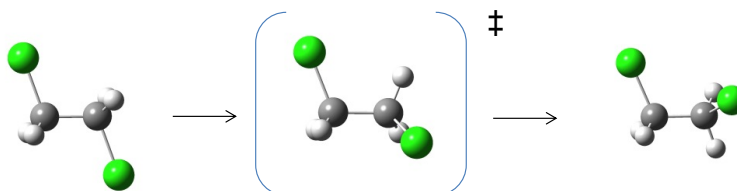


COGNOMS _____ NOMS _____ GRUP C

Totes les qüestions valen el mateix i es puntuen sobre 10.

1.- S'ha estudiat mitjançant mètodes de càlcul mecano-quàntics la transformació de trans-1,2-dicloroetà en gauche-1,2-dicloroetà en fase gas a 298 K:



Els resultats apareixen recollits a la següent taula:

	Reactiu	Estat de Transició	Producte
q_{rot}	$1,0811 \cdot 10^3$	$1,306 \cdot 10^3$	$1,329 \cdot 10^3$
q_{vib}	4,368	$1,672^{(*)}$	3,730
q_{ete}	1	1	1
E. Potencial Molecular (kcal·mol ⁻¹)	0	5,05	1,91
Energia de Punt zero (kcal·mol ⁻¹)	42,47	41,84	42,33

(*)Exclosa la contribució de la coordenada de reacció.

L'estat estàndard empleat és 1 bar. La massa molecular del 1,2-dicloroetà és $M_r = 98.96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1.1.- Calculeu la velocitat quadràtica mitjana de les molècules de reactius. Utilitzant aquest valor calculeu el valor de $\langle v_x^2 \rangle$ i la contribució translacional a l'energia interna molar (3 punts)

1.2.- Calculeu la constant de l'equilibri $\text{trans} \rightleftharpoons \text{gauche}$ a 298 K i la variació d'energia lliure associada. (3,5 punts)

1.3.- Calculeu la constant de velocitat per al procés $\text{trans} \rightarrow \text{gauche}$ i la corresponent energia lliure d'activació en kcal/mol. (3,5 punts)

1.1- Calculeu la velocitat quadràtica mitjana de les molècules de reactius. (3 punts).

La velocitat quadràtica mitjana

es defineix com : *el valor mitjà del quadrat del mòdul de velocitats*, $\langle v^2 \rangle$, aleshores:

Alternativa curta: veure que en el Formulari Tema 3 apareix l'expressió de la $v_{\text{rms}} = (\langle v^2 \rangle)^{1/2} =$

$$\sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

Només hem de utilitzar l'expressió sense l'arrel quadrada:

$$v_{\text{QuadraticaMitjana}}[M_, T_] := \frac{3 R T}{M};$$

On s'ha expressat $R = k N_A$ i $M = m N_A$ multiplicant numerador i denominador pel N_A . Tenim doncs l'expressió que ens dona la velocitat quadràtica mitjana per a qualsevol reactiu a qualsevol temperatura, el que fem:

$$\mathbf{v} \text{Quadratica Mitjana} [98.96 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}, 298 \text{ K}] / . \mathbf{R} \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} / . \frac{\text{J}}{\text{kg}} \rightarrow \text{m}^2 \text{ s}^{-2}$$

$$\frac{75112.9 \text{ m}^2}{\text{s}^2}$$

Alternativa llarga: veure que al Formulari Tema 3 apareix la funció de distribució de velocitats, $G(v)$ i com la velocitat quadràtica mitjana es defineix com el valor mitjà del quadrat del mòdul de velocitats, aleshores:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 G(v) dv = \int_0^\infty v^2 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \text{Exp}\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right] dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^4 \text{Exp}\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right] dv$$

Sempre podem multiplicar i dividir per una mateixa quantitat una fracció i el seu resultat serà idèntic així doncs,

$$\langle v^2 \rangle = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^4 \text{Exp}\left[-\frac{Mv^2}{2RT}\right] dv \text{ introduint el Número d'Avogadre, } N_A.$$

Aquesta és una de les integrals estàndard que és pot reconèixer al Formulari, només cal fer uns senzills canvis:

$$\text{Integral} = \int_0^\infty x^{2n} \text{Exp}[-ax^2] dx = \frac{(2n)! \sqrt{\pi}}{2^{2n+1} n! a^{n+1/2}} \text{ (que és la solució estàndard)}$$

Tot i que hem tingut que fer els senzills canvis: $n=2$; i $a=\frac{M}{2RT}$, aleshores amb el resultat de la integral fem:

$$\langle v^2 \rangle = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} \frac{(2*2)! \sqrt{\pi}}{2^{2*2+1} 2! \left(\frac{M}{2RT}\right)^{(2+\frac{1}{2})}} = \frac{3RT}{M}$$

Solució que es pot comprovar fent ús del càlcul simbòlic del programa *Mathematica*, com segueix:

$$4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} \frac{(2*2)! \sqrt{\pi}}{2^{2*2+1} 2! \left(\frac{M}{2RT}\right)^{(2+\frac{1}{2})}}$$

$$\frac{3RT}{M}$$

Substituint com hem fet anteriorment obtindrem:

`Style[TableForm["<v²> = 75112.9 m²s⁻²"], "Subsubsection", FontColor → Hue[0.65]]`

$$\langle v^2 \rangle = 75112.9 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$$

Càlcul del valor corresponent a $\langle v_x^2 \rangle$

Segons la teoria de Maxwell-Boltzmann s'ha de complir que a una temperatura determinada, com les tres direccions cartesianes són equivalents i tenen la mateixa probabilitat a l'hora que el gas les recorregi amb una certa velocitat:

a) Si el mòdul de la velocitat (la celeritat) és defineix com la suma dels quadrats de les components cartesianes de la velocitat, $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$, el quadrat del mòdul serà igual a la suma dels quadrats de les components.

b) Referint-nos al valor mitjà de la magnitud quadràtica del mòdul de la velocitat, $\langle v^2 \rangle$, també es complirà que:

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle$$

c) I com la mitjana de la suma de les components equival a la suma de les mitjanes de les components (propietat distributiva de la integral de Riemann):

$$\langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle \quad (\text{perquè són equivalents}) \text{ i per tant tindrem de (b)}$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{\langle v^2 \rangle}{3} = \frac{75112.9}{3} = 25037.6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$$

Style[TableForm["<v_x²> = 25037.6 m²s⁻²"], "Subsubsection", FontColor → Hue[0.65]]

$$\langle v_x^2 \rangle = 25037.6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$$

Nota: Una alternativa més llarga haguera estat pareguda a la que hem fet més amunt, tot i que al Formulari també apareix l'expressió corresponent a la funció de distribució de la component x de la velocitat, $g(v_x)$, aleshores:

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 g(v_x) dv_x = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \text{Exp}\left[-\frac{m v_x^2}{2kT} \right] dv_x$$

Que també es transforma en Integral Estàndard amb uns senzills canvis. Cal tenir en compte la paritat o no de la integral tot i que aquesta està definida entre $-\infty$ i $+\infty$ i si fora impar seria nul.la per simetria. Aquesta és funció PAR i segons el Formulari tindrem:

$$\text{Integral} = \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} \text{Exp}[-a x^2] dx = 2 \int_0^{\infty} x^{2n} \text{Exp}[-a x^2] dx = 2 \frac{(2n)! \sqrt{\pi}}{2^{2n+1} n! a^{n+1/2}}$$

Els canvis realitzats han sigut els següents: $n=1$; $a = \frac{M}{2RT}$ (introduint el Número d'Avogadre, N_A)

$$\langle v_x^2 \rangle = \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} 2 \frac{(2*1)! \sqrt{\pi}}{2^{2*1+1} 1! \left(\frac{M}{2RT} \right)^{(1+1/2)}} = \frac{RT}{M}$$

Solució que es pot comprovar fent ús del càlcul simbòlic del programa *Mathematica*, com segueix:

$$\left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} 2 * \left(\frac{(2*1)! \sqrt{\pi}}{2^{2*1+1} 1! \left(\frac{M}{2RT} \right)^{(1+1/2)}} \right)$$

$$\frac{RT}{M}$$

Substituint com hem fet anteriorment obtindrem el valor donat anteriorment de

$$\langle v_x^2 \rangle = 25037.6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$$

Contribució translacional a l'energia interna molar

$$U_{\text{translacional, molar}} = N_A \varepsilon_{\text{translacional}} = N_A \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} N_A m v^2 \right\rangle = \left\langle \frac{M v^2}{2} \right\rangle$$

Substituint els valors que donen al problema i els que hem obtingut tindrem:

$$U_{\text{transMolar}}[M_, v_{\text{QuadMitjana}}] := \frac{M v_{\text{QuadMitjana}}}{2};$$

$$U_{\text{transMolar}} \left[98.96 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}, \frac{75112.89349232013 \text{ m}^2}{\text{s}^2} \right] /. \frac{\text{kg m}^2}{\text{mol s}^2} \rightarrow \text{J mol}^{-1}$$

$$\frac{3716.59 \text{ J}}{\text{mol}}$$

Style [TableForm["U_{translacional, molar} = 3716.59 J mol⁻¹"], "Subsubsection", FontColor → Hue [0.65]]

$$U_{\text{translacional, molar}} = 3716.59 \text{ J mol}^{-1}$$

1.2.- Calculeu la constant de l'equilibri trans ⇌ gauche a 298 K i la variació d'energia lliure associada. (3,5 punts)

La constant d'equilibri K_p apareix al Formulari Tema 2 com:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta U_r(0)}{RT}} \prod_j \left(\frac{q_{j,m}^0}{N_A} \right)^{\nu_j}$$

Part de la informació la tenim a la taula (funcions de partició etc...).

Càlcul de la variació d'energia, corresponent a la part exponencial:

Cal tenir en compte que partim d'un reactiu (*trans*) i arribem a un producte (*gauche*). Per a calcular la posició energètica absoluta de cadascun reactiu i producte hem de fer $\sum_j \text{Energia}_{\text{productes}}$

$\sum_j \text{Energia}_{\text{reactius}}$ o siga:

$\Delta U_r(0) = (\text{Energia potencial} + \text{Energia de puntzero})_{\text{productes}} - (\text{Energia potencial} + \text{Energia de puntzero})_{\text{reactius}}$

$$\Delta U_r(0) = (1.91 + 42.33)_{\text{gauche}} - (0 + 42.47)_{\text{trans}} = 44.24 - 42.47 = 1.77 \text{ kcal mol}^{-1} = 7405.68 \text{ J mol}^{-1}$$

Respecte del productori de les funcions de partició tindrem que per al cas **trans ⇌ gauche**

$$\prod_j \left(\frac{q_{j,m}^0}{N_A} \right)^{\nu_j} = \frac{q_{t,m}^0(g) \cdot q_{\text{rot}}(g) \cdot q_{\text{vib}}(g) \cdot q_{\text{ele}}(g)}{q_{t,m}^0(t) \cdot q_{\text{rot}}(t) \cdot q_{\text{vib}}(t) \cdot q_{\text{ele}}(t)} \quad \text{On (g) vol dir (gauche) i (t) vol dir (trans).}$$

En el cas que ens ocupa tot i que $q_{\text{ele}}(g) = q_{\text{ele}}(t) = 1$; i també com $q_{t,m}^0(g) = q_{t,m}^0(t)$ doncs la molècula *gauche* i *trans* no canvia de massa ni volum no cal calcular la funció de partició translacional molar estandard del reactiu i del producte:

$$K_p = \frac{q_{\text{rot}}(g) \cdot q_{\text{vib}}(g)}{q_{\text{rot}}(t) \cdot q_{\text{vib}}(t)} \text{Exp}\left[-\frac{\Delta U_r}{RT}\right] = \frac{1.329 \times 10^5 \cdot 3.730}{1.0811 \times 10^5 \cdot 4.368} \text{Exp}\left[-\frac{7405.7 \text{ J mol}^{-1}}{8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right] = (1.04975) \cdot (0.050) = 0.05285$$

Style [TableForm["K_p = 0.05285"], "Subsubsection", FontColor → Hue [0.65]]

$$K_p = 0.05285$$

1.3.- Calculeu la constant de velocitat per al procés trans → gauche i la corresponent energia lliure d'activació en kcal/mol. (3,5 punts)

a) Per a calcular la constant de velocitat de la cinètica de pas *trans* → *gauche* observem que en el Formulari Tema 3 apareix ela següent expressió:

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{q^{\ddagger}}{q_B / N_A V} \frac{q_C / N_A V}{q_A / N_A V} e^{-\frac{\Delta \varepsilon_0^{\ddagger}}{kT}}$$

On es relacionen paràmetres de l'estat de transició (\ddagger) i dels reactius (*trans*). Aleshores aplicant al nostre cas se té:

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{q^{\ddagger}}{q(t)} e^{-\frac{\Delta U_0^{\ddagger}}{RT}}$$

Càlcul de la relació energètica entre l'estat de transició i els reactius:

$$\Delta U_0^\ddagger = (\text{Energia potencial} + \text{Energia de punt zero})^\ddagger - (\text{Energia potencial} + \text{Energia de punt zero})_{\text{trans}}$$

$$\Delta U_0^\ddagger = (5.05 + 41.84)^\ddagger - (0 + 42.47)_{\text{trans}} = 4.42 \text{ kcal mol}^{-1} = 18493.3 \text{ J mol}^{-1}$$

Càlcul de la relació de funcions de partició:

$$\frac{\bar{q}^\ddagger}{q(t)} = \frac{q_{\text{trans}}^\ddagger q_{\text{rot}}^\ddagger \bar{q}_{\text{vib}}^\ddagger q_{\text{ele}}^\ddagger}{q_{\text{trans}}(t) \cdot q_{\text{rot}}(t) \cdot q_{\text{vib}}(t) \cdot q_{\text{ele}}(t)} \quad \text{On (t) vol dir de (trans) i el símbol } \ddagger \text{ es refereix a l'estat de transició.}$$

Al nostre cas com la massa roman igual tant per a l'estat de transició com per al reactiu i la funció de partició electrònica val el mateix per ambdós espècies,

$$\frac{\bar{q}^\ddagger}{q(t)} = \frac{q_{\text{rot}}^\ddagger \bar{q}_{\text{vib}}^\ddagger}{q_{\text{rot}}(t) \cdot q_{\text{vib}}(t)} \quad \text{on hem tildat la } \bar{q}_{\text{vib}}^\ddagger \text{ amb una barra per indicar que s'exclou la coordenada de reacció (*).$$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{q_{\text{rot}}^\ddagger \bar{q}_{\text{vib}}^\ddagger}{q_{\text{rot}}(t) \cdot q_{\text{vib}}(t)} \text{Exp}\left[-\frac{\Delta U_0^\ddagger}{RT}\right] = \left(\frac{1.38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} 298 \text{ K}}{6.626068 \times 10^{-34} \text{ J s}}\right) \left(\frac{1.306 \times 10^5 1.672}{1.0811 \times 10^5 4.368}\right) \text{Exp}\left[-\frac{18493.3 \text{ J mol}^{-1}}{8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} 298 \text{ K}}\right] =$$

$$k_r = \left(\frac{6.20932 \times 10^{12}}{\text{s}}\right) (0.462414) \text{Exp}[-7.46383] = \left(\frac{6.20932 \times 10^{12}}{\text{s}}\right) (0.462414) (0.000573458) =$$

$$\frac{1.64656 \times 10^9}{\text{s}}$$

`Style[TableForm["kr = 1.646 109s-1"], "Subsubsection", FontColor → Hue[0.65]]`

$$k_r = 1.646 \text{ 10}^9 \text{ s}^{-1}$$

Solució que es pot comprovar fent ús del càlcul simbòlic del programa *Mathematica*, com segueix:

$$\left(\frac{1.38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} 298 \text{ K}}{6.626068 \times 10^{-34} \text{ J s}}\right)$$

$$\frac{6.20932 \times 10^{12}}{\text{s}}$$

$$\left(\frac{1.306 \times 10^5 1.672}{1.0811 \times 10^5 4.368}\right)$$

$$0.462414$$

$$\frac{18493.3 \text{ J mol}^{-1}}{8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} 298 \text{ K}}$$

$$-7.46383$$

`Exp[%]`

$$0.000573458$$

b) Per a calcular l'energia lliure d'activació podem usar l'expressió del Formulari [Tema 3](#)

$$k_r = \frac{kT}{h} \left(\frac{RT}{p^\theta}\right)^{n-1} e^{-\frac{\Delta G_p^{\ddagger}}{RT}}$$

En la que al ser una reacció unimolecular $n=1$ i $n-1=0$ per tant tindrem:

$$k_r = \frac{kT}{h} \text{Exp}\left[-\frac{\Delta G_p^{\ddagger}}{RT}\right] \quad \text{aplicant l'operador Ln a ambdós membres tindrem:}$$

$\ln\left(\frac{h k_f}{k T}\right) = -\frac{\Delta G_p^{0\dagger}}{R T}$; aleshores podem despejar el valor de l'energia lliure d'activació:

$$\Delta G_p^{0\dagger} = -R T \ln\left(\frac{h k_f}{k T}\right) = -8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} 298 \text{ K} \text{ Log}\left[\frac{6.626068 \times 10^{-34} \text{ J s} \cdot \frac{1.64656 \times 10^9}{\text{s}}}{1.38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} 298 \text{ K}}\right] =$$

$$\Delta G_p^{0\dagger} = -8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} 298 \text{ K} \text{ Log}[0.000265175] = \frac{20404.4 \text{ J}}{\text{mol}} = 4.877 \text{ kcal mol}^{-1}$$

`Style[TableForm[" $\Delta G_p^{0\dagger} = 4.877 \text{ kcal mol}^{-1}$ "],`
`"Subsubsection", FontColor -> Hue[0.65]]`

$$\Delta G_p^{0\dagger} = 4.877 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Solució que es pot comprovar fent ús del càlcul simbòlic del programa *Mathematica*, com segueix:

$$6.626068 \times 10^{-34} \text{ J s} \cdot \frac{1.6465561353411305 \cdot 10^9}{\text{s}}$$

$$1.38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} 298 \text{ K}$$

$$0.000265175$$

$$-8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} 298 \text{ K} \text{ Log}[0.0002651749946245904]$$

$$20404.4 \text{ J}$$

$$\text{mol}$$

2.1.- Es va estudiar experimentalment la reacció d'hidrogenació d'etilè sobre un catalitzador metàl·lic:



Per a dita reacció es va determinar que les entalpies d'adsorció d'etilè i età valen, respectivament -12 i -8 kcal·mol⁻¹, i que l'energia d'activació de l'etapa de reacció val 22 kcal·mol⁻¹.

2.1.1.- Determinar l'expressió de la velocitat inicial sabent que l'hidrogen reacciona sense dissociació ni adsorció i que l'etapa de reacció és lenta, elemental i reversible. Determinar l'energia d'activació del procés catalític en el límit de temperatures altes.

2.1.2.- Determinar la expressió de la velocitat inicial si l'adsorció d'etilè es l'etapa lenta.

2.2.- S'estudia sobre un elèctrode d'1 cm² el procés $\text{Fe}^{3+} + 1 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ amb

$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2} \text{ M}$. Se varen determinar les rectes catòdica i anòdica de Tafel a 25 ° C obtenint-se (en unitats del S. I.):

$$\ln|j| = -8.948 - 22.187 \cdot \eta$$

$$\ln|j| = -8.948 + 16.737 \cdot \eta$$

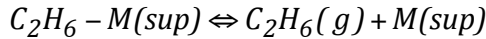
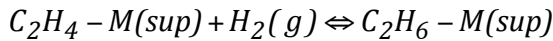
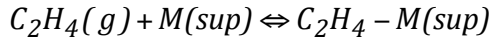
2.2.1.- Determinar la intensitat de corrent quan el sobrepotencial és 20 mV.

2.2.2.- Determinar les constants de velocitat anòdica i catòdica per a dit sobrepotencial.

Dades:

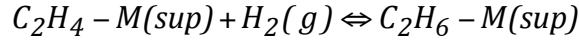
$$k_a = k^0 \cdot e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} \quad k_c = k^0 \cdot e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}}$$

Les etapes d'adsorció-desorció i reacció en que es suposa s'assoleix la reacció global que ens donen es poden resumir en les següents:



On s'ha suposat que M(sup) significa un lloc d'anclatge de la molècula al adsorbir-se.

2.1.1.- Determinar l'expressió de la velocitat inicial en les condicions del problema:



Aquesta etapa ens diuen que és lenta i reversible però vegem que tant el etilè com l'età competeixen pels mateixos centres M(sup), aleshores si apliquem per a l'adsorció la isoterma de Langmuir per ambdós gasos tindrem:

$$\theta_{C_2H_4} = \frac{K_{C_2H_4} P_{C_2H_4}}{1 + K_{C_2H_4} P_{C_2H_4} + K_{C_2H_6} P_{C_2H_6}} \quad \text{per a la fracció de centres ocupats per l'etilè.}$$

$$\theta_{C_2H_6} = \frac{K_{C_2H_6} P_{C_2H_6}}{1 + K_{C_2H_4} P_{C_2H_4} + K_{C_2H_6} P_{C_2H_6}} \quad \text{per a la fracció de centres ocupats per l'età.}$$

Si l'etapa (2) és la lenta i reversible, aleshores vol dir que la velocitat de la reacció es portarà a cap segons:

$$v = k_2 P_{H_2} \theta_{C_2H_4} - k_{-2} \theta_{C_2H_6} \quad \text{amb les fraccions de centres donats abans com s'ha indicat.}$$

Ara be, com ens demanen la velocitat inicial v_0 açò vol dir a $t \approx 0$ on es clar que es fa palès que $P_{C_2H_6} \rightarrow 0$ i per tant també s'acompleix que $\theta_{C_2H_6} \rightarrow 0$. Així tindrem que:

$$v_0 \approx k_2 P_{H_2} \theta_{C_2H_4} - k_{-2} \theta_{C_2H_6} \approx k_2 P_{H_2} \theta_{C_2H_4} = k_2 P_{H_2} \frac{K_{C_2H_4} P_{C_2H_4}}{1 + K_{C_2H_4} P_{C_2H_4}} = k_{cat} \frac{P_{H_2} P_{C_2H_4}}{1 + K_{C_2H_4} P_{C_2H_4}}$$

On hem simbolitzat com $k_{cat} = k_2 K_{C_2H_4}$.

Si ens demanen l'energia d'activació a altes temperatures per aquesta situació inicial és clar que: a $T \uparrow \Rightarrow K_{C_2H_4} \downarrow \downarrow$ per tant $K_{C_2H_4} P_{C_2H_4}$ pot ser menyspreable front a 1, es dir $K_{C_2H_4} P_{C_2H_4} \ll 1$, aleshores:

$$E_{a,cat} = E_{a,2} + \Delta H_{ads, C_2H_4} = 22 - 12 = 10 \text{ kcal mol}^{-1}$$

2.1.2.- Determinar la expressió de la velocitat inicial si l'adsorció d'etilè es l'etapa lenta.

Si l'etapa lenta és la de l'adsorció de l'etilè (primera etapa), aleshores podem expressar la velocitat com:

$$v = k_1 P_{C_2H_4} (1 - \theta_{C_2H_4} - \theta_{C_2H_6}) - k_{-1} \theta_{C_2H_4}$$

Doncs l'etilè és un gas que s'adsorbeix amb competició.

Com inicialment la $P_{C_2H_6} \rightarrow 0$ el que implica també que $\theta_{C_2H_6} \rightarrow 0$ i $\theta_{C_2H_4} \rightarrow 0$, aleshores:

$$v_0 \approx k_1 P_{C_2H_4} \quad \text{amb la qual cosa tindríem que } k_{cat} = k_1$$

2.2.1.- Determinar la intensitat de corrent quan el sobrepotencial és 20 mV.

Les equacions de Tafel:

$$\text{Log}[\text{Abs}[j]] = \text{Log}[j_0] - \frac{\alpha n F}{R T} \eta; \quad \text{Log}[\text{Abs}[j]] = \text{Log}[j_0] + \frac{(1 - \alpha) n F}{R T} \eta;$$

al comparar-les amb la informació que ens donen observem que:

Solve[Log[j0] == -8.948, j0]

{ {j0 → 0.000129997} }

Tot i que j_0 és una densitat de corrent que passa a través d'un cm^2 , aleshores

Solve $\left[\frac{i_0}{1. \times 10^{-4} \text{ m}^2} == 0.00013 \text{ Ampers m}^{-2}, i_0 \right]$

{ {i0 → 1.3×10^{-8} Ampers} }

De les pendents anòdica i catòdica observem que el valor del paràmetre α , val:

Solve $\left[\frac{\alpha}{1 - \alpha} == \frac{22.187}{16.737}, \alpha \right]$

{ {α → 0.570008} }

Per a calcular quin és la intensitat de corrent quan el sobrepotencial siga $20 \cdot 10^{-3}$ V utilitzem l'equació de Butler-Volmer Formulari Tema 6, aleshores:

$$i = i_0 \cdot \left(e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right)$$

On tenim tot el que necessitem tot i que ho hem calculat:

Solve $\left[i == i_0 \left(\text{Exp} \left[\frac{(1-\alpha) n F}{R T} \eta \right] - \text{Exp} \left[-\frac{\alpha n F}{R T} \eta \right] \right), i \right] /.$

{ $\left\{ \frac{(1-\alpha) n F}{R T} \rightarrow 16.737, \frac{\alpha n F}{R T} \rightarrow 22.187 \right\} /.$ { $\eta \rightarrow 20. \times 10^{-3}, i_0 \rightarrow 1.3 \times 10^{-8}$ Ampers } }

{ {i → 9.82728×10^{-9} Ampers} }

Style[TableForm["i = 9.828 10⁻⁹Ampers"], "Subsubsection", FontColor → Hue[0.65]]

i = 9.828 10⁻⁹Ampers

2.2.2.- Determinar les constants de velocitat anòdica i catòdica per a dit sobrepotencial.

Per a la velocitat anòdica tenim l'expressió:

$$k_a = A' \cdot e^{-\left(\frac{\Delta G_a^\ddagger}{RT}\right)} = A' \cdot e^{-\left(\frac{\Delta G_a^{0\ddagger}}{RT}\right)} \cdot e^{\frac{(1-\alpha)nF(E-E^{0'})}{RT}} = k^0 \cdot e^{\frac{(1-\alpha)nF(E-E^{0'})}{RT}}$$

Per a la velocitat catòdica tenim l'expressió:

$$k_c = A' \cdot e^{-\left(\frac{\Delta G_c^\ddagger}{RT}\right)} = A' \cdot e^{-\left(\frac{\Delta G_c^{0\ddagger}}{RT}\right)} \cdot e^{\frac{\alpha nF(E-E^{0'})}{RT}} = k^0 \cdot e^{-\frac{\alpha nF(E-E^{0'})}{RT}}$$

Per a calcular els valors de k_a i k_c necessitem conèixer previament el valor de k^0 , aleshores:

Com les concentracions de $[O] = [R]$ d'acord amb l'equació de Nernst, en l'equilibri: $E_{\text{eq}} = E^{0'}$ el que tenim

$$i_0 = nFAk^0 \cdot e^{\frac{(1-\alpha)nF(E_{eq} - E^{0'})}{RT}} [R]$$

$$i_0 = nFAk^0 \cdot e^{-\frac{\alpha nF(E_{eq} - E^{0'})}{RT}} [O]$$

Les exponencials de $(E_{eq} - E^0)=0$ tendeixen a la unitat per tant tindrem:

$$i_0 = nFAk^0 \cdot [R]$$

$$i_0 = nFAk^0 \cdot [O]$$

Si $[R]=[O] = 10^{-2}$ M (que en el S. I. hem de prendre mols/ m^3 per tant per a $[R]=[O] = 10^{-2} 10^3$ mol m^{-3} i un àrea de 10^{-4} m^2 al ser i_0 $1.3 \cdot 10^{-8}$ Ampers s'obté si $n=1$ electrò i $F=96485$ C mol $^{-1}$:

Solve[**i0 == n F S k0 concR, k0**] /. {**F** → **96 485. C mol⁻¹**, **concR** → **10 mol m⁻³**,
S → **10⁻⁴ m²**, **i0** → **1.3 × 10⁻⁸ Ampers**, **n** → **1**} /. **Ampers** → **C s⁻¹**

$$\left\{ \left\{ k_0 \rightarrow \frac{1.34736 \times 10^{-10} \text{ m}}{\text{s}} \right\} \right\}$$

Conegut el valor de k^0 cadascuna de les constants anòdica i catòdica valdràn:

Solve[**ka == k0 Exp**[$\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta$], **ka**] /. .

$$\left\{ \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \rightarrow 16.737, k_0 \rightarrow 1.34736 \times 10^{-10} \text{ m s}^{-1} \right\} /. \eta \rightarrow 20. \times 10^{-3}$$

$$\left\{ \left\{ k_a \rightarrow \frac{1.88304 \times 10^{-10} \text{ m}}{\text{s}} \right\} \right\}$$

Solve[**kc == k0 Exp**[$-\frac{\alpha nF}{RT} \eta$], **kc**] /. .

$$\left\{ \frac{\alpha nF}{RT} \rightarrow 22.187, k_0 \rightarrow 1.34736 \times 10^{-10} \text{ m s}^{-1} \right\} /. \eta \rightarrow 20. \times 10^{-3}$$

$$\left\{ \left\{ k_c \rightarrow \frac{8.6451 \times 10^{-11} \text{ m}}{\text{s}} \right\} \right\}$$

Style[**TableForm**["**k_a**= 1.8830 10⁻¹⁰ m s⁻¹", "**k_c**= 8.6451 10⁻¹¹ m s⁻¹"],
"Subsubsection", **FontColor** → Hue[0.65]]

$$k_a = 1.8830 \cdot 10^{-10} \text{ m s}^{-1}$$

$$k_c = 8.6451 \cdot 10^{-11} \text{ m s}^{-1}$$

3.1.- La viscositat d'un gas CFC es va determinar comparant la velocitat de flux al llarg d'un tub estret amb la del argó, utilitzant la fórmula de Poiseuille. Per a una mateixa diferència de pressions un volum de CFC va tardar 75.0 s en passar pel tub, mentre que el mateix volum d'argó va tardar 16.0 s. La viscositat de l'argó és 208 μP a la temperatura de treball (25°C). Calculeu la viscositat del gas CFC.

3.2.- La difusió d'una capa infinitesimal de solut col·locada al fons d'un got cilíndric, està determinada per l'equació:

$$C(z,t) = \frac{n_0}{A\sqrt{\pi Dt}} \text{Exp}\left[-\frac{z^2}{4Dt}\right]$$

on A es l'àrea de la secció transversal del got, n_0 el número de mols de solut, z la distància al fons del got, D el coeficient de difusió, t el temps transcorregut i C la concentració. Obtingueu l'expressió corresponent a la posició mitjana ocupada per les molècules en funció del temps t.

3.3.- Si s'aplica una diferència de potencial de 10 mV entre els extrems d'un fil de ferro de 0.1024 cm de diàmetre i 58.4 cm de longitud, flueix un corrent elèctric de 145 mA. Calculeu la conductivitat elèctrica d'aquest fil de ferro.

3.4.- Certa mostra sòlida adsorbeix 0.63 mg de CO quan la pressió del gas és 36.0 kPa i la temperatura 300 K. Quan la pressió és 4.0 kPa i la temperatura 300 K, la massa de gas adsorbida és 0.21 mg. Sabent que la isoterma de Langmuir descriu l'adsorció, trobeu la fracció de recobriment superficial a les dues pressions.

3.1.- Calculeu la viscositat del gas CFC a 25°C.

Si la geometria del problema és la mateixa per als dos gasos i els gradients de pressions també:

$$\text{cabal}[\eta_{-}] := \frac{\pi r^4}{8 \eta} \left(-\frac{dP}{dz} \right);$$

$$\text{cabal}[t_{-}] := \frac{V}{t}$$

$$\text{cabal}[\eta_{\text{CFC}}] / \text{cabal}[\eta_{\text{Ar}}]$$

$$\frac{\eta_{\text{Ar}}}{\eta_{\text{CFC}}}$$

$$\text{cabal}[t_{\text{CFC}}] / \text{cabal}[t_{\text{Ar}}]$$

$$\frac{t_{\text{Ar}}}{t_{\text{CFC}}}$$

$$\text{Flatten}\left[\text{NSolve}\left[\frac{\eta_{\text{Ar}}}{\eta_{\text{CFC}}} == \frac{t_{\text{Ar}}}{t_{\text{CFC}}}, \eta_{\text{CFC}}\right]\right] /.$$

$$\left\{ \eta_{\text{Ar}} \rightarrow 208.0 \times 10^{-7} \text{ N s m}^{-2}, t_{\text{Ar}} \rightarrow 16.0 \text{ s}, t_{\text{CFC}} \rightarrow 75.0 \text{ s} \right\} /. \frac{\text{N s}}{\text{m}^2} \rightarrow \text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\left\{ \eta_{\text{CFC}} \rightarrow \frac{0.0000975 \text{ kg}}{\text{m s}} \right\}$$

$$\eta_{\text{CFC}} = \eta_{\text{CFC}} /. \%$$

$$\frac{0.0000975 \text{ kg}}{\text{m s}}$$

$$\text{Style}\left[\text{TableForm}\left["\eta_{\text{CFC}} = \frac{0.0000975 \text{ kg}}{\text{m s}}\right], \text{"Subsubsection"}, \text{FontColor} \rightarrow \text{Hue}[0.65]\right]$$

$$\eta_{\text{CFC}} = \frac{0.0000975 \text{ kg}}{\text{m s}}$$

3.2.- Obtingueu l'expressió corresponent a la posició mitjana ocupada per les molècules en funció del temps t.

La posició $\langle z \rangle$ mitjana es calcula mitjançant la següent expressió: $\langle z \rangle = \int_0^\infty z f(z) dz$ la qual cosa implica conèixer la funció de distribució $f(z)$. Per definició:

$$f(z) dz = \frac{dn}{n_0} = \frac{1}{n_0} C dV = \frac{1}{n_0} C A dz$$

per tant la funció $f(z)$ si coneguem la $C(z,t)$ vindrà donada substituint adientment, per:

$$\text{funcioDistribucioz}[z_]:= \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \text{Exp}\left[-\frac{z^2}{4 D t}\right]$$

$$\text{meanz} := \int_0^\infty z \text{funcioDistribucioz}[z] dz$$

meanz

$$\text{ConditionalExpression}\left[\frac{2 D t}{\sqrt{\pi} \sqrt{D t}}, \text{Re}\left[\frac{1}{D t}\right] > 0\right]$$

$$\text{meanz} = 2 \sqrt{\frac{D t}{\pi}}$$

$$\frac{2 \sqrt{D t}}{\sqrt{\pi}}$$

Variant que faran els alumnes

$$\langle z \rangle = \int_0^\infty z f(z) dz = \int_0^\infty z \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \text{Exp}\left[-\frac{z^2}{4 D t}\right] dz = \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \int_0^\infty z \text{Exp}\left[-\frac{z^2}{4 D t}\right] dz = \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \int_0^\infty z e^{-az^2} dz$$

on hem fet la substitució de $a = \frac{1}{4 D t}$ convertint-la en una **integral estàndard** aquesta integral al

Formulari val $\frac{1}{2a}$

$$\langle z \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \frac{1}{2a} = \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \frac{1}{2 \frac{1}{4 D t}} = \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \frac{4 D t}{2} = \frac{2 \sqrt{D t}}{\sqrt{\pi}}$$

3.3.- Calculeu la conductivitat elèctrica d'aquest fil de ferro.

La conductivitat elèctrica, σ és la inversa de la resistivitat específica (i també li s'anomena com conductivitat específica),

aleshores caldrà calcular el valor de $\rho = R \frac{S}{l}$ i obtenir $\sigma = 1/\rho$, on R és la resistència (lleis d'Ohm $V =$

RI), S és la secció del fil

i l , la longitud del fil de ferro.

$$\text{Solve}\left[\left\{\text{Resistencia Intensitat} == \text{Voltatge}, \rho == \text{Resistencia} \frac{\pi r^2}{\text{longitud}}, \sigma == 1 / \rho\right\},\right.$$

$$\left.\left\{\text{Resistencia}, \rho, \sigma\right\} / . \left\{\text{Voltatge} \rightarrow 10. \times 10^{-3} \text{ Volts},\right.\right.$$

$$\left.\text{Intensitat} \rightarrow 145. \times 10^{-3} \text{ Ampers}, r \rightarrow \frac{0.1024}{2} 10^{-2} \text{ Metres},\right.$$

$$\left.\left.\text{longitud} \rightarrow 58.4 \times 10^{-2} \text{ Metres}\right\} / . \left\{\frac{\text{Volts}}{\text{Ampers}} \rightarrow \Omega, \frac{\text{Ampers}}{\text{Volts}} \rightarrow \Omega^{-1}\right\}$$

$$\left\{\left\{\text{Resistencia} \rightarrow 0.0689655 \Omega, \rho \rightarrow 9.72543 \times 10^{-8} \text{ Metres } \Omega, \sigma \rightarrow \frac{1.02823 \times 10^7}{\text{Metres } \Omega}\right\}\right\}$$

StyleForm[" $\sigma = 1.028 \cdot 10^7 \text{Metres}^{-1} \Omega^{-1}$ ", "Subsubsection", FontColor → Hue[0.65]]

$$\sigma = 1.028 \cdot 10^7 \text{Metres}^{-1} \Omega^{-1}$$

3.4.- Trobeu la fracció de recobriment superficial a les dues pressions.

Isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{K p}{1 + K p} \quad \theta = \frac{m}{m_{\infty}}; \quad K p = K m_{\infty}$$

(i) Alternativa feta amb un Calculdor simbòlic com el *Mathematica*:

$$\text{Solve}\left[\left\{m_1 == \frac{K p_1}{1 + K p_1}, m_2 == \frac{K p_2}{1 + K p_2}\right\}, \{K p, K\}\right] /.$$

$$\{m_1 \rightarrow 0.63, m_2 \rightarrow 0.21, p_1 \rightarrow 36., p_2 \rightarrow 4.\}$$

$$\{\{K p \rightarrow 0.07, K \rightarrow 0.0833333\}\}$$

$$\text{Solve}[0.07 == 0.0833333 m_{\infty}, m_{\infty}]$$

$$\{m_{\infty} \rightarrow 0.84\}$$

$$\theta_1 = \frac{m_1}{m_{\infty}} = \frac{0.63}{0.84} = 0.75$$

$$\theta_2 = \frac{m_2}{m_{\infty}} = \frac{0.21}{0.84} = 0.25$$

(ii) Alternativa que faran els alumnes:

A partir de l'expressió de la isoterma de Langmuir $\theta = \text{Func}(K, p)$ obtindran una isoterma de expressió $p = \text{Func}(K, \theta)$:

$$\theta = \frac{K p}{1 + K p} \quad \Rightarrow \quad \theta(1 + K p) = K p \quad \Rightarrow \quad \theta + \theta K p = K p \quad \Rightarrow \quad \theta = K p (1 - \theta) \quad \Rightarrow \quad K p = \frac{\theta}{1 - \theta}$$

Tenim dos casos per a p_1 i p_2 amb dues adsorcions m_1 i m_2 respectivament, aleshores:

$$K p_1 = \frac{\theta_1}{1 - \theta_1} = \frac{\frac{m_1}{m_{\infty}}}{1 - \frac{m_1}{m_{\infty}}}; \quad \text{i per al cas 2 el mateix:} \quad K p_2 = \frac{\theta_2}{1 - \theta_2} = \frac{\frac{m_2}{m_{\infty}}}{1 - \frac{m_2}{m_{\infty}}}$$

Dividint ordenadament ens queda:

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{m_1}{m_2}\right) \left(\frac{1 - \frac{m_2}{m_{\infty}}}{1 - \frac{m_1}{m_{\infty}}}\right)$$

Equació amb una incògnita, m_{∞} que pot resoldre's

$$\text{Solve}\left[\frac{p_1}{p_2} == \left(\frac{m_1}{m_2}\right) \left(\frac{1 - \frac{m_2}{m_{\infty}}}{1 - \frac{m_1}{m_{\infty}}}\right), m_{\infty}\right] /. \{m_1 \rightarrow 0.63, m_2 \rightarrow 0.21, p_1 \rightarrow 36., p_2 \rightarrow 4.\}$$

$$\{m_{\infty} \rightarrow 0.84\}$$

Obtenint-ne els mateixos valors d'abans:

StyleForm[TableForm[{" $\theta_1 = 0.75$ ", " $\theta_2 = 0.25$ "}, "Subsubsection", FontColor → Hue[0.65]]

$$\theta_1 = 0.75$$

$$\theta_2 = 0.25$$

4.- Tria la resposta correcta marcant-la clarament sobre el full d'examen. Cada resposta correcta són 2 punts i cada resposta incorrecta -0.5 punts.

4.1.- Quines són les unitats en el SI del moment dipolar magnètic nuclear, μ_I ?

- a. J T⁻¹
- b. T
- c. adimensional
- d. J s

4.2.- Què s'obté amb la següent expressió?

$$-\gamma m_I \hbar B$$

- a. La component z de l'energia d'interacció del nucli amb el camp B.
- b. L'energia d'un nucli immers en un camp extern B.
- c. La component z de moment dipolar magnètic nuclear.
- d. La freqüència de Larmor.

4.3.- El mòdul del camp local Bloc experimentat per un determinat nucli.

- a. És independent del mòdul del camp aplicat.
- b. És proporcional al mòdul del camp aplicat.
- c. És sempre menor que el mòdul del camp aplicat.
- d. És independent de l'entorn molecular.

4.4.- Ordeneu les següents dissolucions aquoses de menor a major valor de la concentració superficial d'excés: (1) àcid oleic 0.1 M; (2) agua; (3) àcid acètic 0.1 M; (4) KCl 1.1 M.

- a. (1)<(2)<(3)<(4)
- b. (4)<(2)<(3)<(1)
- c. (1)<(3)<(2)<(4)
- d. (4)<(2)<(1)<(3)

4.5.- Se tenen dues gotes d'aigua esfèriques de la mateixa grandària, la primera a 45 °C i la segona a 15 °C. Si la pressió exterior és la mateixa, en quina de les dues és major la pressió interior?

- a. En la que està a 15°C
- b. En la que està a 45°C
- c. En les dos igual
- d. Dependrà del radio.

5.1.- Determineu a 20 °C la pressió de vapor d'aigua en un sòlid porós els pors del qual tenen un diàmetre de 8 nm essent la pressió de vapor de l'aigua pura 27,5 mm Hg, la seua densitat 0,997 Kg/L i la seua tensió superficial 73 dinas/cm.

5.2.- Se sap que per a una determinada substància a 250 C, l'àrea ocupada per molècula en la interfase és 41.7 Å². Calculeu la pendent de la isoterma de Gibbs per a una concentració de solut igual a 10⁻² M.

5.3.- Els valors de les tensions superficials i densitats de l'àcid acètic, etanol i aigua a 20 °C són aproximadament: 28, 24 i 72 dinas/cm, i 1.05, 0.8 i 1.0 g.cm⁻³, respectivament determinar per a un mateix capil·lar a igual angle de contacte la relació d'altures assolides referides a l'altura assolida per l'etanol.

5.4.- Si la capacitat superficial d'un elèctrode és 0.3 F/m², el màxim electrocapil·lar s'assoleix quan el potencial aplicat val 0.4 V i la tensió superficial 0.50 N·m⁻¹; calculeu la densitat de càrrega

superficial quan el potencial aplicat val 0.5 V.

5.1.- Pressió de vapor de l'aigua en un sòlid porós

Per a calcular la pressió de vapor d'un líquid en un poro aplicarem la llei de Kelvin que tenim al Formulari Tema 5

$$\ln\left(\frac{p}{p^*}\right) = \frac{V_m^L}{RT} \left((p - p^*) + \frac{2\gamma}{r} \right)$$

Si apliquem un calculador simbòlic com el programa *Mathematica* podrem obtenir la solució directament:

$$\text{Solve}\left[\text{Log}\left[\frac{p}{P_{\text{vap}}}\right] == \frac{v_{\text{MolarL}}}{RT} \left((p - P_{\text{vap}}) + \frac{2\gamma}{r} \right), p\right] /.$$

$$\left\{ P_{\text{vap}} \rightarrow 3666.37, v_{\text{MolarL}} \rightarrow \frac{18.0 \times 10^{-3}}{997.}, R \rightarrow 8.31451, T \rightarrow 293, \gamma \rightarrow 0.073, r \rightarrow 4 \times 10^{-9} \right\}$$

$$\{ \{ p \rightarrow 4805.25 \} \}$$

En qualsevol cas cal que comparem el resultat obtingut si prenem $\Delta p = p - P_{\text{vap}}$ com a menyspreable front al valor de:

$$\frac{2\gamma}{r} /. \{ \gamma \rightarrow 0.073 \text{ N m}^{-1}, r \rightarrow 4 \times 10^{-9} \text{ m} \}$$

$$\frac{3.65 \times 10^7 \text{ N}}{\text{m}^2}$$

Que és significativament molt més elevat que la quantitat, $\Delta p = 4805.25 - 3666.37 = 1138.88 \text{ Pa}$ ($\text{Pa} = \text{N m}^{-2}$).

Així calcularem la pressió de vapor fent ús de l'equació de Kelvin:

$$\text{Solve}\left[\frac{p}{P_{\text{vap}}} == \text{Exp}\left[\frac{v_{\text{MolarL}}}{RT} \left(\frac{2\gamma}{r} \right)\right], p\right] /.$$

$$\left\{ P_{\text{vap}} \rightarrow 3666.37 \text{ Pa}, v_{\text{MolarL}} \rightarrow \frac{18.0 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{997. \text{ kg m}^{-3}}, \right.$$

$$\left. R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 293 \text{ K}, \gamma \rightarrow 0.073 \text{ N m}^{-1}, r \rightarrow 4 \times 10^{-9} \text{ m} \right\} /. \text{J} \rightarrow \text{N m}$$

$$\{ \{ p \rightarrow 4805.21 \text{ Pa} \} \}$$

`StyleForm["Pvapor, H2O = 4805.21 Pa ≡ 36.042 mmHg ≡ 36.042 Torr",
"Subsubsection", FontColor → Hue[0.65]]`

$$P_{\text{vapor, H}_2\text{O}} = 4805.21 \text{ Pa} \equiv 36.042 \text{ mmHg} \equiv 36.042 \text{ Torr}$$

5.2.- Calculeu la pendent de la isoterma de Gibbs per a una concentració de solut igual a 10^{-2} M .

Ens demanen la pendent de la Isoterma de Gibbs per a un sistema de dos components, aleshores del Formulari Tema 5:

$$\Gamma_2(1) = - \frac{C_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_2} \right)_T \quad \text{on } \Gamma_2(1) \text{ representa la concentració superficial d'excés del solut (2), } C_2 \text{ és la}$$

concentració del solut i $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_2} \right)_T$ la pendent de la Isoterma de Gibbs que representa l'evolució de la tensió superficial amb la concentració de solut, i que és el que ens demanen calcular.

Per a calcular la pendent necessitem conèixer el valor de $\Gamma_2(1)$ que l'obtindrem a partir de que

l'enunciat ens diu quantes molècules de solut hi han distribuïdes a la interfase per unitat d'àrea:

$$\Gamma_{\text{solut}} = \frac{1}{N_A \text{ area}} / . \{N_A \rightarrow 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \text{ area} \rightarrow 41.7 \text{ \AA}^2\} / . 1 \text{ \AA} \rightarrow 10^{-10} \text{ m}$$

$$\frac{3.98211 \times 10^{-6} \text{ mol}}{\text{m}^2}$$

$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_2}\right)_T = - \frac{RT \Gamma_{\text{solut}}}{C_2}$ substituint adientment $R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, i $C_2 = 10^{-2} \text{ M}$ (però en unitats del S.I. cal passar a mol m^{-3} per tant multiplicar per 10^3 (de m^3 a $\text{dm}^3 = \text{Litre}$)

$$\text{pendent} = - \frac{R T}{C_2} \Gamma_{\text{solut}} / . \{R \rightarrow 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K}, C_2 \rightarrow 10 \text{ mol m}^{-3}\} / . \text{J} \rightarrow \text{N m}$$

$$- \frac{0.000986655 \text{ m}^2 \text{ N}}{\text{mol}}$$

$$\text{StyleForm}\left[\left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_2}\right)_T = - \frac{0.000987 \text{ m}^2 \text{ N}}{\text{mol}}, \text{"Subsubsection"}, \text{FontColor} \rightarrow \text{Hue}[0.65]\right]$$

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_2}\right)_T = - \frac{0.000987 \text{ m}^2 \text{ N}}{\text{mol}}$$

5.3.- determinar per a un mateix capil·lar a igual angle de contacte la relació d'altures assolides referides a l'altura assolida per l'etanol.

L'altura assolida per un líquid en un capil·lar ve donada en el Formulari [Tema 5](#):

$$h = \frac{2 \gamma \cos \theta}{(\rho^L - \rho^V) g R}$$
 on γ és la tensió superficial, θ l'angle de contacte, ρ la densitat (L líquid, V vapor) g

l'acceleració de la gravetat i R és el radi del capil·lar. (Nota no confondre amb el símbol de la constant dels gasos, R).

Suposant que la densitat del líquid és sempre molt més gran que la del vapor, tindrem:

Per a l'etanol:

$$h_{\text{EtOH}} = \frac{2 \gamma_{\text{EtOH}} \cos [\theta]}{\rho_{\text{EtOH}} g R}$$

$$\frac{2 \gamma_{\text{EtOH}} \cos [\theta]}{g R \rho_{\text{EtOH}}}$$

Per a l'àcid acètic:

$$h_{\text{HAc}} = \frac{2 \gamma_{\text{HAc}} \cos [\theta]}{\rho_{\text{HAc}} g R}$$

$$\frac{2 \gamma_{\text{HAc}} \cos [\theta]}{g R \rho_{\text{HAc}}}$$

Per a l'aigua:

$$h_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2 \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \cos [\theta]}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} g R}$$

$$\frac{2 \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \cos [\theta]}{g R \rho_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Tot i que ens les demanen referides a l'altura de l'etanol en iguals condicions de geometria ($R_{\text{capil·lar}}$ i θ) i T farem:

hHAc**hEtOH** $\gamma_{\text{HAc}} \rho_{\text{EtOH}}$ $\gamma_{\text{EtOH}} \rho_{\text{HAc}}$ % /. { $\gamma_{\text{HAc}} \rightarrow 28.$, $\rho_{\text{EtOH}} \rightarrow 0.8$, $\gamma_{\text{EtOH}} \rightarrow 24$, $\rho_{\text{HAc}} \rightarrow 1.05$ }

0.888889

hH2O**hEtOH** $\gamma_{\text{H2O}} \rho_{\text{EtOH}}$ $\gamma_{\text{EtOH}} \rho_{\text{H2O}}$ % /. { $\gamma_{\text{H2O}} \rightarrow 72.$, $\rho_{\text{EtOH}} \rightarrow 0.8$, $\gamma_{\text{EtOH}} \rightarrow 24$, $\rho_{\text{H2O}} \rightarrow 1.00$ }

2.4

StyleForm[**TableForm**[{"", " $h_{\text{Àcid Acètic}} = 0.89 h_{\text{Etanol}}$ ", " $h_{\text{Aigua}} = 2.4 h_{\text{Etanol}}$ "}],
"Subsubsection", **FontColor** \rightarrow **Hue**[0.65]]

$$h_{\text{Àcid Acètic}} = 0.89 h_{\text{Etanol}}$$

$$h_{\text{Aigua}} = 2.4 h_{\text{Etanol}}$$

5.4.- Calculeu la densitat de càrrega superficial quan el potencial aplicat val 0.5 V.

Per a calcular la densitat de càrrega superficial usem la fórmula del Formulari Tema 5:

$$\sigma = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial V} \right)_{T, \mu}$$

La corba electrocapil·lar de l'evolució de la tensió superficial respecte del potencial, siga el model que siga ve donada per una expressió tal com que venen donades al Formulari.:

$$\text{Model}_{\text{HelholtzPerrin}} \Rightarrow \gamma_{\text{HP}} = \gamma^{\text{màxima}} - \frac{\epsilon}{2d} \phi_e^2, \quad \text{Model}_{\text{GuyChapman}} \Rightarrow \gamma_{\text{GC}} = \gamma^{\text{màxima}} - \frac{\epsilon}{2\chi_d} \phi_e^2,$$

Coneguem el valor de la capacitat superficial de l'elèctrode que es defineix com (veure Formulari Tema 5):

$$C = \frac{\partial \sigma}{\partial V} = - \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial V^2} \right)_{T, \mu} = 0.3 \text{ Farad } m^{-2}$$

Qualsevol dels dos models condueixen a un valor de la capacitat superficial de l'electrode expressable com:

$$\frac{\epsilon}{d} \phi_e \text{ o també } \frac{\epsilon}{\chi_d} \phi_e \text{ en les que coneguem el quocient com } 0.3 \text{ Farad } m^{-2}$$

El màxim de la corba electrocapil·lar s'assoleix quan $\phi_e = V - V^{\text{màx}} = 0$ Per tant el valor de ϕ_e que hem d'usar en el càlcul de la σ serà $\phi_e = V - V^{\text{màx}} = 0.5 \text{ Volts} - 0.4 \text{ Volts} = 0.1 \text{ Volts}$ per tant:

$$\sigma = C \phi_e \text{ /. } \{C \rightarrow 0.3 \text{ Farad } m^{-2}, \phi_e \rightarrow 0.1 \text{ Volt}\} \text{ /. } 1 \text{ Farad} \rightarrow \text{Coulomb / Volt}$$

0.03 Coulomb

 m^2

`StyleForm[TableForm[{"σ = 0.03 Coulomb/m2"},
"Subsubsection", FontColor → Hue[0.65]]`

$\sigma = 0.03 \text{ Coulomb/m}^2$

6.- Elegeix la resposta correcta marcant-la clarament sobre el full de l'examen. Cada resposta correcta són 2 punts i cada resposta incorrecta -0.5 punts.

6.1.- La mecànica estadística estableix que sempre que es conega la probabilitat p_j d'ocupació dels microestats, qualsevol propietat macroscòpica del sistema es calcula com:

$$\bar{X} = \sum_j p_j X_j$$

- a) Vertadera, ja que aquesta és la definició corresponent d'una propietat macroscòpica, X.
- b) Falsa, ja que és irrellevant conèixer la probabilitat d'ocupació dels microestats.
- c) Falsa, ja que aquesta no és la definició corresponent d'una propietat macroscòpica, X.
- d) Falsa, ja que només és aplicable a aquelles propietats definides per als microestats.

2) En augmentar la temperatura, el valor de la mitjana de la component x de la velocitat de les molècules d'un gas:

- a) augmenta.
- b) disminueix.
- c) no canvia.
- d) depèn si és a V o a P constant.

3) La temperatura Θ és:

- a) La temperatura a la qual $\chi_1 < 1/2$.
- b) La temperatura crítica d'un polímer de pes molecular, $M \rightarrow \infty$.
- c) La temperatura a la qual l'efecte de volum exclòs es positiu.
- d) Ninguna resposta de les anteriors és correcta.

4) Se tenen dues mostres d'un polímer amb les següents característiques: Mostra_1 : $M_n=555000$ i $T_c=75^\circ\text{C}$ i Mostra_2: $M_n=34000$ i $T_c=24^\circ\text{C}$. Assenyaleu l'afirmació correcta:

- a) A $T < 75^\circ\text{C}$ començarà a precipitar la mostra 1, mentre que la 2 romandrà en dissolució.
- b) A $T > 75^\circ\text{C}$ ambdues mostres estaran precipitades.
- c) A $T < 24^\circ\text{C}$ ambdues mostres estaran en dissolució.
- d) A $T = 24^\circ\text{C}$ començarà a dissoldre's la mostra 1, i a $T=75^\circ\text{C}$ començarà a dissoldre's la mostra 2

5) Les partícules col.loïdals estan sotmeses a interaccions similars a les que experimenten les molècules o agrupacions de molècules. Si afegim a una dispersió col.loïdal un electròlit tipus NaCl podem observar que:

- a) la dispersió col.loïdal és més estable com a sol que com a precipitat ja que l'electròlit tendeix a allunyar les partícules col.loïdals.
- b) no s'observa cap tipus de canvi en la dispersió col.loïdal.
- c) la dispersió col.loïdal precipita perquè s'apantalla el potencial repulsiu entre elles.
- d) la dispersió col.loïdal assoleix un màxim d'energia per un balanç entre les forces atractives de van der Waals i les repulsives, romanent en dissolució.