

QUÍMICA FÍSICA AVANÇADA 1º CONVOCATÒRIA (Temes 1-4) 09-06-2005

COGNOMS.....NOM..... .GRUP: C.....

NOTA : No se permet l'ús de llibres, formularis, solucionaris o qualsevol altra documentació.

1. L'àtom de clor neutre poseix un estat electrònic fonamental $^2 P_{3/2}$ i un estat excitat de baixa energia $^2 P_{1/2}$ a 881 cm^{-1} .

1.1. Calculeu la funció de partició electrònica de l'àtom de clor a 0 Kelvin, 5000 Kelvin i quan T tendeix a ∞ .

```
temperatura = {0, 5000,  $\infty$ } K;
estats = {"fonamental", "excitat"};
simbols = {" $^2 P_{3/2}$ ", " $^2 P_{1/2}$ "};
```

La funció de partició electrònica d'un àtom es calcula mitjançant la fórmula general:

$$q_{elec} := \sum_{i=1}^2 g[[i]] \text{Exp}\left[-\frac{\epsilon[[i]]}{k_B T}\right];$$

Atenent a les dades dels estats electrònics, la degeneració g_i i l'energia ϵ_i dels estats fonamental i excitat:

```
g := {2 J + 1;
```

Tot i que per aquest estats els valor de J són 3/2 i 1/2 respectivament, tindrem

```
J = {3 / 2, 1 / 2};
```

```
g
```

```
{4, 2}
```

```
 $\tilde{\nu}$  = {0, 881}  $\text{cm}^{-1}$ ;
```

```
 $\epsilon$  = h c  $\tilde{\nu}$ ;
```

```
energy = {0, 881};
```

```
StyleForm[FrameBox[TableForm[{{estats, simbols, g, energy}},
TableHeadings -> {None, {"Estat", "símbol", "gi", " $\tilde{\nu}_i/\text{cm}^{-1}$ "}}]],
Subsubsection, FontColor -> RGBColor[0, 0, 1]] // DisplayForm
```

| Estat | símbol | g_i | $\tilde{\nu}_i/\text{cm}^{-1}$ |
|------------|--------------|-------|--------------------------------|
| fonamental | $^2 P_{3/2}$ | 4 | 0 |
| excitat | $^2 P_{1/2}$ | 2 | 881 |

L'expressió de la funció de partició electrònica quedarà com:

$$q_{elec} := \sum_{i=1}^2 g[[i]] \text{Exp}\left[-\frac{h c \tilde{\nu}[[i]]}{k_B T}\right];$$

El valor de l'expressió $\frac{hc}{k_B} = \frac{2\pi \cdot 1.05457 \times 10^{-34} \text{ Joule Second} \cdot 299792458 \frac{\text{Meter}}{\text{Second}}}{1.38065 \times 10^{-23} \frac{\text{Joule}}{\text{Kelvin}}} = 1.43878 \text{ cm Kelvin}$

$$q_{elec} := \sum_{i=1}^2 g[[i]] \text{Exp}\left[-\frac{1.43878 \text{ cm Kelvin } \tilde{\nu}[[i]]}{T}\right];$$

```
qe = N[qelec, 1] /. T -> {0.000001, 5000., ∞} Kelvin
```

```
{4., 5.55214, 6.}
```

```
StyleForm[
```

```
  FrameBox[TableForm[{{qe, temperatura / K}}, TableHeadings -> {None, {"qelec", "T/K"}}],
  Subsubsection, FontColor -> RGBColor[0, 0, 1]] // DisplayForm
```

| qelec | T/K |
|---------|------|
| 4. | 0 |
| 5.55214 | 5000 |
| 6. | ∞ |

1.2. La molècula d'HCl presenta una constant rotacional, $\bar{B} = 10.6 \text{ cm}^{-1}$ i una freqüència vibracional fonamental, $\bar{\nu} = 2990 \text{ cm}^{-1}$. Calculeu la funció de partició molecular molar estàndard a 0 i 5000 Kelvin.

```
ClearAll[J];
```

La funció de partició molar estàndard s'obté a partir de cadascuna de les diferents funcions de partició dels dinstints moviments de la molècula:

$$q_m^\circ = \prod_i^n q_{i,m}^\circ \quad \forall i = \text{Trans, Rot, Vib, Elec, Nuclear}$$

$$q_m^\circ = q_{\text{Trans},m}^\circ q_{\text{Rot},m}^\circ q_{\text{Vib},m}^\circ q_{\text{Elec},m}^\circ;$$

■ a) Si $T = 0 \text{ K}$

Es tracta d'una molècula diatòmica heteronuclear: HCl per tant $g_{0,\text{elec}} = 0 \implies q_{\text{Elec},m}^\circ = 1$

$$q_{\text{MolarEstàndard}} = 1 * 1 * 1 * 1$$

1

■ b) Si $T = 5000 \text{ K}$

Dades addicionals:

$$k_B = 1.38065 \times 10^{-23} \frac{\text{Joule}}{\text{Kelvin}};$$

$$h = 6.62608 \times 10^{-34} \text{ Joule s}$$

$$V_{\text{MolarEstàndard}} = \frac{RT}{p^\circ} = \frac{8.31447 \frac{\text{Joule}}{\text{Kelvin Mole}} \cdot 5000 \text{ Kelvin}}{100000 \frac{\text{Joule}}{\text{m}^3}} = 0.415724 \text{ m}^3$$

$$m_{\text{HCl}} = 1.008 + 35.45 = 36.458$$

$$\text{datos} = \{h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ Joule s}, T \rightarrow 5000 \text{ K},$$

$$k_B \rightarrow 1.38065 \times 10^{-23} \text{ Joule K}^{-1}, N_A \rightarrow 6.02214 \times 10^{23} \text{ Mole}^{-1}, c \rightarrow 299792458 \times 10^2 \frac{\text{cm}}{\text{s}}\};$$

$$q_{\text{TransMolarEstàndard}} := \left(\frac{2 \pi m_{\text{HCl}} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V_{\text{MolarEstàndard}};$$

Termel =

$$\left(\frac{2 \pi m_{\text{HCl}} k_B T}{h^2 N_A} \right)^{3/2} /. \text{datos} /. m_{\text{HCl}} \rightarrow 36.458 \times 10^{-3} \text{ kg Mole}^{-1} /. \frac{\text{kg}}{\text{Joule s}^2} \rightarrow \frac{1}{\text{m}^2} /. \left(\frac{1}{\text{m}^2} \right)^{3/2} \rightarrow \text{m}^{-3}$$

$$\frac{1.46266 \times 10^{34}}{\text{m}^3}$$

$$q_{\text{TransMolarEstandard}} = \frac{1.46266 \cdot 10^{34}}{\text{m}^3} \frac{0.4157236 \cdot \text{m}^3}{\text{Mole}}$$

$$\frac{6.08062 \times 10^{33}}{\text{Mole}}$$

$$q_{\text{RotMolarEstandard}} = \left(\frac{k_B T}{\sigma h c \tilde{B}} \right) / . \text{datos} / . \{ \sigma \rightarrow 1, \tilde{B} \rightarrow 10.6 \text{ cm}^{-1} \}$$

327.846

$\tilde{\nu} = .$ (* Annulem les freqüències assignades en l'apartat 1.1 *)

$$q_{\text{VibMolarEstandard}} = \frac{1}{1 - \text{Exp}\left[-\frac{h c \tilde{\nu}}{k_B T}\right]} / . \text{datos} / . \{ \tilde{\nu} \rightarrow 2990 \text{ cm}^{-1} \}$$

1.73309

$$q_{\text{ElecMolarEstandard}} = 1;$$

$$q_{\text{MolarEstandard}} = 6.08062 \cdot 10^{33} \text{ mol}^{-1} * 327.846 * 1.73309 * 1$$

$$\frac{3.45493 \times 10^{36}}{\text{mol}}$$

1.3. Sabent que l'energia de dissociació de l'enllaç HCl és 432 kJ/mol, calculeu la constant de l'equilibri: HCl (g) \rightleftharpoons Cl (g) + H (g) a 5000 Kelvin.

Dades: Mr(Cl) = 35.45; Mr(H) = 1.008

Equilibri HCl (g) \rightleftharpoons Cl (g) + H (g)

Per a calcular el valor de la constant d'equilibri
$$K_p = \frac{\left(\frac{q_{m,H}}{N_A}\right)\left(\frac{q_{m,Cl}}{N_A}\right)}{\left(\frac{q_{m,HCl}}{N_A}\right)} \text{Exp}\left[-\frac{\Delta U_0}{RT}\right]$$

Els àtoms tindran $q_{\text{RotMolarEstandard}} = q_{\text{VibMolarEstandard}} = 1;$

■ Per a l'àtom de Cl

$$q_{\text{MolarEstandard}_{Cl}} = q_{\text{TransMolStd}_{Cl}} q_{\text{ElecMolStd}_{Cl}};$$

$$q_{\text{TransMolStd}_{Cl}} = \left(\frac{2 \pi m_{Cl} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V_{\text{MolarEstandard}};$$

serveixen les dades obtingudes en els apartats: 1.1 i 1.2

Terme_{Cl} =

$$\left(\frac{2 \pi m_{Cl} k_B T}{h^2 N_A} \right)^{3/2} / . \text{datos} / . m_{Cl} \rightarrow 35.45 \cdot 10^{-3} \text{ kg Mole}^{-1} / . \frac{\text{kg}}{\text{Joule s}^2} \rightarrow \frac{1}{\text{m}^2} / . \left(\frac{1}{\text{m}^2} \right)^{3/2} \rightarrow \text{m}^{-3}$$

$$\frac{1.40242 \times 10^{34}}{\text{m}^3}$$

$$V_{\text{MolarEstandard}} = \frac{0.4157236 \cdot \text{m}^3}{\text{Mole}}$$

$$\frac{0.415724 \text{ m}^3}{\text{Mole}}$$

$$q_{\text{TransMolStd}_{Cl}} = \text{Terme}_{Cl} V_{\text{MolarEstandard}}$$

$$\frac{5.83019 \times 10^{33}}{\text{Mole}}$$

$$q_{\text{ElecMolStd}_{\text{Cl}}} = 5.552 \text{ (* que s'ha calculat en l'apartat 1.1 *)}$$

$$5.552$$

$$q_{\text{MolarEstandard}_{\text{Cl}}}$$

$$\frac{3.23692 \times 10^{34}}{\text{Mole}}$$

■ Per a l'àtom d'H

$$q_{\text{TransMolStd}_H} = \left(\frac{2 \pi m_H k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V_{\text{MolarEstandard}} ;$$

$$\text{Terme}_H = \left(\frac{2 \pi m_H k_B T}{h^2 N_A} \right)^{3/2} / . \text{datos} / . m_H \rightarrow 1.008 \cdot 10^{-3} \text{ kg Mole}^{-1} / . \frac{\text{kg}}{\text{Joule s}^2} \rightarrow \frac{1}{\text{m}^2} / . \left(\frac{1}{\text{m}^2} \right)^{3/2} \rightarrow \text{m}^{-3}$$

$$\frac{6.72426 \times 10^{31}}{\text{m}^3}$$

$$q_{\text{TransMolStd}_H} = \text{Terme}_H V_{\text{MolarEstandard}}$$

$$\frac{2.79543 \times 10^{31}}{\text{Mole}}$$

$$q_{\text{ElecMolStd}_H} = g_H = 2 S + 1 / . S \rightarrow 1 / 2$$

$$2$$

$$q_{\text{MolarEstandard}_H} = q_{\text{TransMolStd}_H} q_{\text{ElecMolStd}_H}$$

$$\frac{5.59087 \times 10^{31}}{\text{Mole}}$$

$$q_{\text{MolarEstandard}_{\text{HCl}}} = \frac{3.45493 \cdot 10^{36}}{\text{Mole}} \text{ (* fet en l'apartat 1.2 *)};$$

$$\Delta U_0 = 432 \cdot 10^3 \text{ Joule Mole}^{-1} \text{ (* del reactiu als productes *)}$$

$$\frac{432000 \text{ Joule}}{\text{Mole}}$$

$$\text{Exp} \left[- \frac{\frac{432000 \text{ Joule}}{\text{Mole}}}{R T} \right] / . \{ R \rightarrow 8.31451 \text{ Joule Kelvin}^{-1} \text{ Mole}^{-1}, T \rightarrow 5000 \text{ Kelvin} \}$$

$$0.0000306931$$

$$K_p = \frac{\frac{q_{\text{MolarEstandard}_{\text{Cl}}}}{N_A} \frac{q_{\text{MolarEstandard}_H}}{N_A}}{\frac{q_{\text{MolarEstandard}_{\text{HCl}}}}{N_A}} \text{Exp} \left[- \frac{\Delta U_0}{R T} \right] / .$$

$$\{ R \rightarrow 8.31451 \text{ Joule Kelvin}^{-1} \text{ Mole}^{-1}, T \rightarrow 5000 \text{ Kelvin}, N_A \rightarrow 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ Mole}^{-1} \}$$

$$26.697$$

2. Marqueu sense ambigüitat la resposta correcta de cada apartat, sabent que cada resposta correcta val 2 punts i cada resposta incorrecta descomptarà 0.6 punts.

2.1 El mínim de la corba del potencial de Lennard Jones:

- Ens indica a quina distància la força entre dues molècules és mínima.
- Ens indica a quina distància la força entre dues molècules és zero.
- Ens indica a quina distància l'energia potencial entre dues molècules es zero.

2.2 Per a molècules no carregades:

- a) Les forces repulsives són de més curt abast que les atractives.
- b) Les forces repulsives són de més llarg abast que les atractives.
- c) Depenent del cas, la resposta a) o b) serà la correcta.

2.3 Si el factor de compressibilitat és major que la unitat, podem dir que:

- a) Les forces atractives dominen.
- b) Hauríem de conèixer la temperatura del sistema per a saber quina domina.
- c) Les forces repulsives dominen.

2.4 La funció de distribució radial per a molècules monoatòmiques:

- a) Tendeix a zero a distàncies grans.
- b) Tendeix a uno a distàncies grans.
- c) Tendeix al valor de la densitat macroscòpica a distàncies grans.

2.5 Referent a la capacitat calorífica dels sòlids:

- a) Segons el model d'Einstein la capacitat calorífica dels sòlids depèn de la temperatura.
- b) Segons el model de Debye la capacitat calorífica dels sòlids no depèn de la temperatura.
- c) Segons la mecànica clàssica la capacitat calorífica dels sòlids depèn de la temperatura.

En un treball d'investigació sobre TCG uns científics trobaren la següent expressió:

$$\frac{\langle \varepsilon^2 \rangle}{\varepsilon_{\text{mp}}} - \langle \varepsilon \rangle$$

on ε és l'energia cinètica de translació d'un gas monoatòmic de massa m , ε_{mp} el valor de l'energia més probable pel gas a certa temperatura, T .

Calculeu:

- (a) el valor de dita expressió, la dependència respecte de la T i M_r (massa molecular del gas).
- (b) quina serà la proporció de molècules del gas que tinguen energia translacional, ε , entre el valor més probable ε_{mp} i el valor mitjà $\langle \varepsilon \rangle$ a la temperatura de 54°C .

Dades addicionals:

$$k_B = 1.38065 \times 10^{-23} \frac{\text{Joule}}{\text{Kelvin}}$$

Si ho necessiteu podeu fer servir el canvi de variable $x = \sqrt{\varepsilon}$

La llei de distribució d'energies translacionals de gasos monoatòmics (Maxwell-Boltzmann) és:

$$f[\varepsilon] := 2\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \text{Exp}\left[-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right]; f[\varepsilon]$$

■ (a) Qüestió 1^a

$$\frac{\langle \varepsilon^2 \rangle}{\varepsilon_{\text{mp}}} - \langle \varepsilon \rangle = \text{Terme1} - \text{Terme2}$$

Hem d'aplicar en els càlculs la llei de distribució d'energies de *Maxwell-Boltzmann*:

$$f[\varepsilon] := 2\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \text{Exp}\left[-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right]; f[\varepsilon]$$

$$\frac{2 e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \sqrt{\varepsilon} \left(\frac{1}{\pi k_B T} \right)^{3/2}}{\sqrt{\pi}}$$

■ Càlcul del Terme1

El Terme1 està format per dues expressions:

- a) Numerador $\langle \varepsilon^2 \rangle$ que correspon al valor mitjà del quadrat de l'energia translacional i
 b) Denominador ε_{mp} que correspon al valor de l'energia més probable. Aleshores:

a) Càlcul del quadrat de l'energia translacional:

```
numerador1 = Integrate[ $\varepsilon^2 f[\varepsilon]$ , { $\varepsilon$ , 0,  $\infty$ }, Assumptions -> Re[ $\frac{1}{T k_B}$ ] > 0]; numerador1
```

$$\frac{15}{4} T^2 k_B^2$$

b) Càlcul de l'energia més probable, ε_{mp} :

```
valorMesProb = Solve[D[f[ $\varepsilon$ ],  $\varepsilon$ ] == 0,  $\varepsilon$ ];
```

```
 $\varepsilon_{mp}$  =  $\varepsilon$  /. First[%]
```

$$\frac{T k_B}{2}$$

```
Terme1 =  $\frac{\text{numerador1}}{\varepsilon_{mp}}$ 
```

$$\frac{15 T k_B}{2}$$

■ Càlcul del Terme2

El Terme 2 correspon al valor mitjà de l'energia per tant:

```
valor $\varepsilon$ Med := Integrate[ $\varepsilon f[\varepsilon]$ , { $\varepsilon$ , 0,  $\infty$ }, Assumptions -> Re[ $\frac{1}{T k_B}$ ] > 0]; valor $\varepsilon$ Med
```

$$\frac{3 T k_B}{2}$$

Aleshores l'expressió corresponent a la qüestió (a) serà:

```
Terme1 - valor $\varepsilon$ Med
```

$$6 T k_B$$

```
StyleForm[" $\frac{\langle \varepsilon^2 \rangle}{\varepsilon_{mp}} - \langle \varepsilon \rangle =$  " PrecedenceForm[Terme1 - valor $\varepsilon$ Med],
```

```
Subsection, FontColor -> Hue[0.7]]
```

$$\frac{\langle \varepsilon^2 \rangle}{\varepsilon_{mp}} - \langle \varepsilon \rangle = 6 T k_B$$

Com pot observar-se no depèn de la massa molecular del gas però sí de la temperatura absoluta

■ (b) Qüestió 2^a

Quina serà la proporció de molècules del gas que tinguin energia translacional, ε , entre el valor mitjà $\langle \varepsilon \rangle$ i el valor més probable ε_{mp} a 54°C.

Per calcular la reacció de molècules amb energia translacional entre $\langle \varepsilon \rangle$ i ε_{mp} farem:

$$\text{Proporció} = \int_{\varepsilon_{mp}}^{\text{valoreMed}} f[\varepsilon] d\varepsilon / \{T \rightarrow 273.15 + 54, k_B \rightarrow 1.38065 \times 10^{-23}\}$$

0.409627

**StyleForm["La proporció de molècules buscada és = " PrecedenceForm[% 100 "%"],
Subsection, FontColor -> Hue[0.7]]**

La proporció de molècules buscada és = 40.9627 %

Com farà l'alumne el problema:

■ (a) Qüestió 1^a

■ a) Càlcul del quadrat de l'energia translacional:

$$\text{valorQuadraticMitja} = \int_0^{\infty} \varepsilon^2 f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\infty} \varepsilon^2 2\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T}\right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \text{Exp}\left[-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right] d\varepsilon$$

Haurà de fer el canvi de variable $x = \sqrt{\varepsilon} \Rightarrow x^2 = \varepsilon$; aleshores la integral es transforma en :

$$\begin{aligned} \text{valorQuadraticMitja} &= \int_0^{\infty} x^4 2\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T}\right)^{3/2} x \text{Exp}\left[-\frac{x^2}{k_B T}\right] 2x dx = \\ &= 4\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} x^6 \text{Exp}\left[-\frac{x^2}{k_B T}\right] dx \quad \text{que fent el canvi de } a = \frac{1}{k_B T} \text{ obtenim:} \end{aligned}$$

$\text{valorQuadraticMitja} = 4\pi \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} x^6 \text{Exp}[-ax^2] dx$; integral estàndard del tipus $\int_0^{\infty} x^{2n} \text{Exp}[-ax^2] dx$ amb solució estàndard tipus: $\frac{(2n)! \sqrt{\pi}}{2^{2n+1} n! a^{n+1/2}}$ que amb $n = 3$ queda

$$\text{valorQuadraticMitja} = 4\pi \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \frac{6! \sqrt{\pi}}{2^7 3! a^{7/2}} = \frac{15}{4 a^2} = \frac{15}{4} (k_B T)^2$$

Com es pot observar en la següent simplificació *Mathematica*.

$$4\pi \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \frac{6! \sqrt{\pi}}{2^7 3! a^{7/2}} // \text{Simplify}$$

$$\frac{15}{4 a^2}$$

■ b) Càlcul del valor més probable de l'energia:

Donada la funció de distribució d'energies, $f(\varepsilon)$, per calcular el valor més probable de l'energia de translació, ε_{mp} , cal derivar la funció respecte de la variable ε , igualar a zero i calcular el valor de ε que eix, doncs es tracta del valor d' ε en el màxim de la funció de distribució, $f(\varepsilon)$:

D[f[ε], ε]

$$\frac{e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \left(\frac{1}{\pi k_B T}\right)^{3/2}}{\sqrt{\pi} \sqrt{\varepsilon}} - \frac{2 e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \sqrt{\varepsilon} \left(\frac{1}{\pi k_B T}\right)^{3/2}}{\sqrt{\pi} \pi k_B T}$$

Solve[% == 0, ε]

$$\left\{ \left\{ \varepsilon \rightarrow \frac{T k_B}{2} \right\} \right\}$$

El valor que s'obté per a l'energia més probable és $\varepsilon_{mp} = \frac{T k_B}{2}$

Per tan el primer terme de l'expressió que s'obté dividint el valor calculat en a) pel de b) serà:

$$\frac{\text{valorQuadraticMitja}}{\text{valor calculat per } \varepsilon_{mp}} = \frac{\frac{15}{4} (k_B T)^2}{\frac{T k_B}{2}} = \frac{15}{2} k_B T$$

Tal i com es pot veure en la següent simplificació *Mathematica*.

$$\frac{\frac{15}{4} (k_B T)^2}{\frac{T k_B}{2}} // \text{Simplify}$$

$$\frac{15 T k_B}{2}$$

■ c) Càlcul del Terme2 corresponent a l'energia mitjana de translació, $\langle \varepsilon \rangle$:

Per definició prenem com valor mitjà de una magnitud:

$$\text{valorMitja}\varepsilon = \int_0^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\infty} \varepsilon 2 \pi \left(\frac{1}{\pi k_B T} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \text{Exp} \left[-\frac{\varepsilon}{k_B T} \right] d\varepsilon$$

Si operem com ho hem fet en l'apartat a) la integral es pot transformar en estàndard

$$\text{valorMitja}\varepsilon = \int_0^{\infty} x^2 2 \pi \left(\frac{1}{\pi k_B T} \right)^{3/2} x \text{Exp} \left[-\frac{x^2}{k_B T} \right] 2 x dx =$$

$$= 4 \pi \left(\frac{1}{\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} x^4 \text{Exp} \left[-\frac{x^2}{k_B T} \right] dx ; \text{ que fent el canvi de } a = \frac{1}{k_B T} \text{ obtenim:}$$

$\text{valorMitja}\varepsilon = 4 \pi \left(\frac{a}{\pi} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} x^4 \text{Exp} [-a x^2] dx$; integral estàndard del tipus $\int_0^{\infty} x^{2n} \text{Exp}[-a x^2] dx$ amb solució estàndard tipus: $\frac{(2n)! \sqrt{\pi}}{2^{2n+1} n! a^{n+1/2}}$ que amb $n = 2$ queda

$$\text{valorMitja}\varepsilon = 4 \pi \left(\frac{a}{\pi} \right)^{3/2} \frac{4! \sqrt{\pi}}{2^5 2! a^{5/2}} = \frac{3}{2 a} = \frac{3}{2} k_B T$$

Tal i com s'obté de la teoria i també de l'adient simplificació *Mathematica*:

$$4 \pi \left(\frac{a}{\pi} \right)^{3/2} \frac{4! \sqrt{\pi}}{2^5 2! a^{5/2}} // \text{Simplify}$$

$$\frac{3}{2 a}$$

Aleshores el resultat de la Qüestió 1 serà:

$$\frac{15}{2} k_B T - \frac{3}{2} k_B T = 6 T k_B$$

■ (b) Qüestió 2: Proporció de molècules.

Basant-nos en els càlculs realitzats abans podem determinar dita proporció que ve donada per:

$$\text{Fracció de molècules} = \int_{\varepsilon_{\text{mp}}}^{<\varepsilon>} f(\varepsilon) d\varepsilon$$

Els valor dels límits de la integral ja els hem calculat i són:

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \frac{3}{2} k_B T \\ \varepsilon_{\text{mp}} &= \frac{1}{2} k_B T \end{aligned}$$

El canvi de variable en la integral el farem com abans $x = \sqrt{\varepsilon}$; per tant queda com:

$$\text{proporció} = \int_{\frac{k_B T}{2}}^{\frac{3k_B T}{2}} 2\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T}\right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \text{Exp}\left[-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right] d\varepsilon = 4\pi \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \int_{x_1}^{x_2} x^2 \text{Exp}[-a x^2] dx$$

la integral no es veu estàndar a simple vista pero fent ús de les propietats de les integrals de Riemman,

$$4\pi \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \int_{x_1}^{x_2} x^2 \text{Exp}[-a x^2] dx = 4\pi \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \int_0^{x_2} x^2 \text{Exp}[-a x^2] dx - 4\pi \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \int_0^{x_1} x^2 \text{Exp}[-a x^2] dx$$

On hem canviat obviament els límits de les integrals, doncs x_i ($\forall i = 1, 2$) serà el valor que prenga la x quan la ε prenga el valor del límit que cal, (o siga $x_2 = \sqrt{\frac{3k_B T}{2}}$, i $x_1 = \sqrt{\frac{k_B T}{2}}$), aleshores:

$$\text{IntegralNumA} = 4\pi \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \int_0^{x_2} x^2 \text{Exp}[-a x^2] dx = 4\pi \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \left(\frac{\sqrt{\pi} \text{Erf}[\sqrt{a} x_2]}{4 a^{3/2}} - \frac{e^{-a x_2^2} x_2}{2 a} \right)$$

$$\text{IntegralNumB} = 4\pi \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \int_0^{x_1} x^2 \text{Exp}[-a x^2] dx = 4\pi \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \left(\frac{\sqrt{\pi} \text{Erf}[\sqrt{a} x_1]}{4 a^{3/2}} - \frac{e^{-a x_1^2} x_1}{2 a} \right)$$

Si pels canvis que hem fet tenim:

$$a = \frac{1}{k_B T}; \quad x_2 = \sqrt{\frac{3 k_B T}{2}}; \quad x_1 = \sqrt{\frac{k_B T}{2}};$$

Les funcions, $\text{Erf}[\sqrt{a} x_i]$, i les exponencials, $\text{Exp}[-a x_i^2]$ es redueixen a:

$$\begin{aligned} &\{ \text{Erf}[\sqrt{a} x_2], \text{Erf}[\sqrt{a} x_1], \text{Exp}[-a x_2^2], \text{Exp}[-a x_1^2] \} / \cdot \sqrt{\frac{1}{T k_B}} \sqrt{T k_B} \rightarrow 1 \\ &\{ \text{Erf}\left[\sqrt{\frac{3}{2}}\right], \text{Erf}\left[\frac{1}{\sqrt{2}}\right], \frac{1}{e^{3/2}}, \frac{1}{\sqrt{e}} \} \end{aligned}$$

Els quals valors numèrics seran:

N [%]

{0.916735, 0.682689, 0.22313, 0.606531}

$$\text{IntegralNumA} = 4 \pi \left(\frac{a}{\pi} \right)^{3/2} \left(\frac{\sqrt{\pi} 0.917}{4 a^{3/2}} - \frac{0.22313 x_2}{2 a} \right) // \text{PowerExpand}; \text{IntegralNumA}$$

0.60864

$$\text{IntegralNumB} = 4 \pi \left(\frac{a}{\pi} \right)^{3/2} \left(\frac{\sqrt{\pi} 0.683}{4 a^{3/2}} - \frac{0.60653 x_1}{2 a} \right) // \text{PowerExpand}; \text{IntegralNumB}$$

0.199059

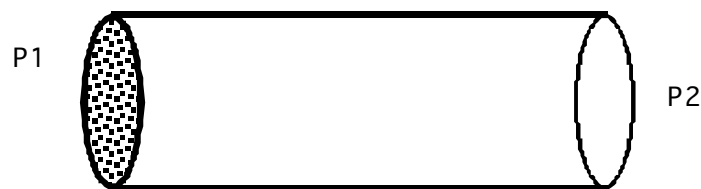
$$\text{IntegralNumA} - \text{IntegralNumB}$$

0.40958

Amb un resultat igual a: **un 40.96%**

4. Contesteu breument pero raoneu la resposta a les següents qüestions.

4.1 Se té una canonada de forma cilíndrica de 20 m de longitud per la qual circula un líquid amb un caudal de 10 L/s. La pressió a l'inici del tub és el doble que en la eixida. ¿Quant augmentarà el caudal si tripliquem la pressió a l'inici de la conducció?



Segons les condicions inicials del problema :

$$P_1 = 2 P_2 ;$$

Per a un conducció cilíndrica que transporta líquid se sap que el caudal és proporcional ala quarta potència del radi i al gradient de pressió (Llei de Poiseuille):

$$\frac{V}{t} \propto k_{\text{aparent}} \frac{\Delta P}{\Delta z}$$

■ Cas inicial

$$\frac{V_1}{t_1} \propto k_{\text{aparent}} \frac{\Delta P_1}{L} = k_{\text{aparent}} \frac{(2 P_2 - P_2)}{20} \propto 10 \text{ Litres second}^{-1};$$

■ Cas de la qüestió

$$\frac{V}{t} \propto k_{\text{aparent}} \frac{\Delta P_2}{L} = k_{\text{aparent}} \frac{(3 (2 P_2) - P_2)}{20}$$

$$\text{caudal} = \text{Solve} \left[\frac{10 \text{ Litres s}^{-1}}{\text{Caudal}} == \frac{k_{\text{aparent}} \frac{(2 P_2 - P_2)}{20}}{k_{\text{aparent}} \frac{(3 (2 P_2) - P_2)}{20}}, \text{Caudal} \right];$$

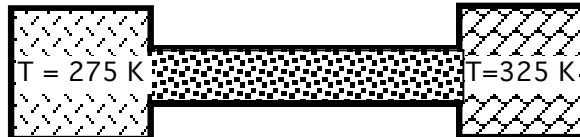
$$\text{caudal} = \text{First}[\text{Caudal} /. \%]$$

$$\frac{50 \text{ Litres}}{\text{s}}$$

StyleForm["Caudal = " PrecedenceForm[caudal], Subsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]

$$\text{Caudal} = \frac{50 \text{ Litres}}{\text{s}}$$

4.2 Tenim dos dipòsits de calor uno a 275 K i altre a 325 K. Aquestos es comuniquen per mitjà d'una vareta cilíndrica de ferro ($\kappa=0.80 \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$) de 200 cm de longitud. La vareta està adientment aïllada per a que no hi haja pèrdues de calor. En un minut se transporten 288 J quan el sistema ha assolit el règim estacionari. ¿Quin serà el valor del diàmetre, d , de la vareta de transmissió?



Per definició de densitat de flux de calor, J :

$$J = \frac{dq}{A dt} = -\kappa \frac{\Delta T}{\Delta z}$$

Atenent a les dades que ens donen:

$$\Delta T = 275 \text{ K} - 325 \text{ K}; \Delta z = 200 \text{ cm}; \kappa = 0.80 \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}; \dot{q} = \frac{288 \text{ J}}{60 \text{ s}};$$

$$\text{Solve}\left[\frac{\dot{q}}{A} == -\kappa \frac{\Delta T}{\Delta z}, A\right];$$

$$\text{area} = \text{First}[A /. \%]$$

$$24. \text{ cm}^2$$

$$\text{NSolve}[24 \text{ cm}^2 == \pi r^2, r];$$

$$\text{radi} = \text{Last}[r /. \%]$$

$$2.76395 \text{ cm}$$

StyleForm["diàmetre_{canonada} = " PrecedenceForm[2 radi], Subsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]

$$\text{diàmetre}_{\text{canonada}} = 5.52791 \text{ cm}$$

4.3 Segons l'expressió obtinguda amb la teoria cinètica de gasos (TCG). ¿com varia el coeficient d'autodifusió a l'augmentar la pressió?

De les equacions que ens donen en les dades addicionals tenim que:

$$D_{ij} = \frac{3\pi}{16} \langle v \rangle \lambda = \frac{3\pi}{16} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \frac{V}{\sqrt{2} \pi d^2 N};$$

Si tenim en compte que l'equació dels gasos ideals contempla que $P V = \frac{N}{N_A} R T$, aleshores

■ Coeficient d'autodifusió en funció de P i T :

$$D_{ij}(P, T) = \frac{3}{8\sqrt{\pi}} \frac{1}{d^2 P N_A} \left(\frac{R^3 T^3}{M} \right)^{1/2};$$

Si T és constant \implies el coeficient D_{ij} minvarà quan P augmente.

■ Coeficient d'autodifusió en funció de P i V:

$$D_{ij}(P, V) = \frac{3}{8\sqrt{\pi}} \frac{1}{d^2} \left(\frac{PV^3 N_A}{MN^3} \right)^{1/2};$$

Si V és constant \implies el coeficient D_{ij} **augmentarà quan P augmente.**

4.4 S'introdueix un troç de sucre (4 moles) en aigua (100L). A quina distància del punt inicial es trobarà la màxima concentració de sucre transcorregudes 10 horas. El coeficient de difusió val $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. La solució de la segona llei de Fick per aquest sistema ens dóna:

$$c(\mathbf{r}, t) = \frac{n_0}{8(\pi D t)^{3/2}} \text{Exp}\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right)$$

Es tracta de trobar el màxim de la funció de distribució o llei de Fick:

$$\text{conc}[\mathbf{r}_-, \mathbf{t}_-] := \frac{n_0}{8(\pi D t)^{3/2}} \text{Exp}\left[-\frac{r^2}{4Dt}\right];$$

$$D[\text{conc}[\mathbf{r}, \mathbf{t}], \mathbf{r}]$$

$$-\frac{e^{-\frac{r^2}{4Dt}} r n_0}{16 D \pi^{3/2} t (Dt)^{3/2}}$$

Si es tracta d'un màxim igualarem a zero i obtindrem la solució quan $t = 10$ Hores:

$$\text{Solve}[D[\text{conc}[\mathbf{r}, \mathbf{t}], \mathbf{r}] == 0, \mathbf{r}] /. \mathbf{t} \rightarrow 10 \text{ H}$$

$$\{\{\mathbf{r} \rightarrow 0\}\}$$

Que ens indica que la resposta és a $\mathbf{r} = 0$.