

QUÍMICA FÍSICA AVANÇADA

1er Parcial

28 - 1 - 2009

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

1.1.-Indiqueu si és vertadera o falsa la següent afirmació, i justifiqueu, breu pero raonadament, llur resposta. Sempre, el nivell de menor energia és el més probable.

$$q = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}}$$

1.2.- A que correspon l'expressió: $\frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}}$. Justifiqueu en quin interval de temperatures és vàlida.

1.3. Quant val segons la mecànica clàssica la capacitat calorífica molar a volum constant per a un gas ideal format per molècules de $C_6 H_6$? ¿Quin valor s'obté amb la mecànica quàntica a temperatures baixes?

Justifiqueu la resposta.

1.4. Calculeu la funció de partició molecular, a $T = 0 \text{ K}$ y $T = \infty$, per a una molècula diatòmica heteronuclear, suposant:

Tipus	Número de nivells	Degeneració nivell 1	Degeneració nivell 2	Degeneració nivell 3	Degeneració nivell 4
translació	4	1	3	5	7
rotació	4	1	2	3	4
vibració	2	1	1	-	-
electrònica	2	2	1	-	-

1.1.- La probabilitat de població/ocupació d'un nivell depèn de la degeneració, g_i , i de l'energia del nivell, ε_i . Aleshores:

$$p_i = \frac{g_i \text{Exp} \left[-\frac{\varepsilon_i}{k_B T} \right]}{q} ;$$

Si $\varepsilon_i \uparrow \Rightarrow p_i \downarrow$ (un augment de l'energia, fa minvar la probabilitat d'ocupació).

Si $g_i \uparrow \Rightarrow p_i \uparrow$ (un augment de la degeneració fa augmentar la probabilitat d'ocupació del nivell)

Resposta FALSA, doncs hi ha que avaluar la degeneració del nivell i l'energia.

$$q = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}}$$

1.2.- L'expressió $\frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}}$ correspon a la funció de partició vibracional d'una molècula diatòmica dins de l'aproximació de l'oscil.lador harmònic que suposa:

- (1) Potencial quadràtic de la distància.
- (2) La molècula no es dissocia tot i tenint infinits nivells vibracionals.
- (3) Aquesta aproximació és vàlida si sols estan poblats els primers nivells vibracionals, o siga a temperatures baixes.

1.3.-(i) Mecànica Clàssica \Rightarrow Principi d'equipartició de l'energia:

Translació	$C_{V,m}^T = \frac{3}{2} R$
Rotació (molècula NoLineal)	$C_{V,m}^R = \frac{3}{2} R$
Vibració (3N-6) modes normals	$C_{V,m}^V = (3N - 6)R = 30 R$
<hr/>	
Total	$C_{V,m} = 33 R$

(ii) Mecànica Quàntica a baixa temperatura:

Translació	$C_{V,m}^T = \frac{3}{2} R$
Rotació (molècula NoLineal)	$C_{V,m}^R = \frac{3}{2} R$
Vibració	$C_{V,m}^V = 0$
<hr/>	
Total	$C_{V,m} = 3R$

1.4.-

Tipus	q (T = 0 K) nombre d' estats del nivell fonamental	q (T = ∞) Nombre total de possibles estats
translació	1	16
rotació	1	10
vibració	1	2
electrònic	2	3
Molecular q = q _t q _r q _v q _e	2	960

2. La interacció entre les molècules d'una substància pot descriure's aproximadament mitjançant un potencial de Lennard Jones en el qual $B = 1.622 \cdot 10^{-110} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{12}$ i $C = 8.824 \cdot 10^{-54} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^6$

2.1 Calculeu el diàmetre molecular σ .

2.2 Quina és la força que senten una parella de molècules quan se troben a la distància de contacte?

2.3 Dibueixeu de forma aproximada la forma de la funció de distribució radial que tindria aquesta substància en estat gasos diluït (pero real) a 298K. Indiqueu, en cas d'haver-ne, quines serien les distàncies i altures que presentarien els pics de dita funció

2.1.- Diàmetre molecular σ , correspon en interacció de molècules al valor de la distància (diferent de ∞) a la qual el potencial de Lennard Jones s'anula, aleshores:

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

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

$$\left\{ \left\{ C \rightarrow \frac{B}{\sigma^6} \right\} \right\}$$

$$\text{sigma} = \sqrt[6]{\frac{B}{C}} /. \{B \rightarrow 1.622 \cdot 10^{-110} \text{ J mol}^{-1} \text{ m}^{12}, C \rightarrow 8.824 \cdot 10^{-54} \text{ J mol}^{-1} \text{ m}^6\} /. (\text{m}^6)^{1/6} \rightarrow \text{m}$$

$$3.49997 \times 10^{-10} \text{ m}$$

Podem convertir-la en unitats del diàmetre molecular en Å, tot i sabent que $1.0 \text{ m} \equiv 10^{10} \text{ Å}$

$$\text{sigma} /. \text{m} \rightarrow 10^{10} \text{ Å}$$

$$3.49997 \text{ Å}$$

2.2.- La força de la interacció en mecànica esdevé del -gradient del potencial, aleshores: força = $-\frac{\partial V[r]}{\partial r}$

$$\text{força}[r] := -D[V[r], r];$$

$$\text{força}[r]$$

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

Tot i tenint en compte els valors dels paràmetres C,B i la distància de contacte σ , (diàmetre molecular)

$$\text{força}[r] /. \{B \rightarrow 1.622 \cdot 10^{-110} \text{ J mol}^{-1} \text{ m}^{12}, C \rightarrow 8.824 \cdot 10^{-54} \text{ J mol}^{-1} \text{ m}^6, r \rightarrow 3.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}\} /. \text{J} \rightarrow \text{Nm}$$

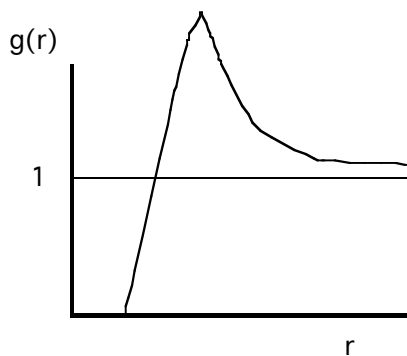
$$\frac{8.22801 \times 10^{13} \text{ N}}{\text{mol}}$$

Que serà la força d'interacció entre un mol de parelles de molècules de substància.
Si ens heu demanen per parella de molècules, caldrà dividir-la pel Número d'Avogadre:

$$\% / N_A /. N_A \rightarrow 6.0225 \cdot 10^{23} \text{ parella_molècula mol}^{-1}$$

$$\frac{1.36621 \times 10^{-10} \text{ N}}{\text{parella_molècula}}$$

3.3.- La funció $g(r) = \text{Exp}[-\frac{V(r)}{k_B T}]$ per definició de la força mitjana.



El màxim de $g(r)$ s'assoleix quan el valor del potencial $V(r)$ siga mínim.

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

Solve::svars : Equations may not give solutions for all "solve" variables. More...

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

$$r_0 \rightarrow \sqrt[6]{\frac{2B}{C}} /. \{B \rightarrow 1.622 \cdot 10^{-110} \text{ J mol}^{-1} \text{ m}^{12}, C \rightarrow 8.824 \cdot 10^{-54} \text{ J mol}^{-1} \text{ m}^6\} /. (\text{m}^6)^{1/6} \rightarrow \text{m}$$

$$r_0 \rightarrow 3.92858 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$V[r_0]$$

$$\frac{B}{r_0^{12}} - \frac{C}{r_0^6}$$

$$V[r_0 \text{molec}] =$$

$$(V[r_0] / N_A) /. \{B \rightarrow 1.622 \cdot 10^{-110} \text{ J mol}^{-1} \text{ m}^{12}, C \rightarrow 8.824 \cdot 10^{-54} \text{ J mol}^{-1} \text{ m}^6\} /. (\text{m}^6)^{1/6} \rightarrow \text{m} /. \{r_0 \rightarrow 3.93 \cdot 10^{-10} \text{ m}, N_A \rightarrow 6.0225 \cdot 10^{23} \text{ molecules mol}^{-1}\}$$

$$- \frac{1.9927 \times 10^{-21} \text{ J}}{\text{molecules}}$$

Així la distància al pic de la funció $g(r_0)$ s'obindrà substituint el valor obtingut en la funció del potencial:

$$g[r_] := \text{Exp}\left[-\frac{V[r]}{k_B T}\right];$$

$$V[r_0 \text{molec}]$$

$$- \frac{1.9927 \times 10^{-21} \text{ J}}{\text{molecules}}$$

$$g[r_0] = N \left[\exp \left[- \frac{V[r_0 \text{molec}] \text{ molecules}}{k_B T} \right] \right] / . \{ k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K} \}$$

1.62308

3.- Marqueu sense ambigüitat la resposta correcta d'entre les següents qüestions, tot i sabent que: (cada apartat val 2.0 punts si la resposta és correcta, però -0.6 punts si és incorrecta).

3.1.- Donada una mescla de dos gasos monoatòmics ideals de diferent massa molecular en l'equilibri coincideix:

- a) les velocitats mitjanes de les molècules d'ambdós gasos.
- b) les energies cinètiques mitjanes de translació de les molècules.
- c) les pressions parcials mitjanes exercides per cada gas.

3.2.- Per a un gas ideal contingut en un recipient de volum constant, al augmentar la temperatura també augmenta:

- a) el nombre de col·lisions per unitat d'àrea i temps.
- b) el recorregut lliure mitjà.
- c) la secció eficaç de col·lisió de les molècules.

3.3.- La descripció clàssica d'un sistema de partícules és una bona aproximació, quan:

- a) la temperatura absoluta és suficientment baixa per a que els efectes quàntics siguin menyspreables.
- b) l'energia tèrmica típica, kBT , és molt menor que l'espaiat, ΔE , (grandària) entre els estats energètics accessibles a cada partícula.
- c) la temperatura absoluta és suficientment elevada.

3.4.- Se té una mescla de gasos de distinta massa molecular tancada en un recinte, la qual surt per efusió per un orifici. Al cap d'un temps, t ,

- a) la mescla en l'interior del recinte s'enriqueix en el gas més pesat.
- b) la mescla en l'interior del recinte s'enriqueix en el gas més lleuger.
- c) la mescla en l'interior del recinte roman a composició constant.

3.5.- En un recinte en equilibri, la probabilitat de trobar molècules amb mòdul de velocitat que siga major que la velocitat mitjana, $\langle v \rangle$, és:

- a) major que 0.5
- b) menor que 0.5
- c) igual a 0.5

4.1 En una doble paret en la qual els panells estan separats 5.0 cm, suposant que s'ha assolit l'estat estacionari, calculeu la velocitat de transferència de calor per conducció des del panell interior a 25°C al panell exterior a -10°C si l'àrea de la paret es de 10.0 m², en els casos en els que l'espai entre els panells estiga ocupat:

- (1) per aire i
- (2) per escuma de poliestiré.

Quina potència haurà de tenir una caldera de calefacció per a compensar la pèrdua de calor en ambdós casos?

(Dades: la conductivitat tèrmica de l'aire a 25°C és 0.0241 JK⁻¹ m⁻¹ s⁻¹ i la corresponent a l'escuma de poliestiré és 0.01 JK⁻¹ m⁻¹ s⁻¹).

4.2 En un experiment de flux de Poiseuille per a mesurar la viscositat de l'aire a 298 K, la mostra se deixa passar a través d'un tub de 100 cm de longitud i un diàmetre intern de 1.00 mm. Un dels extrems se troba a 765 Torr i l'altre a 760 Torr. En 100 s, passen 90.2 cm³ d'aire a través del tub (el volum se mesura en l'extrem de menor pressió). Calculeu la viscositat de l'aire.

■ 4.1.-

La velocitat de transferència de calor es defineix com $\dot{Q} = \frac{dQ}{dt}$;

la llei de Fourier en diu que:

$J_z = -\kappa \frac{dT}{dz}$ (en una transmissió de calor en la direcció z. També sabem que per definició, $J_z = \frac{dQ}{A dt}$, per tant tenim que:

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} = - \text{Area } \kappa \frac{\Delta T}{\Delta z};$$

$$\Delta T = (T_{\text{ext}} - T_{\text{int}}) /. \{T_{\text{ext}} \rightarrow (-10 + 273) \text{ K}, T_{\text{int}} \rightarrow (25 + 273) \text{ K}\}$$

$$-35 \text{ K}$$

$$\Delta z = (z_{\text{fora}} - z_{\text{dins}}) /. \{z_{\text{fora}} \rightarrow 0.05 \text{ m}, z_{\text{dins}} \rightarrow 0 \text{ m}\}$$

$$0.05 \text{ m}$$

$$\text{velocitatTransferenciaCalor} = -A \kappa \frac{\Delta T}{\Delta z} /. \{A \rightarrow 10 \text{ m}^2, \kappa \rightarrow \{0.0241, 0.01\} \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}\}$$

$$\left\{ \frac{168.7 \text{ J}}{\text{s}}, \frac{70. \text{ J}}{\text{s}} \right\}$$

```
StyleForm[TableForm[velocitatTransferenciaCalor,
  TableHeadings -> {"Aire", "EscumaPoliestiré"}, None]], Subsection, FontColor -> RGBColor[0, 0, 1]]
```

Aire	$\frac{168.7 \text{ J}}{\text{s}}$
EscumaPoliestiré	$\frac{70. \text{ J}}{\text{s}}$

La potència que cal suministrar a la caldera haurà d'èsser com a mínim igual al flux de calor obtingut tot i que la definició de Potència Watts = J s^{-1} . L'aportació de dites potències compensarà les pèrdues de calor per conducció calculades.

■ 4.2.-

La llei de Poiseuille en forma diferencials ens relaciona el cabal del fluid amb el gradient de pressions. Però tot i que un gas (aire) és un fluid *compressible* haurem d'utilitzar la llei de Poiseuille per a fluids compressibles, transformant el cabal volumètric en cabal màssic que és invariant.

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = - \frac{\pi r^4}{8 \eta} \frac{\partial P}{\partial z}$$

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{\frac{\Delta n R T}{P}}{\Delta t} = \frac{R T}{P} \frac{\Delta m}{M_r \Delta t};$$

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = M_r \frac{P}{R T} \frac{\Delta V}{\Delta t} = - \frac{\pi r^4}{8 \eta} \frac{M_r}{R T} \frac{P dP}{dz}$$

Integrant l'equació de Poiseuille per a Pressions entre P_{inicial} i P_{finals} i les distàncies inicial i final obtenim:

$$\int_{z_i}^{z_f} dz = z_f - z_i = \text{LongitudTub}$$

$$\int_{P_i}^{P_f} P dP = \frac{P_f^2 - P_i^2}{2} < 0 \quad (* \text{ doncs } P_f < P_i *)$$

Podem obtenir el valor de la viscositat de l'aire en aquestes condicions com:

$$\eta = - \frac{\pi r^4}{16} \frac{M_r}{RT} \frac{\Delta t}{\Delta m} \frac{P_f^2 - P_i^2}{L}$$

Tot i que la informació que ens donen correspon a un cabal volumètric, podem calcular el valor de Δm a partir de les condicions que ens indiquen o retornar a la relació de gasos ideals per la qual $\Delta m = \frac{P_f \Delta V M_r}{RT}$ amb la qual cosa tindriem:

$$\eta := - \frac{\pi r^4}{16} \frac{\Delta t}{P_f \Delta V} \frac{P_f^2 - P_i^2}{L};$$

eta η =

$\eta /. \{r \rightarrow 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}, P_i \rightarrow 101991.33 \text{ Pa}, P_f \rightarrow 101325 \text{ Pa}, L \rightarrow 1 \text{ m}, \Delta V \rightarrow 90.2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3, \Delta t \rightarrow 100 \text{ s}\}$

0.0000181907 Pa s

`StyleForm[" η = " PrecedenceForm[ScientificForm[eta η], 500],
Subsection, FontColor \rightarrow RGBColor[0, 0, 1]]`

$$\eta = (1.81907 \times 10^{-5}) \text{ Pa s}$$