

ejercicios

TE11.- ¿Cuál es la energía vibracional molar de la molécula de iodo a las dos temperaturas anteriores?. Haz servir las energías vibracionales experimentales.

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \frac{q^N}{N!}}{\partial T} \right)_{N,V} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v = NkT^2 \frac{d \ln q_{vib}}{dT}$$
$$q_{vib}(T) = \sum_{v=0}^5 e^{-\frac{\varepsilon_{vib,v}}{kT}} = \sum_{v=0}^5 e^{-\frac{hc\bar{\nu}_v}{kT}}$$
$$U = \frac{NkT^2}{q_{vib}} \frac{dq_{vib}}{dT} = \frac{NkT^2}{q_{vib}} \frac{d}{dT} \left(\sum_{v=0}^5 e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}} \right) = \frac{NkT^2}{q_{vib}} \sum_{v=0}^5 \frac{de^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}}}{dT} = \frac{NkT^2}{q_{vib}} \sum_{v=0}^5 \frac{\varepsilon_v}{kT^2} e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}} =$$
$$= \frac{N}{q_{vib}} \sum_{v=0}^5 \varepsilon_v e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}} = \frac{N}{q_{vib}} \sum_{v=0}^5 hc\bar{\nu}_v e^{-\frac{hc\bar{\nu}_v}{kT}}$$

ejercicios

TE11.- ¿Cuál es la energía vibracional molar de la molécula de iodo a las dos temperaturas anteriores?. Haz servir las energías vibracionales experimentales.

v	$\bar{\nu}_v$ (cm ⁻¹)	$hc\bar{\nu}_v$ (J)	T = 100K	T = 298K
			$e^{-\frac{hcv_v}{kT}}$	$e^{-\frac{hcv_v}{kT}}$
0	0	0	1	1
1	213.30	$4.237 \cdot 10^{-21}$	0.04647	0.3571
2	425.39	$8.450 \cdot 10^{-21}$	0.00219	0.1282
3	636.27	$1.264 \cdot 10^{-20}$	0.00011	0.0463
4	845.39	$1.679 \cdot 10^{-20}$	0.000005	0.0169
5	1054.38	$2.094 \cdot 10^{-20}$	0.0000003	0.0062

$$U_{vib} = \frac{N}{q_{vib}} \sum_{v=0}^5 hc\bar{\nu}_v e^{-\frac{hcv_v}{kT}} \left\{ \begin{array}{l} U_{vib}(100K) = 124.39 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.0297 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \\ U_{vib}(298K) = 1351.11 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.32297 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \end{array} \right.$$

$N = N_A$

ejercicios

TE12.- Calcula el valor de la entropía que proporciona la ecuación de Sekur-Tetrode para la entropía de un mol de átomos de neón a 200 K y 1 atmósfera de presión.

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln Q = kT \left(\frac{\partial \ln \frac{q^N}{N!}}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln \frac{q^N}{N!} =$$

$$= NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + Nk \ln q - Nk(\ln N - 1) =$$

$$S_{tras} = NkT \left(\frac{\partial \ln q_{tras}}{\partial T} \right)_V + Nk \ln q_{tras} - Nk(\ln N - 1) =$$

$$q_{tras} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \quad \hookrightarrow \quad S_{tras} = \frac{3}{2} Nk + Nk \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} + Nk$$

ejercicios

TE12.- Calcula el valor de la entropía, a que proporciona la ecuación de Sekur-Tetrode para la entropía de un mol de átomos de neón a 200 K y 1 atmósfera de presión.

$$S_{tras} = \frac{3}{2} Nk + Nk \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} + Nk$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{V}{N} = \frac{kT}{P} \\ Nk = nR \end{array} \right\} S_{tras} = \frac{5}{2} nR + nR \ln \left[\left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{(kT)^{5/2}}{P} \right] + Nk$$

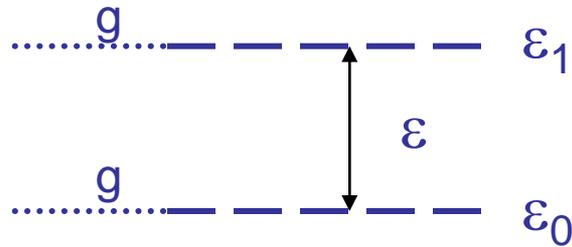
$$\left. \begin{array}{l} n = 1 \\ m = \frac{20.18 \cdot 10^{-3}}{N_A} \text{ Kg} \\ T = 200 \text{ K} \\ P = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} \end{array} \right\} S = 20.79 + 117.13 = 137.92 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ejercicios

- TE13.-** Se considera un sistema compuesto por un gran número de moléculas, N , cada una de las cuales tiene dos niveles de energía ε_0 y ε_1 con la misma degeneración, g , ($\varepsilon_0 < \varepsilon_1$), $\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$. Este sistema obedece la estadística de Maxwell-Boltzmann y está en equilibrio con un termostato a la temperatura T .
- 1) Calcula la función de partición molecular;
 - 2) Escribe las expresiones de los números de partículas, n_0 y n_1 , que tienen las energías ε_0 y ε_1 , respectivamente. Calcula la probabilidad de encontrar una molécula en los niveles ε_0 y ε_1 , respectivamente;
 - 3) Calcula $n_0 - n_1$. ¿Cuáles son los límites de n_0 , n_1 , y $n_0 - n_1$ en los dos casos siguientes: a) T bajas ($\varepsilon \gg kT$); b) T altas ($\varepsilon \ll kT$). Explica los resultados anteriores con argumentos físicos simples;
 - 4) Obtén una expresión para la energía interna U del sistema considerado;
 - 5) Suponiendo que ε_0 y ε_1 son independientes de la temperatura a volumen constante, calcula la capacidad calorífica molar, C_v , del sistema. Analiza los límites asintóticos de C_v/R para T altas y bajas.

ejercicios

TE13.- Se considera un sistema compuesto por un gran número de moléculas, N , cada una de las cuales tiene dos niveles de energía ε_0 y ε_1 con la misma degeneración, g , ($\varepsilon_0 < \varepsilon_1$), $\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$. Este sistema obedece la estadística de Maxwell-Boltzmann y está en equilibrio con un termostato a la temperatura T . **1)**
Calcula la función de partición molecular;



$$q = \sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} = \sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = g \left(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \right)$$

ejercicios

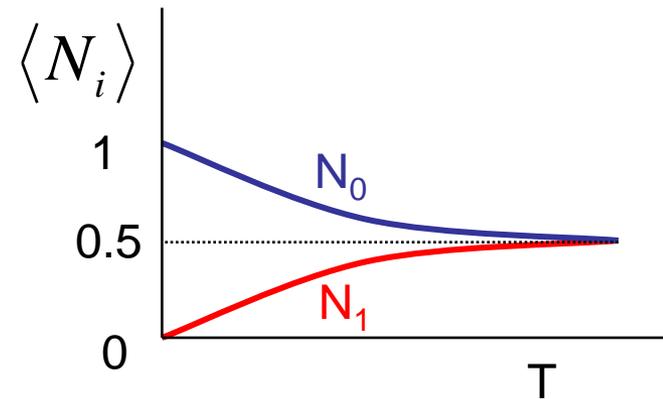
TE13.- Se considera un sistema compuesto por un gran número de moléculas, N , cada una de las cuales tiene dos niveles de energía ε_0 y ε_1 con la misma degeneración, g , ($\varepsilon_0 < \varepsilon_1$), $\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$. Este sistema obedece la estadística de Maxwell-Boltzmann y está en equilibrio con un termostato a la temperatura T .

2) Escribe las expresiones de los números de partículas, n_0 y n_1 , que tienen las energías ε_0 y ε_1 , respectivamente. Calcula la probabilidad de encontrar una molécula en los niveles ε_0 y ε_1 , respectivamente;

$$\frac{\langle N_i \rangle}{N} = \frac{g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{q} \quad \Rightarrow \quad \langle N_i \rangle = N \frac{g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{q}$$

$$\langle N_0 \rangle =$$

$$\langle N_1 \rangle =$$



ejercicios

TE13.- Se considera un sistema compuesto por un gran número de moléculas, N , cada una de las cuales tiene dos niveles de energía ε_0 y ε_1 con la misma degeneración, g , ($\varepsilon_0 < \varepsilon_1$), $\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$. Este sistema obedece la estadística de Maxwell-Boltzmann y está en equilibrio con un termostato a la temperatura T .

3) Calcula $n_0 - n_1$. ¿Cuáles son los límites de n_0 , n_1 , y $n_0 - n_1$ en los dos casos siguientes: a) T bajas ($\varepsilon \gg kT$); b) T altas ($\varepsilon \ll kT$). Explica los resultados anteriores con argumentos físicos simples;

$$\langle N_0 \rangle - \langle N_1 \rangle =$$

$$\text{a) } \varepsilon \gg kT \quad \Rightarrow \quad e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \ll 1 \quad \langle N_0 \rangle - \langle N_1 \rangle = N$$

$$\text{b) } \varepsilon \ll kT \quad \Rightarrow \quad e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \approx 1 \quad \langle N_0 \rangle - \langle N_1 \rangle = 0$$

ejercicios

TE13.- Se considera un sistema compuesto por un gran número de moléculas, N , cada una de las cuales tiene dos niveles de energía ε_0 y ε_1 con la misma degeneración, g , ($\varepsilon_0 < \varepsilon_1$), $\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$. Este sistema obedece la estadística de Maxwell-Boltzmann y está en equilibrio con un termostato a la temperatura T .

4) Obtén una expresión para la energía interna U del sistema considerado;

$$\begin{aligned}
 U &= kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \frac{q^N}{N!}}{\partial T} \right)_{N,V} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V = NkT^2 \frac{d \ln q}{dT} = \\
 &= \frac{NkT^2}{q} \frac{dq}{dT} = \frac{NkT^2}{g \left(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \right)} \frac{d \left[g \left(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \right) \right]}{dT} = \frac{NkT^2}{g \left(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \right)} g \frac{\varepsilon}{kT^2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = \\
 &= \frac{N\varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}} = \frac{N\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 1}
 \end{aligned}$$

ejercicios

TE13.- Se considera un sistema compuesto por un gran número de moléculas, N , cada una de las cuales tiene dos niveles de energía ε_0 y ε_1 con la misma degeneración, g , ($\varepsilon_0 < \varepsilon_1$), $\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$. Este sistema obedece la estadística de Maxwell-Boltzmann y está en equilibrio con un termostato a la temperatura T .

5) Suponiendo que ε_0 y ε_1 son independientes de la temperatura a volumen constante, calcula la capacidad calorífica molar, C_V , del sistema. Analiza los límites asintóticos de C_V/R para T altas y bajas.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{d}{dT} \frac{N\varepsilon}{1 + e^{\frac{\varepsilon}{kT}}} = \frac{N \frac{\varepsilon^2}{kT^2} e^{\frac{\varepsilon}{kT}}}{\left(1 + e^{\frac{\varepsilon}{kT}} \right)^2} = Nk \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\varepsilon}{kT}}}{\left(1 + e^{\frac{\varepsilon}{kT}} \right)^2}$$

$$C_{V,m} = R \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\varepsilon}{kT}}}{\left(1 + e^{\frac{\varepsilon}{kT}} \right)^2} = Rx^2 \frac{e^x}{(1 + e^x)^2}$$

$N = N_A$
 $x = \frac{\varepsilon}{kT}$

ejercicios

TE13.- Se considera un sistema compuesto por un gran número de moléculas, N , cada una de las cuales tiene dos niveles de energía ε_0 y ε_1 con la misma degeneración, g , ($\varepsilon_0 < \varepsilon_1$), $\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$. Este sistema obedece la estadística de Maxwell-Boltzmann y está en equilibrio con un termostato a la temperatura T .

5) Suponiendo que ε_0 y ε_1 son independientes de la temperatura a volumen constante, calcula la capacidad calorífica molar, C_v , del sistema. Analiza los límites asintóticos de C_v/R para T altas y bajas.

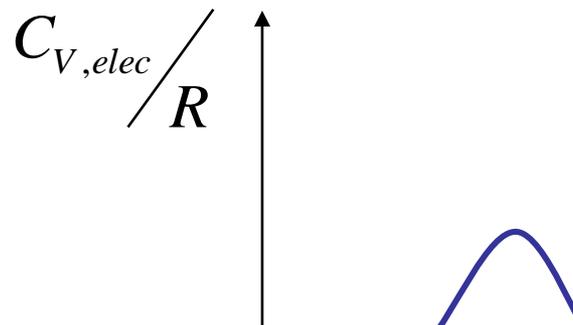
a) $T \downarrow \quad \Rightarrow \quad x \rightarrow \infty$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_{V,m} = \frac{Rx^2 e^x}{(1 + e^x)^2} = \frac{\infty}{\infty} \quad \text{L'Hopital}$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{C_{V,m}}{R} = \frac{2xe^x + x^2 e^x}{2(1 + e^x)e^x} = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{2x + x^2}{2(1 + e^x)} = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{2 + 2x}{2e^x} = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{1}{e^x} = 0$$

a) $T \uparrow \quad \Rightarrow \quad x \rightarrow 0$

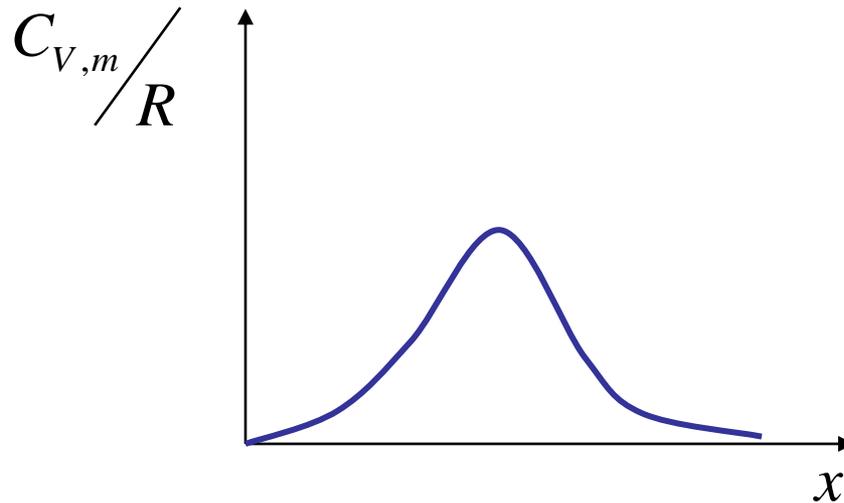
$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{C_{V,m}}{R} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{x^2 e^x}{(1 + e^x)^2} = 0$$



ejercicios

TE13.- Se considera un sistema compuesto por un gran número de moléculas, N , cada una de las cuales tiene dos niveles de energía e_0 y e_1 con la misma degeneración, g , ($\varepsilon_0 < \varepsilon_1$), $\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$. Este sistema obedece la estadística de Maxwell-Boltzmann y está en equilibrio con un termostato a la temperatura T .

5) Suponiendo que ε_0 y ε_1 son independientes de la temperatura a volumen constante, calcula la capacidad calorífica molar, C_v , del sistema. Analiza los límites asintóticos de C_v/R para T altas y bajas.



ejercicios

TE14.- El número de simetría σ puede ser calculado simplemente contando el número de orientaciones indistinguibles de la molécula que se pueden obtener por medio de operaciones de simetría rotacional. ¿Cuál es el valor de σ para el: a) N_2 , b) NO, c) metano, d) benceno, e) cloroformo?.

El *Número de Simetría* es el número de operaciones propias del *subgrupo rotacional* (identidad + giros sobre ejes de simetría)

$$\text{a) } N_2 \quad \{E, C_2\} \quad \Rightarrow \quad \sigma = 2$$

$$\text{b) } NO \quad \{E\} \quad \Rightarrow \quad \sigma = 1$$

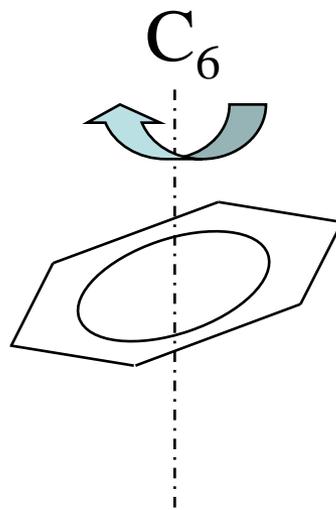
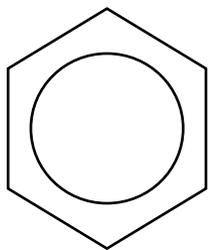
$$\text{c) } CH_4 \quad \{E, 8C_3, 3C_2\} \quad \Rightarrow \quad \sigma = 12$$

$$\text{d) } C_6H_6 \quad \{E, 5C_6, 6C_2\} \quad \Rightarrow \quad \sigma = 12$$

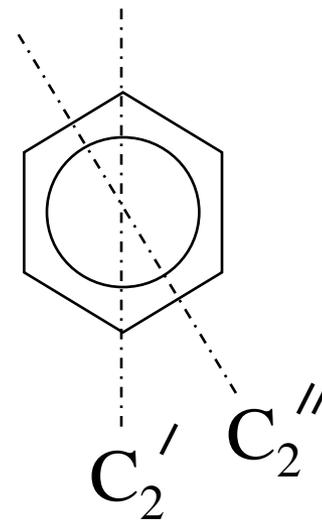
ejercicios

TE14.- El número de simetría σ puede ser calculado simplemente contando el número de orientaciones indistinguibles de la molécula que se pueden obtener por medio de operaciones de simetría rotacional. ¿Cuál es el valor de σ para el: a) N_2 , b) NO, e) metano, d) benceno, e) cloroformo?.

El *Número de Simetría* es el número de operaciones propias del *subgrupo rotacional* (identidad + giros sobre ejes de simetría)



$C_6^1, C_6^2, C_6^3, C_6^4, C_6^5$



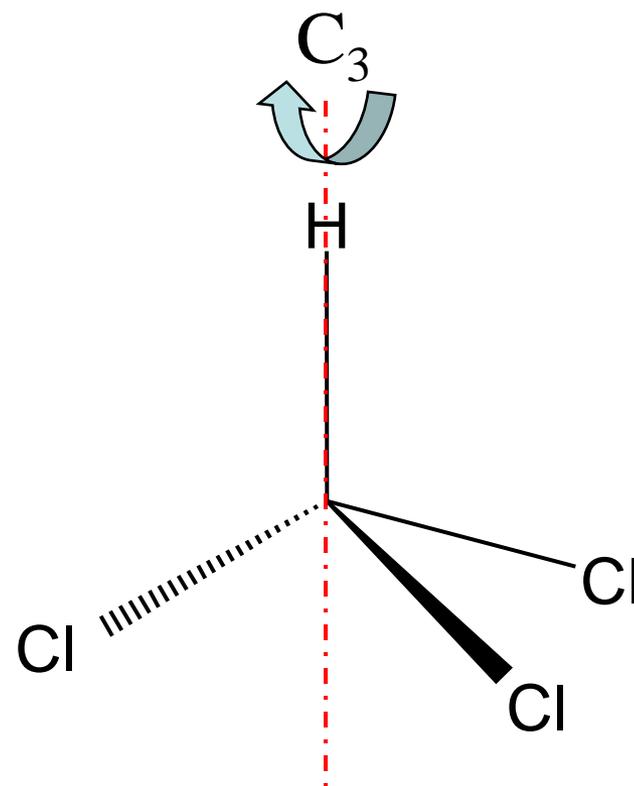
6 ejes C_2

ejercicios

TE14.- El número de simetría σ puede ser calculado simplemente contando el número de orientaciones indistinguibles de la molécula que se pueden obtener por medio de operaciones de simetría rotacional. ¿Cuál es el valor de σ para el: a) N_2 , b) NO, c) metano, d) benceno, e) cloroformo?.

El *Número de Simetría* es el número de operaciones propias del *subgrupo rotacional* (identidad + giros sobre ejes de simetría)

- a) N_2 $\{E, C_2\}$ \Rightarrow $\sigma = 2$
- b) NO $\{E\}$ \Rightarrow $\sigma = 1$
- c) CH_4 $\{E, 8C_3, 3C_2\}$ \Rightarrow $\sigma = 12$
- d) C_6H_6 $\{E, 5C_6, 6C_2\}$ \Rightarrow $\sigma = 12$
- e) $CHCl_3$ $\{E, 2C_3\}$ \Rightarrow $\sigma = 3$



ejercicios

TE15.- La molécula de metano es un rotor esférico cuyo momento de inercia es $I_a = 5,302 \cdot 10^{-47} \text{ Kg m}^2$. Calcula la función de partición rotacional a 298 K y 500 K, utilizando en ambos casos la aproximación de alta temperatura. Compárala con la función de partición rotacional calculada por suma directa de los niveles de energía rotacional.

rotor esférico $\Rightarrow I_a = I_b = I_c \Rightarrow \theta_a = \theta_b = \theta_c \quad \theta_i = \frac{h^2}{8\pi^2 k I_i}$

$$q_{rot}(T) = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \frac{T^{3/2}}{\sqrt{\theta_a \theta_b \theta_c}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{T}{\theta} \right)^{3/2}$$

$$\sigma = 12$$

$$I = 5.302 \cdot 10^{-47} \text{ Kg m}^2$$

$$\theta = \frac{(6.62618 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})^2}{8\pi^2 \cdot 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 5.302 \cdot 10^{-47} \text{ Kg}\cdot\text{m}^2} = 7.5964 \text{ K}$$

$$q_{rot}(298 \text{ K}) = 36.29$$

$$q_{rot}(500 \text{ K}) = 78.87$$

ejercicios

TE15.- La molécula de metano es un rotor esférico cuyo momento de inercia es $I = 5,302 \cdot 10^{-47} \text{ Kg m}^2$. Calcula la función de partición rotacional a 298 K y 500 K, utilizando en ambos casos la aproximación de alta temperatura. Compárala con la función de partición rotacional calculada por suma directa de los niveles de energía rotacional.

suma directa: $\varepsilon_J = hBJ(J+1) \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I}$

$$q_{rot}(T) = \frac{1}{\sigma} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)^2 e^{-\frac{hB}{kT} J(J+1)} =$$

$$= \frac{1}{\sigma} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)^2 e^{-\frac{\theta_{rot}}{T} J(J+1)}$$

$$\theta_{rot} = hB/k = h^2/8\pi^2 kI$$

$$q_{rot}(298 \text{ K}) = 36.52 \quad \varepsilon(T \uparrow \uparrow) = 0.63\%$$

$$q_{rot}(500 \text{ K}) = 79.17 \quad \varepsilon(T \uparrow \uparrow) = 0.38\%$$

$$(2J+1)^2 e^{-\frac{\theta_{rot}}{T} J(J+1)}$$

J

T = 100K

T = 500K

0

1

1

1

8.55

8.73

6

57.93

89.28

8

46.11

96.79

10

26.71

82.92

15

2.12

25.07

20

0.04

2.85

25

$1.65 \cdot 10^{-4}$

0.13

ejercicios

TE16.- Calcula la entropía molar rotacional del benceno a 362 K.

Datos: $I_a = 2,93 \cdot 10^{-38} \text{ g cm}^2$; $I_b = I_c = 1,46 \cdot 10^{-38} \text{ g cm}^2$

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln Q = kT \left(\frac{\partial \ln \frac{q^N}{N!}}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln \frac{q^N}{N!} =$$

$$= NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + Nk \ln q - Nk(\ln N - 1) = NkT \frac{d \ln q_{tras}}{dT} + Nk \ln q_{rot}$$

$$q_{rot} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \frac{T^{3/2}}{\sqrt{\theta_A \theta_B \theta_C}} \quad \theta_i = \frac{h^2}{8\pi^2 k I_i}$$

Benceno:

$$\left. \begin{array}{l} \sigma = 12 \\ \theta_A = 0.1375 \text{ K} \\ \theta_B = \theta_C = 0.2759 \text{ K} \end{array} \right\} \begin{array}{l} q_{rot} = 1.4437 \cdot T^{3/2} \\ q_{rot}(362 \text{ K}) = 9943.82 \end{array}$$

ejercicios

TE16.- Calcula la entropía molar rotacional del benceno a 362 K.

Datos: $I_a = 2,93 \cdot 10^{-38} \text{ g cm}^2$; $I_b = I_c = 1,46 \cdot 10^{-38} \text{ g cm}^2$

$$S_{rot} = NkT \frac{d \ln 1.4437T^{3/2}}{dT} + Nk \ln 1.4437T^{3/2} = \frac{3}{2} Nk + Nk \ln 1.4437T^{3/2} =$$

$$S_{rot,mol} = \frac{3}{2} R + R \ln 1.4437T^{3/2}$$

$$S_{rot,mol}(362K) = 89.00 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ejercicios

TE17.- El oscilador armónico ejerce un papel importante en termodinámica estadística, ya que se pueden obtener expresiones analíticas para la función de partición y, por tanto, para las propiedades termodinámicas. Además, las vibraciones moleculares se representan normalmente bien con el modelo de oscilador armónico y, por tanto, la contribución vibracional a las diversas propiedades termodinámicas se puede calcular fácilmente. Deduce las expresiones para la energía interna, entropía y capacidad calorífica $C_{v,m}$ de un oscilador armónico y dibuja los resultados en función de $x = h\nu/kT$

$$U_{vib} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \frac{q^N}{N!}}{\partial T} \right)_{N,V} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v = NkT^2 \frac{d \ln q_{vib}}{dT}$$

$$q_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}$$

$$U_{vib} = NkT^2 \frac{d \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \right)}{dT} = NkT^2 \frac{\frac{h\nu}{kT^2} e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} =$$

ejercicios

TE17.- El oscilador armónico ejerce un papel importante en termodinámica estadística, ya que se pueden obtener expresiones analíticas para la función de partición y, por tanto, para las propiedades termodinámicas. Además, las vibraciones moleculares se representan normalmente bien con el modelo de oscilador armónico y, por tanto, la contribución vibracional a las diversas propiedades termodinámicas se puede calcular fácilmente. Deduce las expresiones para la energía interna, entropía y capacidad calorífica $C_{v,m}$ de un oscilador armónico y dibuja los resultados en función de $x = h\nu/kT$

$$U_{vib} = NkT^2 \frac{\frac{h\nu}{kT^2} e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} = Nk \frac{h\nu}{k} \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} = \frac{Nk \frac{h\nu}{k}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{Nh\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

ejercicios

TE17.- entropía

$$S_{vib} = NkT \frac{d \ln q_{vib}}{dT} + Nk \ln q_{vib} = NkT \frac{d \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}} \right)}{dT} + Nk \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}} \right) =$$

$$= NkT \frac{\frac{\theta_v}{T^2} e^{-\frac{\theta_v}{T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}} + Nk \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}} \right)$$

$$S_{vib,mol} = N_A \left\{ \frac{h\nu}{T} \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} - k \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) \right\}$$

ejercicios

TE17.- capacidad calorífica $C_{v,m}$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{d}{dT} \frac{N h \nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} + 1} = \frac{N h \nu \frac{h\nu}{kT} e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} + 1 \right)^2} = N k \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} + 1 \right)^2} =$$

$$C_{V \text{ vib, mol}} = R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} + 1 \right)^2}$$

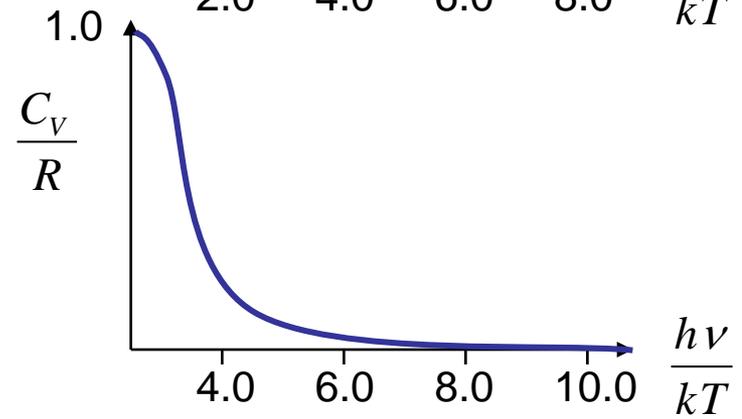
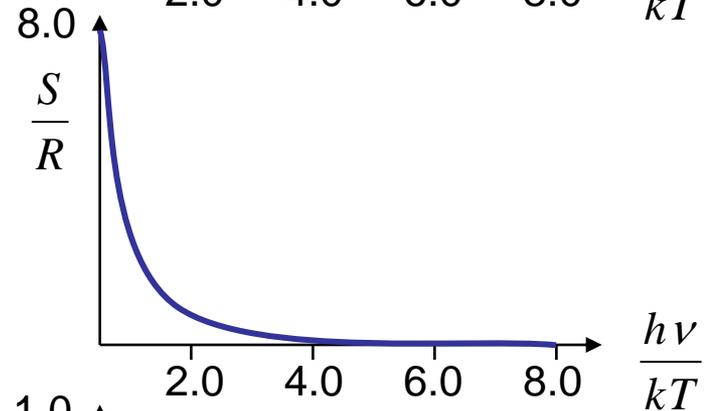
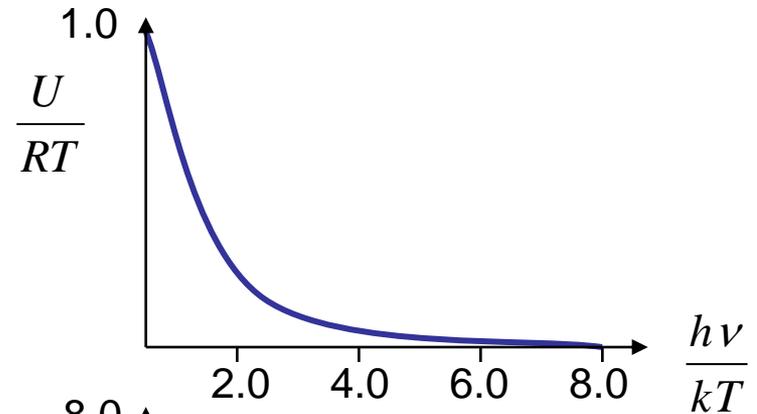
ejercicios

TE17.- gráficas

$$U_{vib} = \frac{Nh\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

$$S_{vib,mol} = N_A \left\{ \frac{h\nu}{T} \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} - k \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) \right\}$$

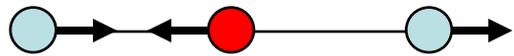
$$C_{V,vib,mol} = R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} + 1 \right)^2}$$



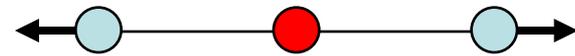
ejercicios

TE18.- Calcula la contribución vibracional a 300 K y 500 K a la energía interna, entropía y capacidad calorífica molares para la molécula de CO_2 , cuyos modos normales de vibración tienen los siguientes números de onda: 1340 (1), 667 (2) y 2349 (1) cm^{-1} .

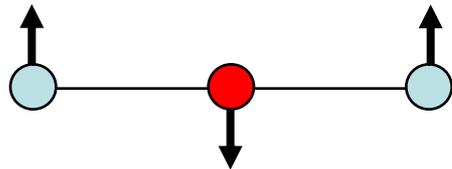
CO_2 : grados de libertad vibracionales = $3N - 5 = 4$



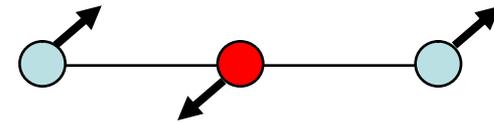
stretching asimétrico



stretching simétrico



bending



bending

$$U_{vib} = NkT^2 \frac{d \ln q_v}{dT}$$

$$q_v = \prod_{i=1}^4 q_i = \prod_{i=1}^4 \frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/kT}} = \prod_{i=1}^4 \frac{1}{1 - e^{-\theta_i/T}}$$

ejercicios

TE18.- Calcula la contribución vibracional a 300 K y 500 K a la energía interna, entropía y capacidad calorífica molares para la molécula de CO₂, cuyos modos normales de vibración tienen los siguientes números de onda: 1340 (1), 667 (2) y 2349 (1) cm⁻¹.

$$q_v = \prod_{i=1}^4 \frac{1}{1 - e^{-\theta_i/T}} \left\{ \begin{array}{l} \theta_1 = \frac{hc\bar{\nu}}{k} = 1.928 \cdot 10^3 \text{ K} \\ \theta_1 = \theta_3 = 9.597 \cdot 10^2 \text{ K} \\ \theta_4 = 3.380 \cdot 10^3 \text{ K} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} q_v(300\text{K}) = 1.0887 \\ q_v(500\text{K}) = 1.4047 \end{array}$$

$$\begin{aligned} U_{vib} &= NkT^2 \frac{d \ln q_v}{dT} = NkT^2 \frac{d \ln \prod_i q_i}{dT} = NkT^2 \frac{d \sum_i \ln q_i}{dT} = \\ &= NkT^2 \sum_i \frac{d \ln q_i}{dT} = NkT^2 \sum_i \frac{1}{q_i} \frac{dq_i}{dT} = NkT^2 \sum_i \frac{\theta_i}{T^2} \frac{e^{-\frac{\theta_i}{T}}}{\left(1 - e^{-\frac{\theta_i}{T}}\right)} = \end{aligned}$$

ejercicios

TE18.- Calcula la contribución vibracional a 300 K y 500 K a la energía interna, entropía y capacidad calorífica molares para la molécula de CO₂, cuyos modos normales de vibración tienen los siguientes números de onda: 1340 (1), 667 (2) y 2349 (1) cm⁻¹.

$$U_{vib,m} = R \sum_{i=1}^4 \frac{\theta_i}{e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1}$$

$$q_v(300K) = 1.0887$$

$$q_v(500K) = 1.4047$$

$$U_{vib,m}(300K) = R[3.124 + 40.824 + 40.824 + 0.043] = 705.15 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$U_{vib,m}(500K) = R[41.064 + 164.986 + 164.986 + 3.923] = 3122.38 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ejercicios

TE19.- Calcula $U_m^\circ - U_m^\circ(0)$, $G_m^\circ - G_m^\circ(0)$ y S_m° a 300 K para la molécula de CO_2 . Utiliza datos de problemas anteriores (frecuencias de vibración). La constante rotacional es $B = 0,390 \text{ cm}^{-1}$.

$$U - U_0 = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$G - G(0) = A - A(0) + PV = -kT \ln Q + PV = -kT \ln Q + NkT$$

$$S = NkT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + Nk \ln Q - k \ln N!$$

ejercicios

TE19.- Calcula $U_m^\circ - U_m^\circ(0)$, $G_m^\circ - G_m^\circ(0)$ y S_m° a 300 K para la molécula de CO_2 . Utiliza datos de problemas anteriores (frecuencias de vibración). La constante rotacional es $B = 0,390 \text{ cm}^{-1}$.

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad Q = \frac{q^N}{N!} \quad q = q_{\text{tras}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{ele}}$$

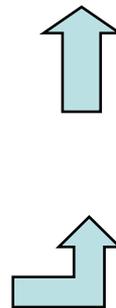
$$q_{\text{tras}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{NkT}{P} = 7.109 \cdot 10^{30}$$

$$P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$N = 6.022 \cdot 10^{23}$$

$$m = \frac{44 \cdot 10^{-3}}{N_A} \text{ Kg}$$

$$T = 300 \text{ K}$$



ejercicios

TE19.- Calcula $U_m^\circ - U_m^\circ(0)$, $G_m^\circ - G_m^\circ(0)$ y S_m° a 300 K para la molécula de CO_2 . Utiliza datos de problemas anteriores (frecuencias de vibración). La constante rotacional es $B = 0,390 \text{ cm}^{-1}$.

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad Q = \frac{q^N}{N!} \quad q = q_{\text{tras}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{ele}}$$

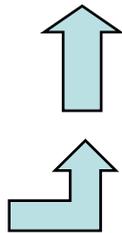
$$q_{\text{tras}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{NkT}{P} = 7.109 \cdot 10^{30}$$

$$q_{\text{rot}} = \frac{kT}{\sigma hcB} = 267.31$$

$$\sigma = 2$$

$$B = 0.390 \text{ cm}^{-1}$$

$$T = 300 \text{ K}$$



ejercicios

TE19.- Calcula $U_m^\circ - U_m^\circ(0)$, $G_m^\circ - G_m^\circ(0)$ y S_m° a 300 K para la molécula de CO_2 . Utiliza datos de problemas anteriores (frecuencias de vibración). La constante rotacional es $B = 0,390 \text{ cm}^{-1}$.

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad Q = \frac{q^N}{N!} \quad q = q_{\text{tras}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{ele}}$$

$$q_{\text{tras}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{NkT}{P} = 7.109 \cdot 10^{30}$$

$$q_{\text{rot}} = \frac{kT}{\sigma hcB} = 267.31$$

$$q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^4 \frac{1}{1 - e^{-\theta_i/T}} = 1.0887 \quad (\text{problema 18})$$

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

ejercicios

TE19.- Calcula $U^\circ_m - U^\circ_m(0)$, $G^\circ_m - G^\circ_m(0)$ y S°_m a 300 K para la molécula de CO_2 . Utiliza datos de problemas anteriores (frecuencias de vibración). La constante rotacional es $B = 0,390 \text{ cm}^{-1}$.

$$\begin{aligned}
 U - U_0 &= kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V} = \\
 &= NkT^2 \left[\left(\frac{\partial \ln q_{tras}}{\partial T} \right)_V + \frac{d \ln q_{rot}}{dT} + \frac{d \ln q_{vib}}{dT} + \frac{d \ln q_{ele}}{dT} \right] = \\
 &= U_{tras} + U_{rot} + U_{vib} + \cancel{U_{ele}}^0
 \end{aligned}$$

$$U_{tras} = .$$

$$U_{rot} =$$

$$U_{vib} =$$

ejercicios

TE19.- Calcula $U_m^\circ - U_m^\circ(0)$, $G_m^\circ - G_m^\circ(0)$ y S_m° a 300 K para la molécula de CO_2 . Utiliza datos de problemas anteriores (frecuencias de vibración). La constante rotacional es $B = 0,390 \text{ cm}^{-1}$.

$$U_m - U(0)_m = \frac{5}{2}RT + R \sum_i \frac{\theta_i}{e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1} =$$

$$= \frac{5}{2} 8.3145 \cdot 300 + 705.15 = 6940.65 \text{ Jmol}^{-1}$$

ejercicios

TE19.- Calcula $U_m^\circ - U_m^\circ(0)$, $G_m^\circ - G_m^\circ(0)$ y S_m° a 300 K para la molécula de CO_2 . Utiliza datos de problemas anteriores (frecuencias de vibración). La constante rotacional es $B = 0,390 \text{ cm}^{-1}$.

$$G - G(0) = -kT \ln Q + NkT = -kT \ln \frac{q^N}{N!} + NkT =$$

$$= -NkT \ln q + NkT \ln N - NkT + NkT = -NkT \ln \frac{q}{N} =$$

$$= -NkT \left[\ln \frac{q_{tras}}{N} + \ln q_{rot} + \ln q_{rot} + \ln q_{vib} + \ln q_{elec} \right] =$$

$$= G_{tras} + G_{rot} + G_{vib} + \cancel{G_{elec}}^0$$

ejercicios

TE19.- Calcula $U_m^\circ - U_m^\circ(0)$, $G_m^\circ - G_m^\circ(0)$ y S_m° a 300 K para la molécula de CO_2 . Utiliza datos de problemas anteriores (frecuencias de vibración). La constante rotacional es $B = 0,390 \text{ cm}^{-1}$.

$$G - G(0) = G_{tras} + G_{rot} + G_{vib}$$

$$G_{tras} = -nkT \ln \frac{q_{tras}}{N} \quad G_{tras,m} = -RT \ln \frac{q_{tras}}{N_A} = -40.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$G_{rot,m} = -RT \ln q_{rot} = -13.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$G_{vib,m} = -RT \ln q_{vib} = -211.98 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -0.212 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$G_m - G(0)_m = -54.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ejercicios

TE19.- Calcula $U_m^\circ - U_m^\circ(0)$, $G_m^\circ - G_m^\circ(0)$ y S_m° a 300 K para la molécula de CO_2 . Utiliza datos de problemas anteriores (frecuencias de vibración). La constante rotacional es $B = 0,390 \text{ cm}^{-1}$.

$$S = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + Nk \ln q - Nk \ln N + Nk$$

$$S_{tras} = NkT \left(\frac{\partial \ln q_{tras}}{\partial T} \right)_V + Nk \ln q_{tras} - Nk \ln N + Nk =$$

$$= \frac{3}{2} Nk + Nk \ln \frac{q_{tras}}{N} + Nk$$

$$S_{tras,m} = \frac{3}{2} R + R \ln \frac{q_{tras}}{N_A} + R = 12.47 + 135.39 + 8.31 = 156.17 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ejercicios

TE19.- Calcula $U_m^\circ - U_m^\circ(0)$, $G_m^\circ - G_m^\circ(0)$ y S_m° a 300 K para la molécula de CO_2 . Utiliza datos de problemas anteriores (frecuencias de vibración). La constante rotacional es $B = 0,390 \text{ cm}^{-1}$.

$$S = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + Nk \ln q - Nk \ln N + Nk$$

$$S_{rot} = NkT \frac{d \ln q_{rot}}{dT} + Nk \ln q_{rot} = Nk + Nk \ln q_{rot}$$

$$S_{rot,m} = R + R \ln q_{rot} = 54.78 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ejercicios

TE19.- Calcula $U_m^\circ - U_m^\circ(0)$, $G_m^\circ - G_m^\circ(0)$ y S_m° a 300 K para la molécula de CO_2 . Utiliza datos de problemas anteriores (frecuencias de vibración). La constante rotacional es $B = 0,390 \text{ cm}^{-1}$.

$$S = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + Nk \ln q - Nk \ln N + Nk$$

$$S_{vib} = NkT \frac{d \ln q_{vib}}{dT} + Nk \ln q_{vib} = NkT \frac{d \ln \prod_i \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_i}{T}}}}{dT} + Nk \ln q_{vib} =$$

$$= NkT \sum_i \frac{d}{dT} \ln \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_i}{T}}} + Nk \ln q_{vib} = NkT \sum_i \frac{\frac{\theta_i}{T^2} e^{-\frac{\theta_i}{T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_i}{T}}} + Nk \ln q_{vib} =$$

$$= Nk \sum_i \frac{\frac{\theta_i}{T}}{e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1} + Nk \ln q_{vib}$$

$$S_{vib,m} = 2.35 + 0.71 = 3.06 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_{ele,m} = 0$$

ejercicios

TE19.- Calcula $U_m^\circ - U_m^\circ(0)$, $G_m^\circ - G_m^\circ(0)$ y S_m° a 300 K para la molécula de CO_2 . Utiliza datos de problemas anteriores (frecuencias de vibración). La constante rotacional es $B = 0,390 \text{ cm}^{-1}$.

$$S_m = 214.01 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

podemos comprobar que:

$$G - G(0) = H - H(0) - TS = U - U(0) + PV - TS$$

$$G_m - G(0)_m = U_m - U(0)_m + RT - TS_m =$$

$$6940.65 + 2494.35 - 64203 = -54768 = -54.77 \text{ kJmol}^{-1}$$

ejercicios

TE20.- Utiliza el principio de equipartición para predecir las capacidades caloríficas más probables de las siguientes moléculas a temperatura ambiente: a) I₂ b) H₂ c) metano, d) benceno vapor, e) vapor de agua y f) dióxido de carbono.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$U_m - U(0)_m = U_{tras,m} + U_{rot,m} + U_{vib,m}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U_{tras}}{\partial T} \right)_{V,N} + \left(\frac{\partial U_{rot}}{\partial T} \right)_{V,N} + \left(\frac{\partial U_{vib}}{\partial T} \right)_{V,N} + \left(\frac{\partial U_{ele}}{\partial T} \right)_{V,N}$$

ejercicios

TE20.- Utiliza el principio de equipartición para predecir las capacidades caloríficas más probables de las siguientes moléculas a temperatura ambiente: a) I₂ b) H₂ c) metano, d) benceno vapor, e) vapor de agua y f) dióxido de carbono.

Principio de equipartición: cada término cuadrático contribuye con $1/2RT$ a la energía interna molar (1 término por cada traslación y rotación; 2 por cada vibración)

$$U_{tras,m} = 3 \cdot \frac{1}{2} RT \quad \longrightarrow \quad C_{vtras,m} = \frac{3}{2} R$$

$$U_{rot,m} = \begin{cases} \text{lineales} = 2 \cdot \frac{1}{2} RT & \longrightarrow C_{vrot,m} = R \\ \text{no lineales} = 3 \cdot \frac{1}{2} RT & \longrightarrow C_{vrot,m} = \frac{3}{2} R \end{cases}$$

$$U_{vib,m} = \begin{cases} \text{lineales} = (3N - 5) \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} RT & \longrightarrow C_{vvib,m} = \frac{(3N - 5) \cdot 2}{2} R \\ \text{no lineales} = (3N - 6) \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} RT & \longrightarrow C_{vvib,m} = \frac{(3N - 6) \cdot 2}{2} R \end{cases}$$

ejercicios

TE20.- Utiliza el principio de equipartición para predecir las capacidades caloríficas más probables de las siguientes moléculas a temperatura ambiente: a) I₂ b) H₂ c) metano, d) benceno vapor, e) vapor de agua y f) dióxido de carbono.

$$C_{vtras,m} = \frac{3}{2} R$$

$$C_{vrot,m} \begin{cases} \text{lineales} = & R \\ \text{no lineales} = & \frac{3}{2} R \end{cases}$$

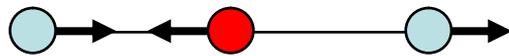
$$C_{vvib,m} \begin{cases} \text{lineales} = & \frac{(3N-5) \cdot 2}{2} R \\ \text{no lineales} = & \frac{(3N-6) \cdot 2}{2} R \end{cases}$$

molécula	Vibración activada $C_{v,m}$	Vibración no activada $C_{v,m}$
I ₂	7/2R	5/2 R
H ₂	7/2R	5/2 R
CH ₄	12 R	3 R
C ₆ H ₆	18 R	3 R
H ₂ O	6 R	3 R
CO ₂	13/2 R	5/2 R

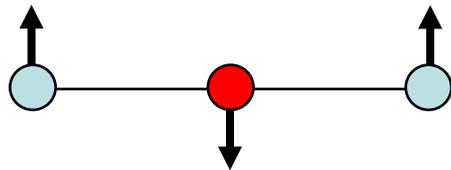
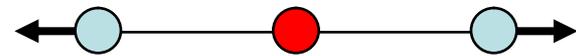
ejercicios

TE21.- Las tres vibraciones fundamentales de una molécula AB_2 , son 600 cm^{-1} (flexión), 1043 cm^{-1} (tensión) y 1740 cm^{-1} (tensión). Su capacidad calorífica molar a volumen constante C_v , aumenta desde $27,33\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ a 200 K hasta $34,17\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ a 400 K .

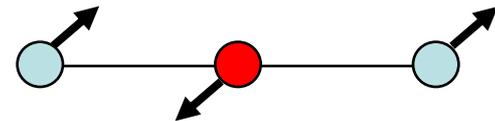
Deduce a partir de estos datos si la molécula es lineal o angular



stretching



bending

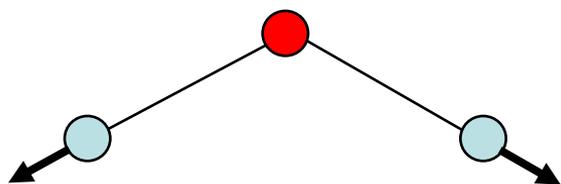


traslaciones	3
rotaciones	2
vibraciones	4

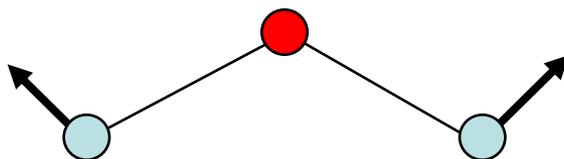
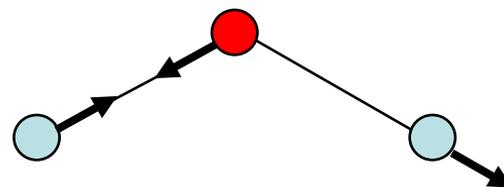
ejercicios

TE21.- Las tres vibraciones fundamentales de una molécula AB_2 , son 600 cm^{-1} (flexión), 1043 cm^{-1} (tensión) y 1740 cm^{-1} (tensión). Su capacidad calorífica molar a volumen constante C_v , aumenta desde $27,33\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ a 200 K hasta $34,17\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ a 400 K .

Deduce a partir de estos datos si la molécula es lineal o angular



stretching



bending

traslaciones	3
rotaciones	3
vibraciones	3

ejercicios

TE21.- Las tres vibraciones fundamentales de una molécula AB_2 , son 600 cm^{-1} (flexión), 1043 cm^{-1} (tensión) y 1740 cm^{-1} (tensión). Su capacidad calorífica molar a volumen constante C_V , aumenta desde $27,33\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ a 200 K hasta $34,17\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ a 400 K .

Deduce a partir de estos datos si la molécula es lineal o angular

$$C_V = \left(\frac{\partial U_{tras}}{\partial T} \right)_{V,N} + \left(\frac{\partial U_{rot}}{\partial T} \right)_{V,N} + \left(\frac{\partial U_{vib}}{\partial T} \right)_{V,N} + \left(\frac{\partial U_{ele}}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$U - U_0 = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$$

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

$$q_{rot}(T) = \begin{cases} \text{lineal} = \frac{kT}{\sigma hB} \\ \text{no lineal} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \frac{T^{3/2}}{\sqrt{\theta_a \theta_b \theta_c}} \end{cases}$$

$$q_{vib} = \prod_{i=1}^4 \frac{1}{1 - e^{-\theta_i/T}}$$

ejercicios

TE21.- Las tres vibraciones fundamentales de una molécula AB_2 , son 600 cm^{-1} (flexión), 1043 cm^{-1} (tensión) y 1740 cm^{-1} (tensión). Su capacidad calorífica molar a volumen constante C_v , aumenta desde $27,33 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ a 200 K hasta $34,17 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ a 400 K .

Deduce a partir de estos datos si la molécula es lineal o angular

$$U_{tras} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_{tras}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} NkT$$

$$U_{rot} = NkT^2 \frac{d \ln q_{rot}}{dT} = \begin{cases} \text{lineal} = NkT \\ \text{no lineal} = \frac{3}{2} NkT \end{cases}$$

$$U_{vib} = Nk \sum_i \frac{\theta_i}{e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1}$$

ejercicios

TE21.- Las tres vibraciones fundamentales de una molécula AB₂, son 600 cm⁻¹ (flexión), 1043 cm⁻¹ (tensión) y 1740 cm⁻¹ (tensión). Su capacidad calorífica molar a volumen constante C_v, aumenta desde 27,33 J K⁻¹ mol⁻¹ a 200 K hasta 34,17 J K⁻¹ mol⁻¹ a 400 K.

Deduce a partir de estos datos si la molécula es lineal o angular

$$U_{tras} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_{tras}}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} NkT$$

$$C_{vtras} = \frac{3}{2} Nk$$

$$U_{rot} = NkT^2 \frac{d \ln q_{rot}}{dT} = \begin{cases} \text{lineal} = NkT \\ \text{no lineal} = \frac{3}{2} NkT \end{cases}$$

$$C_{vrot} = Nk$$

$$C_{vrot} = \frac{3}{2} Nk$$

$$U_{vib} = Nk \sum_i \frac{\theta_i}{e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1}$$

$$C_{vvib} = \left(\frac{\partial U_{vib}}{\partial T} \right)_v$$

ejercicios

TE21.- Las tres vibraciones fundamentales de una molécula AB₂, son 600 cm⁻¹ (flexión), 1043 cm⁻¹ (tensión) y 1740 cm⁻¹ (tensión). Su capacidad calorífica molar a volumen constante C_v, aumenta desde 27,33 J K⁻¹ mol⁻¹ a 200 K hasta 34,17 J K⁻¹ mol⁻¹ a 400 K.

Deduce a partir de estos datos si la molécula es lineal o angular

$$C_{vib} = \left(\frac{\partial U_{vib}}{\partial T} \right)_v = Nk \sum_i \frac{d}{dT} \frac{\theta_i}{e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1} = Nk \sum_i \frac{\left(\frac{\theta_i}{T} \right)^2 e^{\frac{\theta_i}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1 \right)^2}$$

molécula lineal

$$C_{vib} = \frac{3}{2}R + R + R \sum_i \frac{\left(\frac{\theta_i}{T} \right)^2 e^{\frac{\theta_i}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1 \right)^2} \quad \theta_i = \frac{hc\bar{\nu}_i}{k} \quad \begin{array}{l} \theta_1 = 1500.67 \text{ K} \\ \theta_2 = 2503.51 \text{ K} \\ \theta_3 = \theta_4 = 863.28 \text{ K} \end{array}$$

$$C_{vib,m}(200\text{K}) = 20.785 + R(0.0311 + 0.0006 + 2 \cdot 0.2555) = 25.297 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$C_{vib,m}(400\text{K}) = 20.785 + R(0.3465 + 0.0752 + 2 \cdot 0.6879) = 35.729 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

ejercicios

TE21.- Las tres vibraciones fundamentales de una molécula AB₂, son 600 cm⁻¹ (flexión), 1043 cm⁻¹ (tensión) y 1740 cm⁻¹ (tensión). Su capacidad calorífica molar a volumen constante C_v, aumenta desde 27,33 J K⁻¹ mol⁻¹ a 200 K hasta 34,17 J K⁻¹ mol⁻¹ a 400 K.

Deduce a partir de estos datos si la molécula es lineal o angular

$$C_{vib} = \left(\frac{\partial U_{vib}}{\partial T} \right)_v = Nk \sum_i \frac{d}{dT} \frac{\theta_i}{e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1} = Nk \sum_i \frac{\left(\frac{\theta_i}{T} \right)^2 e^{\frac{\theta_i}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1 \right)^2}$$

molécula angular

$$C_{vib} = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R + R \sum_i \frac{\left(\frac{\theta_i}{T} \right)^2 e^{\frac{\theta_i}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1 \right)^2} \quad \theta_i = \frac{hc\bar{\nu}_i}{k} \quad \begin{array}{l} \theta_1 = 1500.67 \text{ K} \\ \theta_2 = 2503.51 \text{ K} \\ \theta_3 = 863.28 \text{ K} \end{array}$$

$$C_{vib,m}(200\text{K}) = 24.944 + R(0.0311 + 0.0006 + 0.2555) = 27.330 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$C_{vib,m}(400\text{K}) = 24.944 + R(0.3465 + 0.0752 + 0.6879) = 34.167 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

ejercicios

TE22.- Calcula el valor termodinámico estadístico de la constante de equilibrio K_p de la reacción $I_2 = 2I$ a 1000 K. Los datos espectroscópicos para la molécula de I_2 son los siguientes: $B = 0,0373 \text{ cm}^{-1}$, $n = 214,56 \text{ cm}^{-1}$, $D_0 = 1,5417 \text{ eV}$.

Los átomos de yodo tienen un estado fundamental $^2P_{3/2}$



$$K_p = \frac{\left(\frac{P_I}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{I_2}}{P^0}\right)} = \frac{\left(\frac{q_{I,m}^0}{N_A}\right)^2}{\left(\frac{q_{I_2,m}^0}{N_A}\right)} e^{\frac{-\Delta U_0}{RT}}$$

$$\Delta U_0 = D_0 = 1.5417 \text{ eV} = 2.47 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 148.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \frac{\Delta U_0}{RT} = 17.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$q_{I,m}^0 = q_{tras}^0 \cdot q_{ele}$$

$$q_{I,tras}^0 = \left(\frac{2\pi m_I kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V_m^0 = \left(\frac{2\pi m_I kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{RT}{P^0} = 7.0636 \cdot 10^{32}$$

$$m_I = 126.90 \cdot 10^{-3} / N_A \text{ Kg}$$

$$q_{I,ele} = g_0 = 2J + 1 = 4$$

$$T = 10^3 \text{ K}$$

$$P^0 = 10^5 \text{ Pa}$$

ejercicios

TE22.- Calcula el valor termodinámico estadístico de la constante de equilibrio K_p de la reacción $I_2 = 2I$ a 1000 K. Los datos espectroscópicos para la molécula de I_2 son los siguientes: $B = 0,0373 \text{ cm}^{-1}$, $n = 214,56 \text{ cm}^{-1}$, $D_0 = 1,5417 \text{ eV}$.

Los átomos de yodo tienen un estado fundamental $^2P_{3/2}$



$$K_p = \frac{\left(\frac{P_I}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{I_2}}{P^0}\right)} = \frac{\left(\frac{q_{I,m}^0}{N_A}\right)^2}{\left(\frac{q_{I_2,m}^0}{N_A}\right)} e^{-\frac{\Delta U_0}{RT}}$$

$$\Delta U_0 = D_0 = 1.5417 \text{ eV} = 2.47 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 148.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \frac{\Delta U_0}{RT} = 17.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$q_{I_2,m}^0 = q_{tras}^0 \cdot q_{ele} \cdot q_{rot} \cdot q_{vib}$$

$$q_{I_2,tras}^0 = \left(\frac{2\pi m_I kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{RT}{P^0} = 1.9979 \cdot 10^{33}$$

$$m_I = 126.90 \cdot 10^{-3} / N_A \text{ Kg}$$

$$q_{I_2,rot}^0 = \frac{kT}{\sigma hcB} = 9.316 \cdot 10^3 \quad q_{I_2,ele} = 1$$

$$T = 10^3 \text{ K}$$

$$q_{I_2,vib}^0 = \frac{1}{1 - e^{-\frac{hc\bar{\nu}}{kT}}} = 3.765$$

$$P^0 = 10^5 \text{ Pa}$$

ejercicios

TE22.- Calcula el valor termodinámico estadístico de la constante de equilibrio K_p de la reacción $I_2 = 2I$ a 1000 K. Los datos espectroscópicos para la molécula de I_2 son los siguientes: $B = 0,0373 \text{ cm}^{-1}$, $n = 214,56 \text{ cm}^{-1}$, $D_0 = 1,5417 \text{ eV}$.

Los átomos de yodo tienen un estado fundamental $^2P_{3/2}$



$$K_p = \frac{\left(\frac{P_I}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{I_2}}{P^0}\right)} = \frac{\left(\frac{q_{I,m}^0}{N_A}\right)^2}{\left(\frac{q_{I_2,m}^0}{N_A}\right)} e^{\frac{-\Delta U_0}{RT}}$$

$$\Delta U_0 = D_0 = 1.5417 \text{ eV} = 2.47 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 148.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \frac{\Delta U_0}{RT} = 17.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{7.0636 \cdot 10^{32} \cdot 4}{N_A}\right)^2}{\left(\frac{1.9979 \cdot 10^{33} \cdot 9.316 \cdot 10^4 \cdot 3.765}{N_A}\right)} e^{-17.89} = 3.22 \cdot 10^{-3}$$