

QUÍMICA FÍSICA AVANÇADA

1er Parcial

6-02-2008

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

No es permet l'ús de llibres, solucionari de problemes apunts, etc... excepció feta del catàleg d'integrals estàndards, elements de matemàtiques, constants fonamentals i formulari, entregat a l'inici del curs sempre que no continga informació adicional.

1.1 Calculeu el valor de la constant d'equilibri K_p de la reacció següent en fase gas suposant que l'energia de dissociació, la freqüència de vibració i el moment d'inèrcia és el mateix per a les tres molècules:



1.2 Calculeu l'entropia de reacció estàndard, pel darrer cas, sabent que l'energia interna de la reacció és zero a qualsevol temperatura.

1.3 Indiqueu les unitats en el S.I. en les que s'expressen les següents magnituds:

- Funció de partició molecular molar.
- Funció de partició vibracional.
- Entropia.
- Constant d'equilibri K_p .
- Capacitat calorífica a volum constant.
- Degeneració del nivell electrònic fonamental.
- Massa atòmica.
- Temperatura característica de rotació.

1.4 Una molècula triatòmica angular ABC de massa molecular 200 g/mol se caracteritza per tres modes normals de vibració de freqüències ν_1, ν_2, ν_3 .

- Escriviu la funció de partició de vibració en el cas hipotètic que es tractara de 3 oscil·ladors independents que únicament disposen de dos nivells quàntics.
- Calculeu la funció de partició de translació a 298 K quan el sistema es troba tancat en una caixa de 1 cm³.

■ 1.1.- Càlcul de K_p per a la reacció.

Del formulari podem veure que l'expressió corresponent a la constant d'equilibri per a una reacció química en fase gas, ve donada per:

$$K_p = \text{Exp}\left[-\frac{\Delta U_m(0)}{RT}\right] \prod_i \left(\frac{q_{m,i}^\circ}{N_A}\right)^{\nu_i}$$

On $\Delta U_m(0) = -N_A \sum_i \nu_i D_{0,i}$; essent N_A el número d'Avogadre, ν_i el coeficient estequiomètric de l'espècie i en la reacció (reactiu o producte), i $D_{0,i}$, l'energia de dissociació de punt zero de cadascuna de les i espècies.

R és la constant dels gasos, i T , la temperatura absoluta a que es porta a cap la reacció.

$q_{m,i}^\circ$ és la funció de partició molar estàndard de cadascuna de les i espècies.

Recordant que $q_m^\circ = \frac{q}{n}$, i que $N = n N_A$, observem que: $\frac{q^\circ}{N} = \frac{q_m^\circ}{N_A}$

a) Respecte de $\Delta U_m(0)$ cal aclarir que segons l'enunciat: $D_0(\text{Br}^{81} \text{Br}^{81}) = D_0(\text{Br}^{79} \text{Br}^{79}) = D_0(\text{Br}^{81} \text{Br}^{79}) = D_0$ per tant:

$$\Delta U_m(0) = -N_A (1 D_0 + 1 D_0 - 2 D_0) = 0; \implies \text{Exp}\left[-\frac{0}{RT}\right] = \text{Exp}[0] = 1$$

b) Respecte de les funcions de partició:

Per a cad molècula hauríem de calcular la seua funció de partició molar estàndard, $q_{m,i}^\circ$, o siga:

$$q_{\text{molècula},i}^\circ = (q_i^T q_i^R q_i^V q_i^E)^\circ = (q_i^T)^\circ q_i^R q_i^V q_i^E = \left(\frac{RT}{\Lambda_i^3 P^\circ}\right) \left(\frac{1}{\sigma \beta h c B}\right) \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta h c \tilde{\nu}}}\right) g_{0,i}$$

Traslació: La diferenciació estarà en la massa de cada molècula (doncs s'implica en el paràmetre $\Lambda = h \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{1/2}$)

Alhora de computar el terme $\left(\frac{RT}{\Lambda_i^3 P^\circ}\right)$ corresponent a la K_p observem que:

$$\text{Terme de translació} = \frac{\left(\frac{RT}{\Lambda_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{81}}^3} \right) \left(\frac{RT}{\Lambda_{\text{Br}^{79}\text{Br}^{79}}^3} \right)}{\left(\frac{RT}{\Lambda_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{79}}^3} \right)^2} = \frac{(\Lambda_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{81}}^3)^2}{(\Lambda_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{81}}^3)(\Lambda_{\text{Br}^{79}\text{Br}^{79}}^3)} = \frac{\left(\left(\sqrt{\frac{h^2 \beta}{2\pi m_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{81}}}} \right)^3 \right)^2}{\left(\sqrt{\frac{h^2 \beta}{2\pi m_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{81}}}} \right)^3 \left(\sqrt{\frac{h^2 \beta}{2\pi m_{\text{Br}^{79}\text{Br}^{79}}}} \right)^3}$$

que és equivalent després d'algunes simplificacions algebraiques a la següent relació:

$$\text{Terme de translació} = \frac{(m_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{81}})^{3/2} (m_{\text{Br}^{79}\text{Br}^{79}})^{3/2}}{(m_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{79}})^3} = \sqrt{\frac{(81+81)^3 (79+79)^3}{(81+79)^6}} = \sqrt{\left(\frac{162 \cdot 158}{160^2} \right)^3} = 0.99977 \approx 1$$

Rotació: La diferenciació estarà sols en la constant de simetria σ , doncs la constant rotacional \tilde{B}_i serà la mateixa per a totes a causa que els moments d'inèrcia: $I_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{81}} = I_{\text{Br}^{79}\text{Br}^{79}} = I_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{79}}$ són iguals. $\sigma_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{81}} = \sigma_{\text{Br}^{79}\text{Br}^{79}} = 2$; $\sigma_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{79}} = 1$

Vibració: Si les freqüències de vibració són les mateixes també ho seràn les funcions de partició de les mateixes, o siga: Si $\bar{\nu}_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{81}} = \bar{\nu}_{\text{Br}^{79}\text{Br}^{79}} = \bar{\nu}_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{79}} = \bar{\nu} \implies q_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{81}}^V = q_{\text{Br}^{79}\text{Br}^{79}}^V = q_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{79}}^V = q_V$

Electrònica: Es tracta de molècules diatòmiques on els electrons de l'enllaç estan aparellats i $g_0 = 2S + 1 = 1$ doncs $S = 0$

Finalment l'expressió serà

$$K_p = \text{Exp}\left[-\frac{0}{RT}\right] \frac{(\Lambda_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{79}}^3)^2}{(\Lambda_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{81}}^3)(\Lambda_{\text{Br}^{79}\text{Br}^{79}}^3)} \frac{\left(\frac{1}{\sigma_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{81}}}\right)\left(\frac{1}{\sigma_{\text{Br}^{79}\text{Br}^{79}}}\right)}{\left(\frac{1}{\sigma_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{79}}}\right)^2} \left(\frac{q_V q_V}{q_V^2}\right) \left(\frac{g_0 g_0}{g_0^2}\right)$$

que corresponen a termes de: Exponencial de Energia punt zero, funcions de partició molars estàndard de T,R,V i E

$$K_p = (1)(0.99977) \frac{\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right)}{\left(\frac{1}{1}\right)^2} (1)(1) = 0.99977 \cdot 0.25 = 0.2499 \approx \frac{1}{4} = 0.25$$

■ 1.2.- Càlcul de l'entropia de reacció estàndard.

Si $\Delta U = 0$ per a tota temperatura, tindrem que $\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta nRT = 0 + 0 = 0$ doncs $\Delta n = 1+1-2 = 0$, aleshores $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 0 - T \Delta S^\circ = -R T \text{Ln } K_p$ obtenim la relació entre l'entropia i la K_p

$$\Delta S^\circ = R \text{Ln } K_p = 8.31451 \text{Ln } 0.25$$

$$8.31451 \text{Log } [0.25] \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \\ - \frac{11.5264 \text{ J}}{\text{K mol}}$$

■ 1.3.- Unitats en el S.I. d'algunes magnituds:

- (a) $q_m = \frac{q}{n} = \frac{\text{adimensional}}{\text{mol}} = \text{mol}^{-1}$
- (b) $q_{\text{vibracional}}$ és **adimensional**.
- (c) Entropia en **J K^{-1}**
- (d) K_p és **adimensional**
- (e) $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\text{energia}}{\text{temperatura absoluta}} = \text{J K}^{-1}$
- (f) g_0 és **adimensional**
- (g) Massa atòmica en **kg mol^{-1}**
- (h) $\theta_{\text{Rotació}} = \frac{hc}{k_B} \bar{\nu}$ (la combinació té unitats de temperatura absoluta) **per tant K**

■ 1.4.- (i) Funció de partició vibracional

Si cada mode normal de vibració sols pot tenir 2 estats la funció de partició total és el producte:

$$q_{\text{Total}}^V = \prod_{i=1}^3 q_i = q_{\text{mode}_1} q_{\text{mode}_2} q_{\text{mode}_3}$$

Cada mode disposa sols de 2 estats (el fonamental i l'altre que serà l'excitat, el qual distarà energèticament d'aquell la freqüència que ens donen ν_i , aleshores:

$$q_{\text{mode}_i} = \sum_{j=1}^{2 \text{ estats}} g_j e^{-\beta \epsilon_j} = 1 + e^{-\frac{h \nu_i}{k_B T}} \text{ sempre que les degeneracions valguen } g_i = 1 \text{ i que el fonamental siga el referent } \epsilon_0 = 0$$

$$q_{\text{Total}}^V = \prod_{i=1}^3 q_i = q_{\text{mode}_1} q_{\text{mode}_2} q_{\text{mode}_3} = \left(1 + e^{-\frac{h \nu_1}{k_B T}}\right) \left(1 + e^{-\frac{h \nu_2}{k_B T}}\right) \left(1 + e^{-\frac{h \nu_3}{k_B T}}\right)$$

Contadors ij : El contador i corre sobre cada **f mode** i el contador j corre sobre cada **estat**.

■ (ii) Càlcul de la funció de partició de Traslació a 298K.

La funció de partició de translació a aquesta temperatura (aproximació de temperatura alta), és segons el catàleg de formulari:

$$q^T = \frac{V}{\Lambda^3}; \text{ amb } \Lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \pi m k_B T}}; \text{ totes les magnituds conegudes:}$$

qTraslació =

$$\frac{V}{\left(\frac{h}{\sqrt{2 \pi \text{massa } k_B T}}\right)^3} / . \{V \rightarrow 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3, h \rightarrow 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 298. \text{ K},$$

$$\text{massa} \rightarrow \frac{200 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{N_A}\} / . N_A \rightarrow 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} / . \frac{(\text{J kg})^{3/2} \text{ m}^3}{\text{J}^3 \text{ s}^3} \rightarrow 1$$

$$2.73447 \times 10^{27}$$

StyleForm["qTraslació = " PrecedenceForm[2.73447 10²⁷],
Subsubsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]

$$\mathbf{qTraslació = 2.73447 \times 10^{27}}$$

Un pas intermig és el càlcul de la longitud característica de la Traslació:

$$\frac{h}{\sqrt{2 \pi \text{massa } k_B T}} / . \{V \rightarrow 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3, h \rightarrow 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1},$$

$$T \rightarrow 298. \text{ K}, \text{ massa} \rightarrow \frac{200 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{N_A}\} / . N_A \rightarrow 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} / . \frac{\text{J s}}{\sqrt{\text{J kg}}} \rightarrow \text{m}$$

$$7.15115 \times 10^{-12} \text{ m}$$

2. Les molècules d'una determinada substància presenten un moment dipolar de 0.5 D, una polaritzabilitat de volum igual a $3 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ i una energia de ionització de 200 kcal/mol.

a) Si a 25°C l'energia d'interacció entre dues molècules s'anul·la a una distància intermolecular de 2.5 Å, quan val la força entre elles a eixa distància? Supposeu vàlida l'expressió de Lennard-Jones.

b) Feu un dibuix qualitatiu de la funció de distribució radial front a la distància intermolecular en el cas de trobar-se en estat gasós i en estat líquid. Expliqueu les diferències.

c) A 25°C el volum molar és $60 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ i la integral corresponent a la funció $r^2 g(r)$ entre 0 i el primer mínim de la funció de distribució radial del líquid val 80 Å^3 . Calculeu el número de coordinació.

■ 2.-a) Càlcul de la força a la distància de 2.5 Å

El potencial d'interacció entre dues molècules suposant vàlida l'expressió de Lennard-Jones és

$$V_{LJ} = 4 \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6}$$

tal i com el fem servir del *formulari*.

Les dades de l'enunciat corresponen al càlcul del paràmetre C corresponent al terme atractiu del potencial i a σ (distància a la qual s'anul·la el potencial: $V(r) = 0$ si $r = \sigma = 2.5 \text{ \AA}$).

Se demana calcular el valor de la força quan la distància siga $r = \sigma = 2.5 \text{ \AA}$.

La força és per definició: $\vec{F} = -\text{Grad}[V(r)] = -\frac{\partial V(r)}{\partial r}$

$$V[r_] := \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6}; \quad (* \text{ Expressió del potencial com a funció de } r *)$$

$D[V[r], r]$ (* Derivada del potencial respecte de r *)

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

La força resultarà del canvi de signe de la darrer derivada, aleshores:

$-D[V[r], r]$

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

Ens demanen la força quan $r = \sigma$, per tant:

$-D[V[r], r] /. r \rightarrow \sigma$

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

De la qual coneguem directament de l'enunciat el valor de σ i tenim informació per calcular el valor del paràmetre C però no el B . Necessitem altra equació que ens lligue els paràmetres B i C . Aquesta equació s'obté sabent que "*el potencial s'anul·la quan la distància entre elles és σ* ", llavors:

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

$\text{Flatten}[\%];$

$\text{StyleForm}["B = " B /. \%]$

$$B = C \sigma^6$$

Finalment la força vindrà donada:

$\text{força} = -D[V[r], r] /. \{r \rightarrow \sigma, B \rightarrow C \sigma^6\}$

$$\frac{6 C}{\sigma^7}$$

Càlcul del paràmetre atractiu C

Tot i que ens diuen que la molècula és polar ($\mu = 0.5 \text{ D}$, i $\alpha' = 3 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$), amb potencial de Ionització = $200 \text{ kcal mol}^{-1}$

Els termes a considerar per calcular el paràmetre C , seràn: Dipol-Dipol, Dipol-DipolInduït i Dispersió, aleshores:

$$\text{parametreC} = \frac{2}{3 k_B T} \frac{\mu^4}{(4 \pi \epsilon_0)^2} + 2 \frac{\mu^2 \alpha_{\text{prima}}}{4 \pi \epsilon_0} + \frac{3}{4} \text{Ionitzacio} \alpha_{\text{prima}}^2$$

Doncs es tracta de parella de molècules idèntiques: $\mu_1 = \mu_2 = \mu$; $\alpha'_1 = \alpha'_2 = \alpha_{\text{prima}}$; $I_1 = I_2 = \text{Ionitzacio}$

Terme Dipol-Dipol

$$\frac{2}{3 k_B T} /. \{k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K}\}$$

$$\frac{1.62034 \times 10^{20}}{\text{J}}$$

$$\frac{\mu^4}{(4 \pi \epsilon_0)^2} /. \{\mu \rightarrow 0.5 \cdot 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ C m}, \epsilon_0 \rightarrow 8.85419 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}\}$$

$$6.24999 \times 10^{-100} \text{ J}^2 \text{ m}^6$$

$$\left(\frac{2}{3 k_B T} \right) \left(\frac{\mu^4}{(4 \pi \epsilon_0)^2} \right) /.$$

$$\{k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K}, \mu \rightarrow 0.5 \cdot 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ C m}, \epsilon_0 \rightarrow 8.85419 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}\}$$

$$1.01271 \times 10^{-79} \text{ J m}^6$$

Terme Dipol-Dipol Induït

$$2 \frac{\mu^2 \alpha_{\text{prima}}}{4 \pi \epsilon_0} /. \{\mu \rightarrow 0.5 \cdot 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ C m}, \alpha_{\text{prima}} \rightarrow 3 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3, \epsilon_0 \rightarrow 8.85419 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}\}$$

$$1.5 \times 10^{-79} \text{ J m}^6$$

Terme Dipol Induït-Dipol Induït o de Dispersió

El potencial de ionització ens el donen per mol i el volem per parell de molècula per tant dividirem per N_A

$$\frac{3}{4 N_A} \text{ Ionitzacio } \alpha_{\text{prima}}^2 /.$$

$$\{\alpha_{\text{prima}} \rightarrow 3 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3, N_A \rightarrow 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \text{ Ionitzacio} \rightarrow 200 \cdot 10^3 \text{ cal mol}^{-1}\} /. \text{ cal} \rightarrow 4.184 \text{ J}$$

$$9.37939 \times 10^{-78} \text{ J m}^6$$

Suma dels termes (paràmetre C):

$$(1.01271 \cdot 10^{-79} + 1.5 \cdot 10^{-79} + 9.3794 \cdot 10^{-78}) \text{ J m}^6$$

$$9.63067 \times 10^{-78} \text{ J m}^6$$

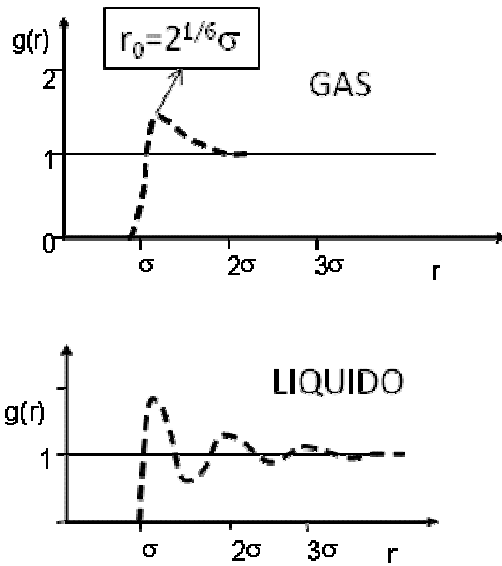
$$\text{força} = -D[V[\mathbf{r}], \mathbf{r}] /. \{\mathbf{r} \rightarrow \sigma, B \rightarrow C \sigma^6\} /. \{C \rightarrow 9.63067 \cdot 10^{-78} \text{ J m}^6, \sigma \rightarrow 2.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}\} /. \frac{\text{J}}{\text{m}} \rightarrow \text{N}$$

$$9.46733 \times 10^{-10} \text{ N}$$

$$\text{StyleForm}[\text{Força}_{(\sigma=2.5 \text{ \AA})} = \text{PrecedenceForm}[\text{força}], \text{Subsubsection}, \text{FontColor} \rightarrow \text{RGBColor}[0, 0, 1]]$$

$$\text{Força}_{(\sigma=2.5 \text{ \AA})} = 9.46733 \times 10^{-10} \text{ N}$$

■ Fer un dibuix qualitatiu de la funció de distribució radial per a gas i líquid.



En el cas del gas sols s'observa un màxim el que indica que a causa de la mobilitat de les molècules prompte se perd l'estructura i la densitat local assoleix la del sistema. El *potencial d'interacció* entre molècules més properes és qui condiciona una densitat tant baixa.

En el cas del líquid s'observen varios màxims i mínims indicant que cada molècula de líquid es rodeja de capes a σ , 2σ , 3σ , etc...de altres molècules, per tant aquestes contribueixen a la interacció conjunta i a causa d'una densitat major que en el cas del gas, hem de parlar d'un *potencial de força mitjana* per explicar el comportament.

■ 2.-c) Calculeu l'índex de coordinació.

Per a calcular el número de coordinació de l'estructura líquida del problema fem ús de l'expressió del *formulari*:

$$N_c = \int_0^{r_{\text{mínim}}} 4\pi r^2 \rho d(r) dr$$

on r és la distància, ρ és la densitat, $g(r)$ és la funció de distribució radial del líquid.

$$N_c = 4\pi \rho \int_0^{r_{\text{mínim}}} r^2 d(r) dr$$

Tot i que ens donen la *integral* entre 0 i $r_{\text{mínim}}$ que és $80 \text{ \AA}^3 = 80 (10^{-10} \text{ m})^3 = 8 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$,

Ens queda calcular el valor de ρ . Tenim el valor del volum molar, $V_m = 60 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{N_A}{V_m} \text{ per tant:}$$

$$\text{densitat} = \frac{N_A}{V_m} / . \{N_A \rightarrow 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}, V_m \rightarrow 60 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}\}$$

$$\frac{1.00369 \times 10^{28}}{\text{m}^3}$$

$$N_{\text{coordinació}} = 4\pi \text{ densitat Integral} / . \{ \text{Integral} \rightarrow 8 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \}$$

$$10.0902$$

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

$$N_{\text{coordinació}} = 10$$

3. Marqueu sense ambigüitat sobre el mateix 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.

3.1. A l'augmentar la temperatura, el valor de la mitjana de la component x de la velocitat de les molècules d'un gas:

- a) augmenta.
- b) minva.
- c) **no varia.**
- d) depèn si és a V o a P constant.

3.2. Si ε és l'energia mitjana translacional d'una molècula a una temperatura T, llavors:

- a) $\varepsilon(N_2) > \varepsilon(O_2) > \varepsilon(CO_2)$
- b) $\varepsilon(CO_2) > \varepsilon(O_2) > \varepsilon(N_2)$
- c) $\varepsilon(N_2) = \varepsilon(O_2) < \varepsilon(CO_2)$
- d) $\varepsilon(N_2) = \varepsilon(O_2) = \varepsilon(CO_2)$

3.3 En un dipòsit situat en una cambra de buit hi ha una mescla equimolecular de N_2 i O_2 a una pressió total igual a 1 atm. S'obri un orifici molt xicotet de tal forma que el gas comence a fugir. Al cap d'un temps:

- a) **la fracció molar del N_2 haurà minvat i la de l' O_2 augmentat.**
- b) la fracció molar de l' O_2 haurà minvat i la del N_2 augmentat.
- c) la fracció molar de l' O_2 haurà minvat i la del N_2 minvat.
- d) les fraccions molars de l' O_2 i del N_2 no hauran variat.

3.4. Se sap que en l'atmosfera marciana:

- la freqüència de col·lisió d'una determinada molècula de N_2 amb altres molècules de N_2 és $1.54 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$;
- la freqüència de col·lisió d'una determinada molècula de N_2 amb molècules de CO_2 és $5.65 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$;
- el número de col·lisions per segon i cm^3 entre molècules de N_2 és $4.78 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$;
- el número de col·lisions per segon i cm^3 entre molècules de N_2 i de CO_2 és $3.51 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$;

Quan val el temps mitjà entre col·lisions per a les molècules de N_2 ?

- a) $2.81 \cdot 10^{-24} \text{ s}$
- b) **17.2 ns**
- c) $1.77 \cdot 10^{-8} \text{ s}$
- d) 649 ns

3.5. Se té un dipòsit de N_2 ($M = 28 \text{ g/mol}$) a 220 K i se sap que la freqüència de col·lisió d'una determinada molècula de N_2 amb altres molècules de N_2 és $1.54 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ i que el número de col·lisions per segon i cm^3 entre molècules de N_2 és $4.78 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. El recorregut lliure mitjà per a una molècula de N_2 és:

- a) $8.53 \cdot 10^{-23} \text{ m}$
- b) $1.32 \cdot 10^{-4} \text{ m}$
- c) $8.53 \cdot 10^{-20} \text{ m}$
- d) **$2.65 \cdot 10^{-4} \text{ m}$**

4.1.- La viscositat del N_2 gas se determina comparant la velocitat amb que fluïx a través d'un tub llarg i estret amb la de l'argon. Per a la mateixa diferència de pressió va passar a través del tub en 66 s el mateix volum de N_2 que d'argon en 82 s. La viscositat de l'argon a 25°C és 225 μP . Calculeu:

- a) La viscositat del N_2 a 25°C en unitats del S. I.
- b) El diàmetre molecular del N_2 ($M = 28 \text{ g/mol}$) en metres

4.2.- a) Calculeu la conductivitat tèrmica del N_2 a 298.15 K i 15 mbar de pressió.

b) Si el N_2 està confinat en un cub de 10 cm de costat, trobant-se una de les cares a 305 K i la cara oposada a 295 K, quina serà el flux d'energia en forma de calor entre les dues cares a l'arribar a l'estat estacionari.

■ 4.1.-a) Viscositat del N_2 a 25°C

$$\text{caudal}[\eta_-] := \frac{\pi r^4}{8 \eta} \left(-\frac{dP}{dz} \right);$$

$$\text{caudal}[t_] := \frac{v}{t};$$

$$\frac{\text{caudal}[t_{N_2}]}{\text{caudal}[t_{Ar}]}$$

$$\frac{t_{Ar}}{t_{N_2}}$$

$$\frac{\text{caudal}[\eta_{N_2}]}{\text{caudal}[\eta_{Ar}]}$$

$$\frac{\eta_{Ar}}{\eta_{N_2}}$$

$$\text{Flatten}[\text{Solve}\left[\frac{\eta_{Ar}}{\eta_{N_2}} == \frac{t_{Ar}}{t_{N_2}}, \eta_{N_2}\right]] /. \{\eta_{Ar} \rightarrow 225 \cdot 10^{-7} \text{ N s m}^{-2}, t_{Ar} \rightarrow 82. \text{ s}, t_{N_2} \rightarrow 66. \text{ s}\}$$

$$\left\{\eta_{N_2} \rightarrow \frac{0.0000181098 \text{ N s}}{\text{m}^2}\right\}$$

$$\text{solucio} = \eta_{N_2} /. \%;$$

$$\text{StyleForm}["\eta_{N_2} = " \text{PrecedenceForm}[\text{solucio}], \text{Subsubsection}, \text{FontColor} \rightarrow \text{RGBColor}[0, 0, 1]]$$

$$\eta_{N_2} = \frac{0.0000181098 \text{ N s}}{\text{m}^2}$$

■ 4.1.-b) Càlcul del diàmetre molecular.

Del catàleg de fórmules tenim per a la viscositat en funció del diàmetre molecular (esferes rígides) la següent relació:

$$\eta = \frac{5 \pi}{32} \langle v \rangle \lambda \rho \frac{M_r}{N_A}; \quad \text{amb} \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M_r}}; \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{V}{\pi d^2 N}; \quad \rho = \frac{N}{V}$$

Substituint adientment podem obtenir el diàmetre:

dades :=

$$\{\eta \rightarrow \text{solucio}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, M_r \rightarrow 28 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}, T \rightarrow 298.15 \text{ K}, N_A \rightarrow 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}\};$$

$$\text{Last}[\text{Flatten}[\text{Solve}[\text{Eliminate}[\{\eta == \frac{5 \pi}{32} \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M_r}} \lambda \rho \frac{M_r}{N_A}, \rho == \frac{N}{V}, \lambda == \frac{V}{\sqrt{2} \pi d^2 N}\}, \{\lambda, \rho\}], d]]] /.$$

$$\text{dades} /. \frac{\left(\frac{\text{J}}{\text{kg}}\right)^{1/4} \sqrt{\frac{\text{kg}}{\text{mol}}}}{\sqrt{\frac{1}{\text{mol}}} \sqrt{\frac{\text{N s}}{\text{m}^2}}} \rightarrow \text{m}$$

$$d \rightarrow 3.66998 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\text{diametre} = d /. \%;$$

$$\text{StyleForm}["d = " \text{PrecedenceForm}[\text{diametre}], \text{Subsubsection}, \text{FontColor} \rightarrow \text{RGBColor}[0, 0, 1]]$$

$$d = 3.66998 \times 10^{-10} \text{ m}$$

■ 4.2.-a) Conductivitat tèrmica

La conductivitat tèrmica d'ungas ve donada per l'expressió:

$$\kappa = \frac{25\pi}{64} \langle v \rangle \lambda \rho \frac{C_{v,m}}{N_A}; \text{ amb } \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_r}}; \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{V}{\pi d^2} \frac{V}{N}; \rho = \frac{N}{V};$$

Substituint les dades adientment, tot i tenint en compte que el N_2 és una molècula diatòmica homonuclear,

$$C_{v,m} = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R = \frac{5}{2} \cdot 8.31451 \frac{\text{Joule}}{\text{Kelvin Mol}} = 20.7863 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

(Sols tenim presents les contribucions Translacional i Rotacional).

La contribució Vibracional no serà activa a eixa temperatura doncs la $\theta_v = \frac{hc}{k_B} \bar{\nu}_{\text{vib}}$ és molt alta.

Per a una $\bar{\nu}_{\text{vib}} = 2358.07 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \theta_v = \frac{6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1}}{1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}} \cdot 2358.07 \text{ cm}^{-1} = 3395.06 \text{ K} \gg T = 298.15 \text{ K}$

$$\kappa[T_-, Mr_-, d_-] := \frac{25\pi}{64} \sqrt{\frac{8RT}{\pi Mr}} \frac{V}{\sqrt{2} \pi d^2 N} \frac{N}{V} \frac{C_{vm}}{N_A};$$

$$\kappa[298.15 \text{ K}, 28 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}, \text{diametre}] /.$$

$$\{C_{vm} \rightarrow 20.7863 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, N_A \rightarrow 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\} / . \frac{\text{J} \sqrt{\frac{\text{J}}{\text{kg}}}}{\text{K m}^2} \rightarrow \text{J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{0.0336103 \text{ J}}{\text{K m s}}$$

cappa = %;

StyleForm["κ = " PrecedenceForm[cappa], Subsubsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]

$$\kappa = \frac{0.0336103 \text{ J}}{\text{K m s}}$$

■ 4.2.-b) el flux de calor.

El flux de calor és $\frac{dq}{dt}$ i sabem per la definició de densitat de flux d'energia que:

$J_z = -\kappa \frac{dT}{dz}$ que per definició és la transferència d'energia per unitat d'area i temps, o siga: $J_z = \frac{dq}{A dt}$ per tant me demanen:

$$\frac{dq}{dt} = A J_z = -A \kappa \frac{dT}{dz} \text{ amb magnituds totes conegudes, aleshores:}$$

velocitatFluixdeCalor =

$$-A \kappa \frac{(T_2 - T_1)}{\text{longitud}} / . \{A \rightarrow (0.1 \text{ m})^2, \kappa \rightarrow 0.0333115 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}, T_1 \rightarrow 305 \text{ K}, T_2 \rightarrow 295 \text{ K}, \text{longitud} \rightarrow 0.1 \text{ m}\}$$

$$\frac{0.0333115 \text{ J}}{\text{s}}$$

StyleForm[" $\frac{dq}{dt}$ = " PrecedenceForm[velocitatFluixdeCalor],

Subsubsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]

$$\frac{dq}{dt} = \frac{0.0333115 \text{ J}}{\text{s}}$$