

Química Física AVANÇADA

1ª CONVOCATÒRIA 23-06-2004

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

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

1.- Una mostra de gas de comportament ideal està format per un 1 mol de molècules triatòmiques el qual estat electrònic fonamental és doblet i el primer excitat triplet. Sabent que aquestes molècules presenten tres modes normals de vibració amb números d'ones 400, 800 i 1100 cm^{-1} calculeu, (utilitzeu les relacions matemàtiques que se donen al final del examen):

a) La funció de partició molecular i canònica a 0 Kelvin.

$q := q_{\text{Trans}} q_{\text{Rot}} q_{\text{Vib}} q_{\text{Elec}};$

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

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

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

$q_{\text{Elec}} = 2;$

$\text{StyleForm}["q_{\text{molecular}} = " \text{PrecedenceForm}[q],$
 $\text{Subsubsection, FontColor} \rightarrow \text{RGBColor}[0, 0, 1]]$

$q_{\text{molecular}} = 2$

$Q := \frac{q^N}{N!}$

$\text{StyleForm}["Q_{\text{canònica}} = " \text{PrecedenceForm}[Q /. N \rightarrow N_A],$
 $\text{Subsubsection, FontColor} \rightarrow \text{RGBColor}[0, 0, 1]]$

$Q_{\text{canònica}} = \frac{2^{N_A}}{N_A!}$

b) La funció de partició vibracional a 300 K.

$\tilde{\nu} := \{400, 800, 1100\} \text{ cm}^{-1};$

$q_{\text{vibracional}} := \prod_{i=1}^3 \frac{1}{1 - \text{Exp}\left[-\frac{h c \tilde{\nu}[[i]]}{k_B T}\right]};$

$\text{dades} := \{T \rightarrow 300 \text{ K}, c \rightarrow 2.99792458 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, h \rightarrow 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}\};$

$\text{TableForm}[\text{Table}[\{\tilde{\nu}[[i]], q_{\text{vibracional}}[[i]]\}, \{i, \text{Length}[\tilde{\nu}]\}] /. \text{dades},$
 $\text{TableHeadings} \rightarrow \{\text{None}, \{\tilde{\nu}(\text{mode}), q_{\text{vib}}(\text{mode})\}\}]$

$\tilde{\nu}(\text{mode})$	$q_{\text{vib}}(\text{mode})$
$\frac{400}{\text{cm}}$	1.00514
$\frac{800}{\text{cm}}$	1.02204
$\frac{1100}{\text{cm}}$	1.17212

```
StyleForm["q_vib = " PrecedenceForm[qVibracional /. dades],
  Subsubsection, FontColor -> RGBColor[0, 0, 1]]
```

q_{vib} = 1.20412

c) La contribució rotacional a la capacitat calorífica molar a volum constant a 300 K.

Si hi ha tres modes normals de vibració, aleshores:

Lineal $\implies 3N - 5 = 4$ modes de vibració

No Lineal $\implies 3N - 6 = 3$ modes de vibració

Aquesta molècula triatòmica és NO LINEAL i tindrà 3 graus de llibertat de translació i altres 3 graus de llibertat de rotació.

Per a 3 graus de llibertat de rotació:

$$C_v := \frac{3}{2} R;$$

```
StyleForm["C_v (rotació) = " PrecedenceForm[C_v /. R -> 8.31447  $\frac{J}{K mol}$  ],
  Subsubsection, FontColor -> RGBColor[0, 0, 1]]
```

$$C_v(\text{rotació}) = \frac{12.4717 \text{ J}}{\text{K mol}}$$

d) La contribució vibracional a l'energia interna molar a 300 K.

$$Q := \frac{q^N}{N!};$$

$$U := k_B T^2 (\partial_T \text{Log}[Q])_{N,v}$$

La contribució vibracional a l'energia interna a la $T = 300$ K, serà la que correspondria a una Energia Interna de tipus vibracional, aleshores:

$$\begin{aligned} U_{\text{vib}} &= N k_B T^2 \left(\frac{\partial \text{Log}[q_{\text{vib}}]}{\partial T} \right) = N k_B T^2 \left(\frac{\partial \text{Log} \left[\prod_{i=1}^3 q_{\text{vib}_i} \right]}{\partial T} \right) = N k_B T^2 \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \text{Log}[q_{\text{vib}_i}]}{\partial T} = \\ &= N k_B T^2 \sum_{i=1}^3 \frac{1}{q_{\text{vib}_i}} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{1 - \text{Exp} \left[-\frac{h c \tilde{\nu}_i}{k_B T} \right]} \right) \end{aligned}$$

Com sabem que la derivada de la següent funció: $\partial_T \frac{1}{1 - \text{Exp} \left[-\frac{h c \tilde{\nu}_i}{k_B T} \right]}$ és:

$$\partial_T \frac{1}{1 - \text{Exp}\left[-\frac{hc \nu_i}{k_B T}\right]}$$

$$\frac{c e^{-\frac{hc \nu_i}{k_B T}} h \nu_i}{\left(1 - e^{-\frac{hc \nu_i}{k_B T}}\right)^2 T^2 k_B}$$

Aleshores i tot i tenint en compte la definició de la darrera funció de partició vibracional:

$$q_{\text{Vib}} := \prod_{i=1}^3 \frac{1}{1 - \text{Exp}\left[-\frac{hc \tilde{\nu}[[i]]}{k_B T}\right]}$$

$$U_{\text{vib}} = N k_B T^2 \sum_{i=1}^3 \frac{1}{1 - \text{Exp}\left[-\frac{hc \tilde{\nu}_i}{k_B T}\right]} \frac{c e^{-\frac{hc \tilde{\nu}_i}{k_B T}} h \tilde{\nu}_i}{\left(1 - e^{-\frac{hc \tilde{\nu}_i}{k_B T}}\right)^2 T^2 k_B} = \sum_{i=1}^3 N c h \tilde{\nu}_i \frac{1}{\text{Exp}\left[\frac{hc \tilde{\nu}_i}{k_B T}\right] - 1}$$

Si és per un mol, $N \rightarrow N_A$

$$\text{dades1} = \left\{ h \rightarrow 2 \pi \cdot 1.05457 \times 10^{-34} \text{ J s}, c \rightarrow 299792458 \frac{\text{m}}{\text{s}}, \right.$$

$$\left. k \rightarrow 1.38065 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}, N \rightarrow 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \right\} /. \text{m} \rightarrow 100 \text{ cm};$$

$$\text{cte1} = N c h /. \text{dades1}$$

$$\frac{11.9627 \text{ cm J}}{\text{mol}}$$

$$\text{cte2} = \frac{h c}{k} /. \text{dades1}$$

$$1.43878 \text{ cm K}$$

$$U_{\text{vib}} := \sum_{i=1}^3 \frac{\text{cte1} \tilde{\nu}[[i]]}{\text{Exp}\left[\frac{\text{cte2} \tilde{\nu}[[i]]}{T}\right] - 1};$$

$$\text{Table}[U_{\text{vib}}[[i]], \{i, 3\}]$$

$$\left\{ \frac{4785.06 \text{ J}}{\left(-1 + e^{\frac{575.51 \text{ K}}{T}}\right) \text{ mol}}, \frac{9570.13 \text{ J}}{\left(-1 + e^{\frac{1151.02 \text{ K}}{T}}\right) \text{ mol}}, \frac{13158.9 \text{ J}}{\left(-1 + e^{\frac{1582.65 \text{ K}}{T}}\right) \text{ mol}} \right\}$$

$$\text{Table}[U_{\text{vib}}[[i]], \{i, 3\}] /. T \rightarrow 300 \text{ K}$$

$$\left\{ \frac{823.615 \text{ J}}{\text{mol}}, \frac{210.918 \text{ J}}{\text{mol}}, \frac{67.6586 \text{ J}}{\text{mol}} \right\}$$

```
StyleForm["Uvib = " PrecedenceForm[Uvib /. T -> 300 K],
  Subsubsection, FontColor -> RGBColor[0, 0, 1]]
```

$$U_{\text{vib}} = \frac{1102.19 \text{ J}}{\text{mol}}$$

e) ¿Quin error relatiu es produeix en el càlcul de la funció de partició vibracional si es menysprea l'espai entre nivells (és a dir, usant el límit d'alta temperatura)?.

Si utilitzem l'expressió de la funció de partició a altes temperatures, l'exponencial es pot desenvolupar en serie, aleshores tindriem:

$$1 - \text{Exp}\left[-\frac{hc\tilde{\nu}_i}{k_B T}\right] \approx 1 - \left(1 - \frac{hc\tilde{\nu}_i}{k_B T}\right) = \frac{hc\tilde{\nu}_i}{k_B T} \text{ puix sabem que: } \text{Límit Exp}[-x] \rightarrow 1 - x \text{ si } x \ll 1$$

La nova funció de partició vibracional tindria el següent valor:

$$q_{\text{vibraltat}} := \prod_{i=1}^3 \frac{1}{\frac{hc\tilde{\nu}[[i]]}{k_B T}} /. \text{dades};$$

$$\text{TableForm}\left[\text{Table}\left[\left\{\tilde{\nu}[[i]], \frac{1}{\frac{hc\tilde{\nu}[[i]]}{k_B T}}\right\}, \{i, \text{Length}[\tilde{\nu}]\}\right],$$

```
TableHeadings -> {None, {"\tilde{\nu} (mode)", "qvib (mode)"}}]
```

$\tilde{\nu}$ (mode)	q_{vib} (mode)
$\frac{400}{\text{cm}}$	0.521279
$\frac{800}{\text{cm}}$	0.26064
$\frac{1100}{\text{cm}}$	0.189556

```
qvibraltat
```

```
0.0257543
```

Càlcul de l'error relatiu introduït:

$$\text{Error} := \frac{q_{\text{Vibracional}} - q_{\text{vibraltat}}}{q_{\text{Vibracional}}} 100 /. \text{dades}$$

**StyleForm["Error (vàlid si les \tilde{v}_i són baixes = " PrecedenceForm[Error] ,
Subsection, FontColor \rightarrow RGBColor[0, 0, 1]]**

Error (vàlid si les \tilde{v}_i són baixes = 97.8611

2.- Digueu si són vertaderes o falses les següents afirmacions, raoneu breument la resposta:

2.1. La següent expressió ens dona la component repulsiva de l'energia d'interacció entre dues molècules situades a una distància r , on σ correspon a la distància per a la qual l'energia és mínima.

$$4 \in \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

FALS. L'equació d'abans correspon al potencial de Lennard-Jones i conté tant la part atractiva com la repulsiva. Que σ siga la distància a la que l'energia és mínima \rightarrow FALSA, puix és la distància r a la que el potencial es fa ZERO.

2.2. Les propietats termodinàmiques d'un gas a baixa pressió i a alta temperatura depenen més de les interaccions repulsives que de les atractives.

A pressions baixes l'equació de virial i per tant el coeficient de compressibilitat, z , queda:

$$z := \frac{P V}{R T} = 1 + \frac{B}{V_m};$$

Si recordem el diagrama de la temperatura de Boyle, a T altes els valors del segon coeficient de virial, B és positiu, $B > 0$ això vol dir que $z > 1$ i per tant dominen les forces repulsives. VERTADERA

2.3. La funció de distribució radial pot prendre valors entre $-\infty$ i $+\infty$.

FALSA. Sempre és positiva, $0 < g(r) < \infty$, puix la definició de la funció de distribució radial és:

$$g(r) = \frac{\rho(\sigma, r)}{\rho}$$

2.4. A mesura que minve la densitat d'un líquid augmenta el nombre de màxims que presenta la funció $g(r)$.

FALSA. Quan $\frac{N}{V}$ d'un líquid minva, ens apropem al concepte de gas. El gas té un ordre menor que en el líquid i sols assoleix un màxim i després la funció radial tendeix a la unitat.

Els líquids tenen més ordre i per tant més pics ancara que menys definits que en els sòlids.

2.5. El model d'Einstein considera que de totes les freqüències d'un sòlid cristal·lí sols hi ha una que afecta a la capacitat calorífica d'aquest.

FALSA, considera que tots els modes de vibració ho fan a la mateixa freqüència.

3.- **Marqueu sense ambigüitat l'apartat corresponent a la resposta correcta, tot i sabent que cada contestació incorrecta descompta 0.5 punts sobre 2 de cada resposta correcta.**

3.1.- L'energia mitjana de translació de les molècules d'un gas ideal

- a) Depèn sols de la seua densitat.
- b) Depèn de llur temperatura i densitat.
- c) És independent de les dimensions del recipient que el conté.

3.2.- Quan minva el volum permès a un gas ideal, romanent constant la temperatura, minva:

- a) La velocitat mitjana de translació.
- b) El recorregut lliure mitjà.
- c) La densitat de flux de molècules.

3.3.- El recorregut lliure mitjà de les molècules d'un gas a temperatura ambient i pressió atmosfèrica, és de l'ordre de:

- a) 10^{-7} m
- b) 10^{-1} m
- c) 10^3 m.

3.4.- El coeficient d'autodifusió en un gas diluït:

- a) Depèn de la temperatura però no de la pressió.
- b) Depèn de la pressió i de la temperatura.
- c) Depèn de la pressió però no de la temperatura.

3.5.- Si minvem la temperatura, el coeficient de conductivitat tèrmica d'un gas diluït:

- a) No varia per que no depèn de la temperatura.
- b) Minva amb l'invers de la temperatura.
- c) Minva proporcionalment a l'arrel quadrada de la temperatura.

4.-

(a.1) Calculeu la conductivitat tèrmica de l'Ar a 300 K i 3 mbars de pressió, sabent que es troba confinat en un recinte cúbic de 10 cm d'aresta amb una paret a 310 K i la oposada a 295 K. ¿Quina seria la conductivitat si augmentàrem la pressió a 10 mbars? Diàmetre de l'Ar, 3.80 \AA , $M_r(\text{Ar}) = 39.95 \text{ g/mol}$

L'expressió que ens donen per a calcular la conductivitat, κ , és:

$$\kappa = \frac{25\pi}{64} C_{v,m} \lambda \langle v \rangle \frac{N}{V}$$

i també ens donen les corresponents a λ

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 (N/V)} \quad \text{i la de la velocitat mitjana, } \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_r}}, \text{ per tant}$$

$$\kappa = \frac{25\pi}{64} C_{v,m} \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 (N/V)} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_r}} \left(\frac{N}{V} \right)$$

Falta conèixer el valor de $C_{v,m}$ que per a una molècula monoatòmica (sols translació)

$$C_{v,m} = \frac{C_v}{n} = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}{n} = \frac{\frac{3}{2} n R}{n} = \frac{3}{2} R \quad (\text{Termodinàmica Estadística } U_m - U_m(0) = \frac{3}{2} n R T)$$

Aleshores la conductivitat tèrmica molar (per un mol) serà:

$$\kappa := \frac{25\pi}{64} \left(\frac{3}{2} R \right) \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_r}} ;$$

On totes les variables són conegudes, així:

$$\kappa = \frac{c_{\text{p}}}{R} \cdot \left\{ R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, d \rightarrow 3.8 \cdot 10^{-10} \text{ m}, T \rightarrow 300 \text{ K}, M_r \rightarrow 39.95 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \right\} / .$$

$$\sqrt{\frac{\text{J}}{\text{kg}}} \rightarrow \text{m s}^{-1}$$

$$\frac{9.51254 \times 10^{21} \text{ J}}{\text{K m mol s}}$$

Dividint pel número d'avogadre s'obté la conductivitat tèrmica de l'Ar:

$$\kappa = - \frac{0.0157959 \text{ J}}{\text{K m s}}$$

Com que l'equació de cappa no conté a la pressió, no dependrà d'ella i per tant unaugment de pressió no influeix sobre la conductivitat tèrmica.

(a.2) Quin serà el flux de calor d'una paret a altra quan s'assoleisca el règim estacionari?.

La densitat de flux de calor en la direcció z ens la dona l'expressió:

$$J_z = - \kappa \frac{dT}{dz} \text{ que representa el valor de } \frac{dq}{A dt}$$

on J_z és la densitat de flux.

κ la conductivitat tèrmica.

$\frac{dT}{dz}$ el gradient de temperatura en la direcció z, que en règim estacionari és = $\frac{T_2 - T_1}{z_2 - z_1}$

Ens demanen el flux, $\frac{dq}{dt} = - A \kappa \frac{dT}{dz}$ i ho coneguem tot:

$$\text{area} := 1^2 / . 1 \rightarrow 10 \cdot 10^{-2} \text{ m}; \text{ area}$$

$$0.01 \text{ m}^2$$

$$\kappa / (6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$$

$$\frac{0.0157959 \text{ J}}{\text{K m s}}$$

$$\Delta T = T_2 - T_1 / . \{T_2 \rightarrow 295 \text{ K}, T_1 \rightarrow 310 \text{ K}\}$$

$$-15 \text{ K}$$

$$\Delta z = z_2 - z_1 / . \{z_2 \rightarrow -10 \cdot 10^{-2} \text{ m}, z_1 \rightarrow 0 \cdot \text{m}\}$$

$$-0.1 \text{ m}$$

El resultat és

$$\text{StyleForm}\left[\text{"flux"} = - \text{area } \kappa / (6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \frac{\Delta T}{\Delta z}, \text{ Subsubsection, FontColor} \rightarrow \text{RGBColor}[0, 0, 1]\right]$$

$$\text{flux} = - \frac{0.0236939 \text{ J}}{\text{s}}$$

(b) Donada la funció de distribució de Boltzmann de l'energia translacional d'un gas ideal com

$$G(\varepsilon) = 2\pi \left(\frac{1}{\pi k T}\right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \text{Exp}\left[-\frac{\varepsilon}{k T}\right]$$

on k és la constant de Boltzmann, calculeu el valor de la següent expressió: $\langle \varepsilon \rangle - \varepsilon_{\text{màxim}}$ que relaciona la diferència entre el valor de l'energia mitjana i l'energia en el màxim de la funció de distribució.

A) Alternativa mitjançant el càlcul del valor mitjà de l'energia:

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^{\infty} \varepsilon G(\varepsilon) d\varepsilon = 2\pi \left(\frac{1}{\pi k T}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2} \text{Exp}\left[-\frac{\varepsilon}{k T}\right] d\varepsilon$$

que per a resoldre-la farem el canvi de variable adient:

$$x = \sqrt{\varepsilon}; \Rightarrow \varepsilon = x^2; d\varepsilon = 2x dx \text{ quedant-nos la integral de la forma:}$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{4\pi}{(\pi k T)^{3/2}} \int_0^{\infty} x^4 \text{Exp}\left[-\frac{x^2}{k T}\right] dx \text{ que és del tipus conegut com de potències pairs on reconeguem els valors estàndard:}$$

$$a = \frac{1}{k T}; \quad n = 2; \quad \text{aleshores tindrem:}$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{4\pi}{(\pi k T)^{3/2}} \frac{4! \sqrt{\pi}}{2^5 2! \left(\frac{1}{k T}\right)^{5/2}} = \frac{3}{2} k T$$

B) Aternativa simplificada pel concepte de l'energia de translació:

que era de preveure a partir de la velocitat quadràtica mitjana:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{m 3 k T}{2 m} = \frac{3}{2} k T$$

C) Determinació del valor $\varepsilon^{\text{màxim}}$

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

$$D[G[\varepsilon], \varepsilon]$$

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

Com en el màxim la derivada de la funció de distribució és nula,

$$\text{Solve}[D[G[\varepsilon], \varepsilon] == 0, \varepsilon]$$

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

$$\text{Aleshores el valor de } \langle \varepsilon \rangle - \varepsilon^{\text{màx}} = \frac{3}{2} k T - \frac{1}{2} k T = \frac{2}{2} k T = k T$$