

COGNOMS \_\_\_\_\_ NOMS \_\_\_\_\_ GRUP C

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

1. Trieu la resposta correcta marcant-la clarament sobre l'examen. Cada resposta correcta són 2 punts i cada resposta incorrecta -0.5 punts.

1.1. Què s'obté amb la següent expressió?

$$\hbar\gamma\mathbf{B}$$

- 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. Què s'obté amb la següent expressió?

$$(1-\sigma)\mathbf{B}$$

- a) Intensitat del camp magnètic aplicat.
- b) Desplaçament químic.
- c) Apantallament.
- d) Intensitat del camp magnètic local.

1.3. Quines són les unitats en el SI del moment dipolar magnètic nuclear, I?

- a) adimensional
- b) J·s
- c) J·T<sup>-1</sup>
- d) T

1.4. El pes molecular mitjà en pes d'un polímer és  $M_w = 225000$  i el seu índex de polidispersitat és 1.5. Quina de les següents respostes és la correcta?:

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

1.5. 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.

2. Contesteu quantitativament a les següents qüestions.

2.1. Considereu l'equilibri  $A(g) \leftrightarrow B(g)$ . Tant A com B tenen un únic nivell energètic accessible, no degenerat en el cas d'A i amb degeneració 2 en el cas de B. El nivell fonamental d'A és de menor energia que el de B, que se troba  $1.0 \text{ kcal/mol}$  per damunt. Calculeu l'interval de temperatures en les que en una mescla en equilibri hi haurà major proporció d'A que de B.

2.2. Els àtoms de magnesi tenen els següents estats electrònics:

Termes	$^1S$	$^3P$	$^3P_1$
Degeneració	1	1	3

Número d'ones (cm<sup>-1</sup>)                      0                      21850                      21870

Discutiu quantitativament, les següents expressions:

- i) A qualsevol temperatura finita la proporció d'àtoms en el nivell energètic fonamental és major que en el primer nivell excitat.
- ii) A qualsevol temperatura finita la proporció d'àtoms en el primer nivell energètic excitat és major que en el segon nivell excitat.

2.3. S'ha estudiat experimentalment la reacció  $2 \text{ NOCl} \rightleftharpoons 2 \text{ NO} + \text{Cl}_2$  trobant-se que l'energia d'activació val 102.0 kJ/mol i el factor de freqüència  $9.4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Determineu el valor del factor estèric que apareix en la teoria de col·lisions a 800 K sabent que el diàmetre d'una molècula de NOCl val 5.0 Å i la seua massa  $65.45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Resposta 2.1.-

La constant de l'equilibri entre gasos,  $K_p$  ve donada per l'expressió:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta U_r(0)}{RT}} \prod_J \left( \frac{q_{J,m}^0}{N_A} \right)^{\nu_J}$$

Cal considerar els estats electrònics dels gasos A i B que només es diferencien en la degeneració de l'estat fonamental i en la diferència d'energies d'ambdós estats fonamental. Aleshores podem establir que:

$$K_p = \frac{\left( \frac{q_{B,m}^0}{N_A} \right)}{\left( \frac{q_{A,m}^0}{N_A} \right)} e^{-\frac{\Delta U_r(0)}{RT}} = 2 \cdot e^{-\frac{4184}{8.314T}} = 2 \cdot e^{-\frac{503}{T}}$$

La constant d'equilibri ens indica la proporció de molècules de cada gas a cada temperatura, és a dir que si  $N_{\text{Total}} = N_A + N_B$

Exercin les corresponents pressions  $p_A$  i  $p_B$  respectivament, direm que si  $p_A = p_B$  és que  $N_A = N_B$  i per tant  $K_p = 1$ , aleshores i haurà una T a la qual en el nostre problema trobem  $K_p = 1$ . Aquesta temperatura esdevé de l'equació:

$$\text{Solve} \left[ 2 \text{Exp} \left[ -\frac{503.0}{T} \right] = 1, T \right]$$

{ {T → 725.676} }

**L'interval de temperatures en les que la proporció de molècules d'A siga major que les de B serà:**

$$0 \leq T \leq 725.675 \text{ K}$$

### Resposta 2.2.-

**(i) A qualsevol temperatura finita la proporció d'àtoms en el nivell energètic fonamental és major que en el primer nivell excitat.**

$$\frac{p_0}{p_1} = \frac{g_0 \cdot e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}}{g_1 \cdot e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}}} = \frac{1}{e^{-\frac{hc\bar{\nu}_1}{kT}}} = e^{\frac{hc\bar{\nu}_1}{kT}} = e^{\frac{3.144 \cdot 10^4}{T}}$$

**Doncs per a qualsevol T  $p_0 > p_1$**

**(ii) A qualsevol temperatura finita la proporció d'àtoms en el primer nivell energètic excitat és major que en el segon nivell excitat.**

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{g_1 \cdot e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}}{g_2 \cdot e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}}} = \frac{1 \cdot e^{-\frac{3.144 \cdot 10^4}{T}}}{3 \cdot e^{-\frac{3.147 \cdot 10^4}{T}}} = \frac{1}{3} e^{\frac{28.8}{T}}$$

La temperatura a la que s'igualen les probabilitats d'ocupació entre els nivells excitats 1er i 2on serà:

$$\frac{1}{3} e^{\frac{28.8}{T}} = 1 \quad \Rightarrow \quad T = 26.2 \text{ K}$$

Doncs per a tota temperatura inferior a 26.2 K es complirà que  $p_1 > p_2$

### Resposta 2.3.-

Caldrà calcular el factor estèric com el quocient entre els valors dels factors de freqüència experimental i teòric. És a dir:

$$P_{\text{factorfreqüència}} = \frac{A_{\text{experimental}}}{A_{\text{teòric}}};$$

$$A_{\text{teòric}} = \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 e^{1/2} = 3.97 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 3.97 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Aleshores substituint tindrem:

$$P_{\text{factorfreqüència}} = \frac{A_{\text{experimental}}}{A_{\text{teòric}}} = \frac{9.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}}{3.97 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}} = 0.0237$$

3.- Contesteu breument les següents qüestions.

3.1.- Indiqueu les unitats en el Sistema Internacional, de les següents magnituds:

- (a)  $Z_{12}$       (b)  $\kappa$       (c)  $\eta$       (d)  $D_{ij}$       (e)  $C_v$

3.2.- Supposeu un sistema bidimensional d'una substància A. En un instant  $t=0$  es col·loca en un punt d'aquest sistema  $N_0$  partícules d'una substància B. A partir d'aquest moment B comença a difondre's en A. Per a aquest sistema la concentració  $C(r, t)$  es defineix com el nombre de partícules per unitat d'àrea. Així es dedueix de la segona llei de Fick que, la concentració de B varia amb el temps,  $t$ , i la distància,  $r$ , al punt on es va dipositar B al principi, amb la següent expressió:

$$C(r, t) = \frac{N_0}{4\pi D t} e^{-\frac{r^2}{4Dt}}$$

Determineu l'expressió que ens proporciona la fracció de partícules que es troben entre la distància  $r$  i  $r+dr$ .

3.3.- Un gas a pressió atmosfèrica es troba entre dues plaques paral·leles separades 1 cm i mantingudes a diferent temperatura. Si es desitja augmentar la transferència tèrmica entre plaques, seria adequat augmentar la densitat del gas?. Raoneu la resposta.

Dades addicionals:

$$\kappa = \frac{25\pi}{64} \langle v \rangle \lambda \rho \frac{C_{v,m}}{N_A}; \quad \langle v \rangle = \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}; \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{V}{\pi d^2 N};$$

**3.1.-** Indiqueu les unitats en el Sistema Internacional, de les següents magnituds:

(a)  $Z_{12}$  (b)  $\kappa$  (c)  $\eta$  (d)  $D_{ij}$  (e)  $C_v$ 

Del "quadernet-formulari" tenim  $Z_{12} = z_{(1)2} \frac{N_1}{V}$ ; i  $z_{(1)2} = \pi d_{12}^2 \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi \mu} \frac{N_2}{V}}$ ; per tant:

$$Z_{12} = \pi d_{12}^2 \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi \mu} \frac{N_2}{V} \frac{N_1}{V}}; \quad |Z_{12}| = m^2 \sqrt{\frac{J K^{-1} K}{\text{kg}} \left(\frac{\text{molec}}{m^3}\right)^2}; \quad J = N m = \text{kg m s}^{-2}; \quad \sqrt{\frac{J}{\text{kg}}} = m \text{ s}^{-1};$$

(a)  $|Z_{12}| = m^2 m \text{ s}^{-1} \left(\frac{\text{molec}}{m^3}\right)^2 = (\text{número de col.lisions})/(\text{unitat de volumen} \times \text{unitat de temps}) = m^{-3} \text{ s}^{-1}$

(b) la conductivitat tèrmica,  $\kappa$ , ve donada de la següent relació (veure quadernet):  $J_{Q,z} = -\kappa \frac{dT}{dz}$  i la densitat de flux és la quantitat d'energia que es transporta per unitat d'àrea i unitat de temps, o siga  $J_{Q,z} = \frac{1}{A} \frac{dq}{dt}$ ; per tant tenim:

$$\kappa = -\frac{dz}{dT} \frac{1}{A} \frac{dq}{dt}; \quad |\kappa| = \frac{m}{K} \frac{1}{m^2} \frac{J}{t} = J m^{-1} K^{-1} s^{-1} = W m^{-1} K^{-1} = N s^{-1} K^{-1}$$

(c) Respecte de la viscositat,  $\eta$ , la definició de densitat de flux de quantitat de moviment és:  $J_{p_x,z} = -\eta \frac{dv_z}{dx}$  essent la densitat de flux expressada com a la quantitat de moviment,  $p_z$ , transmesa per unitat d'àrea i temps o siga:  $J_{p_x,z} = \frac{1}{A} \frac{dp_z}{dt}$  i aleshores:

$$\eta = -\frac{dx}{dv_z} \frac{1}{A} \frac{d(mv_z)}{dt}; \quad |\eta| = \frac{m}{m s^{-1}} \frac{1}{m^2} \frac{\text{kg m s}^{-1}}{s} = \text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} = \text{kg} \frac{m}{m} m^{-1} s^{-1} \frac{s}{s} = \text{kg m s}^{-2} m^{-2} s = N m^{-2} s$$

(d) El coeficient de difusió,  $D_{ij}$ , ve donat per l'expressió:  $J_{D_{jk},z} = -D_{jk} \frac{dc}{dz}$  tot i tenint en compte que la definició de densitat de flux es defineix com la quantitat de matèria transportada per unitat d'àrea i unitat de temps, o siga  $J_{D_{jk},z} = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt}$  per tant:

$$D_{jk} = -\frac{dz}{dc} \frac{1}{A} \frac{dn}{dt}; \quad |D_{jk}| = \frac{m}{\text{mol m}^{-3}} \frac{1}{m^2} \frac{\text{mol}}{s} = m^2 \text{ s}^{-1}$$

(e) El calor específic a volum constant,  $C_v$ , es defineix com la varició de l'energia interna respecte de la temperatura d'eixe sistema a  $V=\text{cte}$ .

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V; \quad |C_v| = \frac{J}{K} = J K^{-1}$$

**3.2.- Determineu l'expressió que ens proporciona la fracció de partícules que es troben entre la distància  $r$  i  $r+dr$ .**

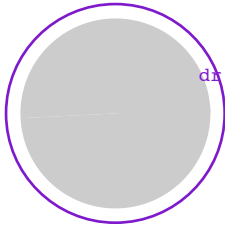
$$c(r, t) = \frac{N_0}{4\pi D t} e^{-\frac{r^2}{4 D t}}$$

$$\text{Conc}[r, t] := \frac{N_0}{4\pi D t} \text{Exp}\left[-\frac{r^2}{4 D t}\right]$$

Ens demanen el valor de la fracció de partícules de la substància B es troben entre

$r$  i  $r + dr$ , i que nosaltres en dit sempre que és  $\frac{N_{r,r+dr}}{N_0}$  i que al èsser bidimensional (cercle) haurem de fer:

```
Show[Graphics[{GrayLevel[0.8], Disk[{0, 0}, 2], RGBColor[.5, .1, .8],
Circle[{0, 0}, 2.3], Text["dr", {2, .8}]}], AspectRatio -> Automatic];
```



$$A[r_] := \pi r^2$$

$$Dt[A[r], r]$$

$$2 \pi r$$

Càlcul del nombre de molècules entre  $r$  i  $r+dr$   $N = \text{Concentració} \cdot \text{dArea}$

$$\text{Nombre} = \text{Conc}[r, t] Dt[A[r], r]$$

$$\frac{e^{-\frac{r^2}{4Dt}} r N_0}{2Dt}$$

Ens demanen per la probabilitat,  $\frac{N}{N_0}$  que és la funció multiplicada per  $dr$ , per tant

$$f[r] := (\text{Nombre} / N_0)$$

$$\text{StyleForm}\left[\frac{N_{r, r+dr}}{N_0} = f[r] \cdot dr, \text{Subsection}, \text{FontColor} \rightarrow \text{RGBColor}[0, 0, 1]\right]$$

$$\frac{N_{r, r+dr}}{N_0} = \frac{e^{-\frac{r^2}{4Dt}} r}{2Dt} \cdot dr$$

**3.3.- Un gas a pressió atmosfèrica es troba entre dues plaques paral·leles separades 1 cm i mantingudes a diferent temperatura. Si es desitja augmentar la transferència tèrmica entre plaques, ¿seria adequat augmentar la densitat del gas?. Raoneu la resposta.**

**Dades addicionals:**

$$\kappa = \frac{25\pi}{64} \rho \frac{C_{v,m}}{N_A} \langle v \rangle \lambda; \quad \lambda = \frac{V}{\sqrt{2} \pi d^2 N}; \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}};$$

La transferència de calor entre dos fonts calorífiques ve donada per:

$J_z = -\kappa \frac{dT}{dz}$ , per tant per a una diferència de temperatura donada i a una distància concreta, augmentar

la transferència tèrmica és augmentar el coeficient  $\kappa$ .

Si substituïm adientment el recorregut lliure mitjà i la velocitat mitjana i sabent que el calor molar a volum constant és  $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$ , essent  $R = k_B N_A$  i també densitat és sinònim de  $\frac{N}{V}$

$$\kappa = \frac{25\pi \rho C_{v,m} V}{64 N_A \sqrt{2} \pi d^2 N} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \text{ que es veu que no depèn de la densitat ni la pressió.}$$

**Conclusió: Aquest coeficient és independent de la densitat, i per tant augmentant-la, no s'incrementaria la transferència tèrmica.**

4. La reacció d'isomerització en fase gasosa  $A(g) \rightleftharpoons B(g)$  ve catalitzada per un determinat sòlid. Se sap que l'etapa de reacció És lenta, elemental i irreversible.

4.1. La taula següent mostra els valors de les velocitats inicials obtingudes en funció de la pressió inicial d'A a dues temperatures diferents. Deduïu els valors de les constants cinètiques i d'equilibri que apareixen en l'expressió de la velocitat a dites temperatures

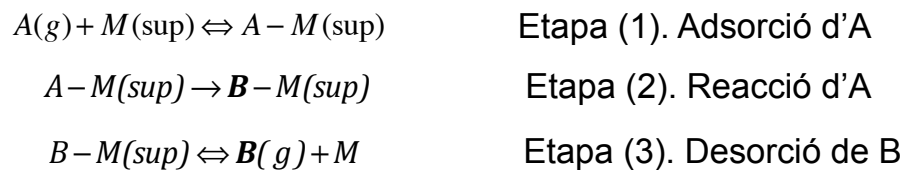
$P_{A,0}$ (atm)	$v_0$ (mol/h·g)	
	T=400 K	T=500 K
0.1	$6.55 \cdot 10^{-4}$	$9.91 \cdot 10^{-4}$
0.2	$1.05 \cdot 10^{-3}$	$1.83 \cdot 10^{-3}$
0.4	$1.52 \cdot 10^{-3}$	$3.18 \cdot 10^{-3}$

4.2. Calculeu, a partir de l'expressió de la velocitat inicial, quina serà l'energia d'activació de la reacció catalitzada en els límits d'altres i baixes temperatures.

4.3. En un nou experiment s'estudia l'adsorció del producte a 400 K, determinant-se que la quantitat de B adsorbida es duplica quan la seua pressió en l'equilibri passa de 0.1 a 0.25 atm. Suposant vàlida la isoterma de Langmuir determineu la constant de l'equilibri de desorció de B.

#### 4.1.- Valors de les constants cinètiques i d'equilibri.

El primer que hem de fer és deduir l'expressió de la velocitat inicial en funció de les pressions inicials de l'espècie A segons el mecanisme que ens proposen. Aleshores:



Si suposem que la (2) és la lenta i les (1) i (3) són d'equilibri ens quedarà que:  $v = k_2 \theta_A$

La fracció de centres ocupats per l'espècie A l'obtenim dels equilibris (1) i (3)

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

Substituint aquesta expressió en la de la velocitat tindrem:  $v = \frac{k_2 K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$

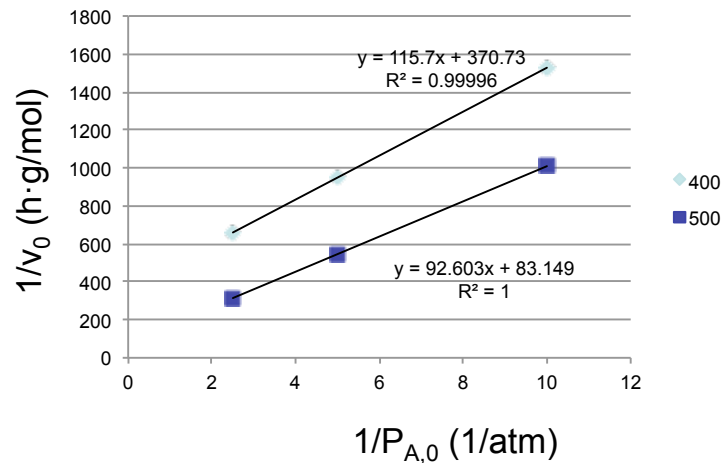
La velocitat inicial  $v_0$  correspondrà a una pressió d'A  $P_A = P_{A,0}$  on la  $P_B = 0$  o siga que se tindrà:

$$v_0 = \frac{k_2 K_A P_{A,0}}{1 + K_A P_{A,0}}$$

Per a deduir les constants cinètiques i d'equilibri demanades hem de fer una transformació de la darrera expressió:

$$v_0 = \frac{k_2 K_A P_{A,0}}{1 + K_A P_{A,0}} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{v_0} = \frac{1}{k_2 K_A P_{A,0}} + \frac{1}{k_2}$$

Si representem  $1/v_0$  front a  $1/P_{A,0}$  hauríem d'obtenir una recta, l'ordenada a l'origen de la qual obtindrem  $k_2$  i de la pendent combinant adientment el valor de  $K_A$



Amb els ajusts realitzats a les dues temperatures podem obtenir els següents valors

	400 K	500 K
$k_2$ (mol/h·g)	$2.70 \cdot 10^{-3}$	$1.20 \cdot 10^{-2}$
$K_A$ (atm $^{-1}$ )	3.2	0.9

Cal observar que la  $K_A$  minva en augmentar la T el que ens indica que es tracta d'un procés exotèrmic. La constant de velocitat de la reacció,  $k_2$ , augmenta amb la T que és el que cal observar per a una cte de velocitat referida a una etapa.

#### 4.2.- Energia d'activació.

Prendrem els límits de T altes i T baixes en l'expressió de la velocitat

$$v_0 = \frac{k_2 K_A P_{A,0}}{1 + K_A P_{A,0}}$$

**Per a baixes T** la  $K_A$  serà molt alta i la velocitat inicial s'aproximarà a

$$v_0 = \frac{k_2 K_A P_{A,0}}{1 + K_A P_{A,0}} \approx \frac{k_2 K_A P_{A,0}}{K_A P_{A,0}} = k_2$$

Així doncs  $k_{cat} = k_2$  el que voldrà dir que  $E_{a,cat} = E_{a,2}$ . Aquesta pot deduir-se a partir de l'expressió d'Arrhenius aplicada a les constants  $k_2$  determinades a les dues temperatures (400 K i 500 K):

$$\begin{aligned} T_1 = 400 \text{ K} \quad k_2 = 2.70 \cdot 10^{-3} \quad \text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \\ T_2 = 500 \text{ K} \quad k_2 = 1.20 \cdot 10^{-2} \quad \text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \end{aligned} \quad \ln \frac{k_{2,T_1}}{k_{2,T_2}} = \frac{E_{a,2}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$E_{a,2} = 24.8 \text{ kJ/mol}$$

**Per tant tindrem que  $E_{a,cat} = 24.8$  kJ/mol**

Per a altes T la  $K_A$  serà molt petita i podrem fer la següent aproximació per a la velocitat inicial:

$$v_0 = \frac{k_2 K_A P_{A,0}}{1 + K_A P_{A,0}} \approx \frac{k_2 K_A P_{A,0}}{1} = k_2 K_A P_{A,0}$$

Així doncs,  $k_{cat} = k_2 \cdot K_A$  el que vol dir que  $E_{cat} = E_{a,2} + \Delta H_{ads,A}$

L'entalpia d'adsorció de l'espècie A pot deduir-se de la llei de van't Hoff aplicada a la  $K_A$  determinada a les dues T:

$$\left. \begin{array}{l} T_1=400\text{K} \quad K_A = 3.2 \quad \text{atm}^{-1} \\ T_2=500\text{K} \quad K_A = 0.9 \quad \text{atm}^{-1} \end{array} \right\} \ln \frac{K_{A,T_1}}{K_{A,T_2}} = \frac{\Delta H_{\text{ads,A}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$\Delta H_{\text{ads,A}} = -21.1 \text{ kJ/mol}$

Per tant tindrem que  $E_{a,\text{cat}} = (24.8 - 21.1) \text{ kJ/mol} = 3.7 \text{ kJ/mol}$

#### 4.3.- Càlcul de la $K_{\text{desorció, B}}$

Isoterma d'adsorció de Langmuir per a B:

$$\theta = \frac{K_B P_B}{1 + K_B P_B}$$

Condicions que ens donen al problema:

$$\theta = \frac{0.1 \cdot K_B}{1 + 0.1 \cdot K_B}$$

$$2\theta = \frac{0.25 \cdot K_B}{1 + 0.25 \cdot K_B}$$

$$2 = \frac{0.25 \cdot K_B}{1 + 0.25 \cdot K_B} \cdot \frac{1 + 0.1 \cdot K_B}{0.1 \cdot K_B}$$

$$\text{Solve} \left[ 2 = \left( \frac{0.25 K_B}{1 + 0.25 K_B} \right) \left( \frac{1 + 0.1 K_B}{0.1 K_B} \right), K_B \right]$$

{ $\{K_B \rightarrow 2.\}$ } (\* expressada en atm \*)

Aquesta és la constant d'adsorció de B la de desorció ha d'ésser la seua inversa:  $K_{\text{des,B}} = 0.5 \text{ atm}^{-1}$

5.1. Uns investigadors trobaren que la tensió superficial,  $\gamma$ , d'una substància en dissolució aquosa a  $50^\circ \text{C}$  se relaciona amb la seua concentració,  $C$ , mitjançant la següent expressió:

$$\gamma = \gamma_0 - a \ln(1 + bC)^2$$

On  $\gamma_0$  és la tensió superficial de l'aigua pura a eixa temperatura i  $C$  la concentració de solut (M). Per a un determinat solut a  $50^\circ \text{C}$  es va determinar que  $a = 18.4 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  i  $b = 2.35 \text{ M}^{-1}$ .

Determinar la concentració superficial de excés,  $\Gamma_2$ , quan la concentració de solut és  $0.45 \text{ M}$ . Expliqueu el resultat obtingut.

5.2. Si al dispersar un líquid en gotes de determinat radi,  $r$ , a la temperatura de  $18^\circ \text{C}$  la pressió de vapor de les gotes resulta ser un 10 per cent més alta que la pressió de vapor del líquid, Quin és el radi de les gotes que s'estan formant?

Dades addicionals:  $\gamma_0 (T = 18^\circ \text{C}) = 28.5 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $M_r = 78.11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $d = 0.88 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

5.3. Un electròmetre capil·lar està format per un capil·lar de vidre de radi  $0.08 \text{ mm}$  farcit de mercuri, un elèctrode de referència no polaritzable i una dissolució electrolítica. L'altura màxima que assoleix el mercuri en el capil·lar a  $25^\circ \text{C}$  és  $5.69 \text{ cm}$  quan la diferència de potencial aplicat és  $-0.75 \text{ V}$ . Sabent que la capacitat superficial de l'elèctrode és  $0.27 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$ : Determinar la densitat superficial de càrrega i l'altura que assoleix el mercuri en el capil·lar quan el potencial aplicat siga igual a  $-0.45 \text{ V}$ . Utilitzar el model de la doble capa difusa.

#### Resposta 5.1.-

$$\gamma[C] := \gamma_0 - a \text{Log}[(1 + bC)^2];$$

Definició de la concentració superficial d'excés:  $\Gamma_2 = -C/(RT) (\partial\gamma/\partial C)_T$

$$\Gamma_2[C] := -\frac{C}{RT} (D[\gamma[C], C]);$$



**D[gamma [C], C]**

$$-\frac{2 a b}{1 + b C}$$

**derivadaOfgamma = % /. {a -> 18.4 × 10<sup>-3</sup> N m<sup>-1</sup>, b -> 2.35 10<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> m<sup>3</sup>, C -> 0.45 × 10<sup>3</sup> mol m<sup>-3</sup>}**

$$-\frac{0.0000817777 \text{ m}^2 \text{ N}}{\text{mol}}$$

**concentracionSuperficialGamma2 = -  $\frac{C}{R T}$  derivadaOfgamma /.**

$$\{C \rightarrow 0.45 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}, R \rightarrow 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow (273 + 50) \text{ K}\} /. J \rightarrow \text{N m}$$

$$\frac{0.0000137036 \text{ mol}}{\text{m}^2}$$

**Style[Gamma2 = concentracionSuperficialGamma2, "Subsubsection", Hue[0.65]]**

$$\frac{0.0000137036 \text{ mol}}{\text{m}^2}$$

**El soluto se adsorbe en la interfase.**

## Resposta 5.2.-

Si la pressio de vapor d'unes gotes d'un líquid, P, és un 10% més alta que la pressió de vapor del propi líquid, P\*, a eixa temperatura vol dir que P = 1.10 P\*, per tant de l'expressió dela llei de Kelvin simplificada s'obindrà que:

$$\frac{P}{P_{\text{vap}}} = \text{Exp} \left[ \frac{2 \gamma V_{\text{molar}}}{r R T} \right];$$

**Solve[Log[ $\frac{P}{P_{\text{vap}}}$ ] ==  $\frac{2 \gamma V_{\text{molar}}}{r R T}$ , r] /.**

$$\{P \rightarrow 1.10 P_{\text{vap}}, \gamma \rightarrow 28.5 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}, V_{\text{molar}} \rightarrow (78.11 \text{ g mol}^{-1}) / (0.88 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}), R \rightarrow 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow (273 + 18) \text{ K}\} /. J \rightarrow \text{N m}$$

$$\{\{r \rightarrow 2.1941 \times 10^{-8} \text{ m}\}\}$$

**Style[r = 2.1941 × 10<sup>-8</sup> m, "Subsubsection", Hue[0.65]]**

$$2.1941 \times 10^{-8} \text{ m}$$

## Resposta 5.3.-

**(i) Càlcul de la densitat superficial, σ**

Model de la doble capa difusa:  $\gamma = \gamma^{\text{màxima}} - \frac{\epsilon}{2 \chi_D} \phi_e^2$

Sabem que  $\phi_e = V - V^{\text{màxim}}$  i que de l'enunciat la capacitat superficial de l'elèctrode val: Capacitat = 0.27 F m<sup>-2</sup> =  $-\left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial V^2}\right)$

Si la densitat superficial de càrrega d'un elèctrode es defineix com:

$$\sigma = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial V}\right) = \frac{\epsilon \phi_e}{\chi_D}$$

$$\text{gamma}[\phi_e] := \text{gammaMax} - \frac{\epsilon}{2 \chi_D} \phi_e^2;$$

$$\sigma = -D[\text{gamma}[\phi_e], \phi_e]$$

$$\frac{\epsilon \phi_e}{\chi_D}$$

$$\text{Capacitat} = -D[\text{gamma}[\phi_e], \{\phi_e, 2\}]$$

$$\frac{\epsilon}{\chi_D}$$

Aquest resultat ens heu diu el problema i val  $0.27 \text{ F m}^{-2}$ , aleshores podrem obtenir la densitat superficial de càrrega com

una expressió simple equivalent a:

$$\sigma = \text{Capacitat} \times \phi_e = \text{Capacitat} (V - V^{\text{màxim}})$$

$$\text{Solve}[\sigma == \text{Capacitat} (V - V_{\text{max}}), \sigma] /. \text{F} \rightarrow \text{Coulomb} / \text{Volts}$$

$$\{\text{Capacitat} \rightarrow 0.27 \text{ F m}^{-2}, V \rightarrow -0.45 \text{ Volts}, V_{\text{max}} \rightarrow -0.75 \text{ Volts}\} /. \text{F} \rightarrow \text{Coulomb} / \text{Volts}$$

$$\left\{ \left\{ \sigma \rightarrow \frac{0.081 \text{ Coulomb}}{\text{m}^2} \right\} \right\}$$

$$\text{Style}\left[\sigma = \frac{0.081 \text{ Coulomb}}{\text{m}^2}, \text{"Subsubsection"}, \text{Hue}[0.65]\right]$$

$$\frac{0.081 \text{ Coulomb}}{\text{m}^2}$$

### (ii) Altura que s'assoleix

L'altura que assolirà el mercuri al capil.lar valdrà:

$$h = \frac{2\gamma}{r \rho_{\text{Hg}} g}$$

i per a l'altura màxima, es correspondrà amb una  $\gamma^{\text{màxima}}$  aleshores:

$$\gamma^{\text{màxima}} = \frac{r \rho_{\text{Hg}} g h^{\text{màxima}}}{2}$$

Del model de doble capa difusa,  $\gamma = \gamma^{\text{màxima}} - \frac{\epsilon}{2\chi_D} \phi_e^2$ , traurem el valor de la tensió superficial,  $\gamma$ , i amb aquest valor determinarem l'altura assolida pel menisc.

Utilitzarem l'expressió del model doble capa difusa per calcular la  $\gamma$ . Necessitem obtenir prèviament el valor de  $\gamma^{\text{màxima}}$

$$\text{gammaMaxima} = \frac{\text{radi} \rho_{\text{Hg}} g h_{\text{Max}}}{2} /. \{\text{radi} \rightarrow 0.08 \times 10^{-3} \text{ m},$$

$$\rho_{\text{Hg}} \rightarrow 13.53 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}, g \rightarrow 9.82 \text{ m s}^{-2}, h_{\text{Max}} \rightarrow 5.69 \times 10^{-2} \text{ m}\} /. \frac{\text{kg}}{\text{s}^2} \rightarrow \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

$$\frac{0.3024 \text{ N}}{\text{m}}$$

$$\text{Solve}[\text{gamma} == \text{gammaMaxima} - \frac{1}{2} \text{Capacitat} (V - V_{\text{max}})^2, \text{gamma}] /. \text{F} \rightarrow \text{Coulomb} / \text{Volts}$$

$$\{\text{Capacitat} \rightarrow 0.27 \text{ F m}^{-2}, V \rightarrow -0.45 \text{ Volts}, V_{\text{max}} \rightarrow -0.75 \text{ Volts}\} /. \text{F} \rightarrow \text{Coulomb} / \text{Volts}$$

$$\left\{ \left\{ \text{gamma} \rightarrow \frac{0.3024 \text{ N}}{\text{m}} - \frac{0.01215 \text{ Coulomb Volts}}{\text{m}^2} \right\} \right\}$$

$$\% /. \text{Coulomb Volts} \rightarrow \text{J} /. \text{J} \rightarrow \text{N m}$$

$$\left\{ \left\{ \text{gamma} \rightarrow \frac{0.29025 \text{ N}}{\text{m}} \right\} \right\}$$

$$\text{Altura} = \frac{2 \gamma}{\text{radi } \rho_{\text{Hg}} g} / . \{ \text{radi} \rightarrow 0.08 \times 10^{-3} \text{ m},$$

$$\rho_{\text{Hg}} \rightarrow 13.53 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}, g \rightarrow 9.82 \text{ m s}^{-2}, \gamma \rightarrow 0.29025 \text{ N m}^{-1} \} / . \frac{\text{N s}^2}{\text{kg}} \rightarrow \text{m}$$

0.0546139 m

Style [altura = 0.0546 m , "Subsubsection", Hue[0.65]]

0.0546 m

Style [altura = 5.46 cm , "Subsubsection", Hue[0.65]]

5.46 cm

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

6.1. D'acord amb la llei de Poiseuille aplicada a líquids, si en una determinada canonada cilíndrica reduïm el cabal per un factor igual a 16 mantenint el mateix gradient de pressió, el radi:

- a) Se duplica
- b) Se redueix a la meitat
- c) Se multiplica per 8
- d) Es manté constant

6.2. Indicar quina de les següents afirmacions és correcta. Se diu que un elèctrode és idealment no polaritzable quan:

- a) En aplicar una diferència de potencial (ddp) externa les càrregues no poden passar al través de la interfase.
- b) En aplicar una ddp externa les càrregues poden passar al través de la interfase.
- c) En aplicar una ddp externa les càrregues romanen en l'elèctrode.
- d) L'aplicació d'una ddp externa no influeix en el moviment relatiu de les càrregues respecte de la posició de la interfase.

6.3. En catàlisi heterogènia amb un únic reactiu essent l'etapa d'adsorció la que controla la velocitat de reacció:

- a) La velocitat inicial és independent de la pressió.
- b) La velocitat inicial minva amb la pressió inicial.
- c) La velocitat inicial és inversament proporcional a la pressió dels productes.
- d) La velocitat inicial és proporcional a la pressió inicial.

6.4. Segons la isoterma de Langmuir per a l'adsorció d'un gas monoatòmic sobre la superfície d'un catalitzador:

- a) La fracció de recobriment pot ser major que la unitat.
- b) A pressions baixes la fracció de recobriment és proporcional a la pressió del gas.
- c) L'entalpia d'adsorció és positiva.
- d) A una determinada pressió, en augmentar la temperatura augmenta la fracció de recobriment.

6.5. Ordeneu les següents dissolucions aquoses de menor a major valor de la seua concentració superficial d'excés: a) aigua pura; b) etanol (1M), c) àcid oleic (1M); d) KCl (1,2 M)

- a) a<b<c<d
- b) d<a<b<c
- c) c<b<a<d
- d) d<b<c<a