

QUÍMICA FÍSICA AVANÇADA

1<sup>er</sup> parcial

4-2-2003

COGNOMS.....NOMS.....GRUP:.....C

=====

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

### 1. Contesteu de forma breu però raonada a les següents qüestions:

1.1.-Se té un dipòsit amb un nombre,  $N$  de molècules diatòmiques heteronuclears (partícules independents e indistingibles). Suposant que cada molècula té:

**10<sup>6</sup> estats translacionals essent el primer nivell no degenerat.**

**2000 estats rotacionals essent el primer nivell no degenerat.**

**10 estats vibracionals essent el primer nivell no degenerat.**

**1 nivell electrònic doblement degenerat**

**1 nivell nuclear tríplemente degenerat.**

Si tenim  $N$  molècules diatòmiques heteronuclears, del tipus  $X-Y$ ,

#### a) Quants estats moleculars possibles tenen les molècules?

Estan demanant la funció de partició molecular,  $q$  que com sabem ve definida per:

$$q = \prod_{i=1}^5 q_i = q_{\text{Translació}} q_{\text{Rotació}} q_{\text{Vibració}} q_{\text{electrònica}} q_{\text{nuclear}}$$

i per altra banda cadascuna de les funcions de particions particulars es defineix com:

$$q = \sum_{j=1}^{\infty} g_j e^{-\beta \epsilon_j}; \text{ però si ens diuen ja el nombre d'estats o nivells i degeneracions, aleshores}$$

$$q_{\text{Translació}} = 10^6; \quad q_{\text{Rotació}} = 2000; \quad q_{\text{Vibració}} = 10; \quad q_{\text{Rlectrònic}} = g_0 = 2; \quad q_{\text{Nuclear}} = g_0 = 3$$

$$q_T = 10^6; \quad q_R = 2000; \quad q_V = 10; \quad q_E = 2; \quad q_N = 3;$$

$$q = q_T q_R q_V q_E q_N;$$

$$\text{StyleForm}["q = " \text{PrecedenceForm}[q // N], \text{Subsubsection}, \text{FontColor} \rightarrow \text{RGBColor}[0.5, 0, .8]]$$

$$q = 1.2 \times 10^{11}$$

#### b) Quant valdria la funció de partició molecular a $T = 0$ K?

Si  $T = 0$  K aleshores tot estarà a l'estat fonamental o siga en el seu  $g_0$ , per tant:

$$g_{\text{Trans}0} = g_{\text{Rot}0} = g_{\text{Vib}0} = 1; \quad g_{\text{Elec}0} = 2; \quad g_{\text{Nuc}0} = 3;$$

$$q_0 = g_{\text{Trans}0} g_{\text{Rot}0} g_{\text{Vib}0} g_{\text{Elec}0} g_{\text{Nuc}0};$$

$$\text{StyleForm}["q_{T \rightarrow 0 K} = " \text{PrecedenceForm}[q_0 // N], \text{Subsubsection}, \text{FontColor} \rightarrow \text{RGBColor}[0.5, 0, .8]]$$

$$q_{T \rightarrow 0 K} = 6.$$

#### c) Quant valdria la funció de partició molecular a $T = \infty$ K?

En aquest cas com  $T = \infty$  K, aleshores tots els estats disponibles estaran ocupats, per tant hi haurà el mateix nombre d'estats que en el cas a).

```
StyleForm["q(T = ∞K) =" PrecedenceForm[q // N],
  Subsubsection, FontColor → RGBColor[0.5, 0, .8]]
```

$$q(T = \infty K) = 1.2 \times 10^{11}$$

#### d) Com canviarien els darrers resultats si les molècules foren partícules distingibles?

Com es tracta de molècules diatòmiques heteronuclears, no hi ha canvis en els estats moleculars interns per canviar res, per tant el resultat és el mateix per a: a), b) i c).

```
StyleForm["No canvia res", Subsubsection, FontColor → RGBColor[0.5, 0, .8]]
```

No canvia res

#### 1.2 Calculeu el valor de la funció de partició molecular molar estàndard ( $q_m^\circ$ ) per a un gas de neutrons ( $M=1\text{g/mol}$ , $s=1/2$ ) a la temperatura de 300 K.

Si es tracta d'un gas de neutrons (partícules elementals del nucli), tindran:

$$(1) \text{ Translació } \rightarrow q_{m,T}^\circ = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V_m^\circ$$

$$(2) \text{ Rotació, Vibració i Electrònica } \rightarrow \text{No en tenen per tant el producte de les quals val 1}$$

$$(3) \text{ Nuclear } \rightarrow q_{m,N}^\circ = g_0 = 2s + 1$$

Segons això el valor de la funció de partició molecular molar estàndard, serà:

$$q_{\text{molarStandard}} := q_{\text{molarStandardTrans}} q_{\text{molarStandardNucl}};$$

$$q_{\text{molarStandardTrans}} := \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V_{\text{molarStandard}};$$

$$q_{\text{molarStandardNucl}} := 2s + 1;$$

Assignació de valors pel càcul final:

$$m = 10^{-3} / (6.022 \cdot 10^{23}) \text{ kg};$$

$$k_B = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1};$$

$$T = 300 \text{ K};$$

$$h = 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s};$$

$$s = 1/2;$$

$$V_{\text{molarStandard}} := \frac{RT}{p_{\text{Standard}}} / . \{R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, p_{\text{Standard}} \rightarrow 10^5 \text{ N Meter}^{-2}\} / . J \rightarrow \text{N Meter}$$

$$V_{\text{molarStandard}}$$

$$\frac{0.0249435 \text{ Meter}^3}{\text{mol}}$$

$$q_{\text{MST}} = q_{\text{molarStandardTrans}} \text{ mol} / . \left( \frac{\text{kg}}{\text{J s}^2} \right)^{3/2} \rightarrow \text{Meter}^{-3}$$

$$2.43589 \times 10^{28}$$

$$q_{\text{MSN}} = q_{\text{molarStandardNucl}}$$

```
StyleForm["q_molarStandard = " PrecedenceForm[q_molarStandard // N],
  Subsection, FontColor -> RGBColor[0.5, 0, .8]]
```

$$q_{\text{molarStandard}} = 4.87179 \times 10^{28}$$

### 1.3 Quina interpretació dóna la Termodinàmica estadística del calor i del treball.

**CALOR:** Si a un sistema afegim energia en forma de **calor**, el que estem realitzant és una **modificació en la població** dels nivells (o estats) accessibles del sistema de forma que si  $T \rightarrow$  augmenta,  $\implies$  se poblen més nivells d'energia més alta.

**TREBALL:** Si a un sistema afegim energia en forma de **treball**, el que estem provocant és una **modificació en l'amplària entre**, els nivells energètics del sistema.

Aleshores si en un sistema aïllat la variació d'energia interna ve donada (Primer Principi) com:

$$dU = dQ + dw = T dS - p dV \quad (1)$$

i la Termodinàmica Estadística ens diu que la variació de l'energia del sistema és:

$$dU = dU(0) + d(\sum_i N_i \varepsilon_i) = dU(0) + \sum_i \varepsilon_i dN_i + \sum_i N_i d\varepsilon_i \quad (2)$$

Si comparem les expressions (1) i (2) observem la similitud dels termes (llevat de la referència absoluta  $dU(0)$ ), on les variacions  $dN$  i  $d\varepsilon$  juguen el paper de les variacions en la distribució de poblacions i les amplàries respectivament.

### 1.4 Indiqueu què es calcula amb les següents expressions i en quines condicions són vàlides.

a)  $\prod_{s=1}^n \frac{1}{1 - e^{-\frac{\varepsilon_s}{T}}}$ ;      b)  $\frac{q^N}{N!}$ ;      c)  $\sum_j p_j E_j$ ;      d)  $\frac{7}{2} R$ ;

- a) Amb aquesta expressió es calcula la funció de **partició vibracional** per a molècules poliàtomiques.
- b) Es calcula la funció de partició **canònica** de partícules indiscernibles i no interaccionants on es compleix la condició que  $n_{\text{estados accessibles}} \gg N$
- c) Es calcula l'energia interna d'un sistema.  $U = \sum_j p_j E_j$  i és exacta si s'acompleix el principi d'ergodicitat. (Hipòtesis Ergòdica, Postulados, etc...)
- d) Es calcula el Calor molar a volum constant,  $C_{m,v}$  per a una molècula diatòmica amb comportament clàssic de vibració.

$$C_{m,v} = \frac{3}{2} R + R + R = \frac{7}{2} R$$

Quit[]

**2.a) El potencial d'interacció atractiu entre dues molècules d'aigua en fase gasosa a 400 K pot representar-se mitjançant una funció de la distància. Determineu aquesta funció sabent que la molècula d'aigua té un moment dipolar de 1.85 Debye, una polaritzabilitat de volum de  $1.45 \text{ \AA}^3$  i una energia de ionització de 12.6 eV.**

$$V_{\text{dipdip}}[\mathbf{r}_-] := -\frac{2}{3 k_B T} \frac{(\mu_1)^2 (\mu_2)^2}{(4 \pi \varepsilon_0)^2 r^6};$$

$$V_{\text{dipdipInd}}[\mathbf{r}_-] := -\frac{(\mu_1)^2 \alpha_{\text{prima2}}}{4 \pi \varepsilon_0 r^6} - \frac{(\mu_2)^2 \alpha_{\text{prima1}}}{4 \pi \varepsilon_0 r^6};$$

$$V_{\text{dispersió}}[\mathbf{r}_-] := -\frac{3}{2} \frac{I_{\text{onit}_1} I_{\text{onit}_2} \alpha_{\text{prima1}} \alpha_{\text{prima2}}}{(I_{\text{onit}_1} + I_{\text{onit}_2}) r^6};$$

$$V_{\text{atractiu}}[\mathbf{r}_-] := V_{\text{dipdip}}[\mathbf{r}_-] + V_{\text{dipdipInd}}[\mathbf{r}_-] + V_{\text{dispersió}}[\mathbf{r}_-];$$

Com la funció de potencial atractiva es:  $V_{\text{atractiu}} = -\frac{A}{r^6}$ , per a calcular A tindrem  $\implies A = -r^6 V_{\text{atractiu}}$

$$\text{Ionit}_1 = \text{Ionit}_2 = \text{Ionit}; \alpha_{\text{prima1}} = \alpha_{\text{prima2}} = \alpha_{\text{prima}}; \mu_1 = \mu_2 = \mu;$$

$$\mathbf{A} := -r^6 V_{\text{atractiu}}[r]; \mathbf{A}$$

$$-r^6 \left( -\frac{3 \text{Ionit} \alpha_{\text{prima}}^2}{4 r^6} - \frac{\mu^4}{24 \pi^2 r^6 T k_B \epsilon_0^2} - \frac{\mu^2 \alpha_{\text{prima}}}{2 \pi r^6 \epsilon_0} \right)$$

$$\mathbf{A1} := \frac{3 \text{Ionit} \alpha_{\text{prima}}^2}{4} /. \{ \text{Ionit} \rightarrow 12.6 \text{ eV}, \alpha_{\text{prima}} \rightarrow 1.45 \text{ \AA}^3 \} /. \\ \{ \text{eV} \rightarrow 1.602177 \cdot 10^{-19} \text{ J}, \text{ \AA} \rightarrow 10^{-10} \text{ Meter} \}; \mathbf{A1}$$

$$3.18331 \times 10^{-78} \text{ J Meter}^6$$

$$\mathbf{A2} := \frac{\mu^4}{24 \pi^2 T k_B \epsilon_0^2} /. \\ \{ \mu \rightarrow 1.85 \text{ D}, T \rightarrow 400 \text{ K}, k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, \epsilon_0 \rightarrow 8.8541878 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ Newton}^{-1} \text{ Meter}^{-2} \} /. \\ \{ \text{D} \rightarrow 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ C Meter}, \text{ J} \rightarrow \text{Meter Newton} \} /. \text{Meter}^7 \text{ Newton} \rightarrow \text{J Meter}^6; \mathbf{A2}$$

$$1.414 \times 10^{-77} \text{ J Meter}^6$$

$$\mathbf{A3} := \frac{\mu^2 \alpha_{\text{prima}}}{2 \pi \epsilon_0} /. \{ \mu \rightarrow 1.85 \text{ D}, \alpha_{\text{prima}} \rightarrow 1.45 \text{ \AA}^3, \epsilon_0 \rightarrow 8.8541878 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ Newton}^{-1} \text{ Meter}^{-2} \} /. \\ \{ \text{D} \rightarrow 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ C Meter}, \text{ \AA} \rightarrow 10^{-10} \text{ Meter}, \text{ J} \rightarrow \text{Meter Newton} \} /. \\ \text{Meter}^7 \text{ Newton} \rightarrow \text{J Meter}^6; \mathbf{A3}$$

$$9.92524 \times 10^{-79} \text{ J Meter}^6$$

$$\mathbf{A} := \mathbf{A1} + \mathbf{A2} + \mathbf{A3}; \mathbf{A}$$

$$1.83158 \times 10^{-77} \text{ J Meter}^6$$

$$\mathbf{A} /. \text{Meter} \rightarrow 10^{10} \text{ \AA}$$

$$1.83158 \times 10^{-17} \text{ J \AA}^6$$

**b) Sabent que la part repulsiva del potencial vé donada per una funció  $B r^{-12}$ , determineu la posició del mínim d'energia entre dues molècules d'aigua ( $r_0$ ) si l'energia d'interacció a eixa distància és  $-1.485 \text{ kcal/mol}$ .**

`ClearAll[A, B, r, V]`

La funció de potencial de Mie genèrica és:

$$V[r_] := -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}};$$

El valor de la derivada de la funció respecte de la distància,  $r$ , ve donada en funció dels paràmetres A i B, segons:

$$\partial_r V[r] \\ -\frac{12 B}{r^{13}} + \frac{6 A}{r^7}$$

En el mínim, el valor de la funció el coneguem puix és  $V[r_0] = -1.485 \text{ kcal mol}^{-1}$ ; i com en eixa posició els paràmetres A i B es relacionen mitjançant la condició de mínim (derivat el potencial e igualar a zero):

`Solve[\partial_r V[r] == 0, B] /. r -> r_0`

$$\left\{ \left\{ B \rightarrow \frac{A r_0^6}{2} \right\} \right\}$$

**Bsolucio1 = B /. First [%]**

$$\frac{A r_0^6}{2}$$

**Solve[V[r] == - $\frac{1.485 \cdot 10^3 \cdot 4.184}{6.022 \cdot 10^{23}}$ , B] /. r -> r\_0**

$$\left\{ \left\{ B \rightarrow \left( -1.03176 \times 10^{-20} + \frac{1 \cdot A}{r_0^6} \right) r_0^{12} \right\} \right\}$$

**Bsolucio2 = B /. First [%]**

$$\left( -1.03176 \times 10^{-20} + \frac{1 \cdot A}{r_0^6} \right) r_0^{12}$$

**Solve[{Bsolucio1 == Bsolucio2, A == 1.83158 10<sup>-17</sup>}, r\_0];**

**distancia = r\_0 & /. Last [%]**

3.10006 Å

**c) Calculeu la contribució del potencial atractiu a l'energia interna molar del vapor d'aigua si la densitat d'aquest és 50 mol/m<sup>3</sup>. Suposar que la funció de distribució radial pot aproximar-se com:**

$$g(r) = 0 \quad r < r_0$$

$$g(r) = 1 \quad r \geq r_0$$

**on r<sub>0</sub> és la posició del mínim d'energia entre dues molècules d'aigua.**

Amb la fórmula:

$$\langle V \rangle = \int_0^\infty V(r) f(r) dr$$

calculem el valor mitjà del potencial dependent de la distància en tot el camp de llur existència. On obviamt,  $f(r)$  és la densitat de probabilitat de trobar molècules entre  $r$  i  $r + dr$  en forma de capes radials. Aleshores ens demanen calcular la contribució del potencial atractiu (la part de  $V(r)$  que conté al paràmetre  $A$ ) o siga  $V_{\text{atractiu}}[r] = -\frac{A}{r^6}$ , a l'energia interna molar del vapor d'aigua la qual densitat és  $\rho = 50 \text{ mol m}^{-3}$ . Necessitem conèixer la funció  $f(r)$ , per això la definició de funció de distribució radial

$$\frac{dN_{r \rightarrow r+dr}}{N} = \frac{\rho(0, r) dV_{\text{olum}}}{N} = \frac{\rho g(r) 4 \pi r^2 dr}{N} = f(r) dr$$

$$V[r_] := -\frac{A}{r^6};$$

$$f[r_] := \frac{\rho g[r] 4 \pi r^2}{N_{\text{molec}}};$$

$$V_{\text{atractiuMitja}} := \int_0^\infty V[r] f[r] dr;$$

Segons la propietat associativa de la integral, podem partir la integral en dos:

$$V_1 := \int_0^{r_0} V[r] f[r] dr /. g[r] \rightarrow 0; V_1$$

0

$$V_2 := \text{Integrate}[V[r] f[r] /. g[r] \rightarrow 1, \{r, r_0, \infty\}, \text{Assumptions} \rightarrow r_0 > 0]; V_2$$

$$-\frac{4 A \pi \rho}{3 N_{\text{molec}} r_0^3}$$

$$V_{\text{atractiuMitjana}} := V_1 + V_2;$$

$$U_{\text{vap}} := N_{\text{molec}} \frac{N_{\text{molec}}}{2} V_{\text{atractiuMitjana}}; U_{\text{vap}}$$

$$-\frac{2 A \pi \rho N_{\text{molec}}}{3 r_0^3}$$

$$U_{\text{vapMolar}} := U_{\text{vap}} /. N_{\text{molec}} \rightarrow N_{\text{Avog}}; U_{\text{vapMolar}}$$

$$-\frac{2 A \pi \rho N_{\text{Avog}}}{3 r_0^3}$$

**Resultat =**

$$U_{\text{vapMolar}} /. \{A \rightarrow 1.83158 \cdot 10^{-77} \text{ J Meter}^6, \rho \rightarrow 50 N_{\text{Avog}} \text{ mol}^{-1} \text{ Meter}^{-3}, r_0 \rightarrow 3.1 \cdot 10^{-10} \text{ Meter}\} /. N_{\text{Avog}} \rightarrow 6.022 \cdot 10^{23}$$

$$-\frac{23.3481 \text{ J}}{\text{mol}}$$

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 0.5 punts i és incorrecta descomptarà 0.2 punts.

3.1- La fracció de molècules que tenen llurs components de la velocitat entre els valors 250 m/s i 650 m/s ve donada per:

$$(a) \int_{250}^{650} \sqrt{\frac{M}{2 \pi R T}} e^{-\frac{M v_x^2}{2 R T}} dv_x + \int_{250}^{600} \sqrt{\frac{M}{2 \pi R T}} e^{-\frac{M v_y^2}{2 R T}} dv_y + \int_{250}^{600} \sqrt{\frac{M}{2 \pi R T}} e^{-\frac{M v_z^2}{2 R T}} dv_z$$

$$(b) \int_{250}^{650} \sqrt{\frac{M}{2 \pi R T}} e^{-\frac{M v_x^2}{2 R T}} dv_x \int_{250}^{650} \sqrt{\frac{M}{2 \pi R T}} e^{-\frac{M v_y^2}{2 R T}} dv_y \int_{250}^{600} \sqrt{\frac{M}{2 \pi R T}} e^{-\frac{M v_z^2}{2 R T}} dv_z$$

$$(c) 4\pi \int_{250}^{650} \left(\frac{M}{2\pi R T}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{M v^2}{2 R T}} dv$$

3.2- En un gas d'esferes rígides (i secció eficaç constant) tancat en un recinte a volum constant a l'augmentar la temperatura el recorregut lliure mitjà de les molècules:

- minva.
- no varia.
- augmenta.

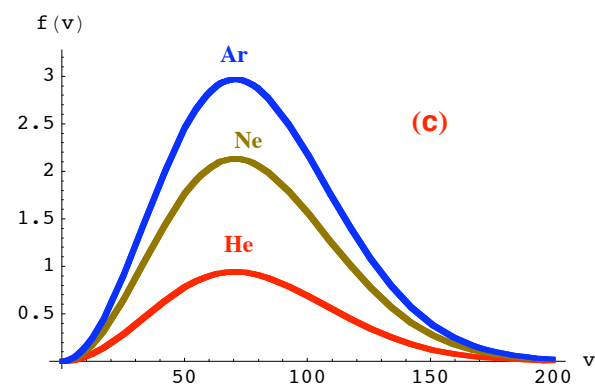
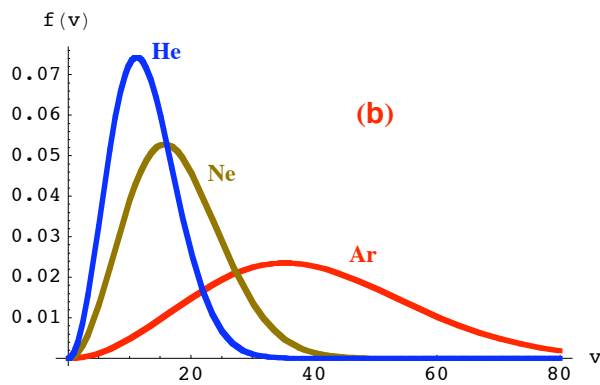
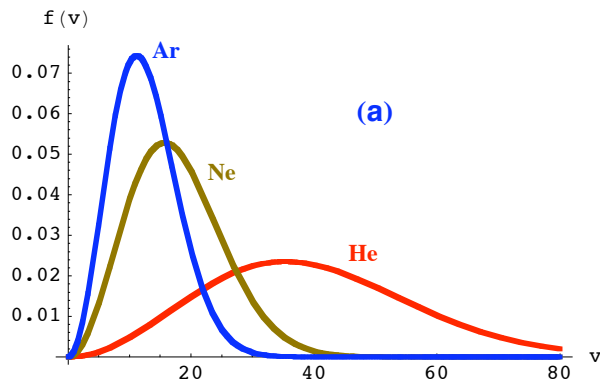
3.3- Siga un gas ideal tancat en un recinte de volum constant. Al minvar la temperatura:

- La densitat de freqüència de col.lisions mutuels,  $Z_{11}$ , no varia
- La densitat de freqüència de col.lisions mutuels,  $Z_{11}$ , augmenta.
- La densitat de freqüència de col.lisions mutuels,  $Z_{11}$ , minva.

3.4- En un gas que obeeix la llei de distribució de velocitats de Maxwell, al minvar la temperatura el valor mitjà de la component  $x$  de la velocitat molecular del gas:

- No varia.
- Augmenta sempre, independentment del valor de la pressió.
- Minva sempre, independentment de la pressió.

3.5- Qualitativament les gràfiques que corresponen a les funcions de distribucions del mòdul de velocitat per als gasos: He, Ne i Ar a la temperatura de 340 K són:



#### 4. Contesteu a les següents qüestions:

4.1.-Deduïu l'expressió per al valor mitjà de la distància ( $\langle r \rangle$ ) recorreguda per una molècula de glucosa si la glucosa comença a difondre's a partir d'un xicotet terrós suspès en l'aigua. La funció de distribució corresponent a aquest sistema és:

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

$$f[r_-, t_-] := \frac{\pi r^2}{2 (\pi D t)^{3/2}} \text{Exp}\left[-\frac{r^2}{4 D t}\right];$$

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

**StyleForm["< r > =" PrecedenceForm[r<sub>mitjana</sub>],  
Subsubsection, FontColor → RGBColor[0.5, 0, .8]]**

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

Els alumnes la faran estàndard, és a dir:

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

que és una integral estàndard de potències impars de  $x$  on fem la transformació següent:  $2n+1=3 \rightarrow n=1$ ;  $a = \frac{1}{4Dt}$ ; quedant resolta la integral aplicant la adient substitució:

$$\langle r \rangle = \frac{\pi}{2(\pi Dt)^{3/2}} \frac{1}{2\left(\frac{1}{4Dt}\right)^2} = \frac{\pi 4^2 D^2 t^2}{4\sqrt{(\pi Dt)^3}} \text{ que dóna com a resultat el que havíem apuntat, o siga } \Rightarrow \langle r \rangle = 4\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

#### 4.2.-Dedueix a partir de la primera llei de Newton de la viscositat les unitats de $\eta$ en el Sistema Internacional

La primera llei de Newton de la viscositat ens diu que "La força de fricció d'un fluid que es desplaça per una canonada és **dirèctament proporcional a l'àrea de superfície de contacte i al gradient de velocitat del seu flux**", aleshores traduïnt a equació seria:

$$F_x = -\eta A \frac{dv_x}{dz} \text{ que també pot expressar-se com: } \frac{1}{A} d\mathbf{p} = \frac{1}{A} \frac{d(mv_x)}{dt} = \eta \frac{dv_x}{dz};$$

La viscositat és el coeficient de proporcionalitat directa,  $\eta$  i per a deduir llurs unitats en el S.I.:

$$|\eta| = \left| -\frac{dz}{dv_x} \frac{1}{A} \frac{d(mv_x)}{dt} \right| = \left| -\frac{\text{Meter}}{\text{Meter s}^{-1}} \frac{1}{\text{Meter}^2} \frac{\text{kg Meter s}^{-1}}{s} \right| = \text{kg s}^{-1} \text{Meter}^{-1} \equiv \text{Ns Meter}^{-2}$$

#### 4.3.-A partir de la teoria cinètica de gasos es dedueix que: $D_{jj} = (3\pi \langle v \rangle \lambda) / 16$

Discutiu que succeeix amb el coeficient de difusió quan la pressió del gas augmenta i roman constant:

- la temperatura.
- el volum.

$$D_{jj} := \frac{3\pi}{16} v_{\text{mitjana}} \lambda;$$

$$v_{\text{mitjana}} := \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}};$$

$$\lambda := \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 N_{\text{molec}}};$$

**StyleForm["D<sub>jj</sub> =" PrecedenceForm[D<sub>jj</sub>], Subsubsection, FontColor → RGBColor[1, 0, .8]]**

$$D_{jj} = \frac{3\sqrt{\frac{RT}{M}} V}{8d^2 \sqrt{\pi} N_{\text{molec}}}$$

Si s'acompleix l'equació de gasos perfectes  $pV = nRT \Rightarrow \frac{V}{N_{\text{molec}}} = \frac{RT}{pN_{\text{Avog}}}$



$$D_{jj} = \frac{N_{molec}}{N_{Avog}} \frac{R T}{p}$$

Subsection, FontColor → RGBColor[0.5, 0, .8]

$$D_{jj} = \frac{3 R T \sqrt{\frac{R T}{M}}}{8 d^2 p \sqrt{\pi} N_{Avog}}$$

a) Si T = cte i la pressió augmenta, com p és al denominador, ⇒ **D<sub>jj</sub> Minvarà.**

$$D_{jj} = \frac{p V N_{Avog}}{R N_{molec}}$$

Subsection, FontColor → RGBColor[0.5, 0, .8]

$$D_{jj} = \frac{3 V \sqrt{\frac{p V N_{Avog}}{M N_{molec}}}}{8 d^2 \sqrt{\pi} N_{molec}}$$

■ b) Si V = cte i la pressió augmenta, com p és al numerador, ⇒ **D<sub>jj</sub> Augmentarà.**

**4.4.-Se realitzen dos experiments consistents en connectar dos banys tèrmics de diferents temperatures amb una vareta cilíndrica. En el primer la vareta tenia un radi r<sub>1</sub> i una longitud de 10 cm. En el segon el radi de la vareta era el doble que en el primer experiment. En ambdós casos la vareta fou del mateix material i el flux de calor va resultar ésser el mateix quan s'assolí l'estat estacionari. Calculeu la longitud de la vareta en el segon experiment.**

Aplicarem la llei de Fourier per a la transmissió de calor en règim estacionari:

**Cas (1er)**      Dipòsit T<sub>1</sub>      ⇒⇒⇒⇒⇒      Dipòsit T<sub>2</sub>       $\frac{1}{\pi(r_1)^2} \frac{dq}{dt} = -\kappa \frac{\Delta T}{L_1}$

**Cas (2on)**      Dipòsit T<sub>1</sub>      ⇒⇒⇒⇒⇒⇒⇒⇒⇒⇒⇒      Dipòsit T<sub>2</sub>       $\frac{1}{\pi(r_2)^2} \frac{dq}{dt} = -\kappa \frac{\Delta T}{L_2}$

$$\frac{dq}{dt} = -\kappa (\pi r_1^2) \frac{\Delta T}{L_1} = -\kappa (\pi r_2^2) \frac{\Delta T}{L_2}$$

$$\text{Solve}\left[\left\{-\kappa (\pi r_1^2) \frac{\Delta T}{L_1} == -\kappa (\pi r_2^2) \frac{\Delta T}{L_2}, r_2 == 2 r_1\right\}, L_2\right] /. L_1 \rightarrow 10 \text{ cm};$$

$$L_2 = \text{PrecedenceForm}[L_2 /. \text{First}[\%]],$$

Subsection, FontColor → RGBColor[0.5, 0, .8]

**L<sub>2</sub> = 40 cm**

■ **Dades addicionals (Fòrmules, Constants i Relacions matemàtiques)**

■ **Fòrmules:**

$$q_{\text{Translació}} = \left(\frac{2 \pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} V$$

$$V_{\text{dip-dip}} = -\frac{2}{3 k_B T} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(4 \pi \epsilon_0)^2 r^6}; \quad V_{\text{dipInd-dipInd}} = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}; \quad V_{\text{dip-dipInd}} = -\frac{\mu_1^2 \alpha_2}{4 \pi \epsilon_0 r^6}$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2} \frac{v}{N}$$

■ Constants i factors de conversió:

$$1 \text{ Debye} = 3.335 \ 64 \ 10^{-30} \text{ C m}$$

$$1 \text{ eV} = 1.602177 \ 10^{-19} \text{ J}$$

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

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

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

$$N_A = 6.022 \ 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$h = 6.62608 \ 10^{-34} \text{ J s}$$

$$c = 2.99792458 \ 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$$

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

$$\epsilon_0 = 8.8541878 \ 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$$

■ Relacions matemàtiques:

$$\text{Potències impars de } x : \rightarrow \int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2 a^{n+1}} ; \int_0^{\infty} x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a} ;$$

$$\text{Potències impars de } x : \rightarrow \int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{(2n)! \sqrt{\pi}}{2^{2n+1} n! a^{n+\frac{1}{2}}} ; \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{a}} ;$$