



Primer parcial de Química Física Avanzada

Cognoms: Nom: Grup:

- 1.- (a) Calcular la funció de partició molar en condicions estàndard ($P^o = 1 \text{ bar}$) de la molècula d'HF a 500 K i a 0 K tenint en compte que la freqüència fonamental de vibració és 4138 cm^{-1} i la constant rotacional és 20.9557 cm^{-1} .
 (b) Calcular la contribució vibracional a l'energia interna molar i a la capacitat calorífica molar per a la molècula d'HF a 500 K.
 Dades: $AW_H = 1.008 \text{ g/mol}$, $AW_F = 18.998 \text{ g/mol}$

(a) Càlcul de la funció de partició molar estàndard de la molècula de HF en les condicions del problema.

La funció de partició molar estàndard d'una molècula heteronuclear com l'HF, és:

$$q_m^o = q_{T,m}^o q_R q_V q_E$$

(i) Càlcul de la funció de partició traslacional, $q_{T,m}$

$$q_{\text{molarTraslacional}}[m, T, P] := \left(\frac{2 \pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{RT}{P} \right);$$

On hem substituït el volum molar V_m per la seua equivalència $= \frac{RT}{P}$; Si les condicions són estàndard, com serà el cas substituïrem el V_m^o per $\frac{RT}{P^o}$, o siga $P = 1 \text{ bar}$

Tot i tenint en compte que :

$m_{\text{molècula}} = AW_H + AW_F$ però que hem de donar-les en el Sistema Internacional (la massa sempre en kg) i ens la donen en g/mol

$$m_{\text{Molecula}} = AW_H + AW_F = (1.008 \text{ g/mol} + 18.998 \text{ g/mol}) \cdot 10^{-3} (\text{kg/g}) / N_A / . \{N_A \rightarrow 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}\}$$

$$3.32207 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$p_{\text{Standard}} = 1 \text{ bar} \cdot 10^5 \text{ Pa/bar}$$

$$100\,000 \text{ Pa}$$

$$q_{\text{molarTraslacional}}[m, T, P] / .$$

$$\{m \rightarrow m_{\text{Molecula}}, T \rightarrow 500 \text{ K}, P \rightarrow p_{\text{Standard}}, k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, R \rightarrow 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, h \rightarrow 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}\}$$

$$7.81637 \cdot 10^{30} \text{ J} \left(\frac{\text{kg}}{\text{J s}^2} \right)^{3/2}$$

$$\text{mol Pa}$$

Simplificació d'unitats:

Needs["Units`"]

$$\frac{\text{Joule} \left(\frac{\text{Kilogram}}{\text{Joule Second}^2} \right)^{3/2}}{\text{Mole Pascal}} // \text{PowerExpand} (* \text{ És el Primer pas } *)$$

$$\text{Kilogram}^{3/2}$$

$$\sqrt{\text{Joule Mole Pascal Second}^3}$$

$$\frac{1}{\sqrt{\text{Joule}}} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{\text{Newton Meter}}} /. \text{Newton} \rightarrow \text{Kilogram Meter Second}^{-2} (** \text{ Equivalència } **)$$

$$\frac{1}{\sqrt{\text{Joule}}} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{\frac{\text{Kilogram Meter}^2}{\text{Second}^2}}}$$

$$\frac{\text{Kilogram}^{3/2}}{\sqrt{\text{Joule Mole Pascal Second}^3}} /. \frac{1}{\sqrt{\text{Joule}}} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{\frac{\text{Kilogram Meter}^2}{\text{Second}^2}}}$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{\text{Kilogram}^{3/2}}{\text{Mole Pascal} \sqrt{\frac{\text{Kilogram Meter}^2}{\text{Second}^2}} \text{Second}^3} // \text{PowerExpand} (* \text{ Segon pas de simplificació} *) \\
 & \frac{\text{Kilogram}}{\text{Meter Mole Pascal Second}^2} \\
 & \text{Pascal} \rightarrow \frac{\text{Newton}}{\text{Meter}^2} /. \text{Newton} \rightarrow \text{Kilogram Meter Second}^{-2} (** \text{ Equivalència} **) \\
 & \text{Pascal} \rightarrow \frac{\text{Kilogram}}{\text{Meter Second}^2} \\
 & \frac{\text{Kilogram}}{\text{Meter Mole Pascal Second}^2} /. \text{Pascal} \rightarrow \frac{\text{Kilogram}}{\text{Meter Second}^2} \\
 & \frac{1}{\text{Mole}}
 \end{aligned}$$

Tot i que es tracta d'una funció de partició molar les unitats han d'èsser de mol^{-1}

$$q_{T,m}^o = 7.81637 \cdot 10^{30} \text{ mol}^{-1}$$

(ii) Càlcul de la funció de partició rotacional, q_R

$$q_{\text{Rotacional}}[T_, B_] := \frac{k_B T}{\sigma h c B}$$

Tot i que es tracta d'una molècula heteronuclear, (HF), $\sigma = 1$

$$\sigma = 1;$$

$$\begin{aligned}
 & q_{\text{Rotacional}}[T, B] /. \\
 & \{T \rightarrow 500 \text{ K}, B \rightarrow 20.9557 \text{ cm}^{-1}, k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, h \rightarrow 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, c \rightarrow 2.9979 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1}\} \\
 & 16.5837
 \end{aligned}$$

$$q_R = 16.5837$$

(iii) Càlcul de la funció de partició vibracional, q_V

$$q_{\text{Vibracional}}[T_, \nu_] := \frac{1}{1 - \text{Exp}\left[-\frac{h c \nu}{k_B T}\right]}$$

$$\begin{aligned}
 & q_{\text{Vibracional}}[T, \nu] /. \\
 & \{T \rightarrow 500 \text{ K}, \nu \rightarrow 4138 \text{ cm}^{-1}, k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, h \rightarrow 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, c \rightarrow 2.9979 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1}\}
 \end{aligned}$$

$$1.00001$$

(iv) Càlcul de la funció de partició electrònica, q_E

Si suposem que el primer estat excitat electrònic és molt energètic, només l'estat fonamental participará a la q_{elec} .
Pera aquesta molècula suposarem que tots els electrons estan emparellats, aleshores $S = 0$.

$$q_{\text{Electronica}} = g_0 = 2S + 1 /. S \rightarrow 0$$

$$1$$

Amb els valors obtinguts en els apartats (i) a (iv) per a les distintes quantitats tindrem, que: $q_m^o = q_{T,m}^o q_R q_V q_E$

$$\begin{aligned}
 & q_{\text{MolarEstandar}}_{\text{HF}} = 7.81637 \cdot 10^{30} \text{ mol}^{-1} * 16.5837 * 1.00001 * 1 \\
 & \frac{1.29626 \cdot 10^{32}}{\text{mol}}
 \end{aligned}$$

Per calcular la funció molar estàndard, q_m^o , a $T = 0 \text{ K}$ no podem usar aquestes expressions derivades per a altes temperatures, empremla suposició que tots els estats corresponen al més baix en energia que per conveni el fem $\varepsilon_i^X = 0 \quad \forall X = T, R, V, E$ i aleshores fem ús de expressions tipus **funció de partició exacta**:

$$q_i^X = \sum_{j=0}^{\infty} g_j \exp\left[-\frac{\varepsilon_j^X}{k_B T}\right] \quad \forall X = T, R, V, E; \quad \text{on necessàriament } \varepsilon_i^X = 0 \text{ i també } g_0 = 1, \text{ per tant } q_0^X = 1 \quad \forall X = T, R, V, E$$

$$q_m^0 = q_{T,m}^0 q_R q_V q_E = 1 \text{ mol}^{-1} * 1 * 1 * 1 = 1 \text{ mol}^{-1} (T = 0 \text{ K})$$

(b) Calcular la contribució vibracional a l'energia interna molar i a la capacitat calorífica molar per a la molècula d'HF a 500 K.

(i) Contribució de la funció de partició vibracional a l'energia interna molar:

La contribució de la funció de partició a l'energia interna ve donada per:

$$U - U(0) = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V};$$

Tot i que $Q = \frac{q^N}{N!} \Rightarrow \frac{\partial(\ln Q)_{N,V}}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} (N \ln q - \ln(N!))$ Si N és una constant (per al Colectiu Canònic N = cte), llavors:

$$\frac{\partial(\ln Q)_{N,V}}{\partial T} = N \frac{\partial \ln q}{\partial T} = N \frac{\partial \ln(q_T q_R q_V q_E)}{\partial T} \text{ i per això podem expressar la següent relació:}$$

$$U - U(0) = N k_B T^2 \frac{\partial \ln q_{\text{tras}}}{\partial T} + N k_B T^2 \frac{\partial \ln q_{\text{rot}}}{\partial T} + N k_B T^2 \frac{\partial \ln q_{\text{vib}}}{\partial T} + N k_B T^2 \frac{\partial \ln q_{\text{elec}}}{\partial T}$$

Cadascun d'aquests termes contribueix d'eixa manera a l'energia interna molar global, per tant podem dir que:

$$U^{\text{vib}} = N k_B T^2 \frac{\partial \ln q_{\text{vib}}}{\partial T}; \text{ en cas que N siga igual a } N_A, \text{ aleshores } U^{\text{vib}} \Rightarrow U_m^{\text{vib}}; \text{ i } q_{\text{vib}} \Rightarrow q_m^{\text{vib}}, \text{ molar}$$

$$U_m^{\text{vib}} = N_A k_B T^2 \frac{\partial \ln q_m^{\text{vib}}}{\partial T} = R T^2 \frac{\partial \ln q_m^{\text{vib}}}{\partial T};$$

L'expressió corresponent a la funció de partició vibracional ve donada per:

$q^{\text{vib}} = \frac{1}{1 - \exp\left[-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}\right]}$; on $\Theta_{\text{vib}} = \frac{h c \tilde{\nu}}{k_B}$, és la temperatura característica de la vibració i el subíndex (m) de molar no fa falta usar tot i que la vibració es considera un mode intern i el símbol de molar, es reserva per conveni per a la funció de partició traslacional.

En aquest cas, $\Theta_{\text{vib}} = \frac{h c \tilde{\nu}}{k_B}$ val 5953.57 K

$$\frac{h c \tilde{\nu}}{k_B} / . \{ h \rightarrow 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, c \rightarrow 2.9979 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, \tilde{\nu} \rightarrow 4138 \text{ cm}^{-1}, k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \}$$

$$5953.57 \text{ K}$$

$$q_{\text{Vib}}[T] := \frac{1}{1 - \exp\left[-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}\right]};$$

$$\text{energiaInternaMolar} = R T^2 \partial_T \text{Log}[q_{\text{Vib}}[T]]$$

$$\frac{e^{-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}} R \Theta_{\text{vib}}}{1 - e^{-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}}}$$

energiaInternaMolar // Simplify

$$\frac{R \Theta_{\text{vib}}}{-1 + e^{\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}}}$$

$$\text{energiaInternaMolar} / . \{ \Theta_{\text{vib}} \rightarrow 5953.57 \text{ K}, T \rightarrow 500 \text{ K}, R \rightarrow 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \}$$

$$\frac{0.333742 \text{ J}}{\text{mol}}$$

Contribució vibracional a l'energia interna molar = 0.33374 J mol⁻¹

(ii) Contribució de la funció de partició vibracional a la capacitat calorífica molar, $C_{V,m}$:

La capacitat calorífica es defineix com:

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V};$$

Com ens demanen la contribució vibracional a la capacitat calorífica molar, partirem de l'expressió corresponent a l'energia interna anterior:

energiaInternaMolar

$$\frac{R \Theta_{\text{vib}}}{-1 + e^{\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}}}$$

C_{vib, m} = ∂_T energiaInternaMolar

$$\frac{e^{\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}} R \Theta_{\text{vib}}^2}{\left(-1 + e^{\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}}\right)^2 T^2}$$

$$\frac{\text{C}_{\text{vib, m}} / \left\{ \Theta_{\text{vib}} \rightarrow 5953.57 \text{ K}, T \rightarrow 500 \text{ K}, R \rightarrow 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \right\}}{\text{K mol}} \\ 0.00794789 \text{ J}$$

Contribució vibracional a capacitat calorífica molar = $7.948 \cdot 10^{-3} \text{ J K mol}^{-1}$

2.- Justifiqueu raonadament si les frases dels apartats (a) i (b) són correctes.

(a) “Les propietats termodinàmiques d’un gas a pressió baixa i alta temperatura depenen més de les interaccions repulsives que de les atractives”.

(b) “El model de Debye per a la capacitat calorífica d’un sòlid cristal·lí, en un determinat interval de temperatura, considera que la funció de distribució de freqüències corresponents als modes normals de vibració és una funció quadràtica definida per a totes les freqüències de 0 a ∞”.

(c) Un hipotètic potencial d’interacció entre les molècules d’un gas real s’expressa així:

$$V(r) = \infty \quad \forall r \leq \sigma_1$$

$$V(r) = k_B T \ln(1/2) \quad \forall \sigma_1 \leq r \leq \sigma_2$$

$$V(r) = 0 \quad \forall r > \sigma_2$$

Demostrar que el segon coeficient de l’equació d’estat del Virial per aquest gas pot expressar-se com:

$$B(T) = 2\pi N_A (2\sigma_1^3 - \sigma_2^3)/3$$

(d) El potencial d’interacció atractiu intermolecular entre dos àtom de gas Argó minva 4096 vegades al separar-les una distància addicional Δr de la inicial, r. Calcular la relació entre Δr i r.

(a) 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 la variació de B, amb T, per a T altes, els valors del segon coeficient de virial, B és positiu, **B > 0** això vol dir que **z > 1** (el Volum que ocupa el gas real és major que el que ocuparia de ésser ideal en les mateixes condicions de T i P) i per tant dominen les forces repulsives. VERTADERA

(b) FALS, sols es consideren aquelles que siguen inferiors a una freqüència màxima donada que compleisca amb

$$\int_0^{\nu_{\text{max}}} g(\nu) d\nu = 1$$

Per tant a baixes freqüències per a baixes temperatures.

(c)

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^\infty \left(1 - \exp\left[-\frac{V(r)}{k_B T}\right]\right) r^2 dr$$

$$2\pi N_A \text{Integrate}\left[r^2 \left(1 - \exp\left[-\frac{\infty}{1}\right]\right), \{r, 0, \sigma_1\}\right]$$

$$\frac{2}{3} \pi \sigma_1^3 N_A$$

$$2\pi N_A \text{Integrate}\left[r^2 \left(1 - \exp\left[-\frac{k_B T \text{Log}[1/2]}{k_B T}\right]\right), \{r, \sigma_1, \sigma_2\}\right]$$

$$2\pi \left(\frac{\sigma_1^3}{3} - \frac{\sigma_2^3}{3}\right) N_A$$

$$2\pi N_A \text{Integrate}\left[r^2 \left(1 - \exp\left[-\frac{0}{k_B T}\right]\right), \{r, \sigma_2, \infty\}\right]$$

$$0$$

Per tant la suma donarà:

$$\frac{2}{3} \pi \sigma_1^3 N_A + 2\pi \left(\frac{\sigma_1^3}{3} - \frac{\sigma_2^3}{3}\right) N_A // \text{Simplify}$$

$$\frac{2}{3} \pi (2 \sigma_1^3 - \sigma_2^3) N_A$$

Tal i com volíem demostrar.

(d)

$$V1[r_] := -\frac{C}{r^6};$$

$$V2[r_] := -\frac{C}{(r + \Delta r)^6};$$

$$\text{Solve}[V1[r] == 4096 V2[r], \Delta r];$$

$$\text{solució} = \%[2]$$

$$\{\Delta r \rightarrow 3 r\}$$

3.- Una quantitat desconeguda de Cs va ésser introduïda en un recipient i calfada a 500 °C. Quan un forat de 0.50 mm de diàmetre va ésser obert durant 100s, es va mesurar una pèrdua de massa de 385 mg.

(a) Calcular la pressió de vapor del Cs líquid a 500°C.

(b) Quant de temps necessitarà 1g d'àtoms de Cs per a efluir del compartiment en eixes mateixes condicions?

(c) Quina fracció de molècules de gas Cs té energies majors que $k_B T$?

Nota: $A_{W_{Cs}} = 132.9$ g/mol. En cas de ésser necessari fer un canvi de variable es suggereix: $\sqrt{\varepsilon} = x$

(a) La pèrdua del nombre de molècules, N, a través d'un forat diminut se diu *Efusió* i ve donada per l'expressió:

$\frac{dN}{dt} = - \frac{A_{\text{forat}} P_{Cs} N_A}{\sqrt{2\pi M_{Cs} R T}}$ on el signe (-) significa que es perd quantitat de molècules, A_{forat} és l'àrea del diminut forat, P_{Cs} és la pressió de vapor del gas en qüestió que es perd, T la temperatura absoluta, M_{Cs} la massa molecular del gas (o la massa atòmica en aquest cas) i les demés són constants universals (Avogadro, constant dels gasos, etc...).

Si la velocitat de pèrdua és constant en un interval de temps Δt , (no massa gran), la relació que existeix entre la velocitat de pèrdua del n° de molècules, $\frac{dN}{dt}$, i la masa que es perd, Δm , per unitat de temps, Δt , es pot relacionar com:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{N_A}{M_{Cs}} \frac{dm}{dt} = N_A \frac{dm}{M_{Cs} dt} = \frac{N_A}{M_{Cs}} \frac{\Delta m}{\Delta t}, \text{ suposant que } dm = \Delta m \text{ i que } dt = \Delta t.$$

la qual a la seua vegada al tractar-se de *pèrdua*, $\Delta m = m_{\text{final}} - m_{\text{inicial}} < 0$ podrem relacionar amb l'expressió d'abans:

$$\frac{N_A}{M_{Cs}} \frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{A_{\text{forat}} P_{Cs} N_A}{\sqrt{2\pi M_{Cs} R T}}; \text{ de la que podem obtenir el valor de } P_{Cs}, \text{ doncs tot el demés és conegut:}$$

$$A_{\text{forat}}[r_] := \pi r^2 /. r \rightarrow \frac{0.50}{2} 10^{-3} \text{ m}$$

$$A_{\text{forat}} = A_{\text{forat}}[r]$$

$$1.9635 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$$

$$\text{pressioCs} := \frac{\sqrt{2\pi M_{Cs} R T}}{A_{\text{forat}} M_{Cs}} \frac{\Delta m}{\Delta t};$$

$$\text{pressioCs} /. \{M_{Cs} \rightarrow 132.9 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}, R \rightarrow 8.314 \text{ J/(K mol)},$$

$$T \rightarrow (500 + 273.15) \text{ K}, \Delta m \rightarrow 385 \cdot 10^{-6} \text{ kg}, \Delta t \rightarrow 100 \text{ s}\} /. \sqrt{\frac{\text{J kg}}{\text{mol}^2}} \text{ mol} \rightarrow \text{N s}$$

$$\frac{10809.2 \text{ N}}{\text{m}^2}$$

Que convertits a kPascals a raó de $1 \text{ Pa} = 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ s'obté: **Pressió = 10.81 kPa**

(b) Efusió d'un gram de Cs en aquestes condicions:

$$\frac{N_A}{M_{Cs}} \frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{A_{\text{forat}} P_{Cs} N_A}{\sqrt{2\pi M_{Cs} R T}}; \quad \Delta t = \frac{\sqrt{2\pi M_{Cs} R T}}{A_{\text{forat}} P_{Cs} M_{Cs}} \Delta m$$

$$\text{temps} := \frac{\sqrt{2 \pi M_{Cs} R T}}{\text{Aforat } M_{Cs} P_{Cs}} \Delta m;$$

$$\text{temps} /. \{M_{Cs} \rightarrow 132.9 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}, R \rightarrow 8.314 \text{ J/(K mol)},$$

$$T \rightarrow (500 + 273.15) \text{ K}, \Delta m \rightarrow 1 \cdot 10^{-3} \text{ kg}, P_{Cs} \rightarrow 10809.2 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}\} /. \sqrt{\frac{\text{J kg}}{\text{mol}^2}} \text{ mol} \rightarrow \text{N s}$$

$$259.741 \text{ s}$$

(c) Fracció de molècules amb energia superior a $k_B T$

Per a calcular dita fracció de molècules farem:

$$P(k_B T < \varepsilon < \infty) = \int_{k_B T}^{\infty} G(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{k_B T}^{\infty} 2\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \text{Exp}\left[-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right] d\varepsilon$$

Aquesta és una imntegral que es pot convertir en estàndard mitjançant el canvi de variable següent: $x^2 = \varepsilon$, aleshores tindrem

$$(i) \quad \sqrt{\varepsilon} = x;$$

$$(ii) \quad \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}} d\varepsilon = dx$$

Podem convertir la darrera expressió en estàndard. Tot i que podem atendre als límits de la integral al seu significat i a la propietat aditiva de la integral de Riemman:

$$\text{Integral} = 1 - \int_0^{k_B T} G(\varepsilon) d\varepsilon \text{ que la podem reorganitzar de la forma:}$$

$$\text{Integral} = 1 - \int_0^{k_B T} 2\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \text{Exp}\left[-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right] d\varepsilon = 1 - \int_0^{\sqrt{k_B T}} 4\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T}\right)^{3/2} x^2 \text{Exp}\left[-\frac{x^2}{k_B T}\right] dx$$

Si tenim en compte el factor constant de la integral que no depèn de x la integral en qüestió es transforma en:

$$\text{Integral} = 1 - 4\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T}\right)^{3/2} \int_0^{\sqrt{k_B T}} x^2 \text{Exp}\left[-\frac{x^2}{k_B T}\right] dx \text{ que podem reconèixer al catàleg d'integrals estàndards com:}$$

$$\int_0^z t^2 e^{-at^2} dt = \frac{\sqrt{\pi}}{4a^{3/2}} \text{Erf}\left(\sqrt{a} z\right) - \frac{z}{2a} e^{-az^2}; \quad \text{on } a = \frac{1}{k_B T} \text{ i en aquest cas } t = x. \quad \text{Integrant obtenim:}$$

$$\text{Integral} = 1 - 4\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T}\right)^{3/2} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{4 \left(\frac{1}{k_B T}\right)^{3/2}} \text{Erf}\left(\sqrt{\frac{1}{k_B T}} \sqrt{k_B T}\right) - \frac{\sqrt{k_B T}}{2 \left(\frac{1}{k_B T}\right)} \text{Exp}\left[-\frac{k_B T}{k_B T}\right] \right)$$

Simplificacions adients:

$$4\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T}\right)^{3/2} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{4 \left(\frac{1}{k_B T}\right)^{3/2}} \right) (* \text{ forma part del primer terme de la integral } *)$$

1

$$\text{Erf}\left[\sqrt{\frac{1}{T k_B}} \sqrt{T k_B}\right] // \text{PowerExpand}$$

$$\text{Erf}[1]$$

$$\% // \text{N}$$

$$0.842701$$

$$4\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T}\right)^{3/2} \frac{\sqrt{k_B T}}{2 \left(\frac{1}{k_B T}\right)} // \text{PowerExpand} (* \text{ forma part del segon terme de la integral } *)$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}$$

$$\text{Integral} = 1 - \left(1 \operatorname{Erf}[1.] - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \operatorname{Exp}[-1] \right)$$

0.572407

- Per tant el **57.24 %** de les molècules tenen una energia superior a $k_B T$

4.- Marqueu sense ambigüitat la resposta correcta per a les següents qüestions. Cada resposta correcta val 2 , i -0.5 cada incorrecta.

4.1. - Es mesura la temperatura d'un líquid en un punt determinat en dos moments diferents, obtenint-se el mateix valor. Per tant:

- (a) el sistema només es pot trobar en equilibri
- (b) el sistema només es pot trobar fora de l'equilibri
- (c) en eixe punt el sistema està en equilibri però en un altre punt pot estar fora de l'equilibri
- (d) **No podem saber si el sistema està en equilibri o fora de l'equilibri**

4.2. - La conductivitat d'un gas:

- (a) **minva quan minva la pressió a volum constant**
- (b) minva quan augmenta la temperatura a volum constant
- (c) minva quan augmenta la temperatura a pressió constant
- (d) minva quan augmenta el volum a pressió constant

4.3. - A mesura que les molècules que conformen un gas són més grans i més pesades:

- (a) sempre el coeficient de conductivitat augmenta
- (b) sempre el coeficient de viscositat augmenta
- (c) **sempre el coeficient d'autodifusió minva**
- (d) cap de les magnituds anteriors depén de la grandària i la massa de les molècules.

4.4. - Supposeu que tenim un got ple d'aigua i en el fons hi ha una capa d'un sòlid que en un moment determinat comença a difondre's cap a la superfície del got ($D_{\text{sòlid,H}_2\text{O}} = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). Quant valdrà l'arrel quadrada de la distància quadràtica mitjana que hauran recorregut les seues molècules en 4 dies?

- (a) 0 cm
- (b) **2.63 cm**
- (c) 3.72 cm
- (d) 4.55 cm

4.5. - A través d'una conducció de radi r circula un líquid amb un cabal de 20 L/min. Quant valdrà el cabal si substituïm eixa conducció per una de la mateixa longitud però amb el doble de radi? En ambdós casos el gradient de pressió és el mateix.

- (a) 160 L/min
- (b) 20 L/min
- (c) 40 L/min
- (d) **320 L/min**