

QUÍMICA FÍSICA AVANÇADA

1er parcial

7-2-2005

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

NOTA : No es permet l'ús de llibres, formularis, solucionaris o qualsevol altra documentació.■ **Qüestió 1.****1. Contesteu de forma breu però raonada a les següents qüestions:****1.1** Indiqueu que s'obté amb cadascuna de les següents expressions:

$$\begin{array}{ll}
 a) \quad kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} & b) \quad \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}} \\
 c) \quad -kT \ln Q & d) \quad \frac{3}{2} nRT \quad e) \quad \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{v,i}}{T}}}
 \end{array}$$

(a) L'energia interna del sistema.

(b) La funció de partició vibracional molecular d'una molècula diatòmica referida al nivell fonamental on la θ_v s'anomena temperatura característica de vibració.(c) Funció d'energia lliure d'Helmholtz, A (o de vegades F) = $-k T \ln Q$ on k és la constant de Boltzmann, T , és la temperatura absoluta en Kelvin i Q és la funció de partició del colectiu.

(d) Energia translacional d'una molècula monoatòmica.

(e) Funció de partició vibracional demolècules poliatòmiques.

1.2 Tenim un sistema format per 10^{23} partícules. El nivell fonamental del sistema està format per 3 microestats d'energia 0. El nivell 10 està format per 100 microestats la qual energia és igual a $10 k$ Joules (k és la constant de Boltzmann). A la temperatura de 10 K, la probabilitat de trobar al sistema en cadascun dels microestats fonamentals és 10^{-4} . Quina serà la probabilitat de trobar al sistema en el nivell 10?

La probabilitat que el sistema estiga en el nivell d'energia E_i està definida com:

$$P_i = \frac{\Omega_i e^{-\beta E_i}}{Q}$$

on Q és la funció de partició del sistema (colectiu canònic), P_i la probabilitat que el sistema estiga en el nivell d'energia E_i i de degeneració Ω_i .Aleshores si volem calcular la probabilitat en altre nivell j , d'energia E_j i de degeneració Ω_j procedirem de la següent forma:

$$\frac{P_i}{P_j} = \frac{\frac{\Omega_i e^{-\beta E_i}}{Q}}{\frac{\Omega_j e^{-\beta E_j}}{Q}} = \frac{\Omega_i e^{-\beta E_i}}{\Omega_j e^{-\beta E_j}} = \frac{3 e^{-0 \beta}}{100 e^{-10 k_B \beta}} = \frac{3}{100 e^{-1}}$$

si $T = 10 \text{ K} \rightarrow \beta = \frac{1}{k_B T} = \frac{1}{10 k_B}$ el que ens porta a e^{-1} ; per tant

$$P_j = P_i \frac{1}{\frac{3}{100 e^{-1}}} = P_i \frac{100}{3 e} = 3 \times 10^{-4} \frac{100}{3 e} = \frac{3}{300 e} = \frac{1}{100 e} = 0.003679 \simeq 0.3679 \%$$

sempre que la probabilitat de trobar al sistema en cadascun dels 3 microestats fonamentals siga 10^{-4} .

1.3 Tenim una molècula amb un nivell nuclear; dos electrònics; tres vibracionals; quatre rotacionals i cinc translacionals. En tots els casos la degeneració val $(n+1)$ on n indica el nivell ($n=1$ per al primer nivell). Quant val la funció de partició molecular a: (a) 0 K; (b) i quan la temperatura tendeix a infinit?

La funció de partició molecular, q_m , es defineix com el producte de cadascuna de les funcions de particions corresponents als distints moviments de la molècula, així puix:

$$q_m = \prod_i q_i \text{ on } i = \{T, R, V, E, N\}$$

i en cada cas sabem que l'expressió de la funció de partició, $q_i = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$ on g_i és la degeneració del nivell corresponent d'energia ε_i . Per tant :

Al nostre problema tenim:

Un nivell nuclear $\Rightarrow (n+1) = 2$ únic doblement degenerat. $g_1 = 2$;

Dos nivells electrònics \Rightarrow el primer $(n+1) = 2$; el segon $\Rightarrow 3$ per tant, $g_1 = 2, g_2 = 3$;

Tres nivells vibracionals $\Rightarrow 2, 3, 4$; per tant $g_1 = 2, g_2 = 3, g_3 = 4$;

Quatre nivells rotacionals $\Rightarrow 2, 3, 4, 5$; per tant $g_1 = 2, g_2 = 3, g_3 = 4, g_4 = 5$;

Cinc nivells translacionals $\Rightarrow 2, 3, 4, 5$; per tant $g_1 = 2, g_2 = 3, g_3 = 4, g_4 = 5; g_5 = 6$;

(a) Si $T = 0K \Rightarrow \beta \rightarrow \infty$, fent $e^{-\infty \varepsilon_i} = 0$ per a cadascun dels termes exponencials de les funcions de partició de moviments intern o extern, excepte el primer pel qual l'energia val $\varepsilon_i = 0$ pel qual val 1 i la funció de partició coincideix amb la degeneració del fonamental.

$$q_i = \sum_{i=1}^1 2 e^{-\beta \varepsilon_i} = 2 \text{ per tant la } \Rightarrow q_m = \prod_i q_i = 2*2*2*2*2 = 2^5 = 32$$

(b) Si $T \rightarrow \infty \Rightarrow e^{-\beta \varepsilon_i} = e^{-\frac{\varepsilon_i}{\infty}} \rightarrow 1$, aleshores intervé la degeneració. Per tant tindrem:

Un nivell nuclear (2) $\Rightarrow q_N = 2 * 1$

Dos nivells electrònics (2,3) $\Rightarrow q_E = 2 * 1 + 3 * 1 = 5$

Tres nivells vibracionals (2,3,4) $\Rightarrow q_V = 2 * 1 + 3 * 1 + 4 * 1 = 9$

Quatre nivells rotacionals (2, 3, 4, 5) $\Rightarrow q_R = 2 * 1 + 3 * 1 + 4 * 1 + 5 * 1 = 14$

Cinc nivells translacionals (2, 3, 4, 5, 6) $\Rightarrow q_T = 2 * 1 + 3 * 1 + 4 * 1 + 5 * 1 + 6 * 1 = 20$

Per tant
$$q_m = \prod_i q_i = 2*5*9*14*20 = 25200$$

1.4 A quines temperatures és més correcte utilitzar per a la funció de partició vibracional, l'expressió obtinguda amb el model de l'oscil·lador harmònic?

A baixes temperatures a les que es pot fer el tractament de paràbola per a la corba d'energia potencial i estem lluny d'utilitzar la anharmonització. L'energia i la degeneració dels nivells l'obtenim de dit model.

Si $T \gg$ aleshores la corba d'energia potencial es distorsiona (anarmonització) i no val el model.

■ Qüestió 2.

2.1) Calculeu, a partir de les dades de la següent taula, el numerador del termini atractiu del potencial de Lennard-Jones per al parell de molècules Aigua-Argon. Suposeu que ambdues molècules poden tractar-se com aproximadament esfèriques.

| | $\mu(D)$ | $\alpha' 10^{24} (cm^3)$ | $I (kcal/mol)$ |
|-------|----------|--------------------------|----------------|
| Aigua | 1.85 | 1.45 | 69.6 |
| Argon | 0 | 1.63 | 87.3 |

L'expressió corresponent al potencial de Lennard-Jones és:

$$V_{L-J} = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6}$$

on **B** i **C** són els coeficients corresponents als termes **repulsiu (+)** i **atractiu (-)** respectivament. Com ens demanen el "numerador del termini atractiu", hem de expressar el valor de **C**.

$$-\frac{C}{r^6} = V_{\text{dipol-dipol}} + V_{\text{dipol-dipol induït}} = -\frac{\mu_{\text{Aigua}}^2 \alpha'_{\text{Argon}}}{4 \pi \epsilon_0 r^6} - \frac{3}{2} \frac{I_{\text{Aigua}} I_{\text{Argon}}}{I_{\text{Aigua}} + I_{\text{Argon}}} \frac{\alpha'_{\text{Aigua}} \alpha'_{\text{Argon}}}{r^6}$$

El que ens demanen és:

$$C = \frac{\mu_{\text{Aigua}}^2 \alpha'_{\text{Argon}}}{4 \pi \epsilon_0} + \frac{3}{2} \frac{I_{\text{Aigua}} I_{\text{Argon}}}{I_{\text{Aigua}} + I_{\text{Argon}}} \alpha'_{\text{Aigua}} \alpha'_{\text{Argon}}$$

$$C_{\text{atractiu}} := \frac{(\mu_{\text{Aigua}})^2 \alpha_{\text{primaArgon}}}{4 \pi \epsilon_0} + \frac{3}{2} \frac{\text{Ionitzacio}_{\text{Aigua}} \text{Ionitzacio}_{\text{Argon}}}{\text{Ionitzacio}_{\text{Aigua}} + \text{Ionitzacio}_{\text{Argon}}} \alpha_{\text{primaAigua}} \alpha_{\text{primaArgon}}$$

<< Miscellaneous`Units`

```
options := {μAigua -> 1.85 3.33564 10-30 Coulomb m,
  ε0 -> 8.85419 × 10-12 (Coulomb2 Joule-1 m-1), αprimaAigua -> 1.45 10-30 m3,
  αprimaArgon -> 1.63 10-30 m3, IonitzacioAigua -> (69.6 SI[Kilo Calorie] / Mole) / NAvog,
  IonitzacioArgon -> (87.3 SI[Kilo Calorie] / Mole) / NAvog } /. NAvog -> 6.0225 1023 Mole-1 ;
```

$$\text{Termini1} = \frac{(\mu_{\text{Aigua}})^2 \alpha_{\text{primaArgon}}}{4 \pi \epsilon_0} /. \text{options}$$

$$5.57867 \times 10^{-79} \text{ Joule m}^6$$

$$\text{Termini2} = \frac{3}{2} \frac{\text{Ionitzacio}_{\text{Aigua}} \text{Ionitzacio}_{\text{Argon}}}{\text{Ionitzacio}_{\text{Aigua}} + \text{Ionitzacio}_{\text{Argon}}} \alpha_{\text{primaAigua}} \alpha_{\text{primaArgon}} /. \text{options}$$

$$9.54449 \times 10^{-79} \text{ Joule m}^6$$

```
StyleForm["Catractiu = Termini1 + Termini2 = " PrecedenceForm[Termini1 + Termini2],
  Subsection, FontColor -> RGBColor[0, 0, 1]]
```

$$C_{\text{atractiu}} = \text{Termini1} + \text{Termini2} = 1.51232 \times 10^{-78} \text{ Joule m}^6$$

2.2) Sabent que la energia d'interacció mutual entre una molècula d'aigua i una d'argon s'anul·la a la distància igual a 2.9 Å, calculeu el numerador del termini repulsiu del potencial de Lennard-Jones i la distància a la que apareix el mínim d'energia.

(a) Ens demanen el valor del coeficient **B** de l'expressió del potencial de Lennard-Jones:

$$V_{L-J} = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6}$$

Si $V_{L-J} = 0$ quan el valor de $r = 2.9 \text{ Å} \equiv 2.9 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, sabent que $C = 1.51232 \cdot 10^{-78} \text{ Joule m}^6$, tindrem:

$$\text{Solve}[0 == \frac{B}{r^{12}} - \frac{C_{\text{atractiu}}}{r^6}, B] /. r \rightarrow 2.9 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\{ \{ B \rightarrow 8.99561 \times 10^{-136} \text{ Joule m}^{12} \} \}$$

```
solució = B /. First[%]
```

$$8.99561 \times 10^{-136} \text{ Joule m}^{12}$$

```
StyleForm["Brepulsiu = " PrecedenceForm[solució],
  Subsection, FontColor -> RGBColor[0, 0, 1]]
```

$$B_{\text{repulsiu}} = 8.99561 \times 10^{-136} \text{ Joule m}^{12}$$

(b) La distància a la que apareix el mínim d'energia s'obté fent la $\partial_r V_{LJ}(r) = 0$ i com **B** i **C** són coneguts, aleshores

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

D[$V_{LJ}[r]$, r] (* l'expressió corresponent a la derivada respecte de r serà*)

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

Solve[D[V_{LJ}[r], r] == 0, r];

solucio = r /. First[Rest[%]]

$$\frac{2^{1/6} B^{1/6}}{C^{1/6}}$$

rMin =

$$\text{solucio} /. \{B \rightarrow 8.99561 \cdot 10^{-136} \text{ Joule m}^{12}, C \rightarrow 1.51232 \cdot 10^{-78} \text{ Joule m}^6\} /. \frac{(\text{Joule m}^{12})^{1/6}}{(\text{Joule m}^6)^{1/6}} \rightarrow \text{m}$$

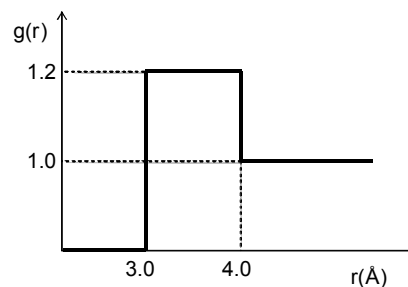
$$3.25514 \times 10^{-10} \text{ m}$$

i coneguent els valors corresponents a **B** i **C** tindrem

StyleForm["r_{mínim} = " PrecedenceForm[rMin], Subsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]

$$r_{\text{mínim}} = 3.25514 \times 10^{-10} \text{ m}$$

2.3) La següent figura representa, de forma aproximada, la funció de distribució radial entre l'argon i l'aigua per a una dissolució d'argon en aigua a 25°C (densitat de l'aigua aproximadament igual a 1 g/cm³). Calculeu el nombre de molècules d'aigua que formen la primera capa de solvatació de l'argon definida fins a $r = 4 \text{ \AA}$. La massa molecular de l'aigua és 18 g/mol..



La probabilitat de trobar una molècula d'aigua a una distància de la d'argon ve donada per:

$$dN_r = \frac{1}{N} g(r) \rho \, 4\pi r^2 dr$$

per tant per a calcular el nombre de molècules de la primera capa de solvatació (fins a $r = 4 \text{ \AA}$) es farà

$$N_C = \int_0^{r_{\text{min}}} \rho g[r] \, 4\pi r^2 dr$$

$$\int_0^{r_{\text{min}}} 4\pi r^2 \rho g[r] dr$$

que podem dividir en dos integrals:

$$\text{Integral1} = \int_0^3 4\pi \rho g[r] r^2 dr /. g[r] \rightarrow 0$$

0

Tenint en compte que la densitat pot expressar-se de la següent forma

$$\rho \rightarrow 1.0 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \frac{6.0225 \cdot 10^{23} \frac{\text{molècules}}{\text{mol}}}{18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \frac{10^{-24} \text{ cm}^3}{\text{\AA}^3}$$

$$\rho \rightarrow \frac{0.0334583 \text{ molècules}}{\text{\AA}^3}$$

$$\text{Integral2} = \int_{3 \text{ \AA}}^{4 \text{ \AA}} 4 \pi \rho g[r] r^2 dr / . \{g[r] \rightarrow 1.2, \rho \rightarrow \frac{0.0334583 \text{ molècules}}{\text{\AA}^3}\}$$

6.22265 molècules

**StyleForm["Nº.Coord = " PrecedenceForm[Integral1 + Integral2],
Subsection, FontColor -> RGBColor[0, 0, 1]]**

Nº.Coord = 6.22265 molècules

2.4) Calculeu l'energia d'interacció mutual entre una molècula d'argon amb totes les molècules d'aigua en la darrera dissolució a 25° C.

L'energia d'interacció entre una molècula d'Ar i altra d'Aigua, és aleshores el potencial de Lennard-Jones, V_{L-J} .

L'energia d'interacció amb totes les d'aigua, serà el producte entre aquesta energia i la probabilitat de trobar alguna molècula d'aigua (que fins a la primera capa era donada per $\rho g(r) 4\pi r^2 dr$, entre zero i 4Å, pero tota la dissolució serà fins a ∞) per tant: $U = V_{L-J} dN = V_{L-J} \rho g(r) 4\pi r^2 dr$

$$\text{EnergiaInteraccio} = \int_0^{\infty} V_{LJ}[r] \rho g[r] 4 \pi r^2 dr$$

$$\int_0^{\infty} 4 \pi \left(\frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} \right) r^2 \rho g[r] dr$$

Podem dividir aquesta integral en summa de tres integrals:

$$\text{Integr1} = \int_0^{3 \text{ \AA}} V_{LJ}[r] \rho g[r] 4 \pi r^2 dr / . g[r] \rightarrow 0 \text{ (* com abans *)}$$

0

$$\text{Integr2} = \int_{3 \text{ \AA}}^{4 \text{ \AA}} \left(\frac{B}{r^{10}} - \frac{C}{r^4} \right) \rho g[r] 4 \pi dr / . \{g[r] \rightarrow 1.2, \rho \rightarrow \frac{0.0334583 \text{ molècules}}{\text{\AA}^3}\}$$

$$\text{molècules} \frac{(2.63429 \times 10^{-6} B - 0.00360107 C \text{ \AA}^6)}{\text{\AA}^{12}}$$

$$\text{Integr3} = \int_{4 \text{ \AA}}^{\infty} \left(\frac{B}{r^{10}} - \frac{C}{r^4} \right) \rho g[r] 4 \pi dr / . \{g[r] \rightarrow 1.0, \rho \rightarrow \frac{0.0334583 \text{ molècules}}{\text{\AA}^3}\}$$

Que dona de solució el següent valor:

$$\text{sol3} = \frac{\text{molècules} (1.7821 \cdot 10^{-7} B - 0.00218984 C \text{ \AA}^6)}{\text{\AA}^{12}}$$

$$\frac{\text{molècules} (1.7821 \times 10^{-7} B - 0.00218984 C \text{ \AA}^6)}{\text{\AA}^{12}}$$

$$U_{\text{interaccio}} = (\text{Integr1} + \text{Integr2} + \text{sol3}) / \text{molècules} / .$$

$$\{B \rightarrow 8.99561 \cdot 10^{-16} \text{ Joule } \text{\AA}^{12}, C \rightarrow 1.51232 \cdot 10^{-18} \text{ Joule } \text{\AA}^6\}$$

$$-6.2277 \times 10^{-21} \text{ Joule}$$

Que indica l'energia d'interacció en Joules per cada molècula d'aigua que es trobe pel camí de 0 fins a ∞ .

Per mol molècules serà:

$$U_m = U_{\text{interaccio}} N_A / . N_A \rightarrow 6.0225 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$- \frac{3750.63 \text{ Joule}}{\text{mol}}$$

```
StyleForm["Uinteraccio, molar = " PrecedenceForm[Um /. Joule → 10-3 kJ],
Subsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]
```

$$U_{\text{interaccio, molar}} = - \frac{3.75063 \text{ kJ}}{\text{mol}}$$

2.5) Indiqueu, molt breument, la diferència entre potencial d'interacció i potencial de força mitjana entre dues molècules

Potencial d'interacció, $v_2[r]$, és l'energia necessària per portar dues molècules en el buit des de l'infinit fins a la distància d'equilibri. Determina la distribució en els gasos, per que tenen unes densitats molt baixes i es suposa nul·la l'interacció de les molècules properes.

Potencial de força mitjana $w_2[r]$, és també l'energia necessària per portar dues molècules des de l'infinit fins a la distància d'equilibri però tenint en compte que a eixa distància interaccionen les altres molècules, doncs s'hem de fer un lloc entre les molècules d'alt voltant (els líquids tenen una densitat 1000 voltes superior a la dels gasos) i parlem d'un potencial tal que esdevé d'una força mitjana entre les molècules d'eixe "espai vital".

■ Qüestió 3.

3. Donada la funció de distribució d'energia translacional:

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

a) Obtingueu l'expressió corresponent a l'energia més probable ε_p .

b) Obtingueu l'expressió corresponent a $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}$

c) Calculeu el percentatge de molècules amb energies entre ε_p i $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}$

Nota: en cas necessari faça ús del següent canvi de variable: $x = \sqrt{\varepsilon}$

(a) Càlcul del valor $\varepsilon_{\text{més probable}}$.

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

Com ε_p correspon al valor de l'energia translacional en el màxim de la funció de distribució, aleshores derivem respecte de l'energia la funció de distribució i igulem a zero. Obtindrem el valor que ens demanen:

$D[f[\varepsilon], \varepsilon]$

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

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

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

$\varepsilon_p = \varepsilon /. \text{First}[\%]$

$$\frac{k T}{2}$$

$\text{StyleForm}[\varepsilon_p = \text{PrecedenceForm}[\varepsilon_p], \text{Subsection}, \text{FontColor} \rightarrow \text{RGBColor}[0, 0, 1]]$

$$\varepsilon_p = \frac{k T}{2}$$

(b) Càlcul del valor de $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}$

ValorMedio[x_] := Integrate[x f[ε], {ε, 0, ∞}, Assumptions → Re[$\frac{1}{k T}$] > 0]

ValorMedio[ε²]

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

ValorMedio[ε²]^{1/2} /. $\sqrt{k^2 T^2} \rightarrow k T$

$$\frac{1}{2} \sqrt{15} k T$$

Els alumnes heu obtindran de la forma següent:

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

Per poder convertir-la en estàndard fem el canvi de variable $x = \sqrt{\varepsilon}$, doncs $\varepsilon = x^2$, aleshores $2 x dx = d\varepsilon$ i la integral quedarà com:

$$\langle \varepsilon^2 \rangle = 2\pi \left(\frac{1}{\pi k T}\right)^{3/2} \int_0^\infty x^4 x \text{Exp}[-a x^2] 2 x dx = 4\pi \left(\frac{1}{\pi k T}\right)^{3/2} \int_0^\infty x^6 \text{Exp}[-a x^2] dx \quad (\text{on el valor de } a = \frac{1}{k T})$$

la qual té com solució estandard si prenem $6 = 2n$ i aleshores $n = 3$

$$\langle \varepsilon^2 \rangle = 4\pi \left(\frac{1}{\pi k T}\right)^{3/2} \frac{(2n)! \sqrt{\pi}}{2^{2n+1} n! a^{n+1/2}} = 4\pi \left(\frac{1}{\pi k T}\right)^{3/2} \frac{6! \sqrt{\pi}}{2^7 3! \left(\frac{1}{k T}\right)^{7/2}}$$

$$\text{valormitja} = 4\pi \left(\frac{1}{\pi k T}\right)^{3/2} \frac{6! \sqrt{\pi}}{2^7 3! \left(\frac{1}{k T}\right)^{7/2}}$$

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

Aleshores l'arrel quadrada d'aquest resultat és el que ens demanen:

**StyleForm[" $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle} = \text{PrecedenceForm}[\sqrt{\text{valormitja}} /. \sqrt{k^2 T^2} \rightarrow k T]$ ",
Subsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]**

$$\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle} = \frac{1}{2} \sqrt{15} k T$$

(c) Càlcul del percentatge de molècules amb energies entre ε_p i $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}$

Ens demanen calcular la següent expressió:

$$P = 100 \int_{\varepsilon_p}^{\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}} f(\varepsilon) d\varepsilon \quad \text{coneguda la funció de distribució d'energies translacionals.}$$

Integrate[100 f[ε], {ε, $\frac{k T}{2}$, $\sqrt{15} \frac{k T}{2}$ }, Assumptions → Re[$\frac{1}{k T}$] > 0]

$$100 \left(\sqrt{\frac{2}{e \pi}} - \frac{\sqrt{2} 15^{1/4} e^{-\frac{\sqrt{15}}{2}}}{\sqrt{\pi}} - \text{Erf}\left[\frac{1}{\sqrt{2}}\right] + \text{Erf}\left[\frac{15^{1/4}}{\sqrt{2}}\right] \right)$$

que resolta adientment ens donarà

Integrate[100 f[ε], {ε, $\frac{k T}{2}$, $\sqrt{15} \cdot \frac{k T}{2}$ }, Assumptions → Re[$\frac{1}{k T}$] > 0] "%"

52.5742 %

Els alumnes la resoldran de la forma següent:

$$100 \int_{\frac{kT}{2}}^{\sqrt{15} \frac{kT}{2}} 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \exp\left[-\frac{\varepsilon}{kT}\right] d\varepsilon \quad \text{que pot partir-se en dos:}$$

$$100 \int_0^{\sqrt{15} \frac{kT}{2}} 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \exp\left[-\frac{\varepsilon}{kT}\right] d\varepsilon - 100 \int_0^{\frac{kT}{2}} 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \exp\left[-\frac{\varepsilon}{kT}\right] d\varepsilon$$

Ambdues integrals es fan estàndard mitjançant el canvi de variable d'abans: $x = \sqrt{\varepsilon} \implies 2x dx = d\varepsilon$ però ara els límits de les integrals també canvien per tal de donar solució estàndard.

Si suposem que els límits superiors de les dues integrals són $\varepsilon_2 = \sqrt{15} \frac{kT}{2}$ i $\varepsilon_1 = \frac{kT}{2}$ respectivament, el canvi de variable provocat fa que el $t_2 = \sqrt{\varepsilon_2}$ i $t_1 = \sqrt{\varepsilon_1}$ respectivament, aleshores:

$$\text{Integral1} = 100 \int_0^{\sqrt{15} \frac{kT}{2}} 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \exp\left[-\frac{\varepsilon}{kT}\right] d\varepsilon = 100 \cdot 4\pi \left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^{t_2} x \exp[-ax^2] x dx$$

$$\text{Integral1} = 100 \cdot 4\pi \left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{4a^{3/2}} \text{Erf}\left[\sqrt{a} t_2\right] - \frac{t_2}{2a} \exp[-at_2^2] \right) \text{ substituïm } a = \frac{1}{kT}; t_2 = \sqrt{\varepsilon_2} = \sqrt{\sqrt{15} \frac{kT}{2}}$$

$$\text{Integral1} = 100 \cdot 4\pi \left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{4\left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2}} \text{Erf}\left[\sqrt{\frac{1}{kT}} \sqrt{\sqrt{15} \frac{kT}{2}}\right] - \frac{\sqrt{\sqrt{15} \frac{kT}{2}}}{2\left(\frac{1}{kT}\right)} \exp\left[-\frac{1}{kT} \left(\sqrt{15} \frac{kT}{2}\right)\right] \right)$$

$$\left\{ 4\pi \left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{4\left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2}}, 4\pi \left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2} \frac{\sqrt{\sqrt{15} \cdot \frac{kT}{2}}}{2\left(\frac{1}{kT}\right)} \right\}$$

$$\left\{ 1, 1.57023 k \left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2} T \sqrt{kT} \right\}$$

Que com es pot comprovar són equivalents a { 1, 1.57023}, aleshores cal obtenir el valor de:

$$\text{Integral1} = 100 \left(\text{Erf}\left[\sqrt{\frac{\sqrt{15}}{2}}\right] - 1.57023 \exp\left[-\frac{\sqrt{15}}{2}\right] \right)$$

$$\left\{ \text{Erf}\left[\sqrt{\frac{\sqrt{15}}{2}}\right], \exp\left[-\frac{\sqrt{15}}{2}\right], 1.57023 \exp\left[-\frac{\sqrt{15}}{2}\right] \right\}$$

$$\{0.950931, 0.144209, 0.226441\}$$

$$\text{Integral1} = 100 \left(\text{Erf}\left[\sqrt{\frac{\sqrt{15}}{2}}\right] - 1.57023 \exp\left[-\frac{\sqrt{15}}{2}\right] \right)$$

$$72.4489$$

$$\text{Integral2} = 100 \int_0^{\frac{kT}{2}} 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \exp\left[-\frac{\varepsilon}{kT}\right] d\varepsilon = 100 \cdot 4\pi \left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^{t_1} x \exp[-ax^2] x dx$$

$$\text{Integral2} = 100 \cdot 4\pi \left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{4a^{3/2}} \text{Erf}\left[\sqrt{a} t_1\right] - \frac{t_1}{2a} \exp[-at_1^2] \right) \text{ substituïm } a = \frac{1}{kT}; t_1 = \sqrt{\varepsilon_1} = \sqrt{\frac{kT}{2}}$$

$$\text{Integral2} = 100 \cdot 4\pi \left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{4\left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2}} \text{Erf}\left[\sqrt{\frac{1}{kT}} \sqrt{\frac{kT}{2}}\right] - \frac{\sqrt{\frac{kT}{2}}}{2\left(\frac{1}{kT}\right)} \exp\left[-\frac{1}{kT} \frac{kT}{2}\right] \right)$$

$$\left\{ 4 \pi \left(\frac{1}{\pi k T} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{4 \left(\frac{1}{k T} \right)^{3/2}}, 4 \pi \left(\frac{1}{\pi k T} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{\frac{k T}{2}}}{2 \cdot \left(\frac{1}{k T} \right)} \right\}$$

$$\left\{ 1, 0.797885 k \left(\frac{1}{k T} \right)^{3/2} T \sqrt{k T} \right\}$$

Que com es pot comprovar són equivalents a $\{1, 0.797885\}$, aleshores cal obtenir el valor de:

$$\text{Integral1} = 100 \left(\text{Erf} \left[\sqrt{\frac{1}{2}} \right] - 0.797885 \text{Exp} \left[-\frac{1}{2} \right] \right)$$

$$\left\{ \text{Erf} \left[\sqrt{\frac{1}{2}} \right], \text{Exp} \left[-\frac{1}{2} \right], 0.797885 \text{Exp} \left[-\frac{1}{2} \right] \right\}$$

$$\{0.682689, 0.606531, 0.483942\}$$

$$\text{Integral2} = 100 \left(\text{Erf} \left[\sqrt{\frac{1}{2}} \right] - 0.797885 \text{Exp} \left[-\frac{1}{2} \right] \right)$$

$$19.8748$$

Per tant el que ens demanen és la diferència de les dues integrals:

$$\text{probabilitat} = (\text{Integral1} - \text{Integral2}) \text{ "\%"}$$

$$52.5742 \%$$

$$\text{StyleForm}[\text{"Probabilitat"} = \text{"PrecedenceForm}[\text{probabilitat}],$$

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

$$\text{Probabilitat} = 52.5742 \%$$

■ Qüestió 4.

4. Contesteu breument però raonant la resposta a les següents qüestions:

4.1 Se sap que per dins d'una canonada de 2 cm de radi circula un fluid amb un caudal de 10 L/min. Quant valdria el caudal si canviàrem la tuberia per una de la mateixa llargària pero doble de radi?

Com el caudal és per la llei de Poiseuille proporcional a la quarta potència del radi, $C = k_i r^4$, aleshores,

$$\text{Si } r' = 2 r \quad \Rightarrow \quad C' = k_i (2 r)^4 \text{ i així:}$$

$$\text{caudal}[r_] := k_i r^4;$$

$$\text{Solve}[\text{caudal}[r_1] == 10 \text{ L min}^{-1}, k_i] /. r_1 \rightarrow 2 \text{ cm}$$

$$\left\{ \left\{ k_i \rightarrow \frac{5 \text{ L}}{8 \text{ cm}^4 \text{ min}} \right\} \right\}$$

$$\text{caudal}[r_2] /. \{r_2 \rightarrow 4 \text{ cm}, k_i \rightarrow \frac{5 \text{ L}}{8 \text{ cm}^4 \text{ min}}\}$$

$$\frac{160 \text{ L}}{\text{min}}$$

$$\text{StyleForm}[\text{"Caudal"} = \text{"PrecedenceForm}[\frac{160 \text{ L}}{\text{min}}],$$

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

$$\text{Caudal} = \frac{160 \text{ L}}{\text{min}}$$

4.2 Escriuiu l'expressió corresponent a la primera llei de Newton de la viscositat indicant-ne les unitats de totes les variables.

La llei de Newton de la viscositat és:

$$\frac{dp_z}{dt} = F_z = -\eta A \frac{dv_z}{dx}$$

F_z = força o variació del moment lineal respecte del temps. **Unitats:** Newton, N

A = Àrea corresponent a la fricció on s'intercanvia les quantitats de moviment. **Unitats:** m^2

$\frac{dv_z}{dx}$ = Gradient de velocitat o variació de la velocitat en la direcció del fluid respecte del sentit de les diverses capes cap al centre de la canonada. **Unitats:** s^{-1} .

η = coeficient de viscositat del fluid que flueix per la canonada. **Unitats:** $\frac{Nm}{m^2 ms^{-1}} = N m^{-2} s = kg m^{-1} s^{-1}$

En el sistema CGS la unitat de la viscositat és el **Poise, P**. En el sistema SI la unitat és el el DecPoise

4.3 Qui tindrà un coeficient d'autodifusió major l' H_2 gasós o el Cl_2 gasós?

A partir de les fórmules tenim per a la difusió de gasos l'expressió:

$$Difusió = \frac{3\pi}{16} \langle v \rangle \lambda$$

Com les expressions de $\langle v \rangle$ i λ també ens les donen i són $\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ i $\frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 \frac{N}{V}}$; vegem que la massa molecular està al denominador de la velocitat mitjana quan més lleugera siga la molècula més gran serà el coeficient d'autodifusió:

L' H_2 tindrà major coeficient que el Cl_2

StyleForm[" $D_{H_2} > D_{Cl_2}$ ", Subsubsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]

$D_{H_2} > D_{Cl_2}$

4.4 Com varia la conductivitat tèrmica d'un gas monoatòmic si augmentem la pressió romanent constant el volum?.

A partir de les fórmules observem que:

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

Substituint els valors de la $\langle v \rangle$, λ i $\rho = \frac{m}{V}$ podem observar que el producte $\frac{m}{V} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 \frac{N}{V}}$ i si fem $m = \frac{N}{N_A} M$ observem que $\frac{N}{V}$ desapareix i queda:

$$\kappa = \frac{25\pi}{64} \frac{M}{N_A} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2} \frac{C_{v,m}}{N_A} = \frac{75}{128} \frac{1}{\sqrt{2} d^2} \sqrt{\frac{8RTM}{\pi}} \frac{1}{N_A^2} R$$

Si $P V = R T$ per a un mol i V roman constant, un augment en la pressió ha de provocar el corresponent augment de T per compensar i és per això que augmentarà la conductivitat tèrmica.

Solució: A volum constant, si P augmenta $\rightarrow \kappa$ augmentarà com \sqrt{P} .