

## EXAMEN DE QUÍMICA FÍSICA III

1 de juny de 2023 (1a convocatòria)

### EXAMEN RESOLT

#### BLOC I: QÜESTIONS D'OPCIÓ MÚLTIPLE [20 PUNTS]

Marqueu sense ambigüitat en aquest mateix full la resposta correcta de cada apartat. Cada resposta correcta val 2 punts i cadascuna d'incorrecta descompta 0.5 punts.

1. Dues molècules ( $X_2$  i  $YZ$ ) tenen massa reduïda i distància d'enllaç idèntiques. A una mateixa temperatura, quina d'ambdues tindrà una funció de partició rotacional major?
  - (a)  $X_2$
  - (b)  $YZ$
  - (c) En ambdues molècules serà igual
  - (d) Depèn de la temperatura
2. Segons la teoria de l'estat de transició, un punt de sella és
  - (a) un punt en la superfície d'energia de potencial que és un mínim en la direcció que connecta reactius amb productes.
  - (b) un punt en la superfície d'energia de potencial que posseeix un moviment vibracional amb constant de força positiva.
  - (c) la suma de tots els complexos activats.
  - (d) el complex activat de menor energia.
3. Si per a un gas a una certa temperatura l'arrel quadrada de la velocitat quadràtica mitjana és  $274.4 \text{ m s}^{-1}$  i la velocitat més probable és  $224 \text{ m s}^{-1}$ , la velocitat mitjana valdrà:
  - (a) Més de  $274.4 \text{ m s}^{-1}$
  - (b) Menys de  $224 \text{ m s}^{-1}$
  - (c) Entre  $224$  i  $274.4 \text{ m s}^{-1}$
  - (d) Els dos valors donats de velocitat no són compatibles
4. La conductivitat tèrmica d'un gas diluït
  - (a) és una funció creixent de la temperatura.
  - (b) és una funció creixent tant de la temperatura com de la pressió.
  - (c) és una propietat constant intrínseca de cada gas.
  - (d) és una funció decreixent de la temperatura.

5. Segons la llei de Poiseuille, si dupliquem el radi d'una canonada cilíndrica per on circula un fluid incompressible,
- (a) el cabal es quadruplica.
  - (b) el cabal es duplica.
  - (c) el cabal es manté constant.
  - (d) el cabal és 16 vegades més gran.
6. Quin dels factors següents no afecta la velocitat de transferència electrònica en un procés electròdic?
- (a) Naturalesa de l'elèctrode (metall)
  - (b) Temperatura de la solució
  - (c) Molaritat de la solució
  - (d) Grandària de l'elèctrode
7. Quina de les afirmacions següents és incorrecta?
- (a) La catàlisi canvia la constant d'equilibri d'una reacció.
  - (b) Els enzims tenen centres actius involucrats en la catàlisi enzimàtica.
  - (c) La velocitat de catàlisi depèn de l'àrea del catalitzador.
  - (d) La catàlisi afecta la concentració de reactius i productes en l'equilibri.
8. L'adsorció d'un gas està descrita per la isoterma de Langmuir amb una constant d'equilibri  $K = 0.9 \text{ kPa}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Quina és la pressió en kPa quan la fracció de recobriment és 0.95?
- (a) 21.1                      (b) 11.1                      (c) 422                      (d) 1.1
9. Considereu tres mostres de poliestirè amb valors de  $\overline{M}_n$  de 15 000, 30 000 i 100 000  $\text{g mol}^{-1}$ , totes tres dissoltes en toluè a una mateixa fracció en volum. En un experiment disminuïm la temperatura fins que el poliestirè amb  $\overline{M}_n = 15 000 \text{ g mol}^{-1}$  es troba precipitat.
- (a) A aquesta temperatura, els polímers amb valors de  $\overline{M}_n$  de 30 000 i 100 000  $\text{g mol}^{-1}$  es trobaran també precipitats.
  - (b) A aquesta temperatura, els polímers amb valors de  $\overline{M}_n$  de 30 000 i 100 000  $\text{g mol}^{-1}$  es trobaran dissolts.
  - (c) A partir d'aquesta informació no podem saber si els polímers amb valors de  $\overline{M}_n$  de 30 000 i 100 000  $\text{g mol}^{-1}$  es troben o no dissolts.
  - (d) Podem estar segurs que ens trobem per sobre de la temperatura theta.
10. La temperatura crítica d'un polímer
- (a) depèn del grau de polimerització.
  - (b) és independent de la massa molar.
  - (c) és superior a la temperatura theta.
  - (d) es troba sempre per sota de la temperatura de transició vítria.

BLOC II: QÜESTIONS NUMÈRIQUES [20 PUNTS]

**Qüestió 1.** Calculeu l'entropia molar estàndard de l'argó a 25 °C. [4 punts]

**Dades:**  $A_r$  (Ar) = 39.95; l'argó no posseeix estats electrònics de baixa energia i el seu estat fonamental és  $^1S_0$ .

**SOLUCIÓ**

$$S = kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln Q$$

$$S = kT \left( \frac{\partial \ln \frac{q^N}{N!}}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln \frac{q^N}{N!} = kT \left( \frac{\partial \ln q^N}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln q^N - k \ln N! = NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V} + Nk \ln q - k \ln N!$$

Com que est tracta d'àtoms, no tenim ni rotació ni vibració, de manera que:

$$S = NkT \left( \frac{\partial \ln q_{\text{trans}} q_{\text{ele}}}{\partial T} \right)_{N,V} + Nk \ln q_{\text{trans}} q_{\text{ele}} - k \ln N!$$

$$S = \quad \quad \quad S_{\text{trans}} \quad \quad \quad S_{\text{ele}}$$

$$S = NkT \left( \frac{\partial \ln q_{\text{trans}}}{\partial T} \right)_V + Nk \ln q_{\text{trans}} - k \ln N! + NkT \left( \frac{\partial \ln q_{\text{ele}}}{\partial T} \right)_V + Nk \ln q_{\text{ele}}$$

$$\begin{aligned} S &= NkT \left( \frac{\partial \ln q_{\text{trans}}}{\partial T} \right)_V + Nk \ln q_{\text{trans}} - k \ln N! \\ &= NkT \left( \frac{\partial \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V}{\partial T} \right)_V + Nk \ln \left[ \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \right] - kN \ln N + kN \\ &= NkT \frac{3}{2T} + Nk \ln \left[ \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \right] - kN \ln N + kN \\ &= \frac{5}{2}kN + Nk \ln \left[ \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] \end{aligned}$$

$$S_{\text{trans}} = \frac{5}{2}nR + nR \ln \left[ \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{(kT)^{5/2}}{P} \right] \quad \text{equació de Sackur-Tetrode}$$

Substituint  $n = 1$ ,  $m = 39.95 \times 10^{-3}/N_A$  kg,  $T = 298.15$  K i  $P = 10^5$  Pa:

$$S_{\text{trans}} = 154.8 \text{ J K}^{-1}$$

$$S_{\text{ele}} = NkT \left( \frac{d \ln q_{\text{ele}}}{dT} \right) + Nk \ln q_{\text{ele}} = Nk \ln g_{\text{ele},0} = nR \ln g_{\text{ele},0} = nR \ln 1 = 0$$

Així doncs:

$$S_{\text{m}}^{\circ} = 154.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

**Qüestió 2.** Mitjançant la teoria de col·lisions, calculeu la constant de velocitat per a la reacció hipotètica  $A_2 + B_2 \longrightarrow 2AB$  a 400 K, sabent que l'energia d'activació és de  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$ . [3 punts]

**Dades:**  $d_{A_2} = 2.5 \text{ \AA}$ ,  $d_{B_2} = 4.2 \text{ \AA}$ ,  $M_A = 3.5 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_B = 34 \text{ g mol}^{-1}$

### SOLUCIÓ

$$k_r = \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} N_A \pi d_{AB}^2 e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

De l'enunciat podem calcular:

$$E_0 = E_a - \frac{RT}{2} = 30000 - 1662.9 = 28337.1 \text{ J mol}^{-1}$$

$$d_{AB} = \frac{d_{A_2} + d_{B_2}}{2} = 3.35 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\mu_{AB} = \frac{M_{A_2} M_{B_2}}{M_{A_2} + M_{B_2}} = 6.347 \text{ g mol}^{-1} = 1.054 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

Substituint aquests valors en l'expressió de  $k_r$ , obtenim:

$$k_r = 4.89 \times 10^4 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

**Qüestió 3.** Estimeu el valor de la secció de col·lisió per a àtoms de Ne a partir del valor experimental de conductivitat tèrmica a 273 K,  $0.465 \text{ mJ cm}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . [3 punts]

**Dada:**  $A_r = 20.2$

### SOLUCIÓ

Mitjançant l'expressió

$$\kappa = \frac{25\pi}{64} \lambda \langle v \rangle \rho \frac{C_{v,m}}{N_A}$$

combinada amb

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{P}{kT} \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2} \frac{kT}{P} \quad \langle v \rangle = \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

arribem a:

$$\kappa = \frac{25}{32} \left( \frac{RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{N_A d^2} C_{v,m}$$

Sabem que per a gasos monoatòmics  $C_{v,m}$  val  $\frac{3}{2}R$  i que la secció de col·lisió és  $\sigma = d^2\pi$ .

```
In[35]:= R = Quantity[8.314, "Joules" / ("Kelvins" "Moles")]
[quantidad]
```

```
Out[35]= 8.314 J / (K mol)
```

```
In[37]:= T = Quantity[273, "Kelvins"]
[quantidad]
```

```
Out[37]= 273 K
```

```
In[38]:= M = Quantity[20.2 * 10^-3, "Kilograms" / "Moles"]
[quantidad]
```

```
Out[38]= 0.0202 kg/mol
```

```
In[48]:= Na = Quantity[6.023 * 10^23, 1 / "Moles"]
[quantidad]
```

```
Out[48]= 6.023 * 10^23 / mol
```

```
In[49]:= k = Quantity[0.0465, "Joules" / ("Seconds" "Kelvins" "Meters")]
[quantidad]
```

```
Out[49]= 0.0465 J / (m s K)
```

```
In[53]:= NSolve[k == 25/32 * (R * T / (pi * M))^(1/2) * 1/(Na * d^2) * 3/2 * R, d]
[resolvedor numèric]
```

```
Out[53]= {{d -> 2.56496 * 10^-10 m}, {d -> -2.56496 * 10^-10 m}}
```

```
In[55]:= (2.5649600369408476^-10 m)^2 * pi
```

```
Out[55]= 2.06686 * 10^-19 m^2
```

Així doncs:

$$\sigma = 2.06686 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

**Qüestió 4.** Estimeu la capacitat de la doble capa elèctrica d'un elèctrode de treball en una dissolució 0.0011 M de KCl a 30 °C. [3 punts]

**Dada:** la constant dielèctrica de la dissolució d'electròlit és  $78.5\epsilon_0$

**SOLUCIÓ**

$$\chi_D = \left( \frac{\epsilon RT}{2F^2 I} \right)^{\frac{1}{2}} = \left( \frac{78.5\epsilon_0 \cdot RT}{2F^2 \left( \frac{1}{2} (z_{Cl}^2 c_{Cl} + z_K^2 c_K) \right)} \right)^{\frac{1}{2}} = \left( \frac{78.5 \times 8.854 \times 10^{-12} \times 8.314 \times 303}{2 \times 96485^2 \times (0.0011 \times 1000)} \right)^{\frac{1}{2}} \approx 9 \times 10^{-9} \text{ m}$$

Es tracta d'una dissolució molt diluïda, de manera que  $d \ll \chi_D$  i, doncs, es pot menysprear la contribució de la capa rígida:  $C = C_{GC}$ .

$$C = C_{GC} = \frac{78.5\epsilon_0}{\chi_D} = \frac{78.5 \times 8.854 \times 10^{-12}}{9 \times 10^{-9}} \approx \underline{\underline{0.075 \text{ F m}^{-2}}}$$

**Qüestió 5.** Es va mesurar l'adsorció de butà sobre unes nanopartícules de  $\text{CeO}_2$  a 0 °C i es van obtenir els resultats següents (valors de pressió dividits per la pressió de vapor de l'adsorbat,  $P^*$ ):

$P/P^*$	0.07306	0.11480	0.15932	0.19624	0.22238
volum adsorbit / $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	16.46	20.72	24.38	27.13	29.08

Una molècula de butà ocupa una àrea superficial aproximada de  $0.446 \text{ nm}^2$ . Suposant una isoterma d'adsorció de BET, calculeu l'àrea efectiva per gram de nanopartícules a 0 °C i una pressió d'1 atm. [4 punts]

**SOLUCIÓ**

La isoterma de BET ve donada per l'expressió:

$$\frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)}$$

on  $V_{\text{mon}}$  és el volum corresponent a la monocapa,  $c$  és la constant de BET i  $x = P/P^*$  ( $P^*$  = pressió de vapor de l'adsorbat). L'enunciat ja ens dona els valors de pressió dividits per  $P^*$ , és a dir, que ens dona  $x$  directament.

Invertim l'expressió i multipliquem cada terme de l'equació per  $\frac{x}{(1-x)}$ :

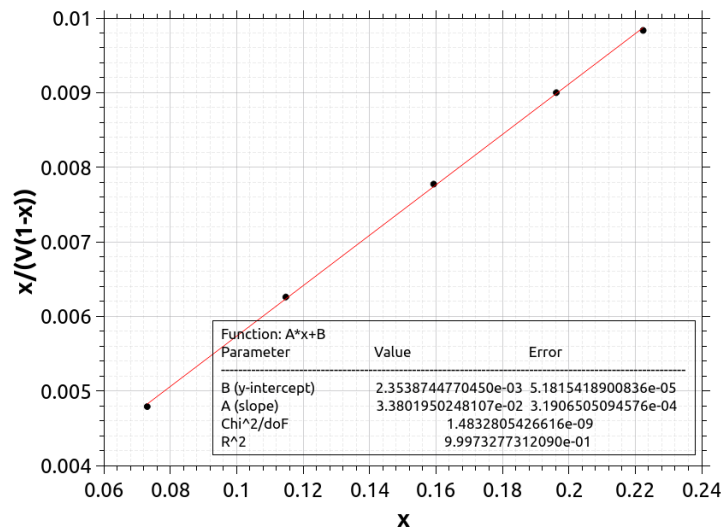
$$\frac{V_{\text{mon}} \cdot x}{V(1-x)} = \frac{(1-x)(1-x+cx)}{cx} \cdot \frac{x}{(1-x)}$$

Passem  $V_{\text{mon}}$  al segon terme:

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{(1-x+cx)}{c \cdot V_{\text{mon}}} = \frac{1}{c \cdot V_{\text{mon}}} - \frac{c-1}{c \cdot V_{\text{mon}}} x$$

Representarem  $\frac{x}{V(1-x)}$  en funció de  $x$ :

$$\frac{x}{V(1-x)} = \text{ordenada en l'origen} - \text{pendent} \cdot x$$



A partir de l'ordenada en l'origen i el pendent de la recta del gràfic podem calcular els valors de  $V_{\text{mon}}$  i  $c$ :

$$c V_{\text{mon}} = \frac{1}{2.35387 \times 10^{-3}}$$

$$c - 1 = 3.380195 \times 10^{-2} \cdot c V_{\text{mon}} \rightarrow c = \frac{3.380195 \times 10^{-2}}{2.35387 \times 10^{-3}} + 1 = \underline{\underline{15.36}}$$

$$V_{\text{mon}} = 27.66 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$$

Per calcular la superfície total per gram de catalitzador ( $S$ ), multiplicarem l'àrea d'una molècula d'adsorbat ( $\sigma$ ) pel nombre de molècules ( $N_{\text{mon}}$ ):

$$S = \sigma \cdot N_{\text{mon}}$$

Calculem primer el nombre de molècules d'adsorbat per gram de catalitzador a partir del valor calculat de  $V_{\text{mon}}$  (atenció a les unitats):

$$\begin{aligned} N_{\text{mon}} &= N_A \cdot n_{\text{mon}} = N_A \frac{P V_{\text{mon}}}{RT} = 6.022 \times 10^{23} \frac{1 \text{ atm} \times 27.66 \times 10^{-3} \text{ L}}{0.082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 273 \text{ K}} = \\ &= 7.44075 \times 10^{20} \text{ molècules de N}_2 \end{aligned}$$

I ara ja podem calcular la superfície total que ens demanen:

$$S = 7.44075 \times 10^{20} \text{ g}^{-1} \times 0.446 \times 10^{-18} \text{ m}^2 = \underline{\underline{331.86 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}}}$$

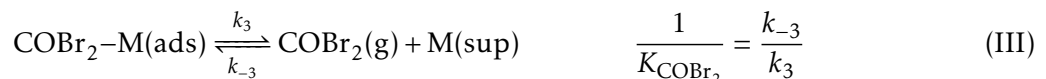
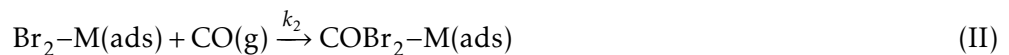
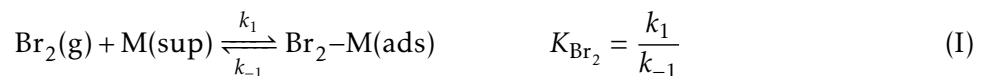
**Qüestió 6.** En un experiment se sintetiza bromur de carbonil ( $\text{COBr}_2$ ) sobre una superfície de carboni actiu a partir de la reacció de monòxid de carboni gas i brom gas. El mecanisme proposat suposa que l'etapa determinant és la reacció irreversible del brom adsorbit sense dissociació amb monòxid de carboni no adsorbit. En l'última etapa es desorbeix el  $\text{COBr}_2$  obtingut.

- a) Escrigueu les distintes etapes del mecanisme proposat i l'expressió de la velocitat de reacció en funció de les pressions dels diferents gasos. [1.5 punts]
- b) Considerant una adsorció molt forta del brom, plantegeu la llei integrada de velocitat. [1.5 punts]

### SOLUCIÓ

(a)

El mecanisme proposat a l'enunciat és del tipus Eley-Rideal, amb tres etapes:



En l'última etapa considerem la inversa de la constant d'adsorció del  $\text{COCl}_2$  perquè és una etapa de desorció. Plantegem l'expressió de la velocitat d'acord amb el mecanisme:

$$v = k_2 \theta_{\text{Br}_2} P_{\text{CO}} = \frac{k_2 K_{\text{Br}_2} P_{\text{Br}_2} P_{\text{CO}}}{1 + K_{\text{Br}_2} P_{\text{Br}_2} + K_{\text{COBr}_2} P_{\text{COBr}_2}}$$

(b)

Si hi ha una adsorció molt forta del  $\text{Br}_2$ ,  $K_{\text{Br}_2} P_{\text{Br}_2} \gg 1 + K_{\text{COBr}_2} P_{\text{COBr}_2}$ , i l'expressió de la velocitat queda:

$$v \approx \frac{k_2 K_{\text{Br}_2} P_{\text{Br}_2} P_{\text{CO}}}{K_{\text{Br}_2} P_{\text{Br}_2}} = k_2 P_{\text{CO}}$$

$$v = -\frac{dP_{\text{CO}}}{dt} \approx k_2 P_{\text{CO}}$$

Separant variables i integrant obtindrem la llei integrada de velocitat:

$$\int_{P_0}^P \frac{dP_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}}} = -k_2 \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = -k_2 t$$



BLOC III: PROBLEMES [20 PUNTS]

■ **Problema 1.** L'acetilè o etí ( $C_2H_2$ ) és un compost orgànic molt utilitzat en la indústria de síntesi de materials. Algunes de les seues característiques han estat determinades espectroscòpicament: constant rotacional =  $1.21 \text{ cm}^{-1}$ ; modes normals de vibració (en  $\text{cm}^{-1}$ ) = 613 (2), 730 (2), 1973, 3282 i 3374;  $M = 26.04 \text{ g mol}^{-1}$ .

- Calculeu la funció de partició vibracional de l'etí a  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ . [3 punts]
- Calculeu la probabilitat de trobar les molècules en el nivell rotacional  $J = 3$  i el nivell rotacional més probable a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . [4 punts]
- A partir del monòmer acetilè, en un reactor amb un volum de 5 L se sintetitza poliacetilè a  $185 \text{ }^\circ\text{C}$  amb un grau de polimerització mitjà en pes de 8500 i una dispersitat d'1.14. Calculeu el pes molecular mitjà en nombre i, a partir d'això, la funció de partició translacional d'aquest polímer. Considereu que a aquesta temperatura el comportament del polímer es pot ajustar al d'un gas. [3 punts]

SOLUCIÓ

(a)

$$q_v = \prod_{i=1}^7 \frac{1}{1 - e^{-\theta_i/T}}$$

$$\theta_1 = \theta_2 = \frac{hc\bar{\nu}}{k} = 879 \text{ K} \quad \theta_3 = \theta_4 = 1047 \text{ K} \quad \theta_5 = 2831 \text{ K}$$

$$\theta_6 = 4710 \text{ K} \quad \theta_7 = 4842 \text{ K}$$

$$q_v = (1573 \text{ K}) = 2.336 \times 2.336 \times 2.058 \times 2.058 \times 1.198 \times 1.053 \times 1.048 = 30.555$$

(b)

$$q = \frac{kT}{\sigma hc\bar{B}} = \frac{1.38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 313.15 \text{ K}}{2 \times 6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 2.99 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1} \times 1.21 \text{ cm}^{-1}} = 90.176$$

$$p_J = \frac{7 \cdot \exp\left(-\frac{6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 2.99 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1} \times 1.21 \text{ cm}^{-1} \times 3 \times 4}{1.38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 313.15 \text{ K}}\right)}{90.176} = 0.0726 = 7.26\%$$

$$J_{\max} = \left(\frac{kT}{2hc\bar{B}}\right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} = \left(\frac{1.3806 \times 10^{-23} \times 313.15}{2 \times 6.62607 \times 10^{-34} \times 2.99 \times 10^{10} \times 1.21}\right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} = \left(\frac{4.3233 \times 10^{-21}}{4.7945 \times 10^{-23}}\right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2}$$

$$J_{\max} = 9$$

(c)

$$D = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{\bar{x}_w M_0}{\bar{M}_n}$$

$$\bar{M}_n = \frac{26.04 \times 8500}{1.14} = 194158 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m = \frac{194.158 \text{ kg mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 3.224 \times 10^{-22} \text{ kg} \quad (\text{massa mitjana d'una molècula})$$

$$q_{\text{trans}} = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot V = \left( \frac{2\pi \times 3.224 \times 10^{-22} \times 1.3806 \times 10^{-23} \times 458.15}{(6.62607 \times 10^{-34})^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot 5 \times 10^{-3} = 7.883 \times 10^{35}$$

■ **Problema 2.** Sobre un càtode d'1 cm<sup>2</sup> de superfície s'estudia la reducció de Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>. L'experiment es realitza a 298 K mantenint les concentracions de les espècies reduïda i oxidada iguals a 0.002 M i 0.001 M, respectivament. El coeficient de transferència de càrrega té un valor de 0.5.

- Estimeu la intensitat de corrent d'intercanvi en mil·liamperers, sabent que quan el potencial és 20 mV menor que el d'equilibri es registra una intensitat de corrent de -0.8 mA. Utilitzeu l'aproximació de sobrepotencials petits. Quina és la resistència a la transferència de càrrega de l'elèctrode? [2.5 punts]
- Determineu la recta de Tafel que proporciona el logaritme neperià de la densitat de corrent a sobrepotencials molt positius i utilitzeu-la per a determinar la densitat de corrent quan el sobrepotencial és de 100 mV. [2.5 punts]
- Quant canvien les energies lliures d'activació de procés catòdic i anòdic quan el sobrepotencial és de +40 mV respecte al valor corresponent al potencial de referència formal? Determineu el quocient entre les constants de velocitat del procés anòdic i catòdic. [2.5 punts]
- En les condicions de l'experiment, la viscositat del medi és de 0.001 Pa s i el radi és de 3 Å. Determineu la mobilitat iònica del Fe<sup>2+</sup> en unitats del sistema internacional i el coeficient de difusió. [2.5 punts]

## SOLUCIÓ

(a) Per a sobrepotencials petits:

$$i = i_0 \left( 1 + \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \dots - \left( 1 - \frac{\alpha nF\eta}{RT} \dots \right) \right) = i_0 \left( 1 + \frac{nF\eta}{RT} - \frac{\alpha nF\eta}{RT} + \dots - 1 + \frac{\alpha nF\eta}{RT} \dots \right)$$

$$i = \frac{i_0 n F}{RT} \eta$$

$$i_0 = \frac{RT}{\eta n F} i = 0.001027 \text{ A} = \underline{\underline{1.027 \text{ mA}}}$$

$$R_{ct} = \frac{RT}{i_0 n F} = \frac{8.314 \times 298}{0.001027 \times 1 \times 96485} \approx \underline{\underline{25 \Omega}}$$

(b) Recta de Tafel per a sobrepotencials petits:

Si  $\eta \gg 0$ , llavors  $j_a \gg |j_c|$ . Així doncs:

$$j = j_a + j_c \approx j_a = j_0 e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}}$$

Prenent logaritmes neperians en aquesta equació obtenim:

$$\ln j = \ln j_0 + \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}$$

$$j_0 = \frac{i_0}{A} = \frac{0.001027 \text{ A}}{1 \text{ cm}^2} \times \frac{10^4 \text{ cm}^2}{1 \text{ m}^2} = 10.27 \text{ A m}^{-2}$$

$$\ln j = \ln 10.27 + \frac{0.5 \times 1 \times 96485}{8.3145 \times 298} \eta = 2.329 + 19.47\eta$$

Si el sobrepotencial és  $\eta = 0.1 \text{ V}$ :

$$\ln j = 4.249 \qquad j = 71.95 \text{ A m}^{-2}$$

(c) Energies lliures d'activació:

$$\Delta G_a^\ddagger = \Delta G_a^{0,\ddagger} - (1-\alpha)nF(E - E^{0'})$$

$$\Delta G_c^\ddagger = \Delta G_c^{0,\ddagger} - (1-\alpha)nF(E - E^{0'}) + nF(E - E^{0'}) = \Delta G_c^{0,\ddagger} + \alpha nF(E - E^{0'})$$

$$E = \eta + E_{eq}$$

$$\Delta G_a^\ddagger = \Delta G_a^{0,\ddagger} - (1-\alpha)nF(\eta + E_{eq} - E^{0'})$$

$$\Delta G_c^\ddagger = \Delta G_c^{0,\ddagger} + \alpha nF(\eta + E_{eq} - E^{0'})$$

La diferència entre el potencial d'equilibri i el potencial formal s'obté mitjançant l'equació de Nernst:

$$E_{\text{eq}} - E^{0'} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{R}]}{[\text{O}]} = 0.018 \text{ V}$$

$$\Delta G_{\text{a}}^{\ddagger} - \Delta G_{\text{a}}^{0,\ddagger} = -(1 - \alpha)nF(\eta + E_{\text{eq}} - E^{0'}) = -0.5 \times 96485 \times (0.040 - 0.018) = \underline{-1061 \text{ J mol}^{-1}}$$

$$\Delta G_{\text{c}}^{\ddagger} - \Delta G_{\text{c}}^{0,\ddagger} = \alpha nF(\eta + E_{\text{eq}} - E^{0'}) = 0.5 \times 96485 \times (0.040 - 0.018) = \underline{+1061 \text{ J mol}^{-1}}$$

Calculem, doncs, l'efecte sobre les constants de velocitat, d'acord amb la TET i recordant que les barreres amb potencial formal són idèntiques per al procés anòdic i catòdic:

$$\frac{k_{\text{a}}}{k_{\text{c}}} = e^{-\frac{\Delta G_{\text{a}}^{\ddagger} - \Delta G_{\text{c}}^{\ddagger}}{RT}} = e^{-\frac{(\Delta G_{\text{a}}^{\ddagger} - \Delta G_{\text{a}}^{0,\ddagger}) - (\Delta G_{\text{c}}^{\ddagger} - \Delta G_{\text{c}}^{0,\ddagger})}{RT}} = \exp\left(\frac{2122}{8.3145 \times 298}\right) = \underline{\underline{2.35}}$$

(b) Considerem la condició d'estat estacionari:  $u = \frac{v}{E} = \frac{q}{f}$

$$u = \frac{q}{f} = \frac{\frac{zF}{N_{\text{A}}}}{6\pi\eta r} = 5.6 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

A partir de la relació de Stokes-Einstein obtenim:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} = 0.72 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$