

EXAMEN DE QUÍMICA FÍSICA III

27 de juny de 2023 (2a 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. D'aquests tres gasos, quin tindrà menor capacitat calorífica molar a volum constant, mesurada a temperatura ambient: SO_2 , C_2H_6 o HCN ?

- (a) SO_2
- (b) C_2H_6
- (c) **HCN**
- (d) Serà igual per als tres gasos

2. A temperatura finita, la probabilitat d'un microestat de major energia serà major que la d'un d'energia inferior?

- (a) Sí, sempre
- (b) **No, mai**
- (c) Depèn de la degeneració
- (d) Depèn de la temperatura

3. En una reacció en dissolució, l'efecte d'una solvatació poc efectiva fa que s'obtinga una constant de velocitat experimental menor que la que prediu la teoria de l'estat de transició.

- (a) Això és degut a l'aparició d'efectes quàntics en la coordenada de la reacció, com l'efecte túnel.
- (b) Això és pel fet que no és vàlida la hipòtesi d'equilibri.
- (c) **Això és degut a l'aparició de recreuaments de la superfície divisòria.**
- (d) Cap de les respostes anteriors és correcta.

4. Considereu la funció de distribució d'una component de la velocitat.

- (a) En augmentar la temperatura, augmenta la probabilitat de trobar molècules amb menor component de velocitat.
- (b) En augmentar la massa, augmenta la probabilitat de trobar molècules amb major component de velocitat.
- (c) **La funció s'anul·la per a velocitats de $\pm\infty$.**
- (d) Totes les afirmacions són correctes.

5. En relació als coeficients de difusió D_{jk} , indiqueu l'afirmació vàlida.
- (a) Generalment els coeficients de difusió D_{jk} i D_{kj} són iguals.
 - (b) El coeficient de difusió és major si j i k són sòlids en comparació amb qualsevol altre estat d'agregació.
 - (c) El coeficient de difusió D_{jk} depèn de la composició.**
 - (d) Totes les afirmacions anteriors són falses.
6. Tenim dues emulsions dels mateixos components amb mides de gota idèntiques però a diferents temperatures. La pressió externa és igual per a les gotes de les dues emulsions, però la pressió interna és menor en un dels dos sistemes.
- (a) Per a l'emulsió a major temperatura, la pressió interna de les gotes és major.
 - (b) Per a l'emulsió a menor temperatura, la pressió interna de les gotes és major.**
 - (c) Si les gotes són dels mateixos components i de la mateixa mida, la pressió interna no pot ser mai diferent, d'acord amb l'equació de Young-Laplace.
 - (d) La diferència de pressió entre dins i fora de les gotes en funció de la temperatura s'explica mitjançant l'equació de Kelvin.
7. En un procés catalític homogeni, figura la concentració de catalitzador en la llei de velocitat?
- (a) La concentració figura en l'equació de velocitat elevada a una potència superior a la que li correspondria en l'equació estequiomètrica d'aquesta reacció.**
 - (b) La concentració no figura en la llei de velocitat perquè el catalitzador no intervé en el mecanisme de reacció, únicament l'accelera.
 - (c) Si considerem un mecanisme de tipus Freundlich, la concentració figura en l'equació de velocitat elevada a -1 .
 - (d) Les afirmacions *a*) i *c*) són correctes.
8. Què és el corrent d'intercanvi?
- (a) El corrent anòdic en el potencial d'equilibri del sistema.**
 - (b) El corrent igual a zero.
 - (c) El corrent total a sobrepotencial igual zero.
 - (d) El corrent catòdic en el potencial formal del sistema.
9. Els polímers termoplàstics
- (a) tenen sempre un punt de fusió definit.
 - (b) tenen una temperatura de transició vítria característica.**
 - (c) no poden ser semicristal·lins.
 - (d) poden ser termoestables o elastòmers.

10. En un reactor de polimerització es troba una certa quantitat d'estirè (líquid) dispersat en aigua amb l'ajut d'un tensioactiu. Quan es duu a terme la polimerització, s'obté una altra suspensió estable de partícules de poliestirè.

- (a) La dispersió passa d'un gel a un sol.
- (b) La dispersió passa d'un gel a un aerosol.
- (c) La dispersió passa d'un sol a una emulsió.
- (d) La dispersió passa d'una emulsió a un sol.

BLOC II: QÜESTIONS [20 PUNTS]

Qüestió 1. S'estudia una mostra d'un gas A_2 a 25 °C en un recipient de 5000 mL. S'obtenen les funcions de partició translacional, rotacional i vibracional, que són, respectivament: 8.7567×10^{29} , 71.99 i 1.00005. Calculeu la distància interatòmica de la molècula estudiada. [4 punts]

Dada: $I = \mu \cdot d^2$

SOLUCIÓ

$$q_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V = 8.7567 \times 10^{29} = \left(\frac{2\pi m_{A_2} \times 1.3806 \times 10^{-23} \times 298}{(6.62607 \times 10^{-34})^2} \right)^{3/2} \times 5 \times 10^{-3}$$

$$m_{A_2} = 5.31385 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$m_A = 2.65692 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$q_{\text{rot}} = \frac{kT}{\sigma hB} = 71.99 = \frac{1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}{2 \times 6.62607 \times 10^{-34} B}$$

$$B = 4.315 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I} = 4.315 \times 10^{10} = \frac{6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 I}$$

$$I = 1.945 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

$$I = \mu_{A_2} \cdot d^2 \quad \mu_{A_2} = \frac{m_A}{2}$$

$$d = \sqrt{\frac{2I}{m_A}} = 1.21 \times 10^{-10} \text{ m} = 1.21 \text{ \AA}$$

Qüestió 2. El gas heli està format per ${}^4\text{He}$ (abundància: 99.999863 %), però també conté una petítissima quantitat d'un altre isòtop estable, ${}^3\text{He}$, les col·lisions del qual estan sent molt estudiades en el camp de la fusió nuclear. Si en una fira omplim d'heli natural un globus esfèric de 40 cm de diàmetre a una pressió de 1094 hectopascals, quantes col·lisions entre àtoms de ${}^3\text{He}$ tindran lloc a l'interior durant la mitja hora que un nen triga a explotar-lo, si la temperatura d'aquest dia és de 30 °C? [3 punts]

Dades: $A_r({}^3\text{He}) = 3.0160$; $A_r({}^4\text{He}) = 4.0026$; $d({}^3\text{He}) = d({}^4\text{He}) = 260$ pm

SOLUCIÓ

$$Z_{11} = \frac{1}{2} z_{11} \frac{N_1}{V} = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \left(\frac{N_1}{V} \right)^2 = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \left(\frac{x_1 P}{kT} \right)^2$$

Substituïm les dades de l'enunciat en l'expressió de Z_{11} :

$$d = 260 \times 10^{-12} \text{ m} \quad T = 303.15 \text{ K} \quad m = 3.0160 \times 10^{-3} \cdot N_A = 5.008 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$x_1 = 1 - x_2 = 1 - 0.99999863 = 1.37 \times 10^{-6} \quad P = 109400 \text{ Pa}$$

$$Z_{11} = 2.809 \times 10^{23} \text{ col·lisions m}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$V = \frac{4\pi r^3}{3} = \frac{4\pi \left(\frac{40 \times 10^{-2}}{2} \right)^3}{3} = 3.351 \times 10^{-2} \text{ m}^{-3}$$

$$\text{col·lisions} = 2.809 \times 10^{23} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1} \times 3.351 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \times 1800 \text{ s} = 1.694 \times 10^{25}$$

Qüestió 3. Calculeu la pressió d'entrada requerida per a mantenir un cabal de $800.7 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ de nitrogen a 310 K fluint per una canonada de 15 mm de diàmetre i 200.5 m de longitud. La pressió d'eixida és d'1.00 bar, per la qual cosa el cabal és mesurat a aquesta pressió. [3 punts]

Dada: La viscositat del nitrogen a 298 K és $176 \times 10^{-7} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i augmenta amb la temperatura

segons l'expressió $\eta = \frac{5}{16\sqrt{\pi}} \left(\frac{MRT}{N_A d^2} \right)^{1/2}$

SOLUCIÓ

Utilitzarem la llei de Poiseuille per a fluids compressibles:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\pi r^4}{16\eta RT} \frac{(P_1^2 - P_2^2)}{l}$$

Calculem la viscositat a 310 K a partir del valor a 298 K d'acord amb la dependència amb la temperatura:

$$\eta(T_2) = \eta(T_1) \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{2}}$$

El cabal es passa a $\frac{dn}{dt}$ amb l'equació dels gasos ideals, $PV = nRT$.

Càlculs:

In[13]:= **R = Quantity[8.314, "Joules" / ("Kelvins" "Moles")]**
[cantidad]

Out[13]= 8.314 J / (K mol)

In[14]:= **T = Quantity[310, "Kelvins"]**
[cantidad]

Out[14]= 310 K

In[15]:= **P2 = Quantity[1 * 10⁵, "Pascals"]**
[cantidad]

Out[15]= 100 000 Pa

In[16]:= **r = Quantity[$\frac{15 * 10^{-3}}{2}$, "Meters"]**
[cantidad]

Out[16]= $\frac{5}{400}$ m

In[17]:= **N[r]**
[valor numérico]

Out[17]= 0.0075 m

In[18]:= **$\eta = \text{Quantity}\left[176 * 10^{-7} * \left(\frac{310}{298}\right)^{(1/2)}, \text{"Kilograms" / ("Seconds" "Meters")}\right]$**
[cantidad]

Out[18]= $\frac{11 \sqrt{\frac{31}{745}}}{125 000}$ kg / (m s)

In[19]:= **N[η]**
[valor numérico]

Out[19]= 0.0000179509 kg / (m s)

```
In[20]:=  $\varnothing = \text{Quantity}[800.7 * 10^{-6}, \text{"Meters"}^3 / \text{"Seconds"}]$   

    [cantidad]
```

```
Out[20]= 0.0008007 m3/s
```

```
In[21]:=  $dndt = \frac{\varnothing * P2}{R * T}$ 
```

```
Out[21]= 0.0310669 m3mol Pa / (s J)
```

```
In[22]:= UnitSimplify[dndt]  

    [simplifica unidad]
```

```
Out[22]= 0.0310669 mol / s
```

```
In[23]:= l = Quantity[200.5, "Meters"]  

    [cantidad]
```

```
Out[23]= 200.5 m
```

```
In[24]:= NSolve[dndt ==  $\frac{\pi * r^4}{16 * \eta * R * T} * \frac{P1^2 - P2^2}{l}, P1]$   

    [resolvent numérico]
```

```
Out[24]= {{P1 -> -102293. Pa}, {P1 -> 102293. Pa}}
```

Així doncs, la pressió d'entrada demanada és:

$$P_1 = 102293 \text{ Pa}$$

Qüestió 4. Un gas de tipus A_2 es quimisorbeix dissociativament sobre un catalitzador. Se sap que, en el límit de pressions molt baixes, en augmentar la temperatura de 300 a 350 K, la fracció de recobriment disminueix un 20 % mentre es manté constant la mateixa pressió de gas en equilibri. Determineu l'entalpia d'adsorció. [3 punts]

SOLUCIÓ

$$\theta = \frac{\sqrt{KP}}{1 + \sqrt{KP}} \quad \Rightarrow \quad \text{Límit a pressions baixes: } \theta = \sqrt{KP}$$

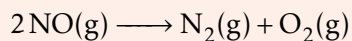
$$\left. \begin{array}{l} \theta_1 = \sqrt{K_1 P} \\ \theta_2 = \sqrt{K_2 P} \end{array} \right\} \frac{1}{0.8} = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}} \quad \Rightarrow \quad \frac{K_1}{K_2} = 1.5625$$

Aplicant l'equació de Van't Hoff, obtenim:

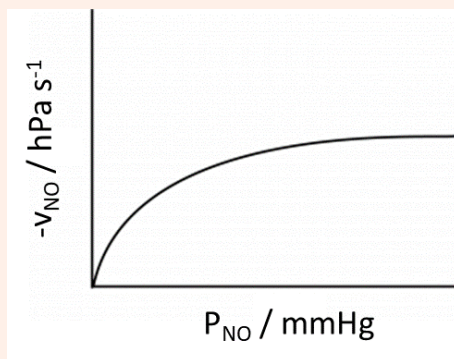
$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad \Rightarrow \quad \boxed{\Delta H_{\text{ads}} = -7.8 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

Qüestió 5. Respongueu raonadament els apartats següent sobre catàlisi i cinètica electròdica.

a) En la descomposició catalítica del NO,

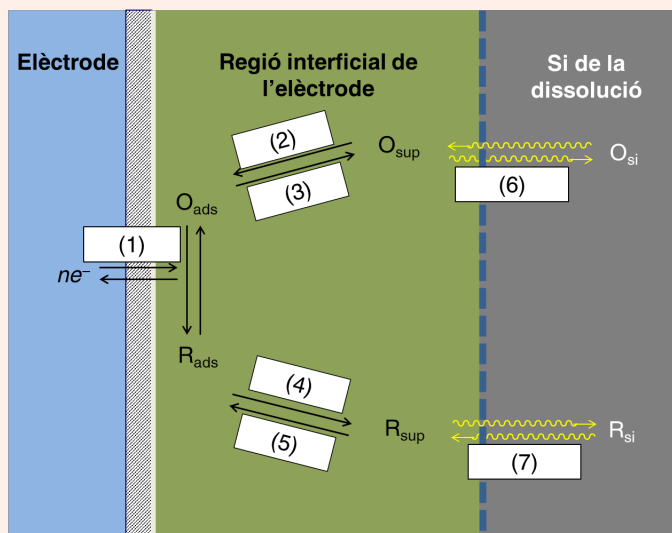


la velocitat de reacció varia amb la pressió parcial de NO d'acord amb el gràfic.



Plantegeu un mecanisme que expliqui aquesta evolució i doneu l'expressió de la llei de velocitat a baixes i a altes pressions parcials de NO. [2 punts]

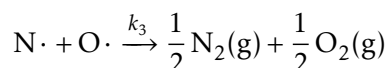
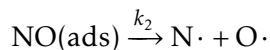
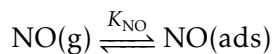
b) Per a la figura adjunta, indiqueu el nom i la descripció de les etapes elementals involucrades en tot procés faradaic general. Especifiqueu exactament el procés involucrat en la transferència electrònica entre l'anàlit i l'elèctrode. [2 punts]



SOLUCIÓ

(a) La reacció plantejada pot tenir lloc a través de diversos mecanismes, però no tots donaran la representació indicada a l'enunciat.

- Una possibilitat és un **mecanisme mitjançant formació de radicals** $N\cdot$ i $O\cdot$ a partir del NO adsorbit, els quals es mouran a través de la superfície per formar N_2 i O_2 :



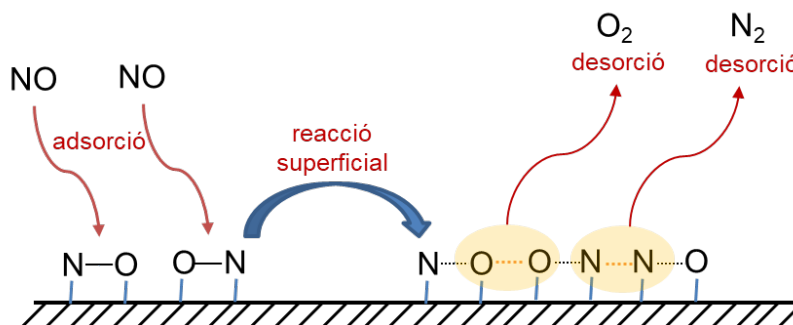
L'etapa de formació dels radicals és molt ràpida i es mouen a la superfície per formar N_2 i O_2 . L'etapa determinant serà l'última de reacció dels radicals. Si menyspreem l'adsorció dels gasos N_2 i O_2 formats i considerem una adsorció del NO mitjançant una isoterma de Langmuir, la velocitat de reacció serà:

$$v = -\frac{dP_{NO}}{dt} = k_3 \frac{K_{NO}P_{NO}}{1 + K_{NO}P_{NO}}$$

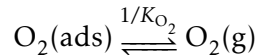
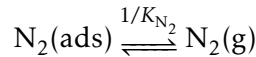
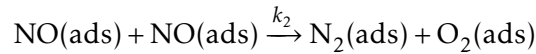
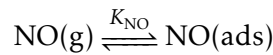
- Per a pressions molt baixes de NO: $v \approx k_3 K_{NO} P_{NO}$
- Per a pressions elevades de NO: $v \approx k_3$

Aquest comportament es correspon perfectament amb el gràfic donat a l'enunciat.

- Una altra possibilitat seria suposar un **mecanisme de Langmuir-Hinshelwood** en què s'adsorbisca primer el gas NO i, a continuació, hi haja una reacció superficial per formar N_2 i O_2 . En últim lloc es desorbirien les molècules de N_2 i O_2 . L'adsorció es produiria a través d'una adsorció de Langmuir.



El mecanisme seria el següent:



La velocitat d'acord amb aquest mecanisme, suposant que l'etapa determinant és la de reacció superficial, seria:

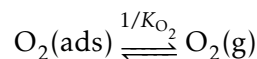
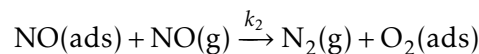
$$v = -\frac{dP_{\text{NO}}}{dt} = k_2 \theta_{\text{NO}}^2 = k_2 \left(\frac{K_{\text{NO}} P_{\text{NO}}}{1 + K_{\text{NO}} P_{\text{NO}} + K_{\text{N}_2} P_{\text{N}_2} + K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}} \right)^2$$

– Per a pressions molt baixes de NO, quan la formació de producte, a més, siga pràcticament menyspreable: $v \approx k_2 K_{\text{NO}}^2 P_{\text{NO}}^2$

– Per a pressions elevades de NO: $v \approx k_2$

Aquest comportament també podria correspondre's amb el gràfic de l'enunciat, ja que, encara que la pressió de NO es troba al quadrat, a pressions baixes, el gràfic podria ser vàlid per a una recta o per a una paràbola.

- Per últim, hom podria suposar un **mecanisme d'Eley-Rideal**, amb adsorció d'una molècula de NO que reacciona amb una altra no adsorbida:



En aquest cas la llei de velocitat quedaria:

$$v = -\frac{dP_{\text{NO}}}{dt} = k_2 \theta_{\text{NO}} P_{\text{NO}} = k_2 P_{\text{NO}} \frac{K_{\text{NO}} P_{\text{NO}}}{1 + K_{\text{NO}} P_{\text{NO}} + K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}}$$

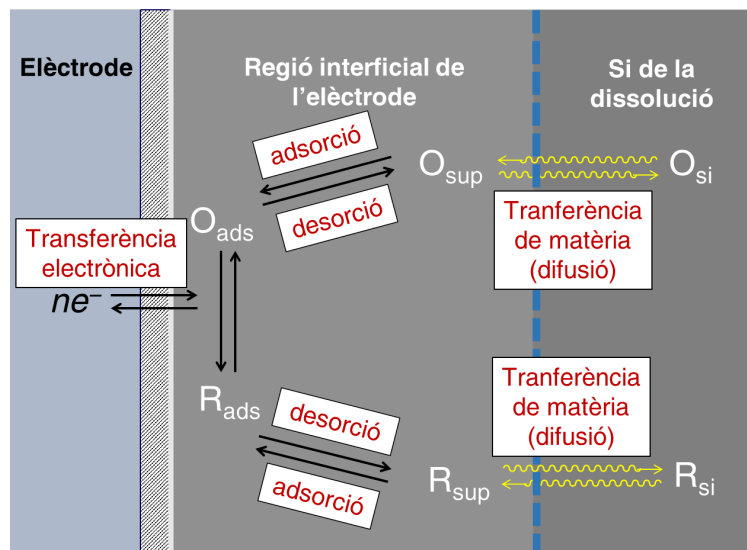
– Per a pressions molt baixes de NO, la reacció seria també d'ordre dos respecte del NO, com en el cas anterior: $v \approx k_2 K_{\text{NO}} P_{\text{NO}}^2$

– En canvi, per a pressions elevades de NO, ara la reacció seria d'ordre 1 respecte del NO: $v \approx k_2 P_{\text{NO}}$

Així doncs, aquest comportament **no es correspondria amb el gràfic indicat**.

(b) El diagrama de l'enunciat ens presenta un procés faradaic típic. En primer lloc es produeix una **transferència de matèria** entre el si de la dissolució i la regió interfacial de l'electròde. Tot i que aquesta transferència de matèria es pot produir per **migració i difusió**, el procés de transport que domina és la **difusió** quan l'espècie oxidada és l'única que es troba inicialment en la dissolució, com seria el cas representat. En canvi, en el si de la dissolució, el procés de transport que domina és la migració.

L'espècie oxidada **s'adsorbeix** a la superfície de l'elèctrode i constitueix el **pla de Helmholtz intern**, en el qual es produeix una **transferència electrònica per efecte túnel**. Seguidament l'espècie reduïda segueix el procés invers a partir de la superfície de l'elèctrode: es **desorbeix** del pla de Helmholtz intern i difon cap al pla de Helmholtz extern i, continuació, a través de la capa difusa. A partir d'ací es produeix la **transferència de matèria** cap al si de la dissolució.



Qüestió 6. Respongueu raonadament els apartats següents sobre sistemes macromoleculars.

- Es tenen quatre dissolucions dissolvent/polímer amb valors del paràmetre d'interacció de Flory, χ , iguals a 0.68, 0.50, 0.25 i 0.15. Indiqueu de manera qualitativa i raonada què es pot deduir respecte a l'evolució de la solubilitat del sistema polímer/dissolvent per a cadascun d'aquests valors de χ . [1.5 punts]
- Per a una mescla equimolar de tres polímers preparats a partir del mateix monòmer amb masses moleculars de 250 000, 350 000 i 450 000, determineu quina serà la dispersitat. [1.5 punts]

SOLUCIÓ

(a) A partir dels valor de χ podem dir el següent:

- $\chi = 0.50 \rightarrow$ Condicions theta, estat sense perturbar
- $\chi = 0.68 \rightarrow$ Com que χ és major que 0.5, el polímer estarà precipitat
- $\chi = 0.25$ i $\chi = 0.15 \rightarrow$ Com que χ és menor que 0.5, el polímer estarà dissolt. A més, com que $\chi = f(1/T)$, la T_c de la mostra amb $\chi = 0.25$ serà major que per a la mostra amb $\chi = 0.15$.

- De manera general, per a aquestes mostres, quan augmenta la temperatura augmenta la solubilitat.

(b) Com que tenim una mescla equimolar, les fraccions molars seran iguals per als tres polímers:

$$n_1 = n_2 = n_3 = \frac{1}{3}$$

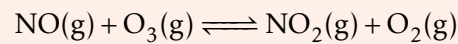
$$\bar{M}_n = \sum n_i M_i = \frac{1}{3}(250\,000 + 350\,000 + 450\,000) = 350\,000$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\frac{1}{3}(250\,000^2 + 350\,000^2 + 450\,000^2)}{\frac{1}{3}(250\,000 + 350\,000 + 450\,000)} = 369\,047.62$$

$$D = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{369\,047.62}{350\,000} = 1.054$$

BLOC III: PROBLEMES [20 PUNTS]

■ **Problema 1.** L'òxid nítric, per l'acció d'oxidants atmosfèrics com l'ozó, es converteix en diòxid de nitrogen segons l'equilibri següent i s'obtenen les dades de la taula a 298 K.



	NO(g)	O ₃ (g)	NO ₂ (g)	O ₂ (g)
$q_{\text{trans,m}}^0$ (mol ⁻¹)	3.94×10^{30}	7.87×10^{30}	7.38×10^{30}	3.55×10^{30}
q_{rot}	123.8	6367.0	4413.0	71.7
q_{vib}	1.0001	1.0336	1.0275	1.0004
q_{elec}	?	1	2	3

- a) Calculeu la constant d'equilibri a 298 K, sabent que la diferència d'energia entre productes i reactius (incloent-hi les energies de punt zero) és de 34 kcal mol⁻¹. Tingueu en compte que l'estat fonamental de la molècula de NO és doblement degenerat i la seua probabilitat d'ocupació és del 64%. [5 punts]
- b) Es determina que la constant cinètica de la reacció a 298 K és 28.4 L mol⁻¹ s⁻¹.
- (b.1) Calculeu l'energia lliure de Gibbs d'activació del procés a 298 K. [2.5 punts]
- (b.2) Calculeu el canvi que es produirà en la constant cinètica quan es passa a una temperatura de 350 K si l'energia d'activació del procés és de 9.5 kJ mol⁻¹. [2.5 punts]

SOLUCIÓ

(a)

$$\frac{\langle N_0 \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{g_0 e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}}{q}$$

$$0.64 = \frac{2}{q} \quad \rightarrow \quad q = 3.125$$

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

Factor preexponencial:

$$\frac{(7.38 \times 10^{30} \times 4413 \times 1.0275 \times 2)(3.55 \times 10^{30} \times 71.7 \times 1.0004 \times 3)}{(3.94 \times 10^{30} \times 123.8 \times 1.0001 \times 3.125)(7.87 \times 10^{30} \times 6367 \times 1.0336 \times 1)} = 0.64485$$

Factor exponencial:

$$\Delta U_r(0) = 34 \text{ kcal mol}^{-1} = 142.12 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$e^{-\frac{\Delta U_r(0)}{RT}} = 1.224 \times 10^{-25}$$

$$K_p = 7.494 \times 10^{-26}$$

(b.1) D'acord amb la TET:

$$k_r = \frac{kT}{h} \left(\frac{RT}{P_0} \right)^{n-1} \exp \left(-\frac{\Delta G_p^{0\dagger}}{RT} \right)$$

Per a $n = 2$, $k_r = 28.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$$\Delta G_p^{0\dagger} = -RT \ln \left[\frac{hk_r}{kT} \left(\frac{P^0}{RT} \right) \right]$$

$$\Delta G_p^{0\dagger} = 72643.7 \text{ J mol}^{-1}$$

(b.2) Aplicant la llei d'Arrhenius per a dues temperatures:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$k_1 = 28.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}; T_1 = 298 \text{ K}; T_2 = 350 \text{ K}$$

$$k_2 = k_1 \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$

$$k_2 = 50.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

■ **Problema 2.** En un laboratori de la facultat tenim un electròmetre de Lipmann compost per un capil·lar de vidre de 0.1 mm de diàmetre ple de mercuri, un elèctrode de referència i una font d'alimentació.

- a) En un experiment es realitzen mesures amb aquest electròmetre d'una dissolució de bromur de magnesi a una temperatura de 20 °C. El màxim de la corba electrocapil·lar s'observa a una tensió superficial de 450 mN m⁻¹ quan el potencial aplicat és -0.40 V. Es determina que, quan el potencial aplicat és zero, l'altura del capil·lar de mercuri és 11.00 cm.

Fent ús del model de Gouy-Chapman, estimeu el gruix de la doble capa iònica i la concentració molar (en unitats de mol L⁻¹) de la dissolució de bromur de magnesi. [5 punts]

Dades: densitat del mercuri a 20 °C: 13.545 g cm⁻³; $\epsilon = 78.5\epsilon_0$

- b) En un segon experiment amb el mateix electròmetre, mesurem dissolucions aquoses del tensioactiu bromur de cetiltrimetilamonni (CTAB), també a 20 °C. Per al rang de concentracions estudiades, les dades obtingudes de l'altura de mercuri en metres s'ajusten a l'equació empírica següent, en la qual c és la concentració molar:

$$h = 0.2972 - 0.01653 \ln c$$

Considerant vàlida la isoterma d'adsorció de Gibbs, determineu l'àrea ocupada per una molècula de tensioactiu en la interfície aigua-aire. Expresseu el resultat en Å². [5 punts]

Indicacions:

- Assumiu que la densitat de les dissolucions és sempre aproximadament igual a la de l'aigua pura a 20 °C, 0.998 g cm⁻³.
- Recordeu que, d'acord amb la regla de la cadena, $\frac{\partial \gamma}{\partial c} = \frac{\partial \gamma}{\partial h} \cdot \frac{\partial h}{\partial c}$.

SOLUCIÓ

(a) Si l'altura de la columna de mercuri és d'11.00 cm, la tensió superficial a potencial zero serà:

$$h = \frac{2\gamma}{r \cdot \rho_{\text{Hg}} \cdot g} \rightarrow \gamma = \frac{h \cdot r \cdot \rho_{\text{Hg}} \cdot g}{2} = \frac{0.1100 \times 5 \times 10^{-5} \times 13545 \times 9.81}{2} = \underline{0.365526 \text{ N m}^{-1}}$$

El model de Gouy-Chapman relaciona la tensió superficial amb al potencial d'acord amb l'expressió següent:

$$\gamma = \gamma^{\text{màx}} - \frac{\epsilon}{2x_D} \phi_e^2$$

$$\gamma = \gamma^{\text{màx}} - \frac{\epsilon}{2x_D} (V - V^{\text{màx}})^2$$

Amb aquesta expressió calcularem x_D , a partir del valor obtingut, la força iònica i la concentració de la dissolució.

De l'enunciat tenim les dades següents:

$$\gamma^{\text{màx}} = 0.450 \text{ N m}^{-1}$$

$$\epsilon = 78.5\epsilon_0$$

$$\phi_e = V - V^{\max} = 0 - (-0.40) = 0.40 \text{ V}$$

Així doncs, obtindrem:

$$x_D = \frac{\varepsilon(V - V^{\max})^2}{2(\gamma^{\max} - \gamma)} = \frac{78.5 \times 8.85419 \times 10^{-12} \times 0.40^2}{2(0.450 - 0.365526)} = 6.582 \times 10^{-10} \text{ m}$$

I ara hem de calcular la concentració de la dissolució de MgBr_2 . La força iònica és relacionada amb el gruix de la doble capa d'acord amb l'expressió:

$$x_D = \left(\frac{\varepsilon RT}{2F^2 I} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Així doncs, la força iònica de la dissolució serà:

$$I = \frac{\varepsilon RT}{2F^2 x_D^2} = \frac{78.5 \times 8.85419 \times 10^{-12} \times 8.3145 \times 293.15}{2 \times (96485.3)^2 \times (6.582 \times 10^{-10})^2} = 210.16 \text{ mol m}^{-3} = 0.21016 \text{ M}$$

Per a una dissolució de MgBr_2 de concentració molar c , la força iònica és:

$$I = \frac{1}{2} [2^2 \cdot c + (-1)^2 \cdot 2c] = \frac{1}{2} (4c + 2c) = 3c$$

Així doncs, la concentració de la dissolució serà:

$$[\text{MgBr}_2] = \frac{0.21016}{3} \approx 0.07 \text{ mol L}^{-1}$$

(b) A partir de l'equació que dona l'enunciat, aplicant la regla de la cadena, podem obtenir l'expressió de la variació de la tensió superficial respecte de la concentració:

$$\gamma = \frac{r\rho g}{2} h \rightarrow \left(\frac{\partial \gamma}{\partial h} \right)_T = \frac{r\rho g}{2}$$

$$h = 0.2972 - 0.01653 \ln c \rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial c} \right)_T = \frac{-0.01653}{c}$$

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_T = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial h} \cdot \frac{\partial h}{\partial c} \right)_T = \frac{-0.01653 r\rho g}{2c}$$

Ens diuen que es compleix la isoterma d'adsorció de Gibbs, així que podem substituir en l'expressió corresponent la derivada obtinguda:

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{c_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_2} \right)_T = \frac{c_2}{RT} \cdot \frac{0.01653 r\rho g}{2c_2} = \frac{0.01653 r\rho g}{2RT}$$

Així doncs, la concentració superficial d'excés serà:

$$\Gamma_{2(1)} = \frac{0.01653 \times 5 \times 10^{-5} \times 998 \times 9.81}{2 \times 8.3145 \times 293.15} = 1.65992 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$$

Per últim, calculem l'àrea d'una molècula de tensioactiu en la interfície:

$$A = \frac{1}{\Gamma_{2(1)} N_A} = \frac{1}{1.65992 \times 10^{-6} \times 6.022 \times 10^{23}} = 1.0004 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \approx \boxed{100 \text{ \AA}^2}$$