EXAMEN DE QUÍMICA FÍSICA AVANZADA (FEBRERO 2009)

(Examen resuelto por J.J. Serrano Pérez)

1) Contesta breve y razonadamente a las siguientes cuestiones:

1.1) Indicar si es verdadera o falsa la siguiente afirmación, y justificar breve pero razonadamente la respuesta: *siempre, el nivel de menor energía es el más probable*.

1.2) ¿A qué corresponde la expresión: $q = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}}$? Justificar en qué intervalo de temperaturas es válida.

1.3) ¿Cuánto vale, según la mecánica clásica, la capacidad calorífica molar a volumen constante para un gas ideal formado por moléculas de C_6H_6? ¿Qué valor se obtiene con la mecánica cuántica a temperaturas bajas?

1.4) Calcular la función de partición molecular, a T = 0 K y T = ∞, para una molécula diatómica heteronuclear, suponiendo:

Tipo	Número de niveles	Degeneración nivel 1	Degeneración nivel 2	Degeneración nivel 3	Degeneración nivel 4
Traslación	4	1	3	5	7
Rotación	4	1	2	3	4
Vibración	2	1	1	-	-
Electrónica	2	2	1	-	-

2) La interacción entre las moléculas de una sustancia se puede describir aproximadamente mediante un potencial de Lennard-Jones en el cual B = $1.622 \cdot 10^{-110}$ $J \cdot mol^{-1} \cdot m^{12}$ y C = $8.824 \cdot 10^{-54}$ $J \cdot mol^{-1} \cdot m^{6}$.

2.1) Calcular el diámetro molecular σ.

2.2) ¿Cuál es la fuerza que sienten una pareja de moléculas cuando se encuentran a la distancia de contacto?

2.3) Dibujar de forma aproximada la forma de la función de distribución radial que tendría esta sustancia en estado gaseoso diluido (pero real) a 298 K. Indicar, en caso necesario, cuáles serían las distancias y alturas que presentarían los picos de dicha función.

3) Marcar sin ambigüedad la respuesta correcta para las siguientes cuestiones. Cada respuesta correcta vale 2 puntos y – 0.6 puntos cada respuesta incorrecta.

3.1) 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 energías cinéticas medias de traslación de las moléculas

c) las presiones parciales medias ejercidas por cada gas

3.2) Para un gas ideal contenido en un recipiente de volumen constante, al aumentar la temperatura también aumenta:

a) el número de colisiones por unidad de área y de tiempo

b) el recorrido libre medio

c) la sección eficaz de colisión de las moléculas

3.3) La descripción clásica de un sistema de partículas es una buena aproximación, cuando:

a) la temperatura absoluta es suficientemente baja para que los efectos cuánticos se puedan ignorar

b) la energía térmica típica, k_BT, es mucho menor que la diferencia de energía, ΔE, entre los estados energéticos accesibles

c) la temperatura absoluta es suficientemente elevada

3.4) Se tiene una mezcla de gases de distinta masa molecular encerrada en un recinto, del cual sale por efusión a través de un orificio. Al cambio de un tiempo, *t*,

a) la mezcla en el interior del recinto se enriquece en el gas más pesado

b) la mezcla en el interior del recinto se enriquece en el gas más ligero

c) la mezcla en el interior del recinto permanece a composición constante

3.5) Se tienen dos tubos de diámetros diferentes conectados en serie. Para el primero, que tiene un radio de 5 cm, circula un caudal de 40 L/min. ¿Qué caudal circulará por el segundo tubo, el cual tiene un radio de 2.5 cm?

4) Fenómenos de transporte.

4.1) En una doble pared en la cual los paneles están separados 5.0 cm, suponiendo que se ha alcanzado el estado estacionario, calcular la velocidad de transferencia de calor por conducción desde el panel interior, a 25 ºC, al panel exterior, a – 10 ºC, si el área de la pared es de 10.0 m^2, en los casos en los que el espacio entre los paneles esté ocupado por: (i) aire y (ii) espuma de poliestireno. ¿Qué potencia habrá de tener una caldera de calefacción para compensar la pérdida de calor en ambos casos? (Datos: la conductividad térmica del aire a 25ºC es 0.0241 $J\cdot K^{-1}\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}$, y la correspondiente a la espuma de poliestireno es 0.01 $J\cdot K^{-1}\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}$).

4.2) En un experimento de flujo de Poiseuille para medir la viscosidad del aire a 298 K, la muestra se deja pasar a través de un tubo de 100 cm de longitud y un diámetro interno de 1.00 mm.

Uno de los extremos se encuentra a 765 Torr, y el otro a 760 Torr. En 100 s, pasa un volumen de 90.2 cm^3 de aire a través del tubo (el volumen se mide en el extremo de menor presión). Calcular la viscosidad del aire.

RESPUESTAS

1.1) La probabilidad de ocupación de un nivel depende tanto de la degeneración g_i como de la energía ε_i: $p_i = \frac{g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{q}$. Luego a mayor energía, menor probabilidad de ocupación; pero a mayor degeneración, mayor probabilidad de ocupación. Así que, según la degeneración, sería posible que el nivel más poblado no fuese el fundamental. La respuesta es FALSA.

1.2) Esta expresión corresponde a la función de partición vibracional de una molécula diatómica, dentro de la aproximación del oscilador armónico. Esta aproximación es válida únicamente para los niveles más bajos (esto es, a T bajas) porque no tiene en cuenta el efecto de la disociación (consideramos que existen infinitos niveles vibracionales equiespaciados).

1.3) Dentro de la descripción clásica de la materia existe el *teorema de equipartición de la energía*, por el cual cada término cuadrático a la energía contribuye con (RT/2) a la energía interna molar y con (R/2) a la capacidad calorífica molar a volumen constante. Así, para la traslación tenemos que: $E_{tras} = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}$. Por tanto, la traslación contribuirá con 3 (RT/2) a la energía interna molar $\left(U = \frac{1}{2}RT + \frac{1}{2}RT + \frac{1}{2}RT = \frac{3}{2}RT\right)$. Con respecto a la rotación, en una molécula diatómica tenemos dos momentos de inercia, por lo que la expresión clásica para la energía implica dos términos cuadráticos en función de la velocidad angular (ω) o el momento angular $(L = I \cdot \omega)$. De hecho, la energía cinética rotacional de un rotor rígido es $E_{rot} = \frac{1}{2}I_a\omega_a^2 + \frac{1}{2}I_b\omega_b^2$. Así, desde un punto de vista clásico, la contribución de la rotación a la energía interna molar deberá ser de 2 (RT/2), esto es, $U = \frac{1}{2}RT + \frac{1}{2}RT = RT$. Para la vibración, la expresión clásica de la energía para una masa *m* que vibra en la dirección *x* con una constante de fuerza *k* implica dos términos cuadráticos, unos dependiente del desplazamiento (*x*) y otro del momento (p_x): $E_{vib} = \frac{1}{2}kx^2 + \frac{p_x^2}{2m}$. Así, clásicamente cada modo normal de vibración debería contribuir con 2 (RT/2) a la energía interna molar $\left(U = \frac{1}{2}RT + \frac{1}{2}RT = RT\right)$.

Podemos comparar ahora los resultados mecano-clásicos con los obtenidos por mecánica estadística, referentes a las diferentes contribuciones a $C_{V,m}$:

	Mecánica Clásica	Mecánica Cuántica
Traslación	(3/2) R	(3/2) R
Rotación	(3/2) R	(3/2) R
Vibración	(3*N* – 6) R = 30 R	0 (a T << θvib)
Total	33 R	3 R

1.4) A T = 0 K sólo contamos los estados del nivel fundamental (esto es, la degeneración del nivel). A temperatura infinita, son accesibles todos los estados:

Tipo	**q (T = 0 K) número de estados del nivel fundamental**	**q (T = ∞) número total de posibles estados**
Traslación	**1**	**16**
Rotación	**1**	**10**
Vibración	**1**	**2**
Electrónica	**2**	**3**
Molecular $q = q_t q_r q_v q_e$	**2**	**960**

2.1) El diámetro molecular σ es el valor de la distancia al cual el potencial de Lennard-Jones se anula:

$$V=-\frac{C}{r^6}+\frac{B}{r^{12}}=0\Leftrightarrow r=\sigma$$

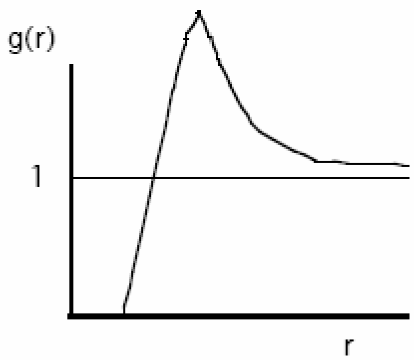
$$-\frac{C}{\sigma^6}+\frac{B}{\sigma^{12}}=0\rightarrow\frac{B}{\sigma^{12}}=\frac{C}{\sigma^6}\rightarrow\frac{\sigma^{12}}{\sigma^6}=\frac{B}{C}\Rightarrow\sigma=\sqrt[6]{\frac{B}{C}}=3.499\times10^{-10}\ \text{m}$$

2.2) La fuerza de interacción en un campo conservativo es:

$$F=-\frac{\partial V}{\partial r}=\frac{12B}{r^{13}}-\frac{6C}{r^7}=8.228\times10^{13}\ \text{N/mol}$$

donde *r* es la que hemos obtenido en el apartado anterior (distancia de contacto).

2.3) La función $g(r)=e^{-\frac{V(r)}{kT}}$ por definición del potencial de fuerza media:



El máximo de la función se alcanza cuando el potencial es mínim

$\frac{dV}{dr}=\frac{12B}{r^{13}}-\frac{6C}{r^{7}}=0\Rightarrow\frac{12B}{r^{13}}=\frac{6C}{r^{7}}\Rightarrow\frac{r^{13}}{r^{7}}=\frac{2B}{C}\rightarrow r_0=\sqrt[6]{\frac{2B}{C}}=3.93\times10^{-10}\text{ m}\rightarrow V(r_0)=\frac{B}{r_0^{12}}-\frac{C}{r_0^{6}}=-1.99\times10^{-21}\text{ J/molécula}$

$g(r_0)=1.62308$

3.1) La b. Recordemos que la condición de equilibrio termodinámico implica que se den simultáneamente tres situaciones: equilibrio químico, equilibrio térmico y equilibrio mecánico. Se afirma que un sistema está en equilibrio químico y equilibrio térmico cuando tanto su composición química como su temperatura son estables durante un largo periodo de tiempo. Un sistema está en equilibrio mecánico cuando no hay movimientos macroscópicos en el interior del sistema ni de la superficie de separación con el medio como consecuencia de una fuerza no compensada.

3.2) La a. Las moléculas se moverán más rápidamente (tienen más energía) y habrá, por tanto, un mayor número de colisiones.

3.3) La c. O lo que es lo mismo: $\Delta E << kT$.

3.4) La a. La efusión depende de inversamente de la raíz cuadrada de la masa, por lo que isótopos más ligeros escaparán más rápidamente del recipiente y en el interior se producirá un enriquecimiento progresivo en el isótopo más pesado.

3.5) La b. Esto es porque al representar $G(v)$ frente a v, la velocidad promedio $\langle v\rangle$ está a la derecha de la velocidad más probable ($v_P < \langle v\rangle$), por lo que la probabilidad deberá ser menor que 0.5.

4.1) La velocidad de transferencia de calor se puede expresar como: $\dot{Q}=dQ/dt$. Por la ley de Fourier sabemos que:

$$J_z = \frac{1}{A}\frac{dQ}{dt} = -\kappa\frac{dT}{dz} \Rightarrow \dot{Q} = -A\kappa\frac{\Delta T}{\Delta z}$$

ya que estamos en estado estacionario. Tenemos todos los datos: $\Delta T = T_{ext} - T_{int}$ = [(– 10 + 273) K – (25 + 273) K] = – 35 K; Δz = 0.05 m; A = 10 m^2. Así que para aire la velocidad de transferencia de calor es 168.7 J/s, y para poliestireno, 70 J/s.

La potencia (P = W/t, esto es, J/s) que ha de suministrar la caldera deberá ser, como mínimo, igual al flujo de calor obtenido.

4.2) La ley de Poiseuille nos relaciona el caudal de un fluido con el gradiente de presiones. Pero como el aire es un fluido compresible no hemos de utilizar caudales volumétricos, sino caudales másicos (que son invariantes). Así:

$$\left.\begin{cases} \dfrac{\Delta V}{\Delta t} = -\dfrac{\pi \cdot r^4}{8\eta}\dfrac{dP}{dz} \\ \dfrac{\Delta V}{\Delta t} = \dfrac{\left(\dfrac{\Delta nRT}{P}\right)}{\Delta t} = \dfrac{RT}{P}\dfrac{\Delta m}{M_r \Delta t} \end{cases}\right\} \Rightarrow \frac{\Delta m}{\Delta t} = M_r\frac{P}{RT}\frac{\Delta V}{\Delta t} = -\frac{\pi \cdot r^4}{8\eta}\frac{M_r}{RT}\frac{PdP}{dz}$$

Integrando:

$$\int_{z_i}^{z_f} dz = z_f - z_i = 0.1\,\mathrm{m}$$

$$\int_{P_i}^{P_f} PdP = \frac{P_f^2 - P_i^2}{2} < 0 \ \left(P_f < P_i\right)$$

Y ya podemos obtener la viscosidad del aire, teniendo en cuenta la relación de gases ideales $\left(m = PVM_r / RT\right)$:

$$\eta = -\frac{\pi \cdot r^4}{16}\frac{M_r}{RT}\frac{\Delta t}{\Delta m}\frac{P_f^2 - P_i^2}{L} \xrightarrow{\Delta m = \frac{P \cdot \Delta V \cdot M_r}{RT}} \eta = -\frac{\pi \cdot r^4}{16}\frac{\Delta t}{P_f \Delta V}\frac{P_f^2 - P_i^2}{L} = 1.82 \times 10^{-5}\ \mathrm{Pa{\cdot}s}$$

Fuente: Enunciado de exámenes de diferentes años correspondientes a la Universidad de Valencia.