P_3$ | 0,338 | -0,169 | 0,258 | -0,291 | 0,310 | 0,370 | -0,209 | 0,124 | -0,295 | 0,677 |
| $2P_4$ | 0,265 | 0,113 | 0,441 | -0,284 | -0,099 | -0,449 | -0,390 | 0,165 | 0,393 | -0,441 |
| $2P_5$ | 0,216 | 0,344 | 0,324 | 0,123 | -0,353 | -0,142 | 0,505 | -0,391 | -0,459 | 0,220 |
| $2P_6$ | 0,205 | 0,440 | 0,000 | 0,374 | 0,000 | 0,521 | 0,000 | 0,469 | 0,480 | 0,000 |
| $2P_7$ | 0,216 | 0,344 | -0,324 | 0,123 | 0,353 | -0,142 | -0,505 | -0,391 | -0,459 | -0,220 |
| $2P_8$ | 0,265 | 0,113 | -0,441 | -0,284 | 0,099 | -0,449 | 0,390 | 0,165 | 0,393 | 0,441 |
| $2P_9$ | 0,338 | -0,169 | -0,258 | -0,291 | -0,310 | 0,370 | 0,209 | 0,124 | -0,295 | -0,677 |
| $2P_{10}$ | 0,223 | -0,255 | -0,150 | 0,241 | -0,495 | 0,039 | -0,395 | -0,484 | 0,381 | 0,339 |

Sabiendo que las coordenadas cartesianas (en Å) de los átomos que forman el sistema π son:

| Átomo | X-coor | Y-coor | Z-coor |
|----------|--------|--------|--------|
| C_1 | 0,000 | 0,000 | 2,711 |
| C_2 | 0,000 | 1,150 | 1,904 |
| C_3 | 0,000 | 0,750 | 0,554 |
| C_4 | 0,000 | 1,595 | -0,552 |
| C_5 | 0,000 | 1,267 | -1,913 |
| C_6 | 0,000 | 0,000 | -2,506 |
| C_7 | 0,000 | -1,267 | -1,913 |
| C_8 | 0,000 | -1,595 | -0,552 |
| C_9 | 0,000 | -0,750 | 0,554 |
| C_{10} | 0,000 | -1,150 | 1,904 |

Obtener la representación irreducible a que pertenece cada orbital molecular, la configuración del estado fundamental y de los dos primeros estados excitados así como la notación de los términos correspondientes a dichas configuraciones, Indica las transiciones permitidas entre ellos y calcula la longitud de onda en Å de la transición de más baja energía. (1,5 puntos)

7. El espectro de RMP a 300 Mz del ácido acético presenta dos líneas de absorción a 625 y 3010 Hz con respecto al TMS, a) Indicar a que núcleo de la molécula corresponde cada señal (0,5 puntos); b) ¿Cuál es la relación de intensidades entre ambas señales? (0,5 puntos); c) Calcular el desplazamiento químico (en ppm) de cada núcleo (0,5 puntos)

DATOS:

- Si prescindimos del movimiento de traslación, la energía de una molécula diatómica puede ser descrita mediante la ecuación

$$E_{J,v,e} = \frac{\hbar^2}{2\mu r_v^2} J(J+1) - \frac{\hbar^4}{2k\mu^2 r_0^6} J^2(J+1)^2 + \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2}\right) - \hbar x \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + E_e$$

- Masas atómicas: $m(^{16}\text{O})=15,9949 \text{ g mol}^{-1}$, $m(^{32}\text{S})=31,97207 \text{ g mol}^{-1}$ y $m(^{40}\text{Ca})=39,9626 \text{ g mol}^{-1}$
- Los valores de algunas constantes físicas son:

$$h = 6,62618 \times 10^{-27} \text{ ergio s} \quad c = 3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \quad N_A = 6,02204 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$k = 1,38066 \times 10^{-16} \text{ ergio K}^{-1} \quad 1 \text{ hartree} = 4,3598 \times 10^{-11} \text{ ergio} \quad 1 \text{ ergio} = 1,4393 \times 10^{13} \text{ kcal/mol}$$

- Las tablas de caracteres de los grupos C_{2v} , D_{3d} y D_{3h} son:

| C_{2v} | \hat{I} | \hat{C}_2 | $\hat{\sigma}_v(xz)$ | $\hat{\sigma}_v(yz)$ | | |
|----------|-----------|-------------|----------------------|----------------------|------------|---|
| A_1 | +1 | +1 | +1 | +1 | T_z | $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ |
| A_2 | +1 | +1 | -1 | -1 | R_z | α_{xy} |
| B_1 | +1 | -1 | +1 | -1 | T_x, R_y | α_{xz} |
| B_2 | +1 | -1 | -1 | +1 | T_y, R_x | α_{yz} |

| D_{3d} | \hat{I} | $2\hat{S}_6$ | $2\hat{C}_3$ | \hat{I} | $3\hat{C}_2$ | $3\hat{\sigma}_d$ | |
|----------|-----------|--------------|--------------|-----------|--------------|-------------------|---|
| A_{1g} | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | $\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ |
| A_{2g} | +1 | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | R_z |
| E_g | +2 | -1 | -1 | +2 | 0 | 0 | (R_x, R_y) $(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}), (\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$ |
| A_{1u} | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | -1 | |
| A_{2u} | +1 | -1 | +1 | -1 | -1 | +1 | T_z |
| E_u | +2 | +1 | -1 | -2 | 0 | 0 | (T_x, T_y) |

| D_{3h} | \hat{I} | $2\hat{C}_3$ | $3\hat{C}_2$ | $\hat{\sigma}_h$ | $2\hat{S}_3$ | $3\hat{\sigma}_v$ | |
|----------|-----------|--------------|--------------|------------------|--------------|-------------------|---|
| A_1' | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | $\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ |
| A_2' | +1 | +1 | -1 | +1 | +1 | -1 | R_z |
| E' | +2 | -1 | 0 | +2 | -1 | 0 | (T_x, T_y) $(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$ |
| A_1'' | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | |
| A_2'' | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | +1 | T_z |
| E'' | +2 | -1 | 0 | -2 | +1 | 0 | (R_x, R_y) $(\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$ |

Química Física Avanzada II

Examen del 7/6/11

1. Definir el coeficiente de Einstein para la emisión espontánea de radiación. Indicar su relación con la forma de las bandas de absorción que aparecen en el espectro de una molécula al ser sometida a una radiación electromagnética. ¿Qué información puede obtenerse de dicha forma? (1,5 puntos)

2. La frecuencia fundamental de vibración para el FH es 4139 cm^{-1} y la constante de anarmonicidad 0,021. Determinar el calor molar de disociación. (1,5 puntos)

3. Las energías calculadas para los orbitales moleculares del FH son:

$-25,9035$, $-1,4598$, $-0,5736$, $-0,4631$, $-0,4631$, y $0,5897$ hartrees.

En su espectro ultravioleta aparece una señal a 433 \AA . Escribir la configuración del estado fundamental y de los dos primeros estados excitados de esta molécula, indicando las transiciones permitidas y a cual de ellas corresponde la señal que aparece en el espectro UV. (1,5 puntos).

4. En la tabla aparecen las frecuencias e intensidades de las líneas del espectro IR del BF_3 :

| $\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | 480,4 | 691,3 | 1445,9 | 1831,0 | 2058,0 | 2250,0 | 2903,2 |
|-------------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Intensidad | mf | f | mf | d | d | d | d |

Donde las abreviaturas mf, f y d se refieren a muy fuerte, fuerte y débil, respectivamente.

(a) Asignar dichas bandas a transiciones entre niveles de energía vibracional (1 punto)

(b) La estructura fina rotacional de la banda situada a $1445,9\text{ cm}^{-1}$ muestra un espaciado constante e igual a $0,7\text{ cm}^{-1}$. Determinar el valor de la distancia internuclear B—F en el BF_3 . (1 punto)

(c) El espectro Raman muestra tres frecuencias fundamentales de vibración a $480,4$, $888,0$ y 1446 cm^{-1} . Determinar el valor de la constante de fuerza k_{BF} . (1 punto).

5. Las energías (hartree) y contribuciones de los orbitales 2p a cada uno de los orbitales moleculares que forman el sistema π de la 1,3,5-Triazina ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$) es:

| 2p/E | -0,571 | -0,383 | -0,383 | 0,198 | 0,198 | 0,434 |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| N1 | 0,336 | 0,487 | -0,281 | 0,538 | -0,311 | 0,522 |
| C2 | 0,338 | 0,000 | -0,503 | 0,000 | 0,684 | -0,502 |
| N3 | 0,336 | -0,487 | -0,281 | -0,538 | -0,311 | 0,522 |
| C4 | 0,338 | -0,436 | 0,251 | 0,592 | -0,342 | -0,502 |
| N5 | 0,336 | 0,000 | 0,562 | 0,000 | 0,622 | 0,522 |
| C6 | 0,338 | 0,436 | 0,251 | -0,592 | -0,342 | -0,502 |

Obtener la representación irreducible a la que pertenece cada orbital molecular, la configuración del estado fundamental y de los dos primeros estados excitados así como la notación de los términos correspondientes a dichas configuraciones. Indicar las transiciones permitidas entre ellos y calcular la longitud de onda en \AA de la transición de más baja energía (1,5 puntos)

6. Dibujar los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C del 1,1-dicloro etano. Suponer que $^1\text{J}(^1\text{H},^{13}\text{C}) = 135\text{ Hz}$ y $^3\text{J}(^1\text{H},^1\text{H}) = 7\text{ Hz}$. Ignorar los restantes acoplamientos. (1 punto)

DATOS:

- Los niveles de energía de una molécula diatómica, prescindiendo de la traslación, vienen dados por la ecuación:

$$E_{J,v,e} = B_v J(J+1) + h\nu_c \left(v + \frac{1}{2}\right) - h\nu_c x \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + E_e$$

siendo $I = \mu r^2$ y $\nu_c = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$.

- La energía de rotación de una molécula tromposimétrica es: $E_{JK} = B J(J+1) + (C - B) K^2$, donde X (B o C) se define como $X = \hbar^2 / 2I_x$

- La aplicación del método de Wilson a una molécula del tipo XY_3 (D_{3h}) muestra que para el modo normal de vibración correspondiente a la representación totalmente simétrica, se tiene:

$$4\pi^2 \nu^2 = k_{XY} / m_Y$$

- Las tablas de caracteres del grupo C_{3v} , D_{3d} y D_{3h} son:

| C_{3v} | \hat{I} | $2\hat{C}_3$ | $3\hat{\sigma}_v$ | |
|----------|-----------|--------------|-------------------|---|
| A_1 | +1 | +1 | +1 | T_z $\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ |
| A_2 | +1 | +1 | -1 | R_z |
| E | +2 | -1 | 0 | $(T_x, T_y), (R_x, R_y)$ $(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}), (\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$ |

| D_{3d} | \hat{I} | $2\hat{S}_6$ | $2\hat{C}_3$ | \hat{i} | $3\hat{C}_2$ | $3\hat{\sigma}_d$ | |
|----------|-----------|--------------|--------------|-----------|--------------|-------------------|---|
| A_{1g} | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | $\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ |
| A_{2g} | +1 | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | R_z |
| E_g | +2 | -1 | -1 | +2 | 0 | 0 | (R_x, R_y) $(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}), (\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$ |
| A_{1u} | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | -1 | |
| A_{2u} | +1 | -1 | +1 | -1 | -1 | +1 | T_z |
| E_u | +2 | +1 | -1 | -2 | 0 | 0 | (T_x, T_y) |

| D_{3h} | \hat{I} | $2\hat{C}_3$ | $3\hat{C}_2$ | $\hat{\sigma}_h$ | $2\hat{S}_3$ | $3\hat{\sigma}_v$ | |
|----------|-----------|--------------|--------------|------------------|--------------|-------------------|---|
| A_1' | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | $\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ |
| A_2' | +1 | +1 | -1 | +1 | +1 | -1 | R_z |
| E' | +2 | -1 | 0 | +2 | -1 | 0 | (T_x, T_y) $(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$ |
| A_1'' | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | |
| A_2'' | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | +1 | T_z |
| E'' | +2 | -1 | 0 | -2 | +1 | 0 | (R_x, R_y) $(\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$ |

- Los valores de algunas constantes físicas son:

$$m(^{12}C) = 12,000 \text{ g/mol} \quad m(^{19}F) = 18,99840 \text{ g/mol} \quad m(^{11}B) = 11,00930 \text{ g/mol} \quad m(^1H) = 1,0078 \text{ g/mol}$$

$$h = 6,62618 \times 10^{-27} \text{ ergio s} \quad c = 3 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1} \quad k = 1,38066 \times 10^{-16} \text{ ergio K}^{-1} \quad N_A = 6,02204 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$1 \text{ hartree} = 4,3598 \times 10^{-11} \text{ ergio} = 627,51 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

Química Física Avanzada II

Examen del 8/9/11

1. Consideremos dos estados moleculares descritos por las funciones ψ_ℓ y ψ_m . El paso de un estado a otro puede describirse mediante la función $\Psi = a_\ell \psi_\ell + a_m \psi_m$. ¿Cuál es el significado físico de a_ℓ y a_m ? (1 punto)

2. El espectro de microondas del monóxido de boro, BO, muestra un conjunto de líneas con un espaciado constante e igual a $3,56 \text{ cm}^{-1}$; su espectro infrarrojo presenta una señal de absorción intensa a $1885,44 \text{ cm}^{-1}$ y en el ultravioleta existe una banda ancha centrada a 1700 \AA . Las energías calculadas (en hartree) para los orbitales moleculares del BO son:

| O.M. | $\sigma \text{ 1s}$ | $\sigma^* \text{ 1s}$ | $\sigma \text{ 2s}$ | $\sigma^* \text{ 2s}$ | $\pi \text{ 2p}$ | $\sigma \text{ 2p}$ | $\pi^* \text{ 2p}$ | $\sigma^* \text{ 2p}$ |
|---------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|------------------|---------------------|--------------------|-----------------------|
| Energía | -20,580 | -7,681 | -1,325 | -0,636 | -0,516 | -0,250 | 0,168 | 0,315 |

a) ¿Cuál es el valor de la distancia B—O? (0,75 puntos); b) Determinar la constante de fuerza del enlace B—O (0,75 puntos); c) ¿A qué transición entre niveles energéticos asignarías la señal de absorción que aparece a 1600 \AA ? (1 punto).

3. El ión nitronio, NO_2^+ , existe en ciertas disoluciones y sólidos. Se ha encontrado que tiene una vibración activa en Raman a 1400 cm^{-1} ; las bandas infrarrojas intensas se encuentran a 2360 y 540 cm^{-1} ¿cuál es la configuración del ión nitronio? Una banda infrarroja débil aparece a 3753 cm^{-1} ¿a qué es debida? (1 punto).

4. El análisis del espectro de microondas del dióxido de azufre (SO_2) conduce a los siguientes valores de las constantes rotacionales (en MHz), $A = 32772,3$, $B = 9717,2$ y $C = 7494,9$. Determinar la geometría de la molécula (1,5 puntos).

5. El espectro infrarrojo del dicloro etileno presenta las siguientes bandas: $212,8$, 236 , 6 , $815,1$, $932,8$, $1221,6$ y $3223,9 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$; mientras que en el espectro Raman aparecen las líneas a: $348,9$, $803,0$, $842,0$, $1302,6$, $1646,5$ y $3236,7 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ (0,5 puntos). Discutir de los tres isómeros *gem*, *cis* y *trans* de esta molécula, cuál es compatible con los datos experimentales. Obtener las representaciones irreducibles a las que corresponden las vibraciones moleculares de dicho isómero. (1 punto).

6. Los valores de los coeficientes de los orbitales atómicos en cada uno de los orbitales moleculares del hidruro de boro son (las energías se dan en hartrees y el eje Z corresponde al eje principal de simetría):

| OA/E | -7,416 | -0,668 | -0,464 | -0,464 | 0,239 | 0,697 | 0,757 | 0,757 |
|-----------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| $1s_B$ | 0,991 | -0,228 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | -0,264 | 0,000 | 0,000 |
| $2s_B$ | 0,037 | 0,556 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 1,483 | 0,000 | 0,000 |
| $2p_{xB}$ | 0,000 | 0,000 | 0,508 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 1,193 | 0,000 |
| $2p_{yB}$ | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,508 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 1,193 |
| $2p_{zB}$ | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 1,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| $1s_{H1}$ | -0,006 | 0,279 | -0,258 | 0,447 | 0,000 | -0,752 | 0,498 | -0,863 |
| $1s_{H2}$ | -0,006 | 0,279 | -0,258 | -0,447 | 0,000 | -0,752 | 0,498 | 0,863 |
| $1s_{H3}$ | -0,006 | 0,279 | 0,516 | 0,000 | 0,000 | -0,752 | -0,996 | 0,000 |

a) ¿Cuál es la notación del estado fundamental electrónico? (1 punto)

b) Escribir la notación de los dos primeros estados electrónicos excitados de esta molécula y discutir si es posible o no la transición a cada uno de ellos desde el estado fundamental. Si la transición es permitida indicar la longitud de onda, en \AA , a la que se producirá la absorción de radiación. (0,5 puntos)

7. Un núcleo de momento angular de espín nuclear $I=1$ y razón giro magnética γ_N , se introduce en un campo magnético de intensidad B_0 . Discute los posibles estados de energía de dicho núcleo. (1 punto)

DATOS:

- La energía total de la molécula diatómica se puede expresar como:

$$E = E_e + h\nu_c \left(v + \frac{1}{2} \right) - h\nu_c x \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2I_v} J(J+1) \quad \text{con} \quad I_v = \mu r^2$$

- Los valores de algunas constantes físicas son:

$$h = 6,62618 \times 10^{-27} \text{ ergio s} \quad c = 3 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1} \quad N_A = 6,02204 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$1 \text{ hartree} = 4,3598 \times 10^{-11} \text{ ergio} \quad 1 \text{ ergio} = 1,4393 \times 10^{13} \text{ Kcal/mol}$$

- Para una molécula angular X_2Y (C_{2v}) las ecuaciones de los momentos principales de inercia son:

$$I_{zz} = 2m_x r^2 \sin^2 \theta$$

$$I_{yy} = \frac{2m_y m_x}{m_y + 2m_x} r^2 \cos^2 \theta$$

$$I_{xx} = I_{yy} + I_{zz}$$

- Masas atómicas:

$$m(^{32}\text{S}) = 31,97207 \text{ g/mol} \quad m(^{16}\text{O}) = 15,9949 \text{ g/mol} \quad m(^{11}\text{B}) = 11,009 \text{ g/mol}$$

- Las tablas de caracteres de algunos grupos puntuales de simetría son:

| C_{2v} | \hat{I} | \hat{C}_2 | $\hat{\sigma}_v(xz)$ | $\hat{\sigma}_v(yz)$ | |
|----------|-----------|-------------|----------------------|----------------------|---|
| A_1 | +1 | +1 | +1 | +1 | T_z $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ |
| A_2 | +1 | +1 | -1 | -1 | R_z α_{xy} |
| B_1 | +1 | -1 | +1 | -1 | T_x, R_y α_{xz} |
| B_2 | +1 | -1 | -1 | +1 | T_y, R_x α_{yz} |

| C_{2h} | \hat{I} | \hat{C}_2 | \hat{i} | $\hat{\sigma}_h$ | |
|----------|-----------|-------------|-----------|------------------|--|
| A_g | +1 | +1 | +1 | +1 | R_z $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}$ |
| B_g | +1 | -1 | +1 | -1 | R_x, R_y α_{xz}, α_{yz} |
| A_u | +1 | +1 | -1 | -1 | T_z |
| B_u | +1 | -1 | -1 | +1 | T_x, T_y |

| C_{3v} | \hat{I} | $2\hat{C}_3$ | $3\hat{\sigma}_v$ | |
|----------|-----------|--------------|-------------------|---|
| A_1 | +1 | +1 | +1 | T_z $\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ |
| A_2 | +1 | +1 | -1 | R_z |
| E | +2 | -1 | 0 | $(T_x, T_y), (R_x, R_y)$ $(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}), (\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$ |

| D_{3h} | \hat{I} | $2\hat{C}_3$ | $3\hat{C}_2$ | $\hat{\sigma}_h$ | $2\hat{S}_3$ | $3\hat{\sigma}_v$ | |
|----------|-----------|--------------|--------------|------------------|--------------|-------------------|---|
| A_1' | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | $\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ |
| A_2' | +1 | +1 | -1 | +1 | +1 | -1 | R_z |
| E' | +2 | -1 | 0 | +2 | -1 | 0 | (T_x, T_y) $(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$ |
| A_1'' | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | |
| A_2'' | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | +1 | T_z |
| E'' | +2 | -1 | 0 | -2 | +1 | 0 | (R_x, R_y) $(\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$ |

Química Física Avanzada II

Examen del 12/6/12

1. Para determinar la abundancia relativa de ^{12}C y ^{13}C en la atmósfera de Saturno se diseñó una sonda espacial que analiza las líneas de absorción del espectro rotacional del monóxido de carbono. El resultado obtenido es el siguiente:

| | | | | | | | | | | |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\nu(\text{cm}^{-1})$ | 22,16 | 23,18 | 25,86 | 27,05 | 29,55 | 30,91 | 33,25 | 34,78 | 36,94 | 38,64 |
| Intensidad | 0,13 | 0,19 | 0,18 | 0,28 | 0,24 | 0,40 | 0,29 | 0,44 | 0,40 | 0,60 |

(a) Asignar las líneas medidas. (1 punto). (b) Determinar la abundancia relativa de ambos isótopos. (1 punto)

2. El estudio de la molécula de hidracina (N_2H_4) mediante diversas técnicas espectroscópicas proporciona los datos siguientes:

- No muestra espectro en la región de microondas
- El espectro infrarrojo muestra las siguientes líneas:

| | | | | | |
|-----------------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| $\nu(\text{cm}^{-1})$ | 786,9 | 1326,0 | 1800,1 | 3855,2 | 3995,2 |
| Intensidad | 44 | 55 | 69 | 12 | 127 |

- El espectro Raman, obtenido mediante un láser de argón que opera a 5141 Å, es:

| | | | | | | | | | |
|---------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| λ (Å) | 6469,86 | 6411,79 | 6404,93 | 5672,00 | 5665,25 | 5523,56 | 5517,10 | 5364,96 | 5357,74 |
| Intens. | 55 | 57 | 75 | 22 | 6 | 13 | 23 | 41 | 8 |

| | | | | | | | | | | | |
|---------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| λ (Å) | 5143,69 | 5143,24 | 5142,79 | 5142,34 | 5141,89 | 5141,00 | 5140,10 | 5139,65 | 5139,21 | 5138,76 | 5138,31 |
| Intens. | 0,2 | 0,5 | 0,3 | 0,4 | 0,1 | 1000 | 0,1 | 0,4 | 0,3 | 0,5 | 0,2 |

- Las energías y contribuciones de los orbitales de la capa de valencia de los átomos a cada uno de los orbitales moleculares son:

| | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| OA/E | -1,178 | -0,936 | -0,623 | -0,623 | -0,583 | -0,304 | -0,304 | 0,583 | 0,676 | 0,824 | 0,824 | 0,840 |
| N_1 2s | 0,524 | 0,516 | 0,000 | 0,000 | -0,039 | 0,000 | 0,000 | 1,074 | 0,812 | 0,000 | 0,000 | -0,181 |
| 2p _x | 0,000 | 0,000 | 0,248 | 0,000 | 0,000 | 0,966 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | -0,180 | 0,000 | 0,000 |
| 2p _y | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,571 | 0,000 | 0,000 | -0,139 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 1,130 | 0,000 |
| 2p _z | -0,074 | 0,168 | 0,000 | 0,000 | 0,521 | 0,000 | 0,000 | -0,164 | 0,470 | 0,000 | 0,000 | 1,003 |
| N_2 2s | 0,524 | -0,516 | 0,000 | 0,000 | -0,039 | 0,000 | 0,000 | -1,074 | 0,812 | 0,000 | 0,000 | 0,181 |
| 2p _x | 0,000 | 0,000 | 0,571 | 0,000 | 0,000 | -0,139 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 1,130 | 0,000 | 0,000 |
| 2p _y | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,248 | 0,000 | 0,000 | 0,966 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | -0,180 | 0,000 |
| 2p _z | 0,074 | 0,168 | 0,000 | 0,000 | -0,521 | 0,000 | 0,000 | -0,164 | -0,470 | 0,000 | 0,000 | 1,003 |
| H_3 1s | 0,089 | -0,172 | 0,368 | 0,000 | 0,194 | -0,226 | 0,000 | 0,559 | -0,626 | -0,889 | 0,000 | 0,331 |
| H_4 1s | 0,089 | -0,172 | -0,368 | 0,000 | 0,194 | 0,226 | 0,000 | 0,559 | -0,626 | 0,889 | 0,000 | 0,331 |
| H_5 1s | 0,089 | 0,172 | 0,000 | 0,368 | 0,194 | 0,000 | -0,226 | -0,559 | -0,626 | 0,000 | -0,889 | -0,331 |
| H_6 1s | 0,089 | 0,172 | 0,000 | -0,368 | 0,194 | 0,000 | 0,226 | -0,559 | -0,626 | 0,000 | 0,889 | -0,331 |

A partir de estos datos responde a las siguientes cuestiones:

- Teniendo en cuenta los espectros IR y Raman de la molécula decidir si los dos grupos NH_2 se encuentran en el mismo plano o son perpendiculares entre sí. (1 punto)
- ¿Qué indica el espectro Raman de rotación sobre el tipo de molécula (rotor, trompo esférico,...) al que corresponde esta molécula. (0,5 puntos)
- Suponiendo un ángulo N–N–H de 120° y una distancia N–H de 0,989 Å, obtener el valor de la distancia N–N. (1,5 puntos)
- Indicar la simetría de sus vibraciones normales y su actividad en IR y Raman. (1,5 puntos)
- Obtener la representación irreducible a que pertenece cada orbital molecular, la configuración del estado fundamental y de los tres primeros estados excitados así como la notación de los términos correspondientes a dichas configuraciones. Indicar las transiciones permitidas y calcular la longitud de onda (Å) de la transición de más baja energía. (2 puntos)

3. a) Explicar la diferencia entre equivalencia química y equivalencia magnética (0,5 puntos); b) Demostrar que en un sistema de espín AMX, la transición entre los estados $\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)$ y $\beta(1)\beta(2)\alpha(3)$ está prohibida. (1 punto)

.....

DATOS:

- Según la ley de distribución de Boltzman:
$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-E_i / KT}}{\sum_i g_i e^{-E_i / KT}}$$
- La energía de rotación de una molécula diatómica es: $E_J = BJ(J + 1)$
- La energía de rotación de una molécula tromposimétrica es: $E_{JK} = BJ(J + 1) + (C - B)K^2$
Donde X (B o C) se define como: $X = \hbar^2 / 2I_X$
- Los valores de algunas constantes físicas son:
 $h = 6,62618 \times 10^{-27}$ ergio·s $c = 3 \times 10^{10}$ cm·s⁻¹ $N_A = 6,02204 \times 10^{23}$ mol⁻¹
 1 hartree = $4,3598 \times 10^{-11}$ ergio
- Las tablas de caracteres de los grupos D_{2d} y D_{2h} son

| D_{2d} | \hat{I} | $2\hat{S}_4$ | \hat{C}_2 | $2\hat{C}_2$ | $2\hat{\sigma}_d$ | |
|----------|-----------|--------------|-------------|--------------|-------------------|--------------------------|
| A_1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | R_z |
| A_2 | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | |
| B_1 | +1 | -1 | +1 | +1 | -1 | T_z |
| B_2 | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | |
| E | +2 | 0 | -2 | 0 | 0 | $(T_x, T_y), (R_x, R_y)$ |

| D_{2h} | \hat{I} | $\hat{C}_2(z)$ | $\hat{C}_2(y)$ | $\hat{C}_2(x)$ | \hat{i} | $\hat{\sigma}(xy)$ | $\hat{\sigma}(xz)$ | $\hat{\sigma}(yz)$ | |
|----------|-----------|----------------|----------------|----------------|-----------|--------------------|--------------------|--------------------|---|
| A_g | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ |
| B_{1g} | +1 | +1 | -1 | -1 | +1 | +1 | -1 | -1 | R_z |
| B_{2g} | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | -1 | R_y |
| B_{3g} | +1 | -1 | -1 | +1 | +1 | -1 | -1 | +1 | R_x |
| A_u | +1 | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| B_{1u} | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | -1 | +1 | +1 | T_z |
| B_{2u} | +1 | -1 | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 | +1 | T_y |
| B_{3u} | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 | +1 | +1 | -1 | T_x |

- La probabilidad de una transición entre funciones de espín nuclear es:

$$P_{ij} \propto \gamma_N^2 B_x^2 \left[\int \Psi_j^* \hat{F}_x \Psi_i d\tau \right]^2$$

- Para núcleos de espín $I=1/2$: $\hat{I}_x \alpha = \frac{1}{2} \beta$ $\hat{I}_x \beta = \frac{1}{2} \alpha$

Química Física Avanzada II

Examen del 7/09/2012

1. Un hipotético sistema mecano-cuántico tiene sus niveles de energía definidos por la expresión: $E = a n (n+4)$, donde $n = 1, 2, 3, \dots$ y a es una constante positiva. La regla de selección para las transiciones permitidas es $\Delta n = \pm 3$. Encontrar la expresión de las frecuencias de absorción permitidas en función del valor del nivel de partida, n_{inf} , de a y de h . (1 punto)
2. El valor promedio del espaciado de los desplazamientos Stokes y anti-Stokes para las primeras líneas observables en el espectro Raman del BF_3 es de $0,69 \text{ cm}^{-1}$. Obtener los parámetros geométricos que determinan la estructura de esta molécula, sabiendo que no muestra espectro en la región de microondas. (1,5 puntos)
3. Para una molécula diatómica, obtener la expresión analítica correspondiente al nivel rotacional de población máxima en función de la constante rotacional, $B \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ y de la temperatura T . (1,5 puntos)
4. En el espectro visible-ultravioleta de la molécula C_2 aparece, entre otras, una banda a 6900 \AA . Las energías calculadas para los orbitales moleculares del C_2 son:

| O.M. | $\sigma_g 1s$ | $\sigma_u^* 1s$ | $\sigma_g 2s$ | $\sigma_u^* 2s$ | $\pi_u 2p$ | $\sigma_g 2p$ | $\pi_g^* 2p$ | $\sigma_u^* 2p$ |
|-------------------|---------------|-----------------|---------------|-----------------|------------|---------------|--------------|-----------------|
| Energía (hartree) | -10,288 | -10,286 | -0,793 | -0,412 | -0,332 | -0,266 | -0,002 | 0,176 |

Escribir la configuración del estado electrónico fundamental y de los tres primeros estados excitados, indicando sus notaciones respectivas. ¿A qué transiciones entre estados energéticos asignaría la banda de absorción que aparece en el espectro visible-ultravioleta? (2 puntos)

5. La molécula BF_3 , presenta dos modos normales de vibración que pueden describirse de la forma siguiente: (a) Alargamiento simultáneo de los tres enlaces B-F; (b) Cada átomo se desplaza perpendicularmente al plano molecular de forma que el átomo B se mueve en dirección opuesta a los átomos F. Indicar la actividad en IR y Raman de estos dos modos. (1 punto)
6. En la tabla adjunta se dan las energías (hartree) y las contribuciones de los orbitales de la capa de valencia de los átomos a cada uno de los orbitales moleculares del ion NO_3^- . Sabiendo que las coordenadas cartesianas (en \AA) de sus átomos son:

| Átomo | x | y | z |
|--------------|----------|----------|---------|
| N_1 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 |
| O_2 | 0,00000 | 1,26990 | 0,00000 |
| O_3 | 1,09976 | -0,63495 | 0,00000 |
| O_4 | -1,09976 | -0,63495 | 0,00000 |

Obtener la representación irreducible a la que pertenece cada orbital molecular, la configuración del estado fundamental y de los tres primeros estados excitados así como la notación de los términos correspondientes a dichas configuraciones. Indicar las transiciones permitidas entre ellos y calcular la longitud de onda en \AA de la transición de más baja energía. (2 puntos).

7. Considerar la molécula de hidruro de boro, $^{11}\text{B}^1\text{H}_3$. Suponiendo que $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 17 \text{ Hz}$, dibuja su espectro de RMN de ^1H , así como el correspondiente a RMN de ^{11}B . (1 punto)

• **DATOS:**

- Los valores de algunas constantes físicas son:

$$m(^{19}\text{F}) = 18,99840 \text{ g/mol} \quad m(^{11}\text{B}) = 11,00930 \text{ g/mol} \quad N_A = 6,02204 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$h = 6,62618 \times 10^{-27} \text{ ergio}\cdot\text{s} \quad c = 3 \times 10^{10} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1} \quad 1 \text{ hartree} = 4,3598 \times 10^{-11} \text{ ergio}$$

- Momento angular de espín nuclear: $I(^{11}\text{B}) = 3/2$ $I(^1\text{H}) = 1/2$

- Según la ley de distribución de Boltzman:

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-E_i/KT}}{\sum_i g_i e^{-E_i/KT}}$$

- La energía de rotación de una molécula diatómica es: $E_J = BJ(J+1)$, mientras que la de una molécula trompo simétrica es: $E_{JK} = BJ(J+1) + (C-B)K^2$

- Las Tablas de caracteres de los grupos C_{3v} y D_{3h} son

| C_{3v} | \hat{I} | $2\hat{C}_3$ | $3\hat{\sigma}_v$ | | |
|----------|-----------|--------------|-------------------|--------------------------|--|
| A_1 | +1 | +1 | +1 | T_z | $\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ |
| A_2 | +1 | +1 | -1 | R_z | |
| E | +2 | -1 | 0 | $(T_x, T_y), (R_x, R_y)$ | $(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}), (\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$ |

| D_{3h} | \hat{I} | $2\hat{C}_3$ | $3\hat{C}_2$ | $\hat{\sigma}_h$ | $2\hat{S}_3$ | $3\hat{\sigma}_v$ | | |
|----------|-----------|--------------|--------------|------------------|--------------|-------------------|--------------|--|
| A_1' | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | | $\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ |
| A_2' | +1 | +1 | -1 | +1 | +1 | -1 | R_z | |
| E' | +2 | -1 | 0 | +2 | -1 | 0 | (T_x, T_y) | $(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$ |
| A_1'' | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | | |
| A_2'' | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | +1 | T_z | |
| E'' | +2 | -1 | 0 | -2 | +1 | 0 | (R_x, R_y) | $(\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$ |

| OA\E | -1,20 | -0,93 | -0,93 | -0,44 | -0,34 | -0,29 | -0,29 | -0,03 | -0,03 | -0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,55 | 0,96 | 1,12 | 1,12 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $N_1 2s$ | 0,56 | 0,00 | 0,00 | 0,62 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,16 | 0,00 | 0,00 |
| $2p_x$ | 0,00 | 0,00 | 0,32 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,53 | 0,00 | -0,20 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,09 |
| $2p_y$ | 0,00 | 0,32 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,53 | 0,00 | -0,20 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,09 | 0,00 |
| $2p_z$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,69 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,77 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| $O_2 2s$ | 0,30 | 0,66 | 0,00 | -0,52 | 0,00 | -0,49 | 0,00 | 0,10 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | -0,35 | -0,50 | 0,00 |
| $2p_x$ | 0,00 | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,32 | 0,00 | 0,72 | 0,58 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | -0,23 |
| $2p_y$ | -0,09 | -0,09 | 0,00 | -0,22 | 0,00 | -0,37 | 0,00 | 0,35 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,62 | 0,77 | 0,00 |
| $2p_z$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,31 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,81 | -0,50 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| $O_3 2s$ | 0,30 | -0,33 | 0,57 | -0,52 | 0,00 | 0,24 | -0,42 | -0,05 | 0,09 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | -0,35 | 0,25 | -0,44 |
| $2p_x$ | -0,07 | 0,05 | -0,06 | -0,19 | 0,00 | 0,30 | -0,20 | 0,15 | 0,44 | -0,29 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,54 | -0,43 | 0,52 |
| $2p_y$ | 0,04 | 0,00 | 0,05 | 0,11 | 0,00 | 0,14 | 0,30 | 0,63 | 0,15 | -0,51 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | -0,31 | 0,01 | -0,43 |
| $2p_z$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,31 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,70 | -0,40 | -0,50 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| $O_4 2s$ | 0,30 | -0,33 | -0,57 | -0,52 | 0,00 | 0,24 | 0,42 | -0,05 | -0,09 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | -0,35 | 0,25 | 0,44 |
| $2p_x$ | 0,07 | -0,05 | -0,06 | 0,19 | 0,00 | -0,30 | -0,20 | -0,15 | 0,44 | -0,29 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | -0,54 | 0,43 | 0,52 |
| $2p_y$ | 0,04 | 0,00 | -0,05 | 0,11 | 0,00 | 0,14 | -0,30 | 0,63 | -0,15 | 0,51 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | -0,31 | 0,01 | 0,43 |
| $2p_z$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,31 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | -0,70 | -0,40 | -0,50 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |