

Examen de Química Física Avanzada Setembre-2003

Nom, Cognoms i Situació:

Situació: pla vell (sols 1er 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

- (a) Calcula la màxima intensitat I_M i l'amplada de la senyal a l'alçada $I = \frac{I_M}{4}$ per al cas d'una corba Lorentziana, $I = \frac{a}{b^2 + (\nu - \nu_0)^2}$, i una Gaussiana, $I = a e^{-(\nu - \nu_0)^2/b^2}$, en termes dels seus paràmetres a i b .
(b) Quin dels dos tipus de senyals presenta una mostra gasosa a baixa pressió i alta temperatura? Perquè?
- (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 .
- (a) Calcula els termes de la primera configuració excitada del benzè ($a_{2u}^2 e_{1g}^3 e_{2u}$).
(b) Perquè les línies Stokes 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

- Demostra que la pressió exercida sobre la paret unidimensional que confina un gas ideal bidimensional és $P = \frac{1}{2} m n \bar{v}^2$, on m és la massa de la molècula de gas, n la densitat i \bar{v}^2 la velocitat quadràtica.
Nota: Un gas bidimensional isotròpic presenta una distribució de velocitats $dn_{v,\theta} = \frac{dn_v}{2\pi} d\theta$.
- (a) Obtenir el nombre de maneres en que podem distribuir N objectes idèntics (indistingibles) entre g caixes ordenades (distingibles) sense cap altra restricció (poden haver-hi caixes buides!)
(b) Partint de la definició d'entropia, $S = k \ln \Omega_0$, demostra que, per a Boltzons corregits, $S = k N \ln \left(\frac{f e}{N} \right) + \frac{U}{T}$.
- Considera una reacció $A \rightleftharpoons B$. Suposa que A és un sistema de 3 nivells no degenerats d'energies $\{0, \Delta, 2\Delta\}$. Suposa que B és un sistema amb un únic nivell triplement degenerat d'energia Δ .
(a) Demostra que $\Delta = kT \operatorname{arccosh} \left(\frac{3/K_e - 1}{2} \right)$, on K_e és la constant d'equilibri.
(b) Demostra que per a qualsevol temperatura $f_A > f_B$.
(c) Demostra que $K_e \leq 1$.
(d) Demostra que el pas $A \rightarrow B$ implica consum d'energia a qualsevol temperatura.
Nota: $\cosh(x) = (e^x + e^{-x})/2$.

Examen de Química Física Avanzada Setembre-2003

Nom, Cognoms i Situació:

Situació: pla vell (sols 1er parcial) / pla nou

PROBLEMES (50%)

Podeu 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	$6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	ϵ_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 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 cm^{-1} (c) Calcula la constant de força en 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 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.
 - Troba la fórmula molecular de l'hirocarbur saturat gasos ($C_n H_{2n+2}$) que presenta una efusió 0.853 vegades la de l'oxigen molecular en iguals condicions de pressió i temperatura.
 - D'un flascó a temperatura T escapen partícules per un porus. Calcula la velocitat mitjana d'aquestes molècules (en m/s) si la seua massa molecular és 32 i la temperatura del flascó 398 K.
2. Considera de la fórmula $S = k \ln Z + \frac{U}{T}$, que relaciona l'entropia amb la funció de partició canònica Z . L'expressió d'aquesta funció de partició per a una mescla de dos gasos ideals A i B en termes de les funcions de partició moleculars f_A , f_B i del nombre de molècules N_A , N_B de cada gas és: $Z = \frac{f_A^{N_A} f_B^{N_B}}{N_A! N_B!}$. Recorda que un gas ideal està format per molècules sense estructura interna, de manera que la funció de partició és purament translacional. Demuestra que la variació d'entropia que acompanya la mescla irreversible isoterma de gasos ideals (des d'un estat inicial: gas A en un recinte de volum V_A a P i T, gas B en un recinte de volum V_B a P i T. Els recintes estan separats per una paret. Estat final: es retira la paret de separació, cosa que dona lloc a una mescla de gasos A + B en un volum $V = V_A + V_B$ a P i T) ve donat per la fórmula:

$$\Delta S = -k N_A \ln x_A - k N_B \ln x_B$$

on x_A , x_B són les fraccions molars del gasos mesclats.

Ajuda: Recorda que tant cada gas, com la mescla de gasos, estan governats per l'equació $PV = nRT$.