

2.- Los átomos de sodio ( $M=22.99 \text{ g mol}^{-1}$ ), tienen términos electrónicos fundamentales doblete.

a. Calcular la función de partición molecular molar estándar para los átomos de sodio a  $T=1000\text{K}$ . ¿Cuánto valdría la función de partición molecular a  $T=0 \text{ K}$ ?

b. La molécula de  $\text{Na}_2$  tiene una energía de disociación  $D_0=70.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  una constante rotacional de  $0.1547 \text{ cm}^{-1}$  y una vibración con  $\nu = 159.2 \text{ cm}^{-1}$ . Calcula la constante de equilibrio a  $T=1000\text{K}$  para la reacción  $\text{Na}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{Na}(\text{g})$ .

$$q(V_m^0, T) = q_{\text{tras}}(V_m^0, T)q_{\text{rot}}(T)q_{\text{vib}}(T)q_{\text{ele}}(T)$$

Para átomos  $q(V_m^0, T) = q_{\text{tras}}(V_m^0, T)q_{\text{ele}}(T)$

$T=1000 \text{ K}$

$$q_{\text{tras},m}^0 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V_m^0 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{RT}{P^0} = 5.446 \cdot 10^{31} \text{ mol}^{-1}$$

$$q_{\text{ele}} \approx g_{\text{ele},0} = 2$$

$T=0 \text{ K}$

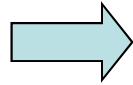
$$q_{\text{tras}} = 1$$

$$q_{\text{ele}} \approx g_{\text{ele},0} = 2$$



$$K_P = e^{-\frac{\Delta U_r(0)}{RT}} \prod_J \left( \frac{q_{J,m}^0}{N_A} \right)^{\nu_J}$$

$$K_P = \frac{\left( \frac{q_{\text{Na},m}^0}{N_A} \right)^2}{\left( \frac{q_{\text{Na}_2,m}^0}{N_A} \right)} e^{-\frac{\Delta U_r(0)}{RT}}$$



$$K_P = \frac{1}{N_A} \frac{(q_{\text{Na},\text{tras},m}^0 q_{\text{Na},\text{ele}})^2}{q_{\text{Na}_2,\text{tras},m}^0 q_{\text{Na}_2,\text{rot}} q_{\text{Na}_2,\text{vib}} q_{\text{Na}_2,\text{ele}}} e^{-\frac{D_0(\text{Na}_2)}{RT}}$$

$$q_{\text{Na}_2,\text{tras},m}^0 = \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V_m^0 = \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{P^0} = 1.540 \cdot 10^{32} \text{ mol}^{-1}$$

$$q_{\text{Na}_2,\text{rot}}(T) = \frac{kT}{2hcB} = 2246.4$$

$$q_{\text{Na}_2,\text{vib}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{hc\bar{\nu}_e}{kT}}} = 4.884$$

$$q_{\text{Na}_2,\text{ele}} \approx g_{\text{ele},0} = 1$$

$$e^{-\frac{D_0(\text{Na}_2)}{RT}} = e^{-\frac{70400}{8.3145 \cdot 1000}} = 2.103 \cdot 10^{-4}$$

$$K_P = 2.45$$

**3.a)** El potencial de interacción atractivo entre dos moléculas de agua en fase gaseosa a 400 K puede representarse mediante una función de la distancia. Determine esta función sabiendo que la molécula de agua tiene un momento dipolar de 1.85 D, una polarizabilidad de volumen de  $1.45 \text{ \AA}^3$  y una energía de ionización de 12.6 eV.

$$V_{\text{atra}} = V_{\text{d-d}} + V_{\text{d-di}} + V_{\text{di-di}} = -\frac{2}{3kT} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} - \frac{\mu_1^2 \alpha_2'}{4\pi\epsilon_0 r^6} - \frac{\mu_2^2 \alpha_1'}{4\pi\epsilon_0 r^6} - \frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1' \alpha_2'}{r^6} = -\frac{C}{r^6}$$

$$V_{\text{atra}} = V_{\text{d-d}} + V_{\text{d-di}} + V_{\text{di-di}} = -\frac{2}{3kT} \frac{\mu^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} - 2 \frac{\mu^2 \alpha'}{4\pi\epsilon_0 r^6} - \frac{3}{4} \frac{\alpha'^2}{r^6} = -\frac{C}{r^6}$$

$$C = \frac{2}{3kT} \frac{\mu^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} + 2 \frac{\mu^2 \alpha'}{4\pi\epsilon_0} + \frac{3}{4} \alpha'^2$$

$C = 1.83 \cdot 10^{-77} \text{ Jm}^6$
--

**b)** Sabiendo que la parte repulsiva del potencial viene dada por una función  $B r^{-12}$ , determine la posición del mínimo de energía entre dos moléculas de aguas ( $r_0$ ) si la energía de interacción a esa distancia es de  $-1.485$  Kcal/mol

$$V_{\text{int}} = V_{\text{LJ}} = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6}$$

$$V_{\text{LJ}} = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} = \epsilon \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

$$C = 2\epsilon r_0^6$$

$$r_0 = \left( \frac{C}{2\epsilon} \right)^{1/6}$$

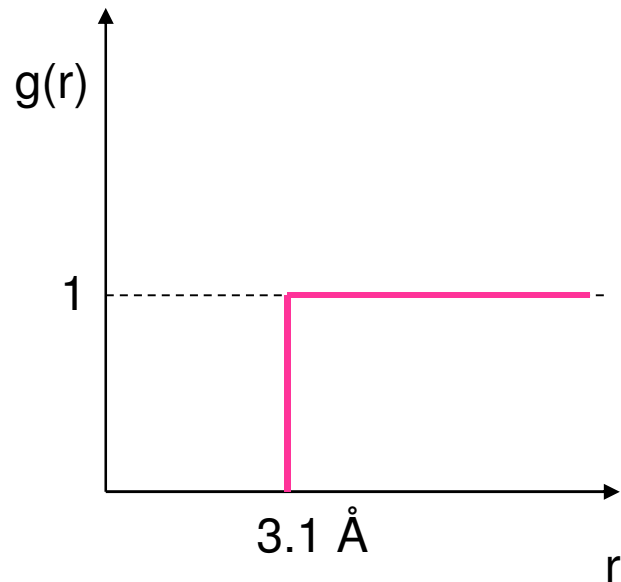
$$r_0 = 3.1 \text{ \AA}$$

c) Calcula la contribución del potencial atractivo a la energía interna molar del vapor de agua si la densidad de éste es de  $50 \text{ mol/m}^3$ . Suponer que la función de distribución radial puede aproximarse como:

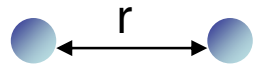
$$g(r)=0 \quad r < r_0$$

$$g(r)=1 \quad r \geq r_0$$

siendo  $r_0$  la posición del mínimo de energía entre dos moléculas de agua.

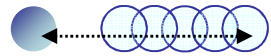


- Energía de interacción atractiva de UNA molécula con OTRA situada a r



$$V_{\text{atr}}(r) = -\frac{C}{r^6}$$

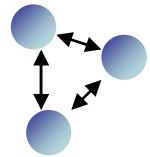
- Energía de interacción atractiva promedio de UNA molécula con OTRA (entre 0 y  $\infty$ )



$$\langle u_{\text{atr}} \rangle = \int_0^{\infty} V_{\text{atr}}(r) dp_r$$

$$\langle u_{\text{atr}} \rangle = \int_0^{\infty} V_{\text{atr}}(r) \frac{dN_r}{N} = \int_0^{\infty} V_{\text{atr}}(r) \frac{\rho(0,r)dV}{N} = \int_0^{\infty} V_{\text{atr}}(r) \frac{\rho g(r)4\pi r^2 dr}{N}$$

- Energía de interacción promedio en el líquido



¿Cuántos pares de moléculas hay?

$$N(N-1)/2 \sim N^2/2$$

$$U_{\text{atr}} = \frac{N^2}{2} \langle u_{\text{atr}} \rangle = \frac{N^2}{2} \int_0^{\infty} V_{\text{atr}}(r) \frac{\rho g(r)4\pi r^2 dr}{N} = 2\pi\rho N \int_0^{\infty} V_{\text{atr}}(r) g(r) r^2 dr =$$

$$U_{\text{atr}} = 2\pi\rho N \int_0^{\infty} \left( -\frac{C}{r^6} \right) g(r) r^2 dr = -2\pi\rho NC \int_0^{\infty} \frac{g(r)}{r^4} dr$$

$$U_{\text{atr}} = -2\pi\rho NC \int_0^{r_0} \frac{0}{r^4} dr - 2\pi\rho NC \int_{r_0}^{\infty} \frac{1}{r^4} dr$$

$$U_{\text{atr}} = 0 - 2\pi\rho NC \left[ -\frac{1}{3r^3} \right]_{r_0}^{\infty} = -\frac{2\pi\rho NC}{3r_0^3}$$

$$U_{\text{atr,m}} = -23.35 \text{ J mol}^{-1}$$

$$U_{\text{atr}} = 2\pi\rho N \int_0^{\infty} V_{\text{atr}}(r)g(r)r^2 dr$$

$$U_{\text{atr}} = 2\pi\rho N \int_0^{\infty} \left(-\frac{C}{r^6}\right)g(r)r^2 dr = -2\pi\rho NC \int_0^{\infty} \frac{g(r)}{r^4} dr$$

$$U_{\text{atr}} = -2\pi\rho NC \int_0^{r_0} \frac{g(r)}{r^4} dr - 2\pi\rho NC \int_{r_0}^{\infty} \frac{g(r)}{r^4} dr = -2\pi\rho NC \int_0^{r_0} \frac{0}{r^4} dr - 2\pi\rho NC \int_{r_0}^{\infty} \frac{1}{r^4} dr$$

$$U_{\text{atr}} = 0 - 2\pi\rho NC \left[ -\frac{1}{3r^3} \right]_{r_0}^{\infty} = -\frac{2\pi\rho NC}{3r_0^3}$$

$$U_{\text{atr,m}} = -\frac{2\pi\rho N_A C}{3r_0^3}$$

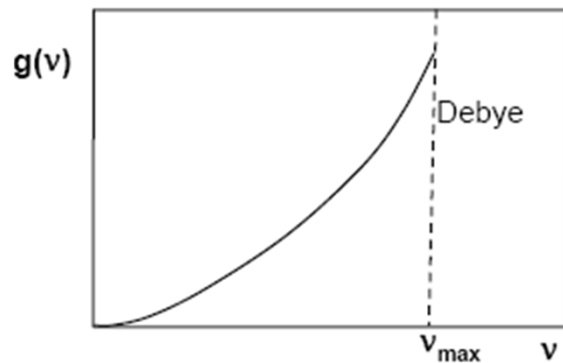
$$U_{\text{atr,m}} = -23.35 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

4. Las frecuencias de vibración de un sólido pueden tratarse como una variable continua, ya que las muestras macroscópicas presentan un número muy grande de modos de vibración. En su estudio de las capacidades caloríficas de los sólidos Debye propuso caracterizar la distribución de frecuencias mediante la función:

$$g(\nu) = \begin{cases} A\nu^2 & \nu \leq \nu_{\max} \\ 0 & \nu > \nu_{\max} \end{cases}$$

donde  $\nu_{\max}$  es la frecuencia máxima de vibración del sólido y es consecuencia de su naturaleza discreta.

a) Calcula A en función de la frecuencia máxima



$$\int_{\forall x} dp_x = \int_{\forall x} f(x) dx = 1$$

$$\int_{\forall x} f(x) dx = 1 = \int_0^{\nu_{\max}} A\nu^2 d\nu = A \int_0^{\nu_{\max}} \nu^2 d\nu = A \left[ \frac{\nu^3}{3} \right]_0^{\nu_{\max}}$$

$$1 = A \frac{\nu_{\max}^3}{3} \Rightarrow A = \frac{3}{\nu_{\max}^3}$$

b) Determina la frecuencia media de vibración en función de la frecuencia máxima

$$\langle x \rangle = \int_{\nabla x} x dp_x = \int_{\nabla x} x f(x) dx$$

$$\langle v \rangle = \int_0^{v_{\max}} v A v^2 dv = A \int_0^{v_{\max}} v^3 dv = A \left[ \frac{v^4}{4} \right]_0^{v_{\max}}$$

$$\langle v \rangle = \frac{3}{v_{\max}^3} \frac{v_{\max}^4}{4} = \frac{3}{4} v_{\max}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = 2 \int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx$$

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2a^{\frac{1}{2}}}$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{(2n)! \pi^{\frac{1}{2}}}{2^{2n+1} n! a^{n+\frac{1}{2}}}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = 0$$

$$\int_0^{\infty} x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

$a > 0$   
 $n = 1, 2, \dots$