

EXAMEN DE QUÍMICA FÍSICA III

1 de juliol de 2021 (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. [$5 \times 2 = 10$ punts]

1.1. Es té un recipient d'1 litre de Cl_2 a 25 °C. La contribució rotacional a l'energia interna molar té un valor de:

- (a) 2.27 kJ mol⁻¹ (b) 512 cal mol⁻¹ (c) 2479 J mol⁻¹ (d) 0.521 kcal mol⁻¹

1.2. S'estudia un sistema format per dos mols de partícules independents i distingibles, totes amb un únic nivell accessible triplement degenerat. Quan la temperatura tendeix a zero kelvin, l'entropia del sistema

- (a) tendeix a $3k \ln 2$ (c) tendeix a $2R \ln 3$
(b) tendeix a $2k \ln 3$ (d) tendeix a $3R \ln 2$

1.3. Es tenen dues mostres d'un mol de O_2 , totes dues a 298.15 K. La primera mostra s'estudia en un recipient cúbic d'1 cm de costat (recipient A) i la segona en un recipient idèntic, però d'1.5 cm de costat (recipient B). S'estudia el nombre de col·lisions amb les parets per unitat d'àrea i unitat de temps i s'observa que

- (a) és igual en tots dos recipients. (c) és major en el recipient A que en el B.
(b) és major en el recipient B que en el A. (d) és independent de la pressió de A i de B.

1.4. Es té una conducció de forma cilíndrica de 5 m de longitud per la qual circula un líquid amb un cabal de 2 L s⁻¹. La pressió a l'inici del tub és el triple que a l'eixida. Quant valdrà el cabal si tripliquem la pressió a l'inici de la conducció mantenint la pressió d'eixida constant?

- (a) 8 L s⁻¹ (c) 32 L s⁻¹
(b) 16 L s⁻¹ (d) No augmenta, es manté constant.

1.5. A mesura que les molècules que conformen un gas tenen una major grandària i augmenten de pes, s'observa que

- (a) augmenta sempre el coeficient de conductivitat tèrmica.
(b) augmenta sempre el coeficient de viscositat.
(c) disminueix sempre el coeficient d'autodifusió.
(d) cap de les magnituds anteriors depèn de la grandària i de la massa de les molècules.

EXERCICI 2. Qüestions numèriques

2.1. Se sap que la població del nivell fonamental rotacional de la molècula de Na₂ a 300 K és del 0.148%. Calculeu la distància internuclear d'equilibri en aquesta molècula suposant que es comporta com un rotor rígid ($I = \mu \cdot r_e^2$). [3 punts]

Dada: $A_r(\text{Na}) = 22.99$

SOLUCIÓ

$$p_0 = \frac{g_0 \cdot e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}}{q_{\text{rot}}} = \frac{1}{q_{\text{rot}}} \quad (1)$$

$$0.00148 = \frac{1}{q_{\text{rot}}} \implies q_{\text{rot}} = 675.68$$

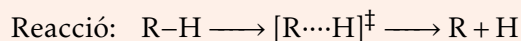
$$q_{\text{rot}} = \frac{kT}{2hB} = 675.68 \implies B = 4.624 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \quad (2)$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I} = 4.624 \times 10^9 \implies I = 1.815 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2 \quad (3)$$

$$\mu = \frac{m}{2} = \frac{22.99}{2N_A} \times 10^{-3} = 1.909 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$I = \mu \cdot r_e^2 = 1.815 \times 10^{-45} \implies r_e = 3.08 \times 10^{-10} \text{ m} \equiv 3.08 \text{ Å} \quad (4)$$

2.2. L'efecte cinètic isotòpic (KIE, d'acord amb les sigles en anglès) es defineix com el quocient entre la constant de velocitat de reacció observada per a un isòtop lleuger i la constant de velocitat de la mateixa reacció quan un dels àtoms se substitueix per un isòtop pesat. Utilitzant la teoria de l'estat de transició, predigieu el valor del KIE a 25 °C per a una reacció de dissociació R–H quan l'àtom d'hidrogen (¹H) se substitueix per deuteri (D–²H). Amb aquesta finalitat, feu ús de les dades de la taula següent, en què es donen energies dels estats de transició relatives als reactius, i ignoreu els efectes de la substitució isotòpica sobre les funcions de partició moleculars. [3 punts]



	$[\text{R}\cdots\text{H}]^\ddagger$	$[\text{R}\cdots\text{D}]^\ddagger$
Energia potencial relativa (kJ mol ⁻¹)	83.7	83.7
Energia punt zero relativa (kJ mol ⁻¹)	-17.9	-15.2

SOLUCIÓ

$$k_{\text{r,H}} = \frac{kT}{h} \frac{\frac{q_{\text{RH}}^\ddagger}{N_A V}}{\frac{q_{\text{RH}}}{N_A V}} \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_{0,\text{H}}^\ddagger}{kT}\right) \quad k_{\text{r,D}} = \frac{kT}{h} \frac{\frac{q_{\text{RD}}^\ddagger}{N_A V}}{\frac{q_{\text{RD}}}{N_A V}} \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_{0,\text{D}}^\ddagger}{kT}\right) \quad (5)$$

$$\text{KIE} = \frac{k_{r,H}}{k_{r,D}} \approx \frac{\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_{0,H}^\ddagger}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_{0,D}^\ddagger}{kT}\right)} = \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_{0,H}^\ddagger - \Delta\varepsilon_{0,D}^\ddagger}{kT}\right) \quad (6)$$

$$\Delta E_{0,H}^\ddagger = \Delta E^\ddagger + \Delta \text{ZPE}_H = 65.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta E_{0,D}^\ddagger = \Delta E^\ddagger + \Delta \text{ZPE}_D = 68.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{KIE} = \exp\left(-\frac{\Delta E_{0,H}^\ddagger - \Delta E_{0,D}^\ddagger}{RT}\right) = \left(-\frac{-2.7 \times 1000}{8.3145 \times 298.15}\right) = 2.97$$

2.3. En el laboratori de Química Física s'ha determinat la viscositat del diòxid de carboni ($M_r = 44.01$) a 25°C i 1 atm de pressió usant l'equació de Poiseuille, i s'ha obtingut un valor de 0.029 cP . A partir d'aquest valor, determineu el coeficient de conductivitat tèrmica del diòxid de carboni en les mateixes condicions. [4 punts]

SOLUCIÓ

$$\eta = \frac{5\pi}{32} \langle v \rangle \rho \lambda \frac{M}{N_A} = \frac{5\pi}{32} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \left(\frac{N}{V}\right) \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 \left(\frac{N}{V}\right) N_A} = \frac{5}{16\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{MRT}}{N_A d^2} \quad (7)$$

$$0.029 \text{ cP} = 2.9 \times 10^{-4} \text{ P} = 2.9 \times 10^{-5} \text{ Pa s}$$

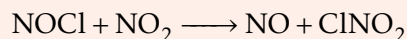
$$d^2 = \frac{5}{16\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{MRT}}{N_A d^2} = \frac{5}{16\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{44.01 \times 10^{-3} \times 8.3145 \times 298.15}}{N_A 2.9 \times 10^{-5}} = 1.0545 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

$$d = 3.25 \text{ Å}$$

$$\kappa = \frac{25\pi}{64} \langle v \rangle \lambda \rho \frac{C_{v,m}}{N_A} = \frac{25\pi}{64} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 \left(\frac{N}{V}\right)} \frac{N}{V} \frac{C_{v,m}}{N_A} = \frac{25}{32} \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \frac{1}{N_A d^2} C_{v,m} \quad (8)$$

$$\kappa = \frac{25}{32} \sqrt{\frac{8.3145 \times 298.15}{\pi \cdot 44.01 \times 10^{-3}}} \frac{1}{N_A \cdot 1.0545 \times 10^{-19}} \times 2.5 \times 8.3145 = 0.0342 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

EXERCICI 3. El clorur de nitrosil (NOCl) és un gas groguenc irritant que s'emptra com a reactiu en el procés de fabricació de la caprolactama, un precursor del niló. Quan aquest gas es mescla amb diòxid de nitrogen pateix la reacció



la cinètica de la qual va ser estudiada per Kohnlein i Martin fa més de mig segle. La constant de velocitat d'aquesta reacció en fase gasosa ha estat determinada experimentalment a diverses temperatures, com es mostra en la taula:

$T / ^\circ\text{C}$	0	5	10	15	20	25
$k_r / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	0.193	0.280	0.370	0.532	0.699	0.900

- Assumint que la reacció consta d'una única etapa elemental bimolecular i fent ús de la teoria de l'estat de transició, calculeu l'energia lliure de Gibbs d'activació a 25 °C, així com l'entropia i l'entalpia d'activació. [4 punts]
- Si en lloc d'aquest model empràrem la teoria de col·lisions, quin seria el valor del factor estèric a aquesta mateixa temperatura, sabent que els diàmetres d'esfera rígida del NOCl i del NO₂ són 5 i 4.2 Å, respectivament? [3 punts]
- Si aconseguírem separar el NO produït, evitant-ne descomposició, i escalfàrem fins a 850 K, quin percentatge de molècules es trobaria en l'estat vibracional fonamental a aquesta temperatura? [3 punts]

Dades: $A_r(\text{N}) = 14$, $A_r(\text{O}) = 16$, $A_r(\cdot\text{Cl}) = 35.45$

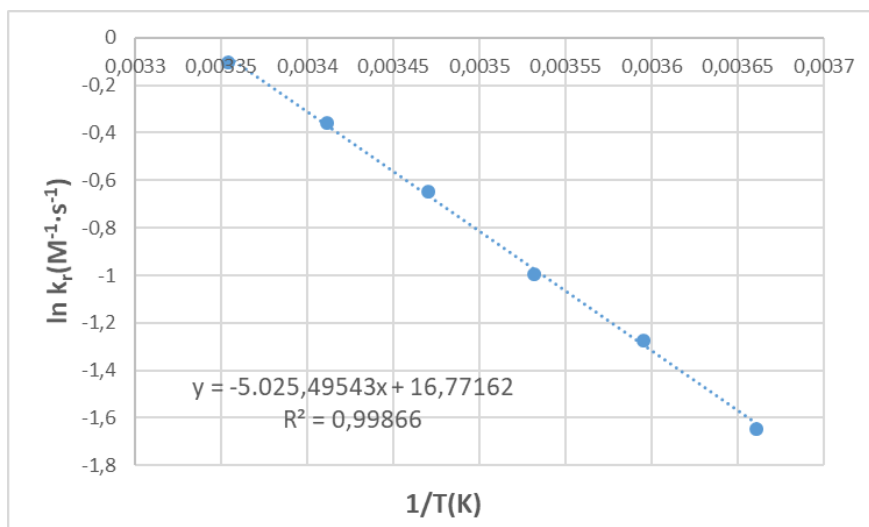
Dada: $\bar{\nu}_e(\text{NO}) = 1904.1 \text{ cm}^{-1}$

SOLUCIÓ

(a)

$$\ln k_r = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

Representem $\ln k_r$ en funció de $1/T$ i ajustem a una recta:



A partir dels valors de pendent i d'ordenada a l'origen de la recta obtenim:

$$\begin{aligned} -E_a/R &= -5025.5 & \Rightarrow & E_a = 41.79 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \ln A &= 16.7716 & \Rightarrow & A = 1.922 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Aplicant les equacions de la TET, obtenim:

$$A = \frac{kT}{h} \left(\frac{RT}{P^0} \right)^{n-1} \exp(n) \exp\left(\frac{\Delta S_p^{0\dagger}}{R} \right) \quad (10)$$

Substituint el valor de A calculat abans i els valors $T = 298.15 \text{ K}$, $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ i $n = 2$ s'obté:

$$\Delta S_p^{0\dagger} = -148.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$E_a = \Delta H_p^{0\dagger} + nRT \quad (11)$$

Com que $E_a = 41.785 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $n = 2$:

$$\begin{aligned} \Delta H_p^{0\dagger} &= 36.83 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta G_p^{0\dagger} &= \Delta H_p^{0\dagger} - T\Delta S_p^{0\dagger} = 81.2 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

(b)

Calculem la constant de velocitat teòrica aplicant la teoria de col·lisions:

$$k_r = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT} \right) \quad (12)$$

$$T = 298.15 \text{ K} \quad E_0 = E_a - \frac{1}{2}RT = 40.55 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \varepsilon_0 = 6.733 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$d_{BC} = \frac{d_B + d_C}{2} = 4.6 \text{ Å} \equiv 4.6 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\mu = \frac{m_B \cdot m_C}{m_B + m_C} = \frac{65.45 \times 46}{65.45 + 46} = 27.014 \text{ g mol}^{-1} = 4.486 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

Així doncs, obtenim:

$$k_r(\text{calc.}) = 15.252 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tenint en compte que el valor experimental de k_r a aquesta temperatura és $0.900 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \equiv 9 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, el factor estèric és:

$$p = \frac{k_r(\text{exper.})}{k_r(\text{calc.})} = 5.90 \times 10^{-5}$$

Forma alternativa (i més adequada) de fer el càlcul:

$$A_{\text{calc}} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 \exp\left(\frac{1}{2} \right) = 3.190 \times 10^8 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$p = \frac{A_{\text{exper}}}{A_{\text{calc}}} = \frac{1.922 \times 10^4}{3.190 \times 10^8} = 6.03 \times 10^{-5}$$

(c)

$$\frac{\langle N_0 \rangle}{\langle N \rangle} = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \quad (13)$$

$$q_{\text{vib}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{hc\bar{\nu}_e}{kT}}} \quad (14)$$

Substituïm $T = 850 \text{ K}$ i $\bar{\nu}_e = 1904.1 \text{ cm}^{-1}$, obtenim que $q_{\text{vib}} = 1.0414$.

$$\frac{\langle N_0 \rangle}{\langle N \rangle} = 0.960$$

Així doncs, el 96% de les molècules estan en l'estat fonamental.

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. Per a un líquid que ascendeix en un capil·lar, l'angle de contacte és:

- (a) Obtús
- (b) Agut
- (c) Pla
- (d) Recte

4.2. Si γ és la tensió superficial d'una dissolució de sabó, la quantitat de treball realitzat per a bufar una bombolla de sabó des del diàmetre D fins al diàmetre $2D$ és

- (a) $2\pi D^2\gamma$
- (b) $4\pi D^2\gamma$
- (c) $6\pi D^2\gamma$
- (d) $8\pi D^2\gamma$

4.3. Quina de les afirmacions següents és falsa?

- (a) Les semireaccions d'oxidació i de reducció ocorren en els elèctrodes de les cel·les electroquímiques.
- (b) Totes les reaccions electroquímiques impliquen la transferència d'electrons.
- (c) La reducció ocorre en el càtode.
- (d) Totes les cel·les galvàniques impliquen l'ús d'electricitat per a iniciar reaccions químiques no espontànies.

4.4. Quina de les característiques següents és pròpia dels polímers termoestables?

- (a) Són polímers reticulats fortament ramificats.
- (b) Són molècules lineals de cadena llarga lleugerament ramificades.
- (c) Es tornen infusibles en el motlle, per la qual cosa es poden reemmotllar i reutilitzar fàcilment.
- (d) S'ablaneixen en escalfar, s'endureixen en refredar i es poden reutilitzar.

4.5. Un sistema col·loidal en què la fase dispersa és sòlida i la fase dispersant és líquida és

- (a) un sol
- (b) un aerosol
- (c) una emulsió
- (d) una escuma

EXERCICI 5. Qüestions numèriques

5.1. S'han preparat dissolucions aquoses d'un determinat tensioactiu comercial i se n'han mesurat les tensions superficials a 25 °C. La representació de la tensió superficial (γ) en funció de $\ln c$ (c : concentració de tensioactiu) s'ajusta a la recta $\gamma = -22.2 - 7.5 \ln c$, amb γ en mN m^{-1} i c en mol L^{-1} .

Quan s'arriba a l'anomenada concentració micel·lar crítica (CMC), la tensió superficial s'ha reduït un terç respecte del valor a $c = 0$, punt a partir del qual es manté aproximadament constant.

Suposant de manera aproximada que la dependència de γ amb $\ln c$ és totalment lineal en el rang de $c = 0$ a $c = \text{CMC}$, determineu:

- (a) La CMC del tensioactiu [1 punt]
- (b) L'àrea ocupada per una molècula de tensioactiu quan s'adsorbeix a la interfície aigua/aire (expressada en $\text{\AA}^2$) [2 punts]

Dada: $\gamma(\text{aigua a } 25^\circ\text{C}) = 72.8 \text{ mN m}^{-1}$

SOLUCIÓ

(a)

Quan s'assoleix la CMC, la tensió superficial s'ha reduït un terç, és a dir:

$$\gamma = 72.8 - 72.8/3 = 48.53 \text{ mN mol}^{-1}$$

Per calcular la CMC, tenint en compte les dades de l'enunciat, haurem de calcular la intersecció entre dues rectes, la primera indicada a l'enunciat i la segona amb pendent zero i un valor de γ de $48.53 \text{ mN mol}^{-1}$:

$$\left. \begin{array}{l} \gamma = -22.2 - 7.5 \cdot \ln c \\ \gamma = 48.53 \end{array} \right\} \quad -22.2 - 7.5 \cdot \ln c = 48.53 \quad (15)$$

$$c = \exp\left(\frac{48.53 + 22.2}{-7.5}\right) = \boxed{8.0 \times 10^{-5} \text{ M}}$$

Fixem-nos que el valor dins del logaritme neperià seria adimensional, perquè és un quocient de concentracions, però el valor que obtenim tindrà les unitats usades en la representació, que d'acord amb l'enunciat són mols per litre.

(b)

Per calcular l'àrea ocupada per una molècula, calcularem primer la concentració superficial d'excés d'acord amb la isoterma de Gibbs:

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c} \right)_T = -\frac{1}{8.3145 \times 298.15} (-7.5 \times 10^{-3}) = 3.025 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \quad (16)$$

$$A = \frac{1}{\Gamma_{2(1)} N_A} = \frac{1}{3.025 \times 10^{-6} \times 6.022 \times 10^{23}} = 54.86 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \equiv \boxed{54.9 \text{ Å}^2} \quad (17)$$

5.2. Quan la reacció $\text{H}^+ + \text{e} \longrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$ té lloc sobre un elèctrode de platí amb un sobrepotencial de 10 mV a 25 °C, el corrent que travessa una superfície de 2 cm² de l'elèctrode és $i = 0.62 \text{ mA}$. El coeficient de transferència de càrrega té un valor de 0.5.

Mitjançant l'equació de Butler-Volmer, calculeu la densitat de corrent quan el sobrepotencial aplicat és 100 mV. Indiqueu també el valor de densitat de corrent que s'obtindria si el sobrepotencial fora -100 mV. [3 punts]

SOLUCIÓ

Per a un sobrepotencial de 10 mV, la densitat de corrent serà:

$$j = \frac{i}{A} = \frac{0.62}{2} = 0.31 \text{ mA cm}^{-2}$$

A partir de les dades de l'enunciat podem calcular la densitat de corrent d'intercanvi, j_0 , amb l'equació de Butler-Volmer:

$$j = j_0 \left(e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right) \quad (18)$$

$$j_0 = \frac{0.31}{\left(e^{\frac{(1-0.5) \times 1 \times 96485 \times 0.010}{8.3145 \times 298.15}} - e^{-\frac{0.5 \times 1 \times 96485 \times 0.010}{8.3145 \times 298.15}} \right)} = 0.7915 \text{ mA cm}^{-2}$$

Amb la densitat de corrent d'intercanvi podem calcular la densitat de corrent a 100 mV:

$$j = 0.7915 \left(e^{\frac{0.5 \times 1 \times 96485 \times 0.1}{8.3145 \times 298.15}} - e^{-\frac{0.5 \times 1 \times 96485 \times 0.1}{8.3145 \times 298.15}} \right) = 5.4283 \text{ mA cm}^{-2}$$

Si el sobrepotencial és -100 mV, el valor de la densitat de corrent serà el mateix canviat de signe:

$$j = -5.4283 \text{ mA cm}^{-2}$$

5.3. Una mostra de polimetilmetacrilat, $-(C_5O_2H_8)_x-$, està composta de tres fraccions equimolars amb valors de x de 4500, 6000 i 7000. Calculeu la dispersitat de la mostra ($\bar{D}$) i el valor del pes molecular mitjà viscós si $a = 0.75$. [4 punts]

Dades: $A_r(C) = 12.01$, $A_r(O) = 16.00$, $A_r(H) = 1.01$

SOLUCIÓ

$$x_1 = 4500 \longrightarrow n_1 = \frac{1}{3}$$

$$x_2 = 6000 \longrightarrow n_2 = \frac{1}{3}$$

$$x_3 = 7000 \longrightarrow n_3 = \frac{1}{3}$$

$$\bar{x}_n = \sum_i x_i n_i = \frac{1}{3}(4500 + 6000 + 7000) = 5833.3 \quad (19)$$

$$\bar{x}_w = \frac{\sum x_i^2 n_i}{\sum x_i n_i} = \frac{\frac{1}{3}(4500^2 + 6000^2 + 7000^2)}{\frac{1}{3}(4500 + 6000 + 7000)} = 6014.3 \quad (20)$$

$$\bar{D} = \frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_n} = \frac{6014.3}{5833.3} = 1.031 \quad (21)$$

$$\bar{x}_v = \left(\frac{\sum x_i^{1+a} n_i}{\sum x_i n_i} \right)^{1/a} = \left(\frac{\frac{1}{3}((4500)^{1.75} + (6000)^{1.75} + (7000)^{1.75})}{\frac{1}{3}(4500 + 6000 + 7000)} \right)^{1.333} = 5979.9 \quad (22)$$

$$M_0 = 5 \times 12.01 + 2 \times 16.00 + 8 \times 1.01 = 100.13$$

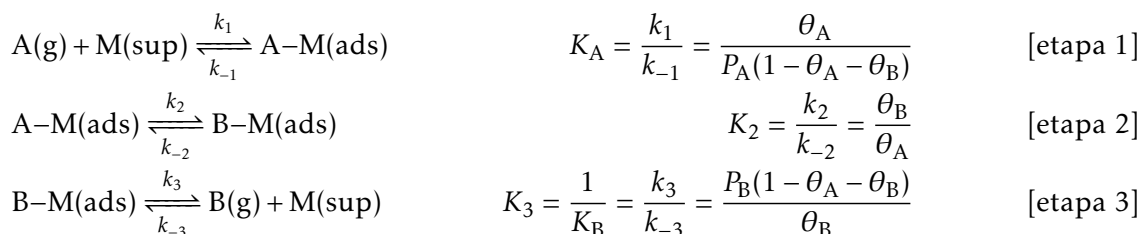
$$\bar{M}_v = \bar{x}_v M_0 = 5979.9 \times 100.13 = 598\,066.5 \quad (23)$$

EXERCICI 6. Una reacció transcorre a través de tres etapes d'equilibri successives: (i) adsorció de A sobre un catalitzador metàl·lic, (ii) reacció superficial per a donar B i (iii) desorció de B.

- Escrigueu l'esquema complet del mecanisme de reacció tot indicant les constants d'equilibri per a cadascuna de les etapes. [2 punts]
- Suposant que l'etapa controlant de la velocitat és la desorció de B, deduïu les expressions per a θ_A i θ_B i escrigueu l'expressió de velocitat de reacció en funció de les pressions de A i de B. [3 punts]
- Suposant que l'adsorció de A segueix una isoterma de Langmuir i que la constant d'adsorció és 0.75 atm^{-1} , calculeu:
 - La pressió de gas necessària perquè la fracció de recobriment assoleisca el 60% [2 punts]
 - El percentatge de gas adsorbit dins d'un volum d'1 L a 300 K si es manté el recobriment del 60% i si el volum necessari per a cobrir la monocapa és de 200 cm^3 (en condicions normals, a 0°C i 1 atm de pressió) [3 punts]

SOLUCIÓ

(a)



La constant K_A és la constant d'adsorció de A, mentre que K_B és la d'adsorció de B. L'etapa (3) és la de desorció de B, de manera que la constant d'aquesta etapa és la inversa de la d'adsorció.

(b)

$$v = k_3\theta_B - k_{-3}P_B(1 - \theta_A - \theta_B) \quad (24)$$

Cal expressar la fracció de centres ocupats per A i per B en funció de les pressions. Si l'etapa (3) és la lenta, podem suposar que la (1) i la (2) estan en equilibri i podem utilitzar les expressions de les constants d'equilibri per a obtenir aquestes fraccions.

$$\begin{array}{l}
 K_1 = K_A = \frac{\theta_A}{P_A(1 - \theta_A - \theta_B)} \\
 K_2 = \frac{\theta_B}{\theta_A} \implies \theta_B = K_2\theta_A
 \end{array}
 \left\{ \begin{array}{l}
 P_A - P_A\theta_A - P_A\theta_B = \frac{\theta_A}{K_A} \implies P_A - P_A\theta_A - P_AK_2\theta_A = \frac{\theta_A}{K_A} \quad (25)
 \end{array} \right.$$

Reorganitzant els termes de l'equació anterior i aïllant θ_A obtenim:

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_2 K_A P_A} \quad (26)$$

L'expressió de θ_B serà igual a $\theta_A \cdot K_2$:

$$\theta_B = \frac{K_2 K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_2 K_A P_A} \quad (27)$$

Substituint les expressions 26 i 27 en l'eq. 24 obtindrem la llei de velocitat en funció de les pressions de A i de B:

$$v = k_3 \frac{K_2 K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_2 K_A P_A} - k_{-3} P_B \left(1 - \frac{K_A P_A - K_2 K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_2 K_A P_A} \right) \quad (28)$$

(c₁)

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \Rightarrow 0.6 = \frac{0.75 P_A}{1 + 0.75 P_A} \Rightarrow 0.6 = 0.3 P_A \Rightarrow \boxed{P_A = 2 \text{ atm}}$$

(c₂)

$$\theta_A = \frac{V}{V_{\text{mon}}} \Rightarrow 0.6 = \frac{V}{0.200 \text{ dm}^3} \Rightarrow V = 0.120 \text{ dm}^3$$

$$n_{\text{ads}} = \frac{1 \text{ atm} \times 0.120 \text{ L}}{0.082 \times 273 \text{ K}} = 0.00536 \text{ mol} \quad [\text{en condicions normals (273 K i 1 atm)}]$$

$$n_{\text{no ads}} = \frac{2 \text{ atm} \times 1 \text{ L}}{0.082 \times 300 \text{ K}} = 0.0813 \text{ mol} \quad [\text{en les condicions de treball (300 K i 2 atm)}]$$

$$\% \text{ adsorbit} = \frac{0.00536}{0.00536 + 0.0813} = \boxed{6.19\%}$$