

# Examen de Química Física Avançada      Setembre-2004

Nom, Cognoms:

Marca la teua situació:            pla Vell            pla Nou

## PROBLEMES 1.5 hores (Pla Nou i pla Vell)

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

1. S'han trobat les seüents bandes a l'espectre de vibració IR i Raman d'una molècula triatòmica:

$\nu(\text{cm}^{-1})$	IR/Raman	estat	intensitat	característiques
397	IR	gas	F	PQR
656	Raman	líquid	F	polaritzada
796	Raman	líquid	D	polaritzada
878	IR	gas	mD	contorn no definit
1523	IR	gas	F	PR
2184	IR	gas	D	PR

Discuti la interpretació d'aquestes dades en relació a la simetria, linialitat, etc, de la molècula.

2. Una molècula XY presenta una constant de força exactament igual que el  $\text{Cl}_2$  (per al qual  $\bar{\nu}_e = 565 \text{ cm}^{-1}$ ). Quina serà la seua massa reduïda si la seua freqüència d'absorció fonamental és igual a la seua energia cinètica a 300K dividida per la constant de Plank? Considereu  $m_{\text{Cl}} = 35.3$ .
3. L'etilè,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , conté dos fermions ( $^1\text{H}$ ,  $I=1/2$ ) i dos bosons ( $^{12}\text{C}$ ,  $I=0$ ). Quines implicacions hi ha per als pesos estadístics dels nivells rotacionals J? Quin seria l'efecte de substituir un  $^{12}\text{C}$  per un  $^{13}\text{C}$ ? ( $^{13}\text{C}$ ,  $I=1/2$ ).

# Examen de Química Física Avanzada      Setembre-2004

Nom, Cognoms:

Marca la teua situació:            pla Vell            pla Nou

## TEORIA 1 hora (Pla Nou i pla Vell)

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

1. El primer estat vibracional excitat ( $v = 1$ ) d'un oscil·lador harmònic amb  $\nu_e = 5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  i massa  $10^{-23} \text{ gr}$ . presenta una vida mitjana de  $1.78 \cdot 10^{-2} \text{ s}$ . Quina és la corresponent amplada de banda en  $\text{s}^{-1}$ ?
2. El quocient de la separació entre dues senyals consecutives en l'espectre rotacional del  $^{37}\text{Cl}^{19}\text{F}$  ( $d_1$ ) i  $^{35}\text{Cl}^{19}\text{F}$  ( $d_2$ ) val  $d_1/d_2 = 0.98097868$ . Les masses atòmiques del  $^{35}\text{Cl}$  i  $^{19}\text{F}$  són 34.96885 i 18.99840, respectivament. Calculeu la massa atòmica del  $^{37}\text{Cl}$ .
3. Els cinc primers nivells vibracionals del HCl són: 1481.86 ; 4367.5 ; 7149.04 ; 9826.48 i 12399.80  $\text{cm}^{-1}$ . Quina és l'energia de dissociació, també en  $\text{cm}^{-1}$ ?

# Examen de Química Física Avanzada      Setembre-2004

Nom, Cognoms:

Únicament pla Nou (Triar-ne TRES dels quatre problemes).

## PROBLEMES 1.5 hores

Podeu fer ús de fins a dos llibres.

1. S'ha fet el buit a un flascó de volum 3.6 litres fins a una pressió  $P = 0.001 \text{ mm Hg}$ . El flascó està a una temperatura de  $T = 300 \text{ K}$  i pressió  $P_0 = 1 \text{ at}$ , i presenta un porus el qual és responsable de que passades 10 hores la pressió interior hagi augmentat fins a  $P' = 1 \text{ mm. Hg}$ . Calculeu l'àrea del porus. Assumiu que la pressió interior és tan petita que la quantitat de molècules que escapen del flascó és rebutjable. La densitat de l'aire en condicions normals de pressió i temperatura és  $\rho_0 = 1.293 \text{ gr/l}$ . Assumiu també que l'aire és una gas ideal únic en lloc d'una mescla (quin seria el seu pes molecular?). Dades: Densitat del mercuri  $13.6 \text{ gr/cm}^3$ .
2. Demostra que el valor mitjà del valor absolut de la component  $x$  de la velocitat d'una partícula,  $\overline{|v_x|}$ , és la meitat que la velocitat mitjana:  $\overline{|v_x|} = \bar{v}/2$ .
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  $400 \text{ J/mol}$ . Les molècules B també però el seu espaiat és  $800 \text{ J/mol}$ . El nivell energètic fonamental de B es troba  $80 \text{ J/mol}$  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  $1000\text{K}$  el producte  $KT$  és prou més gran que l'espaiat entre nivells de qualsevol dels dos sistemes
4. Un gas diatòmic a la temperatura de  $800 \text{ K}$  mostra una sèrie de transicions vibracionals. Per accident algunes de les dades s'han perdut. El que tenim són dos fragments de l'espectre. Al primer fragment hi trobem una transició a  $5600 \text{ cm}^{-1}$ . A l'altre fragment en trobem dues consecutives a  $11200$  i  $14000 \text{ cm}^{-1}$ . (a) Assigna les transicions, calcula  $\bar{\nu}_e$  i  $x_e \bar{\nu}_e$  i indica si l'oscil·lador harmònic seria apropiat per descriure l'espectre vibracional d'aquest gas. (b) Calcula la funció de partició vibracional i la capacitat calorífica molar a volum constant d'aquest gas diatòmic a la temperatura indicada de  $800 \text{ K}$ . Justifica la bondat de les aproximacions que has emprat.

# Examen de Química Física Avanzada      Setembre-2004

Nom, Cognoms:

Únicament pla Nou.

## TEORIA 1 hora

Sense llibres.

1. Deduïu la fórmula de la viscositat a partir dels postulats de la Teoria Cinètica de Gasos Perfectes.
2. Considereu un sistema que presenta només dos estats no degenerats, separats una distància energètica  $\epsilon$ . Assigna a l'estat fonamental el valor energètic zero. Determina quina és la temperatura del sistema si: (a) el nivell fonamental està totalment ocupat. (b) tots dos nivells presenten la mateixa ocupació (c) el nivell superior presenta una població el doble que l'inferior (d) El nivell superior acumula tota la població. Expliqueu els resultats.
3. Considera una gas monoatòmic sense estructura interna. Com tan sols presenta modes de translació, la seua integral de fases és simplement  $Q_t = (2\pi mkT)^{3/2}V$ . Calcula la seua velocitat mitjana  $\bar{v}$  promediant sobre l'espai de fases. Compara velocitat mitjana obtinguda amb el valor  $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$  que vam derivar en la Teoria Cinètica de Gasos assumint la distribució de velocitats de Maxwell-Boltzman. Justifica el resultat.