

# Examen de Química Física Avanzada      Juny-2003

Nom, Cognoms i Situació:

(situació: 2on parcial, 1er parcial o final (1er+2on parcial) pla nou)

## TEORIA      (50%)

Sense llibres. Podeu fer ús però de les taules de caràcters i dels de productes d'irreps.

### Primer parcial 1 hora

1. Demuestra les regles de selecció en RMN.
2. (a) La constant rotacional de l'acetilè ( $H - C \equiv C - H$ ) és  $B = 1.177 \text{ cm}^{-1}$ . Quin és l'espai entre línies en l'espectre d'absorció rotacional? I en el de l'espectre Raman rotacional?  
(b) Determina el nombre de transicions vibracionals fonamentals que apareixen en l'espectre IR del  $CH_4$ .
3. (a) Les funcions d'ona de l'àtom d'hidrogen,  $\Psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)\Theta_{l,|m|}(\theta)e^{im\phi}$ , estan definides per tres números quàntics  $n, l, m$ . Quina és la regla de selecció (per dipol elèctric) per a  $m$  ( $\Delta m = ?$ ) en el cas que llumenem amb llum polaritzada  $z$ . Justifica la resposta.  
(b) Perquè les línies Stoques i Anti-Stokes de l'espectre Raman vibracional tenen una marcada diferència d'intensitat? Succeeix el mateix en l'espectre Raman rotacional pur? Perquè?

### Segon parcial 1 hora

1. Utilitza el principi d'equipartició per demostrar que en un gas ideal la velocitat quadràtica mitjana  $\overline{v^2}$  és la meitat que la velocitat quadràtica relativa mitjana  $\overline{u_r^2}$ .  
Ajuda: comença escrivint la fórmula de l'energia cinètica de 2 partícules en termes de la velocitat del c.d.m. i de la seua velocitat relativa.
2. L'energia rotacional pot ser expressada  $E = \frac{1}{2I}(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2\theta})$ , on  $p_\theta = I \dot{\theta}$  i  $p_\phi = I \sin^2\theta \dot{\phi}$ .  
(a) Demuestra que l'integral de fase  $Q$  val  $Q = 8\pi^2 IkT$ .  
(b) Calcula el valor mitjà  $\langle \cos^2\theta \rangle = \frac{1}{N} \int \dots \int \cos^2\theta dN$ .  
Recorda que  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = (\frac{\pi}{a})^{1/2}$ .
3. Demostració d'Einstein de la Fórmula de Plank. (Recorda que la degeneració per unitat de volum del gas de fotons és  $g_\nu = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu$ ).

# Examen de Química Física Avanzada      Juny-2003

Nom, Cognoms i Situació:

(situació: 2on parcial, 1er parcial o final (1er+2on parcial) pla nou)

## PROBLEMES      (50%)

Poden fer ús de fins a dos llibres i de les taules de caràcters i de les de productes d'irreps.

Dades:

$h$	$6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	$m_e$	$9.11 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$
$e$	$1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$c$	$2.997925 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
$N_A$	$6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$\epsilon_0$	$8.85419 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$
$R$	$8.3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$k$	$1.3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

### Primer parcial 1 hora

1. Considereu que l'energia potencial vibracional del  $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$  està ben descrita per una corba de Morse determinada pels paràmetres  $\bar{\nu}_e = 384.18 \text{ cm}^{-1}$  i  $\bar{\nu}_e x_e = 1.465 \text{ cm}^{-1}$ . (a) Calcula, en  $\text{cm}^{-1}$ , la posició de la transició fonamental i la de la primera banda calenta. (b) Calcula l'energia de dissociació ( $D_0$ ) també en  $\text{cm}^{-1}$  (c) Calcula la constant de força en  $\text{N m}^{-1}$ .

Nota: Un error d'unitats fa perdre almenys el 75% del valor de l'apartat en que es trobe l'esmentat error.

2. Les següents són dades corresponents al complex octaèdric  $\text{SF}_6$ . Assigneu (raonant l'assignació) les freqüències de la taula als moviments moleculars amb què es corresponen.

Nota: en les molècules octaèdriques els modes  $E_g$  tenen major participació d'estirament d'enllaç que els modes  $T_{2g}$ .

$\nu(\text{cm}^{-1})$	351	525	615	642	774	984
Espectre	Raman	Raman	IR	Raman	Raman	IR
Intensitat	molt feble	feble	Molt Forta	feble	Molt Forta	Molt Forta

### Segon parcial 1 hora

1.
  - Una borbolla d'aire esfèrica, de radi  $r = 0.1 \text{ mm}$ , presenta una pressió  $P = 1 \text{ at}$ . i una temperatura  $T = 300 \text{ K}$ . Considera 28.98 com el "pes molecular" de l'aire. Calcula el nombre de xocs que efectua cada molècula d'aire per segon contra les parets.
  - Considera un sistema de dos nivells no degenerats  $\epsilon_0 = 0$  i  $\epsilon_1 = \epsilon$  que té  $N$  molècules i presenta una energia  $U = \frac{1}{3} N \epsilon$ . Calcula la temperatura si  $\epsilon = k$  Jous (on  $k$  coincideix numèricament amb la constant de Boltzman si aquesta ve expressada en Jous/K).

Nota: Un error d'unitats fa perdre almenys el 75% del valor de l'apartat en que es trobe l'esmentat error.

2. Per a un gas bidimensional  $\epsilon = \frac{h^2}{8m} [(\frac{p}{a})^2 + (\frac{q}{b})^2]$ . (a) Calcula la densitat d'estats (degeneració)  $g_\epsilon d\epsilon$  i, a partir d'aquest valor, la funció de partició. (b) Considereu que  $\epsilon = \epsilon_p + \epsilon_q$ . Factoritzeu la funció de partició. Calculeu les components i, a partir d'aquestes, la funció de partició completa. (c) Calculeu l'energia interna molar d'aquest gas. Nota:  $\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} (\frac{\pi}{a})^{1/2}$