

EXAMEN DE QUÍMICA FÍSICA III

5 de juny de 2024 (1a convocatòria)

COGNOMS:

NOM:

Test	Qüest. 1-3	Qüest. 4-6	Probl. 1	Probl. 2	TOTAL	NOTA
/20	/10	/10	/10	/10	/60	

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

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

1. Supposeu un sistema que disposa de quatre estats possibles. Per a quina de les probabilitats d'ocupació següents l'entropia serà màxima (en unitats de k)?

- (a) $p_1 = 1, p_2 = 0, p_3 = 0, p_4 = 0$
- (b) $p_1 = \frac{1}{4}, p_2 = \frac{1}{4}, p_3 = \frac{1}{4}, p_4 = \frac{1}{4}$
- (c) $p_1 = \frac{1}{3}, p_2 = \frac{1}{3}, p_3 = \frac{1}{3}, p_4 = 0$
- (d) $p_1 = \frac{1}{2}, p_2 = \frac{1}{4}, p_3 = \frac{1}{4}, p_4 = 0$

2. Fent ús de $Q(N, V, T) = \frac{[q(V, T)]^N}{N!}$ es pot calcular la funció de partició canònica

- (a) per a una mostra d'heli líquid (a $T = -269^\circ\text{C}$).
- (b) per a una mostra d'heli gas.
- (c) per a un gas electrònic en un metall.
- (d) per a una mostra de gel.

3. La velocitat mitjana del nitrogen i del diòxid de carboni és 475 m s^{-1} i 379 m s^{-1} , respectivament, i el diàmetre de col·lisió és 3.7 Å i 4.5 Å , respectivament. En les mateixes condicions de pressió i temperatura, el nombre de col·lisions amb el recipient que les conté per m^2 i per segon:

- (a) és major en el diòxid de carboni que en el nitrogen
- (b) és igual en el diòxid de carboni que en el nitrogen
- (c) és menor en el diòxid de carboni que en el nitrogen
- (d) no es pot comparar per al diòxid de carboni i per al nitrogen perquè el diàmetre de col·lisió és diferent

4. Les unitats del coeficient de conductivitat tèrmica, κ , són:
- (a) $\text{J}\cdot\text{cm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
 - (b) $\text{cal}\cdot\text{K}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
 - (c) $\text{J}\cdot\text{K}\cdot\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
 - (d) $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
5. La intensitat de corrent que passa a través d'un conductor de secció A és deguda a:
- (a) la conductivitat elèctrica
 - (b) la resistivitat específica
 - (c) un gradient espacial de càrrega
 - (d) un camp elèctric
6. En general, en un procés de quimisorció:
- (a) L'energia d'activació és negativa i l'entalpia d'adsorció és positiva.
 - (b) L'entalpia d'adsorció és positiva i l'energia d'activació és nul·la.
 - (c) L'energia d'activació és nul·la i l'entalpia d'adsorció és nul·la.
 - (d) L'entalpia d'adsorció és negativa i l'energia d'activació és positiva.
7. L'ordre correcte de la tensió superficial a 20 °C dels líquids següents és:
- (a) mercuri > hexà > etanol > aigua
 - (b) mercuri > aigua > etanol > hexà
 - (c) mercuri > hexà > aigua > etanol
 - (d) mercuri > aigua > hexà > etanol
8. Considereu una reacció bimolecular (reactius A i B) amb catàlisi heterogènia d'acord amb un mecanisme tipus Langmuir-Hinshelwood en què l'etapa de reacció superficial és lenta i irreversible.
- (a) En el límit de pressions baixes de B, la reacció és d'ordre zero.
 - (b) En el límit de pressions altes de B, aquest reactiu inhibeix la reacció.
 - (c) Si A s'adsorbeix fortament, la reacció no depèn de la pressió de B.
 - (d) Cap de les respostes anteriors és correcta.
9. Les dissolucions polímer-disolvent
- (a) presenten comportament ideal.
 - (b) es desvien del comportament ideal exclusivament a causa del valor baix de l'entropia de mescla.
 - (c) la calor i el volum de mescla no són nuls i l'entropia configuracional no coincideix amb la ideal.
 - (d) són polidisperses i, per això, se separen en fases.

10. Es tenen dues mostres de poliestirè de diferents pesos moleculars (M_1 i M_2) a una temperatura de 35 °C i s'observen dues fases. En augmentar la temperatura a 85 °C es dissol el que té pes molecular M_2 .

- (a) Mai pot donar-se aquesta situació, les dues es dissolen alhora.
- (b) $M_1 = M_2$
- (c) $M_1 > M_2$
- (d) $M_1 < M_2$

BLOC II: QÜESTIONS [20 PUNTS]

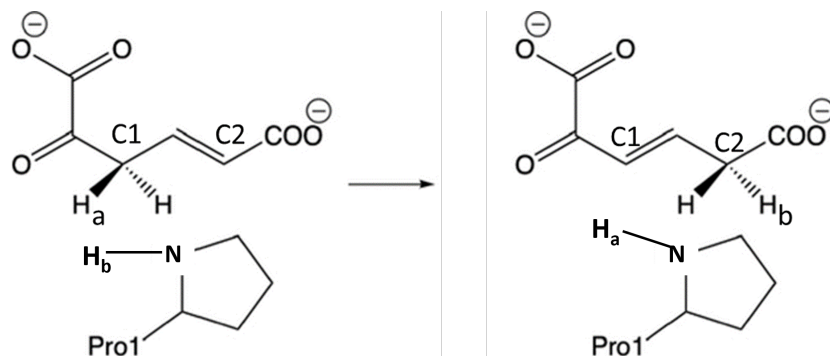
■ **Qüestió 1.** La molècula de Br_2 s'ha estudiat experimentalment mitjançant espectroscòpia a 313 K. Utilitzant l'aproximació d'alta temperatura, s'ha trobat que la probabilitat del nivell rotacional $J = 10$ és del 1.5 % i la del nivell rotacional $J = 14$ és del 2 %.

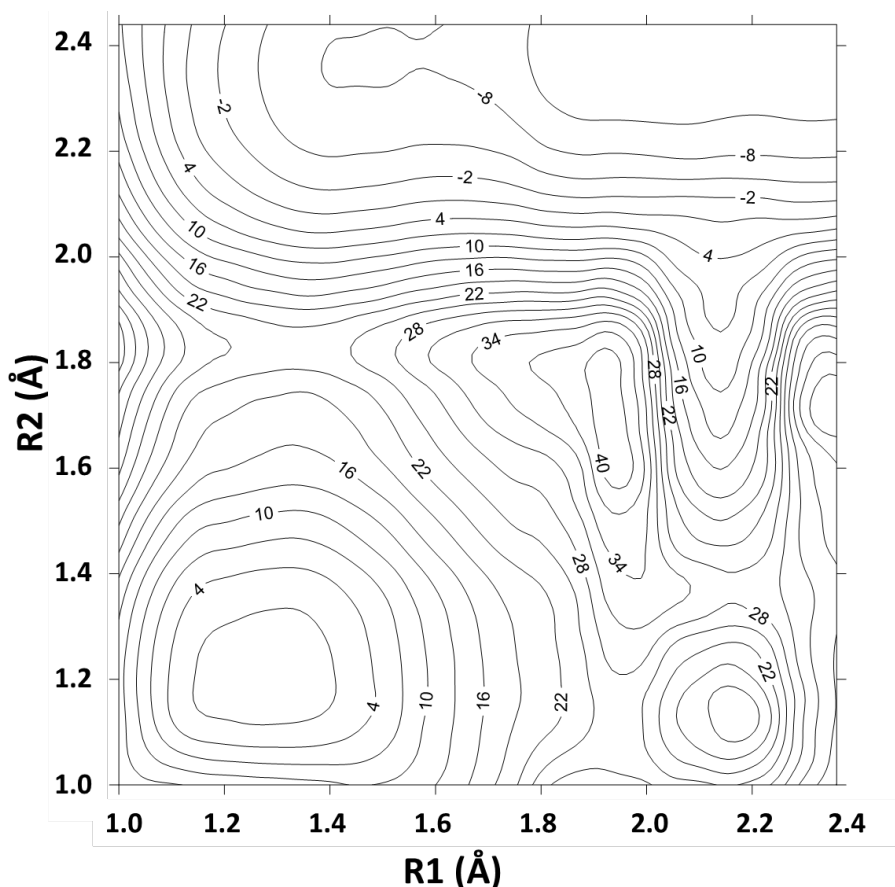
Calculeu la distància interatòmica de la molècula i el nivell J en què un estat rotacional té una probabilitat del 0.06 %. [4 punts]

Dada: $M_r(\text{Br}) = 79.904$

■ **Qüestió 2.** Per a una reacció catalitzada per un enzim tipus tautomerasa, s'ha determinat la superfície d'energia potencial (SEP) següent en funció de les distàncies que permeten la transferència d'ambdós protons: R2 per a la distància C1-Ha i R1 per a la distància N(prolina-1)-Hb, totes dues en Å. Les línies isoenergètiques s'han establert cada 3 kcal mol⁻¹.

- a) Determineu clarament sobre la superfície tots els punts estacionaris de la reacció. Determineu i raoneu els possibles camins de reacció. [1.5 punts]
- b) Determineu les diferències d'energia entre els diferents punts estacionaris tenint en compte els valors de les línies isoenergètiques. [1.5 punts]





■ **Qüestió 3.** Calculeu el diàmetre de l'esfera rígida de la molècula de HCl ($M_r = 36.45$) si en un estudi de difusió en un cilindre ple de HCl a una pressió d'1 bar a 25 °C s'obté que la distància quadràtica mitjana que recorre una molècula de HCl en 20 segons és de 4.8 cm². [3 punts]

■ **Qüestió 4.** S'ha mesurat la corba electrocapil·lar d'un elèctrode de mercuri (Hg) respecte d'un elèctrode de referència de plata/clorur de plata (Ag/AgCl 3.5 M) en una dissolució de NaCl a 25 °C. Els valors obtinguts són els següents:

- Potencial de l'elèctrode de referència (Ag/AgCl 3.5 M): 0.205 V
- Capacitat superficial de l'elèctrode de Hg: 0.63 F m⁻²
- Tensió superficial del Hg a 0.205 V: 0.42 N m⁻¹

Determineu, de manera raonada, l'expressió de la corba electrocapil·lar per al sistema estudiat. A més, calculeu la càrrega de l'elèctrode de Hg quan la diferència de potencial mesurada és 0.205 V. [3 punts]

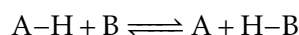
■ **Qüestió 5.** Durant un experiment de polarització potenciodinàmica d'una transferència bielectrònica, s'obté una corba de polarització anòdica a 30 °C que exhibeix una regió lineal en el gràfic de $\ln(i)$ en funció de V , amb un pendent de 40 V⁻¹. Calculeu el valor del coeficient de transferència de càrrega per a aquest sistema. [3 punts]

■ **Qüestió 6.** S'ha obtingut una mostra d'1.80 g de poliestirè, $-(CH(C_6H_5)CH_2)_n-$. S'han caracteritzat tres fraccions d'aquesta mostra i s'han obtingut les masses molars següents: $M_1 = 475\,000\text{ g mol}^{-1}$; $M_2 = 650\,000\text{ g mol}^{-1}$ i $M_3 = 850\,000\text{ g mol}^{-1}$. La massa de la fracció 2 duplica la de la fracció 1 i la de la fracció 3 triplica la de la fracció 1. Calculeu:

- La dispersitat de la mostra polimèrica ($\bar{D}$) [2 punts]
- El grau de polimerització mitjà en pes [1 punt]
- El pes molecular mitjà viscos si $a = 0.45$ [1 punt]

BLOC III: PROBLEMES [20 PUNTS]

■ **Problema 1.** S'estudia la reacció següent en fase gasosa entre una molècula diatòmica i un àtom:



A 350 K i pressió estàndard l'energia lliure de reacció és de -24.5 kJ mol^{-1} , mentre que l'energia lliure d'activació per al procés directe és de 59.4 kJ mol^{-1} .

- Determineu la constant de l'equilibri (K), així com les constants cinètiques de segon ordre per als processos directe (k_1) i invers (k_{-1}) a la temperatura de treball. [2 punts]
- Utilitzant les propietats moleculars recollides a la següent taula, calculeu l'energia lliure molar estàndard dels reactius ($AH + B$) a 350 K, suposant un comportament de gas ideal. [3 punts]

A-H				B	
M_r (u)	B (s^{-1})	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	S	A_r (u)	J
36.5	3.166×10^{11}	2990.0	0	79.9	3/2

- En una representació d'Arrhenius ($\ln k_1$ vs. $1/T$) per a aquesta reacció, el pendent resulta ser de -6340 K . Calculeu l'entalpia i l'entropia d'activació a 350 K, així com el factor preexponencial de l'equació d'Arrhenius. [2 punts]
- Sabent que l'estructura de transició és lineal, respongueu aquestes qüestions:
 - Quina serà, aproximadament, la capacitat calorífica a volum constant? [1 punt]
 - Quants modes normals de freqüència no imaginària són necessaris per descriure el moviment de vibració en l'estat de transició? [1 punt]
 - Il·lustreu gràficament el vector de transició i indiqueu de quin tipus de vibració es tractaria. [1 punt]

■ **Problema 2.** La reacció $R(g) \rightleftharpoons P(g)$ té lloc sobre la superfície d'un catalitzador mesoporós d'acord amb un mecanisme de tres etapes, totes tres reversibles: l'adsorció de R sobre el catalitzador, la reacció superficial de formació de P i la desorció de P. Experimentalment s'ha demostrat que l'etapa de desorció del producte és lenta i determina la velocitat de reacció.

- a) Deduïu les expressions dels graus de recobriment per al reactiu i per al producte (θ_R i θ_P) i demostreu que la velocitat inicial de reacció és aproximadament d'ordre zero respecte del reactiu, tot sabent que es compleix

$$K_2 K_R P_{R,0} \gg (1 + K_R P_{R,0})$$

on K_2 és la constant d'equilibri de l'etapa de reacció superficial, K_R és la constant d'adsorció del reactiu i $P_{R,0}$ és la pressió inicial del reactiu. [4 punts]

- b) S'observa que el valor de la constant K_2 augmenta un 25 % quan la temperatura de reacció passa de 300 a 380 K. Calculeu l'entalpia de l'etapa de reacció superficial. [2 punts]
- c) Mitjançant experiments d'adsorció de CO_2 es va estimar la superfície específica del catalitzador utilitzat. Per a una quantitat d'1 g del material mesoporós es van obtenir els volums de CO_2 següents:

P_{CO_2} (kPa)	5	10	15	20	25	30	35	40
V (cm ³)*	92	112	125	137	150	162	175	186

* Valors recalculats per a condicions estàndard de temperatura i pressió, 273.15 K i 1 atm.

Comproveu que les dades s'ajusten a la isoterma de Brunauer–Emmett–Teller (BET) i calculeu l'àrea efectiva per gram de catalitzador sabent que una molècula de CO_2 ocupa aproximadament 0.14 nm². Tingueu en compte que la pressió de vapor a 273.15 K i 1 atm per al CO_2 és 101.3 kPa. [4 punts]

EXAMEN DE QUÍMICA FÍSICA III

5 de juny de 2024 (1a convocatòria)

EXAMEN RESOLT

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

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

1. Supposeu un sistema que disposa de quatre estats possibles. Per a quina de les probabilitats d'ocupació següents l'entropia serà màxima (en unitats de k)?

(a) $p_1 = 1, p_2 = 0, p_3 = 0, p_4 = 0$

(b) $p_1 = \frac{1}{4}, p_2 = \frac{1}{4}, p_3 = \frac{1}{4}, p_4 = \frac{1}{4}$

(c) $p_1 = \frac{1}{3}, p_2 = \frac{1}{3}, p_3 = \frac{1}{3}, p_4 = 0$

(d) $p_1 = \frac{1}{2}, p_2 = \frac{1}{4}, p_3 = \frac{1}{4}, p_4 = 0$

2. Fent ús de $Q(N, V, T) = \frac{[q(V, T)]^N}{N!}$ es pot calcular la funció de partició canònica

(a) per a una mostra d'heli líquid (a $T = -269^\circ\text{C}$).

(b) per a una mostra d'heli gas.

(c) per a un gas electrònic en un metall.

(d) per a una mostra de gel.

3. La velocitat mitjana del nitrogen i del diòxid de carboni és 475 m s^{-1} i 379 m s^{-1} , respectivament, i el diàmetre de col·lisió és 3.7 Å i 4.5 Å , respectivament. En les mateixes condicions de pressió i temperatura, el nombre de col·lisions amb el recipient que les conté per m^2 i per segon:

(a) és major en el diòxid de carboni que en el nitrogen

(b) és igual en el diòxid de carboni que en el nitrogen

(c) és menor en el diòxid de carboni que en el nitrogen

(d) no es pot comparar per al diòxid de carboni i per al nitrogen perquè el diàmetre de col·lisió és diferent

4. Les unitats del coeficient de conductivitat tèrmica, κ , són:

- (a) $\text{J}\cdot\text{cm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
- (b) $\text{cal}\cdot\text{K}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
- (c) $\text{J}\cdot\text{K}\cdot\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
- (d) $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

5. La intensitat de corrent que passa a través d'un conductor de secció A és deguda a:

- (a) la conductivitat elèctrica
- (b) la resistivitat específica
- (c) un gradient espacial de càrrega
- (d) un camp elèctric

6. En general, en un procés de quimisorció:

- (a) L'energia d'activació és negativa i l'entalpia d'adsorció és positiva.
- (b) L'entalpia d'adsorció és positiva i l'energia d'activació és nul·la.
- (c) L'energia d'activació és nul·la i l'entalpia d'adsorció és nul·la.
- (d) L'entalpia d'adsorció és negativa i l'energia d'activació és positiva.

7. L'ordre correcte de la tensió superficial a 20 °C dels líquids següents és:

- (a) mercuri > hexà > etanol > aigua
- (b) mercuri > aigua > etanol > hexà
- (c) mercuri > hexà > aigua > etanol
- (d) mercuri > aigua > hexà > etanol

8. Considereu una reacció bimolecular (reactius A i B) amb catàlisi heterogènia d'acord amb un mecanisme tipus Langmuir-Hinshelwood en què l'etapa de reacció superficial és lenta i irreversible.

- (a) En el límit de pressions baixes de B, la reacció és d'ordre zero.
- (b) En el límit de pressions altes de B, aquest reactiu inhibeix la reacció.
- (c) Si A s'adsorbeix fortament, la reacció no depèn de la pressió de B.
- (d) Cap de les respostes anteriors és correcta.

9. Les dissolucions polímer-disolvent

- (a) presenten comportament ideal.
- (b) es desvien del comportament ideal exclusivament a causa del valor baix de l'entropia de mescla.
- (c) la calor i el volum de mescla no són nuls i l'entropia configuracional no coincideix amb la ideal.
- (d) són polidisperses i, per això, se separen en fases.

10. Es tenen dues mostres de poliestirè de diferents pesos moleculars (M_1 i M_2) a una temperatura de 35 °C i s'observen dues fases. En augmentar la temperatura a 85 °C es dissol el que té pes molecular M_2 .

- (a) Mai pot donar-se aquesta situació, les dues es dissolen alhora.
- (b) $M_1 = M_2$
- (c) $M_1 > M_2$
- (d) $M_1 < M_2$

BLOC II: QÜESTIONS [20 PUNTS]

Qüestió 1. La molècula de Br_2 s'ha estudiat experimentalment mitjançant espectroscòpia a 313 K. Utilitzant l'aproximació d'alta temperatura, s'ha trobat que la probabilitat del nivell rotacional $J = 10$ és del 1.5% i la del nivell rotacional $J = 14$ és del 2%.

Calculeu la distància interatòmica de la molècula i el nivell J en què un estat rotacional té una probabilitat del 0.06%. [4 punts]

Dada: $M_r(\text{Br}) = 79.904$

SOLUCIÓ

Solució exacta

Plantegem un sistema d'equacions amb dues incògnites i el resollem:

$$\left. \begin{aligned} p_{14} &= \frac{(2J+1) \cdot e^{-\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} J(J+1)}}{q_{\text{rot}}} = \frac{29 \cdot e^{-\frac{\theta_{\text{rot}}}{313} 210}}{q_{\text{rot}}} = 0.02 \\ p_{10} &= \frac{(2J+1) \cdot e^{-\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} J(J+1)}}{q_{\text{rot}}} = \frac{21 \cdot e^{-\frac{\theta_{\text{rot}}}{313} 110}}{q_{\text{rot}}} = 0.015 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$$\theta_{\text{rot}} = 0.1098 \text{ K}$$

$$q_{\text{rot}}(313 \text{ K}) = 1347.0$$

$$p_J = \frac{e^{-\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} J(J+1)}}{q_{\text{rot}}} = \frac{e^{-\frac{0.1098}{313} J(J+1)}}{1347} = 0.0006 \quad (2)$$

Nota: Tingueu en compte que l'enunciat indica que la probabilitat ací és d'un estat i no d'un nivell, de manera que, a diferència de les expressions anteriors, ara no hi ha terme de degeneració.

Resolent l'equació (2) obtindrem el valor de J demanat:

$$J = -25.14 \quad J = 24.14 \Rightarrow J \approx 24$$

$$I = \frac{h^2}{8\pi^2 k \theta_{\text{rot}}} = 3.668 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2 \quad (3)$$

$$\mu(\text{Br}_2) = \frac{m(\text{Br})}{2} = \frac{1.3269 \times 10^{-25}}{2} = 6.6343 \times 10^{-26} \text{ kg} \quad (4)$$

$$d = \sqrt{\frac{I}{\mu(\text{Br}_2)}} = 2.351 \times 10^{-10} \text{ m} \quad \boxed{d = 2.351 \text{ Å}} \quad (5)$$

Solució alternativa amb l'aproximació d'alta temperatura

Com que l'enunciat ens diu que s'aplica l'aproximació d'alta temperatura, també podríem resoldre la qüestió de la forma alternativa que es mostra a continuació, que porta a un resultat lleugerament diferent.

$$\frac{p_{14}}{p_{10}} = \frac{0.020}{0.015} = \frac{29 \cdot e^{-\frac{\theta_{\text{rot}}}{313 \times 210}}}{21 \cdot e^{-\frac{\theta_{\text{rot}}}{313 \times 110}}} \quad (6)$$

$$\theta_{\text{rot}} = 0.1098 \text{ K}$$

$$q_{\text{rot}}(313 \text{ K}) = \frac{T}{\sigma \cdot \theta_{\text{rot}}} = \frac{313}{2 \times 0.1098} = 1425.3 \quad (7)$$

$$p_J = \frac{e^{-\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} \cdot J \cdot (J+1)}}{q_{\text{rot}}} = \frac{e^{-\frac{0.1098}{313} \cdot J \cdot (J+1)}}{1425} = 0.0006 \quad (8)$$

Resolent l'equació anterior obtindrem el valor de J :

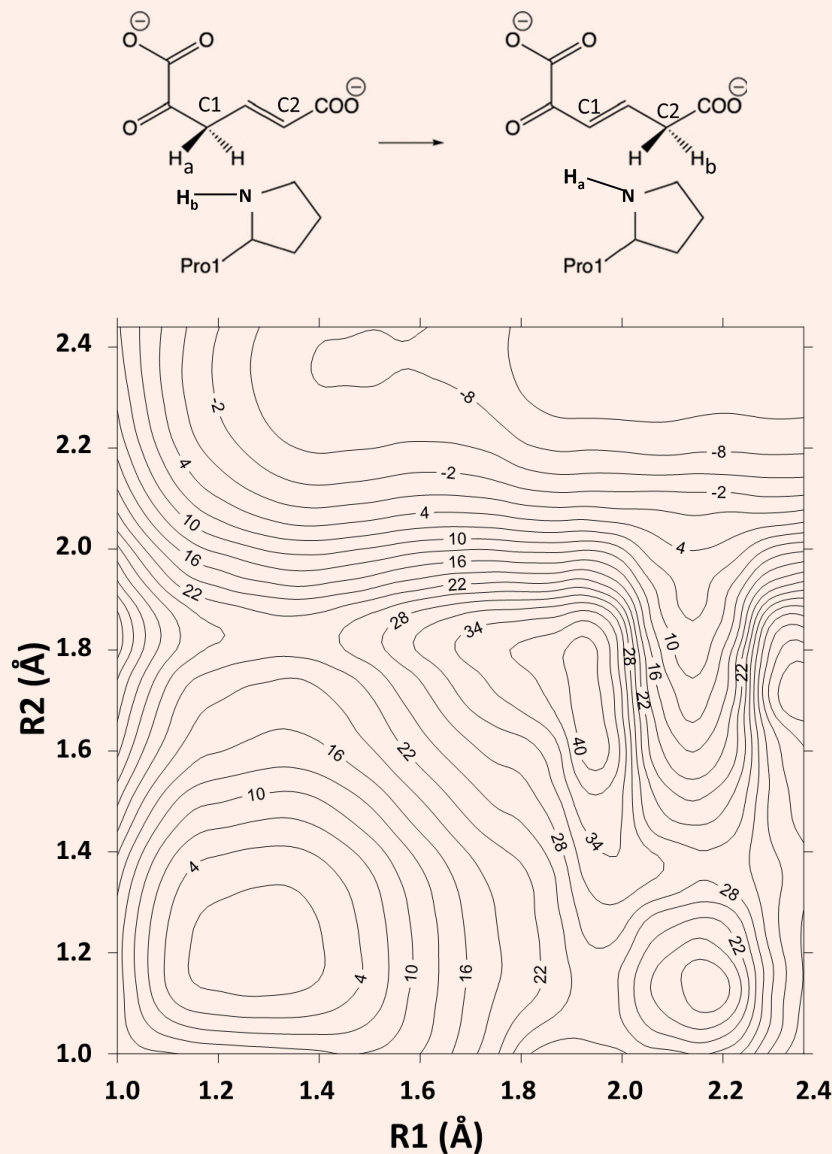
$$\cancel{J = 21.6} \quad J = 20.6 \Rightarrow \boxed{J \approx 21}$$

Nota: També es pot resoldre la qüestió amb la constant rotacional, que tindria un valor de $B = 2.2886 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. A partir de B es calcularia θ_{rot} i q_{rot} . Alternativament, podria plantejar-se p_J en funció de B .

La segona part de la qüestió (càlcul de d) seria igual. Qualsevol de les resolucions proposades es considera correcta.

Qüestió 2. Per a una reacció catalitzada per un enzim tipus tautomerasa, s'ha determinat la superfície d'energia potencial (SEP) següent en funció de les distàncies que permeten la transferència d'ambdós protons: R2 per a la distància C1-Ha i R1 per a la distància N(prolina-1)-Hb, totes dues en Å. Les línies isoenergètiques s'han establert cada 3 kcal mol⁻¹.

- Determineu clarament sobre la superfície tots els punts estacionaris de la reacció. Determineu i raoneu els possibles camins de reacció. [1.5 punts]
- Determineu les diferències d'energia entre els diferents punts estacionaris tenint en compte els valors de les línies isoenergètiques. [1.5 punts]

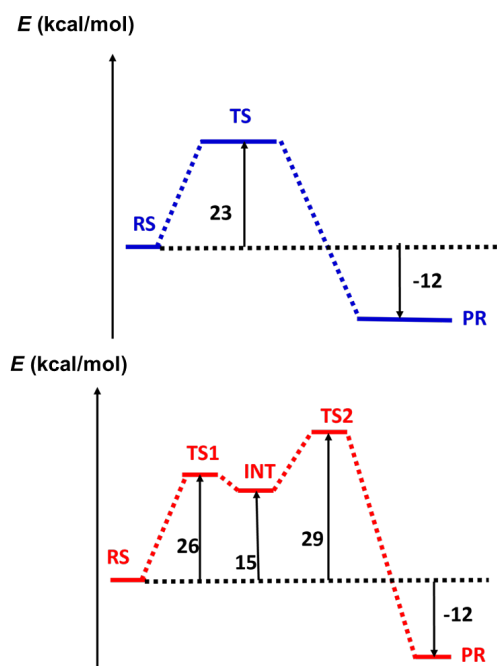
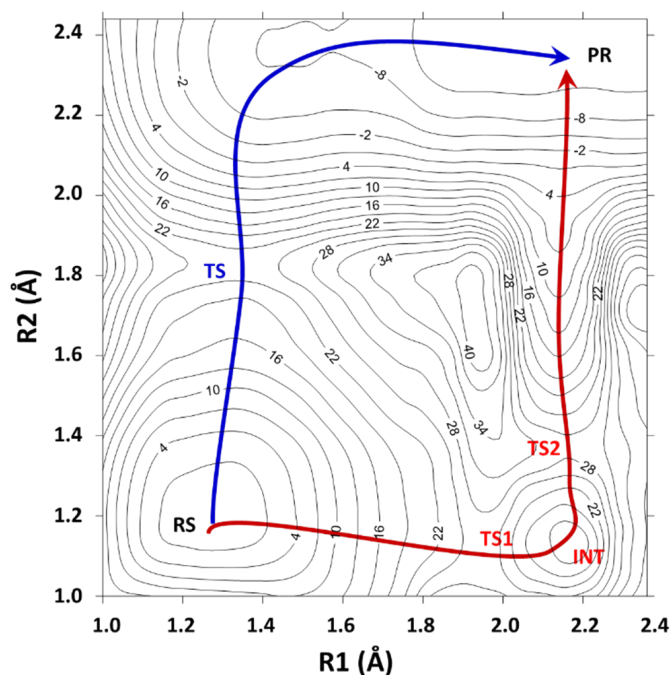


SOLUCIÓ

El camí de reacció roig implica la transferència inicial del H_b des del N de la prolina al carboni C2 del substrat a través del TS1, amb un intermedi estable (INT) en què la prolina quedaria desprotonada. A continuació ocorre un segon pas en què es realitza la transferència del H_a del C1

del substrat al N de la prolina a través d'un TS2 fins als productes (PR).

El camí blau implica la transferència inicial del H_a des del carboni C1 del substrat al N de la prolina i asíncronament la segona transferència del H_b de la prolina al C2 del substrat, passant per un únic estat de transició (TS).



Qüestió 3. Calculeu el diàmetre de l'esfera rígida de la molècula de HCl ($M_r = 36.45$) si en un estudi de difusió en un cilindre ple de HCl a una pressió d'1 bar a 25 °C s'obté que la distància quadràtica mitjana que recorre una molècula de HCl en 20 segons és de 4.8 cm². [3 punts]

SOLUCIÓ

A partir de l'expressió $\langle z^2 \rangle = 2Dt$ es pot calcular el coeficient de difusió:

```
z = Quantity[4.8 * 10^-4, "Meters"^2]
```

```
0.00048 m^2
```

```
t = Quantity[20, "Second"]
```

```
20 s
```

```
NSolve[z == 2 * df * t, df]
```

```
{ { df -> 0.000012 m^2/s } }
```

A partir del coeficient de difusió i amb les equacions 9–11 s'arriba a l'equació 12:

$$D = \frac{3\pi}{16} \lambda \langle v \rangle \quad (9)$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2} \frac{kT}{P} \quad (10)$$

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (11)$$

$$D = \frac{3}{8d^2} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{kT}{P} \quad (12)$$

Aïllant el diàmetre s'obté el valor buscat:

```
In[20]:= df = Quantity[0.000012, "Meters" ^ 2 / "Seconds"]
          |
          |cantidad
```

```
Out[20]= 0.000012 m^2/s
```

```
In[21]:= T = Quantity[298, "Kelvins"]
          |
          |cantidad
```

```
Out[21]= 298 K
```

```
In[22]:= k = Quantity[1.380649 * 10^-23, "Joules" / "Kelvins"]
          |
          |cantidad
```

```
Out[22]= 1.38065 * 10^-23 J/K
```

```
In[23]:= m = Quantity[36.46 * 10^-3 / 6.022 * 10^23, "Kilograms"]
          |
          |cantidad
```

```
Out[23]= 6.05447 * 10^-26 kg
```

```
In[24]:= p = Quantity[100000, "Pascals"]
          |
          |cantidad
```

```
Out[24]= 100000 Pa
```

```
In[26]:= NSolve[df == 3 / (8 * d^2) * (k * T / (pi * m))^(1/2) * k * T / p, x]
          |
          |resolvedor numèric
```

```
Out[26]= {{x -> 4.34854 * 10^-10 m}, {x -> -4.34854 * 10^-10 m}}
```

$$d = 4.34854 \times 10^{-10} \text{ m}$$

Qüestió 4. S'ha mesurat la corba electrocapil·lar d'un elèctrode de mercuri (Hg) respecte d'un elèctrode de referència de plata/clorur de plata (Ag/AgCl 3.5 M) en una dissolució de NaCl a 25 °C. Els valors obtinguts són els següents:

- Potencial de l'elèctrode de referència (Ag/AgCl 3.5 M): 0.205 V
- Capacitat superficial de l'elèctrode de Hg: 0.63 F m^{-2}
- Tensió superficial del Hg a 0.205 V: 0.42 N m^{-1}

Determineu, de manera raonada, l'expressió de la corba electrocapil·lar per al sistema estudiat. A més, calculeu la càrrega de l'elèctrode de Hg quan la diferència de potencial mesurada és 0.205 V. [3 punts]

SOLUCIÓ

La corba electrocapil·lar tindrà una forma parabòlica de l'estil:

$$\gamma = \gamma^{\text{màx}} - \frac{C}{2} \phi_e^2 \quad (13)$$

La primera derivada de la corba és la càrrega superficial de l'elèctrode (σ) canviada de signe, i la segona derivada és la capacitat (C):

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial V} \right)_{T,\mu} = -\sigma \quad C = - \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial V^2} \right)_{T,\mu} \quad (14)$$

A la corba electrocapil·lar apareix el potencial de l'elèctrode (que no és el mesurat). El potencial mesurat és la diferència entre el de l'elèctrode de Hg i el de l'elèctrode de referència:

$$V = \phi_e - \phi_{\text{ref}} \quad \Rightarrow \quad \phi_e = V + \phi_{\text{ref}} \quad (15)$$

Així doncs, l'equació 13 queda:

$$\gamma = \gamma^{\text{màx}} - \frac{C}{2} (V + \phi_{\text{ref}})^2 \quad (16)$$

El potencial de l'elèctrode de referència és 0.205 V, la capacitat és 0.63 F m^{-2} i la tensió superficial del Hg a 0.205 V és 0.42 N m^{-1} :

$$0.42 = \gamma^{\text{màx}} - \frac{0.63}{2} (0.205 - 0.205)^2 \quad (17)$$

$$\gamma^{\text{màx}} = 0.473 \text{ N m}^{-1}$$

Per tant, l'expressió de la corba electrocapil·lar serà:

$$\gamma = 0.473 - 0.315 (V + 0.205)^2 \quad (18)$$

Calculem ara la càrrega de l'elèctrode per a $V = 0.205 \text{ V}$:

$$\sigma = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial V} \right)_{T,\mu} = \frac{0.63}{2} \times 2 (V + \phi_{\text{ref}}) = 0.63 (0.205 + 0.205) = 0.2583 \text{ C m}^{-2}$$

Qüestió 5. Durant un experiment de polarització potenciodinàmica d'una transferència bielectrònica, s'obté una corba de polarització anòdica a 30 °C que exhibeix una regió lineal en el gràfic de $\ln(i)$ en funció de V , amb un pendent de 40 V⁻¹. Calculeu el valor del coeficient de transferència de càrrega per a aquest sistema. [3 punts]

SOLUCIÓ

L'enunciat ens dona el pendent de la corba

$$\ln|i| = \ln(i_0) + \frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta \quad (19)$$

Així doncs, aïllant α obtenim el valor demanat del coeficient de transferència de càrrega:

$$\frac{(1-\alpha) \times 2 \times 96485}{8.314 \times 303.15} = 40$$

$$\alpha = 0.478$$

Qüestió 6. S'ha obtingut una mostra d'1.80 g de poliestirè, $-(CH(C_6H_5)CH_2)_n-$. S'han caracteritzat tres fraccions d'aquesta mostra i s'han obtingut les masses molars següents: $M_1 = 475\,000 \text{ g mol}^{-1}$; $M_2 = 650\,000 \text{ g mol}^{-1}$ i $M_3 = 850\,000 \text{ g mol}^{-1}$. La massa de la fracció 2 duplica la de la fracció 1 i la de la fracció 3 triplica la de la fracció 1. Calculeu:

- La dispersitat de la mostra polimèrica ($\bar{D}$) [2 punts]
- El grau de polimerització mitjà en pes [1 punt]
- El pes molecular mitjà viscos si $a = 0.45$ [1 punt]

SOLUCIÓ

(a)

Amb les dades de l'enunciat podem calcular les masses de cada fracció (recordeu que W_i representa les masses de cada fracció i que w_i representa les fraccions en pes):

$$W_1 + 2W_1 + 3W_1 = 1.80 \quad (20)$$

$$W_1 = 0.3 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \bar{M}_w &= \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{0.3 \times 475\,000 + 2 \times 0.3 \times 650\,000 + 3 \times 0.3 \times 850\,000}{1.80} = \frac{1\,297\,500}{1.80} = \\ &= 720\,833.33 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned} \quad (21)$$

Nota: També es podria resoldre amb fraccions màssiques, sabent que $w_1 = 0.3/1.80 = 1/6$, $w_2 = 2/6 = 1/3$ i $w_3 = 3/6 = 1/2$.

$$\overline{M}_n = \left(\sum \frac{w_i}{M_i} \right)^{-1} = \frac{\left(\frac{0.3}{475000} + \frac{0.6}{650000} + \frac{0.9}{850000} \right)}{1.80} = 688737 \text{ g mol}^{-1} \quad (22)$$

$$\mathfrak{D} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \frac{720833}{688737} = 1.05 \quad (23)$$

(b)

$$M_0 = 8 \times 12 + 8 \times 1 = 104$$

$$\overline{M}_w = x_w \cdot M_0 \quad \bar{x}_w = \frac{720,833}{104} = 6931 \quad (24)$$

(c)

$$\overline{M}_v = \left(\sum M_i^a w_i \right)^{1/a} \quad (25)$$

$$\overline{M}_v = \left((475000)^{0.45} \frac{1}{6} + (650000)^{0.45} \frac{1}{3} + (850000)^{0.45} \frac{1}{2} \right)^{1/0.45} = 712554 \text{ g mol}^{-1}$$

BLOC III: PROBLEMES [20 PUNTS]

■ **Problema 1.** S'estudia la reacció següent en fase gasosa entre una molècula diatòmica i un àtom:



A 350 K i pressió estàndard l'energia lliure de reacció és de $-24.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, mentre que l'energia lliure d'activació per al procés directe és de 59.4 kJ mol^{-1} .

- Determineu la constant de l'equilibri (K), així com les constants cinètiques de segon ordre per als processos directe (k_1) i invers (k_{-1}) a la temperatura de treball. [2 punts]
- Utilitzant les propietats moleculars recollides a la següent taula, calculeu l'energia lliure molar estàndard dels reactius ($\text{A-H} + \text{B}$) a 350 K, suposant un comportament de gas ideal. [3 punts]

A-H				B	
M_r (u)	B (s^{-1})	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	S	A_r (u)	J
36.5	3.166×10^{11}	2990.0	0	79.9	3/2

- En una representació d'Arrhenius ($\ln k_1$ vs. $1/T$) per a aquesta reacció, el pendent resulta ser de -6340 K . Calculeu l'entalpia i l'entropia d'activació a 350 K, així com el factor preexponencial de l'equació d'Arrhenius. [2 punts]
- Sabent que l'estructura de transició és lineal, respongueu aquestes qüestions:
 - Quina serà, aproximadament, la capacitat calorífica a volum constant? [1 punt]
 - Quants modes normals de freqüència no imaginària són necessaris per descriure el moviment de vibració en l'estat de transició? [1 punt]
 - Il·lustreu gràficament el vector de transició i indiqueu de quin tipus de vibració es tractaria. [1 punt]

SOLUCIÓ

(a)

$$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = 4532.5 \quad (26)$$

$$k_1 = \frac{kT}{h} \cdot \frac{RT}{P^0} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = 289.8 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (27)$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \implies k_{-1} = \frac{k_1}{K} = \frac{289.8}{4532.5} = 0.0639 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (28)$$

(b)

Primer es calculen les funcions de partició moleculars. La de translació la calcularem molar estàndard de A-H:

$$q_{\text{trans,m}}^0 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{P^0} = 7.90 \cdot 10^{30} \text{ mol}^{-1} \quad (29)$$

$$q_{\text{rot}} = \frac{kT}{hB} = 23.03 \quad (30)$$

$$q_{\text{vib}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}}} = 1.000 \quad (31)$$

$$q_{\text{elec}} = 2S + 1 = 1.000 \quad (32)$$

L'energia lliure molar estàndard de A serà:

$$\Delta G_{\text{m}}^0 = -N_A kT \ln \frac{q_{\text{m}}^0}{N_A} = -56.82 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (33)$$

Per a B:

$$q_{\text{trans,m}}^0 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{P^0} = 2.56 \cdot 10^{31} \text{ mol}^{-1} \quad (34)$$

$$q_{\text{elec}} = 2J + 1 = 4 \quad (35)$$

$$\Delta G_{\text{m}}^0 = -N_A kT \ln \frac{q_{\text{m}}^0}{N_A} = -55.15 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (36)$$

I l'energia lliure dels reactius serà:

$$\Delta G_{\text{m}}^0 = -56.82 - 55.15 = -111.97 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (37)$$

(c)

El pendent d'una representació d'Arrhenius és $-\frac{E_a}{R}$. L'energia d'activació serà, doncs:

$$E_a = -R \cdot (-6340) = 52714 \text{ J mol}^{-1} = 52.71 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (38)$$

Per a una reacció de segon ordre:

$$E_a = 2RT + \Delta H_p^{0\dagger} \implies \Delta H_p^{0\dagger} = 46.89 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (39)$$

L'entropia d'activació la podem calcular a partir de:

$$\Delta G_p^{0\dagger} = \Delta H_p^{0\dagger} - T \cdot \Delta S_p^{0\dagger} \implies \Delta S_p^{0\dagger} = -35.74 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (40)$$

I el factor preexponencial de l'equació d'Arrhenius:

$$k_1 = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \implies A = k_1 \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} = 2.13 \times 10^{10} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (41)$$

(d)

- (I) Una estructura lineal triatòmica té 3 translacions i 2 rotacions, per tant, d'acord amb el principi d'equipartició:

$$C_{v,m} = \frac{5}{2}R = 20.79 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- (II) Una estructura lineal triatòmica té 4 modes normals. En l'estructura de transició té una freqüència imaginària. Així doncs, en queden 3.
- (III) Qualsevol de les dues opcions següents és vàlida. És un estirament (*stretching*) antisimètric.



■ **Problema 2.** La reacció $R(g) \rightleftharpoons P(g)$ té lloc sobre la superfície d'un catalitzador mesoporós d'acord amb un mecanisme de tres etapes, totes tres reversibles: l'adsorció de R sobre el catalitzador, la reacció superficial de formació de P i la desorció de P. Experimentalment s'ha demostrat que l'etapa de desorció del producte és lenta i determina la velocitat de reacció.

- a) Deduïu les expressions dels graus de recobriment per al reactiu i per al producte (θ_R i θ_P) i demostreu que la velocitat inicial de reacció és aproximadament d'ordre zero respecte del reactiu, tot sabent que es compleix

$$K_2 K_R P_{R,0} \gg (1 + K_R P_{R,0})$$

on K_2 és la constant d'equilibri de l'etapa de reacció superficial, K_R és la constant d'adsorció del reactiu i $P_{R,0}$ és la pressió inicial del reactiu. [4 punts]

- b) S'observa que el valor de la constant K_2 augmenta un 25 % quan la temperatura de reacció passa de 300 a 380 K. Calculeu l'entalpia de l'etapa de reacció superficial. [2 punts]
- c) Mitjançant experiments d'adsorció de CO_2 es va estimar la superfície específica del catalitzador utilitzat. Per a una quantitat d'1 g del material mesoporós es van obtenir els volums de CO_2 següents:

P_{CO_2} (kPa)	5	10	15	20	25	30	35	40
V (cm ³)*	92	112	125	137	150	162	175	186

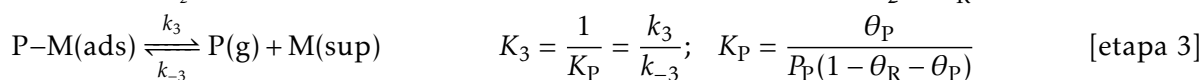
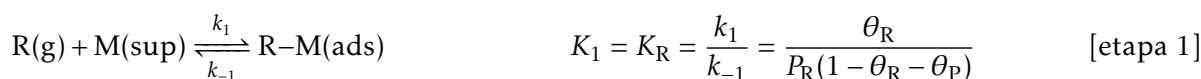
* Valors recalculats per a condicions estàndard de temperatura i pressió, 273.15 K i 1 atm.

Comproveu que les dades s'ajusten a la isoterma de Brunauer–Emmett–Teller (BET) i calculeu l'àrea efectiva per gram de catalitzador sabent que una molècula de CO_2 ocupa aproximadament 0.14 nm². Tingueu en compte que la pressió de vapor a 273.15 K i 1 atm per al CO_2 és 101.3 kPa. [4 punts]

SOLUCIÓ

(a)

Plantegem el mecanisme proposat:



Si l'etapa 3 és la determinant, la velocitat de reacció vindrà donada per l'expressió

$$v = k_3 \theta_P - k_{-3} P_P (1 - \theta_P - \theta_R) \quad (42)$$

Les etapes 1 i 2 estaran en equilibri, regides per les constants corresponents:

$$K_2 = \frac{\theta_P}{\theta_R}; \quad \theta_P = K_2 \theta_R \quad (43)$$

$$K_R = \frac{\theta_R}{P_R(1 - \theta_R - \theta_P)} = \frac{\theta_R}{P_R(1 - \theta_R - K_2 \theta_R)} \quad (44)$$

A partir de (43) i (44) podem obtenir les expressions de θ_R i θ_P :

$$\theta_R(K_R P_R + K_R P_R K_2 + 1) = K_R P_R$$

$$\theta_R = \frac{K_R P_R}{1 + K_R P_R + K_R P_R K_2} \quad (45)$$

$$\theta_P = K_2 \theta_R = \frac{K_2 K_R P_R}{1 + K_R P_R + K_R P_R K_2} \quad (46)$$

Substituint (45) i (46) en (42), obtindríem la llei de velocitat general. Com que l'enunciat ens pregunta per la velocitat inicial (és a dir, quan encara no s'ha format res de producte P), $P_P = 0$ i, doncs, (42) queda:

$$v_0 = k_3 \theta_P = k_3 \frac{K_2 K_R P_{R,0}}{1 + K_R P_{R,0} + K_R P_{R,0} K_2} \quad (47)$$

L'enunciat ens diu que $K_2 K_R P_{R,0} \gg (1 + K_R P_{R,0})$, de manera que la velocitat inicial serà d'ordre zero respecte del reactiu:

$$v_0 = k_3 \frac{K_2 K_R P_{R,0}}{1 + K_R P_{R,0} + K_2 K_R P_{R,0}} \approx k_3 \quad (48)$$

(b)

Apliquem la llei de Van't Hoff per calcular l'entalpia de l'etapa de reacció superficial:

$$\ln\left(\frac{1.25 \cdot K_2(300\text{ K})}{K_2(380\text{ K})}\right) = \frac{\Delta H_2}{R} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{380}\right)$$

$$\Delta H_2 = 2643.7 \text{ J mol}^{-1}$$

(c)

La isoterma de BET ve donada per l'expressió:

$$\frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (49)$$

on V_{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). Per calcular x , dividirem P per P^* (101.3 kPa).

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

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

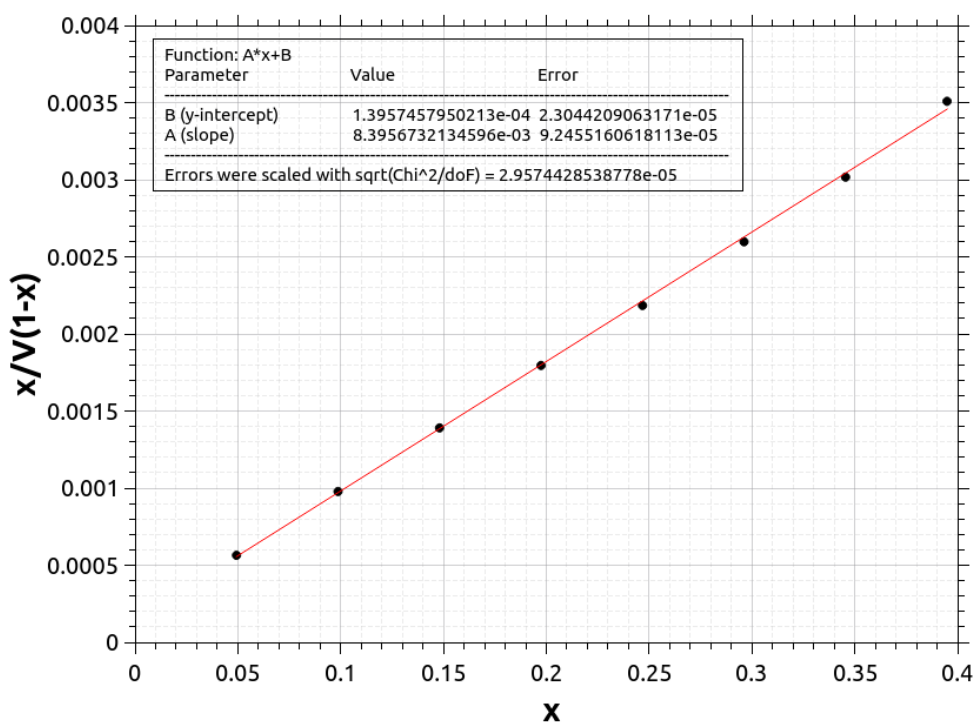
Passem V_{mon} al segon terme:

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{(1-x+cx)}{c \cdot V_{\text{mon}}} = \frac{1}{c \cdot V_{\text{mon}}} - \frac{c-1}{c \cdot V_{\text{mon}}} x \quad (50)$$

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

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

P_{CO_2} (kPa)	V (cm ³)	$x = \frac{P}{P_0}$	$\frac{x}{V(1-x)}$ (cm ⁻³)
5	92	0.04935834155972	0.0005643595647659
10	112	0.09871668311945	0.0009779377249257
15	125	0.1480750246792	0.001390498261877
20	137	0.1974333662389	0.00179563839434
25	150	0.2467917077986	0.002184359982525
30	162	0.2961500493583	0.002597267674407
35	175	0.3455083909181	0.003016591251885
40	186	0.3948667324778	0.003508218000667



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

$$cV_{\text{mon}} = \frac{1}{1.395746 \times 10^{-4}} \quad (51)$$

$$c - 1 = 8.39567 \times 10^{-3} \cdot c V_{\text{mon}} \longrightarrow c = \frac{8.39567 \times 10^{-3}}{1.395746 \times 10^{-4}} + 1 = \underline{\underline{61.15}}$$

$$V_{\text{mon}} \approx 117.2 \text{ cm}^3$$

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

$$S = \sigma \cdot N_{\text{mon}} \quad (52)$$

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

$$\begin{aligned} N_{\text{mon}} &= N_A \cdot n_{\text{mon}} = N_A \frac{P V_{\text{mon}}}{RT} = 6.022 \times 10^{23} \frac{1 \text{ atm} \times 117.2 \times 10^{-3} \text{ L}}{0.082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 273.15 \text{ K}} = \\ &= 3.15104 \times 10^{21} \text{ molècules de N}_2 \end{aligned}$$

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

$$S = 3.15104 \times 10^{21} \text{ g}^{-1} \times 0.14 \times 10^{-18} \text{ m}^2 = \underline{\underline{441.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}}}$$