

NOTA : No se permite el uso de libros, formularios, solucionarios o cualquier otra documentación.

1.- Los átomos de sodio ($M=22.99 \text{ g mol}^{-1}$), tienen términos electrónicos fundamentales doblete.

a) Calcular la función de partición molecular molar estándar para los átomos de sodio a $T=1000\text{K}$. ¿Cuánto valdría la función de partición molecular a $T=0 \text{ K}$?

b) Obtén una expresión para el potencial químico a partir de su definición termodinámica y calcula el potencial químico de un mol de átomos de sodio gaseosos a $T=1000\text{K}$ y presión estándar.

c) La molécula de Na_2 tiene una energía de disociación $D_0=70.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ una constante rotacional de 0.1547 cm^{-1} y una vibración con $\bar{\nu} = 159.2 \text{ cm}^{-1}$. Calcula la constante de equilibrio a $T=1000\text{K}$ para la reacción $\text{Na}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{Na}(\text{g})$.

2.- Indique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas y justifique brevemente su respuesta.

a) Para una molécula con un estado nuclear, uno electrónico, seis traslacionales, cuatro rotacionales y cuatro vibracionales el número total de estados moleculares será 16.

b) La expresión de la función de partición traslacional ($q = \frac{V}{\Lambda^3} \equiv \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V$) es más exacta a medida que disminuye la temperatura.

c) La probabilidad de ocupación de un nivel molecular es menor cuanto mayor sea la energía.

d) Se tiene un sistema formado por 20 partículas distinguibles no interaccionantes donde cada partícula puede estar en un nivel de energía n con una energía $E(n)=318564 n^2 \text{ J}$, una degeneración $g=(n^2+2)$ y donde n puede valer entre cero e infinito. ¿Cuánto vale la función de partición a una temperatura de 0 K ?. Justifica brevemente la respuesta

- 0 • 1 • infinito • $1/20!$
- 2^{20} • 2 • $3/(10^{20})!$ • 10^{20}

3.- Suponga un gas real en el que las partículas que lo forman tienen una distancia mínima de aproximación d y que por encima de la misma sienten un potencial atractivo igual a $-A/r^6$, siendo r la distancia entre ellas.

a) Calcular una expresión para el segundo coeficiente del virial $B(T)$ en términos de A y de d . Suponga que cuando las dos partículas no están en contacto la energía de interacción es mucho menor que kT .

b) Calcular el valor de la constante A para el caso del Kriptón sabiendo que su polarizabilidad de volumen es de 2.46 \AA^3 y la energía de ionización 323 kcal/mol .

c) Tomando un valor de $d=323 \text{ pm}$ para el Kriptón calcular el segundo coeficiente del virial a 300 K . Comentar el signo en términos de las interacciones intermoleculares. ¿Cómo variará B con la temperatura? ¿Por qué?

4.- Marque sin ambigüedad la respuesta correcta de las siguientes cuestiones. Cada apartado vale 2 puntos si la respuesta es correcta y -0.6 si es incorrecta.

4.1.- Dada una mezcla de dos gases monoatómicos ideales de diferente masa molecular en el equilibrio coinciden:

- a) las velocidades medias de las moléculas de ambos gases
- b) las presiones parciales medias ejercidas por cada
- c) las energías cinéticas medias de traslación de las moléculas de ambos gases

4.2.- Cuando aumenta el volumen ocupado por un gas, permaneciendo constante la temperatura, le energía cinética de traslación de las moléculas de un gas ideal

- a) aumenta
- b) disminuye
- c) no varía

4.3.- El recorrido libre medio de las moléculas de un gas en condiciones normales es del orden de

- a) $\lambda \approx 1$ cm
- b) $\lambda \approx 10^{-5}$ cm
- c) $\lambda \approx 10^{-10}$ cm.

4.4.- Para un gas ideal contenido en un recipiente de volumen constante, al aumentar la temperatura también aumenta:

- a) el recorrido libre medio
- b) la sección eficaz de colisión de las moléculas
- c) número de colisiones por unidad de área y unidad de tiempo

4.5.- Sea E_p la energía potencial de interacción media entre las moléculas de un gas, E_{int} la energía media asociada a los movimientos internos de los átomos en el interior de las moléculas y E_k la energía media de traslación de las moléculas. Para que el gas pueda considerarse ideal, debe verificarse que:

- a) E_p i E_{int} sean ambas menores que E_k .
- b) E_p sea mucho menor que E_k , pero E_{int} puede tener cualquier valor.
- c) $E_p \ll E_k$ i $E_{int} < E_k$

5.- Suponga un sistema bidimensional de una sustancia A. En un instante $t=0$ se coloca en un punto de este sistema N_0 partículas de una sustancia B. A partir de entonces B empieza a difundirse en A. Para este sistema la concentración $C(r,t)$ se define como número de partículas por unidad de área. Así se deduce de la segunda ley de Fick que la concentración de B varía con el tiempo t y con la distancia r al punto donde se depositó B al principio, de la siguiente forma:

$$C(r,t) = \frac{N_0}{4\pi Dt} e^{-\frac{r^2}{4Dt}}$$

- a) Determina la expresión que nos da la fracción de partículas que se encuentran entre la distancia r y $r+dr$.
- b) Obtén la expresión para la raíz cuadrada de la distancia cuadrática media al punto inicial.

Fórmulas

$$q_{\text{tras}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

$$q_{\text{rot}} (\text{diatómicas}) = \frac{kT}{\sigma hB} = \frac{kT}{\sigma hc\bar{B}}$$

$$q_{\text{vib}} (\text{diatómicas}) = \frac{1}{1 - \exp(-hv/kT)}$$

$$K_p = \exp(-\Delta U_r(0)/RT) \prod_j \left(\frac{q_{j,m}^0}{N_A} \right)^{\nu_j}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial n} \right)_{T,V}$$

$$A = -kT \ln Q$$

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^{\infty} \{1 - \exp(-V(r)/kT)\} r^2 dr$$

$$V_{\text{di-di}}(r) = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1' \alpha_2'}{r^6}$$

$$\ln N! = N \ln N - N$$

Constantes

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$R = 8.31451 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$h = 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

$$c = 2.99792458 \cdot 10^{10} \text{ cms}^{-1}$$

$$k = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

Relaciones matemáticas

$$\exp(x) \approx 1 + x \quad x \ll 1$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} \exp(-ax^2) dx = \frac{n!}{2a^{n+1}} \quad \text{Potencias impares de } x$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n} \exp(-ax^2) dx = \frac{(2n)! \pi^{1/2}}{2^{2n+1} n! a^{n+1/2}} \quad \text{Potencias pares de } x$$