

# Examen de Química Física Avanzada Juny-2004

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. Si volem que un objecte de massa  $m$  situat sobre la superfície del planeta vença l'energia potencial  $V = G\frac{Mm}{R}$ , i escape de l'atracció gravitatòria, cal dotar-lo almenys d'una velocitat  $v_c = \sqrt{2gR}$ , on  $g$  és la gravetat i  $R$  el radi de la Terra. Considera que l'atmosfera està formada per  $N_2$  (79%) i  $O_2$  (21%). Calcula el nombre de molècules de  $N_2$  que escapen de l'atracció gravitatòria a una temperatura Kelvin  $T_{N_2}$  per cadascuna de les molècules d' $O_2$  que ho fa a una temperatura Kelvin  $T_{O_2} = \frac{8}{7}T_{N_2}$ . Algunes fórmules (útils o no!) són:  $dN_v = 4\pi N(\frac{m}{2\pi kT})^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv$ ;  $dN/(dSdt) = n\bar{v}/4$ ;  $\bar{v} = (\frac{8kT}{\pi m})^{1/2}$ ;  $\bar{v}^2 = \frac{3kT}{m}$ .
2. La funció de partició vibracional ve donada per l'expressió  $f_r = \frac{1}{1-e^{-\Theta/T}}$ , amb  $\Theta = h\nu/k$ . El límit clàssic de temperatures elevades ( $\Theta \rightarrow 0$ ) s'assoleix desenvolupant l'exponencial en sèrie de Taylor fins al terme lineal (la resta són rebutjables en aquest límit). Comproveu que aquest límit és la solució natural d'un tractament clàssic (utilitzant l'espai de fases i l'expressió clàssica de l'energia vibracional  $E = p^2/2m + kx^2/2$ ).
3. És sabut que la funció de partició de punt zero  $f_0$  es factoritza a part a l'hora de fer el càlcul de la funció de partició molecular:  $f = f_0 \cdot f_t \cdot f_r \cdot f_v \cdot f_e \cdot f_n$ , amb  $f_0 = e^{-\beta\epsilon_0}$ . Aleshores, al calcular l'entropia,  $S = kN \ln \frac{f}{N} + \frac{U}{T}$ , obtenim  $S = S_0 + S_t + S_r + S_v + S_e + S_n$ . Demostreu que  $S_0$  és idèntica per a dos sistemes amb el mateix nombre de partícules però diferent energia  $\epsilon_0$  i, per tant, diferent funció de partició molecular de punt zero  $f_0$ .
4. La densitat  $N/V$  d'un cristall monoatòmic A és el doble que la d'un altre cristall B. Quina és la relació  $C_v^A/C_v^B$  en el límit de baixes i altes temperatures? Ajuda: En el model de Debye  $C_v = 9R(\frac{T}{\Theta_D})^3 \int_0^{\Theta_D/T} u^2 du$ ;  $\Theta_D = \frac{h\nu_M}{k}$ ;  $\nu_M^3 = \frac{9N}{AV}$ .

### Segon parcial 1 hora

1. Defineix (a) mode normal (b) transició fonamental (c) sobretó (d) banda de combinació (e) efecte batocròmic (f) banda calenta.
2. Considera el complex  $d^2$  octaèdric  $V(H_2O)_6^{+3}$ . La seua configuració electrònica fonamental és, per tant,  $t_{2g}^2$ . (a) Determina les dos configuracions electròniques excitades més baixes i determina, per cadascuna de les tres configuracions, tots els termes espectroscòpics associats. (b) Indica les transicions que estan permeses des del terme fonamental. (c) Considera el complex octaèdric  $Co(H_2O)_6^{+2}$  (és un complex  $d^7$  d'espín alt). Indica la seua configuració electrònica fonamental i els termes que se'n deriven.
3. Considera un sistema amb tres protons, dos dels quals estan en un mateix entorn químic (molt apantallat) i no interaccionen dipolarment entre si. El tercer protó està en un entorn químic molt poc apantallat i interacciona dipolarment amb els altres dos protons. (a) Escriu el corresponent Hamiltonià de primer ordre (sols diagonal) (b) Escriu les autofuncions i autovalors d'aquest Hamiltonià. (c) Considera absolutament improbables transicions simultànies de més d'un protó, aplica les regles de selecció i obté l'espectre (fes-ne un dibuix qualitatiu).

# Examen de Química Física Avanzada      Juny-2004

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.

**Primer parcial 1 hora. Cal fer el primer problema i triar-ne un entre el segon i el tercer**

1. Una caixa està dividida en dos compartiments 1 i 2. Inicialment es confina un gas en el primer compartiment que assoleix una temperatura d'equilibri  $T_1$ . Aleshores s'obri un porus i comença a efluir gas lentament al compartiment 2, en el qual s'ha fet el buit prèviament. Es segella el porus abans que es trenque l'equilibri en el primer compartiment. Es deixa passar el temps fins que el gas del segon compartiment assoleix una temperatura d'equilibri  $T_2$ . Calculeu  $T_2$  en funció (exclusivament) de  $T_1$ . Ajuda:  $\bar{v}^3 = 4\pi\left(\frac{2KT}{\pi m}\right)^{3/2}$ .
2. Un fragment de l'espectre experimental de microones del  $^1H^{35}Cl$  ve donat tot seguit:

$$\nu(\text{cm}^{-1}): \quad 83.32 \quad 104.13 \quad 124.73 \quad 145.37 \quad 165.89 \quad 186.23$$

Calculeu la funció de partició rotacional a  $T = -263^\circ\text{C}$  i  $T = 1000\text{K}$  sota la hipòtesi de rotor rígid.

3. Considereu la reacció que dona lloc a 1 mol de B a partir d'un mol de A. Les molècules A presenten nivells d'energia equidistants i no degenerats. La diferència energètica entre dos nivells consecutius és 400 J/mol. Les molècules B també però el seu espaiat és 800 J/mol. El nivell energètic fonamental de B es troba 80 J/mol per damunt del corresponent del compost A. Calculeu les variacions  $\Delta F$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta S$  que acompanyen el procés. Ajuda: Pots simplificar els càlculs si tens en compte que a 1000K el producte  $KT$  és prou més gran que l'espaiat entre nivells de qualsevol dels dos sistemes

**Segon parcial 1 hora. Cal fer el primer problema i triar-ne un entre el segon i el tercer**

1. Considera un oscil·lador harmònic monodimensional al seu estat fonamental. En un temps  $t = 0$  s'engega un camp elèctric constant  $\epsilon_0$  que desconnectem al cap d'un temps  $\tau$ . Durant aquest temps el sistema és, doncs, pertorbat segons un Hamiltonià  $\mathcal{H}' = -\mu\epsilon_0$ . La pertorbació és zero si  $t < 0$  ó  $t > \tau$ . (a) Determina la probabilitat de trobar el sistema al cap d'un temps  $t_1 > \tau$  en el primer estat excitat [5p] (b) Determina la probabilitat de trobar el sistema en el segon estat excitat al cap d'aquest mateix temps [2p] Considera ara un temps  $t_2 > t_1$  (c) Determina la probabilitat de trobar el sistema al cap de  $t_2$  en el primer estat excitat [1p] (d) Que ens diu la comparació dels resultats dels apartats a i c sobre les característiques de l'estat assolit? (estacionari, no estacionari, oscil·lant, ...) [2p].
2. Freqüències fonamentals de vibració observades als espectres IR i Raman del  $BF_3$  en  $\text{cm}^{-1}$ : 482 (IR, Raman), 718 (IR), 888 (Raman) i 1500 (IR). Féu un anàlisi de modes normals, un altre de modes d'estirament d'enllaç (stretching) i, a partir dels resultats obtinguts, sugeriu la geometria (plana o piramidal) i assigneu les bandes.
3. Un fragment de l'espectre experimental de microones del  $^1H^{35}Cl$  ve donat tot seguit:

$$\nu(\text{cm}^{-1}): \quad 83.32 \quad 104.13 \quad 124.73 \quad 145.37 \quad 165.89 \quad 186.23$$

(a) assigneu l'espectre (b) calculeu, amb la màxima precisió possible, les posicions de les corresponents línies en l'espectre de microones del  $^2H^{35}Cl$ . Dades de masses de  $^1H$  1.007825,  $^2H$  2.014102,  $^{35}Cl$  34.96885.