Aux: Gabriela Sandoval Prof: Mª T. Garland

Auxiliar Examen OTOÑO 2007
F122A

La materia se compone por moléculas

$\downarrow$

esferas rígidas, capaces de moverse, chocar con otras moléculas o pared y de ejercer fzas de atracción o repulsión sobre moléc. próximas.

A T cte el número de moléculas por unidad de volumen es directamente proporcional a la presión.

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{Mg}{RT}(y_2 - y_1)$$

p_i : presión a altura y_i

M: peso molecular $(= N_0 m)$

$$\ln \frac{n_2}{n_1} = -\frac{N_0 mg}{RT}(y_2 - y_1)$$

n_i : nº moléculas por unidad de volumen a altura y_i

• Masa de una molécula (átomo) $m = \frac{M}{N_0}$

$n = \frac{N}{N_0}$ ($\downarrow$ nº de moles)

$$n = \frac{N}{V} = p\frac{N_0}{RT}$$

n: nº moléculas por unidad de volumen

En condiciones normales, un mol de gas ideal ocupa 22,4 L por lo que el número de moléculas por centímetro cúbico es:

$$\frac{6{,}02 \times 10^{23}}{22.400} = 2{,}69 \times 10^{19} \frac{\text{moléc.}}{\text{cm}^3}$$

que es el mismo para todos los gases.

Modelo molecular sencillo: gas $\rightarrow$ cjto de moléculas dotadas de masa y velocidad.

• fuerza media = promedio de la derivada de la cantidad de movimiento.

$$\text{fuerza media} = \frac{m \cdot v_{x_i}^2}{L}$$

m: masa molécula

v: velocidad de molécula i

L: distancia recorrida

• presión media $P_i = \frac{m v_{x_i}^2}{L \cdot A}$ A: área.

• presión media total $P = \frac{N m \overline{v_x^2}}{\underbrace{L \cdot A}_{V}}$ con $\overline{v_x^2} = \frac{v_{x_1}^2 + v_{x_2}^2 + \dots}{N}$

Energía cinética total debida al movimiento aleatorio = energía interna.

$$U = \frac{3}{2} n R T$$

Energía cinética de una sola molécula:

$$\frac{U}{N} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} \frac{n R T}{N}$$

$n = \frac{N}{N_0}$ y $k = \frac{R}{N_0}$

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k T$$

⇒ energía cinética media por molécula depende SOLO de la T. No de la presión, volumen o tipo de molécula.

· valor medio del cuadrado de la velocidad $\bar{v}^2 = \frac{3kT}{m}$

· velocidad cuadrática media $v_{cm} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$

Cuando un gas se expande contra pistón móvil realiza trabajo, cuyo origen está en la energía cinética debida al movimiento al azar de las moléculas del gas.

→ En un gas monoatómico ideal, toda la energía molecular es cinética

Al incrementar la T, la energía cinética aumenta

$$dU = \frac{3}{2} n R \, dT$$

a volumen cte ⇒ $C_V = \frac{3}{2} R$

La t^{a} de un gas depende de la energía cinética media de traslación de sus moléculas.

Gas ideal monoatómico que recibe calor a V cte, emplea esa energía en aumentar energía cinética molecular de traslación.

Gas ideal poliatómico debe ad+ aumentar su "energía interna molecular".

Principio de Equipartición de la energía

$$P_i = \frac{2}{3}\frac{N_i}{V}\frac{1}{2}m_i\overline{v_i^2} \qquad P_i = \frac{n_i RT}{V_i} = \frac{N_i}{V}kT \Rightarrow \frac{1}{2}m_i\overline{v_i^2} = \frac{3}{2}kT$$

Todas las clases de moléculas de una mezcla comparten por igual la energía cinética aleatoria total.

- Las moléculas tienen 3 grados de libertad de traslación. Dado que x, y, z son ~~igu~~ equivalentes y energía cinética media total es $\frac{3}{2}kT \Rightarrow$ energía cinética media por grado de libertad $\frac{1}{2}kT$

molécula monoatómica → sólo posee energía cinética de traslación
diatómica → además de rotación. (2... con 3 no funciona la teoría)

$$U = \frac{f}{2}NkT = \frac{f}{2}nRT$$

energía interna total de N moléc.
f: número total de grados de libertad

$$C_V = \frac{1}{n}\frac{dU}{dT} = \frac{f}{2}R$$

Distribución de Velocidades Moleculares

Fn. de distribución de Maxwell-Boltzmann

$$\frac{dN}{dv} = \frac{4N}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

el área de la franja de ancho dv (dN) corresponde al número de moléculas dN con velocidades entre v y $v+dv$

Recorrido libre medio

L: distancia media recorrida entre 2 choques

inversa% proporcional a la presión (a T dada) ← $L = \frac{1}{n\sigma}$

n: moléculas blanco por unidad de volumen
σ: sección eficaz microscópica de choque de 1 molécula
$\sigma = \pi(r_t + r_b)^2$

Para un gas con moléculas que siguen distribución maxwelliana de velocidades:

$$L = \frac{0{,}707}{n\sigma}$$

Viscosidad η (o rozamiento interno)

fuerza media F $\qquad F = \eta A \frac{dv}{dy} = \eta A \frac{V}{\ell}$ $\qquad \ell$: espesor de la capa de gas

$$= \frac{1}{3} n\, m\, \bar{v}\, L \left(\frac{AV}{\ell}\right)$$

$$\eta = \frac{1}{3} n\, m\, \bar{v}\, L$$

$$\eta = 0{,}236 \frac{m\bar{v}}{\sigma}$$ para un gas con distrib. maxw. de velocidades

$$\sigma = \pi d^2 = 0{,}236 \frac{m\bar{v}}{\eta}$$

La viscosidad de un gas dado depende únicamente de la velocidad $\bar{v}$ (y por lo tanto, sólo de la t^a) no de la densidad (nº molec por unidad de volumen)

Esta predicción falla a muy bajas presiones (L muy grande) y muy altas presiones (fzas intermolec. son importantes)

Pregunta 2 Examen Primavera 2004

(a) · Energía cinética media de una molécula de Ne a 500K

monoatómico (gas noble)

$$U = \frac{3}{2} n RT = \frac{3}{2} kT$$

$$n = \frac{1}{6{,}02 \times 10^{23} \text{ moléc/mol}} = 1{,}66 \cdot 10^{-24} \text{ mol}$$

$$R = 8{,}314 \frac{J}{K \cdot mol}$$

$$T = 500K \qquad \Rightarrow U = 1{,}035 \times 10^{-20} J$$

· Energía interna (o energía total del mov. al azar) por mol

$$U = \frac{3}{2} RT$$

$$U = \frac{3}{2} \cdot 8{,}314 \frac{J}{K \cdot mol} \cdot 500K = 6{,}24 \frac{kJ}{mol}$$

· velocidad cuadrática media por molécula

$$v_{cm} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

He: $m = 2{,}02 \frac{g}{mol} \cdot \frac{1}{6{,}02 \times 10^{23}} \frac{mol}{moléc} = 3{,}355 \times 10^{-24} \frac{g}{moléc} \cdot \frac{1kg}{1000g}$

$$v_{cm} = \sqrt{\frac{3 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 500}{\frac{3{,}355 \times 10^{-24}}{1000}}} = 2483{,}93 \ m/s$$

Ne: $m = 20{,}2 \frac{g}{mol} \cdot \frac{1}{6{,}02 \times 10^{23}} \frac{mol}{moléc} = 3{,}355 \times 10^{-26} \frac{kg}{moléc.}$

$$v_{cm} = 785{,}49 \ m/s$$

Dado que la energía cinética media depende sólo de la T y no del tipo de molécula, los valores obtenidos son válidos para el He y el Ne.

b) Compresión adiabática

$$dU = \cancel{dQ}^{0} - PdV$$

$$dU = \frac{3}{2} n R dT = -PdV$$

La variación de volumen (negativa) conlleva una variación positiva de t^a, con lo que $T_f > T_i$. $\Rightarrow$ todos lo parámetros aumentan su valor.
(Todos los parámetros dependen principalmente de T)

Pregunta 3

a) $L = \dfrac{0{,}707}{n\sigma}$ con $\sigma = \pi d^2$
n = nº de moléculas blanco por unidad de vol.
$\sim 2{,}69 \times 10^{19}$ moléc/cm^3 $\left(\dfrac{6{,}02 \times 10^{23}}{22.400\ cm^3}\right)$

$$\pi d^2 = 0{,}236\ m \frac{\bar{v}}{\eta}$$

c) si varía T a P cte.

$$PV = nRT \Rightarrow PdV = nRdT$$

si $\Delta V > 0 \Rightarrow \Delta T > 0 \Rightarrow$ aumentan parámetros dependientes de T

Otro Examen:

Pregunta 2

a) $L = 20 \times 10^{-8} m$ $PV = nRT \Rightarrow V$ n: nº moléc. por unidad de vol $= \dfrac{N_0}{V}$

$$L = \frac{0{,}707}{n \pi d^2}$$

d) Cl_2: gas diatómico

puede trasladarse y girar en las 3 direcciones $\Rightarrow$ 3+3 grados de libertad

$$U = 6 \cdot \frac{1}{2} NkT = 6 \cdot \frac{1}{2} nRT \quad n=1$$

$$C_v = 6 \cdot \frac{1}{2} R = 3R$$

$$C_p = R + C_v = 4R$$

$$\gamma = \frac{R + 3R}{3R} = \frac{4}{3}$$

Examen FI 22A — 2 de Diciembre 2004

Prof. MT.GARLAND — Tiempo: 2,5 horas

1) A) Deduzca las ecuaciones de Maxwell para F (1PUNTO).

B) Derive F en función de V a T = constante y luego exprese $(\delta U / \delta V)_T$ en función de P-T-V. (2PUNTOS).

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

C) Aplique su resultado a la ecuación de gases de van der Waals :

$(P + an^2/V^2)(V - n b) = n RT$ siendo n = número de moles y a y b constantes características del gas.

Encuentre la dependencia de U con V y T (2PUNTOS).

Es ésta diferente en el caso de los gases ideales?.Explique (1PUNTO)

2) A) Calcule la energía cinética media de una molécula, la energía interna (o energía total del movimiento al azar) por mol y la velocidad cuadrática media del Ne (neón) y del He (helio) a 500 K. (3PUNTOS).
B) Si cada uno de estos gases por separado sufre una compresión adiabática. Cuál(es) de estos parámetros cambia y como, explique claramente? (3PUNTOS)

3) Sabiendo que en condiciones "normales" un mol de gas ideal ocupa 22.4 lts. y suponiendo que el He y el Ne se comportan como gases ideales en esas condiciones.
A) Calcule el recorrido libre medio y la velocidad aleatoria media de un mol de cada uno de ellos (2PUNTOS).
B) Defina y explique los conceptos de densidad y viscosidad en el caso de estos gases (2PUNTOS).
C) Cambian los valores de: densidad, viscosidad, recorrido libre medio y velocidad aleatoria media de estos gases si varía la temperatura manteniendo constante la presión. Justifique claramente su respuesta.(2PUNTOS).

DATOS : $R = 8.314\ J\ K^{-1} mol^{-1}$, $k_B = 1.380 \times 10^{-23}\ J\ K^{-1}$

$N_0 = 6.023 \times 10^{23}$ moléculas/mol

	He	Ne
Masa molecular (M) g/mol	2.02	20.2
Diámetro molecular (d) 10^{-8} cm	1.86	2.21
Viscosidad a 0° C,(η) 10^{-5} (dina .s)/cm^2	18.8	29.9

Examen FI22A
Prof. Maria T. Garland

Tiempo: 3 horas

1) A) (3 pts) Demuestre la ecuación de Gibbs-Helmholtz: $\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}$

B) (3 pts) A PARTIR DE ESTA ECUACIÓN, y demostrando alguna relación de Maxwell adecuada al problema, demuestre que:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}\left(\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\right)$$

2) A) El camino libre medio a 0ºC y 1 atm de un átomo de helio es 20×10^{-8}m. ¿Cuál es el radio de un átomo de helio?

B) Un recipiente contiene una mezcla de mercurio (Hg), neón (Ne) y argón (Ar). Compare: a) las energías cinéticas medias y b) las velocidades cuadráticas medias de ellos.

C) Para un gas dado, ¿de que variables de estado depende el camino libre medio y la viscosidad?

D) Utilizando el principio de equipartición de la energía, calcule Cv , Cp y γ para un mol gas de Cl_2. Suponga que éste puede trasladarse y girar en las tres direcciones del espacio.

(Datos: R = 8,314 [J/(molK)] = 0.08206 [Latm/(molK)]; el factor de corrección para el camino libre medio que considera una distribución maxweliana de las velocidades es 0.707; Pesos Moleculares en [gr/mol] de (Hg) = 200.59, (Ne) = 20.18, (Ar) = 39.95).

3) A) (3 pts) Un sólido contiene N átomos magnéticos con spin ½. A temperaturas suficientemente altas ($T > T_1$) cada spin se orienta al azar, con igual probabilidad de estar en cualquiera de sus 2 estados (-1/2 , 1/2). Pero a temperaturas bajas la interacción magnética entre los átomos causa la aparición de ferromagnetismo provocando que todos los spines se orienten en la misma dirección. Una simple aproximación sugiere que la dependencia del spin contribuye al calor especifico de la forma:

$c(T) = C_1(\frac{2T}{T_1} - 1)$ para T entre $T_1/2$ y T_1 en el resto del dominio.

Calcule la constante C_1.

B) (3 pts) A partir de la siguiente expresión:

$$\frac{V_1}{V_2} e^{\frac{\Delta S}{K_B N}} = \sqrt[N]{\frac{\phi(E_0 + c_p(T_2 - T_1) - P(V_2 - V_1))}{\phi(E_0)}}$$

- Determine el significado físico de ϕ y como calcular el número de configuraciones del sistema.
- Grafique el proceso representado en la ecuación en un diagrama P-V.
- Como cambia la expresión si el número de partículas se duplica DURANTE el proceso.

EXAMEN de Física Estadística FI-22A

Tiempo: 3 horas Prof. M.T.Garland

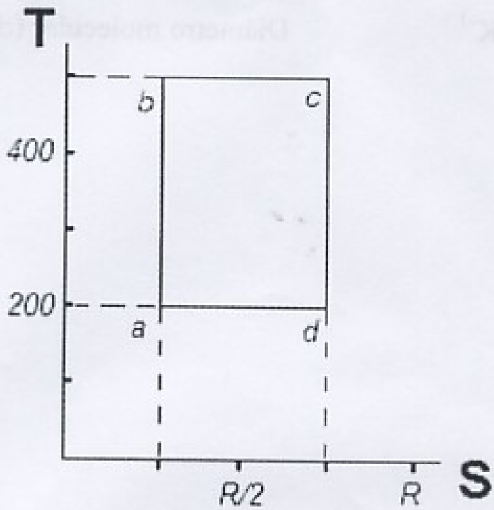
1) I) Un sistema recorre reversiblemente el ciclo a-b-c-d-a de la figura adjunta.

A) El ciclo a-b-c-d-a opera como máquina o como refrigerador? Explique (1PUNTO).

B) Calcular el calor transferido en cada proceso. (1PUNTO).

C) Calcular el rendimiento si el ciclo opera como máquina. (1PUNTO).

D) Calcular la eficiencia si el ciclo opera como refrigerador. (1PUNTO).



II) $\Delta_{vap}S$ molar es >, < o = a $\Delta_{fus}S$ molar y por qué? (2PUNTOS).

Donde corresponda exprese el resultado en función de R

2) A) La entropía molar de vaporización del benceno, a su temperatura normal de ebullición (80.09 ºC), vale 30.72 $kJmol^{-1}$. Suponiendo que $\Delta_{vap}H$ molar y que $\Delta_{vap}S$ molar permanecen constantes, calcular $\Delta_{vap}G$ molar a 75.0 ºC, 80.09 ºC y a 85.0 ºC. Dé una interpretación física a ese resultado.(3PUNTOS).

B) Repita sus cálculos sin suponer que $\Delta_{vap}H$ molar y que $\Delta_{vap}S$ molar permanecen constantes. Tome las capacidades calóricas molares del benceno líquido y del benceno gaseoso como 136.3 $kJmol^{-1}$ y 82.4 $kJmol^{-1}$ respectivamente. Compare sus resultados con los encontrados en la parte A) y diga si alguna de su interpretaciones físicas cambia.(3PUNTOS).

3)A) Calcule la energía cinética media de una molécula, la energía interna (o energía total del movimiento al azar) por mol y la velocidad cuadrática media del Ne(neón) a 500K. Explique como cambian estos parámetros si este gas sufre una expansión adiabática reversible (3PUNTOS).

B) Sabiendo que en condiciones normales un mol de gas idea ocupa 22.4 lts. y suponiendo que el Ne se comporta como gas ideal en esas condiciones. Calcule la densidad ρ y el recorrido libre medio L del Ne, suponiendo que éste se comporta como gas ideal y explique como varían estos parámetros, si el gas sufre un proceso isocóro reversible duplicando su presión. (3PUNTOS).

DATOS : M(masa molecular, Ne) = 20.2g/mol $\quad$ $N_0 = 6.023 \times 10^{23}$ moléculas/mol

$k_B = 1.380 \times 10^{-23}$ J K^{-1} $\quad$ Diámetro molecular (d_{Ne}) = 2.21×10^{-8} cm