

QUÍMICA FÍSICA AVANÇADA

1ª CONVOCATÒRIA (Temes 1-4)

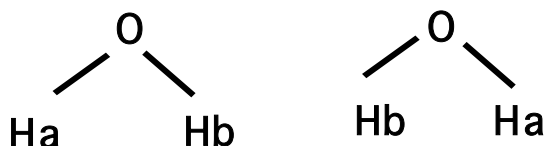
9-6-2003

COGNOMSNOMS.....GRUP : C

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

1.-Indiqueu si són vertaderes o falses cadascuna de les següents afirmacions i justifiqueu raonadament la resposta. (20 punts)

1.1.- El número de simetria o número de rotacions indistingibles per a la molècula de aigua és 3 i els modes de vibració són 4.



Nº de rotacions = 2

Nº de modes de vibració = $3N-6 = 3 \cdot 3 - 6 = 3$

FALSA

1.2.- Tant l'expressió de la funció de partició vibracional com la rotacional, obtingudes per a molècules diatòmiques, són més exactes a mesura que augmenta la temperatura.

Per a la rotació és **CERTA**.

Per a la vibració és **FALSA** puix a mesura que augmenta la T hi ha que fer la correcció d'anharmonicitat i en canvi la fórmula que usem correspon a l'aproximació harmònica,

1.3.- Tenim un sistema format per dos tipus de partícules independents i distingibles. Hi han 30 partícules del tipus A i 20 partícules del tipus B. Les molècules del tipus A tenen 3 estats moleculars i les del tipus B, 4. Aleshores, el número de microestats serà: 12^{50} .

30 del tipus A amb 3 estats.

20 del tipus B amb 4 estats.

Número de microestats, $\Omega = \prod_{i=1}^n \Omega_i$ on cada $\Omega_i = \text{estats}^{\text{N}^\circ \text{ de partícules}}$

$$A := 3; B := 4; \text{NumA} := 30; \text{NumB} := 20;$$

$$\Omega := A^{\text{NumA}} B^{\text{NumB}}; \Omega$$

226379693794030958489370624

12^{50}

910043815000214977332758527534256632492715260325658624

Que és clarament diferent del valor 12^{50} per tant resposta és **FALSA**.

1.4.- Tant la probabilitat d'ocupació d'un nivell com la d'un estat molecular és major al minvar la seua energia.

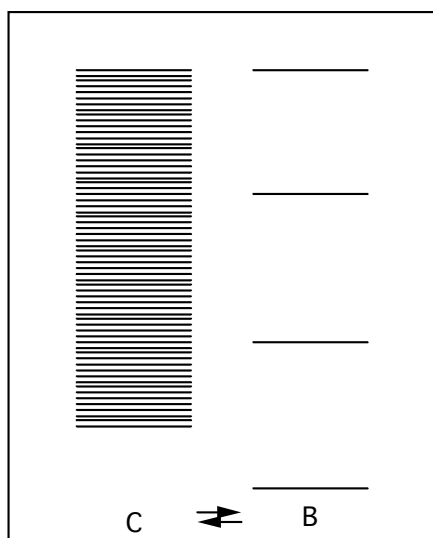
És **FALSA** doncs cal considerar que:

- (1) si bé és **CERTA** en el cas d'estats moleculars
- (2) resulta **FALSA** per als casos de nivells puix poden estar degenerats

1.5.- En un sistema de partícules l'energia del microestat depèn de la temperatura, del volum i del número de partícules.

El microestat queda definit per la funció $E = E(V, N) \rightarrow E \neq E(T)$ per tant és **FALSA**.

1.6.- Donat un equilibri entre dos isomers B i C. A continuació es dona una representació de llurs estats moleculars. En ella es dedueix que tant a temperatures molt altes com molt baixes l'equilibri està desplaçat cap a l'isomer B.



Si $T \uparrow \uparrow$ l'equilibri es desplaça cap a l'esquerra (producció d'isomer C), per tant \rightarrow **FALSA**.

Si $T \downarrow \downarrow$ l'equilibri es desplaça cap a la dreta (producció d'isomer B), aleshores \rightarrow **CERTA**.

1.7.- Tant el model d'Einstein per al càlcul de les capacitats calorífiques dels sòlids cristal·lins com el de Debye són dos possibles models per a determinar propietats dels sòlids. La diferència entre ambdós resideix en com se prenen en compte les freqüències amb les que poden vibrar els àtoms en el cristall.

CERTA.

En el model d'Einstein tots els modes normals tenen la mateixa freqüència, $\nu = \nu_E$ de tal sor que:

- (1) $g(\nu) d\nu = 1 \forall \nu = \nu_E$
- (2) $g(\nu) d\nu = 0 \forall \nu \neq \nu_E$

En el model de Debye es pren una distribució contínua de freqüències a baixa temperatura tal que

- (1) $g(\nu) \propto \nu^2$ per analogia amb el moviment elàstic $\forall \nu \leq \nu_{\text{màxima}}$

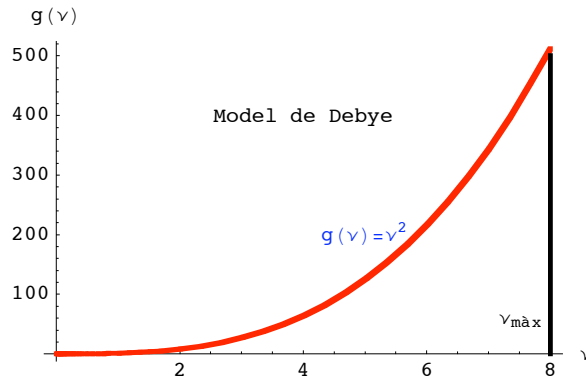
(2) $g(\nu) = 0 \quad \forall \nu > \nu_{\text{m\grave{a}xima}}$ on s'elegeix la $\nu_{\text{m\grave{a}xima}}$ de forma que es compleixi que el n\`umero de freq\`u\`encies siga:

$$\int_0^{\nu_{\text{m\grave{a}xima}}} g(\nu) d\nu = 3N$$

```
p11 = Plot[ $\nu^3$ , { $\nu$ , 0, 8}, PlotStyle -> RGBColor[1, 0, 0],
  Prolog -> Thickness[0.01], AxesLabel -> {" $\nu$ ", "g( $\nu$ )"}, DisplayFunction -> Identity];

gr1 = Graphics[{Text[" $\nu_{\text{m\grave{a}x}}$ ", {7.5, 60}], Text["Model de Debye", {4, 400}],
  Text["g( $\nu$ ) =  $\nu^2$ ", {5, 200}], Line[{{8, 0}, {8, 500}}]}];

Show[p11, gr1, DisplayFunction -> $DisplayFunction];
```



1.8 L'energia dels diferents nivells d'una partícula ve donada per la següent expressió $E = nkb$, on k és la constant de Boltzmann, b és una constant que val $10K$ i n és un número sencer que indica el nivell i que pot variar entre 0 i 10 i se sap que la degeneració del sistema val $2n+1$. S'observa que quan la temperatura tendeix a infinit q tendeix a 121.

CERTA.

Si la $T \rightarrow \infty$ tots els estats són igualment probables i sabem que la funció de partició q es defineix com:

$$q = \sum_{i=0}^{\text{Nivells}} g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

Si $T \rightarrow \infty$ l'exponencial $e^{-\beta \epsilon_i} \rightarrow 1$ i per tant la $q \rightarrow \sum_{i=0}^{\text{Nivells}} g_i$ aleshores:

```
g[n_] := 2 n + 1; Table[g[n], {n, 0, 10}]
```

```
{1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21}
```

$$\mathbf{q} := \sum_{n=0}^{10} \mathbf{g}[n]; \mathbf{q}$$

121

2.

A) Per a determinar el coeficient de difusió de l' H_2 en un metall B, se realitzà dos experiments. En el primer es va mesurar el flux $d' H_2$ a través d'una làmina d'un metall C del qual es coneix el coeficient de difusió de l' H_2 en aquest metall ($D = 1.236 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$). En un segon experiment es mesurà el flux $d' H_2$ a través d'una làmina del metall B, resultant que el flux fou el doble que en l'experiment 1er. Determineu el coeficient de difusió de l' H_2 en el metall B sabent que tant el gradient de concentracions a través de la làmina de metall com l'àrea de la làmina en el segon experiment eren tres vegades més grans que en el primer.

$$D_{H_2-C} := 1.236 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1};$$

Definició de densitat de flux de matèria: $J_{H_2,z} = -D_{H_2-C} \nabla C_{H_2} = \frac{d n_{H_2}}{A dt}$, llavors el flux de matèria correspon a l'expressió: $\phi_{H_2-C} = J_{H_2,z} A = -A D_{H_2-C} \nabla C_{H_2} = \frac{d n_{H_2}}{dt}$, que vindrà expressat com: n° de mols $d' H_2$ per unitat de temps

$$\phi_{H_2 B} := 2 \phi_{H_2 C}$$

$$A_B := 3 A_C$$

$$\nabla C_{H_2 B} := 3 \nabla C_{H_2 C}$$

De les definicions d'abans i les condicions del problema s'obté igualant que:

$$\phi_{H_2 B} = -A_B D_{H_2-B} \nabla C_{H_2 B} = 2(-A_C D_{H_2-C} \nabla C_{H_2 C}) = 2 \phi_{H_2 C}$$

per tant el valor del coeficient de difusió que ens demanen serà:

```
Flatten[Solve[{phiH2B == 2 phiH2C, phiH2B == -areaB DH2B gradB,
  phiH2C == -areaC DH2C gradC, areaB == 3 areaC, gradB == 3 gradC}, DH2B]]
```

$$\left\{ DH2B \rightarrow \frac{2 DH2C}{9} \right\}$$

$$D_{H_2-B} = DH2B /. \%;$$

StyleForm["D_{H₂-B} =" PrecedenceForm[D_{H₂-B} /. DH2C → D_{H₂-C}, 500],
 Subsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]

$$D_{H_2-B} = \frac{2.74667 \times 10^{-11} \text{ m}^2}{s}$$

B) Segons Poiseuille, de qué factors i en quina forma (tipus de proporcionalitat) depèn el flux d'un líquid que circula per una canalització cilíndrica? Romanent la caiguda de pressió constant com afectaria al flux un augment de la temperatura.

B1) Segons l'equació de Poiseuille per a líquids en canonades cilíndriques el caudal o flux de líquid que circula per una canonada depèn:

$$\text{flux o caudal} = \frac{V}{t} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{P_1 - P_2}{L}$$

(1) Directament proporcional a la quarta potència del radi i a la diferència de pressions.

(2) Inversament proporcional a la viscositat i a la longitud de la canonada.

B2) Com la viscositat dels líquids es pot expressar per mig de:

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E_a}{RT}}$$

un augment de la T → reducció del terme exponencial, i aleshores la viscositat haurà de minvar.

Com la viscositat figura en el denominador de l'equació de Poiseuille el flux, V/t, haurà d'augmentar de forma exponencial al augmentar la temperatura romanent el ΔP = constant.

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 0.6 punts.

3.1. Per a un sistema de partícules que segueix la llei de distribució de Maxwell s'observa que la pendent en l'origen de la funció de distribució de mòduls de velocitat:

- a) val infinit.
- b) val zero.
- c) pot prendre qualsevol valor real finit.

3.2. La viscositat d'un gas diluït es mesura en:

- a) cm² s⁻¹
- b) és adimensional
- c) g cm⁻¹ s⁻¹

3.3. Considereu una mescla d'un mol d'heli i un mol d'argó, en equilibri. Contra les parets del recipient i per unitat de temps,

- a) incideixen un menor nombre de molècules d'Ar que d'He.
- b) incideixen un menor nombre de molècules d'He que d'Ar.
- c) incideixen el mateix nombre de molècules d'Ar que d'He.

3.4. Per a un sistema de partícules que segueix la llei de distribució de Maxwell

- a) la mitjana del mòdul de la velocitat és nul·la.
- b) el valor més probable de qualsevol component de la velocitat és nul.
- c) la velocitat quadràtica mitjana és nul·la.

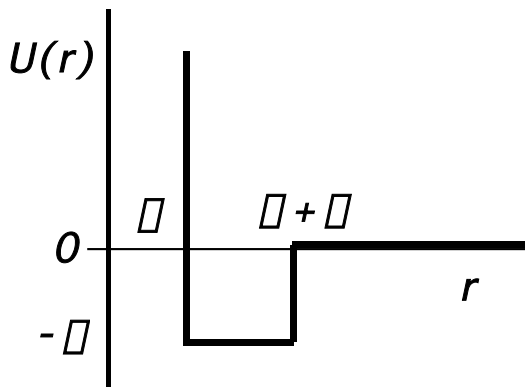
3.5. Per a un gas ideal contingut en un recipient de volum constant, quan augmenta l'energia mitjana de translació de les molècules el recorregut lliure mitjà:

- a) minva
- b) augmenta
- c) no varia

4. La interacció entre les molècules d'un gas poc polar pot representar-se de forma aproximada, mitjançant una funció del tipus:

$$V(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\epsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} + \epsilon & \sigma \leq r < \sigma + \omega \\ 0 & r \geq \sigma + \omega \end{cases}$$

a) Obtingueu l'expressió del segon coeficient del virial per a un gas el qual potencial d'interacció vinga donat per la darrera expressió.



El segon coeficient de virial, $B(T)$ ve donat per l'expressió:

$$B(T) = -2 \pi N_A \int_0^{\infty} \left(e^{-\frac{U(r)}{k_B T}} - 1 \right) r^2 dr$$

Per les característiques del dibuix observem tres zones diferenciades:

- (1) de zero fins a σ on el potencial $U(r) = \infty$
- (2) de σ fins a $\sigma + \omega$ on el potencial constantment $= -\epsilon$
- (3) de $\sigma + \omega$ fins a ∞ on el potencial val $U(r) = 0$

Donada la propietat associativa de la integral definida podem dividir el càlcul del $B(T)$ en la summa de tres termes:

$$B_{\text{Total}} = B_1 + B_2 + B_3 ;$$

$$B_1 = -2 \pi N_A \int_0^\sigma \left(\text{Exp}\left[-\frac{V}{k_B T}\right] - 1 \right) r^2 dr / \left(\frac{V}{k_B T} \right) \rightarrow \infty$$

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

$$B_2 = -2 \pi N_A \int_\sigma^{\sigma+\omega} \left(\text{Exp}\left[\frac{\epsilon}{k_B T}\right] - 1 \right) r^2 dr$$

$$-2 \left(-1 + e^{\frac{\epsilon}{T k_B}} \right) \pi \left(-\frac{\sigma^3}{3} + \frac{1}{3} (\sigma + \omega)^3 \right) N_A$$

$$B_3 = -2 \pi N_A \int_{\sigma+\omega}^\infty \left(\text{Exp}\left[-\frac{0}{k_B T}\right] - 1 \right) r^2 dr$$

$$0$$

B_{Total}

$$\frac{2}{3} \pi \sigma^3 N_A - 2 \left(-1 + e^{\frac{\epsilon}{T k_B}} \right) \pi \left(-\frac{\sigma^3}{3} + \frac{1}{3} (\sigma + \omega)^3 \right) N_A$$

$$\text{StyleForm}\left[\text{"B(T) = " + } \frac{2}{3} \pi \sigma^3 N_A \left(1 + \left(1 - e^{\frac{\epsilon}{T k_B}} \right) \left(\left(1 + \frac{\omega}{\sigma} \right)^3 - 1 \right) \right), \right.$$

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

$$B(T) = + \frac{2}{3} \pi \sigma^3 \left(1 + \left(1 - e^{\frac{\epsilon}{T k_B}} \right) \left(-1 + \left(1 + \frac{\omega}{\sigma} \right)^3 \right) \right) N_A$$

b) Per a l'oxigen molecular, el darrer potencial pot ajustar-se donant els valors: $\sigma = 2.93 \text{ \AA}$, $\epsilon/k_B = 113 \text{ Kelvin}$ i $\omega/\sigma = 1.60$. Calculeu la temperatura a la qual $B(T) = 0$ (temperatura de Boyle) per a l'oxigen molecular. ¿Com es comporta el gas a aquesta temperatura?. Expliqueu-lo en base a les interaccions intermoleculares.

Temperatura de Boyle $\rightarrow B(T) = 0$

B_{Total}

$$\frac{2}{3} \pi \sigma^3 N_A - 2 \left(-1 + e^{\frac{\epsilon}{T k_B}} \right) \pi \left(-\frac{\sigma^3}{3} + \frac{1}{3} (\sigma + \omega)^3 \right) N_A$$

$$\text{Flatten}[\text{Solve}[\{\mathbf{B}_{\text{Total}} == 0, \sigma == 2.93 \cdot 10^{-10} \text{ m}, \omega == 1.60 \sigma, k_B == 1.38065 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}\}, \mathbf{T}]] /.$$

$$\frac{\epsilon}{k_B} \rightarrow 113 \text{ K}$$

$$\{\mathbf{T} \rightarrow 1929.04 \text{ K}\}$$

Si la $T = T_{\text{Boyle}}$ el comportament és de GAS IDEAL \rightarrow forces atractives \approx forces repulsives.

Si la $T < T_{\text{Boyle}}$ el comportament és de GAS REAL $\rightarrow P < P_{\text{ideal}} \rightarrow$ forces atractives $>$ forces repulsives.

Si la $T > T_{\text{Boyle}}$ el comportament és de GAS REAL $\rightarrow P > P_{\text{ideal}} \rightarrow$ forces atractives $<$ forces repulsives.

c) Quan l'oxigen molecular condensa forma un líquid, la funció de distribució del qual es dona en la següent figura. Expliqueu el significat de la funció representada i justifiqueu cadascun dels pics que apareixen a les distàncies: 1.2; 3.4; 4.6 i 8.0 Å. ¿Por qué el primer pic és molt més estret que els altres?.

Es representa la funció $g(r)_{\text{OO}}$ incloent part intermolecular i part intramolecular.

$$g(r) = \rho(r)/\rho$$

$g(r) \rho$ és la probabilitat de trobar àtoms d'oxigen a distància r d'altre donat.

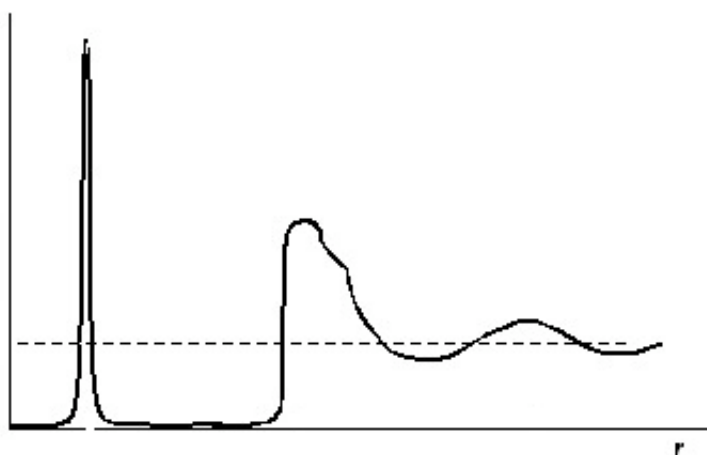
(1) $r = 1.2 \text{ Å}$ és la distància O-O intramolecular.

(2) $r = 3.4 \text{ Å} \sim$ diàmetre de van der Waals oxigen veï

(3) $r = 4.6 \text{ Å} = 3.4 + 1.2$ àtom d'oxigen unit al darrer

(4) $r = 8.0 \text{ Å} = 2 \cdot 3.4 + 1.2$ correspon a la segona capa.

El primer pic és més estret puix correspon a l'àtom unit al de referència i els altres s'amplien per culpa de la vibració.



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

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{k_B T}{d^2}$$