

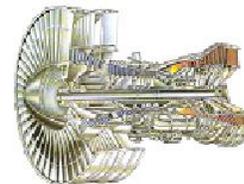


Profesor: Nelson Zamorano

Profesores Auxiliares:

Claudio Jarufe

Francisco Parra



TERMODINÁMICA FI-2004-02

Guía # 8

Problema 1

De acuerdo a la mecánica cuántica, las moléculas diatómicas, tales como el monóxido de carbono y el ácido clorhídrico, tienen energías rotacionales de la forma:

$$E(j) = j(j+1)\epsilon$$

Con $j = 0, 1, 2, \dots$. El número de estados degenerados por nivel es $2j + 1$.

- 1) Calcule la función partición asociada a la rotación. Déjela expresada como una suma infinita.
- 2) Para estudiar los sistemas de interés, estamos interesados en temperaturas mucho mayores que ϵ/k . En este caso, podemos aproximar la sumatoria anterior a una integral. calcúlela. ¿Qué sucede con la temperatura, si la función partición aumenta?
- 3) Usando las aproximaciones anteriores, calcule la energía promedio rotacional.
- 4) ¿Qué sucede con la función partición y la energía promedio si nuestra molécula atómica estuviera compuesta por dos átomos idénticos?

Problema 2

Vamos a calcular la función partición Z_1 de un átomo de masa M que se puede mover libre en un volumen cúbico $V = L^3$. Para ello, primero notamos que sus estados energéticos son:

$$\epsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{2M} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

- 1) Expresar la función partición como una triple sumatoria que depende de los tres parámetros anteriores. Hint: Por comodidad, exprese la constante que acompaña a la suma cuadrática de los n_i como α^2
- 2) Reemplace las sumatorias por integrales y calcúlela de forma explícita (Quizás le sea útil recordar las integrales gaussianas).
- 3) Con lo anterior, muestre que:

$$Z_1 = \frac{V}{(2\pi h^2/M\tau)^{3/2}}$$

Con $\tau = k_B T$.

- 4) Finalmente, encuentre la expresión conocida para la energía por átomo de un gas ideal (Usando el promedio).

Problema 3

Un cierre(o cremallera) tiene N enlaces; cada enlace tiene un estado en el que está cerrado con energía 0 y un estado en el que está abierto con energía. Se requiere, sin embargo, que el cierre pueda ser abierto del extremo izquierdo, y que el enlace se pueda ser abierto si es que TODOS los enlaces a la izquierda(1,2,...,s-1) ya están abiertos.

(a) Muestre que la función partición puede ser sumada en la forma:

$$Z = \frac{1 - \exp[-(N + 1)\epsilon/\tau]}{1 - \exp(-\epsilon/\tau)}$$

(b) En el límite $\epsilon \gg \tau$, encuentre el número promedio de enlaces abiertos. El modelo es una versión simplificada del modelo de dos moléculas de ADN desatadas.

Problema 4

Un átomo en un sólido tiene dos niveles energéticos: un estado de energía cero con degeneración g_1 y un estado excitado con degeneración g_2 a una energía Δ sobre el estado base.

(a) Muestre que la función partición Z_{atom} es

$$Z_{\text{atom}} = g_1 + g_2 e^{-\beta\Delta}$$

(b) Muestre que la capacidad calorífica de un átomo está dada por:

$$C = \frac{g_1 g_2 \Delta^2 e^{-\beta\Delta}}{k_B T^2 (g_1 + g_2 e^{-\beta\Delta})^2}$$

Ahora considere un gas monoatómico, cuya función partición está dada por:

$$Z = Z_{\text{atom}} Z_N$$

Donde Z_N es una función partición dado por el movimiento traslacional de un gas atómico y está dado por $Z_N = (1/N!)[V/\lambda_{th}^3]^N$. Muestre que la capacidad calorífica de dicho gas es

$$N \left[\frac{3}{2} k_B + \frac{g_1 g_2 \Delta^2 e^{-\beta\Delta}}{k_B T^2 (g_1 + g_2 e^{-\beta\Delta})^2} \right]$$

Problema 5

Calcule el trabajo realizado, la cantidad de calor absorbido y el cambio en la energía interna:

(a) Cuando 1 [gr] de hielo se derrite obteniendo agua a 0°C y bajo una presión constante de 1[atm].

(b) Cuando 1 [gr] de de agua se evapora obteniendo vapor de agua a 100°C y bajo una presión constante de 1[atm]

Problema 6

La presión de vapor en unidades de mm de Hg (milímetros de mercurio) de amoniaco solido esta dado por la relación:

$$\ln p = 23,03 - \frac{3754}{T}$$

Donde T = temperatura absoluta. La presión de vapor en mm de Hg de amoniaco liquido esta dado por la relación:

$$\ln p = 19,49 - \frac{3063}{T}$$

- (a) ¿Cuál es la temperatura en el punto triple?
- (b) Calcule el calor latente de vaporización (cuando hierve) en el punto triple. Exprese el resultado en cal/mol (puede aproximar el comportamiento del vapor tratándolo como un gas ideal y puede usar el hecho que la densidad del vapor es despreciable en comparación a la densidad del líquido)
- (c) El calor latente de sublimación en el punto triple es 7508 [cal/mol]. ¿Cuál es el calor latente de derretimiento en el punto triple?