

EXAMEN DE QUÍMICA FÍSICA III

18 de juny de 2025 (2a convocatòria)

COGNOMS:

NOM:

Punts totals per blocs				
Bloc I TEST	Bloc II QÜESTIONS	Bloc III PROBLEMES	TOTAL	NOTA
/10	/20	/20	/50	/10

Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	P1	P2
/4	/3	/3	/4	/3	/3	/10	/10

BLOC I: QÜESTIONS D'OPCIÓ MÚLTIPLE [10 PUNTS]

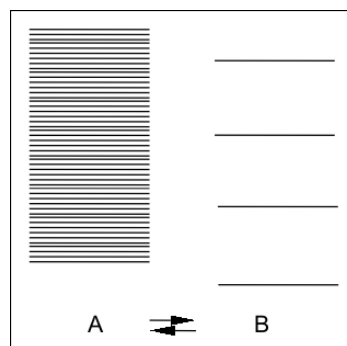
Marqueu sense ambigüitat en aquest mateix quadernet d'examen la resposta correcta de cada apartat. Cada resposta correcta val 1 punt i cadascuna d'incorrecta descompta 0.25 punts.

1. La probabilitat d'un nivell energètic d'energia finita...

- (a) disminueix amb l'augment de la temperatura,
- (b) augmenta amb la funció de partició canònica,
- (c) mai podrà anular-se,
- (d) no és necessàriament màxima per al nivell de menor energia.

2. En la figura es mostren els estats moleculars de dues substàncies en equilibri. Cap on estarà desplaçat l'equilibri a temperatures molt altes i molt baixes?

- (a) A temperatura alta cap a A i a temperatura baixa cap a B.
- (b) A temperatura alta cap a B i a temperatura baixa cap a A.
- (c) A temperatura alta cap a B i a temperatura baixa cap a B.
- (d) A temperatura alta cap a A i a temperatura baixa cap a A.



3. Quina afirmació és correcta respecte de la influència de l'entropia de l'estat de transició en la constant de velocitat segons la TET?
- (a) Una disminució de l'entropia respecte dels reactius fa augmentar la constant de velocitat.
 - (b) L'entropia no afecta la constant de velocitat, només l'energia d'activació.
 - (c) Una disminució de l'entropia de l'estat de transició disminueix la constant de velocitat.
 - (d) L'entropia només afecta la constant d'equilibri dels productes, no la velocitat.
4. La densitat de corrent elèctric que flueix per un conductor A quan s'estableix un mateix gradient de potencial elèctric és el doble que per a un conductor B que té el doble de longitud. La conductivitat elèctrica de B...
- (a) serà la meitat que la de A.
 - (b) serà el doble que la de A.
 - (c) serà igual a la de A.
 - (d) depèn de l'àrea del conductor.
5. Ordeneu de major a menor la conductivitat tèrmica de les substàncies indicades 298.15 K.
- (a) $O_2 > H_2O > Fe$
 - (b) $H_2O > Fe > O_2$
 - (c) $Fe > H_2O > O_2$
 - (d) $Fe > O_2 > H_2O$
6. En l'estructura de la interfície electritzada, quin model explica millor la distribució de càrregues i ions prop de la superfície sòlida polaritzada en contacte amb un electròlit?
- (a) El model de Helmholtz, que considera una capa compacta de ions adsorbits, amb potencial elèctric que decau linealment fins a la solució.
 - (b) El model de Gouy-Chapman, que introdueix una distribució exponencial de la densitat de càrrega a través d'una capa difusa, sense límit de proximitat dels ions a la superfície.
 - (c) El model de Stern, que combina una capa compacta de ions carregats adsorbits amb una capa difusa.
 - (d) El model de Helmholtz-Gouy, que considera la capacitat elèctrica en paral·lel i la saturació d'adsorció.

7. En un complex substrat-catalitzador tipus Arrhenius, ...
 - (a) la formació del complex és l'etapa determinant de la velocitat de reacció.
 - (b) la transformació del complex en productes és l'etapa determinant de la velocitat de reacció.
 - (c) les etapes que componen l'equilibri de formació del complex són les més lentes.
 - (d) l'energia d'activació per al procés catalitzat és igual que per al procés no catalitzat.

8. Les corbes tipus volcà, característiques de la quimisorció de reactius, ...
 - (a) mostren una major activitat catalítica per als valors baixos de l'entalpia de formació substrat-catalitzador.
 - (b) mostren una major activitat catalítica per als valors alts de l'entalpia de formació substrat-catalitzador.
 - (c) mostren una major activitat catalítica per als valors intermedis de l'entalpia de formació substrat-catalitzador.
 - (d) mostren una activitat catalítica nul·la per als valors intermedis de l'entalpia de formació substrat-catalitzador.

9. Segons la teoria de Flory-Huggins per a la dissolució de polímers, quin dels factors següents té un paper fonamental en la disminució de la solubilitat d'un polímer d'alt pes molecular en un dissolvent?
 - (a) L'augment de l'energia d'interacció entre segments de polímer i molècules de dissolvent (paràmetre χ) redueix la tendència a la miscibilitat.
 - (b) El nombre reduït de configuracions possibles per a una cadena polimèrica llarga disminueix l'entropia de mescla respecte de soluts petits.
 - (c) L'efecte de la pressió osmòtica esdevé negligible per a polímers d'alt pes molecular.
 - (d) La temperatura de transició vítria (T_g) del polímer determina la seua solubilitat independentment de les interaccions amb el dissolvent.

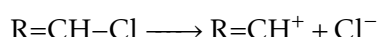
10. La temperatura de transició vítria és...
 - (a) aquella en què la macromolècula presenta les seues dimensions sense pertorbar.
 - (b) característica dels polímers no purament cristal·lins.
 - (c) característica dels polímers termoplàstics i no la presenten els polímers termoestables.
 - (d) característica dels polímers termoestables cristal·lins.

BLOC II: QÜESTIONS [20 PUNTS]

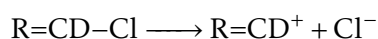
■ **Qüestió 1.** Un gas monoatòmic A que es comporta idealment té una funció de partició molar estàndard a 327 K de $q_m^\circ = 5.478 \times 10^{30} \text{ mol}^{-1}$. S'ha determinat que, a aquesta temperatura, el gas només presenta un nivell electrònic accessible $^2P_{1/2}$.

Determineu la massa del gas A necessària per a tenir-lo en condicions estàndard de pressió a 298 K en un recipient de 2000 cm^3 . [4 punts]

■ **Qüestió 2.** La reacció següent correspon a una ruptura heterolítica d'un enllaç C-Cl:



Se sap que l'etapa determinant d'aquest tipus de reaccions és la ruptura de l'enllaç C-Cl. L'efecte cinètic isotòpic secundari (KIE) es pot estudiar substituint l'hidrogen secundari (unit al carboni) per un deuteri, d'acord amb:



El KIE es pot determinar aproximadament mitjançant la teoria de l'estat de transició, considerant que l'única diferència entre les dues reaccions és deguda a la contribució de diferència de l'energia de punt zero (EPZ) en els reactius i en l'estat de transició:

$$\text{KIE} = \frac{k_{\text{r,H}}}{k_{\text{r,D}}}$$

Calculeu el KIE per a aquest tipus de reaccions a 298 K i compareu el valor obtingut amb el valor experimental esperat, que hauria de trobar-se entre 1.15 i 1.30. [3 punts]

Dades:

- Freqüència de vibració de l'enllaç C-H en els reactius: $\nu = 2250 \text{ cm}^{-1}$
- Freqüència de vibració de l'enllaç C-D en els reactius: $\nu = 2150 \text{ cm}^{-1}$
- Freqüència en l'estat de transició (ambdós isòtops): $\nu^\ddagger = 1050 \text{ cm}^{-1}$

■ **Qüestió 3.** En un experiment d'electroforesi, es vol estudiar la migració d'una molècula d'ADN plasmídic en una capa fina d'un gel de poliàcrilamida a 298 K sota un camp elèctric de 250 V m^{-1} . En el medi aquós emprat, l'ADN presenta una càrrega neta negativa de $-1.6 \times 10^{-16} \text{ C}$. Quan s'assoleix l'estat estacionari, la velocitat mitjana de migració de la molècula d'ADN és $1.0 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$.

- a) Calculeu el coeficient de difusió de l'ADN en el gel de poliàcrilamida. [2 punts]
- b) Determineu la distància mitjana aproximada que recorreran les molècules d'ADN per difusió després d'un minut d'iniciada la migració sobre la superfície del gel. [1 punt]

■ **Qüestió 4.** En un experiment d'electrocapil·laritat, s'estudia la variació de la tensió superficial d'una interfície mercuri/dissolució d'un electròlit quan s'aplica un potencial elèctric. Els valors obtinguts s'ajusten a l'expressió següent:

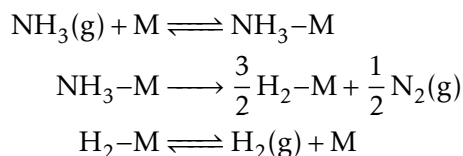
$$\gamma(V) = 0.46 - 0.12 V^2$$

on γ és la tensió superficial (en N m^{-1}) i V el potencial aplicat (en volts).

- Determineu la capacitat superficial de la interfície en el màxim electrocapil·lar. [1 punt]
- Sabent que l'altura de la columna de mercuri en el capil·lar assoleix 25 mm quan la tensió superficial és màxima, calculeu el radi del capil·lar. [1 punt]
- Utilitzant el model de la doble capa difusa, determineu el gruix de la doble capa elèctrica per a una dissolució aquosa de clorur de magnesi 0.010 M a 298 K. [2 punts]

Dades: $\varepsilon = 78.5 \varepsilon_0$, $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$, densitat del mercuri $\rho = 13.534 \text{ g cm}^{-3}$

■ **Qüestió 5.** En la descomposició catalítica de l'amoníac sobre platí a 1000 °C, s'observa que l'hidrogen produït s'adsorbeix molt més fortament que l'amoníac sobre la superfície del catalitzador. El procés segueix el mecanisme simplificat següent, en què l'etapa de reacció superficial és lenta i determinant:



Calculeu el temps necessari perquè la pressió de NH_3 disminuisca en 0.10 atm, suposant que la pressió de H_2 es manté constant. [3 punts]

Dades inicials:

- $P_{\text{NH}_3,0} = 0.80 \text{ atm}$
- $k = 0.015 \text{ atm/min}$
- $K_{\text{H}_2} = 1000 \text{ atm}^{-1}$
- $P_{\text{H}_2} = 0.20 \text{ atm (constant)}$
- $K_{\text{NH}_3} = 50 \text{ atm}^{-1}$

■ **Qüestió 6.** Es disposa de dues mostres monodisperses d'un mateix homopolímer. El grau de polimerització de la segona és el triple que el de la primera.

- Calculeu la dispersitat d'una mescla equimolecular. [2.5 punts]
- Quina de les dues fraccions tindria una temperatura crítica més gran? [0.5 punts]

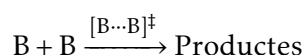
BLOQUE III: PROBLEMAS [20 PUNTOS]

■ **Problema 1.** En un recipient de volum V mantingut a una temperatura T , es té una mescla de dos gasos ideals constituïda per N_B i N_C molècules monoatòmiques de masses m_B i m_C , sense estats electrònics accessibles diferents del fonamental (que té $J = 0$) i diàmetres moleculars d_B i d_C .

- a) Escrigueu la funció de partició del sistema en funció de N , V , T i de les propietats microscòpiques de les molècules que el formen.

Calculeu també la capacitat calorífica molar (1 mol de molècules en total) del sistema a volum constant a 298 K. [3 punts]

- b) Se sap que B pot reaccionar amb si mateix per formar una molècula diatòmica. Utilitzant la teoria de l'estat de transició, obtingueu una expressió per a la constant de velocitat de la reacció



tot sabent que el moment d'inèrcia de l'estat de transició ve donat per $I = \mu_{BB} \cdot d_B^2$, sent μ_{BB} la massa reduïda del sistema $B \cdots B$. Ignoreu la presència d'estats electrònics diferents del fonamental en l'estat de transició i tingueu en compte que l'*stretching* B-B en aquest estat coincideix amb la coordenada de reacció. La diferència d'energia entre els estats fonamentals de l'estat de transició i els reactius és $\Delta\epsilon_0^\ddagger$. [3 punts]

Compareu el resultat obtingut amb la predicció de la teoria de col·lisions en el cas que l'energia lliard ϵ_0 coincidisca amb la diferència d'energia entre els estats fonamentals de l'estat de transició i els reactius ($\Delta\epsilon_0^\ddagger$). [1 punt]

- c) Calculeu les velocitats mitjanes de les molècules de tipus B i C, la velocitat relativa mitjana entre molècules B i C i les energies cinètiques mitjanes de les molècules de tipus B i C a 298 K, sabent que $d_B = d_C/2 = 3 \text{ \AA}$ i que $M_B = M_C/2 = 20 \text{ g mol}^{-1}$. [3 punts]

■ **Problema 2.** Les dades següents corresponen a l'adsorció de Cl_2 a 195°C sobre la superfície d'un metall:

Pressió P (Torr)	1.0	2.0	4.0	8.0	12.0
Volum adsorbit V (cm^3)	0.165	0.227	0.310	0.417	0.492

a) Comproveu si les dades s'ajusten a la isoterma de Langmuir per a un procés dissociatiu o no dissociatiu. Determineu el volum corresponent a un recobriment superficial complet i el valor de la constant d'adsorció. [4 punts]

b) El metall s'introdueix en un reactor estanc amb PCl_5 a 0.5 atm. Se sap que aquest compost es descompon a 195°C segons la reacció:



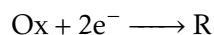
i que l'equilibri s'assoleix quan el sòlid està recobert en un 10%.

Calculeu quant afecta al grau de dissociació de PCl_5 la presència del sòlid. [3 punts]

■ **Dada:** $K_p = 1.832$ atm

■ **Indicació per a la resolució:** Plantegeu els equilibris amb i sense sòlid i tingueu en compte que, en presència del sòlid, una part del clor es troba adsorbit.

c) Aquest mateix metall s'utilitza com a elèctrode per a estudiar el procés catòdic



a una temperatura de 25°C . Per a un sobrepotencial de 3 mV, s'obté un corrent de 0.0292 mA. Determineu la resistència de transferència de càrrega i el corrent d'intercanvi. [3 punts]

EXAMEN DE QUÍMICA FÍSICA III

18 de juny de 2025 (2a convocatòria)

EXAMEN RESOLT

BLOC I: QÜESTIONS D'OPCIÓ MÚLTIPLE [10 PUNTS]

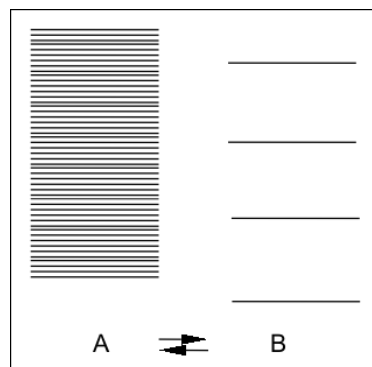
Marqueu sense ambigüitat en aquest mateix quadernet d'examen la resposta correcta de cada apartat. Cada resposta correcta val 1 punt i cadascuna d'incorrecta descompta 0.25 punts.

1. La probabilitat d'un nivell energètic d'energia finita...

- (a) disminueix amb l'augment de la temperatura,
- (b) augmenta amb la funció de partició canònica,
- (c) mai podrà anular-se,
- (d) **no és necessàriament màxima per al nivell de menor energia.**

2. En la figura es mostren els estats moleculars de dues substàncies en equilibri. Cap on estarà desplaçat l'equilibri a temperatures molt altes i molt baixes?

- (a) **A temperatura alta cap a A i a temperatura baixa cap a B.**
- (b) A temperatura alta cap a B i a temperatura baixa cap a A.
- (c) A temperatura alta cap a B i a temperatura baixa cap a B.
- (d) A temperatura alta cap a A i a temperatura baixa cap a A.



3. Quina afirmació és correcta respecte de la influència de l'entropia de l'estat de transició en la constant de velocitat segons la TET?

- (a) Una disminució de l'entropia respecte dels reactius fa augmentar la constant de velocitat.
- (b) L'entropia no afecta la constant de velocitat, només l'energia d'activació.
- (c) **Una disminució de l'entropia de l'estat de transició disminueix la constant de velocitat.**
- (d) L'entropia només afecta la constant d'equilibri dels productes, no la velocitat.

4. La densitat de corrent elèctric que flueix per un conductor A quan s'estableix un mateix gradient de potencial elèctric és el doble que per a un conductor B que té el doble de longitud. La conductivitat elèctrica de B...
 - (a) **serà la meitat que la de A.**
 - (b) serà el doble que la de A.
 - (c) serà igual a la de A.
 - (d) depèn de l'àrea del conductor.

5. Ordeneu de major a menor la conductivitat tèrmica de les substàncies indicades 298.15 K.
 - (a) $O_2 > H_2O > Fe$ (b) $H_2O > Fe > O_2$ (c) **$Fe > H_2O > O_2$** (d) $Fe > O_2 > H_2O$

6. En l'estructura de la interfície electritzada, quin model explica millor la distribució de càrregues i ions prop de la superfície sòlida polaritzada en contacte amb un electròlit?
 - (a) El model de Helmholtz, que considera una capa compacta de ions adsorbits, amb potencial elèctric que decau linealment fins a la solució.
 - (b) El model de Gouy-Chapman, que introdueix una distribució exponencial de la densitat de càrrega a través d'una capa difusa, sense límit de proximitat dels ions a la superfície.
 - (c) **El model de Stern, que combina una capa compacta de ions carregats adsorbits amb una capa difusa.**
 - (d) El model de Helmholtz-Gouy, que considera la capacitat elèctrica en paral·lel i la saturació d'adsorció.

7. En un complex substrat-catalitzador tipus Arrhenius, ...
 - (a) la formació del complex és l'etapa determinant de la velocitat de reacció.
 - (b) **la transformació del complex en productes és l'etapa determinant de la velocitat de reacció.**
 - (c) les etapes que componen l'equilibri de formació del complex són les més lentes.
 - (d) l'energia d'activació per al procés catalitzat és igual que per al procés no catalitzat.

8. Les corbes tipus volcà, característiques de la quimisorció de reactius, ...
 - (a) mostren una major activitat catalítica per als valors baixos de l'entalpia de formació substrat-catalitzador.
 - (b) mostren una major activitat catalítica per als valors alts de l'entalpia de formació substrat-catalitzador.
 - (c) **mostren una major activitat catalítica per als valors intermedis de l'entalpia de formació substrat-catalitzador.**
 - (d) mostren una activitat catalítica nul·la per als valors intermedis de l'entalpia de formació substrat-catalitzador.

9. Segons la teoria de Flory-Huggins per a la dissolució de polímers, quin dels factors següents té un paper fonamental en la disminució de la solubilitat d'un polímer d'alt pes molecular en un dissolvent?
- (a) L'augment de l'energia d'interacció entre segments de polímer i molècules de dissolvent (paràmetre χ) redueix la tendència a la miscibilitat.
 - (b) El nombre reduït de configuracions possibles per a una cadena polimèrica llarga disminueix l'entropia de mescla respecte de soluts petits.
 - (c) L'efecte de la pressió osmòtica esdevé negligible per a polímers d'alt pes molecular.
 - (d) La temperatura de transició vítria (T_g) del polímer determina la seua solubilitat independentment de les interaccions amb el dissolvent.
10. La temperatura de transició vítria és...
- (a) aquella en què la macromolècula presenta les seues dimensions sense pertorbar.
 - (b) característica dels polímers no purament cristal·lins.
 - (c) característica dels polímers termoplàstics i no la presenten els polímers termoestables.
 - (d) característica dels polímers termoestables cristal·lins.

BLOC II: QÜESTIONS [20 PUNTS]

Qüestió 1. Un gas monoatòmic A que es comporta idealment té una funció de partició molar estàndard a 327 K de $q_m^0 = 5.478 \times 10^{30} \text{ mol}^{-1}$. S'ha determinat que, a aquesta temperatura, el gas només presenta un nivell electrònic accessible $^2P_{1/2}$.

Determineu la massa del gas A necessària per a tenir-lo en condicions estàndard de pressió a 298 K en un recipient de 2000 cm^3 . **[4 punts]**

SOLUCIÓ

Com que es tracta d'un gas monoatòmic, només hi haurà contribució translacional i electrònica

$$q_m^0 = q_{\text{trans},m}^0 \cdot q_{\text{elec}} \quad (1)$$

$$q_{\text{trans},m}^0 = \frac{q_m^0}{q_{\text{elec}}}$$

Calculem la q_{elec} :

$$q_{\text{elec}} = 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2 \quad (2)$$

Substituint els valors:

$$q_{\text{trans},m}^0 = \frac{5.478 \times 10^{30} \text{ mol}^{-1}}{2} = 2.739 \times 10^{30} \text{ mol}^{-1}$$

A partir de l'expressió de q_{trans} i sabent el valor anterior, aïllem la massa de A:

$$q_{\text{trans},m}^0 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V^0 = \left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{RT}{P^0} \quad (3)$$

$$2.739 \times 10^{30} = \left(\frac{2\pi \times m_A \times 1.3806 \times 10^{-23} \times 327}{(6.62607 \times 10^{-34})^2} \right)^{3/2} \times 2.719 \times 10^{-2}$$

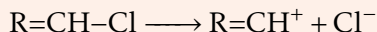
$$m_A \approx 3.351 \times 10^{-26} \text{ kg} \quad ; \quad M_A = 20.18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'enciat ens demana la massa de A en condicions estàndard en un volum de 2000 cm^3 , per a la qual cosa utilitzem la llei dels gasos ideals:

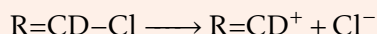
$$P^0 V = \frac{m_{\text{gas}}}{M_A} RT \quad (4)$$

$$m_{\text{gas}} = \frac{10^5 \times 2 \times 10^{-3} \times 20.18 \times 10^{-3}}{8.314 \times 298} \approx \boxed{1.63 \times 10^{-3} \text{ kg} = 1.63 \text{ g}}$$

Qüestió 2. La reacció següent correspon a una ruptura heterolítica d'un enllaç C-Cl:



Se sap que l'etapa determinant d'aquest tipus de reaccions és la ruptura de l'enllaç C-Cl. L'efecte cinètic isotòpic secundari (KIE) es pot estudiar substituint l'hidrogen secundari (unit al carboni) per un deuteri, d'acord amb:



El KIE es pot determinar aproximadament mitjançant la teoria de l'estat de transició, considerant que l'única diferència entre les dues reaccions és deguda a la contribució de diferència de l'energia de punt zero (EPZ) en els reactius i en l'estat de transició:

$$\text{KIE} = \frac{k_{r,H}}{k_{r,D}}$$

Calculeu el KIE per a aquest tipus de reaccions a 298 K i compareu el valor obtingut amb el valor experimental esperat, que hauria de trobar-se entre 1.15 i 1.30. **[3 punts]**

Dades:

- Freqüència de vibració de l'enllaç C-H en els reactius: $\nu = 2250 \text{ cm}^{-1}$
- Freqüència de vibració de l'enllaç C-D en els reactius: $\nu = 2150 \text{ cm}^{-1}$
- Freqüència en l'estat de transició (ambdós isòtops): $\nu^\ddagger = 1050 \text{ cm}^{-1}$

SOLUCIÓ

Es calcula l'EPC per a H i D en reactius i en l'estat de transició (ET):

$$\text{EPC}_{\text{CH}} = \frac{1}{2}h\nu = \frac{1}{2}hc\bar{\nu}_{\text{CH}} = \frac{1}{2} \cdot h \cdot c \cdot 2250 \text{ cm}^{-1} = 2.23 \times 10^{-20} \text{ J} \rightarrow (\cdot N_A) \approx 13.45 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\text{EPC}_{\text{CD}} = \frac{1}{2}h\nu = \frac{1}{2}hc\bar{\nu}_{\text{CD}} = \frac{1}{2} \cdot h \cdot c \cdot 2150 \text{ cm}^{-1} = 2.135 \times 10^{-20} \text{ J} \rightarrow (\cdot N_A) \approx 12.86 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\text{EPC}_{\text{ET}} = \frac{1}{2}h\nu = \frac{1}{2}hc\bar{\nu}^\ddagger = \frac{1}{2} \cdot h \cdot c \cdot 1050 \text{ cm}^{-1} = 1.043 \times 10^{-20} \text{ J} \rightarrow (\cdot N_A) \approx 6.28 \text{ kJmol}^{-1}$$

Es calcula la diferència d'EPC per a H i D:

$$\Delta\text{EPC}_{\text{H}} = \text{EPC}_{\text{ET}} - \text{EPC}_{\text{CH}} = 6.28 - 13.45 = -7178 \text{ Jmol}^{-1} = -7.18 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta\text{EPC}_{\text{D}} = \text{EPC}_{\text{ET}} - \text{EPC}_{\text{CD}} = 6.28 - 12.86 = -6579 \text{ Jmol}^{-1} = -6.58 \text{ kJmol}^{-1} \quad (5)$$

Es calcula el KIE:

$$\text{KIE} = \frac{k_{r,H}}{k_{r,D}} \approx \exp\left(\frac{\Delta\text{EPC}_{\text{D}} - \Delta\text{EPC}_{\text{H}}}{RT}\right) = e^{\frac{-6579 + 7178}{8.314 \cdot 298}} \approx \boxed{1.27} \quad (6)$$

El valor calculat (1.27) està en molt bon acord amb els valors experimentals típics (1.15–1.3).

Qüestió 3. En un experiment d'electroforesi, es vol estudiar la migració d'una molècula d'ADN plasmídic en una capa fina d'un gel de poliacrilamida a 298 K sota un camp elèctric de 250 V m^{-1} . En el medi aquós emprat, l'ADN presenta una càrrega neta negativa de $-1.6 \times 10^{-16} \text{ C}$. Quan s'assoleix l'estat estacionari, la velocitat mitjana de migració de la molècula d'ADN és $1.0 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$.

- a) Calculeu el coeficient de difusió de l'ADN en el gel de poliacrilamida. [2 punts]
- b) Determineu la distància mitjana aproximada que recorreran les molècules d'ADN per difusió després d'un minut d'iniciada la migració sobre la superfície del gel. [1 punt]

SOLUCIÓ

a)

Quan s'assoleix l'estat estacionari per al moviment de l'ADN en el gel, la força de fricció és igual a la força elèctrica (en valor absolut):

$$F_{\text{ele}} = F_{\text{fr}} \quad (7)$$

$$qE = f v \quad (8)$$

Mobilitat elèctrica:

$$u = \frac{q}{f} = \frac{v}{E} = \frac{1.0 \times 10^{-5}}{250} = 4.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (9)$$

Relació de Stokes-Einstein per a partícules carregades:

$$D = u \cdot \frac{k_B T}{|q|} \quad (10)$$

Substituint valors:

$$D = (4.0 \times 10^{-8}) \cdot \frac{1.38 \times 10^{-23} \cdot 298}{1.6 \times 10^{-16}} = \boxed{1.03 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}} \quad (11)$$

b)

Utilitzem l'expressió per a la distància quadràtica mitjana en dues dimensions:

$$\langle z^2 \rangle = 4Dt \quad (12)$$

Per tant, la distància mitjana serà:

$$z = \sqrt{4Dt} = \sqrt{4 \times (1.0 \times 10^{-12}) \times 60} \approx \boxed{1.6 \times 10^{-5} \text{ m} = 16 \mu\text{m}} \quad (13)$$

Qüestió 4. En un experiment d'electrocapil·laritat, s'estudia la variació de la tensió superficial d'una interfície mercuri/dissolució d'un electròlit quan s'aplica un potencial elèctric. Els valors obtinguts s'ajusten a l'expressió següent:

$$\gamma(V) = 0.46 - 0.12 V^2$$

on γ és la tensió superficial (en N m^{-1}) i V el potencial aplicat (en volts).

- Determineu la capacitat superficial de la interfície en el màxim electrocapil·lar. [1 punt]
- Sabent que l'altura de la columna de mercuri en el capil·lar assoleix 25 mm quan la tensió superficial és màxima, calculeu el radi del capil·lar. [1 punt]
- Utilitzant el model de la doble capa difusa, determineu el gruix de la doble capa elèctrica per a una dissolució aquosa de clorur de magnesi 0.010 M a 298 K. [2 punts]

Dades: $\epsilon = 78.5 \epsilon_0$, $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$, densitat del mercuri $\rho = 13.534 \text{g cm}^{-3}$

SOLUCIÓ

a)

La capacitat superficial és la segona derivada de la tensió superficial respecte del potencial canviada de signe:

$$C = -\frac{d^2\gamma}{dV^2} \quad (14)$$

A partir de l'expressió:

$$\gamma(V) = 0.46 - 0.12 V^2$$

es dedueix que:

$$\frac{d^2\gamma}{dV^2} = -0.24 \quad (15)$$

Per tant, la capacitat superficial és:

$$C = 0.24 \text{ F m}^{-2}$$

b)

Per calcular l'ascensió del mercuri en el capil·lar, considerem l'expressió:

$$h = \frac{2\gamma}{\rho R g} \quad R : \text{radi del capil·lar} \quad (16)$$

Tensió superficial en el màxim electrocapil·lar: $\gamma = \gamma(0) = 0.46 \text{ N m}^{-1}$

Així doncs,

$$R = \frac{2\gamma}{\rho g h} = \frac{2 \times 0.46}{13.534 \times 10^3 \times 9.81 \times 0.025} = \boxed{2.77 \times 10^{-4} \text{ m} = 0.277 \text{ mm}} \quad (17)$$

c)

El gruix de la doble capa elèctrica (longitud de Debye) és:

$$x_D = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 RT}{2F^2 I}} \quad (18)$$

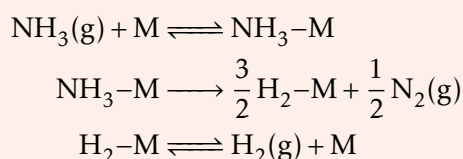
Per a una dissolució de MgCl_2 0.010 M:

$$I = \frac{1}{2} [0.010 \times 2^2 + 0.020 \times 1^2] = 0.030 \text{ mol L}^{-1} = 30 \text{ mol m}^{-3}$$

Substituïm:

$$x_D = \sqrt{\frac{78.5 \times 8.854 \times 10^{-12} \times 8.314 \times 298}{2 \times (96485)^2 \times 30}} = \boxed{1.76 \times 10^{-9} \text{ m} \equiv 1.76 \text{ nm}} \quad (19)$$

Qüestió 5. En la descomposició catalítica de l'amoniac sobre platí a 1000 °C, s'observa que l'hidrogen produït s'adsorbeix molt més fortament que l'amoniac sobre la superfície del catalitzador. El procés segueix el mecanisme simplificat següent, en què l'etapa de reacció superficial és lenta i determinant:



Calculeu el temps necessari perquè la pressió de NH_3 disminuisca en 0.10 atm, suposant que la pressió de H_2 es manté constant. **[3 punts]**

Dades inicials:

- $P_{\text{NH}_3,0} = 0.80 \text{ atm}$
- $k = 0.015 \text{ atm min}^{-1}$
- $K_{\text{H}_2} = 1000 \text{ atm}^{-1}$
- $P_{\text{H}_2} = 0.20 \text{ atm (constant)}$
- $K_{\text{NH}_3} = 50 \text{ atm}^{-1}$

SOLUCIÓ

Tenint en compte el mecanisme simplificat de l'enunciat, plantegem la velocitat de reacció:

$$v = -\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = k \frac{K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3}}{1 + K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} \quad (20)$$

Com que l'hidrogen s'adsorbeix molt més fortament que l'amoniac i la constant d'adsorció d'aquest gas és molt major que 1 (1000 atm^{-1}), l'expressió anterior es pot simplificar com:

$$v = -\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = k \frac{K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3}}{1 + K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} \approx k \frac{K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3}}{K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} \quad (21)$$

A continuació integrem la llei de velocitat:

$$\int_0^t dt = - \int_{P_0}^P \frac{K_{H_2} P_{H_2}}{k K_{NH_3} P_{NH_3}} dP_{NH_3} \quad (22)$$

$$t = - \frac{K_{H_2} P_{H_2}}{k K_{NH_3}} \int_{P_0}^P \frac{1}{P_{NH_3}} dP_{NH_3} \quad (23)$$

$$t = - \frac{K_{H_2} P_{H_2}}{k K_{NH_3}} \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (24)$$

Finalment substituïm valors:

$$t = - \frac{1000 \times 0.20}{0.015 \times 50} \ln \left(\frac{0.70}{0.80} \right) = \boxed{35.6 \text{ min}}$$

Qüestió 6. Es disposa de dues mostres monodisperses d'un mateix homopolímer. El grau de polimerització de la segona és el triple que el de la primera.

a) Calculeu la dispersitat d'una mescla equimolecular. [2.5 punts]

b) Quina de les dues fraccions tindria una temperatura crítica més gran? [0.5 punts]

SOLUCIÓ

a)

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2}{N_1 + N_2} = \frac{NM_0 x + NM_0 \cdot 3x}{2N} = \frac{4}{2} M_0 x = 2M_0 x \quad (25)$$

$$\overline{M}_w = \frac{w_1 M_1 + w_2 M_2}{w_1 + w_2} = \frac{N_1 M_1^2 + N_2 M_2^2}{N_1 M_1 + N_2 M_2} = \frac{N(M_0 x)^2 + N(M_0 \cdot 3x)^2}{NM_0 x + NM_0 \cdot 3x} = \frac{10NM_0^2 x^2}{4NM_0 x} = \frac{5}{2} M_0 x \quad (26)$$

$$D = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \frac{5/2}{2} = \frac{5}{4} = \boxed{1.25} \quad (27)$$

Resolució alternativa (amb graus de polimerització):

$$\bar{x}_n = 0.5x_1 + 0.5 \cdot 3x_1 = 2x_1 \quad (28)$$

$$\bar{x}_w = \frac{0.5 \cdot x_1^2 + 0.5 \cdot (3x_1)^2}{2x_1} = \frac{5}{2} x_1 \quad (29)$$

$$D = \frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_n} = \frac{5/2}{2} = \frac{5}{4} = \boxed{1.25} \quad (30)$$

b)

La fracció de temperatura crítica més gran seria la de **major grau de polimerització** (és a dir, la de pes molecular més gran).

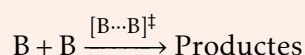
BLOC III: PROBLEMES [20 PUNTS]

■ **Problema 1.** En un recipient de volum V mantingut a una temperatura T , es té una mescla de dos gasos ideals constituïda per N_B i N_C molècules monoatòmiques de masses m_B i m_C , sense estats electrònics accessibles diferents del fonamental (que té $J = 0$) i diàmetres moleculars d_B i d_C .

- a) Escrigueu la funció de partició del sistema en funció de N , V , T i de les propietats microscòpiques de les molècules que el formen.

Calculeu també la capacitat calorífica molar (1 mol de molècules en total) del sistema a volum constant a 298 K. [3 punts]

- b) Se sap que B pot reaccionar amb si mateix per formar una molècula diatòmica. Utilitzant la teoria de l'estat de transició, obtingueu una expressió per a la constant de velocitat de la reacció



tot sabent que el moment d'inèrcia de l'estat de transició ve donat per $I = \mu_{BB} \cdot d_B^2$, sent μ_{BB} la massa reduïda del sistema $B \cdots B$. Ignoreu la presència d'estats electrònics diferents del fonamental en l'estat de transició i tingueu en compte que l'*stretching* B–B en aquest estat coincideix amb la coordenada de reacció. La diferència d'energia entre els estats fonamentals de l'estat de transició i els reactius és $\Delta \varepsilon_0^\ddagger$. [3 punts]

Compareu el resultat obtingut amb la predicció de la teoria de col·lisions en el cas que l'energia lliard ε_0 coincidisca amb la diferència d'energia entre els estats fonamentals de l'estat de transició i els reactius ($\Delta \varepsilon_0^\ddagger$). [1 punt]

- c) Calculeu les velocitats mitjanes de les molècules de tipus B i C, la velocitat relativa mitjana entre molècules B i C i les energies cinètiques mitjanes de les molècules de tipus B i C a 298 K, sabent que $d_B = d_C/2 = 3 \text{ \AA}$ i que $M_B = M_C/2 = 20 \text{ g mol}^{-1}$. [3 punts]

SOLUCIÓ

(a)

$$Q = \frac{q_B^{N_B}}{N_B!} \cdot \frac{q_C^{N_C}}{N_C!} \quad (31)$$

$$Q = \frac{1}{N_B!} \left(\frac{2\pi m_B kT}{h^2} \right)^{\frac{3N_B}{2}} \cdot \frac{1}{N_C!} \left(\frac{2\pi m_C kT}{h^2} \right)^{\frac{3N_C}{2}} \cdot V^{N_B+N_C} \quad (32)$$

$$C_{v,m} = \frac{3R}{2} = 12.47 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (33)$$

(b)

$$k_r = \frac{kT}{h} \cdot \frac{(\bar{q}^\ddagger/N_A V)}{(q_B/N_A V)^2} \cdot e^{-\Delta\epsilon_0^\ddagger/kT} \quad (34)$$

on

$$q_B = \left(\frac{2\pi m_B kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V \quad (35)$$

$$\bar{q}^\ddagger = q_{\text{trans}}^\ddagger \cdot q_{\text{rot}}^\ddagger = \left(\frac{2\pi \cdot 2m_B kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V \cdot \frac{8\pi^2 kT I}{\sigma h^2} \quad (36)$$

$$I = \mu \cdot d^2 = \frac{m_B}{2} \cdot d_B^2 \quad (37)$$

 Substituint totes les expressions en la fórmula de k_r , s'obté:

$$k_r = \frac{kT}{h} \cdot \frac{\left(\left(\frac{2\pi \cdot 2m_B kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V \cdot \frac{8\pi^2 kT}{\sigma h^2} \cdot \frac{m_B}{2} \cdot d_B^2 \right)}{\left(\left(\frac{2\pi m_B kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V \right)^2 \cdot N_A} \cdot e^{-\Delta\epsilon_0^\ddagger/kT} \quad (38)$$

Simplificant:

$$k_r = \left(\frac{16\pi kT}{m_B} \right)^{1/2} \cdot N_A \cdot d_B^2 \cdot e^{-\Delta\epsilon_0^\ddagger/kT} \quad (39)$$

Segons la teoria de col·lisions:

$$k_r = \left(\frac{8kT}{\pi\mu_{BB}} \right)^{1/2} \cdot N_A \cdot \pi d_B^2 \cdot e^{-\epsilon_0/kT} \quad (40)$$

 Tenint en compte que $\mu_{BB} = \frac{m_B}{2}$, es pot concloure que ambdues expressions són idèntiques.

(c)

$$\langle v_B \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m_B} \right)^{1/2} = 561.7 \text{ m s}^{-1}$$

$$\langle v_C \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m_C} \right)^{1/2} = 397.2 \text{ m s}^{-1}$$

$$\langle v_{BC} \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi\mu_{BC}} \right)^{1/2} = 687.9 \text{ m s}^{-1}$$

$$\mu_{BC} = \frac{m_B \cdot m_C}{m_B + m_C} = 2.214 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\langle \epsilon_B \rangle = \langle \epsilon_C \rangle = \frac{3}{2} kT = 6.172 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

■ **Problema 2.** Les dades següents corresponen a l'adsorció de Cl_2 a 195°C sobre la superfície d'un metall:

Pressió P (Torr)	1.0	2.0	4.0	8.0	12.0
Volum adsorbit V (cm^3)	0.165	0.227	0.310	0.417	0.492

- a) Comproveu si les dades s'ajusten a la isoterma de Langmuir per a un procés dissociatiu o no dissociatiu. Determineu el volum corresponent a un recobriment superficial complet i el valor de la constant d'adsorció. **[4 punts]**
- b) El metall s'introdueix en un reactor estanc amb PCl_5 a 0.5 atm. Se sap que aquest compost es descompon a 195°C segons la reacció:

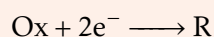


i que l'equilibri s'assoleix quan el sòlid està recobert en un 10 %.

Calculeu quant afecta al grau de dissociació de PCl_5 la presència del sòlid. **[3 punts]**

- **Dada:** $K_p = 1.832$ atm
- **Indicació per a la resolució:** Plantegeu els equilibris amb i sense sòlid i tingueu en compte que, en presència del sòlid, una part del clor es troba adsorbit.

- c) Aquest mateix metall s'utilitza com a elèctrode per a estudiar el procés catòdic



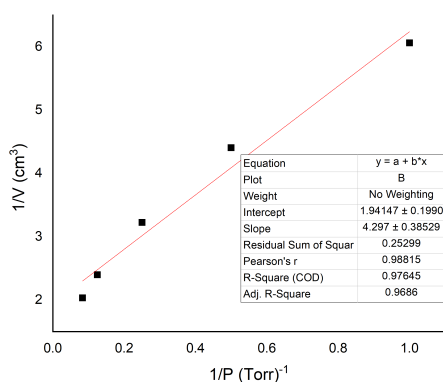
a una temperatura de 25°C . Per a un sobrepotencial de 3 mV, s'obté un corrent de 0.0292 mA. Determineu la resistència de transferència de càrrega i el corrent d'intercanvi. **[3 punts]**

SOLUCIÓ

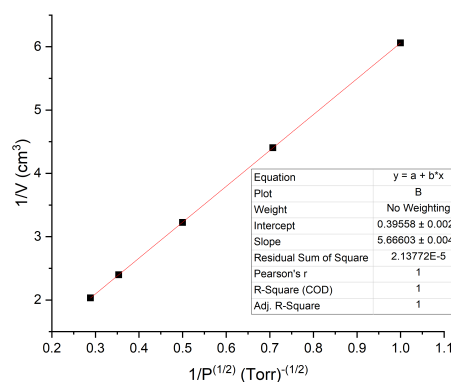
(a) La isoterma de Langmuir per a un procés dissociatiu es linearitza com:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{\text{mon}} \cdot K^{1/2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{P}} + \frac{1}{V_{\text{mon}}} \quad (41)$$

Ajustos amb les pressions en Torr:

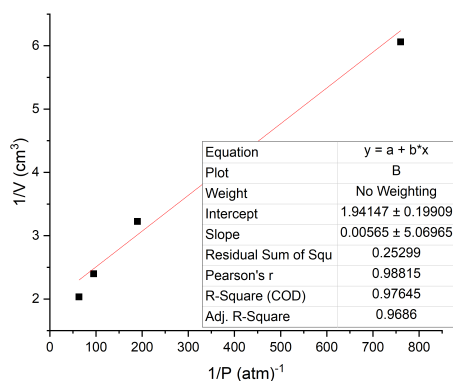


(a) Ajust no dissociatiu

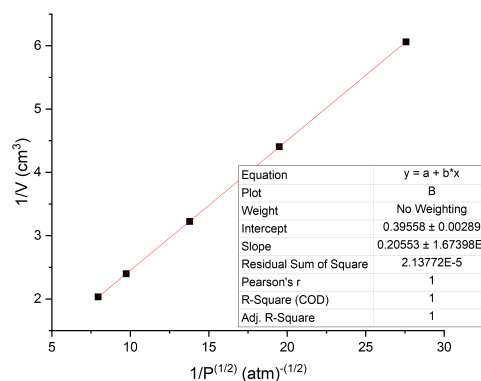


(b) Ajust dissociatiu

Ajustos amb les pressions en atmosferes:



(a) Ajust no dissociatiu



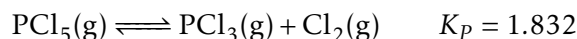
(b) Ajust dissociatiu

L'ajust lineal de les dades amb dissociació dona una bona correlació de $R^2 = 1$, mentre que l'ajust sense dissociació té un valor de $R^2 = 0.98$. Així doncs, el procés és **dissociatiu**.

$$\frac{1}{V_{\text{mon}}} = 0.39558 \Rightarrow V_{\text{mon}} \approx 2.5279 \text{ cm}^3$$

$$\frac{1}{V_{\text{mon}} \cdot K^{1/2}} = 5.666 \Rightarrow K^{1/2} = \frac{1}{5.666 \cdot V_{\text{mon}}} \Rightarrow K \approx 0.00487 \text{ Torr}^{-1} \equiv 3.704 \text{ atm}^{-1}$$

(b)



$$P_{\text{PCl}_5} = 0.5(1 - \alpha), \quad P_{\text{PCl}_3} = 0.5\alpha, \quad P_{\text{Cl}_2} = 0.5\alpha$$

$$K_P = \frac{(0.5\alpha)^2}{0.5(1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha \approx 0.818 \quad (42)$$

Amb adsorció i una cobertura del 10%:

$$P_{\text{Cl}_2} = \xi - \varepsilon, \quad \theta = \frac{K^{1/2} \sqrt{P_{\text{Cl}_2}}}{1 + K^{1/2} \sqrt{P_{\text{Cl}_2}}} \quad (43)$$

$$K_P = \frac{\xi(\xi - \varepsilon)}{0.5 - \xi}, \quad \theta = 0.10 \Rightarrow \xi \approx 0.499, \quad \varepsilon \approx 0.496, \quad \alpha \approx 0.998$$

(c)

Per a sobrepotencials petits:

$$i = \frac{nF i_0}{RT} \cdot \eta \Rightarrow i_0 = \frac{i \cdot RT}{nF \eta} \quad (44)$$

Substituint:

$$i_0 = \frac{2.92 \times 10^{-5} \times 8.314 \times 298}{2 \times 96485 \times 3 \times 10^{-3}} \approx 1.25 \times 10^{-4} \text{ A}$$

Resistència de transferència de càrrega:

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} = \frac{8.314 \cdot 298}{2 \cdot 96485 \cdot 1.25 \cdot 10^{-4}} \approx 102.74 \Omega \quad (45)$$