

# Examen de Química Física Avanzada      Juny-2005

Nom, Cognoms:

## TEORIA      (50%)

Sense llibres.

Primer parcial 1 hora 15 min. Cal fer les questions 1 i 2 i triar-ne una entre la 3 i la 4

1. A una temperatura determinada la capacitat calorífica a volum constant d'una mescla de 3 mols de  $H_2$  i 1 mol de  $N_2$  és  $C_v = 10R$ . Quin seria el valor de  $C_v$  si reaccionaren els gasos completament per formar  $NH_3$  a aquesta mateixa temperatura?
2. Un sistema consta de 21 Boltzons corregits, cadascun dels quals pot trobar-se en quatre nivells d'energia accessible  $E = 0, \Delta, 2\Delta, 3\Delta$  (les degeneracions dels nivells són, respectivament, 1,2,2,1). En Jouls  $\Delta$  val  $100 k$ , on  $k$  coincideix numèricament amb la constant de Boltzman quan aquesta és expressada en el sistema MKS. (a) Indiqueu si la distribució  $N_0 = 8, N_1 = 8, N_2 = 4, N_3 = 1$  és una distribució d'equilibri. En cas afirmatiu, calculeu la temperatura  $T$  i la funció de partició  $f$  a aquesta temperatura. (b) Indiqueu si la distribució  $N_0 = 3, N_1 = 9, N_2 = 5, N_3 = 3$  és una distribució d'equilibri. En cas afirmatiu, calculeu la corresponent temperatura i funció de partició.
3. Calculeu (integrant en l'espai de fases) la funció de partició d'un gas ideal monoatòmic de massa  $m$  que ocupa una caixa cilíndrica de radi  $R$  i alçada  $H$  a la temperatura  $T$ .  
Ajuda  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = (\pi/a)^{1/2}$ .
4. El model d'Einstein per a les capacitats calorífiques de sòlids considera un cristall en el que cada àtom que el forma pot oscil·lar harmònicament al voltant de la seua posició d'equilibri en les 3 direccions de l'espai. Considereu que la freqüència de vibració de tots els àtoms en totes les direccions de l'espai és la mateixa ( $\omega$ ). Cada moviment oscil·latori presenta energies  $\epsilon_v = (v + 1/2)\hbar\omega$ ,  $v = 0, 1, 2, 3, \dots$  i una funció de partició  $f = \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}}$ . En el límit clàssic de comportament, en el que l'energia és  $p^2/2m + m\omega^2 x^2/2$ , quina és la funció de partició? Calculeu les capacitats calorífiques a volum constant en els dos comportaments i compareu els resultats en els límits  $\hbar\omega \gg \gg kT$  (baixes temperatures) i  $kT \gg \gg \hbar\omega$  (altes temperatures).  
Ajuda:  $U = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_v$ ;  $C_v = \left( \frac{d'Q}{dT} \right)_v$ ;  $dU = d'Q - PdV$ .  
Advertència: Hi ha  $3N$  (i no simplement  $N$ ) moviments.

Nom, Cognoms:

## TEORIA      (50%)

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

Segon parcial 1 hora 30 min.

- La molècula plana 1,3 butadiè pot presentar conformació cis o trans. S'ha observat que aquesta molècula no presenta absorció en microones. És açò prova en favor d'una de les conformacions? Raona la resposta.
  - Mostreu explícitament que les constant rotacionals del benzè obeeixen la relació:  $B = C = 2A$ .
  - Si la freqüència típica de la tensió  $O - H$  és  $3600 \text{ cm}^{-1}$ . Quina seria la freqüència típica de la tensió  $O - D$ ?
- Una molècula  $A_2B$  presenta un espectre d'absorció en microones amb línies fortes equidistants a 15, 30, 45 ... kMHz i cap línia més. Indiqueu si aquest espectre és compatible amb una estructura lineal ABA. Indiqueu si aquest espectre és compatible amb una estructura lineal AAB. Raoneu la resposta.
  - Indiqueu i justifiqueu si els eixos principals del tensor d'inèrcia coincideixen amb els del tensor de polaritzabilitat en el cas del  $H_2O$  i  $HDO$  (aigua deuterada).
  - Una molècula diatòmica presenta una configuració fonamental  $(\sigma^+)^2(\pi)^2(\sigma^+)^0$  i una primera excitada  $(\sigma^+)^2(\pi)^1(\sigma^+)^1$ . La part menys energètica de l'espectre electrònic presenta les següents bandes: 10 kk ( $\epsilon = 10^{-3}$ ), 22 kk ( $\epsilon = 10^{-2}$ ), 30 kk ( $\epsilon = 10^4$ ) i 32 kk ( $\epsilon = 10^{-3}$ ).  $\epsilon$  és el coeficient d'extinció molar. Assigneu cada transició. Justifiqueu la resposta.
3. Escriviu l'hamiltonià d'un sistema de dos protons interactuants ( $j \neq 0$ ) en un mateix entorn químic i en presència d'un camp extern  $B_0$ . Dibuixeu els nivells d'energia en funció del camp. Determineu les funcions d'ona, les transicions no prohibides i la forma qualitativa de l'espectre.

# Examen de Química Física Avanzada Juny-2005

Nom, Cognoms:

## PROBLEMES (50%)

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

Primer parcial 1 hora 15 min.

1. Considereu un gas ideal que està a la temperatura  $T_0$ . Considereu que, d'alguna manera, eliminem les molècules que presenten una velocitat major que  $v = \sqrt{9kT_0/m}$ , on  $k$  és la constant de Boltzman i  $m$  la massa molecular. Passat un temps el gas assoleix un nou equilibri a la temperatura  $T_1$ . Calculeu  $T_1/T_0$ .  
Ajuda:  $\int_{3a}^{\infty} v^4 e^{-v^2/(2a^2)} dv = 0.41a^5$ ;  $\int_{3a}^{\infty} v^2 e^{-v^2/(2a^2)} dv = 0.03671a^3$ .

2. Considereu un sistema arbitrari en contacte amb un focus de calor a la temperatura  $T = (k\beta)^{-1}$ . Hem demostrat a classe que  $U = \overline{E} = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_v$  on  $Z$  és la funció de partició canònica.

(a) Calculeu  $\overline{E^2}$  en termes de  $Z$

(b) Calculeu la dispersió  $(\Delta E)^2 = \overline{(E - \overline{E})^2} = \overline{E^2} - \overline{E}^2$ . Demostreu que:

$$\overline{(\Delta E)^2} = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta}$$

(c) Demostreu que la desviació estàndard  $\sigma_e = \sqrt{\overline{(\Delta E)^2}}$  pot expressar-se, si mantenim fix el volum, en termes de la capacitat calorífica:  $\sigma_e = T(kC_v)^{1/2}$ .

3. El valor de l'energia nuclear  $\epsilon_n$  per a estats excitats és extremadament gran i, per tant, els termes  $e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}$  són menyspreables a temperatures no excessivament elevades. Així, la funció de partició nuclear resulta ser

$$f_{nuc} = \sum_i g_{nuc(i)} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \approx g_{nuc(0)} e^0 = g_{nuc(0)}$$

Algunes molècules diatòmiques, com ara  $H_2$  i  $D_2$ , han ser tractades com mescles de dues espècies, que anomenarem molècules *orto* i *para*. Aquestes es distingeixen per les propietats de simetria de les seues funcions d'espín nuclear. La degeneració de l'estat fonamental per a aquestes molècules *orto* i *para* és (perquè?):

$$g_{nuc(0)}^{orto} = (I+1)(2I+1) \quad g_{nuc(0)}^{para} = I(2I+1)$$

on  $I$  és el número quàntic d'espín dels nuclis ( $I = \frac{1}{2}$  per a l'H i  $I = 1$  per al D).

a) Demostreu que per a l' $H_2$

$$x^{orto} = \frac{f^{orto}}{f} = \frac{3f_{rot}^{orto}}{3f_{rot}^{orto} + f_{rot}^{para}}$$

b) Deduiu l'expressió

$$\left(\frac{\partial x^{orto}}{\partial T}\right)_V = \frac{x^{orto}}{NkT^2}(U^{orto} - U)$$

Nota: Considereu el cas de  $H_2$  a baixes temperatures on  $f_{elec} = f_{vib} = 1$ .

# Examen de Química Física Avanzada      Juny-2005

Nom, Cognoms:

## PROBLEMES      (50%)

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

Segon parcial 1 hora 15 min.

1. Calculeu el temps de vida mitjana del primer estat excitat d'un electró confinat en una caixa monodimensional de longitud  $L = 10 \text{ \AA}$ . Ajuda:  $E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$ .
2. La constant rotacional de la molècula  $OCS$  és  $B = 0.2077 \text{ cm}^{-1}$ . Determineu la separació (en  $\text{cm}^{-1}$ ) entre els màxims de les branques P i R a 300K.
3. L'espectre IR/Raman de la molècula  $SF_6$  mostra les següents senyals intenses:

$\text{cm}^{-1}$	525	615	642	775	984
espectre	Raman	IR	Raman	Raman (polarizada)	IR

(1)

- (a) Comproveu (hi ha prou en comprovar) que els modes normals del  $SF_6$  presenten simetries  $A_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $T_{1u}$  (2),  $T_{2g}$  i  $T_{2u}$ .
- (b) Determineu la simetria dels modes d'estirament d'enllaç (stretching).
- (c) Assigneu l'espectre (justifiqueu l'assignació)