

**SR1.-** Calcular la energía de interacción de dispersión para dos moléculas situadas a 5 Å, en los siguientes casos.

Molécula	$\alpha'10^{24}(\text{cm}^3)$	I(Kcal/mol)	$T_{\text{eb}}$ (K)
Ne	0.392	497.2	27.3
Ar	1.63	363.3	87.3
Kr	2.46	322.7	119.9
Xe	4.01	279	165.1

Comparar el resultado obtenido con la temperatura de ebullición normal.

Para un par de moléculas no polares el único término atractivo es el de dispersión

$$\langle V_{\text{di-di}} \rangle = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1' \alpha_2'}{r^6} \quad \text{Si la molécula 1 y 2 son iguales} \quad \langle V_{\text{di-di}} \rangle = -\frac{3}{4} \frac{I \alpha'^2}{r^6}$$

a) Ne-Ne

$$\langle V_{\text{di-di}} \rangle = -\frac{3}{4} \frac{3.454 \cdot 10^{-18} \text{ J} (0.392 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3)^3}{(5 \cdot 10^{-10} \text{ m})^6} = -2.548 \cdot 10^{-23} \text{ J} = -0.015 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Moléculas	$V_{\text{di-di}}(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$T_{\text{eb}}(\text{K})$
Ne-Ne	-0.015	27.3
Ar-Ar	-0.19	87.3
Kr-Kr	-0.39	119.9
Xe-Xe	-0.90	165.1

A *mayor interacción* atractiva entre las moléculas *mayor* es la energía cinética (*temperatura*) necesaria para vencer las interacciones intermoleculares y pasar del estado líquido al gaseoso

**SR2.-** Justificar, para el caso del Argón en el problema anterior, por qué se ignoran habitualmente las fuerzas gravitacionales. Considerar que la distancia mínima de acercamiento, dada por el diámetro molecular, es de  $5.72 \text{ \AA}$ .

---

La energía de interacción tiene la forma  $V_{\text{di-di}} = -\frac{C}{r^6}$

Siendo  $C = \frac{3}{4}I\alpha'^2$  Con los datos del problema anterior, para el caso del Argón  $C = 5.03 \cdot 10^{-78} \text{ J}\cdot\text{m}^6$

Por lo que la fuerza entre las moléculas debida a la interacción atractiva será

$$F_{\text{di-di}} = -\nabla V_{\text{di-di}} = -\frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{C}{r^6} \right) = -\frac{6C}{r^7}$$

A una distancia de  $r = 5.72 \text{ \AA} = 5.72 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  la fuerza será  $F_{\text{di-di}} = -1.506 \cdot 10^{-12} \text{ J}\cdot\text{m} = -1.506 \cdot 10^{-12} \text{ N}$

El valor negativo indica una fuerza atractiva, que intenta disminuir la distancia entre las moléculas.

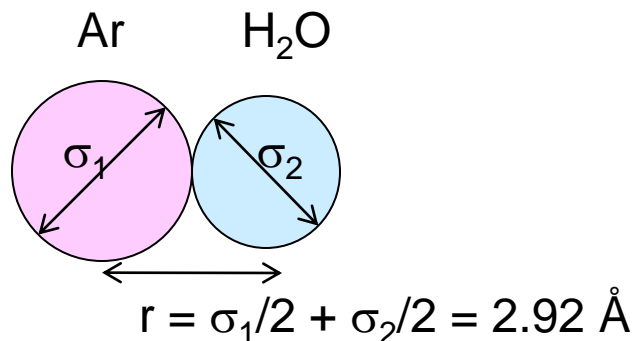
La fuerza de interacción gravitatoria entre dos moléculas de Argón es:

$$F_g = -G \frac{m_1 m_2}{r^2} \quad \text{Siendo } m_1 = m_2 = (39.95 \cdot 10^{-3} / N_A) \text{ Kg y } G = 6.67 \cdot 10^{-11} \text{ Nm}^2\text{Kg}^{-2}$$

Resultando que a la distancia de  $5.72 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  la fuerza gravitatoria es  $F_g = -8.97 \cdot 10^{-43} \text{ N}$

Es decir, la *fuerza de origen electrostático* entre las moléculas es del orden de  *$10^{30}$  veces más grande que la fuerza gravitatoria*. O, lo que es lo mismo, a todos los efectos podemos despreciar esta última.

**SR3.-** Sabiendo la polarizabilidad del Argón (problema 1) y el momento dipolar del agua (1.85 Debyes), calcular a) la energía de interacción dipolo-dipolo inducido a la distancia de contacto. Para ello considerar ambas moléculas como esferas con diámetros rígidos de 3.08 Å para el argón y 2.76 Å para el agua. b) Si la polarizabilidad de volumen del agua es de  $1.45 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$  y los potenciales de ionización del agua y argón son respectivamente 12.6 y 15.8 eV ¿cuál es la energía de interacción atractiva total ?



a) La energía de interacción dipolo-dipolo inducido es:

$$\langle V_{\text{d-di}} \rangle = -\frac{\mu_1^2 \alpha_2'}{4\pi\epsilon_0 r^6} - \frac{\mu_2^2 \alpha_1'}{4\pi\epsilon_0 r^6}$$

Como el dipolo de la molécula 1 (Ar) es cero queda simplemente:

$$\begin{aligned} \langle V_{\text{d-di}} \rangle &= -\frac{\mu_2^2 \alpha_1'}{4\pi\epsilon_0 r^6} = -\frac{(6.17 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m})^2 1.63 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3}{4\pi \cdot 8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1} (2.92 \cdot 10^{-10} \text{ m})^6} = \\ &= -9.00 \cdot 10^{-22} \text{ J} = -0.54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

b) Para tener la energía de interacción atractiva total hemos de sumar la interacción dipolo inducido-dipolo inducido (la dipolo-dipolo es nula porque el momento dipolar del Ar es cero)

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

Utilizando el sistema internacional (pasando la energía de ionización a Joules, las polarizabilidades a  $\text{m}^3$  y la distancia a m) queda:

$$\langle V_{\text{di-di}} \rangle = -\frac{3}{2} \frac{2.019 \cdot 10^{-18} \cdot 2.531 \cdot 10^{-18}}{2.019 \cdot 10^{-18} + 2.531 \cdot 10^{-18}} \frac{1.45 \cdot 10^{-30} \cdot 1.63 \cdot 10^{-30}}{(2.92 \cdot 10^{-10})^6} = 6.43 \cdot 10^{-21} \text{ J} = -3.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_{\text{atrac}} = \langle V_{\text{di-di}} \rangle + \langle V_{\text{d-di}} \rangle = -3.87 - 0.54 = -4.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**SR4.-** Suponga que la interacción entre dos moléculas tiene la forma  $V(r)=B/r^m - C/r^n$ . Mostrar que una condición necesaria para que  $V(r)$  tenga un mínimo es que las fuerzas repulsivas sean de menor alcance que las atractivas (es decir, que  $m>n$ ).

---

$$V(r) = \frac{B}{r^m} - \frac{C}{r^n}$$

La condición de mínimo es

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[ \frac{dV(r)}{dr} \right]_{r=r_0} = 0 \\ \left[ \frac{d^2V(r)}{dr^2} \right]_{r=r_0} > 0 \end{array} \right.$$

Si hacemos la derivada primera e igualamos a cero:

$$\frac{dV(r)}{dr} = \frac{m \cdot C}{r^{m+1}} - \frac{n \cdot B}{r^{n+1}}$$
$$\frac{dV(r)}{dr} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{m \cdot C}{r_0^{m+1}} = \frac{n \cdot B}{r_0^{n+1}} \quad \Rightarrow \quad r_0 = \left( \frac{n \cdot B}{m \cdot C} \right)^{\frac{1}{n-m}}$$

Nótese que para que haya un punto singular (mínimo, máximo o de inflexión)  $n \neq m$

Si hacemos la derivada segunda:

$$\frac{d^2V(r)}{dr^2} = \frac{d}{dr} \left[ \frac{m \cdot C}{r^{m+1}} - \frac{n \cdot B}{r^{n+1}} \right]$$
$$\frac{d^2V(r)}{dr^2} = \frac{n \cdot B(1+n)}{r^{n+2}} - \frac{m \cdot C(1+m)}{r^{m+2}}$$

Si calculamos la derivada segunda en el punto singular  $r_0$

$$\left[ \frac{d^2V(r)}{dr^2} \right]_{r=r_0} = \frac{n \cdot B(1+n)}{\left( \frac{n \cdot B}{m \cdot C} \right)^{\frac{n+2}{n-m}}} - \frac{m \cdot C(1+m)}{\left( \frac{n \cdot B}{m \cdot C} \right)^{\frac{m+2}{n-m}}}$$

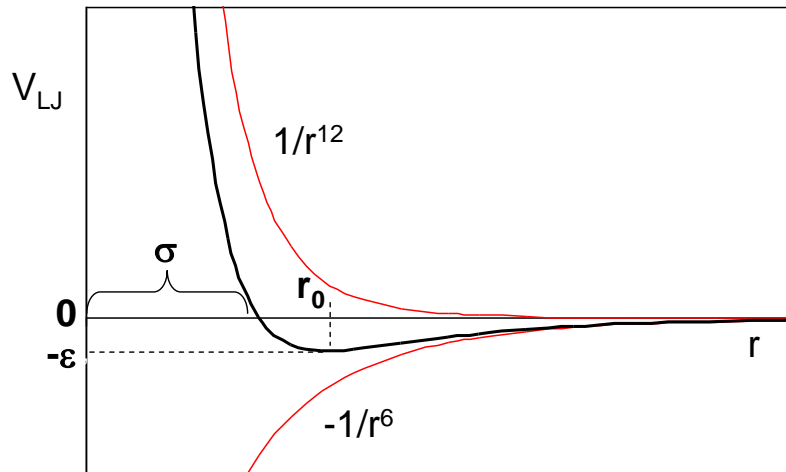
Operando se llega a la expresión:

$$\left[ \frac{d^2V(r)}{dr^2} \right]_{r=r_0} = (n \cdot B)^{\frac{m+2}{n-m}} (m \cdot C)^{\frac{m+2}{n-m}} [n - m]$$

Si  $n > m$   $\left[ \frac{d^2V(r)}{dr^2} \right]_{r=r_0} > 0$  y  $r_0$  es un **mínimo**

Si  $n < m$   $\left[ \frac{d^2V(r)}{dr^2} \right]_{r=r_0} < 0$  y  $r_0$  es un **máximo**

**SR5.-** El potencial de Lennard-Jones tiene la forma general  $V_{LJ} = -C/r^6 + B/r^{12}$ . Expresar el potencial en términos de  $\epsilon$  (valor de la energía en el mínimo de la curva de interacción) y  $r_0$  (distancia de separación en el mínimo), así como de  $\epsilon$  y  $\sigma$  (distancia cuando  $V_{LJ}=0$ ).



$$V_{LJ}(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} \quad (1)$$

$r_0$  es la posición del mínimo  $\left[ \frac{dV_{LJ}(r)}{dr} \right]_{r=r_0} = 0$   
 $\sigma$  es el valor de  $r$  que hace  $V_{LJ}=0$   
 $\epsilon = -V_{LJ}(r=r_0)$

Supongamos que queremos expresar  $V_{LJ}$  en función de la posición del mínimo y la profundidad del pozo

$$V_{LJ} = V_{LJ}(\epsilon, r_0; r)$$

El mínimo lo podemos encontrar tomando la primera derivada de (1) e igualando a cero

$$\frac{dV_{LJ}(r)}{dr} = \frac{6C}{r^7} - \frac{12B}{r^{13}}$$

$$\left[ \frac{dV_{LJ}(r)}{dr} \right]_{r=r_0} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{6C}{r_0^7} = \frac{12B}{r_0^{13}} \quad \Rightarrow \quad r_0 = \left( \frac{2B}{C} \right)^{1/6} \quad (2)$$



La profundidad del pozo en el mínimo la podemos encontrar sustituyendo (2) en (1) y cambiando el signo

$$\varepsilon = -V_{LJ}(r = r_0)$$

$$\varepsilon = -\left[ \frac{B}{r_0^{12}} - \frac{C}{r_0^6} \right] = -\left[ \frac{B}{4 \frac{B^2}{C^2}} - \frac{C}{2 \frac{B}{C}} \right] = \frac{C^2}{4B} \quad (3)$$

Tenemos por tanto dos ecuaciones ((2) y (3)) que relacionan B y C con  $r_0$  y  $\varepsilon$

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon &= \frac{C^2}{4B} \\ r_0 &= \left( \frac{2B}{C} \right)^{1/6} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{aligned} B &= \varepsilon r_0^{12} \\ C &= 2\varepsilon r_0^6 \end{aligned}$$

Y sustituyendo en (1)

$$V_{LJ}(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} = \frac{\varepsilon r_0^{12}}{r^{12}} - \frac{2\varepsilon r_0^6}{r^6}$$

$$V_{LJ}(r) = \varepsilon \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

Supongamos que queremos expresar  $V_{LJ}$  en función de la posición que anula el potencial y la profundidad del pozo

$$V_{LJ} = V_{LJ}(\varepsilon, \sigma; r)$$

El valor de  $r$  que anula  $V_{LJ}$  lo podemos obtener fácilmente

$$0 = \frac{B}{\sigma^{12}} - \frac{C}{\sigma^6} \quad \Rightarrow \quad \sigma = \left( \frac{B}{C} \right)^{1/6} \quad (4)$$

Tenemos por tanto dos ecuaciones ((2) y (4)) que relacionan  $B$  y  $C$  con  $\sigma$  y  $\varepsilon$

$$\left. \begin{array}{l} \varepsilon = \frac{C^2}{4B} \\ \sigma = \left( \frac{B}{C} \right)^{1/6} \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} B = 4\varepsilon\sigma^{12} \\ C = 4\varepsilon\sigma^6 \end{array}$$

Y sustituyendo en (1)

$$V_{LJ}(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} = \frac{4\varepsilon\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{4\varepsilon\sigma^6}{r^6}$$

$$V_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

**SR6.**- Calcular la fuerza entre dos moléculas de metano separadas a) 8 Å b) 5 Å y c) 3 Å si la interacción obedece a un potencial de Lennard-Jones con parámetros  $\epsilon = 0.013 \text{ eV}$  y  $\sigma = 3.8 \text{ Å}$ . d) ¿Cuándo se anula la fuerza?

$$V_{LJ}(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6}$$

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}V_{\text{int}} \quad \Rightarrow \quad F = -\frac{dV_{LJ}(r)}{dr} = 24\epsilon \left[ \frac{2\sigma^{12}}{r^{13}} - \frac{\sigma^6}{r^7} \right]$$

$$\text{a) } F(r = 8\text{Å}) = 24 \cdot 0.013 \left[ \frac{2(3.8)^{12}}{8^{13}} - \frac{(3.8)^6}{8^7} \right] = -4.38 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-1} = -7.01 \cdot 10^{-13} \text{ N}$$

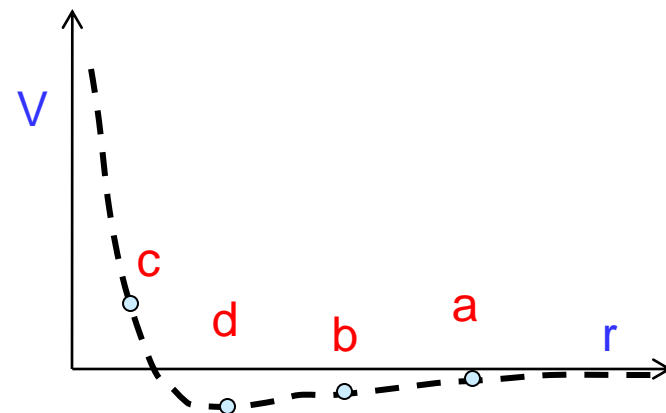
$$\text{b) } F(r = 5\text{Å}) = -1.18 \cdot 10^{-11} \text{ N}$$

$$\text{c) } F(r = 3\text{Å}) = 5.00 \cdot 10^{-9} \text{ N}$$

$$\text{d) } F = 0 \Rightarrow 24\epsilon \left[ \frac{2\sigma^{12}}{r^{13}} - \frac{\sigma^6}{r^7} \right] = 0$$

$$\frac{2\sigma^{12}}{r^{13}} = \frac{\sigma^6}{r^7}$$

$$r = 2^{1/6} \cdot \sigma = 4.265 \text{ Å}$$



**SR7.-** La energía de interacción del sistema H<sub>2</sub>O-CCl<sub>4</sub> en el mínimo de la curva de Lennard-Jones es de -0.10 kJmol<sup>-1</sup>. Determinar la distancia de equilibrio teniendo en cuenta que las interacciones atractivas de este sistema son la suma de interacciones dipolo-dipolo inducido y dipolo inducido-dipolo inducido. Datos:

Molécula	$\alpha'10^{24}(\text{cm}^3) \mu (\text{D})$	I (eV)	
H <sub>2</sub> O	1.45	1.85	12.6
CCl <sub>4</sub>	11.2	0.	11.5

$$V_{\text{LJ}}(r) = V_{\text{rep}}(r) + V_{\text{atrac}}(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6}$$

$$V_{\text{LJ}}(r) = \varepsilon \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

$$C = 2\varepsilon r_0^6 \Rightarrow r_0 = \left( \frac{C}{2\varepsilon} \right)^{1/6}$$

Conocido  $\varepsilon$  podemos obtener  $r_0$  si calculamos primero C:

$$V_{\text{atrac}}(r) = -\frac{C}{r^6} = V_{\text{d-di}} + V_{\text{di-di}}$$

Como la molécula de CCl<sub>4</sub> es apolar no hay interacción dipolo-dipolo y la interacción d-di será entre el dipolo del agua (1) y el inducido en el tetracloruro de carbono (2)

$$-\frac{C}{r^6} = V_{\text{d-di}} + V_{\text{di-di}} = -\frac{\mu_1^2 \alpha_2'}{4\pi\varepsilon_0 r^6} - \frac{3}{2} \frac{l_1 l_2}{l_1 + l_2} \frac{\alpha_1' \alpha_2'}{r^6}$$

Con lo que C queda:

$$C = \frac{\mu_1^2 \alpha_2'}{4\pi\varepsilon_0} + \frac{3}{2} \frac{l_1 l_2}{l_1 + l_2} (\alpha_1' \alpha_2')$$

Sustituyendo datos:

$$\mu_1 = 6.17 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$$

$$\alpha_2' = 11.2 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$$

$$\alpha_1' = 1.45 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$$

$$I_1 = 2.02 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

$$I_2 = 1.84 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

$$\varepsilon_0 = 8.8541910^{-12} \text{ C}\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$C = 2.73 \cdot 10^{-77} \text{ J}\cdot\text{m}^6$$

$$r_0 = \left( \frac{C}{2\varepsilon} \right)^{1/6} = 6.59 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 6.59 \text{ \AA}$$

**SR8.**- Conocidos los valores para la densidad de la trimetilamina gaseosa en función de la presión, a la temperatura de 0 °C:

<b>P(atm)</b>	0.2	0.4	0.6	0.8
<b><math>\rho(\text{g l}^{-1})</math></b>	0.5336	1.0790	1.6363	2.2054

Calcular el segundo coeficiente del virial y el peso molecular.

---

Supondremos que dado que trabajamos a presiones moderadas, la ecuación de estado del gas podrá aproximarse como:

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

Dado que los datos vienen en función de la densidad podemos efectuar el cambio

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{m}{n \cdot \rho} = \frac{M}{\rho}$$

Con lo que la ec. (1) queda como:

$$\frac{PM}{\rho RT} = 1 + \frac{B(T)\rho}{M}$$

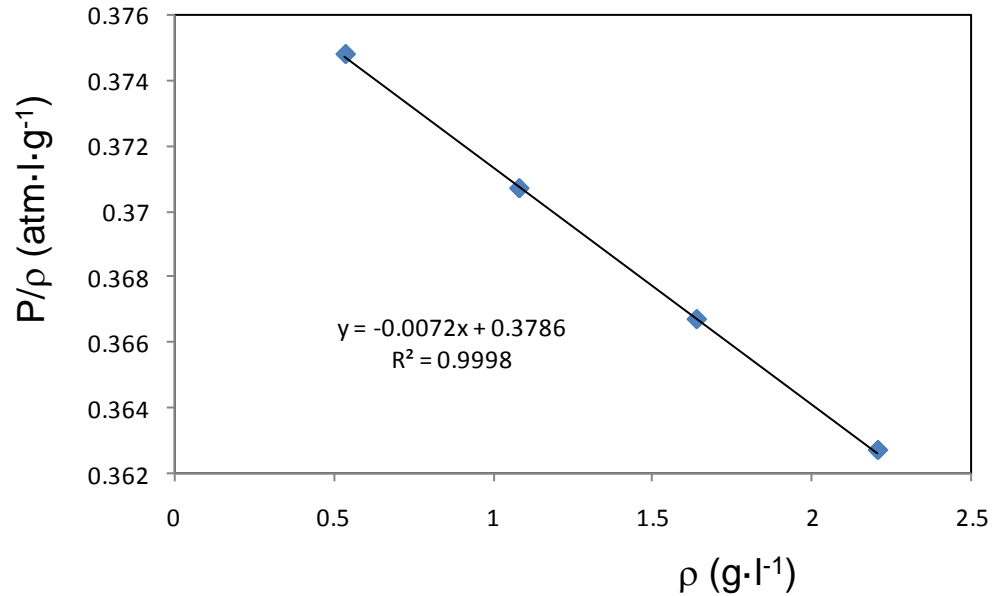
Y reordenando:

$$\frac{P}{\rho} = \frac{RT}{M} + \frac{RT}{M^2} B(T)\rho \quad (2)$$

Es decir, una representación de  $P/\rho$  frente a  $\rho$  debería dar una línea recta de cuya ordenada en el origen podemos obtener  $M$  y de la pendiente  $B(T)$

## Datos experimentales:

$P/\rho$ (atm·l·g <sup>-1</sup> )	$\rho$ (g·l <sup>-1</sup> )
0.3748	0.5336
0.3707	1.079
0.3667	1.6363
0.3627	2.2054



Comparando el resultado del ajuste con (2) tenemos:

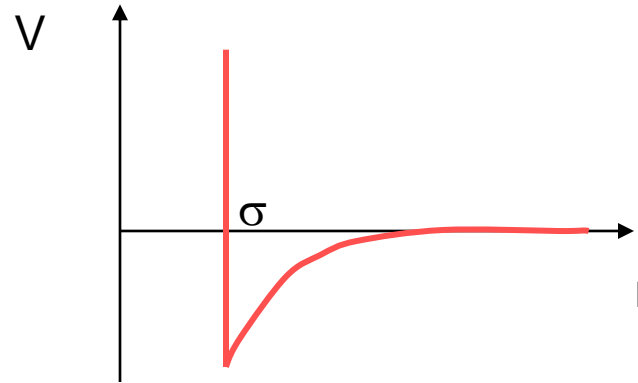
$$\left. \begin{aligned} \frac{RT}{M} &= 0.3786 \quad \text{atm}\cdot\text{l}\cdot\text{g}^{-1} \\ \frac{RT}{M^2} B(T) &= -0.0072 \quad \text{atm}\cdot\text{l}^2\cdot\text{g}^{-2} \end{aligned} \right\}$$

Sabiendo que  $R=0.082 \text{ atm}\cdot\text{l}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $T=273.15 \text{ K}$ , obtenemos:

$$\begin{aligned} M &= 59.16 \quad \text{g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ B(T) &= -1.1297 \quad \text{l}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

**SR9.** Para estudiar el comportamiento de una determinada sustancia a  $T=65$  K se necesita describir las interacciones que aparecen entre las moléculas que la forman. Para ello se elige un potencial de la forma

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



**a)** Determinar el valor de  $C$  de la anterior expresión teniendo en cuenta las siguientes propiedades de las moléculas.

$\mu$ (D)	$\alpha'$ (cm <sup>3</sup> )	$I$ (kcal/mol)
0.4	$1.5 \cdot 10^{-24}$	50

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

$$C = \frac{2}{3KT} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} + \frac{\mu_1^2 \alpha_2'}{4\pi\epsilon_0} + \frac{\mu_2^2 \alpha_1'}{4\pi\epsilon_0} + \frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \alpha_1' \alpha_2'$$

$$C = \frac{2}{3KT} \frac{\mu^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} + 2 \frac{\mu^2 \alpha'}{4\pi\epsilon_0} + \frac{3}{4} I \alpha'^2$$

$$C = 8.244 \cdot 10^{-79} \text{ Jm}^6$$



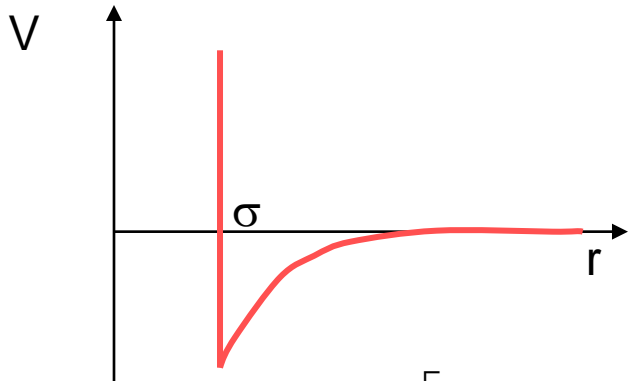
b) Para un amplio intervalo de presiones, el comportamiento en fase gas de esta sustancia viene adecuadamente descrito por la siguiente función de estado:  $\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m}$

Sabiendo que el gas muestra un comportamiento ideal a  $T=65\text{K}$  (temperatura de Boyle) determinar el valor de  $\sigma$  en la expresión del potencial intermolecular.

(Nota: suponer que a distancias mayores que  $\sigma$   $kT \gg V(r)$ )

A  $T=65\text{ K}$   $B(T)=0$

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^\infty \left[ 1 - e^{-V_{\text{int}}(r)/kT} \right] r^2 dr$$



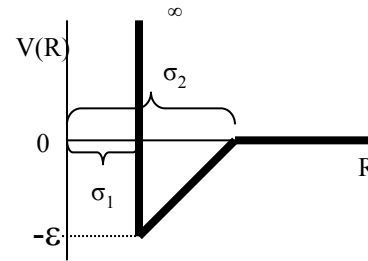
$$\begin{aligned} B(T) &= 2\pi N_A \int_0^\infty r^2 \left[ 1 - e^{-V_{\text{int}}(r)/kT} \right] dr \\ &= 2\pi N_A \left[ \int_0^\sigma r^2 \left[ 1 - e^{-V_{\text{int}}(r)/kT} \right] dr + \int_\sigma^\infty r^2 \left[ 1 - e^{-V_{\text{int}}(r)/kT} \right] dr \right] = \\ &= 2\pi N_A \left[ \int_0^\sigma r^2 \left[ 1 - e^{-\infty/kT} \right] dr + \int_\sigma^\infty r^2 \left[ 1 - e^{C/r^6 kT} \right] dr \right] = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= 2\pi N_A \left[ \int_0^\sigma r^2 [1 - 0] dr + \int_\sigma^\infty r^2 \left[ 1 - 1 - \frac{C}{r^6 kT} \right] dr \right] = 2\pi N_A \left[ \frac{r^3}{3} \right]_0^\sigma + \frac{2\pi N_A C}{kT} \left[ \frac{1}{3r^3} \right]_\sigma^\infty = \\ &= \frac{2\pi N_A \sigma^3}{3} - \frac{2\pi N_A C}{3kT \sigma^3} \end{aligned}$$

A  $T=65\text{ K}$   $B(T)=0$

$$B(T) = \frac{2\pi N_A \sigma^3}{3} - \frac{2\pi N_A C}{3kT \sigma^3} \quad \Rightarrow \quad \frac{2\pi N_A \sigma^3}{3} = \frac{2\pi N_A C}{3kT \sigma^3} \quad \Rightarrow \quad \sigma = 3.12 \text{ \AA}$$

**SR10.-** Calcular la expresión del segundo coeficiente del virial para un gas cuyo potencial de interacción tiene la forma:



El potencial de interacción intermolecular tiene la forma:

$$V(r) \begin{cases} r < \sigma_1 & V = \infty \\ r > \sigma_2 & V = 0 \\ \sigma_1 \leq r \leq \sigma_2 & V(r) = \frac{\varepsilon(r - \sigma_2)}{\sigma_2 - \sigma_1} \end{cases}$$

Ecuación de la recta que pasa por los puntos  $(\sigma_2, 0)$  y  $(\sigma_1, -\varepsilon)$

$$\frac{x - x_1}{x_2 - x_1} = \frac{y - y_1}{y_2 - y_1}$$

Siendo  $(x_1, y_1) = (\sigma_2, 0)$  y  $(x_2, y_2) = (\sigma_1, -\varepsilon)$

Con este potencial podemos calcular ahora el coeficiente del virial  $B(T)$  haciendo uso de la ecuación

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^\infty \left[ 1 - e^{-V_{\text{int}}(r)/kT} \right] r^2 dr$$

$$\begin{aligned}
B(T) &= 2\pi N_A \int_0^\infty r^2 \left[ 1 - e^{-V_{\text{int}}(r)/kT} \right] dr \\
&= 2\pi N_A \left[ \int_0^{\sigma_1} r^2 \left[ 1 - e^{-V_{\text{int}}(r)/kT} \right] dr + \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} r^2 \left[ 1 - e^{-V_{\text{int}}(r)/kT} \right] dr + \int_{\sigma_2}^\infty r^2 \left[ 1 - e^{-V_{\text{int}}(r)/kT} \right] dr \right] = \\
&= 2\pi N_A \left[ \int_0^{\sigma_1} r^2 \left[ 1 - e^{-\infty/kT} \right] dr + \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} r^2 \left[ 1 - e^{-\frac{\varepsilon(r-\sigma_2)}{kT(\sigma_2-\sigma_1)}} \right] dr + \int_{\sigma_2}^\infty r^2 \left[ 1 - e^{-0/kT} \right] dr \right] = \\
&= 2\pi N_A \left[ \int_0^{\sigma_1} r^2 dr + \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} r^2 \left[ 1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT(\sigma_2-\sigma_1)}(r-\sigma_2)} \right] dr + 0 \right] = \\
&= \frac{2\pi N_A \sigma_1^3}{3} + 2\pi N_A \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} r^2 \left[ 1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT(\sigma_2-\sigma_1)}(r-\sigma_2)} \right] dr
\end{aligned}$$

La integral que queda puede resolverse fácilmente considerando que  $kT \gg V(r)$ . En ese caso:

$$e^{-\frac{\varepsilon}{kT(\sigma_2-\sigma_1)}(r-\sigma_2)} \approx 1 - \frac{\varepsilon}{kT(\sigma_2-\sigma_1)}(r-\sigma_2)$$

El coeficiente  $B(T)$  queda en este caso:

$$\begin{aligned}
B(T) &\approx \frac{2\pi N_A \sigma_1^3}{3} + 2\pi N_A \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} r^2 \left[ 1 - 1 + \frac{\varepsilon}{kT(\sigma_2-\sigma_1)}(r-\sigma_2) \right] dr = \\
&= \frac{2\pi N_A \sigma_1^3}{3} + \frac{2\pi N_A}{kT} \frac{\varepsilon}{(\sigma_2-\sigma_1)} \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} r^3 dr - \frac{2\pi N_A}{kT} \frac{\varepsilon \sigma_2}{(\sigma_2-\sigma_1)} \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} r^2 dr = \\
&= \frac{2\pi N_A \sigma_1^3}{3} + \frac{2\pi N_A}{kT} \frac{\varepsilon}{(\sigma_2-\sigma_1)} \left[ \frac{\sigma_2^4 - \sigma_1^4}{4} \right] - \frac{2\pi N_A}{kT} \frac{\varepsilon \sigma_2}{(\sigma_2-\sigma_1)} \left[ \frac{\sigma_2^3 - \sigma_1^3}{3} \right]
\end{aligned}$$

**SR11.-** Considere un cristal de  $N$  átomos. La energía vibracional de cada modo normal puede ser escrita como  $\varepsilon = xh\nu$ , donde  $x$  puede tomar cualquier valor continuo entre 0 y  $+\infty$ . Además, como en el tratamiento de Einstein sólo es posible una única frecuencia vibracional  $\nu$ . Calcular: a) la función de partición del cristal, b) la energía vibracional c) la capacidad calorífica del cristal.

---

Para un sólido de  $N$  átomos 3·N grados de libertad.

3 rotaciones y 3 traslacion, es así que habrán 3·N-6 vibraciones

Si  $N$  es muy grande 3·N-6 será aproximadamente igual a 3·N

Tomando las 3N vibraciones como independientes (modos normales) la función de partición del sólido será:

$$Q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{3N} q_{\text{vib},i}$$

Nos dice el enunciado que cada una de las vibraciones tiene una energía que puede variar de forma continua, por lo que la función de partición de cada una de ellas queda:

$$q_{\text{vib},i} = \sum_j e^{-\beta\varepsilon_j} = \int_0^{\infty} e^{-\beta x h \nu} dx$$

Es decir, la suma sobre un conjunto discreto de estados se transforma en una integral ya que el 'número cuántico'  $x$  varía de forma continua. La integral se resuelve de forma inmediata:

$$q_{\text{vib},i} = -\frac{1}{\beta h \nu} \left[ e^{-\beta x h \nu} \right]_0^{\infty} = \frac{1}{\beta h \nu} = \frac{kT}{h \nu}$$

Como todas las vibraciones tienen la misma frecuencia la función de partición canónica del sistema queda:

$$Q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{3N} q_{\text{vib},i} = \prod_{i=1}^{3N} \frac{kT}{h \nu} = \left( \frac{kT}{h \nu} \right)^{3N}$$

La contribución vibracional a la energía interna será:

$$U_{\text{vib}} = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q_{\text{vib}}}{\partial T} \right)_{N,V} = kT^2 \left( \frac{\partial \ln \left( \frac{kT}{h\nu} \right)^{3N}}{\partial T} \right)_{N,V} = 3NkT^2 \frac{d \ln \left( \frac{kT}{h\nu} \right)}{dT} = 3NkT$$

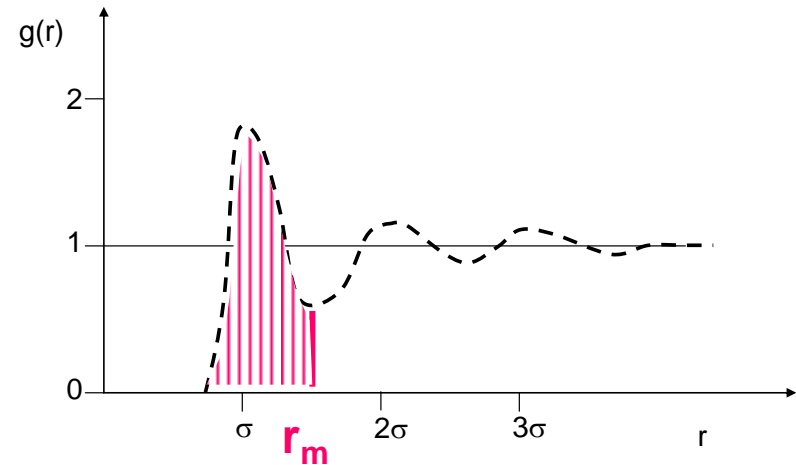
La contribución vibracional a la capacidad calorífica será:

$$C_{V,\text{vib}} = \left( \frac{\partial U_{\text{vib}}}{\partial T} \right)_{N,V} = \left( \frac{\partial (3NkT)}{\partial T} \right)_{N,V} = 3Nk$$

**SR12.**-Para un determinado líquido a 25° el volumen molar es de  $60 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$  y la integral de la función  $r^2g(r)$  entre 0 y el primer mínimo de la función de distribución radial del líquido vale  $80 \text{ \AA}^3$ . Calcular el número de coordinación.

El número de coordinación se obtiene sumando todas las moléculas que se encuentran a una distancia menor del valle entre los dos primeros picos de la función de distribución

$$N_C = \int_0^{r_m} dN_r$$



O lo que es lo mismo

$$N_C = \int_0^{r_m} \rho g(r) 4\pi r^2 dr = 4\pi\rho \int_0^{r_m} g(r) r^2 dr \quad (1)$$

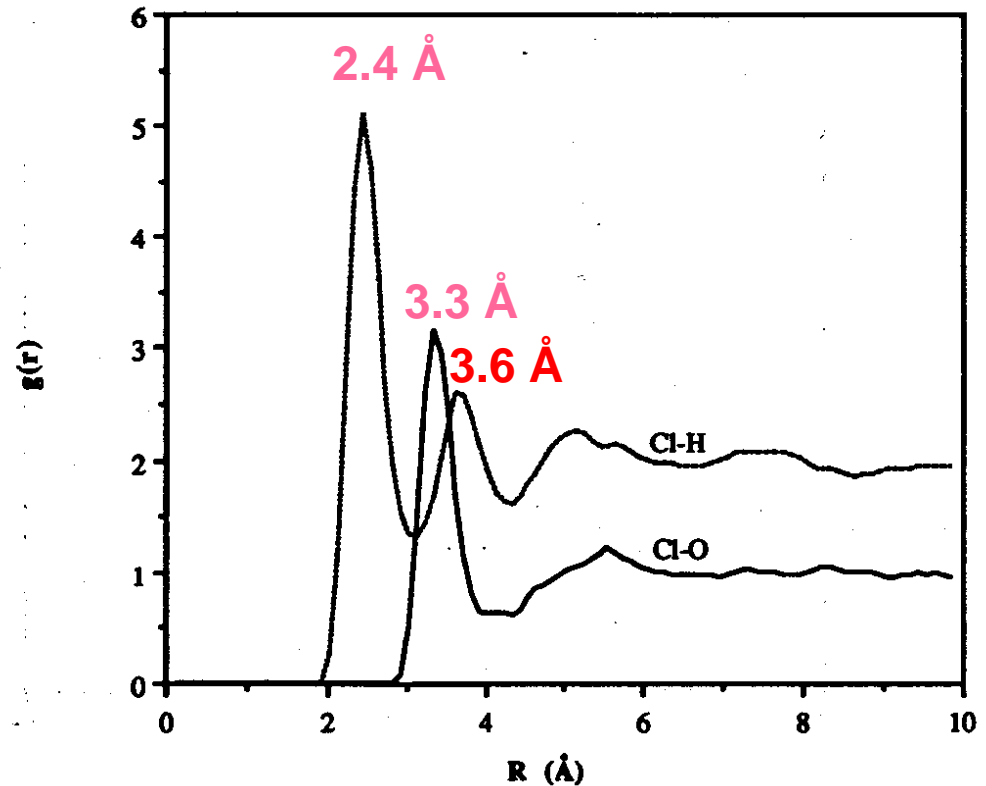
La densidad  $\rho$  es el número de moléculas por unidad de volumen y por tanto

$$\rho = \frac{N_A}{V_m} = 1.00 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3} = 0.01 \text{ \AA}^3$$

Sustituyendo en (1) y sabiendo el resultado de la integral:

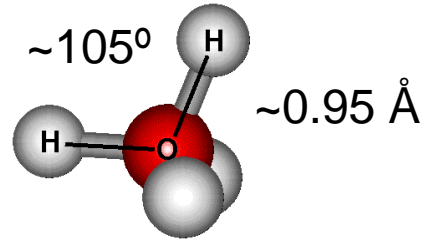
$$N_C = 4\pi\rho \int_0^{r_m} g(r) r^2 dr = 4\pi(0.01) \cdot 80 = 10.05$$

**SR13.-** La siguiente figura muestra las funciones de distribución radial, calculadas mediante dinámica molecular para el anión cloruro en agua (Cl-O y Cl-H). A partir de ellas deducir cómo se disponen, en término medio, las moléculas de agua en la primera capa de solvatación. ¿Cómo podría calcularse a partir de la función de distribución el número de moléculas que forman esta primera capa de solvatación?

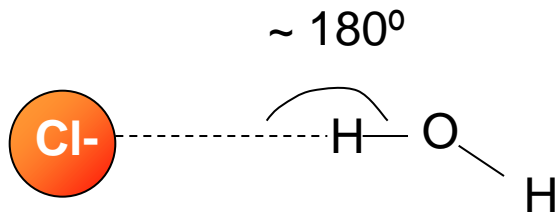


La función de distribución radial de los hidrógenos presenta dos picos, situados a  $2.4$  y  $3.6 \text{ \AA}$ , mientras que la de los oxígenos presenta un solo pico situado a  $3.3 \text{ \AA}$ , es decir  $0.9 \text{ \AA}$  más alejado que el primer pico de los hidrógenos. Este hecho quiere decir que las moléculas de agua solvatan al ión cloruro encarando los hidrógenos hacia el ión, como corresponde a una interacción entre la carga negativa y el dipolo del agua.

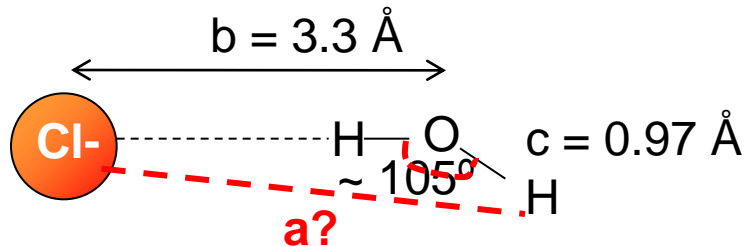
Además, si tenemos en cuenta que la molécula de agua presenta la siguiente geometría:



Podemos comprobar que la diferencia entre las posiciones más probables de los hidrógenos y oxígenos de la primera capa coinciden con la longitud del enlace O-H. Es decir, tendremos necesariamente una disposición lineal entre los átomos  $\text{Cl}(-)\cdots\text{H}-\text{O}$



Para confirmar el modelo podemos calcular la distancia del cloruro al segundo hidrógeno y compararla con el segundo pico de la función de distribución





El lado 'a' se obtiene por el teorema del coseno:

$$a^2 = b^2 + c^2 - 2bc \cos \alpha$$

Tomando  $c=0.97 \text{ \AA}$ ,  $b=3.3 \text{ \AA}$  y  $\alpha=105^\circ$  se obtiene  $a=3.6 \text{ \AA}$ , en acuerdo con la observación de la función de distribución radial.

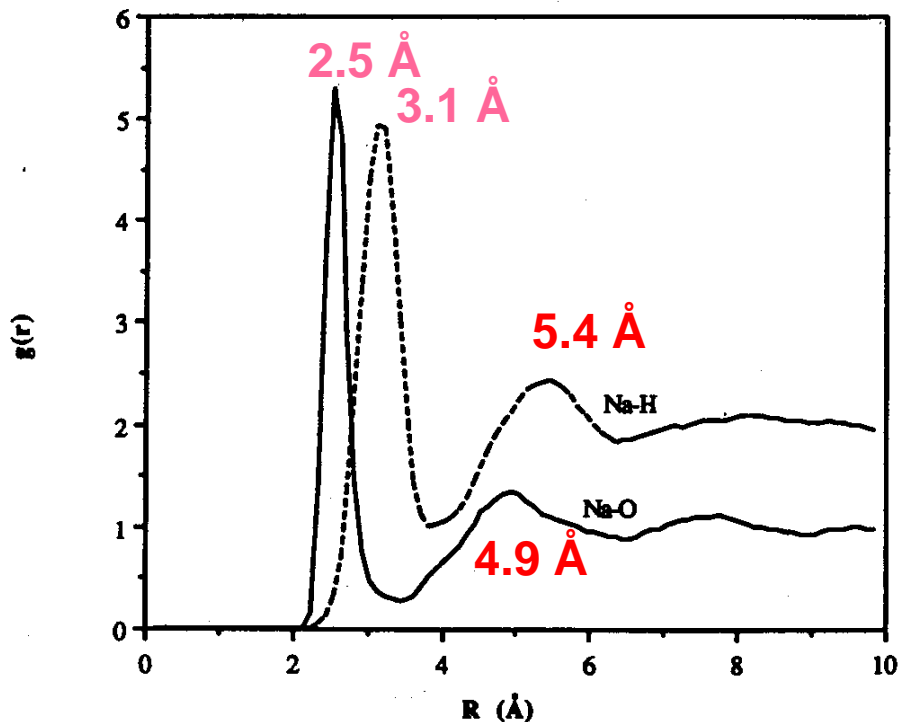
El número de coordinación se obtiene sumando todas las moléculas que se encuentran a una distancia menor del valle entre los dos primeros picos de la función de distribución

$$N_C = \int_0^{r_m} \rho g(r) 4\pi r^2 dr = 4\pi\rho \int_0^{r_m} g(r) r^2 dr$$

En este caso podemos hacerlo con la función de distribución radial de los oxígenos o de los hidrógenos.

Nota: las funciones de distribución radial presentadas en la figura se han normalizado respecto a la densidad de moléculas de agua. Como hay 2 hidrógenos por molécula, la función de distribución de los hidrógenos tiende a 2 a largas distancias en lugar de a uno.

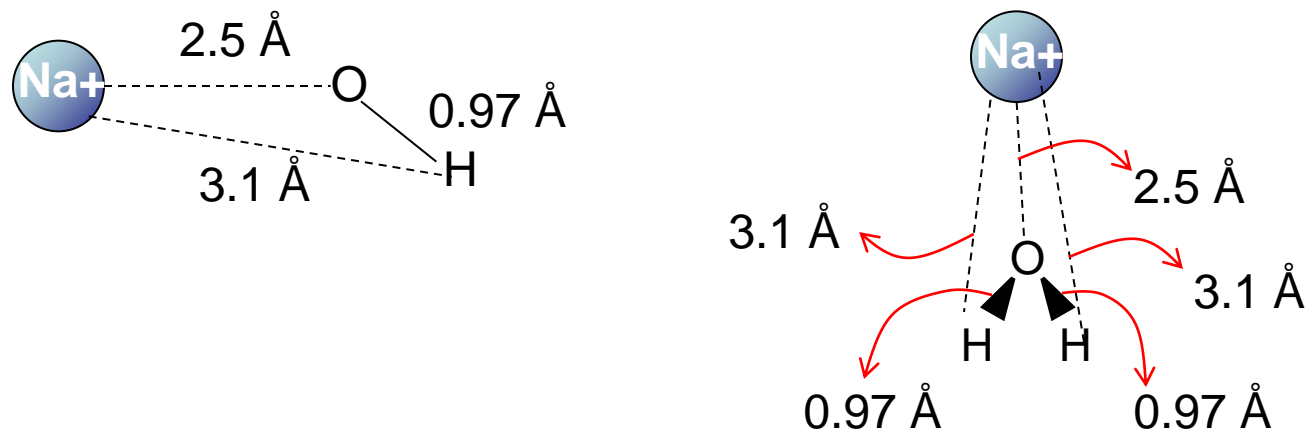
**SR14.-** En la siguiente figura se dan las funciones de distribución para el catión  $\text{Na}^+$  en agua (Na-O y Na-H). Deducir la disposición de las moléculas de agua en la primera capa de solvatación. Entre el primer y el segundo pico de la función Na-O aparece un mínimo muy pronunciado, ¿cuál sería el significado físico de que este mínimo llegase a  $g(r)=0$ ? ¿en qué casos puede esperarse este comportamiento?.



En este caso los oxígenos están más cercanos al ión que los hidrógenos, debido a la carga positiva del mismo. La diferencia entre las posiciones más probables de los oxígenos e hidrógenos de la primera capa es menor que la distancia de enlace O-H, lo que indica que NO hay una disposición lineal  $\text{Na}(+)\cdots\text{O}-\text{H}$

Además el segundo pico de la función de distribución de los hidrógenos está muy lejos de la posición del primer pico de los oxígenos, lo que indica que estos hidrógenos no están unidos a los oxígenos de la primera capa. Corresponden a moléculas de la segunda capa.

Así pues, los dos hidrógenos de las moléculas de agua de la primera capa aparecen a la misma distancia (en un solo pico) respecto del Na(+)



El ángulo Na...O-H se puede calcular usando el teorema del coseno:

$$a^2 = b^2 + c^2 - 2bc \cos \alpha$$

Tomando  $c=0.97 \text{ \AA}$ ,  $b=2.5 \text{ \AA}$  y  $a=3.1 \text{ \AA}$  se obtiene  $\alpha=125^\circ$ .

Si la función de distribución se anula entre el primer y segundo pico indica que la probabilidad de encontrar moléculas de agua es nula a esa distancia. Este fenómeno aparece en iones que por su gran carga (ej.  $\text{Al}(3+)$ ) o pequeño tamaño (el  $\text{Be}(2+)$ ) atraen fuertemente a las moléculas de agua de la primera capa no permitiendo que se alejen y que se intercambien con moléculas procedentes del resto del disolvente. En este caso el ión se mueve con una esfera de solvatación permanente.