

QUÍMICA FÍSICA AVANÇADA

1er Parcial

10-2-2006

Cognoms.....Nom.....GRUP: C

=====

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

1. Contesteu breument però raonadament les següents qüestions:**1.1.- Indiqueu qué s'obté amb cadascuna de les següents expressions:**

$$a) \sum_j e^{-\frac{E_j}{kT}} \quad b) \frac{3}{2}R \quad c) kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \quad d) \frac{T}{\sigma \Theta}$$

(a) L'expressió corresponent a $\sum_j e^{-\frac{E_j}{k_B T}}$ ens dona la funció de **partició**, q (*molecular*), o Q (*canònica*) segons es referisca el terme d'energia a l'estat j de la partícula o del sistema.

(b) L'expressió: $\frac{3}{2}R$, on R és la constant dels gasos, pot significar qualsevol dels següents conceptes:

i) **Capacitat calorífica molar a volum constant**, $C_{V,m}^T$ tipus **translacional** per a un gas.

ii) **Capacitat calorífica molar a volum constant**, $C_{V,m}^R$, tipus **rotacional** per a un gas format per molècules poliatòmiques no lineals.

(c) L'expressió: $kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T}$, correspon a l'expressió de la **pressió** en Termodinàmica Estadística. És una funció d'estat on s'impliquen les variables: T , V i N que defineixen el Col·lectiu Canònic.

(d) L'expressió: $\frac{T}{\sigma \Theta}$, correspon a la funció de **partició rotacional** de molècules lineals, on σ juga el paper de factor que corregeix la simetria de les molècules si la hi ha, i Θ és la **temperatura característica** de rotació.

1.2 Calcular la funció de partició molecular, a $T = 0K$ i $T = \infty$, per a una molècula diatòmica, suposant:

Tipus	Número de Nivells	Degeneració de Nivell 1	Degeneració de Nivell 2	Degeneració de Nivell 3	Degeneració de Nivell 4
Translació	4	1	2	3	4
Rotació	3	1	2	3	□
Vibració	3	1	1	1	□
Electrònica	2	2	2	□	□
Nuclear	1	1	□	□	□

L'expressió corresponent a la funció de partició molecular, q , d'una molècula diatòmica és:

$$q = \prod_i q_i = q^T q^R q^V q^E q^N$$

on $T, R, V, E, i N$, representen com sempre: Translació, Rotació, Vibració, Electrònica i Nuclear.

(1) **Si $T = 0 K$** les molècules es trobaran ocupant el nivell més baix d'energia que tinguen, i la funció de partició del cada mode coincidirà amb la degeneració, g_0 , de dit mode, aleshores se tindrà que:

$$q = 1 \times 1 \times 1 \times 2 \times 1 = 2$$

(2) **Si $T = \infty K$** les molècules tendiràn a ocupar tots els nivells d'energia dels quals puguem disposar i aleshores tindrem:

Per a la Translació: $q^T = 1 + 2 + 3 + 4 = 10$

Per a la Rotació: $q^R = 1 + 2 + 3 = 6$

Per a la Vibració: $q^V = 1 + 1 + 1 = 3$

Per a l'Electrònic: $q^E = 2 + 2 = 4$

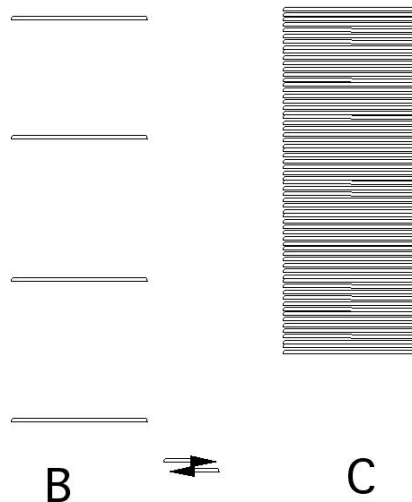
Per al Nuclear: $q^N = 1$

quedant definitivament la funció de partició molecular a $T = \infty$ K com:

$$q = 10 \times 6 \times 3 \times 4 \times 1 = 720$$

1.3 Indiqueu cap a on estarà desplaçat l'equilibri existent entre dos isòmers B i C tant a temperatures molt baixes com a temperatures molt altes. En la figura es mostra una representació dels nivells d'energia per a B i C. Considereu que la degeneració dels nivells és sempre igual a 1. Justifiqueu la resposta.

```
dibuix = Import["/Users/boro/Desktop/Examen_Febrero/dibuix.JPG", "JPG"];
Show[dibuix];
```



L'equilibri es desplaça sempre cap a la direcció on hi haja més població. Així doncs:

- (1) Si $T \ll$ significa que a T baixes l'equilibri tendirà cap a **B** per que a baixa T es poblen més els nivells més baixos.
- (2) Si $T \gg$ significa que a T altes l'equilibri es desplaçarà cap als estats més alts i és **C** qui disposa de més estats ocupables (major població)

1.4 Justificant la resposta, indiqueu si la següent frase és vertadera o falsa. L'expressió per calcular la funció de partició translacional és vàlida a calsevol temperatura.

$$q = \left(\frac{2m\pi kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V$$

FALSA. Per obtenir aquesta fórmula a partir de la estrictament correcta que és:

$$q = \sum_{i=1}^{\infty} g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$$

es fa l'aproximació del pas d'un sumatori a una integral (que sols seria vàlida si la separació dels nivells fora tal que $\Delta\epsilon \ll kT$). A més a més com haurien d'haver molts nivells el resultat no canvia molt si substituïm el subíndex de $i = 1$ per $i = 0$ fent la integral estàndard.

Podem observar que en l'expressió que es proposa, quan $T = 0K$ el resultat de $q \neq 1$ o en tot cas la degeneració del més baix, per contra dona $q = 0$. Conclusió final: resposta **FALSA**.

1.5 Justificant la resposta, indiqueu si la següent frase és vertadera o falsa: "Un valor normal de la funció de partició vibracional per a molècules diatòmiques a 300 K és, 10."

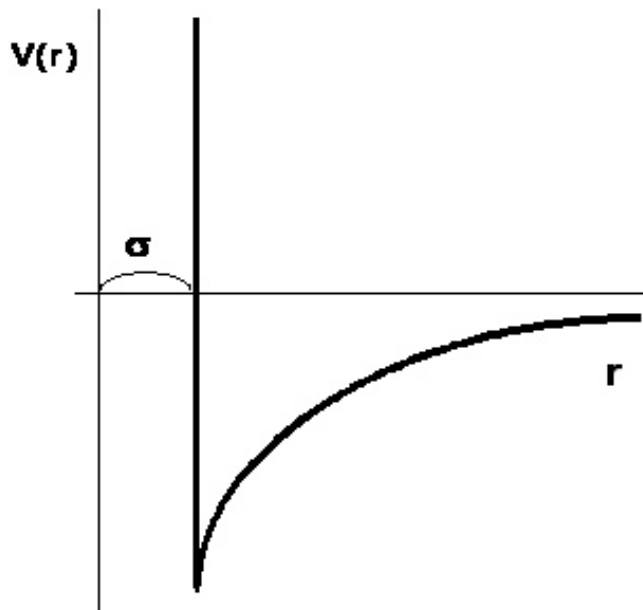
FALSA. La funció de partició vibracional, q^V , ens informa del nombre d'estats accessibles que en vibració solen uns pocs, de l'ordre de: 1, 2, 3, o fins a molt 4, i no may 10^{23} .

La frase "a temperatura ambient (uns 300K) la majoria de les molècules solen estar en el nivell vibracional més baix (el fonamental)" es molt certa. Una molècula diatòmica disposa de pocs estats vibracionals.

2.- Per estudiar el comportament d'una determinada substància a $T = 65 K$ es necessita descriure les interaccions que apareixen entre les molècules que la formen. A tal efecte s'elegeix un potencial de la forma

$$V(r) = \begin{cases} = \infty & r < \sigma \\ = -\frac{C}{r^6} & r \geq \sigma \end{cases}$$

```
dibuix2 = Import["/Users/monzo/Desktop/Examen_Febrero/dibuix_2.1.jpg", "JPG"]; Show[dibuix2];
```



a) Determineu el valor de C de la darrera expressió tenint en compte les següents propietats de les molècules:

μ (D)	α' (cm^3)	I (kcal)
0.4	$1.5 \cdot 10^{-24}$	50

Com la molècula és polar i es tracta de la interacció entre elles, aleshores haurem de calcular C tenint en compte les següents interaccions:

- (1) Dipol permanent \iff Dipol permanent $-\frac{2}{3k_B T} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2}$;
 (2) Dipol permanent \iff Dipol induït: $-\frac{\mu_1^2 \alpha_2}{4\pi\epsilon_0} - \frac{\mu_2^2 \alpha_1}{4\pi\epsilon_0}$;
 (3) Dipol Induït \iff Dipol Induït: $-\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \alpha_1 \alpha_2$ que també es coneix com de Dispersió.

Com es tracta de la interacció entre molècules del mateix tipus, es prendrà:

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu; \quad \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha'; \quad I_1 = I_2 = I; \quad \text{aleshores:}$$

En cas que ens donen el valor del Potencial de Ionització, I_i , per mol, caldrà passar-lo a Potencial Ionització per molècula que s'obté dividint I_i pel número d'Avogadre, (dividir per N_A)

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

informacio :=

$$\{k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ Joule Kelvin}^{-1}, T \rightarrow 65 \text{ Kelvin}, \epsilon_0 \rightarrow 8.8541878 \cdot 10^{-12} \text{ Coulomb}^2 \text{ Joule}^{-1} \text{ Metre}^{-1}, \\ \mu \rightarrow 0.4 \text{ Debye}, \alpha_{\text{prima}} \rightarrow 1.5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3, \text{ Ionitzacio} \rightarrow 50 \text{ kcal mol}^{-1}, N_A \rightarrow 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}\} /. \\ \{1 \text{ cm}^3 \rightarrow 10^{-6} \text{ Metre}^3, 1 \text{ kcal} \rightarrow 4.184 \cdot 10^3 \text{ Joule}, 1 \text{ Debye} \rightarrow 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ Coulomb Metre}\};$$

paramC = parametreC /. informacio

$$8.24385 \times 10^{-79} \text{ Joule Metre}^6$$

Presentació dels Càlculs i valors numèrics de cada terme:

```
StyleForm[FrameBox[
  TableForm[{{
     $\frac{2}{3 k_B T}$ ,  $\mu^2$ ,  $4 \pi \epsilon_0$ ,  $\frac{\mu^4}{(4 \pi \epsilon_0)^2}$ ,  $(\alpha_{prima})^2$ , Ionitzacio  $(\alpha_{prima})^2$ ,  $\frac{2}{3 k_B T} \frac{\mu^4}{(4 \pi \epsilon_0)^2}$ ,
     $2 \frac{\mu^2 \alpha_{prima}}{4 \pi \epsilon_0}$ ,  $\frac{3}{4} \frac{\text{Ionitzacio}}{N_A} (\alpha_{prima})^2$ , parametreC} /. informacio, TableHeadings ->
    {{" $\frac{2}{3 k_B T}$ ", " $\mu^2$ ", " $4\pi\epsilon_0$ ", " $\frac{\mu^4}{(4 \pi \epsilon_0)^2}$ ", " $(\alpha_{prima})^2$ ", "Ionitzacio  $(\alpha_{prima})^2$ ", " $\frac{2}{3 k_B T} \frac{\mu^4}{(4 \pi \epsilon_0)^2}$ ",
    " $2 \frac{\mu^2 \alpha_{prima}}{4 \pi \epsilon_0}$ ", " $\frac{3}{4} \frac{\text{Ionitzacio}}{N_A} (\alpha_{prima})^2$ ", "C"}, None}, TableAlignments -> Center}],
  Subsubsection, FontColor -> RGBColor[0, 0, 1]] // DisplayForm
```

$\frac{2}{3 k_B T}$	$\frac{7.42863 \times 10^{20}}{\text{Joule}}$
μ^2	$1.78024 \times 10^{-60} \text{ Coulomb}^2 \text{ Metre}^2$
$4\pi\epsilon_0$	$\frac{1.11265 \times 10^{-10} \text{ Coulomb}^2}{\text{Joule Metre}}$
$\frac{\mu^4}{(4 \pi \epsilon_0)^2}$	$2.56 \times 10^{-100} \text{ Joule}^2 \text{ Metre}^6$
$(\alpha_{prima})^2$	$2.25 \times 10^{-60} \text{ Metre}^6$
Ionitzacio $(\alpha_{prima})^2$	$\frac{4.707 \times 10^{-55} \text{ Joule Metre}^6}{\text{mol}}$
$\frac{2}{3 k_B T} \frac{\mu^4}{(4 \pi \epsilon_0)^2}$	$1.90173 \times 10^{-79} \text{ Joule Metre}^6$
$2 \frac{\mu^2 \alpha_{prima}}{4 \pi \epsilon_0}$	$4.8 \times 10^{-80} \text{ Joule Metre}^6$
$\frac{3}{4} \frac{\text{Ionitzacio}}{N_A} (\alpha_{prima})^2$	$5.86212 \times 10^{-79} \text{ Joule Metre}^6$
C	$8.24385 \times 10^{-79} \text{ Joule Metre}^6$

b) Per a un ample interval de pressions, el comportament en fase gas d'aquesta substància vé adientment descrit per la funció d'estat:

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m}$$

Tot i sabent que el gas mostra un comportament ideal a $T = 65\text{K}$ (temperatura de Boyle) determinau el valor de σ en l'expressió del potencial intermolecular. (Nota: suposeu que $kT \gg V(r)$ i llavors,

$$e^{-\frac{V(r)}{kT}} \approx 1 - \frac{V(r)}{kT}$$

Per a calcular el valor del paràmetre σ caldrà determinar la relació que hi ha amb el coeficient de virial $B(T)$, i com sabem que a $T = 65\text{K}$ el gas es comportarà com un gas ideal, aleshores: Si $B(T=65\text{K})=0 \implies PV=RT$, tindrem:

■ Càlcul del valor de $B(T)$:

$$V[r_] := \text{If}[r < \sigma, \infty, -\frac{C}{r^6}]; V[r]$$

$$\text{If}[r < \sigma, \infty, -\frac{C}{r^6}]$$

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

$$\text{coef}B_{0\sigma} = 2 \pi N_A \int_0^\sigma r^2 \left(1 - \text{Exp}\left[-\frac{V[r]}{k_B T}\right] \right) dr / \frac{V[r]}{k_B T} \rightarrow \infty$$

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

$$\text{coefB}_{\infty} = 2 \pi N_A \int_{\sigma}^{\infty} r^2 \left(1 - \text{Exp} \left[-\frac{V[r]}{k_B T} \right] \right) dr / \text{Exp} \left[-\frac{V[r]}{k_B T} \right] \rightarrow 1 - \frac{\left(-\frac{C}{r^6} \right)}{k_B T}$$

$$- \frac{2 C \pi N_A}{3 T \sigma^3 k_B}$$

$$\text{virialB} = \text{coefB}_{\sigma} + \text{coefB}_{\infty}$$

$$\frac{2}{3} \pi \sigma^3 N_A - \frac{2 C \pi N_A}{3 T \sigma^3 k_B}$$

Determinació del paràmetre σ

Last[Solve[virialB == 0., σ] /. informacio /. C \rightarrow paramC /.

$$\frac{(\text{Joule Metre}^6)^{1/6}}{\left(\frac{\text{Joule}}{\text{Kelvin}} \right)^{1/6} \text{Kelvin}^{1/6}} \rightarrow \text{Metre} / \text{Metre} \rightarrow 10^{10} \text{ \AA}$$

$$\{\sigma \rightarrow 3.11785 \text{ \AA}\}$$

■ Com ho farà l'alumne:

Si a $T = 65\text{K}$ el gas es comporta com un gas ideal $\Rightarrow B(T) = 0$, aleshores tindrem que

$$\frac{2}{3} \pi \sigma^3 N_A - \frac{2 C \pi N_A}{3 T \sigma^3 k_B} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{2}{3} \pi \sigma^3 N_A = \frac{2 C \pi N_A}{3 T \sigma^3 k_B} \quad \Rightarrow \quad \sigma^6 = \frac{C}{k_B T}$$

$$\sigma = \sqrt[6]{\frac{C}{k_B T}} / \{C \rightarrow 8.24385 \cdot 10^{-79} \text{ Joule Metre}^6, k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ Joule Kelvin}^{-1}, T \rightarrow 65 \text{ Kelvin}\} /$$

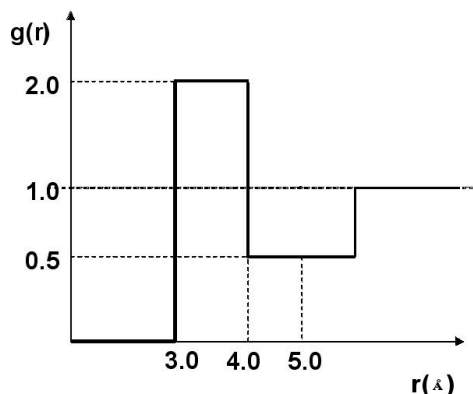
$$(\text{Metre}^6)^{1/6} \rightarrow \text{Metre}$$

$$3.11785 \times 10^{-10} \text{ Metre}$$

Com 1 Metre equival a 10^{10} \AA el resultat serà $\sigma = 3.118 \text{ \AA}$

c) Quan se troba en estat líquid, la funció de distribució radial pot ésser representada aproximadament mitjançant la funció indicada en la figura. Determineu el número de coordinació, sabent que la densitat macroscòpica és 2 molècules per cada 100 \AA^3 i prenent com coordinada del primer mínim de la funció de distribució radial $r = 5 \text{ \AA}$.

dibuix2 = Import["/Users/boro/Desktop/Examen_Febrero/dibuix2.JPG", "JPG"]; Show[dibuix2];



El número de coordinació ens informa de quantes molècules en promedi envolten a una molècula concreta del líquid. Per calcular aquest número hem de hallar:

$$N_C = \int_0^{r_{\text{mínim}}} dN_r = \int_0^{5.0} 4 \pi r^2 \rho g(r) dr$$

La següent indicació correspon als valors que pren la funció $g[r]$ segons la descripció que es fa en la figura que s'adjunta

$g[r_] := \text{Which}[r \leq 3, 0, 3 < r \leq 4, 2, 4 < r \leq 6, 0.5, r > 6, 1];$

Per exemple:

`Table[{i, g[i]}, {i, 2.5, 7, 1}] // TableForm`

2.5	0
3.5	2
4.5	0.5
5.5	0.5
6.5	1

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

Per calcular aquesta integral farem ús de la propietat associativa de les integrals, dividirem en tres parts la integral:

$$\text{Integral}_1 = \int_0^3 4 \pi r^2 \rho g[r] dr$$

0.

$$\text{Integral}_2 = \int_3^4 4 \pi r^2 \rho g[r] dr$$

309.97 ρ

$$\text{Integral}_3 = \int_4^5 4 \pi r^2 \rho g[r] dr$$

127.758 ρ

Que venen expressades en funció de la densitat macroscòpica, $\rho = 2$ molècules / 100 \AA^3 . Per tant $\rho = 0.02$ molèc / Å^3

$$\text{Integral} = \sum_{i=1}^3 \text{Integral}_i / . \rho \rightarrow 0.02$$

8.75457

Podem comprovar el resultat si haguérem fet la integral directament des de 0 fins al mínim en $r_{\min} = 5.0 \text{ \AA}$

$$\text{IntegralDirecta} = \int_0^{5.0} 4 \pi r^2 \rho g[r] dr / . \rho \rightarrow 0.02 \text{ molècules } \text{Å}^{-3}$$

$$\frac{8.75457 \text{ molècules}}{\text{Å}^3}$$

3.- Marqueu sense ambigüitat sobre el full de l'enunciat d'aquesta qüestió l'única resposta correcta per a cadascun dels següents apartats tot i tenint en compte que cada resposta correcta val 2 punts i cada resposta incorrecta descomptarà 0.5 punts.

3.1.- El temps lliure mitjà entre col·lisions d'una molècula de gas, quan el volum roman constant:

- és una funció creixent de la temperatura del gas.
- és independent de la temperatura del gas.
- és una funció decreixent de la temperatura del gas.

3.2.- En un gas que obeeix la distribució de velocitats de Maxwell., quan augmentem la temperatura, el valor mitjà del mòdul de la velocitat de les molècules del gas:

- augmenta sempre, independentment de la pressió.
- no varia si la pressió roman constant.
- minvarà sempre, independentment de la pressió.

3.3.- A la mateixa temperatura, l'energia per molècula d'un gas ideal monoatòmic és:

- major que l'energia per molècula d'un gas ideal diatòmic.

- b) menor que l'energia per molècula d'un gas ideal diatòmic.
 c) igual a l'energia per molècula d'un gas ideal diatòmic.
- 3.4.- A temperatura i dilució constants, l'estudi clàssic d'un gas és més vàlid:
- a) quant més lleugeres siguin les molècules del gas.
 b) la validesa de l'aproximació clàssica és independent de la massa de les molècules del gas.
 c) quant més massa tinguen les molècules del gas.
- 3.5.- El nombre de molècules que eixen per efusió d'un recinte al través dun orifici:
- a) és independent de la pressió total del recinte.
 b) augmenta amb el pes molecular.
 c) augmenta amb la temperatura.

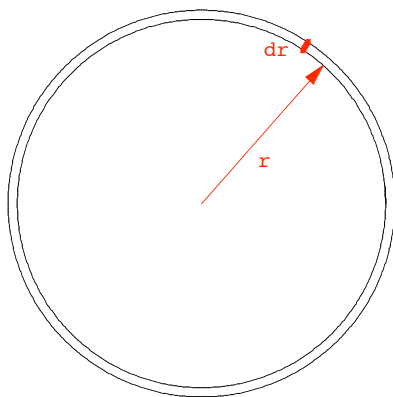
4.- S'introdueix un terròs de sucre (4 mols) en aigua(100L). El coeficient de difusió val $10^{-9} m^2 s^{-1}$. La solució de la segona llei de Fick per aquest sistema ens dóna:

$$c(r,t) = \frac{n_0}{8(\pi Dt)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{r^2}{4Dt}}$$

- a) Obteniu l'expressió per a la funció densitat de probabilitat de trobar un mol de sucre en un diferencial de V situat a una distància r del lloc on es va dipositar el terròs.
 b) Obteniu l'expressió de $\langle r \rangle$.
 c) Quina és la probabilitat de trobar al cap de tres dies un mol de sucre a una distància menor de 3 cm del lloc on es va dipositar el terròs?.

<< Graphics`Arrow`

```
Show[Graphics[{Circle[{0, 0}, 1], Circle[{0, 0}, 1.05], Hue[0],
  Arrow[{0, 0}, {0.66, 0.75}], Text["r", {0.4, 0.3}, {1, 1}], Text["dr", {0.5, 0.9}, {1, 1}],
  Thickness[0.012], Line[{{0.55, 0.83}, {0.58, 0.88}}]}], AspectRatio -> 1];
```



■ (a) Càlcul de la funció de densitat de probabilitat

La funció densitat de probabilitat s'obté de dividir la funció de probabilitat per l'element infinitesimal indicador de l'extensió de la funció. Aleshores:

La probabilitat de trobar N molècules en una capa esfèrica (la solució de la segona llei de Fick que ens dóna el problema, suposa simetria esfèrica), entre r i r+dr vé donada per l'expressió:

$$\text{Probabilitat} = \frac{dN_{(r,r+dr)}}{N_0} = \frac{\frac{dN_{(r,r+dr)}}{N_A}}{\frac{N_0}{N_A}} = \frac{dn_{(r,r+dr)}}{n_0} = \frac{C(r,t) dV}{n_0} = \frac{C(r,t) 4\pi r^2 dr}{n_0} = \frac{4\pi r^2}{n_0} \frac{n_0}{8(\pi Dt)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{r^2}{4Dt}} dr$$

Perque es treballa en mols dividim el nombre de molècules, N, pel número d'Avogadro, N_A . Si simplifiquem:

$$\text{Probabilitat} = \frac{4 \pi r^2 \frac{n_0}{8 (\pi D t)^{3/2}} E^{-\frac{r^2}{4 D t}}}{n_0} dr // \text{Simplify}$$

$$\frac{e^{-\frac{r^2}{4 D t}} r^2 \text{DifferentialD}[r]}{2 \sqrt{\pi} (D t)^{3/2}}$$

$$\text{DensitatProbabilitat} = \frac{\text{Probabilitat}}{dr};$$

`StyleForm["f(r) = " PrecedenceForm[DensitatProbabilitat],
Subsubsection, FontColor -> Hue[0.7]]`

$$f(r) = \frac{e^{-\frac{r^2}{4 D t}} r^2}{2 \sqrt{\pi} (D t)^{3/2}}$$

■ (b) Càlcul del valor $\langle r \rangle$

$$f[r_] := \frac{e^{-\frac{r^2}{4 D t}} r^2}{2 \sqrt{\pi} (D t)^{3/2}};$$

$$r_{\text{mitja}} = \int_0^{\infty} r f[r] dr;$$

$$r_{\text{mitja}} = \text{Integrate}[r f[r], \{r, 0, \infty\}, \text{Assumptions} \rightarrow \text{Re}\left[\frac{1}{D t}\right] > 0]$$

$$\frac{4 \sqrt{D t}}{\sqrt{\pi}}$$

Com ho faran els alumnes:

$$\langle r \rangle = \int_0^{\infty} r f(r) dr = \frac{1}{2 \sqrt{\pi} (D t)^{3/2}} \int_0^{\infty} r^3 \text{Exp}\left[-\frac{r^2}{4 D t}\right] dr$$

Integral que és estàndard si fem: $a = \frac{1}{4 D t}$; $n = 1$; aleshores,

la integral: $\int_0^{\infty} r^{2n+1} \text{Exp}[-a r^2] dr = \frac{n!}{2 a^{n+1}} = \frac{1}{2 \left(\frac{1}{4 D t}\right)^2}$; per tant el resultat final serà:

$$\langle r \rangle = \frac{1}{2 \sqrt{\pi} (D t)^{3/2}} \frac{1}{2 (4 D t)^2} = \frac{4 \sqrt{D t}}{\sqrt{\pi}}, \text{ doncs}$$

$$r_{\text{mitj}} = \text{Simplify}\left[\frac{1}{2 \sqrt{\pi} (D t)^{3/2}} \frac{1}{2 \left(\frac{1}{4 D t}\right)^2}\right];$$

`StyleForm["< r > = " PrecedenceForm[r_mitj], Subsubsection, FontColor -> Hue[0.7]]`

$$\langle r \rangle = \frac{4 \sqrt{D t}}{\sqrt{\pi}}$$

■ (c) Probabilitat al cap de tres dies.

$$\text{probabilitat3dies} = \int_0^r f[r] dr;$$

Prob3 = Integrate[f[r], {r, 0, 0.03}, Assumptions -> Re[$\frac{1}{D t}$] > 0]

$$\frac{-0.06 e^{-\frac{0.000225}{D t}} + \frac{3.54491 \operatorname{Erf}\left[0.015 \sqrt{\frac{1}{D t}}\right]}{\sqrt{\frac{1}{D t}}}}{2 \sqrt{\pi} \sqrt{D t}}$$

Si posem tots els valors de **D i t** en el sistema internacional obtindrem la probabilitat en adimensional.

Prob3 /. {D -> 10⁻⁹, t -> 3 24 60 60} // Simplify

0.371064

Com ho faran els alumnes:

La probabilitat de trobar un mol de sucre a distància menor de 3 cm = 0.03 m és:

$$\text{Probabilitat3}(0 < r < x) = \int_0^x f[r] \, dr = \int_0^x \frac{e^{-\frac{r^2}{4Dt}}}{2\sqrt{\pi} (Dt)^{3/2}} \, dr = \frac{1}{2\sqrt{\pi} (Dt)^{3/2}} \int_0^x e^{-\frac{r^2}{4Dt}} \, r^2 \, dr$$

Integral que es converteix en estàndard si fem el canvi: $a = \frac{1}{4Dt}$, doncs

$$\int_0^x r^2 \operatorname{Exp}[-a r^2] \, dr = \frac{\sqrt{\pi}}{4 a^{3/2}} \operatorname{Erf}[\sqrt{a} x] - \frac{x}{2a} \operatorname{Exp}[-a x^2]; \text{ i per aplicació de la fórmula de recurrència:}$$

$$\text{Probabilitat3}(0 < r < x) = \frac{1}{2\sqrt{\pi} (Dt)^{3/2}} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{4 a^{3/2}} \operatorname{Erf}[\sqrt{a} x] - \frac{x}{2a} \operatorname{Exp}[-a x^2] \right) \text{ desfent el canvi de variable}$$

$$\text{Probabilitat3} = \frac{1}{2\sqrt{\pi} (Dt)^{3/2}} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{4 \left(\frac{1}{4Dt}\right)^{3/2}} \operatorname{Erf}\left[\sqrt{\frac{1}{4Dt}} x\right] - \frac{x}{2 \frac{1}{4Dt}} \operatorname{Exp}\left[-\frac{1}{4Dt} x^2\right] \right);$$

```
StyleForm[
  FrameBox[TableForm[Transpose[{{
     $\frac{1}{2\sqrt{\pi}(Dt)^{3/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{4(\frac{1}{4Dt})^{3/2}}$ ,  $\sqrt{\frac{1}{4Dt}} x$ ,  $\text{Erf}[\sqrt{\frac{1}{4Dt}} x]$ ,
     $\frac{1}{2\sqrt{\pi}(Dt)^{3/2}} \frac{x}{2\frac{1}{4Dt}}$ ,  $\frac{1}{4Dt} x^2$ ,  $\text{Exp}[-\frac{1}{4Dt} x^2]$ ,  $\frac{1}{2\sqrt{\pi}(Dt)^{3/2}} \frac{x}{2\frac{1}{4Dt}} \text{Exp}[-\frac{1}{4Dt} x^2]$ 
  }],
  {
     $\frac{1}{2\sqrt{\pi}(Dt)^{3/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{4(\frac{1}{4Dt})^{3/2}}$ ,  $\sqrt{\frac{1}{4Dt}} x$ ,  $\text{Erf}[\sqrt{\frac{1}{4Dt}} x]$ ,  $\frac{1}{2\sqrt{\pi}(Dt)^{3/2}} \frac{x}{2\frac{1}{4Dt}}$ ,
     $\frac{1}{4Dt} x^2$ ,  $\text{Exp}[-\frac{1}{4Dt} x^2]$ ,  $\frac{1}{2\sqrt{\pi}(Dt)^{3/2}} \frac{x}{2\frac{1}{4Dt}} \text{Exp}[-\frac{1}{4Dt} x^2]$ 
  } /.
  {D -> 10^-9, x -> 0.03, t -> 3 24 60 60}], TableHeadings ->
  {{" $\frac{1}{2\sqrt{\pi}(Dt)^{3/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{4a^{3/2}}$ ", " $\sqrt{\frac{1}{4Dt}} x$ ", " $\text{Erf}[\sqrt{\frac{1}{4Dt}} x]$ ", " $\frac{1}{2\sqrt{\pi}(Dt)^{3/2}} \frac{x}{2\frac{1}{4Dt}}$ ",
  " $\frac{1}{4Dt} x^2$ ", " $\text{Exp}[-\frac{1}{4Dt} x^2]$ ", " $\frac{1}{2\sqrt{\pi}(Dt)^{3/2}} \frac{x}{2\frac{1}{4Dt}} \text{Exp}[-\frac{1}{4Dt} x^2]$ "}, None},
  TableAlignments -> Center}], Subsubsection, FontColor -> Hue[0.65] // DisplayForm
```

$\frac{1}{2\sqrt{\pi}(Dt)^{3/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{4a^{3/2}}$	$\sqrt{\frac{1}{Dt}} \sqrt{Dt}$	1
$\sqrt{\frac{1}{4Dt}} x$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{Dt}} x$	0.931695
$\text{Erf}[\sqrt{\frac{1}{4Dt}} x]$	$\text{Erf}[\frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{Dt}} x]$	0.812368
$\frac{1}{2\sqrt{\pi}(Dt)^{3/2}} \frac{x}{2\frac{1}{4Dt}}$	$\frac{Dtx}{\sqrt{\pi}(Dt)^{3/2}}$	1.05131
$\frac{1}{4Dt} x^2$	$\frac{x^2}{4Dt}$	0.868056
$\text{Exp}[-\frac{1}{4Dt} x^2]$	$e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$	0.419767
$\frac{1}{2\sqrt{\pi}(Dt)^{3/2}} \frac{x}{2\frac{1}{4Dt}} \text{Exp}[-\frac{1}{4Dt} x^2]$	$\frac{D e^{-\frac{x^2}{4Dt}} tx}{\sqrt{\pi}(Dt)^{3/2}}$	0.441303

I si ens fixem la probabilitat resulta de restar-li al terme 3er (0.812368), el darrer (0.441303) , aleshores:

```
StyleForm["Probabilitat(0<r<3 cm) = " PrecedenceForm[0.812368 - 0.441303],
  Subsection, FontColor -> Hue[0.65]]
```

Probabilitat_(0<r<3 cm) = 0.371065

Fòrmules i Aproximacions:

En el cas de necessitar el valor de Erf preneu el més prop en la taula.

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^\infty r^2 \left[1 - e^{-\frac{V(r)}{kT}} \right] dr \quad dN_r = 4\pi r^2 \rho g(r) dr$$

$$V_{d-d} = -\frac{2}{3kT} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad V_{di-di} = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1' \alpha_2'}{r^6} \quad V_{d-di} = -\frac{\mu_1^2 \alpha_2'}{4\pi\epsilon_0 r^6}$$

$$z_w = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle \quad z_{1,1} = \sqrt{2} \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{N}{V}$$

Constants i factors de conversió.

$$\begin{aligned} 1 \text{ Debye} &= 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ C m} & N_A &= 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\ 1 \text{ cal} &= 4.184 \text{ J} & h &= 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \\ R &= 8.31451 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} & k &= 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \\ \epsilon_0 &= 8.8541878 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2} & c &= 2.9979 \cdot 10^{10} \text{ m s}^{-1} \end{aligned}$$