

QUÍMICA FÍSICA AVANÇADA

1er Parcial

26-01-2007

Cognoms.....Nom.....GRUP:C

Nota: No es permet l'ús de llibres, solucionaris o cap altra informació que no siga els quaderns d'unitats, fórmules, i constants que es reparteix .

1. Marqueu sense ambigüitat sobre el full de l'enunciat d'aquesta qüestió la única resposta correcta per a cadascun dels següents apartats, tot i tenint en compte que cada resposta correcta val 2 punts i si és incorrecta descomptarà 0.5 punts.

1.1.- El valor de la funció de partició electrònica per a una molècula:

- a) és sempre igual a zero
- b) en molts casos és igual a zero.
- c) és sempre igual a uno
- d) en molts casos és igual a uno.

1.2.- El valor de les funcions de partició rotacional i vibracional augmenta amb la temperatura.

- a) Sempre
- b) En la vibració sí, en la rotació no.
- c) En la vibració no, en la rotació sí.
- d) Depèn de la degeneració dels nivells.

1.3.- Tenim un gas ideal tancat en un vas de volum 1L. Si s'augmenta el volum romanent constant la temperatura, la contribució translacional a l'energia interna:

- a) Augmenta
- b) Minva
- c) Roman constant.
- d) No hi han suficients dades per realitzar una determinada afirmació.

1.4.- La contribució rotacional a la capacitat calorífica molar a volum constant per a un gas format per molècules de CO és :

- a) $3R/2$
- b) R
- c) $3RT/2$
- d) RT .

1.5.- Respecte als nivells i probabilitat d'ocupació:

- a) Els nivells de més baixa energia són sempre els més probables.
- b) Els nivells de més alta energia són sempre els més probables.
- c) La probabilitat no depèn en absolut de l'energia dels nivells.
- d) La probabilitat depèn de la degeneració i l'energia dels nivells.

2.- Les molècules d'una substància no polar interaccionen d'acord amb un potencial que pot èsser descrit adientment mitjançant la funció:

$$V(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$$

on $A = 1.07 \times 10^{-133} \text{ Jm}^{12}$ i $B = 3.03 \times 10^{-77} \text{ Jm}^6$.

- a) Sabent que l'energia de ionització és 325 kcal/mol, calculeu la polaritzabilitat de volum d'aquesta substància.
- b) Determineu el valor de l'energia d'interacció en la posició de mínima energia i la distància a la qual el potencial s'anula.
- c) Per a obtenir el coeficient del virial, $B(T)$, pot utilitzar-se un potencial simplificat com el donat per l'expressió:

$$V_{\text{int}}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma_1 \leq r \leq 2^{1/3} \sigma \\ 0 & r > 2^{1/3} \sigma \end{cases}$$

on $-\varepsilon$ és el valor de l'energia d'interacció en la posició de mínima energia i σ la distància a la qual el potencial s'anula. Utilitzant aquest potencial obtingueu el coeficient del virial $B(T)$ com una funció de la temperatura.

Calculeu la temperatura de Boyle (comportament pseudo-ideal) del sistema. Quánt val $B(T)$, 100 K per damunt i per baix

de la temperatura de Boyle?. Expliqueu els valors obtinguts en funció de les interaccions intermoleculars posades en joc.
 d) Comenteu la següent frase. "El potencial de'interacció entre dues molècules determina la funció de distribució radial d' eixa substància en fase gasosa i líquida".

Off[General::"spell", Solve::"svars", Solve::"ifun"]

■ **a) Càlcul de la polartzabilitat de volum:**

Per calcular la polaritzabilitat de volum α' que es defineix (segons el formulari entregat):

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}; \quad (1)$$

on el valor d' α s'obté del potencial atractiu $V_{\text{dipolInduït-dipolInduït}}$ i que apareix al formulari com:

$$V_{\text{di-di}} = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (\text{entre molècules no polars de diferent tipus, 1 i 2}) \text{ o també}$$

$$V_{\text{di-di}} = -\frac{3}{4} I \frac{\alpha^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} = -\frac{3I\alpha'}{4r^6} \quad (\text{entre molècules del mateix tipus}). \quad (2)$$

Segons l'enunciat del problema:

$$V_{\text{total}} = -\frac{B}{r^6} + \frac{A}{r^{12}} = V_{\text{atractiu}} + V_{\text{repulsiu}} \quad \text{identificant } V_{\text{atractiu}} = -\frac{B}{r^6} \quad \text{doncs}$$

podem deduir el valor de la polaritzabilitat de volum com:

$$\alpha' = \sqrt{\frac{4B}{3I}} \quad \text{aleshores:}$$

$$\alpha_{\text{prima}} = \sqrt{\frac{4B}{3 \text{ Ionitzacio}}} \quad / . \{B \rightarrow 3.03 \cdot 10^{-77} \text{ J m}^6, \text{ Ionitzacio} \rightarrow 325 \text{ kcal/mol}\} / . \text{kcal} \rightarrow 4.184 \cdot 10^3 \text{ J} / .$$

$$\text{mol} \rightarrow 6.02214 \cdot 10^{23} / . \sqrt{\text{m}^6} \rightarrow \text{m}^3$$

$$4.22989 \times 10^{-30} \text{ m}^3$$

StyleForm[

TableForm[{" α' " = PrecedenceForm[α_{prima}], " α' " = PrecedenceForm[$\alpha_{\text{prima}} \cdot 10^{30} \text{ m}^{-3} \text{ \AA}$]},
 Subsection, FontColor -> RGBColor[0, 0, 1]]

$$\alpha' = 4.22989 \times 10^{-30} \text{ m}^3 \quad | \quad \alpha' = 4.22989 \text{ \AA}$$

■ **b) Energia d'interacció en la posició Mínim ($r_0, -\epsilon$):**

La posició de mínim en la funció $V(r) = -B r^{-6} + A r^{-12}$ s'obté derivant la funció i igualant a zero.

$$V[r_-] := -\frac{B}{r^6} + \frac{A}{r^{12}};$$

La funció del potencial respecte de la distància és:

V[r]

$$\frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$$

La derivada de la funció respecte a r val:

D[V[r], r]

$$-\frac{12A}{r^{13}} + \frac{6B}{r^7}$$

Quan r és la distància corresponent al mínim d'energia, es tracta de r_0 . Igualant a zero i resolent:

$$\text{Solve}[D[V[r], r] == 0, \{A, B\}] /. r \rightarrow r_0$$

$$\left\{ \left\{ A \rightarrow \frac{B r_0^6}{2} \right\} \right\}$$

On deduïm que el valor de la posició en el mínim, r_0 val:

$$r_0 = \sqrt[6]{\frac{2A}{B}} /. \{A \rightarrow 1.07 \cdot 10^{-133} \text{ J m}^{12}, B \rightarrow 3.03 \cdot 10^{-77} \text{ J m}^6\} /. \sqrt[6]{\text{m}^6} \rightarrow \text{m}$$

$$4.38021 \times 10^{-10} \text{ m}$$

Com segons l'enunciat el valor del potencial en el mínim val $-\varepsilon$, tindrem:

$$-\varepsilon = V[r]_{r \rightarrow r_0} = -B r^{-6} + A r^{-12} \text{ on si coneguem tot deduirem l'energia al mínim, per tant:}$$

$$V[r_0] /. \{A \rightarrow 1.07 \cdot 10^{-133} \text{ J m}^{12}, B \rightarrow 3.03 \cdot 10^{-77} \text{ J m}^6\} /. \sqrt[6]{\text{m}^6} \rightarrow \text{m}$$

$$-2.14507 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$\varepsilon = -V[r_0] = \frac{B}{r_0^6} - \frac{A}{r_0^{12}} = \frac{3.03 \cdot 10^{-77} \text{ J m}^6}{(4.38021 \cdot 10^{-10} \text{ m})^6} - \frac{1.07 \cdot 10^{-133} \text{ J m}^{12}}{(4.38021 \cdot 10^{-10} \text{ m})^{12}} = 4.29016 \cdot 10^{-21} \text{ J} - 2.14509 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

Per a calcular el valor de la posició, $r = \sigma$, on el potencial s'anula harem d'obtenir la distància:

$$\text{Solve}[V[r] == 0, \{A, B\}] /. r \rightarrow \sigma$$

$$\left\{ \left\{ A \rightarrow B \sigma^6 \right\} \right\}$$

d'on obtenim σ coneguts els paràmetres A i B de l'enunciat

$$\sigma = \sqrt[6]{\frac{A}{B}} /. \{A \rightarrow 1.07 \cdot 10^{-133} \text{ J m}^{12}, B \rightarrow 3.03 \cdot 10^{-77} \text{ J m}^6\} /. \sqrt[6]{\text{m}^6} \rightarrow \text{m}$$

$$3.90233 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\text{StyleForm}[\text{TableForm}[\{r_0, -V[r_0], \sigma\}, \text{TableHeadings} \rightarrow \{\{ "r_0", " \varepsilon", " \sigma" \}, \text{None}\}], \text{Subsection}, \text{FontColor} \rightarrow \text{RGBColor}[0, 0, 1]] /. \{A \rightarrow 1.07 \cdot 10^{-133} \text{ J m}^{12}, B \rightarrow 3.03 \cdot 10^{-77} \text{ J m}^6\} /. \sqrt[6]{\text{m}^6} \rightarrow \text{m}$$

r_0	$4.38021 \times 10^{-10} \text{ m}$
ε	$2.14507 \times 10^{-21} \text{ J}$
σ	$3.90233 \times 10^{-10} \text{ m}$

■ c) Determinar el coeficient del virial en funció de la temperatura:

L'expressió del coeficient del virial, $B(T)$, segons formulari ve donada per:

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^\infty \left(1 - \text{Exp}\left[-\frac{V(r)}{k_B T}\right]\right) dr$$

i l'expressió del potencial intermolecular simplificat ens permet fragmentar l'extensió de la integral en tres termes segons el valor de la r :

- i) Des de $r = 0$ fins a $r = \sigma_1$ amb un $V(r) = \infty$.
- ii) Des de $r = \sigma_1$ fins a $r = \sqrt[3]{2} \sigma_1$ on el potencial serà $V(r) = -\varepsilon$
- iii) Des de $r = \sqrt[3]{2} \sigma_1$ fins a un $r = \infty$ amb un potencial nul, $V(r) = 0$

$$\text{Remove}[r, \sigma, \varepsilon];$$

$$B1T = 2 \pi N_A \int_0^{\sigma_1} r^2 \left(1 - \text{Exp} \left[-\frac{\infty}{k_B T} \right] \right) dr /. \{ \text{Sign}[T] \rightarrow 1, \text{Sign}[k_B] \rightarrow 1 \}$$

$$\frac{2}{3} \pi N_A \sigma_1^3$$

$$B2T = 2 \pi N_A \int_{\sigma_1}^{\sqrt[3]{2} \sigma_1} r^2 \left(1 - \text{Exp} \left[-\frac{(-\varepsilon)}{k_B T} \right] \right) dr // \text{Simplify}$$

$$- \frac{2}{3} \left(-1 + e^{\frac{\varepsilon}{T k_B}} \right) \pi N_A \sigma_1^3$$

$$B3T = 2 \pi N_A \int_{\sqrt[3]{2} \sigma_1}^{\infty} r^2 \left(1 - \text{Exp} \left[-\frac{0}{k_B T} \right] \right) dr$$

$$0$$

Per a calcular el coeficient del virial sumarem els tres termes i simplificarem

$$B_{\text{total}} = B1T + B2T + B3T // \text{Simplify}$$

$$- \frac{2}{3} \left(-2 + e^{\frac{\varepsilon}{T k_B}} \right) \pi N_A \sigma_1^3$$

la temperatura de Boyle, T_b és aquella a la qual el coeficient del virial, $B(T)$ s'anula i per tant el comportament del gas real sembla la de un gas pseudo-ideal, aleshores:

$$\text{Solve}[B_{\text{total}} == 0, T] /. \{ k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, \varepsilon \rightarrow 2.14507 \cdot 10^{-21} \text{ J} \}$$

$$\{ \{ T \rightarrow 224.145 \text{ K} \} \}$$

$$T_b = T /. \text{First}[\%]$$

$$224.145 \text{ K}$$

$$\text{virialCoefficientB}[T_] := \frac{2 \pi N_A \sigma_1^3}{3} \left(2 - \text{Exp} \left[\frac{\varepsilon}{k_B T} \right] \right) /.$$

$$\{ N_A \rightarrow 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \sigma_1 \rightarrow 3.902326 \cdot 10^{-10} \text{ m}, k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, \varepsilon \rightarrow 2.14507 \cdot 10^{-21} \text{ J} \};$$

$$\text{virialCoefficientB}[T]$$

$$\frac{0.0000749515 \left(2 - e^{\frac{155.366 \text{ K}}{T}} \right) \text{ m}^3}{\text{mol}}$$

$$B_{324.145} = \text{virialCoefficientB}[T_b + 100 \text{ K}] // \text{ScientificForm}$$

$$\frac{(2.88595 \times 10^{-5}) \text{ m}^3}{\text{mol}}$$

$$B_{124.145} = \text{virialCoefficientB}[T_b - 100 \text{ K}] // \text{ScientificForm}$$

$$- \frac{(1.12092 \times 10^{-4}) \text{ m}^3}{\text{mol}}$$

$$\text{StyleForm}[\text{TableForm}[\{ T_b, B_{324.145}, B_{124.145} \},$$

$$\text{TableHeadings} \rightarrow \{ \{ "T_{\text{Boyle}}=T_b", "B(T_b+100)", "B(T_b-100)" \}, \text{None} \}],$$

$$\text{Subsection}, \text{FontColor} \rightarrow \text{RGBColor}[0, 0, 1]]$$

$T_{\text{Boyle}}=T_b$	224.145 K
$B(T_b+100)$	$\frac{(2.88595 \times 10^{-5}) \text{ m}^3}{\text{mol}}$
$B(T_b-100)$	$-\frac{(1.12092 \times 10^{-4}) \text{ m}^3}{\text{mol}}$

Si $T \uparrow$ les repulsions són $>$ l'atracció, aleshores $\implies P_{\text{real}} > P_{\text{ideal}}$

Si $T \downarrow$ l'atracció és $>$ que la repulsió i aleshores $\implies P_{\text{real}} < P_{\text{ideal}}$

■ **d) Comentar la frase que $V_2(r)$ determina la $g(r)$ per a la substància.**

Sols és correcta per a la substància en fase gasosa, però incorrecta per a la substància en fase líquida a causa de la major densitat (~ 1000 més) que s'ha de contar amb el potencial de força mitjana, $w_2(r)$ per a determinar la funció de distribució radial (fase condensada).

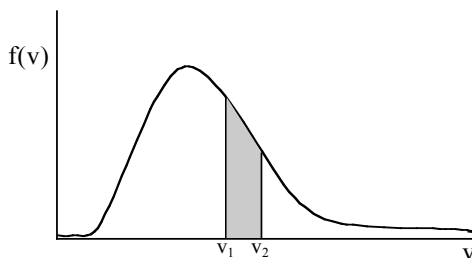
3.- A partir de la llei de distribució de velocitat dels gasos, $f(v)$, es pot calcular la velocitat mitjana de les molècules de massa m , a la temperatura T , $\langle v \rangle$, i també la velocitat quadràtica mitjana, $\langle v^2 \rangle$, de la qual es pot obtenir la pressió exercida per un gran nombre de molècules tancades en un recipient de volum, V , situat a la Lluna, P . També es pot deduir, per exemple, que la velocitat d'eixida de les molècules per un xicotet forat d'àrea, A , en la paret d'aquest recipient és $-dN/dt$.

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right); \quad \langle v \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}; \quad P = \frac{mN\langle v^2 \rangle}{3V}$$

$$\langle v^2 \rangle = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2}; \quad -\frac{dN}{dt} = \frac{AP}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

Qüestions:

- Quina és l'energia cinètica mitjana a 300 K de les molècules si el gas és l'oxigen? I si el gas fora nitrogen?.
- Deduïu l'equació de la velocitat mitjana de les molècules d'oxigen a una temperatura T . Com deduiries $\langle v^3 \rangle$.
- Deduïu l'equació que dóna el temps que tardarà en buidar-se a la meitat el recipient que es manté a una temperatura constant en la Lluna. Feu el càlcul per al cas que el recipient siga d'un metre cúbic amb un forat de 1 mil·límetre quadrat, que inicialment conté oxigen a una pressió de 1 atmosfera es va buidant a una temperatura de 330 K.
- En la gràfica següent, Quin significat físic té l'àrea ratllada baix la corba?.



$$f[v_-] := 4 \pi v^2 \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{3/2} \text{Exp} \left[-\frac{m v^2}{2 k_B T} \right];$$

■ **a) Energia cinètica mitjana de les molècules d' O_2 a 300K:**

Precisament la temperatura com a magnitud estadística macroscòpica relaciona l'energia cinètica mitjana de les molècules, per tant: $\langle \text{Energia cinètica} \rangle_{O_2} = \frac{3}{2} k_B T = \langle \text{Energia cinètica} \rangle_{N_2}$ (no depèn de la massa molecular).

■ **b1) deducció de $\langle v \rangle$:**

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v f(v) dv = 4 \pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 \text{Exp} \left[-\frac{m v^2}{2 k_B T} \right] dv$$

$$\text{integral que és estàndard si fem el canvi } a = \frac{m}{2k_B T} \text{ i } n = 1 \quad \Rightarrow \quad \int_0^\infty v^{2n+1} \text{Exp}[-a v^2] dv = \frac{n!}{2 a^{n+1}}$$

$$\langle v \rangle = 4 \pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{1!}{2 \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^2} = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}}$$

■ **b2) deducció de $\langle v^3 \rangle$:**

$$\langle v^3 \rangle = \int_0^\infty v^3 f(v) dv = 4 \pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^5 \text{Exp}\left[-\frac{m v^2}{2k_B T}\right] dv$$

integral que és estàndard si fem el canvi $a = \frac{m}{2k_B T}$ i $n = 2 \implies \int_0^\infty v^{2n+1} \text{Exp}[-a v^2] dv = \frac{n!}{2 a^{n+1}}$

$$\langle v^3 \rangle = 4 \pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{2!}{2 \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^3} = \frac{8 k_B T}{m} \sqrt{\frac{2 k_B T}{\pi m}} = 8 \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{3/2}$$

$$\text{mitjanaVcubica} = \text{Integrate}\left[v^3 f[v], \{v, 0, \infty\}, \text{Assumptions} \rightarrow \text{Re}\left[\frac{m}{k_B T}\right] > 0\right]$$

$$\frac{8 \sqrt{\frac{2}{\pi}}}{\left(\frac{m}{k_B T}\right)^{3/2}}$$

■ **c) Equació del temps de durada $\tau_{1/2}$**

Si l'equació que ens dóna la pèrdua de gas per l'orifici s'indica abans com:

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{P A}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (1)$$

i el gas es tractat com gas ideal, la pressió en funció del volum a $T = \text{constant}$, serà:

$$P V = n R T \implies P = \frac{N k_B N_A T}{N_A V} = \frac{N k_B T}{V}; \quad (2)$$

substituint la P de (2) en la (1) tindrem l'equació diferencial de N vs t:

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{P A}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = \frac{N k_B T}{V} \frac{A}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = \frac{A}{V} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} N$$

separant variables i integrant entre nombre de molècules inicials, N_0 i $\frac{N_0}{2}$ tindrem:

$$-\frac{dN}{N} = \frac{A}{V} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} dt \implies -\int_{N_0}^{N_0/2} \frac{1}{N} dN = \frac{A}{V} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \int_0^{\tau_{1/2}} dt$$

$$-\int_{N_0}^{N_0/2} \frac{1}{N} dN$$

Log[2]

$$\frac{A}{V} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \int_0^{\tau_{1/2}} dt$$

$$\frac{A \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \tau_{1/2}}{\sqrt{2\pi} V}$$

L'equació buscada és:

$$\tau_{1/2} = \frac{V \text{Ln}[2]}{A} \left(\frac{2\pi m}{k_B T} \right)^{1/2}$$

$$\tau_{\text{UnMitg}} = \frac{V \text{Log}[2]}{A} \left(\frac{2\pi M_r}{R T} \right)^{1/2} / .$$

$$\{V \rightarrow 1 \text{ m}^3, A \rightarrow 10^{-6} \text{ m}^2, M_r \rightarrow 32 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 330 \text{ K}\} /. \sqrt{\frac{\text{kg}}{\text{J}}} \text{ m} \rightarrow \text{s}$$

5933.56 s

```

StyleForm[TableForm[
  {"τ1/2 = " PrecedenceForm[τUnMitg segons / s], "τ1/2 = " PrecedenceForm[τUnMitg / 60 (minuts / s)],
  "τ1/2 = " PrecedenceForm[τUnMitg / 3600 (Hores / s)]}],
Subsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]

```

$$\tau_{\frac{1}{2}} = 5933.56 \text{ segons}$$

$$\tau_{\frac{1}{2}} = 98.8926 \text{ minuts}$$

$$\tau_{\frac{1}{2}} = 1.64821 \text{ Hores}$$

■ d) Significat físic de l'àrea ratllada:

Es tracta de l'area corresponent a la funció de distribució de velocitats entre dos valors de la velocitat, o siga:

$$\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$$

Que ens dóna la probabilitat de trobar a molècules del gas amb una celeritat entre v_1 i v_2 o també es pot dir quina és la fracció de molècules que tenen una velocitat entre els valors de v_1 i v_2 . Per tant:

$$\frac{dN(v_1 < v < v_2)}{N} = \text{Probabilitat} = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$$

4.1.- En l'interior d'un vas cúbic hi ha vapor d'argent a 0°C i 10⁻⁴Pa de pressió. Calculeu el temps de durada per recobrir la superfície interna del cub amb una capa d'argent tot i suposant que 1 de cada 10 àtoms que xoquen contra la superfície s'adhereix a ella recobrint un àrea de $S = 7 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$. Considereu el vapor com comportament ideal i que la pressió de l'interior roman constant durant el procés.

$$Z_{\text{pared}} = \frac{1}{A} \frac{dN}{dt} = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle$$

Dades addicionals:

$$M_r(\text{Ag}) = 107.87; \quad k_B = 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}; \quad 1 \text{ uma} = 1.66056 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

De la definició de Z_{pared} = Nombre de col.lisions contra la paret per unitat d'àrea i temps, se té:

$$A Z_{\text{pared}} = \text{Nombre de col.lisions per unitat de temps.}$$

Si cada impacte fos 100% eficaç, calcularíem el nombre d'impactes per segon i la quantitat d'àrea que recobreix cada impacte però com sols ho és en un 10% (un de cada 10 molècules que xoquen), aleshores:

$$A Z_{\text{pared}} \frac{1}{10} = \text{Nombre d'impactes eficaços (que recobreixen) per un temps.}$$

Si cada impacte eficaç recobreix un àrea $S = 7 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 = 7 \times 10^{-16} \text{ m}^2$, la superfície coberta per unitat de temps serà:

$$A Z_{\text{pared}} \frac{1}{10} S = \text{Area coberta per unitat de temps.}$$

Si tal i com estem fixant la superfície de l'interior del got té un àrea = A aleshores el temps per cobrir-la serà:

$$\Delta t = \frac{\text{Àrea total del got a recobrir}}{\text{Àrea que es recobreix en la unitat de temps}} = \frac{A}{A Z_{\text{pared}} \frac{1}{10} S} = \frac{10}{Z_{\text{pared}} S} = \frac{10^{17}}{7 Z_{\text{pared}} \text{ m}^2}$$

Càlcul del nombre de col.lisions contra la paret en un gas ideal sotmés a la p i T:

$$Z_{\text{pared}} = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle = \frac{1}{4} \frac{p}{k_B T} \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}} = \frac{1}{4} \frac{10^{-4} \text{ Pa}}{1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 273.15 \text{ K}} \sqrt{\frac{8 \cdot 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 273.15 \text{ K}}{\pi \cdot 107.78 \cdot 1.66056 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}} =$$

$$Z_{\text{pared}} = 1.53493 \times 10^{18} \frac{\text{col.lisions}}{\text{m}^2 \text{ seg}}$$

$$\Delta t = \frac{10^{17}}{7 Z_{\text{paret}} m^2} = \frac{10^{17}}{7 \cdot 1.53493 \times 10^{18} \frac{\text{col.lisions}}{m^2 \text{ seg}} m^2} = 0.0093 \text{ s} \approx 0.01 \text{ s}$$

4.2.-La difusió d'una capa infinitesimal de solut col·locada al fons d'un got, està determinada per l'equació:

$$C(z,t) = \frac{n_0}{A \sqrt{\pi D t}} \text{Exp}\left(-\frac{z^2}{4 D t}\right)$$

on A és l'àrea de la secció transversal del got, n_0 és el nombre de mols de solut, z la distància al fons del got, D el coeficient de difusió, t el temps transcorregut i C la concentració. Obtingueu les expressions següents:

(a) La distància mitjana recorreguda per les molècules al cap d'un temps t .

(b) La proporció de molècules que han recorregut una distància superior a la distància mitjana al cap d'un temps t .

(a) Distància mitjana

La distància mitjana es calcula mitjançant la següent expressió: $\langle z \rangle = \int_0^\infty z f(z) dz$ la qual cosa implica conèixer la funció de distribució $f(z)$. Per definició:

$$f(z) dz = \frac{dn}{n_0} = \frac{1}{n_0} C dV = \frac{1}{n_0} C A dz$$

per tant la funció $f(z)$ si coneguem la $C(z,t)$ vindrà donada substituint adientment, per:

$$\text{funcioDistribucioz}[z_] := \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \text{Exp}\left[-\frac{z^2}{4 D t}\right]$$

$$\text{meanz} := \int_0^\infty z \text{funcioDistribucioz}[z] dz$$

meanz

$$\frac{\text{If}\left[\text{Re}\left[\frac{1}{D t}\right] > 0, 2 D t, \int_0^\infty e^{-\frac{z^2}{4 D t}} z dz\right]}{\sqrt{\pi} \sqrt{D t}}$$

$$\text{meanz} = 2 \sqrt{\frac{D t}{\pi}}$$

$$\frac{2 \sqrt{D t}}{\sqrt{\pi}}$$

(b) La proporció de molècules que han recorregut una distància superior a la distància mitjana al cap d'un temps t .

Aquest valor ve donat per l'expressió:

$$P = \int_{\langle z \rangle}^\infty f(z) dz = \int_0^\infty f(z) dz - \int_0^{\langle z \rangle} f(z) dz$$

La primera integral del segon membre és la unitat puix la funció $f(z)$ està normalitzada, aleshores: $P = 1 - \text{Integral2}$

$$\text{integral2} := \int_0^{\text{meanz}} \text{funcioDistribucioz}[z] dz$$

integral2

$$\frac{\sqrt{D} \sqrt{t} \text{Erf}\left[\frac{\sqrt{D t}}{\sqrt{D} \sqrt{\pi} \sqrt{t}}\right]}{\sqrt{D t}}$$

resultat = PowerExpand[integral2]

$$\text{Erf}\left[\frac{1}{\sqrt{\pi}}\right]$$

N[resultat]

$$0.575063$$

$$P = 1 - N[\text{resultat}]$$

$$0.424937$$

El 42.49% de les molècules han recorregut una distància superior a la $\langle z \rangle$.

(b) Variant que farà l'alumne

A partir de la integral $2 = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\langle z \rangle} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} dz$ farà el canvi de variable següent:

$$x = \sqrt{\frac{1}{4Dt}} z; \quad dx = \sqrt{\frac{1}{4Dt}} dz; \quad \rightarrow dz = \sqrt{4Dt} dx \quad \text{i també} \quad z^2 = 4Dt x^2$$

quedant ara la integral 2 de la forma següent:

$$\text{integral2} = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\langle z \rangle} e^{-\frac{4Dt x^2}{4Dt}} \sqrt{4Dt} dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^r e^{-x^2} dx = \text{Erf}[r]$$

essent r el valor de x quan x pren el valor de $\langle z \rangle$, o siga que r l'hem de substituir per:

$$\langle z \rangle = \sqrt{\frac{1}{4Dt}} = 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \sqrt{\frac{1}{4Dt}} = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \quad \rightarrow \quad r = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \quad \text{per tant la integral2}$$

$$\text{integral2} = \text{Erf}[r] = \text{Erf}\left[\sqrt{\frac{1}{\pi}}\right] = \text{Erf}[0.56419]$$

Que fent ús de les taules de la funció d'error hem de posar:

$$\text{Erf}[0.56419] = \text{Erf}[0.56] + \frac{0.56419-0.56}{0.57-0.56} (\text{Erf}[0.57] - \text{Erf}[0.56]) =$$

$$\text{integral2} = 0.571616 + \frac{0.00419}{0.01} (0.579816 - 0.571616) = 0.575052$$

$$P = 1 - \text{integral2} = 1 - 0.575052 = 0.42495 \rightarrow 42.495\% \quad \text{a comparar amb el } 42.4937\% \text{ d'abans}$$

4.3.- Un gas a pressió atmosfèrica es troba entre dues plaques paral·leles separades 1 cm i mantingudes a diferent temperatura. Si es desitja augmentar la transferència tèrmica entre plaques, ¿seria adequat augmentar la densitat del gas?. Raoneu la resposta.

Dades addicionals:

$$\kappa = \frac{25\pi}{64} \rho \frac{C_{v,m}}{N_A} \langle v \rangle \lambda; \quad \lambda = \frac{V}{\sqrt{2} \pi d^2 N}; \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

La transferència de calor entre dos fonts calorífiques ve donada per:

$$J_z = -\kappa \frac{dT}{dz}, \text{ per tant per a una diferència de temperatura donada i a una distància concreta, augmentar}$$

la transferència tèrmica és augmentar el coeficient κ .

Si substituïm adientment el recorregut lliure mitjà i la velocitat mitjana i sabent que el calor molar a volum constant és $C_{v,m} = \frac{3}{2} R$, essent $R = k_B N_A$ i també densitat és sinònim de $\frac{N}{V}$

$$\kappa = \frac{25\pi \rho C_{v,m} V}{64 N_A \sqrt{2} \pi d^2 N} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \text{ que es veu que no depèn de la densitat ni la pressió.}$$

Conclusió: Aquest coeficient és independent de la densitat, i per tant augmentant-la, nos'incrementaria la transferència tèrmica.