2. a) La fracción de moléculas de masa molar M que a la temperatura T tienen sus componentes de la velocidad entre los valores +250 m/s y +650 m/s viene dada por:

(a) $$\int_{250}^{650}\sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}e^{-\frac{Mv_x^2}{2RT}}dv_x+\int_{250}^{650}\sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}e^{-\frac{Mv_y^2}{2RT}}dv_y+\int_{250}^{650}\sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}e^{-\frac{Mv_z^2}{2RT}}dv_z$$

(b) $$\int_{250}^{650}\sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}e^{-\frac{Mv_x^2}{2RT}}dv_x\int_{250}^{650}\sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}e^{-\frac{Mv_y^2}{2RT}}dv_y\int_{250}^{650}\sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}e^{-\frac{Mv_z^2}{2RT}}dv_z$$

(c) $$4\pi\int_{250}^{650}\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}}v^2e^{-\frac{Mv^2}{2RT}}dv$$

b) Obtén una expresión para el cálculo de $\left\langle\frac{1}{v}\right\rangle$

$$\left\langle\frac{1}{v}\right\rangle=\int_0^\infty\frac{1}{v}dp(v)=\int_0^\infty\frac{1}{v}G(v)dv$$

$$\left\langle\frac{1}{v}\right\rangle=\int_0^\infty\frac{1}{v}\cdot 4\pi v^2\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)dv=4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)dv$$

$$\left\langle\frac{1}{v}\right\rangle=4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\frac{1}{2\left(\frac{m}{2kT}\right)}=\left(\frac{2m}{\pi RT}\right)^{1/2}$$

3. En un recipiente de 1 L lleno de Argón (masa molecular 40 g·mol^{-1}) a 302 K y una presión inicial de 0.01 atm, se practica un orificio de área igual a 100 μm^2. Sabiendo que en el exterior se mantiene el vacío:
a) Deduce la expresión para la presión del recipiente en función del tiempo y represéntala.
b) ¿Qué tiempo debe transcurrir para que la presión decaiga a un 99% del valor inicial?

Variación en el número de moléculas en un dt

$$\frac{dN}{dt} = -Z_P \cdot A_{or} = -\frac{P}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} A_{or}$$

En esta ecuación hay 3 variables que cambian: t, N y P pero podemos establecer una relación entre 2 de ellas

$$\frac{dN}{dt} = \frac{V}{kT}\frac{dP}{dt}$$

Con lo que la ec. anterior quedaría:

$$\frac{V}{kT}\frac{dP}{dt} = -\frac{P}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} A_{or}$$

Reordenando:

$$\frac{dP}{P} = -\frac{kT}{V(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} A_{or} dt = -\frac{A_{or}}{V}\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} dt$$

$$\frac{dP}{P} = -\frac{A_{or}}{V}\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} dt$$

Integrando:

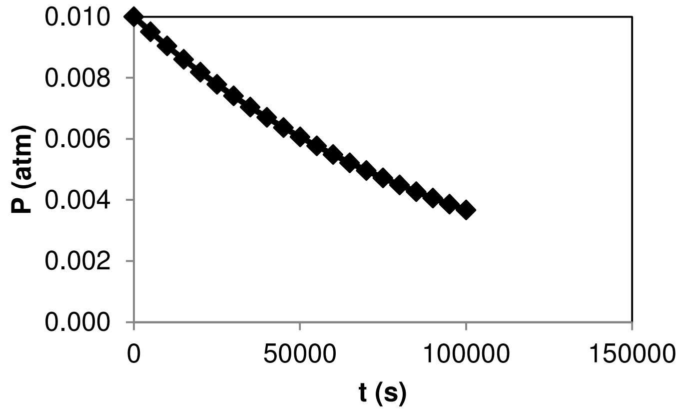
$$\int_{P_0}^{P}\frac{dP}{P} = -\frac{A_{or}}{V}\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}\int_0^t dt$$

$$\ln\frac{P}{P_0} = -\frac{A_{or}}{V}\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}\cdot t$$

$$P = P_0\cdot e^{-\frac{A_{or}}{V}\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}\cdot t}$$

Y sustituyendo los datos del problema

$$P(atm) = 0.01\cdot e^{-10^{-5}\cdot t(s)}$$



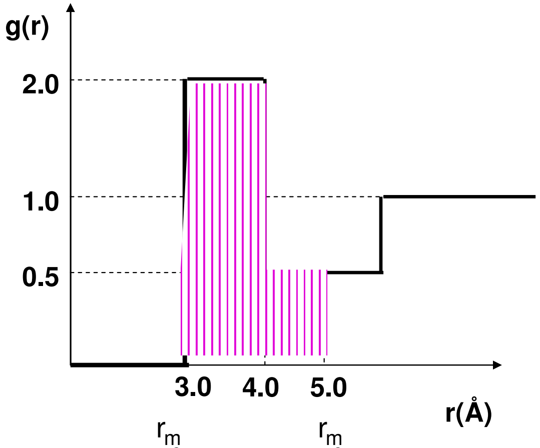
b) ¿Qué tiempo debe transcurrir para que la presión decaiga a un 99% del valor inicial?

$$\ln\frac{P}{P_0} = -\frac{A_{or}}{V}\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}\cdot t$$

$$\ln 0.99 = -10^{-5}\cdot t$$

$$t = -10^{5}\cdot \ln(0.99) = 1005\ \mathrm{s}$$

4. Cuando una sustancia se encuentra en estado líquido, la función de distribución radial se puede representar aproximadamente mediante la siguiente función:



Determinar el número de coordinación, sabiendo que la densidad macroscópica es de 2 moléculas por cada 100 Å^3 y tomando como coordenada del primer mínimo de la función de distribución radial r=5 Å.

$$N_C = \int_0^{r_m} dN_r = \int_0^{r_m} \rho\ (0,r)dV$$

$$\boxed{N_C = \int_0^{r_m} \rho g\ (r) 4\pi r^2 dr = 4\pi\rho \int_0^{r_m} g\ (r) r^2 dr}$$

$$N_C = 4\pi\rho\left[\int_0^3 g\ (r) r^2 dr + \int_3^4 g\ (r) r^2 dr + \int_4^5 g\ (r) r^2 dr\right] =$$

$$N_C = 4\pi\rho\left[0 + 2.0\left(\frac{r^3}{3}\right)_3^4 + 0.5\left(\frac{r^3}{3}\right)_4^5\right] =$$

$$N_C = 4\pi\frac{2}{100}\left[0 + 24.67 + 10.17\right] = 8.75\text{moléculas}$$

5. Suponiendo que una muestra de monóxido de carbono está en equilibrio térmico a T=298K y sabiendo que la constante rotacional vale 1.931 cm^{-1}, calcula:

a) La proporción de moléculas en el nivel rotacional J=5

b) El estado y el nivel rotacional más probable.

Dato: la energía de un nivel rotacional de un rotor rígido viene dada por

Probabilidad de ocupación de un nivel n: $$p_n = \frac{g_n \cdot e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{q}$$

En este caso la función de partición es la rotacional. Usando la aproximación de alta temperatura queda:

$$q = \frac{kT}{\sigma hB} = \frac{kT}{\sigma hc\bar{B}}$$

Sustituyendo datos a T=298 K queda: $q = 107.26$

Para el nivel J=5 tendremos: $g = 2J + 1 = 11$

$$\varepsilon = hBJ(J+1) = hc\bar{B}J(J+1) = 1.151 \cdot 10^{-21} \text{ Joules}$$

Sustituyendo en la primera ecuación:

$$p_n = \frac{g_n \cdot e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{q} = \frac{11 \cdot e^{-\frac{1.151 \cdot 10^{-21}}{4.114 \cdot 10^{-21}}}}{107.26} = 0.0775 = 7.75\%$$

5. Suponiendo que una muestra de monóxido de carbono está en equilibrio térmico a T=298K y sabiendo que la constante rotacional vale 1.931 cm^{-1}, calcula:

a) La proporción de moléculas en el nivel rotacional J=5

b) El estado y el nivel rotacional más probable.

Dato: la energía de un nivel rotacional de un rotor rígido viene dada por

Probabilidad de ocupación de un nivel J: $$p_J = \frac{g_J \cdot e^{-\frac{\varepsilon_J}{kT}}}{q} = \frac{(2J+1)\cdot e^{-\frac{hc\bar{B}J(J+1)}{kT}}}{q}$$

Probabilidad de ocupación de un estado: $$p_m = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}}}{q}$$

El estado más probable será siempre el de menor energía (J=0, M_J=0)

El nivel más probable hay que calcularlo como dp/dJ=0 (máxima probabilidad)

$$\frac{dp_J}{dJ} = \frac{d}{dJ}\left[\frac{(2J+1)\cdot e^{-\frac{hc\bar{B}J(J+1)}{kT}}}{q}\right] = 0$$

$$\frac{dp_J}{dJ} = 2\cdot e^{-\frac{hc\bar{B}J(J+1)}{kT}} - (2J+1)\cdot(2J+1)\frac{hc\bar{B}}{kT}\cdot e^{-\frac{hc\bar{B}J(J+1)}{kT}} = 0$$

5. Suponiendo que una muestra de monóxido de carbono está en equilibrio térmico a T=298K y sabiendo que la constante rotacional vale 1.931 cm^{-1}, calcula:

a) La proporción de moléculas en el nivel rotacional J=5

b) El estado y el nivel rotacional más probable.

Dato: la energía de un nivel rotacional de un rotor rígido viene dada por

$$\frac{dp_J}{dJ} = 2 \cdot e^{-\frac{hc\bar{B}J(J+1)}{kT}} - (2J+1) \cdot (2J+1) \frac{hc\bar{B}}{kT} \cdot e^{-\frac{hc\bar{B}J(J+1)}{kT}} = 0$$

$$e^{-\frac{hc\bar{B}J(J+1)}{kT}} \left[2 - (2J+1)^2 \frac{hc\bar{B}}{kT} \right] = 0$$

Para que se anule a J diferente de infinito, ha de ser nulo el corchete:

$$\left[2 - (2J+1)^2 \frac{hc\bar{B}}{kT} \right] = 0$$

Y despejando J:

$$J_{max} = \left(\frac{kT}{2hc\bar{B}} \right)^{1/2} - \frac{1}{2}$$

En nuestro caso, tomando el entero más próximo:

$$J_{max} = 6.8 \approx 7$$