

Rocío Química Física 2016-09-06

Hoja de Dudas

Fundamentos de la espectroscopia infrarroja. Como hemos dicho al principio los espectros infrarrojos están asociados a transiciones entre niveles de energía de vibraciones (tensión-contracción) y flexiones de los enlaces y otros movimientos complejos de las moléculas.

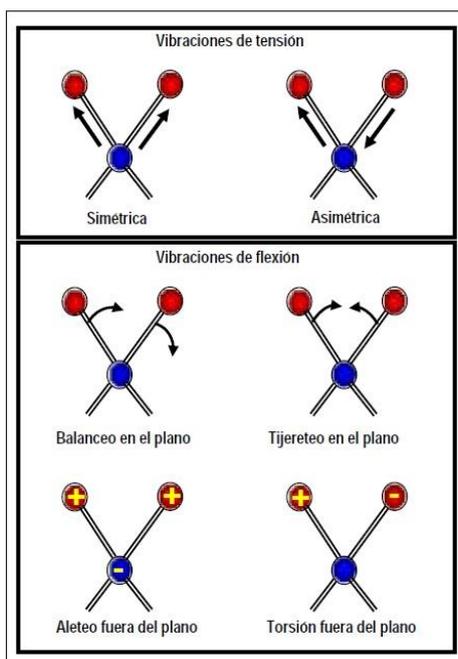


Figura 1. Tipos de vibraciones moleculares. Los signos + y - corresponden a movimientos desde el plano del papel hacia el lector y en dirección contraria, respectivamente.

Así la molécula de CO₂ tiene cuatro modos de vibración normales, dos de tensión de enlaces (stretching), y dos de flexión de ángulos de enlace (bending), figura 1. El movimiento vibracional total es una combinación de estos modos normales.

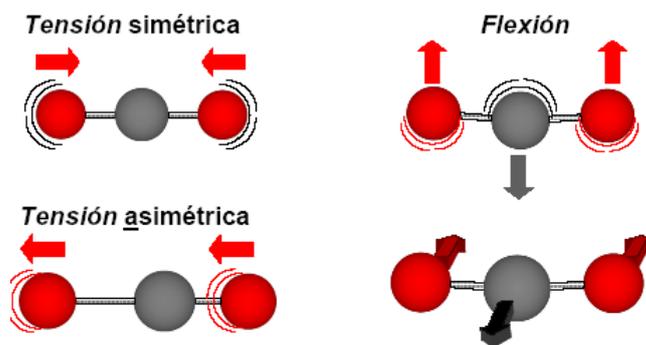


Figura 2.

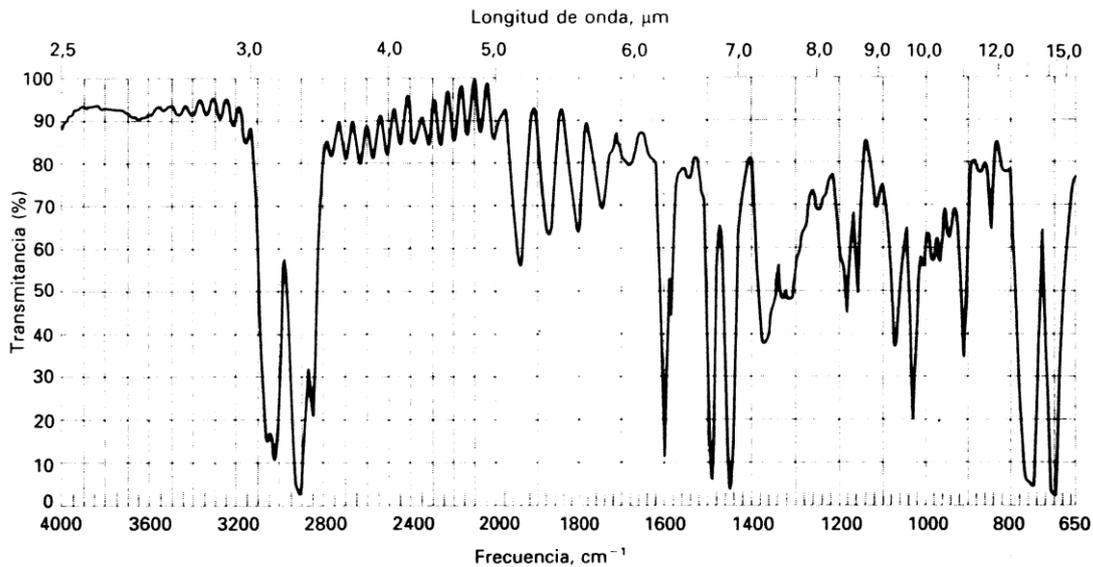


Figura 3.

Para familiarizarnos con las características que presentan los espectros infrarrojos en la figura 3 se muestra el espectro correspondiente a una delgada película de poliestireno.

Si en lugar de una fuente monocromática consideramos que tenemos una fuente que genera dos radiaciones infrarrojas, ν_1 y ν_2 , iguales en amplitud pero que difieren en una fracción $0,1\nu_1$, el interferograma tendría la forma de una oscilación periódica modulada en amplitud como se muestra en la figura 4.

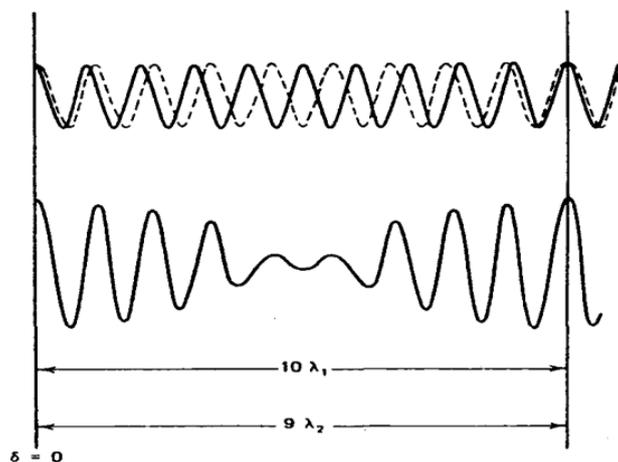


Figura 4. Interferograma que se obtiene con una fuente que emite dos radiaciones infrarrojas, ν_1 y ν_2 , iguales en amplitud pero que difieren en una fracción $0,1\nu_1$

Examen Pregunta 10

Diferentes casos de fuentes de radiación infrarroja, con los correspondientes espectros a la izquierda y los interferogramas correspondientes. **A**, dos radiaciones infrarrojas, ν_1 y ν_2 , iguales en amplitud. El interferograma correspondiente (a la derecha) consiste en una onda modulada en amplitud que se anula en aquellos valores del retardo para el que la interferencia es completamente destructiva. **B**

Hoja de examen Pregunta 8.

D_{3h} : E 2C₃ 3C₂ σ_h 2S₃ 3 σ_v

Tabla de caracteres para el grupo puntual D_{3h}

	E	2C ₃	3C ₂	σ_h	2S ₃	3 σ_v	linear, rotations	quadratic
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)

Tabla de productos para el grupo puntual D_{3h}

	A ₁ '	A ₂ '	E'	A ₁ ''	A ₂ ''	E''
A ₁ '	A ₁ '	A ₂ '	E'	A ₁ ''	A ₂ ''	E''
A ₂ '	A ₂ '	A ₁ '	E'	A ₂ ''	A ₁ ''	E''
E'	E'	E'	A ₁ '+A ₂ '+E'	E''	E''	A ₁ ''+A ₂ ''+E''
A ₁ ''	A ₁ ''	A ₂ ''	E''	A ₁ '	A ₂ '	E'
A ₂ ''	A ₂ ''	A ₁ ''	E''	A ₂ '	A ₁ '	E'
E''	E''	E''	A ₁ ''+A ₂ ''+E''	E'	E'	A ₁ '+A ₂ '+E'

$$\text{Producto } E' * E'' = A''_1 + A''_2 + E'$$

Examen Pregunta 9 ejemplos

SCN su simetría molécula actúa como un $C_{\infty v}$, tal como

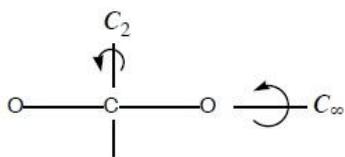


Figura 1.3. Una molécula lineal como el dióxido de carbono, el eje de enlace OCO es un eje C_{∞} (y también $C_1, C_2, C_3, \text{etc.}$). Perpendicularmente a él existen infinitos ejes C_2 .

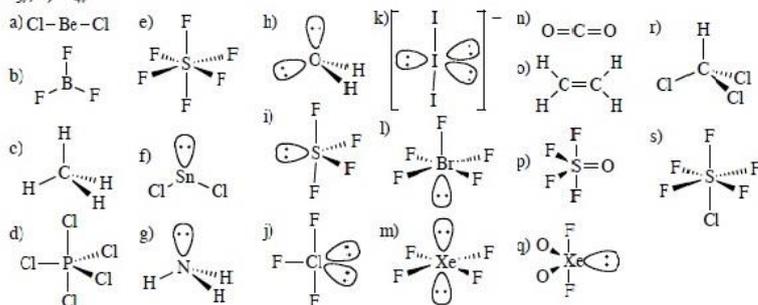
Ejemplos de preguntas.

- 1.1 ¿Cuáles de las siguientes moléculas tiene a) un centro de inversión, b) un eje S_4 ?
 $\text{CO}_2, \text{C}_2\text{H}_2, \text{BF}_3, \text{SO}_4^{2-}$.
- 1.2 Determine las operaciones de simetría y asigna el grupo puntual de:
 a) NH_2Cl , b) CO_3^{2-} , c) SiF_4 , d) HCN , e) BrF_4^- .
- 1.3 Dibuje la estructura y determina el grupo puntual de las siguientes moléculas:
 a) BeCl_2 , b) BF_3 , c) CH_4 , d) PCl_5 , e) SF_6 , f) SnCl_2 , g) NH_3 , h) H_2O , i) SF_4 , j) ClF_3 , k) I_3^- , l) BrF_5 , m) XeF_4 , n) CO_2 , p) SF_4O , q) XeF_2O_2 , r) CHCl_3 , s) SF_5Cl .

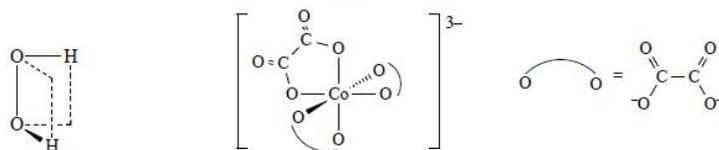
1.1 a) $\text{CO}_2, \text{C}_2\text{H}_2$; b) $\text{CO}_2, \text{C}_2\text{H}_2, \text{SO}_4^{2-}$.

1.2 a) C_2 , b) D_{3h} , c) T_d , d) $C_{\infty v}$, e) D_{4h} (ver la tabla de caracteres del grupo correspondiente para comprobar las operaciones de simetría).

1.3 a) $D_{\infty h}$, b) D_{3h} , c) T_d , d) D_{3h} , e) O_h , f) C_{2v} , g) C_{3v} , h) C_{2v} , i) C_{2v} , j) C_{2v} , k) $D_{\infty h}$, l) C_{4v} , m) D_{4h} , n) $D_{\infty h}$, o) D_{2h} , p) C_{2v} , q) C_{2v} , r) C_{3v} , s) C_{4v} .



- 1.4 Determine los elementos de simetría de la molécula de BF_3 y deduzca los que se pierden al pasar de (a) BF_3 a BClF_2 y (b) BClF_2 a BBrClF .
- 1.5 Utilizando la información suministrada por la tabla de caracteres, determine las etiquetas de simetría en el grupo adecuado para los orbitales de valencia del átomo de níquel en los siguientes compuestos:
 a) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ (tetraédrico), b) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (plano-cuadrado), c) $[\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{4-}$ (octaédrico), d) $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ (pirámide de base cuadrada), e) $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ (bipirámide trigonal).
- 1.6 La molécula MX_4 tiene una estructura de pirámide de base cuadrada. Una de las cuatro combinaciones lineales adaptadas a la simetría de los cuatro orbitales p_z de X tiene simetría b_1 . Intente dibujar dicha combinación teniendo en cuenta el comportamiento que debe tener frente a las operaciones de simetría del grupo una combinación b_1 .
- 1.7 Una molécula es quiral si no posee un eje de rotación impropia. Utilice la teoría de grupos para determinar cuál de las siguientes moléculas es quiral:
 a) NHF_2 , b) H_2O_2 (ver figura), c) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (ver figura).



Recuérdese que un plano de simetría es un eje S_1 y que un centro de inversión equivale a un eje S_2 . Las moléculas que no tienen ni planos de simetría ni centro de inversión (ejes S_1 y S_2) son normalmente quirales, pero es importante verificar que no exista un eje impropio de orden superior.

- 1.4 Grupo (elementos): D_{3h} (C_3 , 3 C_2 perpendiculares a C_3 , S_6 , 3 σ_v); C_{2v} (C_2 , $\sigma_v(xz)$, $\sigma_v(yz)$); C_s (σ).
- 1.5 Grupo (etiquetas 3d, 4s, 4p): a) T_d ($t_2 + e$, a_1 , t_2); b) D_{4h} ($b_{2g} + e_g + b_{1g} + a_{1g}$, a_{1g} , $e_u + a_{2u}$); c) O_h ($t_{2g} + e_g$, a_{1g} , t_{1u}); d) C_{4v} ($a_1 + b_1 + b_2 + e$, a_1 , $a_1 + e$); e) D_{3h} ($a_1' + e' + e''$, a_1' , $e' + a_2''$).
- 1.6 Grupo de simetría: C_{4v} . En dicho grupo, la combinación debe invertir su signo al girar 90° en torno al eje principal C_4 . Por tanto, la combinación debe ser:



- 1.7 Son quirales la b y c (no tienen ningún eje impropio, incluyendo plano o centro de simetría).