

**Problemas de Aplicaciones de la Química Cuántica a la Espectroscopía.
3º de Ciencias Químicas.**

- La longitud de onda de la radiación absorbida en una transición espectral es de 10 μm . Expresar la correspondiente frecuencia en Hz y el número de ondas en cm^{-1} . Calcular el cambio de energía durante la transición en julios por molécula y julios por mol. Determinar la longitud de onda correspondiente a una transición en la cual el cambio de energía es el doble. Sol: 1.986×10^{-20} J; 1.196×10^4 J/mol; $\lambda = 5 \times 10^{-6}$ m.
- Decir a qué región del espectro corresponden las siguientes transiciones: (a) $\lambda = 20$ nm; (b) $\nu = 1 \times 10^{17}$ Hz; (c) $\lambda = 1$ m; (d) $\bar{\nu} = 10^3$ cm^{-1} . Sol: (a) UV de vacío; (b) rayos X; (c) radio; (d) IR.
- La energía medida para un pulso láser de CO_2 vale 2685 mJ. El pulso láser tiene una duración de 64 ns y longitud de onda $\lambda = 9.621$ μm . Si el láser se focaliza con una lente en un círculo de área 7.85×10^{-3} cm^2 . Calcular: (a) La potencia del pulso láser; (b) la intensidad; (c) la fluencia; (d) la densidad del flujo de fotones; (e) el campo eléctrico. Sol: (a) 42.1 MW; (b) 5.36 GW/cm^2 ; (c) 342 J/cm^2 ; (d) 2.6×10^{29} fotones/ cm^2 .s; (e) 1.42 MV/cm. Dato: 1 statC = 1 Fr (Franklin;cgs)= 3.33564×10^{-10} C.
- Determinar la magnitud relativa de las interacciones eléctrica y magnética para el electrón del átomo de hidrógeno en el estado fundamental. Datos: $\langle T \rangle = e^2 / 2a_0$ (cgs); $a_0 = \hbar^2 / m_e e^2$ (radio de Bohr; cgs) Sol: $1/\alpha = \hbar c / e^2 \cong 137$
- Para poder aplicar la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo a primer orden a la interacción radiación-materia, es necesario considerar que el campo eléctrico de la onda electromagnética (OE) causante de la perturbación es mucho más débil que el campo eléctrico interno que liga los electrones de los núcleos. Comprobar esta afirmación comparando el campo eléctrico E de la OE que genera una bombilla de 100 W a 1 m de distancia con el campo eléctrico interno que genera el protón del átomo de hidrógeno sobre un electrón a 1 bohr de distancia.
Datos: 1 e= 4.803×10^{-10} statC; 1 bohr = 0.529×10^{-8} cm.
Sol: $E_{\text{OE}} = 2.58 \times 10^{-3}$ statC/ cm^2 ; $E_{\text{int}} = 1.72 \times 10^7$ statC/ cm^2
- Una disolución de 2 g/l de un compuesto transmite el 60% de la luz incidente a 4300 Å en una celda de 3 cm de largo. ¿Qué porcentaje de la luz a 4300 Å será transmitida por una disolución de 4 g/l de este compuesto en la misma celda? Sol: 36%.
- (a) Deducir las reglas de selección para una partícula de carga Q en una caja monodimensional de longitud a . (b) Determinar la frecuencia y el coeficiente de absorción de Einstein B_{nm} (proporcional a la intensidad) de las líneas espectrales si un electrón se encuentra confinado en una caja de longitud 100 Å. (c) Comparar en el caso (b) los coeficientes de Einstein de absorción B_{78} y B_{14} . Datos: $E_n = n^2 \hbar^2 / 8ma^2$; $|n\rangle = \Psi_n(x) = \sqrt{2/a} \text{sen}(n\pi x/a)$; $B_{nm} = B_{mn} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} | \langle m | \mu | n \rangle |^2$ (cgs)
Sol: (a) $\Delta n = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$ (b) $\nu_{nm} = (m^2 - n^2) \times 0.909$ THz ,
 $B_{nm} = 4.46 \times 10^{21} \left(\frac{1}{(m+n)^2} - \frac{1}{(m-n)^2} \right)^2$ cm/g; (c) $B_{78} = 4.42 \times 10^{21}$ cm/g ,
 $B_{14} = 2.25 \times 10^{19}$ cm/g .
- Consideremos un electrón en una caja monodimensional de longitud $a = 10$ Å. ¿Cuál es el tiempo de vida media del primer estado excitado?

Datos: $h=6.626 \times 10^{-27}$ erg.s; $m=9.109 \times 10^{-28}$ g; $e=4.8 \times 10^{-10}$ statC;

$$\int_0^a \frac{2\pi x}{a} x \frac{\pi x}{a} dx = -\frac{32}{9\pi^2} \cdot \text{Sol: } 0.566 \text{ ns.}$$

9. Deducir las reglas de selección del oscilador armónico sabiendo que las funciones propias del hamiltoniano de este sistema vienen dadas por:

$$\psi_n(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} (2^n n!)^{-1/2} \exp[-\alpha x^2 / 2] H_n(\sqrt{\alpha} x)$$

siendo $\alpha = 2\pi m \nu_e / \hbar$ y $H_n(z)$ son los polinomios de Hermite, que se pueden generar a partir de la relación de recurrencia:

$$H_{n+1}(z) = 2zH_n(z) - 2nH_{n-1}(z)$$

con $H_0(z) = 1$ y $H_1(z) = 2z$. Escribir ψ_1 , ψ_2 y ψ_3 . Sol: $\Delta n = \pm 1$.

10. Un electrón vibra como un oscilador armónico monodimensional con una frecuencia equivalente a 3000 cm^{-1} . (a) Determinar el valor del coeficiente de Einstein para la emisión espontánea $\nu=1 \rightarrow \nu=0$. (b) Suponiendo que sólo ocurre este proceso de emisión espontánea; determinar el tiempo de vida media del estado $\nu=1$.

$$\text{Datos: } x|v\rangle = \sqrt{\frac{v}{2\alpha}}|v-1\rangle + \sqrt{\frac{v+1}{2\alpha}}|v+1\rangle; \quad \alpha = \frac{m\omega}{\hbar}; \quad A_{nn} = \frac{8\pi\hbar\nu^3}{c^3} B_{nn} = \frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3} |\mu_{nn}|^2$$

Sol: (a) $A_{10} = 2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$; (b) $\tau_{10} = 0.4997 \mu\text{s}$.

11. El espectro rotacional del $^{79}\text{Br}^{19}\text{F}$ muestra una serie de líneas equiespaciadas en 0.71433 cm^{-1} . Calcular la constante rotacional B y, a partir de ella, el momento de inercia y la longitud de enlace de la molécula. Determinar el número de ondas para la transición $J=9 \rightarrow J=10$ y encontrar qué transición da lugar a la línea más intensa a temperatura ambiente. Sol: $B = 0.3572 \text{ cm}^{-1}$, $I = 2.543 \times 10^{-23} \text{ g}$, $R = 1.755 \text{ \AA}$, $\bar{\nu}_{10-9} = 7.143 \text{ cm}^{-1}$, $J_{\text{max}} = 17$.

12. La línea del espectro de microondas del $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ correspondiente a la transición $J=0 \rightarrow J=1$, en el estado fundamental de vibración, está a 3.84235 cm^{-1} y la de la molécula $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ a 3.67337 cm^{-1} . Sabiendo que la masa atómica del ^{16}O es 15.9994 uma ; Calcular (a) la longitud del enlace en la molécula $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ y (b) la masa atómica del ^{13}C . Sol: (a) $R = 1.131 \times 10^{-8} \text{ cm}$, (b) $m(^{13}\text{C}) = 13.00069 \text{ uma}$.

13. Hallar la relación del número de moléculas de HCl en los niveles $J=0$ y $J=1$ sabiendo que $B=10.56 \text{ cm}^{-1}$. Hacer el cálculo a 100 K y 1000 K . Sol: $n_1/n_0(100 \text{ K}) = 2.214$, $n_1/n_0(1000 \text{ K}) = 2.910$.

14. Las frecuencias del espectro de rotación pura del HF en cm^{-1} son: 41.13 ; 82.19 ; 123.15 ; 164.00 ; 204.62 ; 244.93 ; 285.01 ; 324.65 ; 363.94 ; 402.82 . Calcular las constantes B y D . Sol: $B = 20.57 \text{ cm}^{-1}$, $D = 2.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

15. A partir de las constantes rotacionales que se dan a continuación, determinar la longitud del enlace $^1\text{H}^{19}\text{F}$, así como los números de onda para las transiciones rotacionales puras: $J=0 \rightarrow J=1$, $J=1 \rightarrow J=2$, $J=2 \rightarrow J=3$, $J=3 \rightarrow J=4$, (a) con el modelo del rotor rígido, (b) con el modelo del rotor no rígido. $B_e = 20.956 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_e = 0.796 \text{ cm}^{-1}$ y $D = 2.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Sol: $R = 0.9168 \text{ \AA}$; (a) 41.116 , 82.232 , 123.348 , 164.464 cm^{-1} ; (b) 41.107 , 82.162 , 123.110 , 163.901 cm^{-1} .

16. La constante rotacional del $^{35}\text{Cl}^1\text{H}$ se observa a 10.5909 cm^{-1} ¿Qué valor de B tendrán el Cl^{37}H y $^{35}\text{Cl}^2\text{H}$? Masas atómicas: $^1\text{H} = 1.0078 \text{ uma}$, $^2\text{H} = 2.0141 \text{ uma}$, $^{35}\text{Cl} = 34.9689 \text{ uma}$, $^{37}\text{Cl} = 36.9559 \text{ uma}$. Sol: $B = 10.5739 \text{ cm}^{-1}$ y $B = 5.446 \text{ cm}^{-1}$

17. Se observan tres líneas consecutivas del $^{79}\text{Br}^1\text{H}$ a 84.544, 101.355 y 118.112 cm^{-1} . Asignar las transiciones rotacionales correspondientes a cada una la transición J-J' deduciendo los valores de B y D , y de aquí, la longitud de enlace y la frecuencia de vibración aproximada de la molécula. Masas atómicas: $^{79}\text{Br}= 78.9184$ uma, $^1\text{H}= 1.0078$ uma. Sol: $J=4 \rightarrow J'=5$, $J=5 \rightarrow J'=6$ y $J=6 \rightarrow J'=7$. $B=8.473$ cm^{-1} ; $D=3.71 \times 10^{-4}$ cm^{-1} ; $R=1.414 \times 10^{-10}$ m; $\bar{\nu}_e \approx 2560$ cm^{-1} .
18. Calcular las frecuencias de las tres primeras transiciones del $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$ en MHz y cm^{-1} . La distancia interatómica es 2.32 Å. Ignorar la distorsión centrífuga. Masa del $^{127}\text{I} = 126.9044$ uma. Sol: $J(0 \rightarrow 1)$ 0.228 cm^{-1} o 6840 MHz, $J(1 \rightarrow 2)$ 0.456 cm^{-1} o 13680 MHz, $J(2 \rightarrow 3)$ 0.684 cm^{-1} o 20520 MHz.
19. Calcular B_0 , α , y R_0 para la molécula de $^{127}\text{I}^2\text{H}$ asumiendo el modelo del rotor no rígido. Datos $D = 0.60$ MHz, $B_e = 98446$ MHz y la transición de $J=0$ a $J=1$ (para $v=0$) 195067.866 MHz. Sol: $B_0 = 97535.14$ MHz, $\alpha = 1822$ MHz y $R_0 = 1.617$ Å.
20. En el espectro de rotación de la molécula de CO se obtuvieron las siguientes líneas 3.845033, 7.689919, 11.534509, 15.378662, 19.222223 y 23.065043 cm^{-1} . Determinar B y D en cm^{-1} . Sol: $B = 1.92250$ cm^{-1} y $D = 5.966 \times 10^{-6}$ cm^{-1} .
21. Las constantes rotacionales para el $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ son 1.9314 cm^{-1} y 1.6116 cm^{-1} en $v=0$ y $v=1$ respectivamente. ¿Cuánto cambia la longitud del enlace al pasar del estado fundamental al excitado? Sol: $R_1 = 1.0947 R_0$.
22. Calcular el número de ondas $\bar{\nu}_e$ de la vibración fundamental de la molécula $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$, sabiendo que la constante de fuerza del enlace vale 516 Nm^{-1} . Calcular la variación en el número de ondas si se utiliza $^2\text{H}^{35}\text{Cl}$, teniendo en cuenta que las masas atómicas son: $^1\text{H} = 1.008$, $^2\text{H} = 2.014$, $^{35}\text{Cl} = 34.969$. Sol: $\bar{\nu}_{e,1} = 2990$ cm^{-1} , $\bar{\nu}_{e,2} = 2145$ cm^{-1} .
23. El espectro infrarrojo del $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ muestra tres bandas: una fuerte centrada en 2886 cm^{-1} , otra más débil a 5668 cm^{-1} y una muy débil en 8347 cm^{-1} . Calcular (a) la constante de anarmonicidad $\bar{\nu}_e x_e$ y (b) la constante de fuerza del enlace.
Sol: (a) $x_e = 0.0174$, (b) $k = 5.12 \times 10^5$ dinas cm^{-1} .
24. En el problema anterior se ha omitido la banda a la que daría lugar la transición $v=1 \rightarrow v=2$. Calcular (a) el número de ondas a que aparece centrada dicha banda y (b) la intensidad relativa de dicha banda respecto a la de la banda más intensa a 600 K.
Sol: (a) $\bar{\nu} = 2782$ cm^{-1} , (b) $n_1/n_0 = 0.0009$.
25. La distancia internuclear de la molécula de $^1\text{H}^{81}\text{Br}$ es 1.414 Å, la frecuencia fundamental de vibración es 2648.97 cm^{-1} y la constante de anarmonicidad es 45.22 cm^{-1} . Calcular (a) las frecuencias (en cm^{-1}) de las tres primeras líneas de la rama R del espectro de rotación-vibración, (b) las frecuencias (en cm^{-1}) de las tres primeras líneas de la rama P , y (c) la energía de disociación aproximada de esta molécula expresada en kcal/mol. Sol: (a) $\bar{\nu}_0 = 2575.70$ cm^{-1} , $\bar{\nu}_1 = 2592.64$ cm^{-1} , $\bar{\nu}_2 = 2609.58$ cm^{-1} , (b) $\bar{\nu}_0 = 2541.82$ cm^{-1} , $\bar{\nu}_1 = 2524.88$ cm^{-1} , $\bar{\nu}_2 = 2507.94$ cm^{-1} , (c) $D_0 = 108$ Kcal/mol.
26. Las primeras tres líneas de la rama R de la banda fundamental del espectro de vibración-rotación del $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ tienen las siguientes frecuencias en cm^{-1} : 2906.25, 2925.78 y 2944.89. Calcular los valores de $\bar{\nu}_0$, B_v , B_v'' , B_e y α_e .
Sol: $\bar{\nu}_0 = 2886.3$ cm^{-1} , $B_v = 9.975$ cm^{-1} , $B_v'' = 10.185$ cm^{-1} , $B_e = 10.29$ cm^{-1} , $\alpha_e = 0.21$ cm^{-1} .
27. En el espectro de rotación-vibración del HF aparecen las siguientes líneas consecutivas (en cm^{-1}): 11060.21; 11123.43; 11182.00; 11236.27; 11286.24;

11331.78; 11409.45; 11441.52; 11468.95; 11491.70; 11509.78; 11523.15; 11531.81; 11535.72; 14567.70; 14632.03; 14690.70; 14743.59; 14790.62; 14866.89; 14895.94; 14918.99; 14936.02; 14947.05; 14951.70. Sabiendo que al aumentar la temperatura no varían prácticamente las intensidades de las líneas, (a) asignar los números cuánticos rotacional y vibracional que corresponden a cada transición, (b) determinar razonadamente B_e , R_e y los valores que sea posible de B_v y R_v , (c) determinar la frecuencia de vibración fundamental y la constante de anarmonicidad, (d) obtener la constante de fuerza, y (e) determinar la energía de disociación D_e .

Sol: (a) $v''=0 \rightarrow v'=3$ ($J'' = 6,5,4,3,2,1,0,1,2,3,4,5,6,7$); $v''=0 \rightarrow v'=4$ ($J'' = 5,4,3,2,1,0,1,2,3,4,5$); (b) $B_e = 20.79 \text{ cm}^{-1}$, $r_e = 0.92046 \text{ \AA}$, $B_0 = 20.40 \text{ cm}^{-1}$, $B_3 = 18.09 \text{ cm}^{-1}$, $B_4 = 17.43 \text{ cm}^{-1}$, $R_0 = 0.92921 \text{ \AA}$, $R_3 = 0.98676 \text{ \AA}$, $R_4 = 1.0053 \text{ \AA}$, (c) $\bar{\nu}_e = 4122.12 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_e x_e = 83.03 \text{ cm}^{-1}$, (d) $k = 959.33 \text{ N m}^{-1}$, (e) $D_e = 51160 \text{ cm}^{-1}$.

28. Obtener una expresión general simplificada para las transiciones entre un nivel de vibración v y otro $v+n$, en un oscilador anarmónico. Utilizando la fórmula obtenida, calcular todas las líneas que podrían aparecer para saltos entre los niveles $v=0,1,2,3$, en una molécula con $\bar{\nu}_e=2000 \text{ cm}^{-1}$ y $\bar{\nu}_e x_e=60 \text{ cm}^{-1}$. Sol: $\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1} = 1880$, $\bar{\nu}_{0 \rightarrow 2} = 3640$, $\bar{\nu}_{0 \rightarrow 3} = 5280$, $\bar{\nu}_{1 \rightarrow 2} = 1760$, $\bar{\nu}_{1 \rightarrow 3} = 3400$, $\bar{\nu}_{2 \rightarrow 3} = 1640 \text{ cm}^{-1}$.

29. La frecuencia de vibración en equilibrio de la molécula de I_2 es 215 cm^{-1} y la constante de anarmonicidad x_e es 0.003 cm^{-1} . ¿Cuál es la intensidad de la “banda caliente” a 300 K relativa a la fundamental? Sol: 0.36 de la fundamental.

30. Dada la siguiente tabla para la molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, donde todas las transiciones corresponden al nivel vibracional $v = 0$, (a) calcular B_0 para esta molécula; (b) si la transición $J''=0 \rightarrow J'=1$ en el $v = 1$ se produce a una frecuencia de 114221.2 MHz , calcular B_e ; (c) calcular la distancia internuclear de equilibrio.

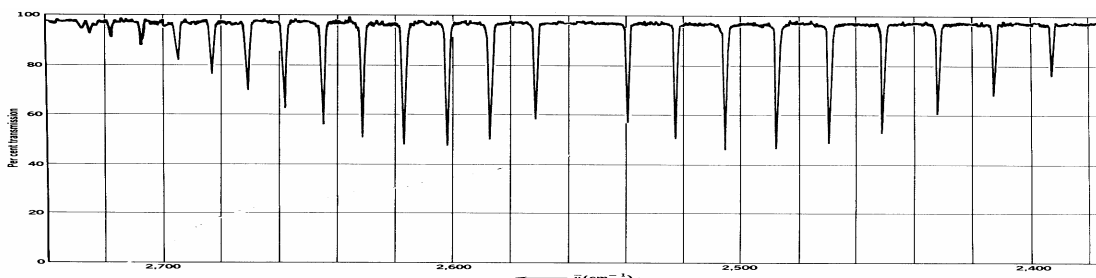
Sol: $B_0=1.9276 \text{ cm}^{-1}$, $B_e=1.9364 \text{ cm}^{-1}$, $R_e=1.128 \text{ \AA}$.

$J'' \rightarrow J'$	ν (MHz)
0 1	115261.2
1 2	230543.0
2 3	345812.9
3 4	461083.7
4 5	576354.8

31. En el espectro de rotación-vibración de la molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ aparecen las siguientes líneas: 2119.79 ; 2123.81 ; 2127.79 ; 2131.74 ; 2135.65 ; 2139.53 ; 2147.19 ; 2150.97 ; 2154.71 ; 2158.41 ; 2162.08 ; 2165.71 cm^{-1} . Determinar B_0 y B_1 , B_e , α_e , R_e , R_0 y R_1 .

Sol: $B_0=1.9226 \text{ cm}^{-1}$, $B_1=1.9051 \text{ cm}^{-1}$, $B_e=1.9313 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_e=0.0175$, $R_e=1.129 \text{ \AA}$, $R_0=1.131 \text{ \AA}$, $R_1=1.136 \text{ \AA}$.

32. El espectro de la figura corresponde a la transición de $v=0$ a $v=1$ del BrH (gas). (a)



Asignar las transiciones a las que corresponde cada línea. (b) Calcular B_0 , B_1 , B_e , α_e ,

R_e , R_0 y R_1 . (c) Determinar la fuerza del enlace. Sol: $B_0 = 8.18$, $B_1 = 7.96$, $B_e = 8.29$ cm^{-1} , $R_e = 1.430$, $R_0 = 1.439$ y $R_1 = 1.459$ Å.

33. Las primeras frecuencias del espectro Raman del N_2 son 19.908, 27.857, 35.812, 43.762, 51.721 y 59.622 cm^{-1} . Sabiendo que estas líneas se deben a transiciones rotacionales puras, asignar los valores de J correspondientes y calcular la distancia internuclear. Sol: $1 \rightarrow 3$, $2 \rightarrow 4$, $3 \rightarrow 5$, ...; $R_e = 1.10$ Å.
34. En el espectro Raman de vibración del Cl_2 excitado por una línea de emisión a 4358.2 Å se observa la línea Stokes a 4466.5 Å. Calcúlese la frecuencia fundamental de vibración (en cm^{-1}) de la molécula de Cl_2 y la constante de fuerza de su enlace. Sol: 556.35 cm^{-1} .
35. La separación de las líneas del espectro Raman de rotación del $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ es 41.64 cm^{-1} . Calcular la longitud de enlace de dicha molécula. Sol: $R_e = 1.29$ Å.
36. Deducir y ordenar en energía los términos espectrales que surgen de una configuración δ_u^2 . Sol: $^3\Sigma_g < ^1\Gamma_g < ^1\Sigma_g$.
37. Deducir y ordenar en energía los términos espectrales que resultan de una configuración $\pi_u^1\delta_g^1$. Sol: $^3\Phi_u < ^3\Pi_u < ^1\Phi_u < ^1\Pi_u$.
38. La disociación fotoquímica de la molécula de Cl_2 produce un átomo en el estado fundamental ($^2\text{P}_{3/2}$) y otro excitado ($^2\text{P}_{1/2}$). El espectro electrónico muestra que el continuo de absorción comienza a 20893 cm^{-1} y que la primera línea aparece a 17710 cm^{-1} . Por otra parte, del espectro del cloro atómico se deduce que la energía de excitación $^2\text{P}_{3/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ equivale a 881 cm^{-1} . Calcular la energía de disociación de la molécula de cloro en (a) el estado fundamental y (b) el estado excitado. Sol: (a) $D_0' = 57.24$ Kcal/mol, (b) $D_0' = 9.10$ Kcal/mol.
39. Las bandas que aparecen en el espectro electrónico del radical ClO son en cm^{-1} : 32945 (4); 33402 (5); 33839 (6); 34261 (7); 34664 (8); 35056 (9); 36360 (13); 36627 (14); 36874 (15); 37425 (18); 37569 (19); 37683 (20); donde el número entre paréntesis indica el estado vibracional de llegada. Calcular la energía de disociación en el estado excitado del ClO . Sol: $D_0' = 7074.5$ cm^{-1} .
40. El origen de banda para una transición en la molécula de C_2 se observa a 19378 cm^{-1} , mientras que la estructura rotacional indica que las constantes rotacionales en el estado excitado y el fundamental son respectivamente $B' = 1.7527$ cm^{-1} y $B'' = 1.6326$ cm^{-1} . Estimar la posición de la cabeza de banda. ¿Qué estado tiene mayor distancia internuclear? Sol: $p = -14$ (rama P); $r' < r''$.
41. La molécula de óxido de berilio presenta un sistema de bandas en la región verde del espectro, originado por la transición desde el estado electrónico fundamental, $X^1\Sigma$, al estado excitado, $B^1\Sigma$. En la banda de vibración (0,0) de dicho sistema se han medido, entre otras, las siguientes líneas de rotación (en cm^{-1}): 21211.12; 21208.52; 21205.74; 21202.88; 21199.81; 21193.25; 21189.97; 21186.41; 21182.66; 21177.88. A partir de estos datos, calcular: (a) el origen de la banda de vibración, (b) las constantes rotacionales B_0'' y B_0' , (c) el valor de J'' correspondiente a la cabeza de banda, (d) el número de ondas de la cabeza de banda y (e) el número de ondas de la cuarta línea de la rama P. Sol: (a) $\bar{\nu}_0 = 21196.64$ cm^{-1} , (b) $B_0'' = 1.6378$ cm^{-1} , $B_0' = 1.5722$ cm^{-1} , (c) $J'' = 19$, (d) $\bar{\nu}_{cab} = 21229.9$ cm^{-1} , (e) $\bar{\nu}_{4 \rightarrow 3} = 21182.4$ cm^{-1} .
42. El límite de convergencia del espectro electrónico de la molécula de yodo está situado en 499.5 nm. Por otra parte, se sabe que la energía de excitación del átomo

de yodo al primer estado excitado es de 29.67 Kcal/mol. Calcular la energía de disociación de la molécula de yodo en dos átomos en el estado fundamental.

Sol: $D_0'' = 27.59$ Kcal/mol.

43. En la primera banda de vibración del espectro electrónico del $^{31}\text{P}^{14}\text{N}$ se observa que la separación entre el origen de banda y la cabeza de banda es de 1.44 cm^{-1} . La banda está degradada al rojo y su cabeza aparece para el valor de $J'' = 5$. Determinar la longitud de enlace del $^{31}\text{P}^{14}\text{N}$ en su estado electrónico fundamental y en el primer excitado. Discutir los resultados obtenidos. Sol: $R_e'' = 2.59\text{ \AA}$, $R_e' = 2.82\text{ \AA}$.
44. Para la transición electrónica $X^1\Sigma^+ \rightarrow B^1\Sigma^+$ del espectro electrónico de absorción UV de la molécula de $^{19}\text{F}^1\text{H}$ se conocen los siguientes datos: el origen de la transición ($v'' = 0 \rightarrow v' = 0$) aparece a 83305 cm^{-1} ; el continuo empieza a 101387 cm^{-1} y la energía de disociación química (D_0'') del estado fundamental vale 45588 cm^{-1} ; el estado $X^1\Sigma^+$ se disocia en dos átomos en sus respectivos estados fundamentales, $\text{F}(2^2\text{P})$ y $\text{H}(1^2\text{S})$, mientras que el estado excitado $B^1\Sigma^+$ se disocia en un átomo de hidrógeno en su estado fundamental y un átomo de fluor excitado: $\text{F}(3^2\text{S})$. Asimismo, se sabe que $B_0' = 4.02\text{ cm}^{-1}$ y $B_0'' = 20.56\text{ cm}^{-1}$. (a) Dibujar el correspondiente diagrama de energías; (b) calcular la energía de disociación del estado electrónico excitado y la longitud de onda correspondiente a la transición atómica: $\text{F}(3^2\text{S}) \rightarrow \text{F}(2^2\text{P})$; (c) indicar en qué rama aparecen las cabezas de banda; (d) determinar el valor de J y el número de ondas a que aparece la cabeza de banda de la transición $v'' = 0 \rightarrow v' = 0$. Sol: (b) $D_0' = 18082\text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 1792.1\text{ \AA}$; (c) Rama R ; (d) $J=0$, $\bar{\nu}_{cab} = 83313.04\text{ cm}^{-1}$.
45. Demostrar que el momento de inercia para una molécula triatómica lineal 1-2-3 se puede expresar como $I = (m_1 m_2 R_{12}^2 + m_1 m_3 R_{13}^2 + m_2 m_3 R_{23}^2) / (m_1 + m_2 + m_3)$. Considerar la molécula de $^1\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$. Hallar el momento de inercia y la constante rotacional. Estudiar el espectro de rotación pura. Datos: $R_{\text{HC}} = 1.064\text{ \AA}$, $R_{\text{CN}} = 1.156\text{ \AA}$. Las transiciones de microondas de frecuencia más baja del $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ y del $\text{D}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ se producen a 88631 y 72415 MHz respectivamente (son transiciones para el estado vibracional fundamental). Calcular las distancias de enlace en el HCN. Ignórense las vibraciones de punto cero.
Sol: $I = 1.889 \cdot 10^{-39}\text{ g cm}^2$, $B = 1.4782\text{ cm}^{-1}$, $r_{\text{HC}} = r_{\text{DC}} = 1.062\text{ \AA}$, $r_{\text{CN}} = 1.157\text{ \AA}$.
46. El ozono tiene una longitud de enlace de 1.278 \AA y un ángulo de enlace de 116.8° . Calcular los tres momentos principales de inercia. Construir un diagrama de correlación en el que los niveles del trompo asimétrico se obtengan conectando los de la molécula considerada con los correspondientes trompos simétricos alargado y achatado. Sol: $I_A = 7.942 \cdot 10^{-40}\text{ g cm}^2$, $I_B = 6.296 \cdot 10^{-39}\text{ g cm}^2$, $I_C = 7.090 \cdot 10^{-39}\text{ g cm}^2$.
47. Las distancias interatómicas del N_2O son $R_{\text{NN}} = 1.126\text{ \AA}$ y $R_{\text{NO}} = 1.191\text{ \AA}$. Calcular (a) el momento de inercia, (b) el valor de la constante rotacional, (c) el número de ondas de la primera línea del espectro de rotación, y (d) el valor de la energía correspondiente al nivel rotacional $J=2$. Sol: (a) $I = 6.677 \cdot 10^{-39}\text{ g cm}^2$, (b) $B = 0.4192\text{ cm}^{-1}$, (c) $\bar{\nu} = 0.8384\text{ cm}^{-1}$, y (d) $E_2 = 4.996 \cdot 10^{-16}\text{ erg}$.
48. Hallar los momentos principales de inercia para la molécula de $^{14}\text{N}^1\text{H}_3$. Dar una expresión para los niveles de energía rotacionales y estudiar el espectro rotacional puro. $R_{\text{NH}} = 1.014\text{ \AA}$ y el ángulo entre un enlace N-H y el eje de simetría es $67^\circ 58'$. Sol: $I_B = I_C = 2.817 \cdot 10^{-40}\text{ g cm}^2$, $I_A = 4.439 \cdot 10^{-40}\text{ g cm}^2$, $2B = 20.06\text{ cm}^{-1}$.
49. Demostrar que para una molécula plana no lineal $I_C = I_A + I_B$.

50. ¿Cuántos modos normales de vibración son posibles en (a) HBr, (b) OCS (lineal), (c) SO₂ (angular) y (d) C₆H₆? Describir dichos modos normales en los casos (a), (b) y (c). Sol: (a) 1, (b) 4, (c) 3, (d) 30.
51. Una cierta molécula triatómica presenta tres bandas fuertes en IR, cada una de las cuales tiene una estructura rotacional simple. Una de las bandas tiene estructura de ramas *P*, *Q* y *R*, mientras que las otras dos sólo tienen ramas *P* y *R*. Explicar cómo es la molécula. Sol: lineal AAB
52. Una molécula lineal AB₂ presenta 3 bandas de absorción intensas en IR. ¿Cuál es la disposición de los átomos? Sol: ABB
53. Calcular los modos normales de vibración de una molécula triatómica, lineal y simétrica, considerando sólo las vibraciones a lo largo del eje de la molécula.
54. Una molécula AB₂ tiene los siguientes bandos de infrarrojo y Raman:

<i>cm⁻¹</i>	<i>Infrarrojo</i>	<i>Raman</i>
3756	Muy fuerte; perpendicular	-
3652	Fuerte; paralela	Fuerte; polarizada
1595	Muy fuerte; paralela	-

La estructura fina rotacional de las bandas de infrarrojo es compleja y no muestra las características simples *PR* o *PRQ*. Comentar la estructura molecular y asignar las líneas observadas a vibraciones moleculares concretas en la medida de lo posible. Sol: No lineal. 3756 cm⁻¹: tensión asimétrica, 3652 cm⁻¹: tensión simétrica, 1595 cm⁻¹: flexión.