

# Examen de Química Física Avançada 9 Setembre-2005

Nom, Cognoms:

## TEORIA (50%)

Llei de Mayer: $c_p - c_v = R$	Relació entre velocitats: $\overline{v^2}/\bar{v}^2 = 3\pi/8$
$I_n = \int_{-\infty}^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx$ ; si $n \neq 0$ parell: $I_n = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (n-1)}{(2a)^{n/2}} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$	si $n = 0$ : $I_0 = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$ ; si $n$ senar: $I_n = 0$
$J_n = \int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx$ ; si $n$ parell: $J_n = I_n/2$	si $n$ senar: $J_n = \frac{\left(\frac{n-1}{2}\right)!}{2a^{(n+1)/2}}$
Lorentziana: $y = \frac{a}{(\nu - \nu_0)^2 + b^2}$	Gaussiana: $y = c e^{-d(\nu - \nu_0)^2}$

Sense llibres. Hi ha 6 preguntes a fer-ne 4. Cal triar-ne 2 entre les 3 primeres i 2 entre les 3 restants..

- La velocitat de so en un gas ideal ve donada per  $c_0 = \left(\gamma \frac{kT}{M}\right)^{1/2}$ . Mostreu que si el gas ideal és monoatòmic aleshores  $c_0 = 0.81 \bar{v}$ . Recordeu que  $\gamma = c_p/c_v$  és el coeficient adiabàtic del gas.
- Càlcul de la funció de partició rotacional d'una molècula diatòmica homonuclear "orto" (temperatures no excessivament baixes). Càlcul de la funció de partició rotacional d'una molècula diatòmica homonuclear "para" en les mateixes temperatures, relativament elevades.
- Considereu l'oscil·lador harmònic bidimensional (HO 2D), l'energia del qual és:  $E = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2) + \frac{k}{2}(x^2 + y^2)$ . D'acord amb el principi d'equipartició, l'energia mitjana d'aquest HO 2D hauria de ser  $2kT$  ( $1/2$  de  $kT$  per cada terme quadràtic). El mateix HO 2D expressat en coordenades polars presenta una energia  $E = \frac{1}{2m}(p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2}) + \frac{k}{2}r^2$ . Quina seria la vostra predicció per a l'energia mitjana d'aquest oscil·lador a la vista d'aquesta segona equació per a l'energia? Calculeu-la per integració en el plànol de coordenades polars  $(r, \theta)$ . Hi ha alguna cosa mal? Perquè no?
- Considereu dues corbes, una gaussiana i l'altra Lorentziana que ajusten una mateixa banda espectroscòpica. Per simplificar considereu que l'àrea de la banda és la unitat. Calculeu el producte  $\mathcal{P} = y_M \cdot \Delta\nu_{1/2}$ , on  $y_M$  és l'alçada màxima i  $\Delta\nu_{1/2}$  la meitat de l'amplada a mitjan alçada. (Cal donar un resultat numèric per a cadascun dels ajustos, el gaussià i el Lorentzià).
- (a) Calculeu els tres moments principals d'inèrcia de la molècula  $SF_6$ . Considereu  $r_{SF} = 2\text{Å}$ ,  $M_F = 19$  i  $M_S = 32$ . Expressau el resultat en el sistema internacional d'unitats (MKS).  
(b) Indiqueu quina seria la separació entre dues senyals intenses de l'espectre d'absorció en microones de l'esmentada molècula (sota la hipòtesi de rotor rígid).
- Els orbitals moleculars (MOs)  $\pi$  de la valència del radical ciclepropilè  $C_3H_3$  són:  $|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(X_1 + X_2 + X_3)$ ,  $|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(2X_1 - X_2 - X_3)$  i  $|3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(X_2 - X_3)$ , on  $X_i$  representa l'orbital  $p_z$  centrat en el carboni  $i$  (els carbonis estan situats en els vèrtexs del triangle equilàter que conforma la geometria molecular). L'orbital molecular  $|1\rangle$  és el més estable (no presenta nodes entre els nuclis). Els altres dos MOs estan degenerats. (a) Classifiqueu els MOs segons la seua simetria (considereu el grup  $D_3$ ). (b) Escriviu la configuració electrònica de l'estat fonamental així com els termes espectroscòpics que origina. (c) Escriviu totes les configuracions  $\pi$  excitades de valència, així com els termes espectroscòpics que originen. (d) Calculeu quines transicions estan permeses des del terme fonamental als termes que deriven de la primera configuració excitada.

# Examen de Química Física Avanzada 9 Setembre-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.

Cal fer-ne 3 dels 4 problemes proposats.

1. A un flascó hi ha escandi líquid en equilibri amb el seu vapor a 1690K ( $M_{Sc} = 45$ ). El flascó presenta un forat circular de 0.1763 cm de diàmetre. El sistema experimenta una pèrdua de 10.5 mg en 49.5 min. Calculeu la pressió (en atmosferes) del vapor de Sc a l'esmentada temperatura.
2. Demostra que si  $Z = \frac{f^N}{N!}$  ( $Z$  i  $f$  són les funcions de partició canònica i molecular, respectivament), aleshores (a) el sistema ve regit per l'aquació del gas ideal (b) l'energia interna  $U$  és únicament funció de la temperatura i (c) el potencial químic  $\mu$  ve donat per l'expressió  $\mu = \mu_0(T) + RT \ln P$ .
3. A l'espectre Raman de rotació del  $H_2$  gasos s'han mesurat, entre altres, les següents línies Stokes consecutives: 814, 1033, 1243  $cm^{-1}$ . Considereu que  $M_H = 1$ . (a) Assigneu les transicions (b) Determineu la distància internuclear d'equilibri, amb la màxima precisió possible.  
Nota: Recordeu que les línies Stokes corresponen a transicions en que creix el número quàntic.
4. El  $SO_2$  és una molècula amb simetria  $C_{2v}$ . El sue espectre IR és:

$\bar{\nu}$ ( $cm^{-1}$ )	518	845	1151	1362	1876	2296	2500
Intensitat relativa	0.445	$5 \cdot 10^{-4}$	0.565	1.0	$6 \cdot 10^{-3}$	$5.5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$

- (a) Calculeu la simetria dels modes normals de vibració (b) Assigneu l'espectre.  
Ajuda: El mode d'estirament d'enllaç simètric és el més energètic.