

Examen resuelto de Aplicaciones de la Química Cuántica. Tercero de Químicas.
UAM. Febrero de 2008.

Autor: Sergio Martínez Gutiérrez. Alumno del Grupo 31.

PROBLEMAS

I. [7.0 puntos] En el espectro de infrarrojo del $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ se observan dos bandas seguidas que contienen las siguientes líneas consecutivas (en cm^{-1}):

2119.68, 2123.70, 2127.68, 2131.63, 2135.55, 2139.43, 2147.08, 2150.86, 2154.60, 2158.30, 2161.97, 2165.60, 2169.20

4235.95, 4240.14, 4244.26, 4248.32, 4252.30, 4256.22, 4263.84, 4267.54, 4271.18, 4274.74, 4278.24, 4281.65, 4285.01.

- a) Asignar los valores de los números cuánticos vibracional y rotacional que corresponden a cada transición
- b) Determinar los valores de $B_{v''}$, $B_{v'}$, B_e y α_e
- c) Determinar la constante de anarmonicidad
- d) Determinar la energía de disociación D_e y la constante de fuerza del enlace.
- e) Calcular la longitud de enlace de equilibrio para la molécula de CO

Solución propuesta:

Primero calcularemos la posición del centro de banda. Para saber dónde se encuentra restaremos la frecuencia de cada línea de la anterior.

La diferencia va disminuyendo hasta que se produce un aumento. Este aumento se debe al espaciado o "GAP" de la banda. Si seguimos restando, vuelve a disminuir hasta hacerse casi nulo. Después volvemos a tener otro aumento (mucho mayor que el del "GAP") que se debe a que hemos pasado a otra banda distinta. En esta segunda banda pasa lo mismo que en la primera.

BANDA 1

Frecuencia de la línea (cm^{-1})	Diferencia entre dos líneas
2119.68	-
2123.70	4.02
2127.68	3.98
2131.63	3.95
2135.55	3.92
2139.43	3.88
Centro aproximado en 2143.25	7.65
2147.08	3.78
2150.86	3.74
2154.60	3.70

2158.30	3.67
2161.97	3.63
2165.60	3.60
2169.20	-

BANDA 2

Frecuencia de la línea (cm ⁻¹)	Diferencia entre dos líneas
4235.95	
4240.14	4.19
4244.26	4.12
4248.32	4.06
4252.30	3.98
4256.22	3.92
Centro aproximado en 4260.03	7.62
4263.84	3.70
4267.54	3.64
4271.18	3.56
4274.74	3.50
4278.24	3.41
4281.65	3.36
4285.01	-

Los valores en negrita corresponden a la situación del mayor espaciado, o sea al centro aproximado de la banda. Estos valores corresponden a la media de las líneas que están más separadas

$$v_0 = (2139.43 + 2147.08) / 2 = 2143.25 \text{ cm}^{-1}$$

$$v_0 = (4256.22 + 4263.84) / 2 = 4260.03 \text{ cm}^{-1}$$

Si restamos estos dos valores, dividimos la frecuencia de cada centro de banda entre esa diferencia y redondeamos el resultado al entero más próximo, obtendremos el valor del número cuántico v de la banda:

$$4260.03 - 2143.25 = 2116.78$$

$$2143.25 / 2116.78 \cong 1$$

La primera banda es la fundamental; $v=0 \rightarrow v=1$

$$4260.03 / 2116.78 \cong 2$$

La segunda banda es el primer sobretono; $v=0 \rightarrow v=2$

BANDA 1

Frecuencia de la línea (cm ⁻¹)	Diferencia entre dos líneas	Numero cuántico J
2119.68	-	P(6) J'' 7 → J' 6
2123.70	4.02	P(5) J'' 6 → J' 5
2127.68	3.98	P(4) J'' 5 → J' 4
2131.63	3.95	P(3) J'' 4 → J' 3
2135.55	3.92	P(2) J'' 3 → J' 2
2139.43	3.88	P(1) J'' 2 → J' 1
2147.08	7.65	R(0) J'' 0 → J' 1
2150.86	3.78	R(1) J'' 1 → J' 2
2154.60	3.74	R(2) J'' 2 → J' 3
2158.30	3.70	R(3) J'' 3 → J' 4
2161.97	3.67	R(4) J'' 4 → J' 5
2165.60	3.63	R(5) J'' 5 → J' 6
2169.20	3.60	R(6) J'' 6 → J' 7

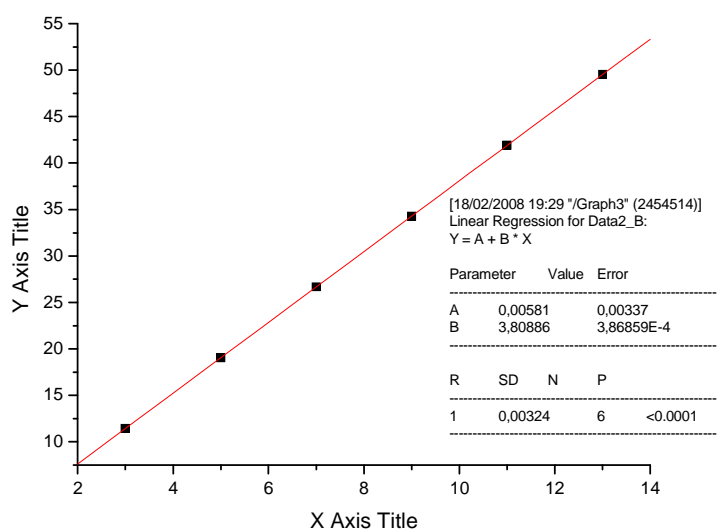
BANDA 2

Frecuencia de la línea (cm ⁻¹)	Diferencia entre dos líneas	Numero cuántico J
4235.95		P(6) J'' 7 → J' 6
4240.14	4.19	P(5) J'' 6 → J' 5
4244.26	4.12	P(4) J'' 5 → J' 4
4248.32	4.06	P(3) J'' 4 → J' 3
4252.30	3.98	P(2) J'' 3 → J' 2
4256.22	3.92	P(1) J'' 2 → J' 1
4263.84	7.62	R(0) J'' 0 → J' 1
4267.54	3.70	R(1) J'' 1 → J' 2
4271.18	3.64	R(2) J'' 2 → J' 3
4274.74	3.56	R(3) J'' 3 → J' 4
4278.24	3.50	R(4) J'' 4 → J' 5
4281.65	3.41	R(5) J'' 5 → J' 6
4285.01	3.36	R(6) J'' 6 → J' 7

B) Para calcular los valores de B_0 y B_1 usaremos el método de “combinación de diferencias”

Para la primera banda : $\nu_r(J) - \nu_p(J) = 2B_1(2J+1)$

J	2J+1	$\bar{\nu}_R(J) - \bar{\nu}_P(J)$
1	3	11.43
2	5	19.05
3	7	26.67
4	9	34.29
5	11	41.90
6	13	49.52



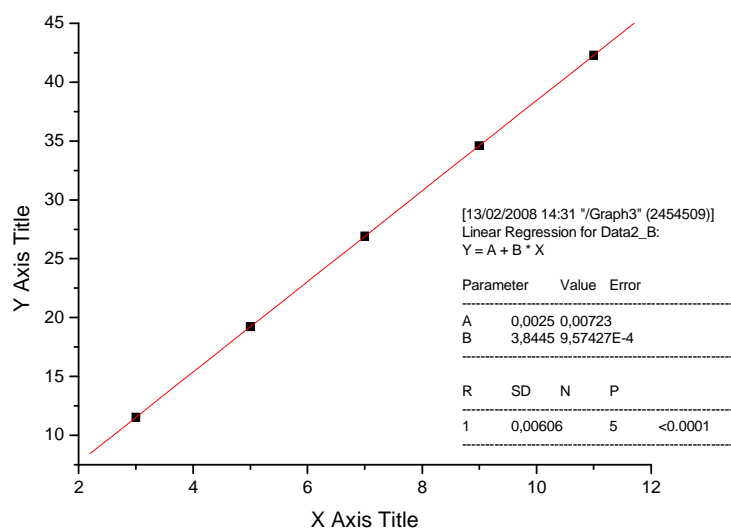
$$Y = A + Bx$$

$$A=0.00581 \text{ cm}^{-1}$$

$$B= 3.808=2 B'(1) \rightarrow B'(1)= 1.90(44) \text{ cm}^{-1}$$

Para la primera banda: $\bar{\nu}_R(J-1) - \bar{\nu}_P(J+1)$

J	2J+1	$\bar{\nu}_R(J-1) - \bar{\nu}_P(J+1)$
1	3	11.43
2	5	19.05
3	7	26.67
4	9	34.29
5	11	41.90
6	13	49.52



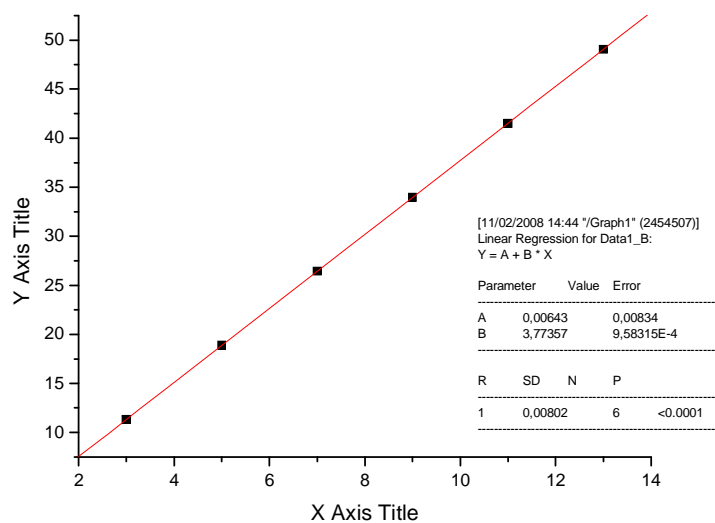
$$Y = A + Bx$$

$$A = 0,00250$$

$$B = 3,84459 \quad 2B''(0) \rightarrow B''(0) = 1.92(22) \text{ cm}^{-1}$$

Para la segunda banda : $\nu_r(J) - \nu_p(J) = 2B_2(2J+1)$

J	2J+1	$\bar{\nu}_R(J) - \bar{\nu}_P(J)$
1	3	11.32
2	5	18.88
3	7	26,42
4	9	33,98
5	11	41,51
6	13	49.06



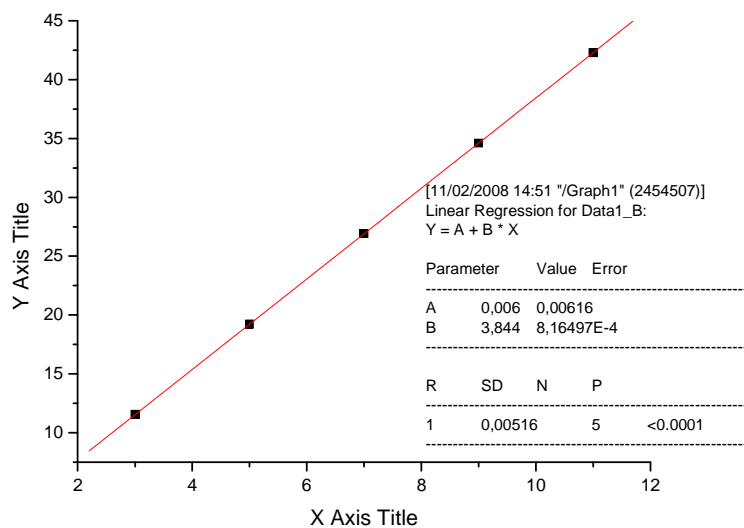
$$Y=A+Bx$$

$$A=0.00645$$

$$B=2B'(2) \rightarrow B'(2)=3.77357/2=1.88(68) \text{ cm}^{-1}$$

Para la segunda banda: $\bar{\nu}_R(J-1) - \bar{\nu}_P(J+1)$

J	2J+1	$\bar{\nu}_R(J-1) - \bar{\nu}_P(J+1)$
1	3	11.54
2	5	19.22
3	7	26.92
4	9	34.60
5	11	42.29



$$Y = Ax + B$$

$$A = 2B''(0) \rightarrow B''(0) = 3.844/2 = 1.922 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = 0.06 \text{ cm}^{-1}$$

Como tenemos dos valores de B_0 (a partir de cada banda) hacemos la media
 Tenemos un valor de B_0 aproximado por:

$$B''(0)_1 = 1.922 \text{ cm}^{-1}$$

$$B''(0)_2 = 1.922 \text{ cm}^{-1}$$

$$B(0) = (B(0)_1 + B(0)_2) / 2 = 1.922 \text{ cm}^{-1}$$

Para poder calcular la constante rotacional en el equilibrio B_e resolvemos el sistema de ecuaciones:

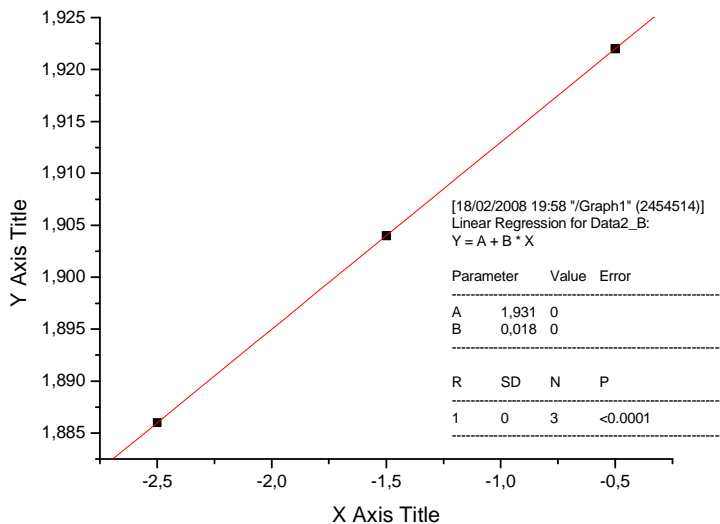
$$B_v = B_e - \alpha_e (v + 1/2)$$

que aplicamos a $B''(0)$, $B'(1)$ y $B'(2)$

Se puede resolver de dos formas diferentes, por una representación de mínimos cuadrados o por un sistema de tres ecuaciones.

Hacemos una representación por mínimos cuadrados.

B(cm-1)	α_e
1.922	1/2
1.904	3/2
1.887	5/2



Del ajuste: $Y = A + Bx$

$$A = B_e = 1.931 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = \alpha_e = 0.018 \text{ cm}^{-1}$$

Si resolvemos el sistema:

$$(1) B_0 = B_e - 1/2\alpha_e$$

$$(2) B_1 = B_e - 3/2\alpha_e$$

$$(3) B_2 = B_e - 5/2\alpha_e$$

Despejamos B_e :

$$(1) B_e = B_0 + 1/2\alpha_e$$

$$(2) B_e = B_1 + 3/2\alpha_e$$

$$(3) B_e = B_2 + 5/2\alpha_e$$

Igualamos las ecuaciones (1) y (2); (1) y (3); (2) y (3), y con los tres valores de α_e hallamos la media: $\alpha_e = 0.018 \text{ cm}^{-1}$

De igual modo sustituimos α_e en las ecuaciones, y con los valores de B_e hallamos la media: , dando $B_e = 1.931 \text{ cm}^{-1}$

c) Para calcular la constante de anarmonicidad debemos calcular las posiciones de los centros de las bandas con mayor precisión que la usada antes.

Para ello, tendremos en cuenta que en la primera banda:

$$v_R = v(R(0)) - 2B'v = v(P(1)) + 2B''v$$

$$v_R = v(R(0)) - 2B'v$$

$$v_R = 2147.08 - 3.81 = 2143.27 \text{ cm}^{-1}$$

$$v_R = v(P(1)) + 2B''v$$

$$v_R = 2139.43 + 3.844 = 2143.27 \text{ cm}^{-1}$$

En la banda 2:

$$v_R = v(R(0)) - 2B'v = v(P(1)) + 2B''v$$

$$v(R(0)) - 2B'v = 4263.84 - 2 * 1.88 = 4260.08 \text{ cm}^{-1}$$

$$v(P(1)) + 2B''v = 4256.22 + 2 * 1.922 = 4260.06 \text{ cm}^{-1}$$

Hacemos la media de las dos:

$$v_{cb} = (4260.08 \text{ cm}^{-1} + 4260.06 \text{ cm}^{-1}) / 2 = 4260.07 \text{ cm}^{-1}$$

Para calcular $v_e x_e$ usaremos las ecuaciones :

$$\Delta v_{0 \rightarrow 1} = v_e - 2 v_e x_e = 2143.271 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta v_{0 \rightarrow 2} = 2v_e - 6 v_e x_e = 4260.07 \text{ cm}^{-1}$$

Restándolas:

$$2 \nu_e x_e = 26.472 \text{ cm}^{-1}$$

$$13.236 \text{ cm}^{-1} = \nu_e x_e$$

El valor de ν_e se obtiene despejando de cualquiera de las otras 2 ecuaciones:

$$\nu_e = 2169.74(30) \text{ cm}^{-1}$$

d) Determinar la energía de disociación (D_e). Y la constante de fuerza

$$D_e = \frac{(\nu_e)^2}{4\nu_e x_e}$$

Para el $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$:

$$D_e = (2169.74(30))^2 / 4 * 13.236 \text{ cm}^{-1} (* 6.62608 * 10^{-34} \text{ Js} * 2.99792 * 10^{10} \text{ cm/s} * \text{Na mol}^{-1} * 1 \text{ KJ} / 1000 \text{ J})$$

$$D_e = 88894 \text{ cm}^{-1} = 1063 \text{ KJ/mol}$$

La K_e se relaciona con la ν_e a través de:

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{K_e / \mu}$$

Si despejamos K_e :

$$K_e = 4 \pi^2 c^2 \nu_e^2 \mu$$

Tendremos que calcular la masa reducida (μ)

$$\mu = \frac{m_1 * m_2}{m_1 + m_2} * \frac{1}{\text{Na}} * \frac{1}{1000}$$

$$\mu = 1.13850 * 10^{-26} \text{ Kg}$$

$$\text{Por lo tanto } K_e = 4 \pi^2 c^2 \nu_e^2 \mu = 1902.8 \text{ N/m}$$

e) Calcular la longitud del enlace de equilibrio para la molécula de CO

$$Be = \frac{h}{8\pi^2 c \mu Re^2}$$

Por lo que $Re = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c \mu Be}}$

$$Re = \sqrt{\frac{6.62608 * 10^{-34}}{8\pi^2 * 2.99792 * 10^{10} * 1.13850^{-26} * 1.931}}$$

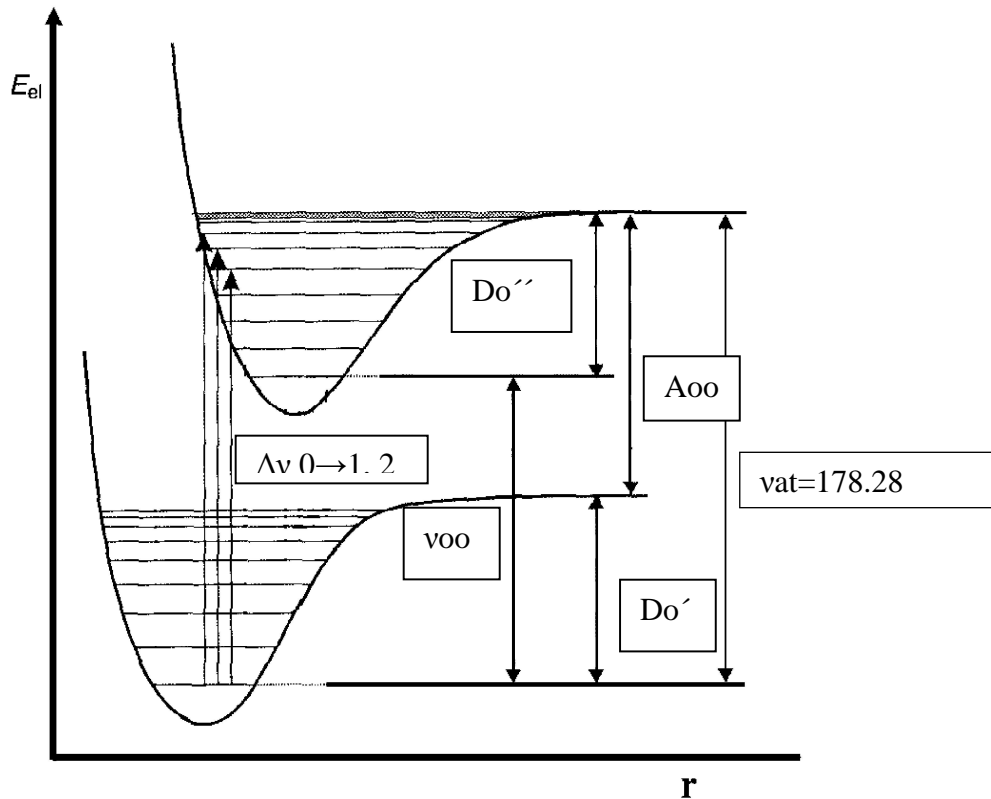
$$Re = 1.12(84) \text{ m}^{-10} = 1.12(84) \text{ \AA}$$

2) [4.0 puntos] En el espectro electrónico de absorción de la molécula de ${}^7\text{Li}_2$ se observan los siguientes orígenes de bandas (en cm^{-1}):

$(0 \rightarrow 0) = 14014$; $(0 \rightarrow 1) = 14279$; $0 \rightarrow 2 = 14541$

Determinar los valores de ω_e' , $\omega_e'x_e'$, D_e' y D_0'

Sabiendo que el estado fundamental se disocia en dos átomos de Li en su estado fundamental ${}^2\text{S}$, que el estado excitado se disocia en $\text{Li}({}^2\text{S}) + \text{Li}({}^2\text{P})$ y que el $\text{Li}({}^2\text{P})$ se encuentra a 178.28 kJ/mol por encima del $\text{Li}({}^2\text{S})$, calcular el valor de la energía de disociación del Li_2 en su estado fundamental.



El número de onda de una transición de $v'' \rightarrow v'$ es:

$$\Delta v_{0 \rightarrow v'} = \Delta E_{el} + v_e'(v'+1/2) - v_e'x_e'(v'+1/2)^2 - v_e''(v''+1/2) + v_e''x_e''(v''+1/2)^2$$

La diferencia entre 2 líneas adyacentes, que parten ambas de $v''=0$ es:

$$(\Delta v_{0 \rightarrow v1}) - (\Delta v_{0 \rightarrow v0}) = v_e' - 2v_e'x_e'$$

$$14279 - 14014 = v_e + 2v_e x_e$$

$$(\Delta v_{0 \rightarrow v2}) - (\Delta v_{0 \rightarrow v0}) = v_e' - 6v_e'x_e'$$

$$14541 - 14014 = 2v_e + 6v_e x_e$$

Multiplicando por dos la primera ecuación y restándola de la segunda:

$$v_e X_e = 3/2 = 1,5 \text{ cm}^{-1}$$

Sustituyendo en cualquiera de las ecuaciones, obtenemos v_e :

$$v_e = 268 \text{ cm}^{-1}$$

La D_e se calcula:

$$D_e = \frac{(v_e)^2}{4v_e X_e}$$

$$D_e = 268^2 / 4 * 1.5 =$$

$$D_e = 11970,67 \text{ cm}^{-1}$$

$$D_e = 2893.01 \text{ cm}^{-1} * h \text{ (Js)} * c \text{ (cm/s)} * N_A \text{ (mol}^{-1}) * 1 \text{ KJ} / 1000 \text{ J} = 142.82 \text{ KJ/mol}$$

$$D_0 = D_e - G(0)$$

$$D_0' = 142.82 - (1/2 v_e + 1/4 v_e X_e) = 11970,67 \text{ cm}^{-1} - 133.625 = 11837.05 \text{ cm}^{-1}$$

$$D_0' = 11837.05 \text{ cm}^{-1} * h \text{ (Js)} * c \text{ (cm/s)} * N_A \text{ (mol}^{-1}) * 1 \text{ KJ} / 1000 \text{ J} = 141.22 \text{ KJ/mol}$$

Para obtener D_0'' , tenemos en cuenta que:

$$v_{\text{lim}} = D_0' + v_{00} = 11837 + 14014 = 25851 \text{ cm}^{-1}$$

La v_{at} debe estar en las mismas unidades, por eso la pasamos a cm^{-1} :

$$v_{\text{at}} = 178.28 \text{ kJ/mol} * 1000 / h * c * N_A = 14903 \text{ cm}^{-1}$$

$$D_0'' = v_{\text{lim}} - v_{\text{at}} = 25851 \text{ cm}^{-1} - 14903 \text{ cm}^{-1} = 10948 \text{ cm}^{-1}$$

$$D_0'' = 10948 \text{ cm}^{-1} * h \text{ (Js)} * c \text{ (cm/s)} * N_A \text{ (mol}^{-1}) * 1 \text{ KJ} / 1000 \text{ J} = 131.0 \text{ KJ/mol}$$

TEORIA

1 [2.0 puntos] Al sustituir H por D en la molécula de fluoruro de hidrógeno, su energía de disociación D_0 aumenta ¿Es correcta esta afirmación? Explica detalladamente tu respuesta.

La ν_e (frecuencia de vibración) viene dada por:

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{K_e / \mu}$$

En esta ecuación hay 2 variables :

K_e : La constante de fuerza del enlace no varía al realizar esta sustitución isotópica, ya que la K_e depende únicamente de las características (curvatura) de la curva de potencial.

μ : La masa reducida viene dada por:

$$\mu = \frac{m_1 * m_2}{m_1 + m_2} * \frac{1}{N_A} * \frac{1}{1000}$$

Al sustituir el H por el D la masa reducida de la molécula de DF aumenta hasta casi el doble con respecto a la de HF.

Como ν_e es inversamente proporcional a $\sqrt{\mu}$, al aumentar la μ disminuye la ν_e , siendo menor la del DF

El valor de $D_0 = D_e - \nu_e/2 + \nu_e x_e/4$

La D_e (energía de disociación) permanece constante ya que sólo depende de las características de la curva de potencial (es la diferencia entre la energía cuando R tiende a infinito y la correspondiente al mínimo de la curva) y ésta es casi insensible a la sustitución isotópica.

Por el contrario, ν_e disminuye cuando sustituimos H por D.

Con esto sabemos que el valor de la energía del nivel fundamental también va a disminuir:

$$\nu_0 = \nu_e/2 - \nu_e x_e/4$$

ya que depende de dos valores que se hacen menores con la sustitución isotópica.

En el caso de la D_0 :

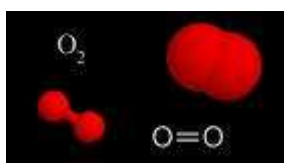
$$D_0 = D_e - \text{Energía del punto cero}$$

La ν_0 de el DF es menor que la del HF , y sabiendo que la D_e permanece constante la D_0 de la molécula de DF será mayor que la de HF. Por lo que la afirmación es verdadera.

2 [2.0 puntos] ¿Cómo distinguirías de una manera sencilla mediante un método espectroscópico si una muestra de oxígeno contiene ozono?

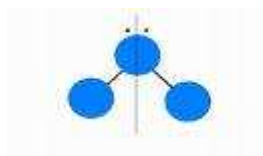
Una buena forma de saber si tiene impurezas es realizar un espectro de microondas o de IR. Para que una molécula tenga un espectro de IR , tiene que haber un cambio en el momento dipolar de la molécula al vibrar.

La molécula de oxígeno



Es una molécula diatómica homonuclear , que no posee momento dipolar permanente, ni tampoco varía su momento dipolar al vibrar o rotar. Por tanto, no posee espectro de micro-ondas ni de IR.

Por el contrario la molécula de ozono



Es una molécula triatómica angular. Aun siendo homonuclear esta disposición le da un momento dipolar permanente. Por lo que el ozono va a tener espectros de microondas y de IR.

(Mírese la página web del NIST , <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>, Espectro IR

<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C10028156&Units=SI&Mask=80#IR-Spec>

Espectro MW,

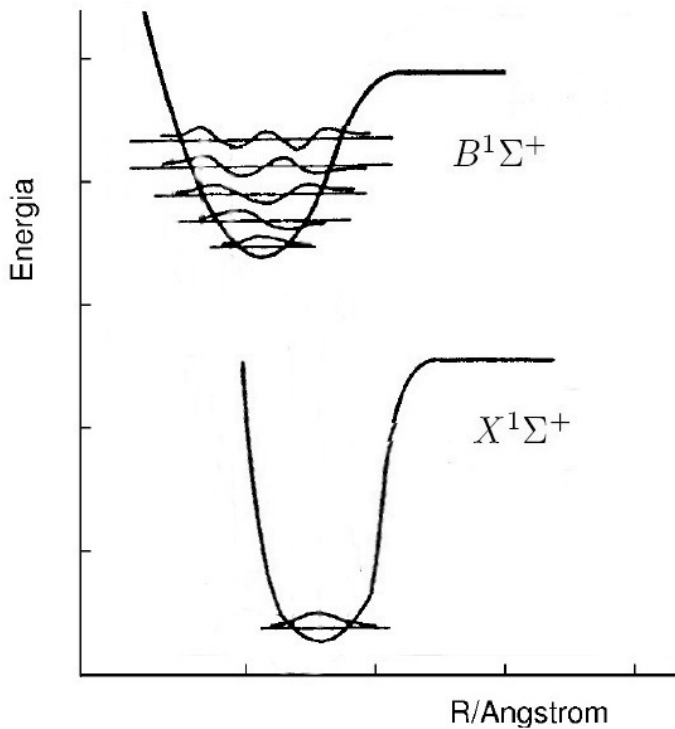
<http://physics.nist.gov/cgi-bin/MolSpec/mole.pl?prefix=tri&molecule=O3&type=fancy&clear=1>).

(Nota: las direcciones web pueden variar dentro del dominio

<http://www.nist.gov/srd/chemistry.htm> y <http://webbook.nist.gov/chemistry/> , debes buscar por fórmula química O_3 y allí el espectro correspondiente)

3 [3.0 puntos] Sea la molécula A_2 cuyos estados electrónicos fundamental y excitado se indican en la Figura. a) Indica si la estructura fina de la banda 0-0 se degrada al rojo o al violeta y por qué. b) ¿Qué estado de los dos tiene mayor k_e y por qué? c) ¿Qué estado de los dos tiene mayor D_e y por qué? d) ¿Cómo sería su espectro de microondas?

A la vista del dibujo se ve claramente que R' es menor que R'' . ($R''e > R'e$) por lo tanto ($B''e < B'e$)



Como los valores de B_0 son inversamente proporcionales a los de R_0 , y R_0'' es mayor que R_0' , B_0'' será menor que B_0' . Ambos valores son positivos por lo tanto su diferencia será negativa. Por tanto la cabeza de banda se encuentra en la rama P, y las líneas se van juntando hacia la cabeza de banda en esa rama. Por el contrario en la rama R, a medida que aumenta la frecuencia, las líneas se van separando. Por lo tanto el espectro se degrada al violeta.

b) Sabemos que la K_e será igual a la segunda derivada de la energía potencial calculada en el punto $R = R_e$.

Matemáticamente, la segunda derivada de una función determina la curvatura de la función. Cuanto mayor sea el valor de la segunda derivada mayor será el valor de K_e . Cuando la curva es más "ancha", la curvatura es menor y la constante de fuerza menor.

A la vista de la figura, se ve que es mayor la K_e del estado fundamental $B^1\Sigma^1$

c) Sabemos que la energía de disociación D_e , es igual a la diferencia de la energía cuando la función $V(R)$ tiende a infinito, menos la del mínimo de la curva.

Como vemos en el estado $X^1\Sigma^+$ la diferencia de altura es de unas 2 unidades, mientras en el estado $B^1\Sigma^1$ es de 1,5 unidades aproximadamente.

Por ello es mayor en el estado fundamental, a la vista de la figura.

d) Para que una molécula posea espectro de microondas, la rotación de la molécula ha de producir una variación en el momento dipolar eléctrico.

Como la molécula A_2 es una molécula diatómica homonuclear, al rotar no va a variar su un momento bipolar, y, por tanto, no es activa en microondas.

4 [2.0 puntos] Cierta radical tiene como estado fundamental un estado doblete y experimenta una transición electrónica. ¿Cuál será la multiplicidad de los estados excitados desde los que se pueda producir fluorescencia? ¿Y la de aquéllos que pueden producir fosforescencia?

La fluorescencia es la emisión de radiación electromagnética debido a la transición electrónica desde un nivel electrónico excitado al nivel fundamental, cuando estos dos niveles son de la MISMA multiplicidad, para que así la transición esté permitida por el spin. Como sabemos que el estado fundamental es un doblete, el estado excitado debe ser también un doblete.

La fosforescencia es una emisión de energía en forma de radiación electromagnética debido a la transición entre un estado excitado y el fundamental cuando ambos tienen DIFERENTE multiplicidad, siendo por lo tanto una transición prohibida de spin. Por tanto, al ser el estado fundamental doblete, la transición debe tener lugar desde un estado excitado cuadruplete, sextuplete, etc. Lo más probable es que sea desde un cuadruplete.

Para entender por qué se obtiene un cuadruplete, usemos el ejemplo de un radical con tres electrones. Tendríamos dos opciones, una tener un par electrónico apareado y uno electrón desapareado ($S=+1/2$) o tener los 3 electrones desapareados ($S=3*1/2 = 3/2$). Sabiendo que la multiplicidad es $2*S + 1$, el primer caso corresponde a $2*(1/2)+1=2$ (doblete) y el segundo a $2*(3/2)+1= 4$ (cuadruplete).

Aunque **no corresponde** al caso del enunciado, se adjunta una figura con la representación de estas transiciones en un caso singlete-triplete, solo para información.

