

## EXAMEN DE QUÍMICA FÍSICA III

23 de juny de 2022 (2a 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 × 2 = 10 punts]

1.1. A 20 °C, la contribució translacional a l'energia interna de dos mols de gas ideal és:

- (a) 119 cal                      (b) 3656 J                      (c) 1748 cal                      (d) 499 J

1.2. A 298 K, la funció de partició d'una molècula A val 500 i la d'una molècula B val 1500. Per a un sistema format per 4 molècules de tipus A i 6 molècules de tipus B, la funció de partició del sistema val:

- (a)  $(500 \cdot 1500)^{4+6}$                       (b)  $\frac{(500)^4(1500)^6}{4!6!}$                       (c)  $\frac{(500 \cdot 1500)^{4+6}}{24!}$                       (d)  $\frac{(500)^4(1500)^6}{24!}$

1.3. En un recipient a 375 K tenim una mescla equimolecular de NO<sub>2</sub> ( $M = 46 \text{ g mol}^{-1}$  i  $d = 3.9 \text{ \AA}$ ) i O<sub>2</sub> ( $M = 32 \text{ g mol}^{-1}$  i  $d = 1.7 \text{ \AA}$ ). Quina de les afirmacions següents és certa?

- (a) El nombre total de col·lisions per unitat de temps entre molècules de NO<sub>2</sub> és la mateixa que entre molècules de O<sub>2</sub>.  
(b) L'energia cinètica mitjana de les molècules de NO<sub>2</sub> és major que la de les molècules de O<sub>2</sub>.  
(c) El nombre total de col·lisions per unitat de temps entre molècules de NO<sub>2</sub> és major que entre molècules de O<sub>2</sub>.  
(d) El nombre total de col·lisions per unitat de temps entre molècules de NO<sub>2</sub> és menor que entre molècules de O<sub>2</sub>.

1.4. Es té una mostra de poliestirè en ciclohexà amb composició  $\phi_2 = 0.5$ . La temperatura theta d'aquest sistema és 307 K.

- (a) A 400 K el poliestirè estarà precipitat.  
(b) A 313 K el poliestirè estarà en dissolució.  
(c) A 372 K el poliestirè i el ciclohexà formen dues fases.  
(d) Cap de les altres opcions és correcta.

1.5. El pes molecular mitjà en pes d'un polímer amb dispersitat 1.5 és 345 000. Quina de les combinacions següents de pesos moleculars és possible?

- (a)  $\overline{M}_n = 230\,000$  i  $\overline{M}_v = 420\,000$                       (c)  $\overline{M}_n = 230\,000$  i  $\overline{M}_v = 295\,000$   
(b)  $\overline{M}_n = 345\,000$  i  $\overline{M}_v = 420\,000$                       (d)  $\overline{M}_n = 345\,000$  i  $\overline{M}_v = 295\,000$

EXERCICI 2. Qüestions numèriques

2.1. L'amoníac ha estat àmpliament estudiat a causa de l'interès que té a la indústria química. Els seus moments d'inèrcia s'han determinat mitjançant espectroscòpia rotacional i s'han obtingut els valors següents:  $I_A = I_B = 2.816 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$ ;  $I_C = 4.43 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$ .

- (a) Utilitzant l'aproximació d'alta temperatura, determineu la funció de partició rotacional del  $\text{NH}_3$  a 350 K. [1.5 punts]
- (b) En un altre experiment, s'ha determinat que la funció de partició rotacional total del  $\text{NH}_3$  és 124.32 a una temperatura  $T$ . Determineu a quina temperatura s'ha realitzat aquest experiment. [1.5 punts]

SOLUCIÓ

(a)

$$\theta_{\text{rot,A,B}} = \frac{h^2}{8\pi^2 k I_{\text{A,B}}} = 14.28 \text{ K} \qquad \theta_{\text{rot,C}} = \frac{h^2}{8\pi^2 k I_C} = 9.08 \text{ K}$$

$$q_{\text{rot}}(350 \text{ K}) = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \cdot \frac{T^{3/2}}{\sqrt{\theta_A \theta_B \theta_C}} = \frac{\sqrt{\pi}}{3} \cdot \frac{350^{3/2}}{14.28 \cdot \sqrt{9.08}} = 89.88$$

(b)

$$T^{3/2} = \frac{q_{\text{rot}}(T) \cdot 3\sqrt{\theta_A \theta_B \theta_C}}{\sqrt{\pi}} = \frac{124.32 \times 3 \times 43.041}{\sqrt{\pi}} = 9074.61$$

$$T = 435 \text{ K}$$

2.2. En l'estudi experimental d'una reacció bimolecular a 25 °C i condicions estàndard de pressió, s'ha determinat una constant cinètica de  $1.73 \times 10^{13} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . S'ha observat que l'energia d'activació és menyspreable a aquesta temperatura. Calculeu l'energia de Gibbs d'activació, l'entropia d'activació i l'entalpia d'activació en unitats del sistema internacional. [4 punts]

### SOLUCIÓ

L'exercici es pot resoldre aplicant la TET:

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

$$1.73 \times 10^{10} = \frac{1.38066 \times 10^{-23} \times 298.15}{6.62618 \times 10^{-34}} \left( \frac{8.31451 \times 298.15}{10^5} \right)^1 \exp\left(-\frac{\Delta G_p^{0,\ddagger}}{8.31451 \times 298.15}\right)$$

$$\Delta G_p^{0,\ddagger} = -8.31451 \times 298.15 \cdot \ln\left(\frac{1.73 \times 10^{12} \times 6.62618 \times 10^{-34} \times 10^5}{1.38066 \times 10^{-23} \times 8.31451 \times (298.15)^2}\right)$$

$$\Delta G_p^{0,\ddagger} = 5419.7 \text{ J mol}^{-1} = 1.23 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Utilitzant l'equació d'Arrhenius, si  $E_a$  és menyspreable ( $E_a \approx 0$ , dada de l'enunciat),  $k_r = A$ , de manera que:

$$k_r \approx A = \frac{kT}{h} \left( \frac{RT}{P^0} \right)^{n-1} e^n e^{\left(\frac{\Delta S_p^{0,\ddagger}}{R}\right)}$$

$$1.73 \times 10^{12} = \frac{1.38066 \times 10^{-23} \times 298.15}{6.62618 \times 10^{-34}} \left( \frac{8.31451 \times 298.15}{10^5} \right)^1 e^2 \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_p^{0,\ddagger}}{8.31451}\right)$$

$$\Delta S_p^{0,\ddagger} = 8.31451 \ln\left(\frac{1.73 \times 10^{10} \times 6.61618 \times 10^{-34} \times 10^5}{1.38066 \times 10^{23} \times 8.31451 \times e^2 \times (298.15)^2}\right)$$

$$\Delta S_p^{0,\ddagger} = -34.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -8.31 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H_p^{0,\ddagger} = \Delta G_p^{0,\ddagger} + T\Delta S_p^{0,\ddagger} = -4957.9 \text{ J mol}^{-1} = -1.18 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Alternativament, podríem resoldre-ho també e la manera següent:

$$E_a = nRT + \Delta H_p^{0,\ddagger}$$

$$\Delta H_p^{0,\ddagger} = -2 \times 8.31451 \times 298.15 = -4957.9 \text{ J mol}^{-1}$$

A continuació calculem  $\Delta G_p^{0,\ddagger}$  o  $\Delta H S_p^{0,\ddagger}$  amb  $k_r$  (TET) i, finalment, calculem  $\Delta G_p^{0,\ddagger} = \Delta H_p^{0,\ddagger} - T\Delta S_p^{0,\ddagger}$ .

2.3. L'hexà és un dissolvent àmpliament utilitzat en la indústria de síntesi de polímers. Té una temperatura de fusió de 178 K, una temperatura d'ebullició de 342 K, una densitat de  $654.8 \text{ kg m}^{-3}$  i una viscositat de 0.294 cP.

Per treballar amb aquest dissolvent a una temperatura de 298 K, s'ha dissenyat un sistema en el qual s'han connectat dues conduccions cilíndriques. La primera té una longitud de 10 metres i un diàmetre de 0.1 cm. La segona té una longitud de 8 metres. Treballant en estat estacionari, la pressió d'entrada en la segona conducció és de 5 atmosferes i el cabal és de  $5 \text{ L min}^{-1}$ . Quin diàmetre en centímetres ha de tenir la segona conducció perquè la caiguda de pressió siga del 58%? [3 punts]

### SOLUCIÓ

Aplicant la llei de Poiseuille per a líquids (l'hexà és líquid a 298.15 K), tenim:

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = -\frac{\pi r^4}{8\eta} \cdot \frac{\Delta P}{l}$$

$$P_{\text{inicial}} = 506625 \text{ Pa} \quad \text{Cabal} = 8.33 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \quad P_{\text{final}} = 0.42 \times 506625 \text{ Pa} \quad l = 8 \text{ cm}$$

$$8.33 \times 10^{-5} (\text{m}^3 \text{ s}^{-1}) = -\frac{\pi r^4}{8 \times 2.94 \times 10^{-4} (\text{Pa s})} \cdot \frac{(0.42 \times 506625 - 506625)}{8}$$

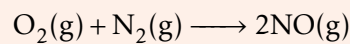
$$r^4 = \frac{8 \times 2.94 \times 10^{-4} (\text{Pa s}) \times 8.33 \times 10^{-5} (\text{m}^3 \text{ s}^{-1}) \times 8}{\pi(0.42 \times 506625 - 506625)} = 1.70 \times 10^{-12} \text{ m}^4$$

$$r = 0.0011 \text{ m} = 0.11 \text{ cm}$$

$$d = 0.23 \text{ cm}$$

**EXERCICI 3.** En un recipient en el qual s'ha fet el buit s'introdueixen 4832 g d'oxigen a 304 mm Hg de pressió i 25 °C.

- Calculeu la velocitat mitjana de les molècules d'oxigen i l'energia cinètica translacional molecular mitjana. [2 punts]
- En un dels laterals d'aquest recipient, sobre el qual col·lideixen les molècules, es practica un orifici circular de 0.8 mm de radi, de manera que les molècules poden escapar-se'n. Calculeu la massa d'oxigen que quedarà dins del recipient al cap d'una hora, suposant que la pressió i la temperatura es mantenen constants. [4 punts]
- Transcorreguda aquesta hora, es tapa l'orifici, s'introdueix en el recipient nitrogen gas i es porta la mescla a 1800 K perquè es produïska la reacció següent:



L'estudi cinètic experimental de la reacció ofereix els resultats següents: una constant de velocitat de  $80400 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  i una energia d'activació de  $318 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Si, com a primera aproximació, suposem que aquesta reacció ocorre en una única etapa elemental i apliquem la teoria de col·lisions, calculeu el valor que tindria el factor estèric. [4 punts]

Dades: masses atòmiques relatives:  $A_r(\text{O}) = 16$ ,  $A_r(\text{N}) = 14$ ; diàmetres moleculars del  $\text{O}_2$  i del  $\text{N}_2$ : 3.56 i 3.70 Å, respectivament.

### SOLUCIÓ

(a)

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot 298}{\pi \cdot \frac{32}{1000N_A}}} = 444 \text{ m s}^{-1}$$

$$\langle E_c \rangle = \left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}m \frac{3kT}{m} = \frac{3}{2}kT = 6.17 \times 10^{-21} \text{ J}$$

(b)

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

$$\frac{N}{V} = \frac{P}{kT} = \frac{304}{760} \cdot \frac{101325}{k \cdot 298} = 9.851 \times 10^{24} \text{ m}^{-3} \quad \langle v \rangle = 444 \text{ m s}^{-1}$$

$$Z_p = 1.093 \times 10^{27} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Superfície de l'orifici} = \pi r^2 = \pi(0.8 \times 10^{-3})^2 = 2.011 \times 10^{-6} \text{ m}^2$$

Molècules que s'escapen del recipient en una hora:

$$1.093 \times 10^{27} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \times 3600 \text{ s} \times 2.011 \times 10^{-6} \text{ m}^2 = \boxed{7.916 \times 10^{24}}$$

Grams d'oxigen que perdrà el recipient:

$$7.916 \times 24 \cdot \frac{1}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \cdot \frac{32 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 420.6 \text{ g}$$

Massa que queda en el recipient = 4832 g inicials – 420.6 g que s'han perdut = 4411.4 g

(c)

La constant de velocitat teòrica que proporciona la teoria de col·lisions és:

$$k_r = \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$$

$$d_{BC} = \frac{d_B + d_C}{2} = 3.63 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\mu = \frac{m_B \cdot m_C}{m_B + m_C} = 2.48 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$T = 1800 \text{ K}$$

$$\varepsilon_0 = E_0/N_A = E_a - \frac{1}{2}RT = 5.156 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$k_r (\text{exp}) = 0.388 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$p = \frac{k_r (\text{teòrica})}{k_r (\text{exp})} = \frac{0.338}{80400 \times 10^{-6}} = \span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">0.207$$

EXERCICI 4. Qüestions numèriques

4.1. En dispersar un líquid en gotes de radi  $2.2 \times 10^{-6}$  cm a una certa temperatura, la pressió de vapor de les gotes és un 15% més alta que la pressió de vapor del líquid. Determineu la temperatura a la qual es formen les gotes. [3 punts]

Dades:  $\gamma_0 = 28.5 \times 10^{-3}$  N m<sup>-1</sup>,  $M = 78.11$  g mol<sup>-1</sup>,  $d = 0.88$  g cm<sup>-3</sup>

SOLUCIÓ

(a)

$$\frac{m}{V} = \frac{nM}{V} \quad \Rightarrow \quad V_m^L = 0.08876 \times 10^3 \text{ L} = 0.08876 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$p = p^* \exp\left(\frac{\Delta p V_m^L}{RT}\right) = p^* \exp\left(\frac{2\gamma V_m^L}{rRT}\right)$$

$$\frac{115}{100} = \exp\left(\frac{2 \times 28.5 \times 10^{-3} \times 0.08876 \times 10^{-3}}{2.2 \times 10^{-8} \times 8.3145 \times T}\right)$$

$$T = 27.0356 / \ln(1.15) = 197.9 \text{ K}$$

4.2. El coeficient de transferència de càrrega d'un determinat elèctrode en contacte amb cations  $M^+$  i  $M^{2+}$  en dissolució aquosa a 25 °C és 0.44. La densitat de corrent anòdic és de 19 mA cm<sup>-2</sup> quan el sobrepotencial és igual a 135 mV. Determineu el sobrepotencial requerit per a una densitat de corrent anòdic igual a 82 mA cm<sup>-2</sup>. [3 punts]

SOLUCIÓ

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

$$\frac{j_1}{j_2} = e^{\frac{(1-\alpha)nF(\eta_1 - \eta_2)}{RT}}$$

Aïllem  $\eta_2$  i obtenim:

$$\eta_2 = \eta_1 + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \frac{j_1}{j_2}$$

$$\eta_2 = 0.135 + 0.067 = 0.202 \text{ V}$$

4.3. Es disposa d'una mostra de polímer format per dos tipus de cadenes de masses molars  $M_1$  (desconeguda) i  $M_2$  ( $37100 \text{ g mol}^{-1}$ ). Se sap que les cadenes més llargues representen el 72% del pes de la mostra i que la massa molar mitjana en pes és  $30000 \text{ g mol}^{-1}$ .

- (a) Calculeu la dispersitat (o índex de polidispersitat) de la mostra. [2 punts]  
 (b) Es disposa d'una altra mostra del mateix polímer en la qual la massa molar mitjana en pes és  $35000 \text{ g mol}^{-1}$ . Calculeu la fracció en nombre de les cadenes més curtes en aquesta mostra. [2 punts]

### SOLUCIÓ

(a)

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i = 0.28M_1 + 0.72M_2 = 30000 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_1 = 1174.86 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\bar{M}_w = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{x_i}} = \frac{1}{\frac{0.28}{M_1} + \frac{0.72}{M_2}} = 23120.7 \text{ g mol}^{-1}$$

$$D = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1.3$$

(b)

$$\bar{M}_w = \frac{\sum M_i^2 n_i}{\sum M_i n_i} = \frac{n_1 \times 11742.86^2 + (1 - n_1) \times 37100^2}{n_1 \times 11742.86 + (1 - n_1) \times 37100} = 35000 \text{ g mol}^{-1}$$

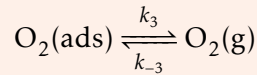
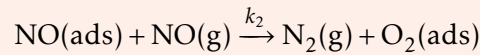
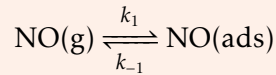
$$\frac{-1.2385 \times 10^9 n_1 + 1.3764 \times 10^9}{-25357 n_1 + 37100} = 35000$$

$$-1.2385 \times 10^9 n_1 + 1.3764 \times 10^9 = -8.87495 \times 10^8 n_1 + 1.2985 \times 10^9$$

$$n_1 = 0.22$$



**EXERCICI 5.** Teraoka va estudiar la descomposició del monòxid de nitrogen sobre una perovskita de fórmula  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ . El mecanisme proposat, de manera simplificada, es pot descriure mitjançant les etapes següents:



- a) Sabent que, en les condicions experimentals de treball, el monòxid de nitrogen s'adsorbeix més fortament que l'altre gas present en el reactor, determineu la llei integrada de velocitat. [5 punts]
- b) En un segon experiment es comprova que, en augmentar la temperatura de reacció de 298 a 420 K,  $k_2$  es duplica, mentre que la constant del procés d'adsorció del NO es redueix un terç. Calculeu  $k_2$  a 600 K, si a 298 K té un valor de  $5 \text{ min}^{-1}$ . [5 punts]

### SOLUCIÓ

(a) Llei integrada de velocitat

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

$$-\int \left( \frac{1}{K_{\text{NO}} P_{\text{NO}}^2} + \frac{1}{P_{\text{NO}}} \right) dP_{\text{NO}} = \int k_2 dt$$

$$\frac{1}{K_{\text{NO}} P_{\text{NO}}} - \ln(P_{\text{NO}}) = k_2 t + \text{cnt.}$$

$$\frac{1}{K_{\text{NO}} P_{\text{NO}}} - \ln(P_{\text{NO}}) = k_2 t + \frac{1}{K_{\text{NO}} P_{\text{NO}}^0} - \ln(P_{\text{NO}}^0)$$

$$\frac{1}{K_{\text{NO}}} \left( \frac{1}{P_{\text{NO}}} - \frac{1}{P_{\text{NO}}^0} \right) - \ln \left( \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{NO}}^0} \right) = k_2 dt$$

(b)

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

$$\ln \left( \frac{2k_2}{k_2} \right) = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{400} \right) \quad \Rightarrow \quad E_a = 5912 \text{ J mol}^{-1}$$

$$5 = A \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right) \quad \Rightarrow \quad A = 54.36 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 (600 \text{ K}) = 16.62 \text{ min}^{-1}$$

**EXERCICI 6.** 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 × 2 = 10 punts]

**6.1.** Si s'aplica un camp elèctric a un sistema de partícules carregades, la velocitat de les partícules

- (a) és independent de la càrrega.
- (b) és inversament proporcional al camp elèctric.
- (c) és directament proporcional al coeficient de difusió de les partícules en el medi.
- (d) és directament proporcional a la viscositat del medi.

**6.2.** Considereu les dissolucions següents:

- (1)  $\text{MgCl}_2$  0.5 M (aq.)
- (2) etanol/aigua 1:1
- (3) etanol/aigua 2:1
- (4) dodecilsulfat de sodi 0.007 M (aq)

Ordeneu el valor de la concentració superficial d'excés per a aquestes dissolucions a una mateixa temperatura.

- (a)  $4 > 3 > 2 > 1$
- (b)  $4 > 2 > 3 > 1$
- (c)  $1 > 2 > 3 > 4$
- (d)  $1 > 3 > 2 > 4$

**6.3.** Dues investigadores valencianes estan estudiant els processos de condensació d'aigua en una sílice porosa. Quina de les afirmacions següents és plausible?

- (a) La condensació de l'aigua és independent del radi dels porus, ja que només depèn de la pressió de vapor de l'aigua.
- (b) La condensació de l'aigua no dependrà de la temperatura.
- (c) La condensació de l'aigua es produirà primer en els porus de radi menor, d'acord amb l'equació de Kelvin.
- (d) La condensació de l'aigua es produirà primer en els porus de radi major, d'acord amb l'equació de Kelvin.

**6.4.** Per a la reacció  $A + B \longrightarrow C$ , de la qual se sap que segueix un mecanisme d'Eley-Rideal, es mesura experimentalment la llei de velocitat i s'obté una expressió del tipus  $v = kP_B$ .

- (a) Aquesta llei experimental és incompatible amb un mecanisme d'Eley-Rideal.
- (b) L'expressió obtinguda ens indica que l'adsorció de A és forta.
- (c) L'expressió obtinguda ens indica que l'adsorció de A és feble.
- (d) L'expressió obtinguda ens indica que l'adsorció de A és semblant a l'adsorció de B.

6.5. Per a una determinada reacció catalitzada s'ha obtingut una energia d'activació negativa.

- (a) L'energia d'activació d'una reacció catalitzada és menor que la de la reacció no catalitzada, però no pot ser mai negativa.
- (b) El resultat ens indica que la velocitat de reacció disminuirà amb la temperatura**
- (c) El resultat ens indica que la velocitat de reacció augmentarà amb la temperatura.
- (d) El resultat ens indica que la constant d'adsorció sobre el catalitzador augmenta quan augmenta la temperatura.