

NOTA : No se permite el uso de libros, formularios, solucionarios o cualquier otra documentación.

1. Por encima de 10000 K el nitrógeno molecular está prácticamente disociado en su totalidad y las dos únicas especies existentes son N y N⁺. Se quiere estudiar la reacción de ionización: N (g) ⇌ N⁺(g) + e⁻ (g) a 20000 K.

Calcular:

a) Las funciones de partición electrónicas a 20000 K de las especies N y N⁺.

Tanto el nitrógeno neutro como el catión poseen niveles electrónicos de baja energía:

| Niveles electrónicos del N | | | Niveles electrónicos del N ⁺ | | |
|-------------------------------|-----|-----------------------------|---|---|-----------------------------|
| Nivel | J | $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$ | Nivel | J | $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$ |
| ⁴ S _{3/2} | 3/2 | 0 | ³ P ₀ | 0 | 0 |
| ² D _{5/2} | 5/2 | 19223 | ³ P ₁ | 1 | 300 |
| ² D _{3/2} | 3/2 | 19231 | ³ P ₂ | 2 | 400 |
| | | | ¹ D ₂ | 2 | 71952 |

b) La función de partición del electrón a 20000 K. Supóngase válida la estadística de Maxwell-Boltzmann y considérese la contribución traslacional y la degeneración de espín

c) La constante de equilibrio del proceso de ionización a 20000 K, sabiendo que la energía de ionización del átomo de nitrógeno es de 1400 kJ/mol.

Datos:

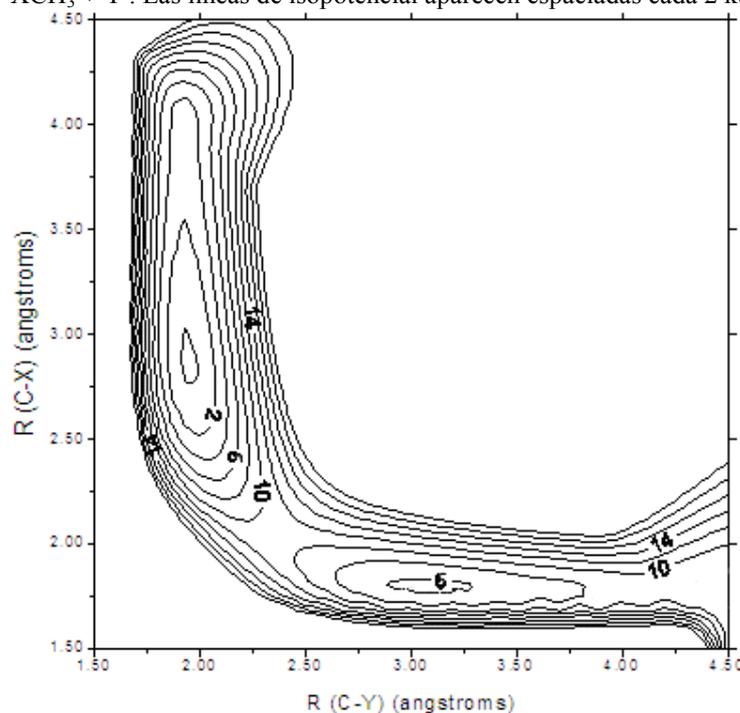
$$m(e^-) = 9.10953 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$$

$$m(N) = 2.32587 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}$$

2. Indique, justificando brevemente su respuesta, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.

- La energía de los diferentes microestados de un sistema macroscópico dependen de la temperatura del sistema.
- La función de partición vibracional obtenida con el oscilador armónico es más exacta a medida que disminuye la T.
- Para una molécula con sólo dos niveles electrónicos posibles (el fundamental no degenerado y el excitado triplemente degenerado) se obtiene un valor de la función de partición electrónica de 1 para T=0 y de 2 para T=infinito.
- Para un sistema formado por 10²⁰ partículas iguales e indistinguibles, con 10²⁰ estados moleculares accesibles para cada una de ellas se puede utilizar la expresión $Q = q^N / N!$

3. La siguiente superficie de energía potencial corresponde a la reacción colineal en fase gas: X⁻ + CH₃Y → XCH₃ + Y⁻. Las líneas de isopotencial aparecen espaciadas cada 2 kcal/mol.



- Dar la geometría aproximada (distancias C-X y C-Y) de los reactivos, productos y del punto de silla.
- Hacer una representación aproximada de la variación de la energía potencial a lo largo del camino de reacción. Dar un valor aproximado de la energía de activación y de la energía de reacción.

- c) Se quiere estimar la constante de velocidad de la reacción directa a distintas temperaturas utilizando la teoría del estado de transición (TET). ¿Qué conjunto de datos microscópicos referidos al punto de silla se necesitan para ello? ¿Y de los productos?
- d) El cálculo mediante la TET conduce a un valor de la constante de velocidad un 12 % mayor que la experimental. Suponiendo que la superficie de energía potencial utilizada es correcta, ¿cuál es el posible origen de la discrepancia entre teoría y experimento?

4.(GRUPO A) Se tienen N partículas de masa m de un gas monoatómico, supuesto ideal, ocupando un volumen V a una temperatura T. Haciendo uso de la mecánica estadística obtener las expresiones para:

- a) la energía libre de Helmholtz (A) de dicho gas
 b) el potencial químico (μ).

Formulario y datos

$$q_{\text{tras}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

$$q_{\text{rot}} (\text{diatómicas}) = \frac{kT}{\sigma hB}$$

$$q_{\text{vib}} (\text{diatómicas}) = \frac{1}{1 - \exp(-hv/kT)}$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

$$k = 1.038066 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

$$R = 8.31451 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$h = 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

$$c = 2.99792458 \cdot 10^{10} \text{ cms}^{-1}$$

$$K_p = \exp(-\Delta U_r(0)/RT) \prod_j \left(\frac{q_{j,m}^0}{N_A} \right)^{\nu_j}$$

$$A - A(0) = -kT \ln Q$$

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial n_j} \right)_{T, V, n_{i \neq j}}$$