

COGNOMS _____ NOM _____ GRUP: C

1. Elegiu la resposta correcta, marcant-la clarament sobre el ful d'examen. Cada resposta correcta són 2 punts (sobre 10) i cada resposta incorrecta -0,5 punts.

1.1. Què s'obté amb la següent expressió?

$$\gamma B / 2\pi$$

- a. La diferència d'energia entre dos nivells d'espín nuclear consecutius, d'un nucli immers en un camp magnètic extern B.
- b. La component z de l'energia d'interacció del nucli amb el camp B.
- c. L'energia d'un nucli immers en un camp extern B.
- d. La freqüència de Larmor.

1.2. Quines són les unitats en el SI de la component z del moment angular d'espín, I_z ?

- a. Adimensional
- b. J s
- c. KJ/mol
- d. T

1.3. Què s'obté amb la següent expressió?

$$h J_{m_A} m_X$$

- a. L'apantallament del nucli A sobre el X.
- b. El desplaçament del parell AX.
- c. La diferència d'energia entre el nivell A i el nivell X.
- d. L'energia d'acoblament espín-espín.

1.4. Per a un sistema format per N partícules idèntiques, cadascuna de les quals té tres possibles nivells energètics ($i=1, 2, 3$),

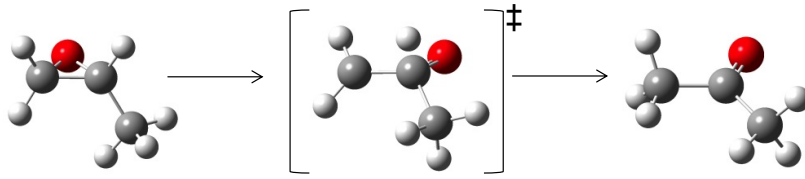
amb degeneració igual a i^2 , la funció de partició de les partícules val:

- a. 1 quan la temperatura tendeix a zero i 3 quan tendeix a infinit.
- b. $1/N!$ quan la temperatura tendeix a zero i $3^N/N!$ quan tendeix a infinit.
- c. 1 quan la temperatura tendeix a zero i 14 quan tendeix a infinit.
- d. $1/N!$ quan la temperatura tendeix a zero i $14^N/N!$ quan tendeix a infinit.

1.5. La contribució rotacional a l'energia interna molar d'un gas ideal diatòmic a 298K val:

- a. 2479 kJ/mol
- b. 592 kcal/mol
- c. 0,592 cal/mol
- d. 2479 J/mol

2.- S'ha estudiat mitjançant mètodes de càlcul mecano-quàntics la reacció de transformació de l'òxid de propilè en acetona en fase gas a 1000 K:



Els resultats apareixen recollits a la taula següent:

	Òxid de propilè	Estructura de Transició	Acetona
M_r	58,08	58,08	58,08
Q_{rot}	$2,002 \cdot 10^5$	$2,515 \cdot 10^5$	$1,307 \cdot 10^5$
Q_{vib}	$5,333 \cdot 10^2$	$8,147 \cdot 10^2(*)$	$1,305 \cdot 10^4$
Q_{ele}	1	1	1
E_0 (kcal·mol ⁻¹)	0	60,82	-34,02
S^0 (cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	100,44	101,98	95,19

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

L'estat estàndard utilitzat és 1 bar.

- Calcula la velocitat mitjana de les molècules de reactius així com el número de col·lisions que aquestes molècules tindran amb les parets d'un recipient cúbic (amb àrea interna igual a 600 cm²) en una hora si la pressió parcial dels reactius roman igual a 1 atm.
- Calcula la constant de l'equilibri.
- Calcula la constant de velocitat per a la conversió de l'òxid de propilè en acetona.
- Calcula l'energia lliure d'activació.

■ a1) Càlcul de la velocitat mitjana de les molècules de Reactius.

La velocitat mitjana, $\langle v \rangle$ es calcula fent ús de l'adient expressió $\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$, aleshores:

$$\text{velocitatMitjana} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_r}} \quad / . \{ R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 1000 \text{ K}, M_r \rightarrow 58.08 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \}$$

$$603.775 \sqrt{\frac{\text{J}}{\text{kg}}}$$

Sobre les unitats: J -> Nm; N-> kg m s⁻² per tant tindrem $\sqrt{J/\text{kg}} \rightarrow \sqrt{\frac{\text{Nm}}{\text{kg}}} \rightarrow \sqrt{\frac{\text{kg m s}^{-2} \text{ m}}{\text{kg}}} \rightarrow \sqrt{\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}} \rightarrow \text{m/s}$

$$\text{StyleForm}["\langle v \rangle = " \text{PrecedenceForm}[\text{velocitatMitjana} / . \sqrt{\frac{\text{J}}{\text{kg}}} \rightarrow \frac{\text{m}}{\text{s}}, 500],$$

"Subsection", FontColor -> Hue[0.65]

$$\langle v \rangle = \frac{603.775 \text{ m}}{\text{s}}$$

■ a2) Càlcul del número de col·lisions amb les parets del recipient d'àrea interna A= 600 cm²

La definició de freqüència de col·lisions ens proporciona el que volem calcular: Z_p , = número de col·lisions per unitat d'àrea i temps, aleshores

$$N_{col} = Z_p A \Delta t = \left(\frac{1}{4} \frac{N}{V}\right) \langle v \rangle A \Delta t = \left(\frac{1}{4} \frac{P}{kT}\right) \langle v \rangle A \Delta t \quad \text{aleshores tindrem:}$$

$$N_{\text{col}} = \frac{1}{4} \frac{P}{k_B T} \text{velocitatMitjana} A \Delta t / . \{P \rightarrow 1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}, k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1},$$

$$T \rightarrow 1000 \text{ K}, \sqrt{\frac{J}{kg}} \rightarrow \frac{m}{s}, A \rightarrow 600 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2, \Delta t \rightarrow 3600 \text{ s}\} / . \text{Pa} \rightarrow \frac{N}{m^2} / . \text{J} \rightarrow \text{N m}$$

$$2.39276 \cdot 10^{29}$$

StyleForm["NúmeroCol.lisions = " PrecedenceForm[N_{col} col.lisions, 500],
"Subsection", FontColor → Hue[0.65]]

NúmeroCol.lisions = 2.39276 10²⁹ col.lisions

■ b) Càlcul de la constant d'equilibri, K_p

Per a calcular la constant d'equilibri, K_p farem ús de l'expressió corresponent del formulari (**Tema 2**)

$$K_p = e^{-\frac{\Delta U_r(0)}{RT}} \prod_l \left(\frac{q_{l,m}^0}{N_A} \right)^{\nu_l}$$

En aquesta reacció observem que entre reactius (òxid de propilè) l'estat de transició i el producte (acetona) de la reacció no hi ha canvi en la massa molecular el que simplifica prou els càlculs de la funció de partició molar estàndard (doncs no cal calcular la de translació). Procedirem de la següent forma::

$$K_p = \frac{q_m^0(\text{Acetona})}{q_m^0(\text{Òxid_propilè})} e^{-\frac{\Delta U_0}{RT}} = \frac{q_{t,m}^0(\text{Acetona})}{q_{t,m}^0(\text{Òxid_propilè})} \frac{q_{\text{rot}}(\text{Acetona}) q_{\text{vib}}(\text{Acetona}) q_{\text{ele}}(\text{Acetona})}{q_{\text{rot}}(\text{Òxid_propilè}) q_{\text{vib}}(\text{Òxid_propilè}) q_{\text{ele}}(\text{Òxid_propilè})} e^{-\frac{\Delta U_0}{RT}}$$

De les dades de la Taula observem, M_r per a reactiu i producte idèntiques ($q_{t,m}^0(\text{Acetona}) = q_{t,m}^0(\text{Òxid_propilè})$) i també que $q_{\text{ele}}(\text{Acetona}) = q_{\text{ele}}(\text{Òxid_propilè})$

$$K_p = \frac{q_{\text{rotAcetona}} q_{\text{vibAcetona}}}{q_{\text{rotOxid}} q_{\text{vibOxid}}} \text{Exp}\left[-\frac{\Delta U_0}{RT}\right] / .$$

$$\{q_{\text{rotOxid}} \rightarrow 2.002 \cdot 10^5, q_{\text{vibOxid}} \rightarrow 5.333 \cdot 10^2, q_{\text{rotAcetona}} \rightarrow 1.307 \cdot 10^5, q_{\text{vibAcetona}} \rightarrow 1.305 \cdot 10^4\}$$

$$15.9754 e^{-\frac{\Delta U_0}{RT}}$$

Per a calcular la variació d'energia interna de la reacció, prendrem com a referència les energies de punt zero dels reactius i productes com ho fem habitualment que és

$$\Delta U_0 = \Delta U_0(\text{productes}) - \Delta U_0(\text{reactius}) = E_0(\text{Acetona}) - E_0(\text{Òxid de propilè}) = -34.02 \text{ kcal mol}^{-1} - 0.0 \text{ kcal mol}^{-1} = -34.02 \text{ kcal mol}^{-1}$$

que en unitats del S.I. serà:

$$\Delta U_0 = -34.02 \text{ kcal mol}^{-1} \cdot 1000 \text{ (cal/kcal)} \cdot 4.184 \text{ (J/cal)} = -142340 \text{ J mol}^{-1}$$

Quedant el valor del terme exponencial igual a (adimensional):

$$\text{Exp}\left[-\frac{-34.02 \cdot 1000 \cdot 4.184 \text{ J mol}^{-1}}{8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 1000 \text{ K}}\right]$$

$$2.72191 \cdot 10^7$$

$$K_p / . \{\Delta U_0 \rightarrow -142340 \text{ J mol}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 1000 \text{ K}\}$$

$$4.34852 \cdot 10^8$$

StyleForm["K_p= " PrecedenceForm[4.34852 10⁸, 500], "Subsection", FontColor → Hue[0.65]]

K_p = 4.34852 10⁸

■ c) Càlcul de la constant de velocitat de conversió de l'òxid de propilè en Acetona.

Per a obtenir la constant de velocitat de la reacció que ens demanen, k_r , farem ús de l'expressió que tenim al formulari **Tema 3**:

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{\bar{q}^\ddagger / N_A V}{q_B / N_A V \cdot q_C / N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta \varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

Tenint en compte les dades de la taula adjuntada en l'enunciat del problema podem simplificar-la a:

$$k_r = \frac{k_B T}{h} \frac{\bar{q}^\ddagger}{q(\text{Oxid})} e^{-\frac{\Delta U_0^\ddagger}{RT}} = \left(\frac{k_B T}{h}\right) \frac{q_{\text{tras}}^\ddagger q_{\text{rot}}^\ddagger \bar{q}_{\text{vib}}^\ddagger q_{\text{ele}}^\ddagger}{q_{\text{tras}}(\text{Ox}) q_{\text{rot}}(\text{Ox}) q_{\text{vib}}(\text{Ox}) q_{\text{ele}}(\text{Ox})} e^{-\frac{\Delta U_0^\ddagger}{RT}} = \left(\frac{k_B T}{h}\right) \left(\frac{q_{\text{rot}}^\ddagger \bar{q}_{\text{vib}}^\ddagger}{q_{\text{rot}}(\text{Ox}) q_{\text{vib}}(\text{Ox})}\right) e^{-\frac{\Delta U_0^\ddagger}{RT}}$$

$$k_r = \frac{k_B T}{h} \frac{q_{\text{RotTransicio}} q_{\text{VibTransicio}}}{q_{\text{RotOxid}} q_{\text{VibOxid}}} \text{Exp}\left[-\frac{\Delta U_0^\ddagger}{RT}\right] / \{k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 1000 \text{ K}, h \rightarrow 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s},$$

$$q_{\text{RotOxid}} \rightarrow 2.002 \cdot 10^5, q_{\text{VibOxid}} \rightarrow 5.333 \cdot 10^2,$$

$$q_{\text{RotTransicio}} \rightarrow 2.515 \cdot 10^5, q_{\text{VibTransicio}} \rightarrow 8.147 \cdot 10^2, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\}$$

$$\frac{3.9988 \cdot 10^{13} e^{-\frac{0.000120272 \text{ mol} \cdot \Delta U_0^\ddagger}{\text{J}}}}{\text{s}}$$

Ara per a calcular la variació d'energia interna associada al pas de reactius a estat de transició (TET), prendrem com a referència les energies de punt zero dels reactius i de l'estat de transició com ho fem habitualment que és

$$\Delta U_0^\ddagger = \Delta U_0^\ddagger(\text{transició}) - \Delta U_0(\text{reactius}) = E_0^\ddagger(\text{TET}) - E_0(\text{Òxid de propilè}) = 60.82 \text{ kcal mol}^{-1} - 0.0 \text{ kcal mol}^{-1} = 60.82 \text{ kcal mol}^{-1}$$

que en unitats del S.I. serà:

$$\Delta U_0^\ddagger = 60.82 \text{ kcal mol}^{-1} \cdot 1000 \text{ (cal/kcal)} \cdot 4.184 \text{ (J/cal)} = 254471. \text{ J mol}^{-1}$$

Quedant el valor del terme exponencial igual a (adimensional):

$$\text{Exp}\left[-\frac{60.82 \cdot 1000 \cdot 4.184 \text{ J mol}^{-1}}{8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 1000 \text{ K}}\right]$$

$$5.1067 \cdot 10^{-14}$$

$$k_r / \{\Delta U_0^\ddagger \rightarrow 254471. \text{ J mol}^{-1}\}$$

$$\frac{2.04204}{\text{s}}$$

$$\text{StyleForm}["k_r = " \text{PrecedenceForm}[2.042 \text{ s}^{-1}, 500], "Subsection", \text{FontColor} \rightarrow \text{Hue}[0.65]]$$

$$k_r = \frac{2.042}{\text{s}}$$

■ d) Càlcul de l'energia lliure d'activació $\Delta G_p^{0\ddagger}$

Utilitzarem l'expressió de l'energia lliure d'activació donada al formulari **Tema (3)**

$$k_r = \left(\frac{k_B T}{h}\right) \left(\frac{RT}{p^0}\right)^{\nu-1} e^{-\frac{\Delta G_p^{0\ddagger}}{RT}}$$

On tot és conegut, excepte el que ens demanen, $\Delta G_p^{0\ddagger}$. Si a més a més aquesta és una reacció monomolecular on l'exponent $\nu - 1 = 0$, tindrem:

Quit[]

$$k_r = \left(\frac{k_B T}{h}\right) e^{-\frac{\Delta G_p^{0\ddagger}}{RT}}$$

Per a calcular $\Delta G_0^{0\ddagger}$ que està al exponent aïllem a poc a poc l'expressió:

(1) Deixem l'exponencial al segon membre de l'equació:

$$\frac{k_r h}{k_B T} = \text{Exp}\left[-\frac{\Delta G_p^{\ddagger}}{R T}\right]$$

(2) Apliquem l'operador \ln a ambdós membres tot i que és funció inversa de la funció exponencial:

$$\text{Log}\left[\frac{k_r h}{k_B T}\right] = \text{Log}\left[\text{Exp}\left[-\frac{\Delta G_p^{\ddagger}}{R T}\right]\right] = -\frac{\Delta G_p^{\ddagger}}{R T}$$

(3) Aïllem el valor de l'energia lliure d'activació, ΔG_p^{\ddagger}

$$\text{energiaLliureActivacio} = -R T \text{Log}\left[\frac{k_r h}{k_B T}\right] / .$$

$$\{k_r \rightarrow 2.042 \text{ s}^{-1}, k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 1000 \text{ K}, h \rightarrow 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\}$$

$$\frac{249051. \text{ J}}{\text{mol}}$$

`StyleForm[" $\Delta G_p^{\ddagger} =$ " PrecedenceForm[energiaLliureActivacio, 500], "Subsection", FontColor -> Hue[0.65]]`

$$\Delta G_p^{\ddagger} = \frac{249051. \text{ J}}{\text{mol}}$$

Que convertides a les unitat d'energia que ens donen a l'enunciat serien:

$$\Delta G_p^{\ddagger} = 249051 \text{ (J/mol)} \cdot 0.24 \text{ (cal/J)} \cdot 10^{-3} \text{ (kcal/cal)} = 59.77 \text{ kcal mol}^{-1}$$

3. Contesteu breument pero raoneu la resposta a les següents qüestions.

3.1 Se té una canonada de forma cilíndrica de 30 m de longitud per la qual circula un líquid amb un cabal de 12 Litres/segon. La pressió a l'inici del tub és el doble que en la d'eixida. Quant augmentarà el cabal si tripliquem la pressió a l'inici de la conducció mantenint la mateixa pressió d'eixida?



Segons les condicions inicials del problema: $P_1 = 2 P_2$;

Per a una conducció cilíndrica de radi r que transporta un fluid no compressible (per exemple un líquid) se sap que el cabal, (V/t) , és proporcional a r^4 i al gradient de pressió, $(\Delta P/\Delta z)$, i inversament proporcional a la viscositat, η , (segons la llei de Poiseuille).

Si com diu l'enunciat, no canvia el radi de la canonada ni la natura del fluid, podem arregar en una k_{aparent} tots el termes constants, de forma que podem dir que $V/t \propto k_{\text{aparent}}(\Delta P/\Delta z)$

■ Cas inicial:

$$\frac{V_1}{t_1} \propto k_{\text{aparent}} \frac{\Delta P_1}{L} = k_{\text{aparent}} \frac{(2 P_2 - P_2)}{30} \propto 12 \text{ L / s};$$

■ Cas de la qüestió:

$$\frac{V}{t} \propto k_{\text{aparent}} \frac{\Delta P_2}{L} = k_{\text{aparent}} \frac{(3 (2 P_2) - P_2)}{30};$$

Tenint en compte aquestes dues equacions i la informació que ens donen podem resoldre el cabal:

$$\text{nouCabal} = \text{Solve}\left[\frac{\text{cabal2}}{12. (\text{L / s})} == \frac{k_{\text{aparent}} \frac{(3 (2 P_2) - P_2)}{30}}{k_{\text{aparent}} \frac{(2 P_2 - P_2)}{30}}, \text{cabal2}\right];$$

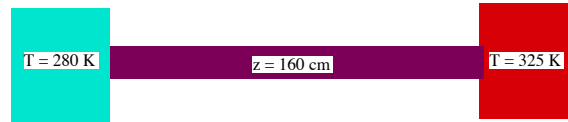
$$\text{Cabal} = \text{First}[\text{cabal2} /. \text{nouCabal}]$$

$$\frac{60. \text{ L}}{\text{ s}}$$

```
Style["Cabal =" PrecedenceForm[Cabal, 500], "Subsubsection", FontColor -> Hue[0.65]]
```

$$\text{Cabal} = \frac{60 \cdot L}{s}$$

3.2 Tenim dos dipòsits de calor un a 280 K i altre a 325 K. Aquests es comuniquen per mitjà d'una vareta cilíndrica de ferro ($\kappa=0.80 \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$) de 160 cm de longitud. La vareta està adientment aïllada per a que no hi haja pèrdues de calor. En un minut se transporten 225 J quan el sistema ha assolit el règim estacionari. Quin serà el valor del diàmetre, d , de la vareta de transmissió?



Per definició de densitat de flux d'energia, J és:

$$J = \frac{d\dot{q}}{A dt} = -\kappa_{\text{conductivitat}} \frac{\Delta T}{\Delta z}$$

El que vol dir que la densitat de flux d'energia és proporcional al gradient de temperatura. En assolir l'estat estacionari tindrem:

$$\Delta T = 280 \text{ K} - 325 \text{ K};$$

$$\Delta z = 160 \text{ cm};$$

$$\kappa_{\text{conductivitat}} = 0.80 \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1};$$

Si ens diuen que en un minut (60 s) es transporten 225 J, aleshores la velocitat de flux de calor serà:

$$\dot{q} = \frac{225 \cdot J}{60 \text{ s}}$$

$$\frac{3.75 \text{ J}}{\text{s}}$$

$$\text{Solve}\left[\frac{\dot{q}}{A} == -\kappa_{\text{conductivitat}} \frac{\Delta T}{\Delta z}, A\right]$$

Solve::ratnz : Solve was unable to solve the system with inexact coefficients. The answer was obtained by solving a corresponding exact system and numericizing the result. >>

$$\{\{A \rightarrow 16.6667 \text{ cm}^2\}\}$$

$$\text{area} = \text{First}[A /. \%]$$

$$16.6667 \text{ cm}^2$$

$$\text{NSolve}\left[\text{area} == \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2, d\right];$$

Solve::ratnz : Solve was unable to solve the system with inexact coefficients. The answer was obtained by solving a corresponding exact system and numericizing the result. >>

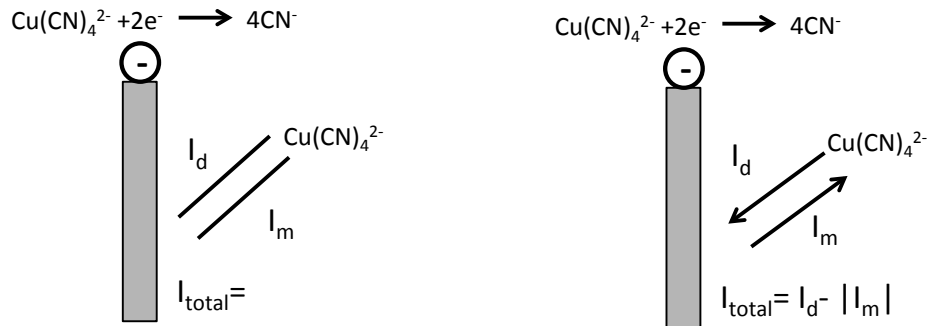
$$\text{diametre} = \text{Last}[d /. \%]$$

$$4.60659 \text{ cm}$$

```
Style["diàmetrecanonada" PrecedenceForm[diametre, 500], "Subsection", FontColor -> Hue[0.65]]
```

$$\text{diàmetre}_{\text{canonada}} = 4.60659 \text{ cm}$$

3.3 En la reacció de reducció d'un elèctrode negatiu com el presentat al dibuix adjunt, indiqueu el sentit dels corrents migratòria i difusió que cal tenir en compte per a dita reacció. Així com el càlcul de la intensitat de corrent total (sense convecció) que resultaria.



3.4 S'introdueix un tros de sucre (4 grams $M = 342$, g/mol) en un tanc d'aigua (1000L). A quina distància del punt inicial es trobarà la màxima concentració de sucre transcorregudes 10 horas. El coeficient de difusió val $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. La solució de la segona llei de Fick per aquest sistema ens dóna:

$$c(r, t) = \frac{n_0}{8(\pi D t)^{3/2}} \text{Exp}\left(-\frac{r^2}{4 D t}\right)$$

Es tracta de trobar el màxim de la funció de distribució o llei de Fick:

$$\text{conc}[r, t] := \frac{n_0}{8(\pi D t)^{3/2}} \text{Exp}\left[-\frac{r^2}{4 D t}\right];$$

$D[\text{conc}[r, t], r]$

$$-\frac{e^{-\frac{r^2}{4 D t}} n_0 r}{16 D \pi^{3/2} t (D t)^{3/2}}$$

Si es tracta d'un màxim igualarem a zero i obtindrem la solució quan t siga igual a 10hores:

$\text{Solve}[D[\text{conc}[r, t], r] = 0, r] /. t \rightarrow 10 \text{ hores}$

$\{r \rightarrow 0\}$

4.- L'ozó pot reaccionar amb el NO segons la reacció global següent:



L'ús de certs metalls s'ha demostrat que catalitza dita reacció per adsorció dissociativa de l'ozó donant oxigen molecular i oxigen atòmic, que queda adsorbit. Aquest reacciona amb el monòxid de nitrogen produint diòxid de nitrogen, que pot adsorbir-se sobre la superfície del metall sense dissociar-se a una temperatura constant T.

4.1. Escriu l'esquema complet de la reacció.

4.2. Escriu l'expressió de velocitat de reacció, deixant-la en funció de pressions i fraccions de centres ocupats, suposant que l'etapa controlant és:

- l'adsorció de l'ozó.
- la reacció superficial.
- la desorció del diòxid de nitrogeno.

4.3. Calculeu l'energia de activació de la constant de velocitat suposant que l'etapa controlant és l'adsorció d'ozó a partir de les dades següents, on P_{O_3} és la pressió inicial d'ozó, T la temperatura i v_0 la velocitat inicial:

T (°C)	25	45
P_{O_3} (atm)	0,5	1,0
v_0 (mol/h·g _{cat})	$3,31 \cdot 10^{-3}$	$2,07 \cdot 10^{-2}$

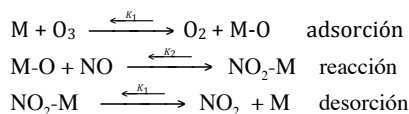
4.4. En un experiment previ es va estudiar la reacció d'adsorció del diòxid de nitrogeno sobre la superfície del metall utilitzat en la reacció obtenint els resultats que s'indiquen a continuació:

P_{NO_2} (atm)	3,5	10,0	16,7	25,7	33,5	39,2
V (cm ³)	101	136	153	162	165	166

Considerant que el procés d'adsorció està d'acord amb la isoterma de Langmuir, obtingueu els paràmetres característics i indiqueu quina seria la constant de desorció.

■ **4.1.- Escriu l'esquema complet de la reacció.**

L'esquema es refereix a les reaccions químiques que conformen cadascuna de les etapes del procés global tal i com es mostra:



■ **4.2. Escriu l'expressió de velocitat de reacció, deixant-la en funció de pressions i fraccions de centres ocupats, suposant que l'etapa controlant és:**

- l'adsorció de l'ozó.
- la reacció superficial.
- la desorció del diòxid de nitrogeno.

a) Etapa controlant siga l'adsorció:

Si l'etapa d'adsorció controla la reacció, haurem de donar l'expressió de la velocitat com:

$$v = k_1 P_{O_3} (1 - \theta_O - \theta_{NO_2}) - k_{-1} P_{O_2} \theta_O$$

Si utilitzem relacions d'equilibri per a les altres etapes (que hi hauran de ser ràpides comparades amb aquesta) podem expressar la velocitat inicial, v_0 , en funció de la pressió inicial de l'ozó

$$v_0 = k_1 (P_{O_3})_0 \quad (* \text{ tot i que es suposa que a l'inici la } P_{O_2} \text{ i } \theta_O \text{ } \theta_{NO_2} \text{ seran menyspreables} *)$$

b) Etapa controlant siga la reacció superficial:

$$v = k_2 P_{NO} \theta_O - k_{-2} \theta_{NO_2}$$

En aquest punt si la reacció superficial controla la velocitat de la reacció global haurem d'entendre que aquesta serà l'etapa lenta i l'adsorció i desorció seran d'equilibri (o siga seran ràpides) la velocitat inicial tindrà en compte que hi hauran pocs centres ocupats pel NO_2

$$v_0 = k_2 P_{NO} \theta_O$$

c) Etapa controlant siga la desorció:

$$v = k_3 \theta_{NO_2} - k_{-3} P_{NO_2} (1 - \theta_O - \theta_{NO_2})$$

Tot i que en aquest punt hem de prendre les etapes d'adsorció i reacció superficial com etapes d'equilibri o ràpides, i no hi ha més informació al voltant de la relació de les constants d'equilibri K_1, K_2 i la seua relació amb les k_3 i/o k_{-3} l'equació de velocitat a l'instant inicial si la desorció controla és prou complexa per a desenvolupar-la i simplificar-la per això la deixem al nivell que l'hem presentat.

$$v_0 = k_3 \theta_{NO_2} - k_{-3} P_{NO_2} (1 - \theta_O - \theta_{NO_2})$$

■ **4.3. Calculeu l'energia de activació de la constant de velocitat suposant que l'etapa controlant és l'adsorció d'ozó a partir de les dades següents, on P_{O_3} és la pressió inicial d'ozó, T la temperatura i v_0 la velocitat inicial:**

$$v_0 = k_1 (P_{O_3})$$

Si coneguem v_0 i la $P_{inicial}$ podem obtenir per a cada temperatura el corresponent valor de la k_r

L'energia d'activació E_a es pot obtenir a partir de la **lei d'Arrhenius** per a dues temperatures (25 °C i 45 °C)

$$k_r(T_1) = A \exp \left[-\frac{E_a}{RT_1} \right];$$

$$\Rightarrow \frac{k_{rT_1}}{k_{rT_2}} = \exp \left[-\frac{E_{a,1}}{RT_1} - \left(-\frac{E_0}{RT_2} \right) \right] \quad \text{que en aplicar logar-}$$

itmes obtenim

$$k_r(T_2) = A \exp \left[-\frac{E_a}{RT_2} \right];$$

$$\text{Log} \left[\frac{k_{rT_1}}{k_{rT_2}} \right] = \frac{E_{a,1}}{R} \left[-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right]$$

De la que podem aïllar l'energia d'activació de l'etapa 1, $E_{a,1}$


```

energiaActivacio1 =  $\frac{R \operatorname{Log}\left[\frac{k_{rT_1}}{k_{rT_2}}\right]}{\left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right)}$  /. {R -> 8.31451 J K-1 mol-1, krT1 ->  $\frac{3.31 \cdot 10^{-3}}{0.5}$  mol / (h g atm),
krT2 ->  $\frac{2.07 \cdot 10^{-2}}{1}$  mol / (h g atm), T1 -> (25 + 273) K, T2 -> (45 + 273) K}
44912.7 J
mol
StyleForm["Ea,1 = " PrecedenceForm[energiaActivacio1, 500], "Subsection", FontColor -> Hue[0.65]]

```

$$E_{a,1} = \frac{44912.7 \text{ J}}{\text{mol}}$$

```
Quit[]
```

■ 4.4.- Obtingueu els paràmetres característics i indiqueu quina seria la constant de desorció.

Si representem gràficament les dades que ens donen a l'enunciat s'observa:

```
p = {3.5, 10, 16.7, 25.7, 33.5, 39.2} atm;
```

```
v = {101, 136, 153, 162, 165, 166} 1. cm3;
```

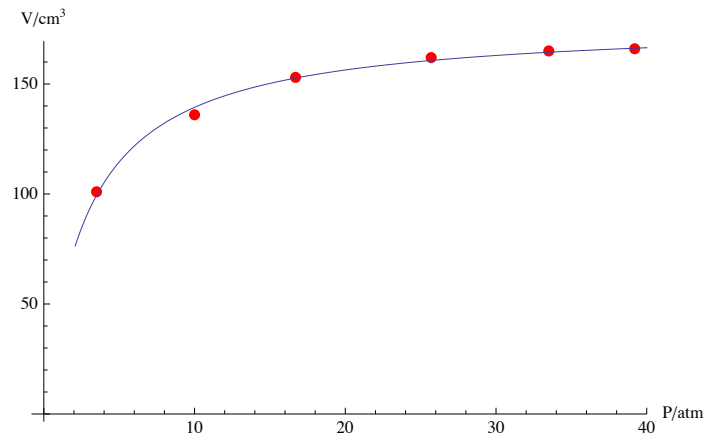
```
dades := Transpose[{p/atm, v/cm3}];
```

```
ListPlot[dades, PlotStyle -> {Red, PointSize[0.018]}, AxesLabel -> {"P/atm", "V/cm3"}, AxesOrigin -> {0, 0}];
```

```
n1m = NonlinearModelFit[dades,  $\frac{VK x}{1 + K x}$ , {VK, K}, x];
```

Per veure que compleix amb la isoterma de Langmuir = $\frac{V}{V_\infty} = \frac{K p}{1 + K p}$

```
Show[ListPlot[dades, PlotStyle -> {Red, PointSize[0.018]},
AxesLabel -> {"P/atm", "V/cm3"}, AxesOrigin -> {0, 0}], Plot[n1m[x], {x, 0, 40}]]
```



a) Si l'ajust el fem tipus **NoLineal** l'equació serà $V = \frac{V_\infty K p}{1 + K p}$ obtenint per a K i V_∞ K els valors:

```
Normal[n1m]
```

```
 $\frac{64.2956 x}{1 + 0.36122 x}$ 
```

```
K = Normal[n1m][[2]][[1]][[2]][[1]] atm-1
```

```
 $\frac{0.36122}{\text{atm}}$ 
```

```
 $V_\infty = \frac{\text{Normal[n1m][[1]]}}{\text{Normal[n1m][[2]][[1]][[2]][[1]]}} \text{ cm}^3$ 
```

```
177.996 cm3
```

b) Si l'ajust el fem tipus **Lineal** l'equació serà $V = \frac{V_{\infty} K p}{1 + K p}$ obtenint per a K i V_{∞} K els valors:

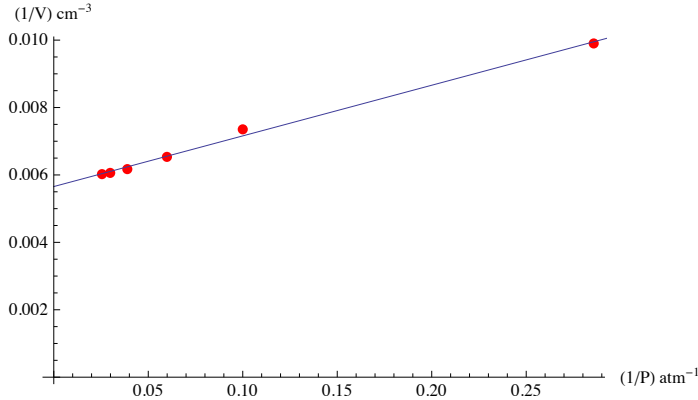
■ a) Si l'ajust el fem tipus **NoLineal** l'equació serà $\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{\infty}} + \frac{1}{V_{\infty} K} \frac{1}{p}$ i per obtenint K i V_{∞} els valors farem

```
valors := Transpose[{atm/p, cm³/v}];
```

```
lm = LinearModelFit[valors, {1, x}, x];
```

```
Show[ListPlot[valors, PlotStyle -> {Red, PointSize[0.018]},
```

```
  AxesLabel -> {"(1/P) atm⁻¹", "(1/V) cm⁻³"}, AxesOrigin -> {0, 0}], Plot[lm[x], {x, 0, 0.5}]]
```



```
Normal[lm]
```

```
0.00565553 + 0.0150301 x
```

$$V_{\infty} = \frac{1}{\text{Normal[lm][[1]]}} \text{ cm}^{-3}$$

$$\frac{176.818}{\text{cm}^3}$$

$$K = \frac{\text{Normal[lm][[1]]}}{\text{Normal[lm][[2]][[1]]}} \text{ atm}^{-1}$$

$$\frac{0.376279}{\text{atm}}$$

Se sol acceptar que el procés d'adsorció és el invers al de la desorció per quant físicament són processos inversos. Segons això la $K_{\text{des}} = \frac{1}{K_{\text{ads}}}$

```
StyleForm["Kdesorció = " PrecedenceForm[1/K, 500], "Subsection", FontColor -> Hue[0.65]]
```

$$K_{\text{desorció}} = 2.6576 \text{ atm}$$

```
StyleForm["V∞ = " PrecedenceForm[V∞, 500], "Subsection", FontColor -> Hue[0.65]]
```

$$V_{\infty} = \frac{176.818}{\text{cm}^3}$$

5.- Elegiu la resposta correcta, marcant-la clarament sobre l'examen. Cada resposta correcta son 2 punts de 10 i cada resposta incorrecta -0,5 punts.

5.1. Quan s'introdueix un tub capil·lar de 10 cm de longitud en un líquid aquest ascendeix o descendeix per ell com a conseqüència dels fenòmens superficials. Si el líquid és aigua ($\gamma=72,75 \text{ mN/m}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) i el capil·lar té un diàmetre de 0,40 mm. Què ocurrerà si introduïm el tub 5 cm per baix de la superfície del líquid?

- a. El líquid ascendirà 7,37 cm
- b. No es produirà ningun moviment del líquid per que el tub s'ha submergit.
- c. El líquid ascendirà 2,37 cm
- d. El líquid ascendirà 5 cm

$$h = \frac{2\gamma}{\rho g R} = \frac{2 \times 72e-3}{997 \times 9,8 \times 0,2e-3} = 0,737m$$

El que passa és que com el tub té 10 cm de llargària i el submergim 5 cm (ens queden 5 cm de tub per sobre del nivell de l'aigua), sols podrà pujar 5 cm.

5.2. S'introdueix un capil·lar de 0,08 mm de diàmetre en l'interior d'una dissolució aquosa que conté 0,02 M de CaCl_2 a 25 °C. Es connecta aquest capil·lar, junt amb un elèctrode de referència, a una font d'alimentació. Quan s'aplica una diferència de potencial de -0,42 V la càrrega superficial en la interfase mercuri/dissolució s'anul·la i la tensió superficial val $0,428 \text{ N m}^{-1}$. Utilitzant el model de doble capa rígida amb $d=1,9 \text{ nm}$ determinar quin serà la tensió superficial del mercuri en el capil·lar quan la diferència de potencial aplicat siga nul·la. Dada addicional $\epsilon = 78,5 \epsilon_0$

- a. 0,5678 N/m
- b. 0,2965 N/m
- c. 0,3957 N/m
- d. 0,4603 N/m

$$\gamma = \gamma^{\max} - \frac{\epsilon}{2d} \phi_e^2 = \gamma^{\max} - \frac{\epsilon}{2d} (V - V^{\max})^2 = 0,428 - \frac{78,5 \times 8,8542e-12}{2 \times 1,0e-9} (0 + 0,42)^2 = 0,3957 \frac{N}{m}$$

5.3. El sobrepotencial és:

- a. La diferència en valor absolut entre el valor del potencial aplicat i el corresponent a l'equilibri.
- b. La diferència en valor absolut entre el valor del potencial aplicat i l'estàndard.
- c. La diferència entre el valor del potencial aplicat i el corresponent l'equilibri.
- d. La diferència entre el valor del potencial aplicat i l'estàndard.

5.4. El pes molecular terme mitjà en pes d'un polímer és $M_w = 225000$ i el seu índex de polidispersitat és 1,5.

- a. $M_n = 150000$, $M_v = 350000$ i $M_z = 195000$
- b. $M_n = 150000$, $M_v = 195000$ i $M_z = 350000$
- c. $M_n = 337500$, $M_v = 350000$ i $M_z = 195000$
- d. $M_n = 337500$, $M_v = 195000$ i $M_z = 350000$

5.5. Se té dues mostres de poliuretà de diferents pesos moleculars (M_1 i M_2) a una temperatura de 55 °C i s'observen dues fases. En augmentar la temperatura a 94 °C es dissol el que té pes molecular M_2 .

- a. Mai pot donar-se aquesta situació, les dues es dissolen al mateix temps.
- b. $M_1 > M_2$
- c. $M_1 = M_2$
- d. $M_1 < M_2$