

COGNOMS \_\_\_\_\_ NOM \_\_\_\_\_ GRUP \_\_\_\_\_

1. Marqueu sense ambigüitat en el full d'examen la resposta correcta de cada apartat, tenint en compte que cada resposta correcta val 2 punts i que cada una d'incorrecta descompta 0.5 punts.

**Puntuació: 5x2=10punts**

1.1.- Què s'obté amb la següent expressió?  $-\gamma m_I \hbar \mathbf{B}$

- (a) La component z de moment dipolar magnètic nuclear.
- (b) L'energia d'un nucli immers en un camp extern B.
- (c) L'energia d'acoblament espín-espín per causa d'un camp magnètic B
- (d) La component z de l'energia de interacció del nucli amb el camp B.

1.2.- Per a un sistema amb dos possibles nivells energètics electrònics, el fonamental no degenerat i l'excitat triplement degenerat, la funció de partició electrònica val:

- (a) 1 quan la temperatura tendeix a zero i 2 quan tendeix a infinit.
- (b) 0 quan la temperatura tendeix a zero i 1 quan tendeix a infinit.
- (c) 1 quan la temperatura tendeix a zero i 4 quan tendeix a infinit.
- (d) 1 quan la temperatura tendeix a zero i infinit quan tendeix a infinit.

1.3.- La temperatura característica rotacional del diòxid de carboni és 0.43 K. La funció de partició rotacional a 860 K val aproximadament

- (a) 1000
- (b) 2000 mol<sup>-1</sup>
- (c) 1000 mol<sup>-1</sup>
- (d) 500

1.4.- En un gas ideal de molècules triatòmiques, a temperatura ambient, la capacitat calorífica molar a volum constant val aproximadament:

- (a) 2.5R
- (b) 3R
- (c) 3R si la molècula és no lineal i 2.5R si és lineal
- (d) 3R si la molècula és lineal i 2.5R si és no lineal

1.5.- La Teoria de l'Estat de Transició permet calcular la constant de velocitat a partir de propietats microscòpiques...

- (a) ...dels reactius i els productes de la reacció.
- (b) ...dels reactius i l'estat de transició de la reacció.
- (c) ...dels reactius, productes i l'estat de transició de la reacció.
- (d) ...de totes les estructures estacionàries que apareixen sobre la superfície d'energia potencial.

(\*\*\*\*\*)

2.- Es disposa d'una mescla equimolecular d'  $H_2$  i  $I_2$  en equilibri tèrmic a 700K. Per a aquestes molècules s'han caracteritzat les propietats següents:

	H <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
Diàmetre (Å)	2,9	6,2
M <sub>r</sub>	2.016	253.809
θ <sub>rot</sub> (K)	85.35	0.054
θ <sub>vib</sub> (K)	5990	307

2.1. Calcula de la velocitat mitjana i la la velocitat quadràtica mitjana de les molècules d' H<sub>2</sub> i I<sub>2</sub>. A partir d'aquests valors obtenir l'energia cinètica translacional mitjana d'una molècula d' H<sub>2</sub> i de I<sub>2</sub>. ( 4 Punts)

Per a calcular els valors de les magnituds que ens demanen hem d'aplicar les expressions que tenim al Formulari:

i) Càlcul de la velocitat mitjana per a un gas de massa molecular M:  $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$

$$\text{velocitatmitjana}[M_, T_] := \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} /. \{R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\};$$

Les Masses moleculars relatives s'expressen en un número adimensional que representa per mol el nombre de grams/mols d'un mol per tant el valor de les M en el S.I. haurem d'expressar-lo en kg mol<sup>-1</sup>aleshores:

Per al H<sub>2</sub>

$$\text{velocitatmitjana}[2.016 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}, 700 \text{ K}]$$

$$2711.39 \sqrt{\frac{\text{J}}{\text{kg}}}$$

Per al I<sub>2</sub>

$$\text{velocitatmitjana}[253.809 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}, 700 \text{ K}]$$

$$241.648 \sqrt{\frac{\text{J}}{\text{kg}}}$$

Unitats:

$$\sqrt{\frac{\text{J}}{\text{kg}}} \rightarrow \sqrt{\frac{\text{New m}}{\text{kg}}} /. \sqrt{\frac{\text{New m}}{\text{kg}}} \rightarrow \sqrt{\frac{\text{kg m s}^{-2} \text{ m}}{\text{kg}}} /. \sqrt{\frac{\text{kg m s}^{-2} \text{ m}}{\text{kg}}} \rightarrow \sqrt{\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}} /. \sqrt{\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}} \rightarrow \text{m} / \text{s}$$

$$\sqrt{\frac{\text{J}}{\text{kg}}} \rightarrow \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

ii) Càlcul de la velocitat quadràtica mitjana per a un gas de massa M:  $\langle v^2 \rangle = \frac{3RT}{M} = \frac{3k_B T}{m}$

$$\text{velocitatquadraticamitjana}[M_, T_] := \left(\frac{3RT}{M}\right) /. \{R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\};$$

Per al H<sub>2</sub>

$$\text{velocitatquadraticamitjana}[2.016 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}, 700 \text{ K}]$$

$$\frac{8.66095 \times 10^6 \text{ J}}{\text{kg}}$$

Per al  $I_2$

$$\text{velocitat quadràtica mitjana} [253.809 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}, 700 \text{ K}]$$

$$\frac{68793.7 \text{ J}}{\text{kg}}$$

Unitats: Tal i com hem raonat abans ara les unitats seran J/kg  $\rightarrow m^2/s^2$

iii) Càlcul de l'energia cinètica translacional mitjana d'una molècula de massa m:  $\langle \epsilon_{\text{tras}} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$

$$\text{energia translacional mitjana} [m_, vqm_] := \frac{1}{2} m vqm;$$

Per al  $H_2$

$$\text{energia translacional mitjana} \left[ \frac{2.016 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}, \frac{8.660947916666666 \times 10^6 \text{ J}}{\text{kg}} \right]$$

$$1.44969 \times 10^{-20} \text{ J}$$

Per al  $I_2$

$$\text{energia translacional mitjana} \left[ \frac{253.809 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}, \frac{68793.74253868067 \text{ J}}{\text{kg}} \right]$$

$$1.44969 \times 10^{-20} \text{ J}$$

L'energia translacional d'un gas ideal només depèn de la T, aleshores ambdòs gasos si estan a la mateixa T tindran la mateixa  $\epsilon_{\text{tras}}$

$$\epsilon [T_] := \frac{3}{2} k_B T / . k_B \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$\epsilon [700 \text{ K}]$$

$$1.44969 \times 10^{-20} \text{ J}$$

```
Framed[Style[TableForm[{{2711.3909569802754, 241.64838564958762},
{8.660947916666666*10^6, 68793.74253868067}, {1.4496898942900698*10^-20,
1.4496898942900698*10^-20}}, TableAlignments -> Center,
TableHeadings -> {{ "<v> / (m/s)", "<v^2> / (m^2/s^2)", "<epsilon_tras> / J"}, {"H2", "I2"}}],
"Subsubsection", FontColor -> Hue[.65]]]
```

	$H_2$	$I_2$
$\langle v \rangle / (m/s)$	2711.39	241.648
$\langle v^2 \rangle / (m^2/s^2)$	$8.66095 \times 10^6$	68793.7
$\langle \epsilon_{\text{tras}} \rangle / J$	$1.44969 \times 10^{-20}$	$1.44969 \times 10^{-20}$

2.2.- La velocitat de la reacció entre les molècules d' $H_2$  i  $I_2$  per a donar iodur d'hidrogen pot estimar-se a partir de la Teoria de Col·lisions sabent que l'energia d'activació derivada de l'equació d'Arrhenius és  $40.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Si la constant de velocitat experimental a  $700 \text{ K}$  és  $6.42 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  obtenir el factor estèric que apareix en la Teoria de Col·lisions. (3 Punts)

El factor estèric es determina a partir de la relació entre les constants de velocitat de reacció experimental i calculada,  $p = \frac{k_{r, \text{exp}}}{k_{r, \text{calc}}}$

Càlcul de la  $k_{r, \text{calc}}$  a partir de la Teoria de Col·lisions

$$kr_{\text{Calculada}}[T_{-}, \mu_{-}, \text{diametre}_{-}, \varepsilon 0_{-}] := \sqrt{\left(\frac{8 k_B T}{\pi \mu}\right)} N_A \pi \text{diametre}^2 \text{Exp}\left[-\frac{\varepsilon 0}{k_B T}\right];$$

On T, és la Temperatura absoluta,  $\mu$ , és la massa reduïda del sistema, diàmetre correspon al diàmetre mitjà,  $\varepsilon 0$ , es calcula a partir de l'energia d'activació d'Arrhenius. Aleshores:

Càlcul de la massa reduïda del sistema:

massareduïda =

$$\text{Solve}\left[\frac{1}{\mu} == \frac{1}{m_{H_2}} + \frac{1}{m_{I_2}}, \mu\right] /. \{m_{H_2} \rightarrow \frac{2.016 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}, m_{I_2} \rightarrow \frac{253.809 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}\}$$

$$\{\{\mu \rightarrow 3.32127 \times 10^{-27} \text{ kg}\}\}$$

Càlcul del diàmetre del sistema:

$$\text{Solve}[\text{diametre} == \frac{d_{H_2} + d_{I_2}}{2}, \text{diametre}] /. \{d_{H_2} \rightarrow 2.9 \text{ \AA}, d_{I_2} \rightarrow 6.2 \text{ \AA}\} /. \text{\AA} \rightarrow 10^{-10} \text{ m}$$

$$\{\{\text{diametre} \rightarrow 4.55 \times 10^{-10} \text{ m}\}\}$$

Càlcul de l'energia  $\varepsilon 0$

$$\text{Solve}[\text{Energia}_0 == \text{Energia}_a - \frac{R T}{2}, \text{Energia}_0] /.$$

$$\{\{\text{Energia}_a \rightarrow 40.0 \text{ kcal mol}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 700 \text{ K}\} /. \text{kcal} \rightarrow 4.184 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\{\{\text{Energia}_0 \rightarrow \frac{164450. \text{ J}}{\text{mol}}\}\}$$

Conversió de  $E_0$  a  $\varepsilon 0$  es divideix per el  $N_A$ ,  $\varepsilon 0 = \frac{E_0}{N_A} = \frac{\frac{164450. \text{ J}}{\text{mol}}}{6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 2.73076 \times 10^{-19} \text{ J}$

krCalculada[700 K, 3.3212664266219136<sup>-27</sup> kg,  
4.55<sup>-10</sup> m, 2.730755537068218<sup>-19</sup> J] /.

$$\{k_B \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, N_A \rightarrow 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}\} /. \sqrt{\frac{\text{J}}{\text{kg}} \text{ m}^2} \rightarrow \sqrt{\frac{\text{New m}}{\text{kg}} \text{ m}^2} /.$$

$$\sqrt{\frac{\text{New m}}{\text{kg}} \text{ m}^2} \rightarrow \sqrt{\frac{\text{kg m s}^{-2} \text{ m}}{\text{kg}} \text{ m}^2} / \sqrt{\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}} \rightarrow \text{m s}^{-1}$$

$$\frac{0.000571171 \text{ m}^3}{\text{mol s}}$$

Conversió a unitats del problema  $M^{-1} s^{-1} \Rightarrow k_{r, \text{calc}} = 5.71171 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \equiv 0.571171 M^{-1} s^{-1}$

Càlcul del Factor estèric, p

$$p = \frac{k_{r, \text{exp}}}{k_{r, \text{calc}}} /. \{k_{r, \text{exp}} \rightarrow 6.42 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, k_{r, \text{calc}} \rightarrow 0.571171 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}\}$$

$$0.112401$$

```
Framed[Style[TableForm[
  {{4.55`*^-10}, {3.3212664266219136`*^-27}, {2.730755537068218`*^-19},
  {5.71171 * 10^-4}, {0.11240066459956827`}], TableAlignments -> Left,
  TableHeadings -> {{ "diàmetre /m", "massa_reduïda /kg", "ε₀ /J",
    "kr,calc /(m³mol⁻¹s⁻¹)", "factor_estèric, p /J"}, None]],
  "Subsubsection", FontColor -> Hue[.65]]]
```

diàmetre /m	$4.55 \times 10^{-10}$
massa_reduïda /kg	$3.32127 \times 10^{-27}$
$\epsilon_0$ /J	$2.73076 \times 10^{-19}$
$k_{r,calc} / (m^3 mol^{-1} s^{-1})$	0.000571171
factor_estèric, p /J	0.112401

2.3.- Amb les dades experimentals de l'apartat anterior i usant la teoria de l'estat de transició (TET),

obtingueu l'energia lliure, l'entalpia i l'entropia d'activació per a la reacció a 700 K. (3 Punts)

La TET permet calcular els valors de  $\Delta G_p^{0\dagger}$ ,  $\Delta H_p^{0\dagger}$  i  $\Delta S_p^{0\dagger}$  aplicant les fórmules adjents del Formulari:

Càlcul de l'energia lliure d'activació,  $\Delta G_p^{0\dagger}$ :

$$k_r = \frac{kT}{h} \left( \frac{RT}{P^\theta} \right)^{n-1} \exp\left(-\frac{\Delta G_p^{0\dagger}}{RT}\right)$$

aïllant el valor de l'energia lliure d'activació, tindrem:  $\Delta G_p^{0\dagger} = -RT \ln \frac{h P_{\text{standard}} k_{r, \text{exp}}}{k_B R T^2}$

```
Solve[energialliureactivacio == -R T Log[ $\frac{h P_{\text{standard}} k_{r, \text{exp}}}{k_B R T^2}$ ],
```

```
energialliureactivacio] /.
```

```
{kB -> 1.38066 * 10^-23 J K^-1, T -> 700 K, h -> 6.62608 * 10^-34 J s, n -> 2,
```

```
R -> 8.31451 J K^-1 mol^-1, Pstandard -> 10^5  $\frac{J}{m^3}$ , kr,exp -> 6.42 * 10^-5 m³ mol⁻¹ s⁻¹}
```

```
{ {energialliureactivacio ->  $\frac{216048. J}{mol}$  } }
```

Càlcul de l'entalpia,  $\Delta H_p^{0\dagger}$ :  $E_a = \Delta H_p^{0\dagger} + 2RT$

```
Solve[entropiactivacio == entalpiactivacio + 2 R T, entalpiactivacio] /.
```

```
{entropiactivacio -> 40.0 * 4.184 * 10^3 J mol^-1, R -> 8.31451 J K^-1 mol^-1, T -> 700 K}
```

```
{ {entalpiactivacio ->  $\frac{155720. J}{mol}$  } }
```

Càlcul de l'entropia d'activació,  $\Delta S_p^{0\dagger}$   $\Delta G_p^{0\dagger} = \Delta H_p^{0\dagger} - T \cdot \Delta S_p^{0\dagger}$

```
Solve[energialliureactivacio == entalpiactivacio - T entropiactivacio,
```

```
entropiactivacio] /. {T -> 700 K, energialliureactivacio ->  $\frac{216048.47087900838` J}{mol}$ ,
```

```
entalpiactivacio ->  $\frac{155719.686` J}{mol}$  }
```

```
{ {entropiactivacio -> -  $\frac{86.184 J}{K mol}$  } }
```

```
Framed[
  Style[TableForm[{{216048.47087900838`}, {155720}, {-86.18397839858342`}},
    TableAlignments -> Center, TableHeadings ->
      {"ΔGp0‡ / (J/mol)", "ΔHp0‡ / (J/mol)", "ΔSp0‡ / (J/K mol)"}, None]],
  "Subsubsection", FontColor -> Hue[.65]]]
```

$\Delta G_p^{0\ddagger} / (\text{J/mol})$	216048.
$\Delta H_p^{0\ddagger} / (\text{J/mol})$	155720
$\Delta S_p^{0\ddagger} / (\text{J/K mol})$	-86.184

3.1.- Calculeu la relació  $\frac{N_\beta}{N_\alpha}$ , coneguda com distribució de Boltzmann, a 350 K per als dos nivells nuclears del  $^{13}\text{C}$  dins del camp magnètic generat per un equip comercial de 600 MHz. (3 Punts)  
 Dades:  $\gamma(^1\text{H}) = 26.7522 \cdot 10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $\gamma(^{13}\text{C}) = 6.7283 \cdot 10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;

La distribució de Boltzmann ens diu que la relació  $\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \text{Exp}\left[-\frac{\Delta E}{k_B T}\right]$

El valor de  $\Delta E$  ve condicionat per la regla de selecció que només permet transicions en les que canvia  $\Delta m_l = \pm 1$ , per tant:  $\Delta E = |\gamma| \hbar B$ .

No coneguem el valor del camp magnètic però sí a la freqüència que treballa l'equip, doncs necessitem saber:

Si l'equip treballa a una freqüència,  $\nu_{\text{equip}}$ , el valor de B de l'equip comercial sempre se fa referència a RMN de protó, aleshores:

$$B[\nu_{\text{equip}}] := \frac{2 \pi \nu_{\text{equip}}}{\text{Abs}[\gamma^1\text{H}]}$$

La freqüència de l'equip per al  $^{13}\text{C}$  vindrà donada per:  $\nu^{13}\text{C} = \frac{\text{Abs}[\gamma^{13}\text{C}] B}{2 \pi} = \frac{\text{Abs}[\gamma^{13}\text{C}]}{\text{Abs}[\gamma^1\text{H}]} \nu_{\text{equip}}$

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \text{Exp}\left[-\frac{\Delta E}{k_B T}\right] = \text{Exp}\left[-\frac{\text{Abs}[\gamma^{13}\text{C}] \hbar B}{k_B T}\right] = \text{Exp}\left[-\frac{\text{Abs}[\gamma^{13}\text{C}] \hbar 2 \pi \nu_{\text{equip}}}{k_B T \text{Abs}[\gamma^1\text{H}]}\right]$$

`Solve[distriBoltzmann == Exp[- $\frac{\gamma\text{C13} \hbar 2 \pi \nu_{\text{equip}}}{k_B T \gamma\text{H1}}$ ], distriBoltzmann] /.`

$$\left\{T \rightarrow 350 \text{ K}, \nu_{\text{equip}} \rightarrow 600 \times 10^6 \text{ s}^{-1}, \hbar \rightarrow 1.05457 \times 10^{-34} \text{ J s}, k_B \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, \gamma\text{C13} \rightarrow 6.7283 \times 10^7 \text{ Tesla}^{-1} \text{ s}^{-1}, \gamma\text{H1} \rightarrow 26.7522 \times 10^7 \text{ Tesla}^{-1} \text{ s}^{-1}\right\}$$

`{{distriBoltzmann -> 0.999979}}`

Si es demana el valor de  $\frac{N_\alpha}{N_\beta}$ , aleshores es tracta de l'invers del que estem calculant, és a dir:

$$\frac{1}{\text{distriBoltzmann}} = \frac{1}{0.999979} = 1.00002$$

3.2.- El coeficient de viscositat d'un gas es pot calcular amb l'expressió següent:

$$\eta = \frac{5\pi}{32} \langle v \rangle \rho \lambda \frac{M}{N_A}$$

(a) Indiqueu quina magnitud està associada a cada símbol de la fórmula i en quines unitats del sistema internacional s'expressa. [2 punts]

(b) Discutiu els límits d'aplicació de l'equació i expresseu el coeficient de viscositat en funció de

la massa i del diàmetre de les molècules, així com de les variables termodinàmiques pressió i temperatura. [2 punts]

- (a)  $\eta$  és el coeficient de viscositat i s'expressa en:  $\text{N s m}^{-2} = \text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1}$   
 $\rho$  és la densitat = nº de molècules/volum; s'expressa en molècules/ $\text{m}^3$   
 $\lambda$  és el recorregut lliure mitjà i s'expressa en metres, m.  
 $\langle v \rangle$  és la velocitat mitjana de la molècula de gas, s'expressa en  $\text{m s}^{-1}$   
 $M$  és la massa molecular del gas expressada en  $\text{kg mol}^{-1}$   
 $N_A$  és el número d'Avogadre expressat en  $\text{mol}^{-1}$

(b) Representa una expressió més exacta que la deduïda mitjançant la TCG per a un gas d'esferes rígides, tot i que es basa en la teoria de col·lisions on es suposa que no hi han forces intermoleculares, té validesa per a gasos diluïts en un interval de pressions tal que les molècules col·lisions entre sí predominantment en col·lisions binàries. Deixa de ser vàlida a pressions:

- (i) Molt altes, quan són més freqüents les col·lisions ternàries i d'ordre superior.  
(ii) Molt baixes, quan el recorregut lliure mitjà és de l'ordre de les dimensions macroscòpiques del recipient, i les molècules col·lisionen més amb les parets que entre sí.

Si utilitzem els valors de  $r$ ,  $\langle v \rangle$  i  $\lambda$ , se pot obtenir la següent expressió: independent de la pressió:

$$\eta = \frac{5\pi}{32} \langle v \rangle \rho \lambda \frac{M}{N_A} = \frac{5\pi}{32} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \left( \frac{N}{V} \right) \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2} \left( \frac{N}{V} \right) \frac{M}{N_A}} = \frac{5}{16\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{MRT}}{N_A d^2}$$

3.3.- Sabent que la funció de partició rotacional d'una molècula diatòmica homonuclear és  $4.44 \cdot 10^3$  a

150 K, calculeu la funció de partició rotacional i la contribució rotacional a la capacitat calorífica molar (a volum constant) a 300 K. [3 punts]

La temperatura que ens donen i a la que demanen els càlculs correspon en rotació molecular a l'aproximació d'altres temperatures ( $kT \gg \epsilon_{\text{rot}}$ )

per tant utilitzarem l'aproximació d'altres temperatures per calcular la funció de partició rotacional:

$$q_{\text{rot}} = \frac{T}{\sigma \theta_{\text{rot}}}$$

on podem deduir per a aquesta molècula diatòmica homonuclear ( $\sigma=2$ ) la seua temperatura característica de rotació,  $\theta_{\text{rot}}$

$$\theta_{\text{Rot}} = \frac{T}{\sigma q_{\text{Rot}}} / . \{ T \rightarrow 150 \text{ K}, q_{\text{Rot}} \rightarrow 4.44 \times 10^3, \sigma \rightarrow 2 \}$$

0.0168919 K

$$q_{\text{Rot}}[T_] := \frac{T}{\sigma \theta_{\text{Rot}}} / . \sigma \rightarrow 2;$$

**qRot [300 K]**

8880.

**Urot [T\_] := N k<sub>B</sub> T; (\* Energia rotacional d'una molècula diatòmica = (1/2)\*k<sub>B</sub>T per grau de llibertat \*)**

**capacitatRotcalorificaVconstant := ∂<sub>T</sub> Urot [T];**

**capacitatRotcalorificaVconstant**

N k<sub>B</sub>

Si N és un mol haurà d'ésser  $N = N_A$  i aleshores,

```
capacitatRotcalorificaVconstantMolar =
  capacitatRotcalorificaVconstant /. N -> NA /. kB NA -> R
```

```
R
```

```
Framed[
  Style[TableForm[{{0.0337838}, {8880}, {N kB}, {R}}, TableAlignments -> Center,
    TableHeadings -> {"θrot /K", "qrot", "CV, rot", "CV, rot, Molar"}, None]],
  "Subsubsection", FontColor -> Hue[.65]]]
```

$\theta_{\text{rot}} / \text{K}$	0.0337838
$q_{\text{rot}}$	8880
$C_{V, \text{rot}}$	$N k_B$
$C_{V, \text{rot, Molar}}$	$R$

4.- Per tal d'estudiar la reacció d'oxidació del CO sobre la superfície d'un determinat sòlid, es va mesurar el volum de monòxid de carboni adsorbit a 0 °C per a diferents valors de pressió:

p / kPa	15.4	30.1	41.1	69.6	83.7	99.1
V / cm <sup>3</sup>	11.6	21.9	27.6	40.8	47.2	54.2

(Els volums s'han corregit tots a 1 atm)

4.1. Comproveu si els valors s'ajusten o no a una isoterma de Langmuir, determinant si el procés d'adsorció

és o no dissociatiu, i calculeu el volum de la monocapa i la constant de l'equilibri d'adsorció. [4 punts]

Isoterma d'adsorció de Langmuir no dissociativa:  $\theta_{\text{CO}} = \frac{K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}}{1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}} = \frac{V}{V_m}$ ;  $\Rightarrow \frac{1}{V} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{K_{\text{CO}} V_m} \frac{1}{P_{\text{CO}}}$  També podria ser  $\frac{P_{\text{CO}}}{V} = \frac{1}{K_{\text{CO}} V_m} + \frac{1}{V_m} P_{\text{CO}}$ ;

```
p := {15.4, 30.1, 41.1, 69.6, 83.7, 99.1} kPa;
```

```
V := {11.6, 21.9, 27.6, 40.8, 47.2, 54.2} cm3;
```

```
TableForm[{{p / kPa, V / cm3, kPa / p, cm3 / V,  $\sqrt{\text{kPa}} / \sqrt{\text{p}}$ , cm3 p / (kPa V)}},
  TableAlignments -> Center, TableHeadings -> {None,
    {"p/kPa", "V/cm3", "kPa-1/p", "cm-3/V", " $\sqrt{\text{kPa}} / \sqrt{\text{p}}$ ", "(p/V) / (kPa/cm3)"}}]
```

p/kPa	V/cm <sup>3</sup>	kPa <sup>-1</sup> /p	cm <sup>-3</sup> /V	$\sqrt{\text{kPa}} / \sqrt{\text{p}}$	(p/V) / (kPa/cm <sup>3</sup> )
15.4	11.6	0.0649351	0.0862069	0.254824	1.32759
30.1	21.9	0.0332226	0.0456621	0.182271	1.37443
41.1	27.6	0.0243309	0.0362319	0.155984	1.48913
69.6	40.8	0.0143678	0.0245098	0.119866	1.70588
83.7	47.2	0.0119474	0.0211864	0.109304	1.77331
99.1	54.2	0.0100908	0.0184502	0.100453	1.82841

(a) Ajust NO DISSOCIATIU

```
dadesND := {Transpose[{p / kPa, V / cm3}],
  Transpose[{kPa / p, cm3 / V}], Transpose[{p / kPa, cm3 p / (kPa V)}]}
```

```
lm2 = LinearModelFit[dadesND[[2]], x, x]; Normal[lm2]
```

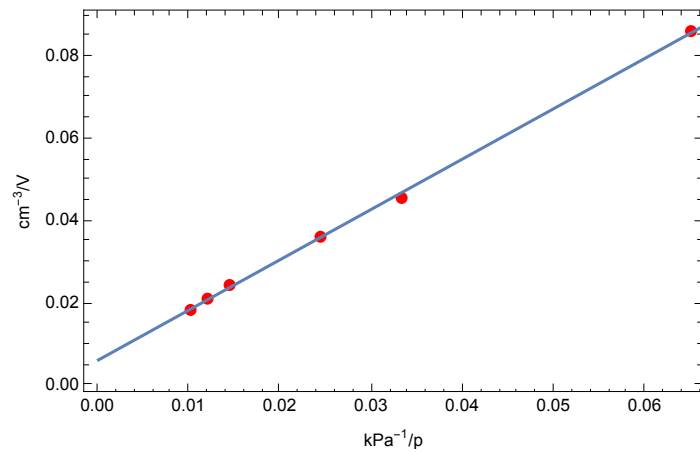
```
0.00630305 + 1.22363 x
```

```
lm2[{"AdjustedRSquared", "AIC"}]
```

```
{0.999072, -65.3674}
```



```
Show[ListPlot[dadesND[[2]], PlotStyle -> Red],
Plot[lm2[x], {x, 0, 1}], Frame -> True, FrameLabel -> {"kPa-1/p", "cm-3/V"}]
```



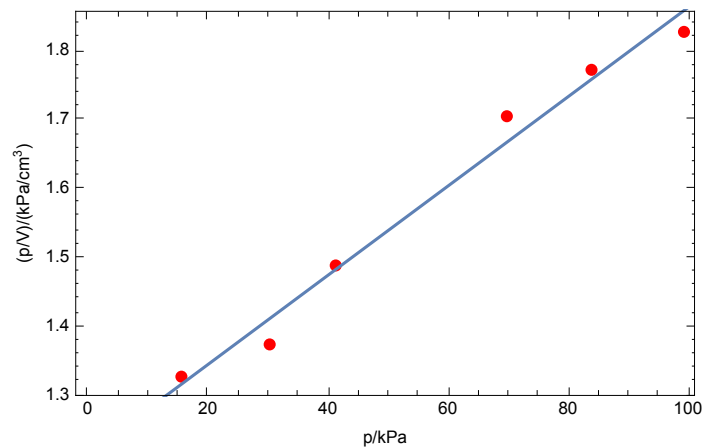
```
lm3 = LinearModelFit[dadesND[[3]], x, x]; Normal[lm3]
```

```
1.21674 + 0.00648468 x
```

```
lm3[{"AdjustedRSquared", "AIC"}]
```

```
{0.977413, -20.6463}
```

```
Show[ListPlot[dadesND[[3]], PlotStyle -> Red], Plot[lm3[x], {x, 0, 100}],
Frame -> True, FrameLabel -> {"p/kPa", "(p/V) / (kPa/cm3)"}]
```



### (b) Ajust DISSOCIATIU

```
dadesD := Transpose[{sqrt[kPa] / sqrt[p], cm3/v}]
```

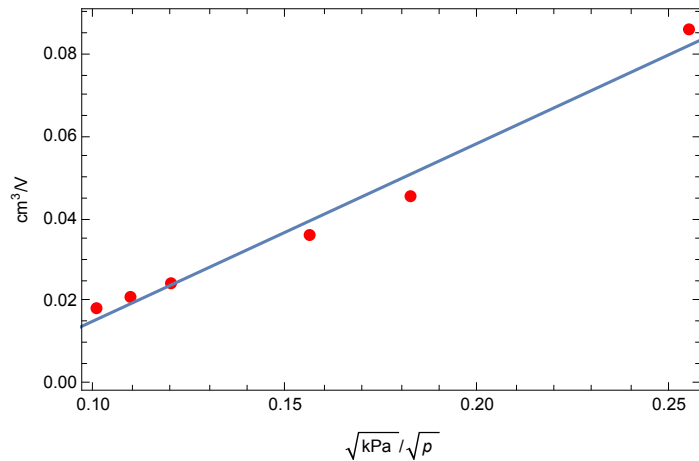
```
lm1 = LinearModelFit[dadesD, x, x]; Normal[lm1]
```

```
-0.0276353 + 0.431406 x
```

```
lm1[{"AdjustedRSquared", "AIC"}]
```

```
{0.974451, -45.4775}
```

```
Show[ListPlot[dadesD, PlotStyle -> Red], Plot[lm1[x], {x, 0, 1}],
Frame -> True, FrameLabel -> {"√kPa / √p", "cm³/V"}]
```



Els ajusts i els AIC demostren que el millor ajust és el model de Langmuir **NO DISSOCIATIU**.

Dels paràmetres d'ajust s'obtéindrà el  $V_{\text{monocapa}}$  i la  $K_{\text{CO}}$  d'adsorció:

```
Normal[lm2]
```

0.00630305 + 1.22363 x

```
Solve[Normal[lm2][[1]] cm⁻³ == 1 / Vmonocapa, Vmonocapa]
```

{{Vmonocapa -> 158.653 cm³}}

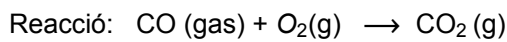
```
Solve[First[Normal[lm2][[2]]] kPa cm⁻³ == 1 / (Kco Vmonocapa), Kco] /.
Vmonocapa -> 158.653 cm³
```

{{Kco -> 0.0051511 / kPa}}

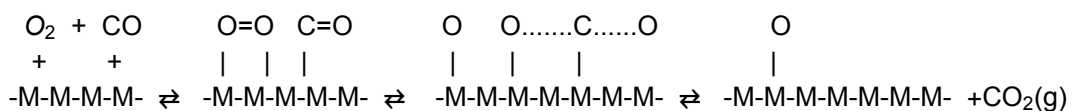
4.2.- Per a la reacció d'oxidació del CO mitjançant l'oxigen molecular per produir CO<sub>2</sub> sobre aquest

mateix sòlid s'han suggerit dos mecanismes: un primer en que es produeix una adsorció dissociativa de l'O<sub>2</sub> i la posterior reacció amb el CO adsorbit, i un segon en que l'oxigen que ha patit una adsorció dissociativa reacciona amb CO gas. Escrigueu la llei de velocitat en cada cas, considerant

que l'etapa de reacció (irreversible) és l'etapa determinant i que el producte no s'adsorbeix de manera significativa. [3 punts]



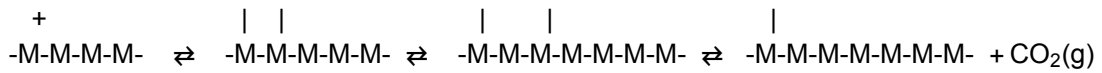
Mecanisme 1 d'adsorció dissociativa de l'oxigen que reacciona amb el CO també adsorbit:



Mecanisme 1:  $v = k \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}} = k_2 \frac{K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} \sqrt{K_{\text{O}} P_{\text{O}}}}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + \sqrt{K_{\text{O}} P_{\text{O}}})^2}$

Mecanisme 2 d'adsorció dissociativa de l'oxigen que reacciona amb el CO gas (no adsorbit):





$$\text{Mecanisme 2: } v = k_2 \theta_O P_{CO} = k_2 \frac{P_{CO} \sqrt{K_O P_O}}{1 + \sqrt{K_O P_O}}$$

4.3.- Si considerem el cas d'un mecanisme de Langmuir-Hinshelwood, en el límit en que el CO s'adsorbeix de manera molt forta, quin serà l'ordre respecte a la pressió de l'oxigen? Un increment en la quantitat de CO afavoriria o inhibiria la reacció? Justifiqueu les respostes. [3 punts]

Si el CO s'adsorbeix molt fortament:  $K_{CO} \cdot P_{CO} \gg 1 + \sqrt{K_O P_O}$  Aleshores l'expressió del mecanisme 1 es queda com:

$$v_{\text{mecanisme1}} = k_2 \frac{\sqrt{K_O P_O}}{K_{CO} P_{CO}} = k'_c \frac{\sqrt{P_O}}{P_{CO}}$$

Que és d'ordre 1/2 respecte a l'oxigen. Un augment de la quantitat de CO produirà un descens en la velocitat de la reacció per tant inhibeix és a dir no afavoreix.

5.1.- Uns investigadors van mesurar la tensió superficial a 298.15 K d'una sèrie de dissolucions aquoses de concentració creixent d'un tensioactiu no-iònic  $CH_3(CH_2)_9(OCH_2CH_2)_5OH$ . Van observar que, dins del rang de concentracions mesurat, la representació de  $\gamma$  en funció de  $\ln c$  es podia ajustar inicialment a la recta:

$$\gamma = a + b \ln c$$

$\lambda$  en  $mN m^{-1}$  i  $c$  en  $mol L^{-1}$

Després d'aquesta regió descendent lineal, la tensió superficial es mantenia constant a partir d'un valor de  $\gamma = 29.50 mN m^{-1}$ . El punt de tall de les dues regions lineals (la descendent i la constant) es correspon amb l'anomenada concentració micel·lar crítica (CMC), que és una concentració característica dels tensioactius a partir de la qual comencen a formar-se micel·les on van a parar les molècules addicionals de tensioactiu afegit (en lloc d'anar a la interfície aigua-aire).

Se sap que la CMC per al tensioactiu utilitzat és  $9.82 \cdot 10^{-4} mol L^{-1}$ . Considerant la isoterma d'adsorció de Gibbs i sabent que l'àrea mitjana transversal ocupada per cada molècula de tensioactiu

és  $53.3 \text{ \AA}^2$ , determineu els valors dels paràmetres **a** i **b** de la recta anterior. [4 punts]

A partir del valor donat de l'àrea ocupada per una molècula ( $53.3 \text{ \AA}^2 \equiv 5.53 \cdot 10^{-19} m^2$ ) podem

calcular el valor de la concentració superficial d'excés,  $\Gamma_{2(1)}$  així:

$$A_s = \frac{1}{N_A \Gamma_{2(1)}} \rightarrow \Gamma_{2(1)} = \frac{1}{N_A A_s}$$

$$\text{Solve}[\text{Gamma12} == \frac{1}{N_A \text{areas}}, \text{Gamma12}] /.$$

$$\{N_A \rightarrow 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \text{areas} \rightarrow 5.53 \times 10^{-19} m^2\}$$

$$\left\{ \left\{ \text{Gamma12} \rightarrow \frac{3.00278 \times 10^{-6} \text{ mol}}{m^2} \right\} \right\}$$

Considerant la isoterma de Gibbs i el valor obtingut per a  $\Gamma_{2(1)}$ , podem calcular  $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c}\right)_T$ , que

es correspon amb el pendent de la recta, és a dir amb el paràmetre **b** que se'ns demana:

$$\Gamma_{2(1)} = - \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \ln c} \right)_T \implies \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \ln c} \right) = - RT \Gamma_{2(1)}$$

$$\gamma[\mathbf{c}] := \mathbf{a} + \mathbf{b} \text{Log}[\mathbf{c}];$$

$$\frac{\partial_{\text{Log}[\mathbf{c}]} \gamma[\mathbf{c}]}{\partial_{\text{Log}[\mathbf{c}]}} = \mathbf{b}$$

**b**

El valor de **b** = -RT  $\Gamma_{2(1)}$  i substituint adientment:

$$\mathbf{b} = -\mathbf{R} \mathbf{T} \mathbf{Gamma12} / .$$

$$\left\{ \mathbf{R} \rightarrow 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \mathbf{T} \rightarrow 298.15 \text{ K}, \mathbf{Gamma12} \rightarrow \frac{3.0027835022342003 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{\text{m}^2} \right\}$$

$$\frac{0.00744336 \text{ J}}{\text{m}^2}$$

Unitats

$$\frac{\text{J}}{\text{m}^2} \rightarrow \text{New} / \text{m} / . \text{New} / \text{m} \rightarrow 10^3 \text{ mN m}^{-1}$$

$$\frac{\text{J}}{\text{m}^2} \rightarrow \frac{1000 \text{ mN}}{\text{m}}$$

$$\mathbf{b} / . \frac{\text{J}}{\text{m}^2} \rightarrow \text{New} / \text{m} / . \text{New} / \text{m} \rightarrow 10^3 \text{ mN m}^{-1}$$

$$\frac{7.44336 \text{ mN}}{\text{m}}$$

Seguidament, per determinar l'ordenada a l'origen de la recta, **a**, hem de tenir en compte el valor que se'ns dona de la CMC ( $c = \text{CMC} = 9.82 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) i considerar que és el punt de tall de les rectes, com ens diu l'enunciat:

$$\text{Solve}[\gamma[9.82 \times 10^{-4}] == 29.50 \text{ mN m}^{-1}, \mathbf{a}] / . \frac{\text{J}}{\text{m}^2} \rightarrow \text{New} / \text{m} / . \text{New} / \text{m} \rightarrow 10^3 \text{ mN m}^{-1}$$

$$\left\{ \left\{ \mathbf{a} \rightarrow - \frac{22.0521 \text{ mN}}{\text{m}} \right\} \right\}$$

5.2.- En un experiment es mesura la quantitat d'un gas adsorbida sobre una superfície metàl·lica i s'observa que es duplica quan la pressió canvia de 50 a 105 kPa. Suposant que l'adsorció es produeix

d'acord amb la isoterma de Langmuir, calculeu el valor de la constant d'adsorció del gas, **K**. [3 punts]

$$\text{Isoterma de Langmuir } \theta_i = \frac{K P_i}{1 + K P_i};$$

$$\text{Solve}[\{\theta_1 == \frac{K P_1}{1 + K P_1}, 2 \theta_1 == \frac{K P_2}{1 + K P_2}\}, \{\theta_1, K\}] / .$$

$$\{P_1 \rightarrow 50. \text{ kPa}, P_2 \rightarrow 105. \text{ kPa}\} / . \text{ kPa} \rightarrow 1000 \text{ Pa}$$

$$\left\{ \left\{ \theta_1 \rightarrow 0, K \rightarrow 0 \right\}, \left\{ \theta_1 \rightarrow 0.0454545, K \rightarrow \frac{9.52381 \times 10^{-7}}{\text{Pa}} \right\} \right\}$$

La **K** obtenida és  $K = 9.52 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$

5.3.- Calculeu la polidispersitat d'una mescla de polimetilmetacrilat (PMMA) composta per un 20% en

pes de PMMA amb un grau de polimerització de  $2 \cdot 10^3$  i un 80% en pes de PMMA amb un grau de polimerització de  $10^4$ . [3 punts]

Calculem les masses molars mitjanes en nombre i en pes i les deixem en funció de la massa molar del monomer,  $M_0$ . El quocient dels dos valors és l'índex de polidispersitat.

$$\begin{aligned}\bar{M}_n &= \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum \frac{W_i}{M_i} M_i}{\sum \frac{W_i}{M_i}} = \frac{\sum W_i}{\sum \frac{W_i}{x_i M_0}} = \\ &= \frac{1}{\sum \frac{w_i}{x_i M_0}} = \frac{1}{\frac{0.2}{2000 M_0} + \frac{0.8}{10000 M_0}} = \frac{1}{\frac{1.8}{10000 M_0}} = \frac{10000}{1.8} M_0\end{aligned}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \sum w_i M_i = \sum w_i x_i M_0 = 0.2 \times 2000 M_0 + 0.8 \times 10000 M_0 = 8400 M_0$$

$$I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{8400 M_0}{\frac{10000}{1.8} M_0} = \frac{8400 \times 1.8}{10000} = \underline{\underline{1.512}}$$

6.- Marqueu sense ambigüitat en el full d'examen la resposta correcta de cada apartat. Cada resposta correcta val 2 punts i cada una d'incorrecta descompta 0.5 punts. [2 + 5 = 10 punts]

6.1.- Se tenen dos tubs de diàmetres diferents connectats un a continuació de l'altre. Pel primer, que té un radi de 5 cm circula un cabal de 40 L/min. Quin cabal circularà pel segon tub el qual té un radi de 2.5 cm?

- (a) 20 L/min
- (b) 40 L/min
- (c) 80 L/min
- (d) 160 L/min

6.2. Ordeneu les dissolucions aquoses següents de major a menor valor de la concentració superficial

d'excés: (A) aigua pura, (B) NaCl 1.5 M, (C) etanol 1 M.

- (a) A > B > C
- (b) B > C > A
- (c) C > A > B
- (d) A > C > B

6.3. Es diu que un elctrode és idealment no polaritzable quan...

- (a) ... en aplicar una diferència de potencial (ddp) externa, les càrregues no poden passar a través de la interfície.
- (b) ... en aplicar una ddp externa, les càrregues romanen al si de l'elèctrode i el polaritzen.
- (c) ... en aplicar una ddp externa, les càrregues poden passar a través de la interfície.
- (d) ... en aplicar una ddp externa, les càrregues romanen orientades produint l'efecte de condensador

6.4. En un procés faradaic de tipus catòdic ( $O + ne \rightarrow R$ , amb  $\alpha = 0.5$ ), si provoquem una variació positiva del potencial ( $E > 0$ ), què els passa a les energies d'activació dels processos d'oxidació i de

reducció?

- (a) L'energia d'activació de l'oxidació disminueix i la de la reducció augmenta respecte dels valors originals.
- (b) Romandran inalterades respecte dels valors originals.
- (c) L'energia d'activació de l'oxidació augmenta i la de la reducció disminueix respecte del valor original.
- (d) L'energia d'activació de l'oxidació disminueix i també ho fa la de la reducció respecte dels valors originals.

6.5. Es tenen les dues mostres següents d'un mateix tipus de polímer però amb distintes masses moleculars

en un mateix dissolvent. Indiqueu l'afirmació correcta.

Mostra 1:  $M = 6000000$  i  $T_c = 55$  C    Mostra 2:  $M = 22000$  i  $T_c = 20$  C

- (a) A  $T > 55$  C    ambdues mostres estan precipitades.
- (b) A  $T < 55$  C    comença a precipitar la mostra 1, mentre que la mostra 2 roman en dissolució.
- (c) A  $T < 20$  C    les dues mostres estan dissoltes.
- (d) A  $T < 22$  C    comença a dissoldre's la mostra 1 i a  $T < 55$  C    comença a dissoldre's la mostra 2.