

Fisicoquímica General II

Repartido de ejercicios N° 4 Termodinámica Estadística

1. Un conjunto de nueve moléculas posee una energía total $9(\epsilon_0 + \epsilon)$. Cada una de ellas puede ocupar un estado de energía $\epsilon_0 + j\epsilon$, siendo j un entero (0, 1, ...).

a) Escriba todas las configuraciones posibles para una energía total $9(\epsilon_0 + \epsilon)$.

b) Calcule el peso estadístico de cada una de las configuraciones e identifique la más probable.

c) La configuración más probable depende de la temperatura del sistema. Demuestre que puede encontrarla graficando $\ln\left(\frac{n_j}{n_0}\right)$ en función de j , siendo n_j la población para la configuración más probable (en el límite termodinámico). Suponiendo que el intervalo entre los niveles energéticos es $\epsilon = 50 \text{ cm}^{-1}$, ¿cual es la temperatura del sistema?

2. Para un sistema con N elevado la energía media por molécula es $\epsilon_0 + a\epsilon$, pudiendo cada una de ellas ocupar la sucesión de niveles energéticos $\epsilon_0 + j\epsilon$.

a) Demuestre que la temperatura del sistema viene dada por $\beta = \frac{1}{\epsilon} \ln\left(1 + \frac{1}{a}\right)$. Encuentre el valor de la temperatura para $a = 1$ y $\epsilon = 50 \text{ cm}^{-1}$.

b) ¿Qué valor de q se corresponde con la temperatura para la cual la energía media es $\epsilon_0 + a\epsilon$?

c) Calcule la función de partición molecular para las siguientes temperaturas: 104 K, 100 K y 108 K. Determine el gradiente $\frac{dq}{d\beta}$ a 104 K y verifique que la energía total está dada por $-N \frac{d \ln q}{d\beta}$.

d) Demuestre que cuando N es lo suficientemente grande como para aplicar $S = \frac{[U - U(0)]}{T} + k \ln Q$, la entropía media molecular viene dada por $\frac{S}{Nk} = (1+a) \ln(1+a) - a \ln a$.

3. La forma de la función de partición traslacional, como se la usa normalmente, es válida cuando resultan accesibles un gran número de niveles energéticos.
- ¿En qué circunstancias esta expresión pierde validez y se debe recurrir a la suma explícita $q = \sum_j g_j e^{-\beta \epsilon_j}$?.
 - Si un átomo de Ar se encuentra en una caja cúbica de 1 cm^3 , ¿cuál será la función de partición traslacional a las siguientes temperaturas: 100 K, 298 K, 10.000 K y 0 K?.
 - Estime el valor de la temperatura del Ar para que la función de partición sea cercana a 10. ¿Cuál es el valor exacto de la función de partición a esta temperatura?.
4. Las funciones de partición pueden calcularse por suma directa de las exponenciales, utilizando para los niveles energéticos datos obtenidos mediante espectroscopía. En el caso del átomo de Te, que posee estados excitados de baja energía, determine a 298 K y 5000 K:
- la función de partición electrónica por átomo, utilizando los siguientes datos de origen espectroscópico: el estado fundamental es cinco veces degenerado, el estado de 4751 cm^{-1} es tres veces degenerado, el estado de 4707 cm^{-1} no es degenerado y el estado de 10.559 cm^{-1} es cinco veces degenerado
 - la proporción de los átomos de Te que se encuentran en el estado fundamental y en el nivel de 4751 cm^{-1}
 - la contribución electrónica a la entropía molar del átomo de Te.
5. La mayor parte de las moléculas poseen estados electrónicos de energía muy elevada respecto al estado fundamental, de modo que para determinar sus propiedades termodinámicas sólo es necesario considerar este último. Sin embargo existen unas pocas excepciones tales como la molécula de NO que posee un estado electrónico excitado apenas $121,1 \text{ cm}^{-1}$ por encima del fundamental. Tanto el fundamental como el primer estado excitado son doblemente degenerados.
- Calcule y grafique la función de partición electrónica del NO desde 0 a 1.000 K. ¿Cuál es la distribución de la población a 298 K?.
 - ¿Cuál es la energía interna electrónica molar del NO a 298 K?. Para hallarla, calcule primero U a una temperatura genérica, utilizando la función de partición hallada, y luego sustituya por el valor de temperatura deseado.
 - Calcule la contribución electrónica a la entropía molar del NO molecular a 298 K y 500 K.

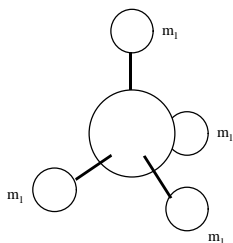
6. La molécula de I_2 puede considerarse como un oscilador armónico presentando niveles energéticos vibracionales en los siguientes números de onda por encima de su estado fundamental: $213,30\text{ cm}^{-1}$, $425,39\text{ cm}^{-1}$, $636,27\text{ cm}^{-1}$, $845,93\text{ cm}^{-1}$, $1054,38\text{ cm}^{-1}$. Calcule a 100 K y 298 K :
- la función de partición vibracional por medio de la suma explícita
 - las proporciones de la molécula de I_2 en el estado fundamental y en los dos primeros estados excitados
 - la energía vibracional molar de la molécula por medio de la suma explícita
 - la contribución vibracional a la entropía molar.
7. Calcule la entropía traslacional y la capacidad térmica a volumen constante de un mol de Ar a la temperatura y presión standards en función de la constante de los gases R.
8. El HCL presenta un valor de constante rotacional $B = 10,591\text{ cm}^{-1}$ y su espectro rotacional puro de microondas muestra líneas de absorción en los siguientes números de onda:

$\tilde{\nu}\text{ (cm}^{-1}\text{)}$											
21,19	42,37	63,56	84,75	105,93	127,12	148,31	169,49	190,68	211,87	233,06	254,24
275,43	296,62	317,80	338,99	360,18	381,36	402,55	423,74	444,92	466,11	487,30	508,48

Calcule la función de partición rotacional mediante sumatoria directa a las temperaturas de 100 K y 298 K . Compare estos resultados con los obtenidos basándose en la aproximación válida a altas temperaturas.

9. Basándose en la aproximación válida a altas temperaturas, calcule la función de partición rotacional de la molécula de H_2O ($\sigma = 2$) a 298 K utilizando los siguientes valores de constantes rotacionales: $A = 27,878\text{ cm}^{-1}$, $B = 14,509\text{ cm}^{-1}$ y $C = 9,288\text{ cm}^{-1}$. Determine la temperatura por encima de la cual es válida esta aproximación.
10. La molécula de metano ($\sigma = 12$) es un rotor esférico con enlaces equivalentes y de longitud igual a 109 pm . Un rotor de estas características presenta un momento de

inercia $I = \frac{8}{3}m_1R^2$, siendo m_1 y R las que se muestran en la figura.



Calcule la función de partición rotacional basándose en la aproximación válida a altas temperaturas a 298 K y 500 K .

11. La constante de equilibrio experimental de la reacción $I_2 \rightleftharpoons 2I$ a 1000 K puede hallarse a partir de los siguientes datos:

T (K)	973	1073	1173
K	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$

Los datos espectroscópicos para el I_2 son los siguientes: $B = 0,0373 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu} = 214,36 \text{ cm}^{-1}$ y $D_e = 1,5422 \text{ eV}$. El átomo de iodo posee estado fundamental $^2P_{3/2}$, lo que implica cuatro estados degenerados.

- Calcule la constante de equilibrio, según la Termodinámica Estadística, a 1000 K y compare su valor con el obtenido experimentalmente.
- El átomo de iodo posee estados excitados notablemente bajos, en 7603 cm^{-1} (doblemente degenerado) y significativamente poblados a 2000 K. ¿Cuál es el efecto de incluir estos estados en el cálculo de la constante de equilibrio realizada en la parte a)?.

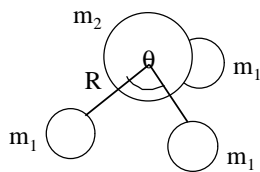
12. La función de Giauque $\Phi_0 = \frac{G_m(T) - H_m(0)}{T}$ resulta útil para cálculos de equilibrio en el caso de que no existan datos tabulados.

- Calcule la función de Giauque a 1000 K de las siguientes especies: H_2 , NH_3 y N_2 .
- En base a los resultados anteriores determine la constante de equilibrio de la reacción $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ a 1000 K.

Se disponen de los siguientes datos:

Especie	$\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ Las cifras en paréntesis denotan la degeneración			
H_2	4.400			
NH_3	3.336,7 (1)	950,4 (1)	3.443,8 (2)	1.626,8 (2)
N_2	2.358			

Especie	Constante Rotacional (cm^{-1})
H_2	$B = 60,86$
N_2	$B = 1,9987$



La molécula de NH_3 ($\sigma = 3$) puede asimilarse a un rotor simétrico con iguales longitudes de enlace de valor 101,2 pm y ángulo de enlace HNH 106,7°. Los valores de las constantes rotacionales se calculan en base al momento de inercia de la molécula.

$$I_{zz} = 2m_1R^2(1 - \cos\theta)$$

$$I_{xx} = I_{yy} = m_1R^2(1 - \cos\theta) + \frac{m_1m_2}{m}R^2(1 + 2\cos\theta)$$

La masa total de la molécula está simbolizada mediante m .

13. A partir de la teoría de equipartición prevea la capacidad térmica molar probable de las siguientes moléculas a la temperatura ordinaria: I_2 , H_2 , CH_4 , vapor de benceno, vapor de agua y CO_2 .
14. La molécula de NO posee un estado electrónico fundamental y uno excitado, ambos doblemente degenerados, ubicado en $121,1 \text{ cm}^{-1}$. Calcule la contribución electrónica a la capacidad térmica molar de esta molécula a las siguientes temperaturas: 50 K, 298 K y 500 K.
15. La entropía termoquímica del N_2 gas a 298 K es $192,1 \text{ J/Kmol}$. Sabiendo que la constante rotacional es $B = 1,9987 \text{ cm}^{-1}$ y que el número de onda vibracional es 2.358 cm^{-1} , calcule el valor termodinámico estadístico de la entropía a la temperatura indicada.