

## EXAMEN DE QUÍMICA FÍSICA III

9 de juny de 2021 (1a convocatòria)

### EXAMEN RESOLT

**EXERCICI 1.** 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. [ $5 \times 2 = 10$  punts]

1.1. Es té una mostra d'un mol de gas ideal monoatòmic de partícules indistingibles. A 0 K, quant val la funció de partició canònica del sistema si el nivell electrònic fonamental és un triplet i el primer nivell excitat és un singlet?

(a)  $\frac{3^{N_A}}{N_A!}$

(b) 4

(c)  $\frac{2^{N_A}}{N_A!}$

(d) 3

1.2. Es té un mol d'un gas monoatòmic descrit termodinàmicament a través del col·lectiu canònic. La funció de partició del sistema és igual a 100 i l'energia lliure de Helmholtz en condicions estàndard és igual a:

(a)  $-11\,416\text{ J mol}^{-1}$  (b)  $11.42\text{ kJ mol}^{-1}$  (c)  $-10.46\text{ kJ mol}^{-1}$  (d)  $2.5\text{ cal mol}^{-1}$

1.3. Si es compara l'energia cinètica translacional mitjana ( $\epsilon_{\text{trans}}$ ) a 300 K d'una sèrie de gasos s'observa que:

(a)  $\epsilon_{\text{trans}}(\text{He}) > \epsilon_{\text{trans}}(\text{N}_2) > \epsilon_{\text{trans}}(\text{CO}_2) > \epsilon_{\text{trans}}(\text{CH}_4)$

(b)  $\epsilon_{\text{trans}}(\text{He}) < \epsilon_{\text{trans}}(\text{N}_2) < \epsilon_{\text{trans}}(\text{CO}_2) < \epsilon_{\text{trans}}(\text{CH}_4)$

(c)  $\epsilon_{\text{trans}}(\text{He}) < \epsilon_{\text{trans}}(\text{N}_2) \approx \epsilon_{\text{trans}}(\text{CO}_2) < \epsilon_{\text{trans}}(\text{CH}_4)$

(d)  $\epsilon_{\text{trans}}(\text{He}) = \epsilon_{\text{trans}}(\text{N}_2) = \epsilon_{\text{trans}}(\text{CO}_2) = \epsilon_{\text{trans}}(\text{CH}_4)$

1.4. S'estudia una reacció bimolecular ( $n = 2$ ) a 220 K. En augmentar la temperatura 50 K, la constant de velocitat es quintuplica. D'acord amb la teoria de l'estat de transició, l'entalpia d'activació estàndard és:

(a)  $13.65\text{ kJ mol}^{-1}$

(c)  $14.07\text{ kJ mol}^{-1}$

(b)  $11.41\text{ kJ mol}^{-1}$

(d)  $12.24\text{ kJ mol}^{-1}$

1.5. Es mesura la conductivitat tèrmica d'un gas entre dues plaques metàl·liques a diferent temperatura. S'observa que la conductivitat del gas és menor quan

(a) disminueix la pressió a volum constant.

(b) augmenta la temperatura a volum constant.

(c) augmenta la temperatura a pressió constant.

(d) augmenta el volum a pressió constant.

**EXERCICI 2. Qüestions numèriques**

2.1. Es disposa d'un recipient que conté mercuri líquid a 533.5 K en equilibri amb el seu vapor (pressió de vapor de 97.2 Torr). En una de les parets, sobre les quals col·lideixen els àtoms de vapor, es realitza un orifici circular de 0.1 cm de radi. Calculeu la velocitat a la qual perdrà massa el recipient. Expressau el resultat en mil·ligrams per segon. [3 punts]

Dada:  $A_r(\text{Hg}) = 200.59$

**SOLUCIÓ**

$$Z_p = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle \quad (1)$$

$$Z_p = \frac{1}{4} \frac{P}{kT} \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} = 1.044 \times 10^{26} \text{ col·lisions m}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (2)$$

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = Z_p \pi r^2 \frac{M}{N_A} = 0.1092 \text{ g s}^{-1} \equiv 109.2 \text{ mg s}^{-1} \quad (3)$$

2.2. Es disposa d'una mescla d'hidrogen molecular format per la unió de dos tipus d'isòtops: protí (H, amb nombre màssic 1) i deuteri (D, amb nombre màssic 2). Suposant vàlida l'aproximació d'alta temperatura i sabent que les constants rotacionals de les molècules de  $\text{H}_2$  i HD són  $60.853$  i  $45.644 \text{ cm}^{-1}$ , respectivament, calculeu:

- (a) Les funcions de partició rotacionals de les molècules esmentades a 800 K [2 punts]
- (b) Les contribucions rotacionals a les energies internes molars [2 punts]

**SOLUCIÓ**

(a)

$$q_{\text{rot}} = \frac{kT}{\sigma hB} \quad (\text{En aquesta expressió } B \text{ es dona en } \text{s}^{-1}) \quad (4)$$

$$q_{\text{rot}}(\text{H}_2) = \frac{kT}{2h(\overline{B} \cdot c)} = 4.569 \quad q_{\text{rot}}(\text{HD}) = \frac{kT}{h(\overline{B} \cdot c)} = 12.182$$

(b)

En ambdós casos hi ha dos graus de llibertat rotacionals:

$$U_{\text{m,rot}} = 2 \frac{1}{2} RT = 6651.6 \text{ J mol}^{-1}$$

2.3. S'estudia la difusió d'una substància molecular des d'un punt d'una superfície homogènia i isotròpica i es determina un coeficient de difusió de  $2.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  a 300 K.

- (a) Determineu la distància mitjana recorreguda per les molècules de la substància difosa al cap d'un minut d'iniciada la difusió. [2 punts]
- (b) Suposant que es tracte de molècules esfèriques, determineu-ne el radi sabent que el coeficient de viscositat del medi en el qual es produeix la difusió és igual a 8 cP. [1 punt]

Informació:  $c(r, t) = \frac{n_0}{4(\pi Dt)} e^{-\frac{r^2}{4Dt}}$

### SOLUCIÓ

(a)

Llei de difusió d'Einstein en 2D:

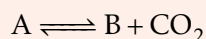
$$r_{\text{rms}} = (4Dt)^{1/2} = 7.9 \times 10^{-5} \text{ m}$$

(b)

Llei de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad a = \frac{kT}{6\pi\eta D} = 10.5 \times 10^{-10} = 10.5 \text{ \AA}$$

**EXERCICI 3.** Quan un determinat compost orgànic s'escalfa a 65 °C, pateix una reacció de descarboxilació en fase gas que pot representar-se de manera simplificada com



La reacció directa és una etapa unimolecular que transcorre a través d'un estat de transició que simbolitzarem per  $A^\ddagger$ .

Mitjançant càlculs de química computacional a aquesta temperatura, s'han obtingut les funcions de partició molar estàndard translacionals, rotacionals i electròniques de les espècies que hi intervenen, així com les energies de l'estat fonamental (que ja inclouen l'energia de punt zero):

	A	$A^\ddagger$	B	$\text{CO}_2$
$q_{\text{trans}}^\circ \text{ (mol}^{-1}\text{)}$	$2.773 \times 10^{32}$	$2.773 \times 10^{32}$	$2.343 \times 10^{32}$	?
$q_{\text{rot}}$	$2.286 \times 10^7$	$2.312 \times 10^7$	$1.923 \times 10^7$	332.5
$q_{\text{ele}}$	1	1	1	1
$E_{\text{estat fonam.}} \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	0.0	87.5	202.7	-168.8

Pel que fa a les funcions de partició vibracionals, se sap que a aquesta temperatura la de A és el doble que la de  $A^\ddagger$  (exclosa la contribució de la coordenada de reacció) i 5 vegades major que la de B.

- (a) Calculeu, a aquesta temperatura, la funció de partició molar estàndard translacional i la funció de partició vibracional del  $\text{CO}_2$ , que té una massa molar de  $44 \text{ g mol}^{-1}$  i 4 modes normals amb freqüències de vibració 2349, 1333, 667 i  $667 \text{ cm}^{-1}$ . Supposeu vàlida l'aproximació de l'oscil·lador harmònic. [4 punts]

(b) Calculeu la constant d'equilibri a 65 °C. [3 punts]

(c) Calculeu la constant de velocitat de la reacció directa a 65 °C, així com l'energia lliure de Gibbs d'activació. [3 punts]

SOLUCIÓ

(a)

$$q_{\text{trans, m}}^{\circ} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V_m^{\circ} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{RT}{P^{\circ}} = 9.579 \times 10^{30} \text{ mol}^{-1} \quad (5)$$

$$q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^4 \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{\text{vib},i}}{T}}} \quad (6)$$

$$\theta_1 = \frac{hc\bar{\nu}}{k} = 3382 \text{ K} \quad \theta_2 = 1919 \text{ K} \quad \theta_3 = \theta_4 = 960 \text{ K}$$

$$q_{\text{vib}} = 1.1317$$

(b)

$$K_p = e^{-\frac{\Delta U_r(0)}{RT}} \prod_J \left(\frac{q_{J,m}^{\circ}}{N_A}\right)^{\nu_J} \quad (7)$$

Factor preexponencial:

$$\frac{1}{N_A} \cdot \frac{2.343 \times 10^{32} \times 1.923 \times 10^7 \times q_{\text{vib,B}} \times 9.579 \times 10^{30} \times 332.5 \times 1.1317}{2.77 \times 10^{32} \times 2.286 \times 10^7 \times 5q_{\text{vib,B}}} = 8.509 \times 10^8$$

Factor exponencial

$$\Delta U_r(0) = 202.7 + (-168.8) - 0.0 = 33.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$e^{-\frac{\Delta U_r(0)}{RT}} = 5.7705 \times 10^{-6}$$

$$K_p = 4909.9$$

(c)

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{\frac{\bar{q}^{\ddagger}}{N_A V}}{\frac{q_A}{N_A V}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_0^{\ddagger}}{kT}\right) \quad (8)$$

$$k_r = \frac{k \times 338}{h} \frac{2.312 \times 10^7 \bar{q}}{2.286 \times 10^7 \times 2\bar{q}} \exp\left(-\frac{87.5}{8.31451 \times 10^{-3} \times 338}\right) = \boxed{0.1071 \text{ s}^{-1}}$$

$$k_r = \frac{kT}{h} \left( \frac{RT}{P^\circ} \right)^{n-1} \exp \left( -\frac{\Delta G_p^{\ddagger}}{RT} \right) \quad (9)$$

Com que  $n = 1$ , aleshores:

$$\Delta G_p^{\ddagger} = 89.42 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**EXERCICI 4.** 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. [ $5 \times 2 = 10$  punts]

4.1. De les afirmacions següents sobre fisorció, quina és la correcta?

- (a) Altes temperatures i altes pressions afavoreixen l'adsorció.
- (b) Altes temperatures i baixes pressions afavoreixen l'adsorció.
- (c) Baixes temperatures i altes pressions afavoreixen l'adsorció.
- (d) Baixes temperatures i baixes pressions afavoreixen l'adsorció.

4.2. L'excés de pressió a l'interior d'una primera bombolla de sabó és tres vegades major que a l'interior d'una segona bombolla. D'acord amb això, la relació entre les superfícies les dues bombolles és:

- (a) 1 : 9
- (b) 1 : 3
- (c) 3 : 1
- (d) 1 : 27

4.3. Un catalitzador pot actuar en una reacció química per

- (a) baixar l'energia d'activació i disminuir la  $\Delta H$  de la reacció.
- (b) disminuir-ne la  $\Delta H$  i proporcionar un nou camí de reacció.
- (c) augmentar la constant d'equilibri i disminuir la  $\Delta H$  de la reacció.
- (d) baixar l'energia d'activació i proporcionar un nou camí de reacció.

4.4. Quan  $\eta = 0$ , es compleix que:

- (a)  $i_a > -i_c > i_0$
- (b)  $i_a < i_c < i_0$
- (c)  $i_a = i_c = i_0$
- (d)  $i_a = -i_c = i_0$

4.5. Un polímer vinílic s'anomena sindiotàctic quan els grups laterals units al carboni

- (a) es troben tots en el mateix costat de la cadena.
- (b) es troben alternats, en un costat i l'altre de la cadena.
- (c) es troben a l'atzar.
- (d) es troben en una conformació de cabdell estadístic.

EXERCICI 5. Qüestions numèriques

5.1. Un electròmetre capil·lar de mercuri proporciona valors de tensió superficial (en  $\text{mN m}^{-1}$ ) en funció del potencial aplicat d'acord amb l'equació:

$$\gamma = 0.38 - 0.21V^2$$

- (a) Calculeu el valor màxim de la tensió superficial i a quin valor de potencial s'aconseguirà. Determineu la capacitat superficial en el màxim electrocapil·lar. [1 punt]
- (b) Calculeu l'altura màxima a la qual arribarà el mercuri en el capil·lar si el seu diàmetre és 1.6 cm i la densitat del mercuri és  $13.53 \text{ g cm}^{-3}$ . [1 punt]
- (c) Suposant un model de doble capa difusa, calculeu el gruix de la doble capa si la força iònica de la dissolució,  $I$ , és 0.045 M a 25 °C. Compareu aquest valor amb el que s'obtindria per al pla de Helmholtz si s'utilitzés el model de la doble capa rígida. [2 punt]

Dades:  $\varepsilon(\text{aigua}, 25 \text{ °C}) = 78.5\varepsilon_0$ ;  $\varepsilon_0 = 8.8541878 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$

SOLUCIÓ

(a)

El valor màxim de la tensió superficial és  $\gamma^{\text{max}} = 0.38 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$  (vèrtex de la paràbola) i el potencial en el màxim és  $0 \text{ V}$ . També es podria fer la primera derivada i igualar a zero.

La capacitat ve donada per la segona derivada de la paràbola canviada de signe:  $0.42 \text{ F m}^2$

(b)

$$\begin{aligned} \gamma &= 0.38 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1} \\ g &= 9.81 \text{ m s}^{-2} \\ \rho &= 13.53 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3} \\ r &= 0.8 \times 10^{-2} \text{ m} \end{aligned}$$

$$h = \frac{2\gamma}{\rho r g} = \frac{2 \times 0.38 \times 10^{-3}}{13.53 \times 10^3 \times 0.8 \times 10^{-2} \times 9.81} = 7.15 \times 10^{-7} \text{ m} \quad (10)$$



Aquest valor d'altura és extremadament petit. Això ens indica que l'equació que ens dona l'enunciat (almenys amb les unitats que ens indica de  $\text{mN/m}$ ) no és gaire plausible. De fet, una tensió superficial màxima (calculada en el primer apartat) de  $0.38 \text{ mN/m}$  és també extremadament petita. No obstant això, amb els valors calculats a l'enunciat, aquests són els valors que s'obtindrien.

(c)

$$x_D = \left( \frac{\varepsilon R T}{2 F^2 I} \right)^{1/2} = \left( \frac{6.9505 \times 10^{-10}}{2 \times (96485)^2 \times 45} \right)^{1/2} = 1.435 \times 10^{-9} \text{ m} = 1.435 \text{ nm} \quad (11)$$

El pla de Helmholtz si s'utilitzés el model de la doble capa rígida seria:

$$\frac{\varepsilon}{2d} = 0.21 \text{ N m}^{-1} \text{ V}^{-2} \implies d = 1.655 \times 10^{-9} \text{ m} \equiv 1.655 \text{ nm}$$

5.2. Considereu la reacció electroquímica  $Ox + e^- \longrightarrow R$ , que transcorre a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  amb un valor de  $j_0 = 3.69 \times 10^{-3}\text{ A cm}^{-2}$  i  $\alpha = 0.50$ . Si s'aplica un sobrepotencial de  $-250\text{ mV}$ , calculeu la densitat de corrent fent ús de l'equació de Butler-Volmer. Analitzeu si treballant a aquest valor de sobrepotencial es podria o no menysprear el corrent catòdic o anòdic. [3 punts]

**SOLUCIÓ**

$$j = j_0 \left( e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right) \quad (12)$$

$$j = 3.69 \times 10^{-3} \left[ \exp\left(\frac{(1-0.5) \times 1 \times 96485.3 \times (-0.25)}{8.3145 \times 298.15}\right) - \exp\left(-\frac{0.5 \times 1 \times 96485.3 \times (-0.25)}{8.3145 \times 298.15}\right) \right]$$

$$j = 3.69 \times 10^{-3} (0.00771 - 129.696) = -0.4786\text{ A cm}^{-2}$$

Com que el sobrepotencial és negatiu i molt elevat, podríem menysprear el corrent anòdic (primer terme exponencial).

5.3. Es caracteritza una mostra de 2 g d'un polímer i s'obtenen tres fraccions de masses molars  $M_1 = 400000\text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_2 = 600000\text{ g mol}^{-1}$  i  $M_3 = 750000\text{ g mol}^{-1}$ . Se sap que la quantitat de mostra amb massa  $M_2$  és el doble que la de massa  $M_1$ , i que la quantitat de mostra amb massa  $M_3$  és tres vegades major que la de massa  $M_1$ . Calculeu la dispersitat (o índex de polidispersitat). [3 punts]

**SOLUCIÓ**

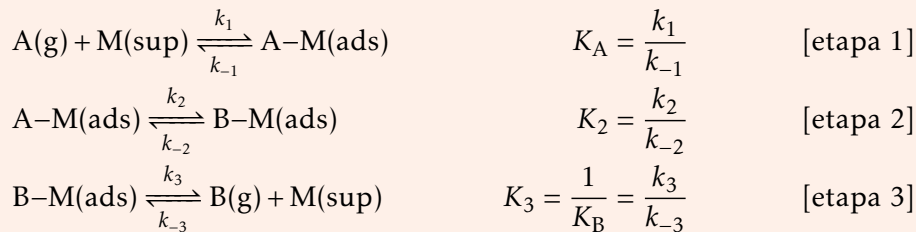
$$W_2 = 2W_1 \quad W_3 = 3W_1 \quad \Rightarrow \quad w_1 = \frac{1}{6} \quad w_2 = \frac{2}{6} = \frac{1}{3} \quad w_3 = \frac{3}{6}$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum \frac{W_i}{M_i} M_i}{\sum \frac{W_i}{M_i}} = \frac{\sum W_i}{\sum \frac{W_i}{M_i}} = \frac{W}{\frac{1}{W} \sum \frac{W_i}{M_i}} = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}} \quad (13)$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \sum w_i M_i \quad (14)$$

$$\bar{M}_n = 610169.5\text{ gmol}^{-1} \quad \bar{M}_w = 641666.7\text{ gmol}^{-1} \quad \Rightarrow \quad \boxed{D = 1.052}$$

**EXERCICI 6.** La reacció  $A(g) \rightleftharpoons B(g)$ , catalitzada sobre unes determinades nanopartícules de pal·ladi suportades sobre una matriu de quitosà, segueix un mecanisme en tres etapes, totes tres reversibles:



- (a) S'ha comprovat que l'adsorció de A (etapa 1) és lenta i determina la velocitat de la reacció. Deduïu les expressions de  $\theta_A$  i  $\theta_B$  i demostreu que la velocitat inicial de la reacció és d'ordre 1 respecte del reactiu. [5 punts]
- (b) Per determinar l'àrea superficial efectiva de les nanopartícules, es va realitzar un experiment d'adsorció de  $N_2$  a 77 K (temperatura normal d'ebullició del  $N_2$ ), a partir del qual es van obtenir les dades següents (valors de pressió dividits per la pressió de vapor de l'adsorbat,  $P^*$ ):

$P/P^*$	0.02	0.03	0.04	0.05	0.10	0.15
Volum adsorbit / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	23.0	25.0	26.5	27.7	31.7	34.2

Una molècula de  $N_2$  ocupa una àrea superficial de  $16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ . Suposant una isoterma d'adsorció de BET, calculeu el volum  $V_{\text{mon}}$  i l'àrea efectiva per gram per a les nanopartícules catalítiques. [5 punts]

## SOLUCIÓ

(a)

Si l'etapa 1 és la determinant de la reacció, la velocitat de reacció vindrà donada per l'expressió

$$v = k_1 P_A [M] - k_{-1} [A-M] = k_1 P_A (1 - \theta_A - \theta_B) - k_{-1} \theta_A \quad (15)$$

Si l'etapa 1 és lenta, les etapes 2 i 3 estaran en equilibri, regides per les corresponents constants d'equilibri:

$$K_2 = \frac{\theta_B}{\theta_A} \quad (16)$$

$$K_3 = \frac{1}{K_B} = \frac{P_B (1 - \theta_A - \theta_B)}{\theta_B} \quad (17)$$

A partir de (16), sabem que  $\theta_A = \theta_B / K_2$  i substituint en (17), obtenim:

$$\frac{1}{K_B} = \frac{P_B \left( 1 - \frac{\theta_B}{K_2} - \theta_B \right)}{\theta_B}$$

$$\theta_B = K_B P_B \left( 1 - \frac{\theta_B}{K_2} - \theta_B \right)$$



$$\theta_B = K_B P_B - \frac{K_B P_B}{K_2} \theta_B - K_B P_B \theta_B$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + \frac{K_B P_B}{K_2} + K_B P_B} \quad (18)$$

A partir de (16) i (18), obtindrem  $\theta_A$ :

$$\theta_A = \frac{\theta_B}{K_2} = \frac{K_B P_B}{K_2 + K_B P_B + K_B P_B K_2} \quad (19)$$

Substituint (19) i (18) en (15), obtindrem la llei de velocitat general. Però l'enunciat ens pregunta per la velocitat inicial, és a dir, quan encara no s'ha format res de producte B, de manera que  $P_B = 0$ , i  $\theta_A$  i  $\theta_B$  són també zero, d'acord amb (19) i (18). Així doncs, per a la situació inicial, (15) es simplifica de la manera següent, que demostra un ordre 1 respecte de A:

$$v_0 = k_1 P_A \quad (20)$$

**! Criteri de correcció**

Si l'etapa d'adsorció és lenta i irreversible, les expressions correctes de  $\theta_A$  i  $\theta_B$  són les indicades anteriorment (eq. 18 i 19). Serien **incorrectes** les expressions

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad \text{i} \quad \theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B},$$

que s'obtidrien si l'etapa de reacció superficial fos lenta i irreversible. No obstant això, tot i que hàgeu plantejat incorrectament aquestes expressions, podeu arribar raonadament a l'eq. 20 a partir d'un plantejament correcte de l'eq. 15. Les puntuacions assignades per als diferents aspectes són les següents:

- Plantejament correcte de l'eq. 15: **1 punt**
- Si s'arriba a l'eq. 20 amb un raonament correcte: **1 punt**
- Expressions correctes de  $\theta_A$  i  $\theta_B$ : **3 punts** (1.5 punts cadascuna)

**(b)**

La isoterma de BET ve donada per l'expressió:

$$\frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (21)$$

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  $\frac{x}{(1-x)}$ :

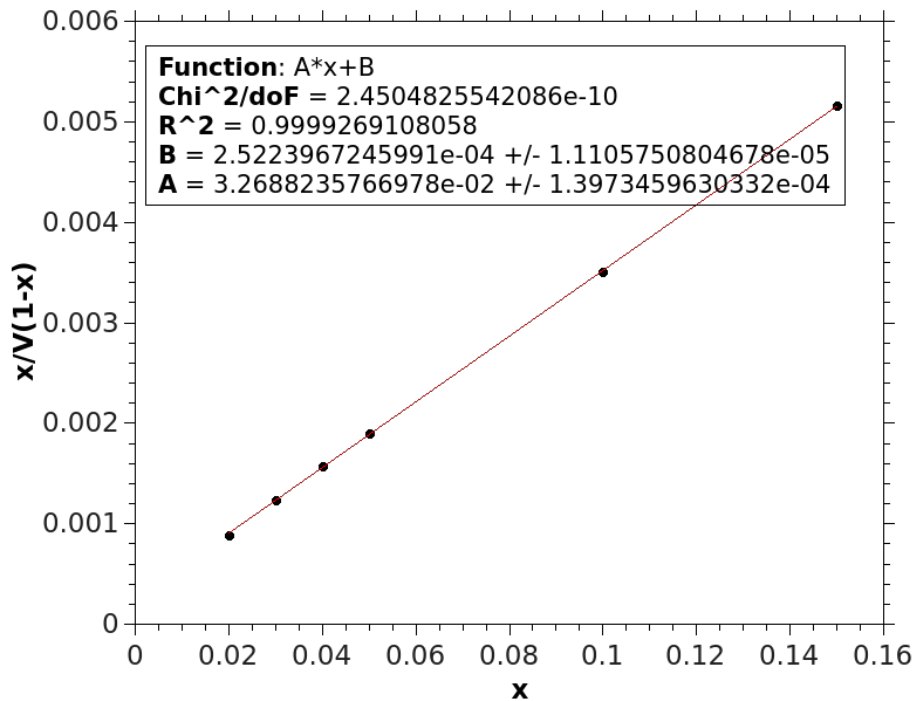
$$\frac{V_{\text{mon}} \cdot x}{V(1-x)} = \frac{\cancel{(1-x)}(1-x+cx)}{cx} \frac{x}{\cancel{(1-x)}}$$

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

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{(1-x+cx)}{c \cdot V_{\text{mon}}} = \frac{1}{c \cdot V_{\text{mon}}} - \frac{c-1}{c \cdot V_{\text{mon}}} x \quad (22)$$

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  $c$ :

$$cV_{\text{mon}} = \frac{1}{2.522397 \times 10^{-4}}$$

$$c - 1 = 3.26882 \times 10^{-2} \cdot cV_{\text{mon}} \rightarrow c = \frac{3.26882 \times 10^{-2}}{2.522397 \times 10^{-4}} + 1 = \underline{\underline{130.59}}$$

$$V_{\text{mon}} = 30.36 \text{ cm}^3$$

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):

$$\begin{aligned} N_{\text{mon}} &= N_A \cdot n_{\text{mon}} = N_A \frac{PV_{\text{mon}}}{RT} = 6.022 \times 10^{23} \frac{1 \text{ atm} \times 30.36 \times 10^{-3} \text{ L}}{0.082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 77 \text{ K}} = \\ &= 2.896 \times 10^{21} \text{ molècules de N}_2 \end{aligned}$$

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

$$S = 2.896 \times 10^{21} \text{ g}^{-1} \times 16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2 = \underline{\underline{469.15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}}}$$

! La solució anterior està calculada a 77 K i 1 atm. El més habitual en problemes d'adsorció és realitzar els càlculs en condicions normals (273 K i 1 atm). En la correcció es dona també per **correcte** la resolució en condicions normals:

$$N_{\text{mon}} = 6.022 \times 10^{23} \frac{1 \text{ atm} \times 30.36 \times 10^{-3} \text{ L}}{0.082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 273 \text{ K}} = 8.167 \times 10^{20} \text{ molècules de N}_2$$

$$S = 8.167 \times 10^{20} \text{ g}^{-1} \times 16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2 = \underline{\underline{132.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}}}$$