

EXAMEN DE QUÍMICA FÍSICA III

23 de maig de 2025 (1a 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	/4	/4	/2	/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 cada resposta incorrecta **descompta 0.25 punts**.

1. Es té un sistema format per 20 molècules del tipus A i 2 molècules del tipus B. A una certa temperatura, la funció de partició molecular de A val 10^6 i la de B val 10^4 . La funció de partició del sistema serà:

(a) $(10^6 \cdot 10^4)^{22}$

(c) $\frac{(10^6)^{20} \cdot (10^4)^2}{22!}$

(b) $\frac{(10^6 \cdot 10^4)^{22}}{22!}$

(d) $\frac{(10^6)^{20} \cdot (10^4)^2}{20! \cdot 2!}$

2. Ordeneu de major a menor les capacitats calorífiques de les substàncies següents:

(a) $\text{He} > \text{H}_2\text{O} > \text{O}_2$

(c) $\text{H}_2\text{O} > \text{O}_2 > \text{He}$

(b) $\text{H}_2\text{O} > \text{He} > \text{O}_2$

(d) $\text{O}_2 > \text{H}_2\text{O} > \text{He}$

3. La funció de distribució de la component y de la velocitat, $g(v_y)$, per al neó, ...

(a) augmenta el seu màxim amb l'augment de la temperatura.

(b) disminueix el seu màxim amb l'augment de la temperatura.

(c) implica trobar àtoms amb una v_y menor, en comparació amb el radó.

(d) implica trobar àtoms amb una v_y major, en comparació amb l'heli.

4. En una reacció de transferència de protó, mitjançant la teoria de l'estat de transició, s'obté una constant cinètica que subestima la constant cinètica experimental, la qual cosa és deguda...
 - (a) a l'efecte túnel.
 - (b) a recreuaments de la superfície divisòria.
 - (c) a la variació del gruix de la superfície divisòria.
 - (d) a la variació de l'efecte cinètic isotòpic.
5. Quin paràmetre influeix directament tant en la conductivitat tèrmica com en la difusió d'espècies en solució?
 - (a) La càrrega elèctrica de les molècules.
 - (b) La calor latent de vaporització.
 - (c) La densitat del sistema.
 - (d) La temperatura del sistema.
6. Quin fenomen ocorre quan una superfície metàl·lica adquireix càrrega en contacte amb una dissolució iònica?
 - (a) S'allibera energia lumínica.
 - (b) Es forma un camp elèctric que organitza els ions en capes.
 - (c) Els ions metàl·lics precipiten en la superfície.
 - (d) Es genera un corrent constant sense potencial aplicat.
7. En catàlisi heterogènia amb un únic reactiu, essent l'etapa d'adsorció la que controla la velocitat de la reacció, ...
 - (a) la velocitat inicial és proporcional a la pressió inicial.
 - (b) la velocitat inicial és proporcional a la pressió dels productes.
 - (c) la velocitat inicial disminueix amb la pressió inicial.
 - (d) la velocitat inicial és independent de la pressió.
8. A sobrepotencials molt negatius, l'equació de Butler-Volmer...
 - (a) es pot simplificar menyspreant la contribució de la intensitat catòdica.
 - (b) es pot simplificar menyspreant la contribució de la intensitat d'intercanvi.
 - (c) no es pot simplificar.
 - (d) es pot simplificar menyspreant la contribució de la intensitat anòdica.
9. Dels apartats següents, indiqueu quin no és un sistema col·loidal:
 - (a) La mantega
 - (b) Una pintura acrílica
 - (c) Un tensioactiu iònic de cadena curta en aigua per sota de la seua concentració micel·lar crítica (CMC)
 - (d) L'escuma d'un matalàs

10. Dels sistemes polimèrics següents en les condicions indicades, quin descriu amb tota seguretat un grau menor de cristal·linitat?

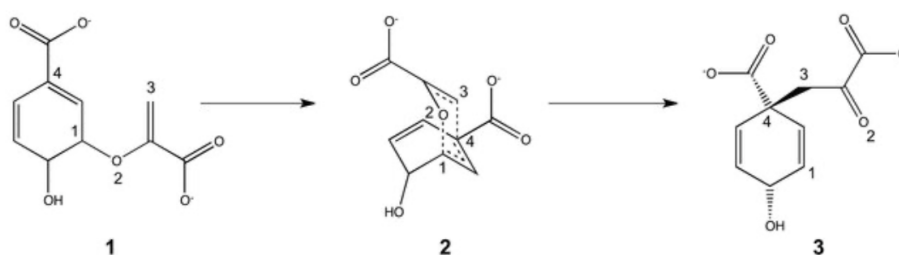
- (a) Un polipropilè sindiotàctic que es troba a una temperatura per sobre de la seua T_g sense fondre.
- (b) Un polipropilè sindiotàctic que es troba a una temperatura per sota de la seua T_g sense fondre.
- (c) Un polipropilè atàctic.
- (d) Un polipropilè isotàctic.

BLOC II: QÜESTIONS [20 PUNTS]

■ **Qüestió 1.** Es disposa d'una mostra de gas noble formada per N molècules que ocupa la meitat d'un recipient de volum V , mantenint-se a temperatura constant T . En un moment donat s'elimina la paret que reté el gas a la meitat del recipient, de manera que el gas s'expandeix fins a ocupar tot el volum V .

Sabent que el gas és monoatòmic i sense estats electrònics de baixa energia, calculeu la variació d'energia interna i d'energia lliure de Helmholtz durant el procés ($A - A_0 = (U - U_0) - T \cdot \Delta S$) i deduiu si aquest procés d'expansió serà espontani o no. [4 punts]

■ **Qüestió 2.** L'enzim corismat mutasa catalitza una reacció de Claisen: la transformació del corismat (1) en pefenat (3) a través d'un estat de transició cíclic (2):



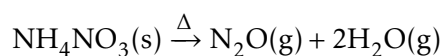
Se sap que la reacció també ocorre en dissolució aquosa, sense catalitzador, amb una constant de velocitat substancialment menor. A partir de les dades experimentals següents i utilitzant la teoria de l'estat de transició, calculeu quant disminueixen l'energia lliure d'activació i l'entalpia d'activació en presència de l'enzim a 25 °C. Tingueu en compte que es tracta d'una reacció de primer ordre, $n = 1$. [4 punts]

Condicció	$T / ^\circ\text{C}$	$\Delta H^\ddagger / \text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger / \text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Reacció sense enzim	25	20.7	-12.9

Condicció	$T / ^\circ\text{C}$	$k_{\text{cat}} / \text{s}^{-1}$
Reacció catalitzada	25	31.5
Reacció catalitzada	50	178.2

■ **Qüestió 3.** Un magatzem de fertilitzants disposa d'un dipòsit que conté nitrat d'amoni al buit. Aquest dipòsit està equipat amb una vàlvula de seguretat, la qual s'activa en assolir una pressió límit de 15 bar (és a dir, la vàlvula s'obri quan s'arriba a aquesta pressió). La vàlvula està connectada a una canonada cilíndrica d'eixida amb una longitud de 30 cm i un radi de 2.5 cm.

A partir de 170 °C, el nitrat d'amoni comença a descompondre's i genera aigua (H₂O) i òxid de nitrogen(I) (N₂O) segons la reacció:



De manera accidental, la temperatura del dipòsit va arribar als 190 °C, la qual cosa va activar el mecanisme de seguretat i va obrir la vàlvula.

Calculeu la viscositat del vapor d'aigua i el cabal inicial de la mescla de gasos que flueix a través de la canonada, sabent que l'orifici d'eixida es troba a pressió atmosfèrica (1 bar).

[4 punts]

Dades: $d_{\text{H}_2\text{O}} = 2.7 \text{ \AA}$; $\eta_{\text{N}_2\text{O}} = 3.50 \times 10^{-5} \text{ Pa s}$; $A_r(\text{O}) = 16$; $A_r(\text{H}) = 1$; $A_r(\text{N}) = 14$

La viscositat d'una mescla de gasos es pot estimar de manera molt aproximada amb l'expressió

$$\eta_{\text{mescla}} = \sum_i x_i \eta_i$$

on x_i és la fracció molar del component i i η_i és la viscositat del gas pur (en Pa s).

■ **Qüestió 4.** Resolgueu raonadament les qüestions numèriques següents:

- Quin és el treball necessari (en mJ) per augmentar la superfície d'aigua en 25 cm², sabent que la seua tensió superficial a 25 °C és de 72.0 erg cm⁻²? [1 punt]
- Una gota d'un líquid penja d'un tub capil·lar i es va desprendre quan la seua massa era de 14 mg. Si el diàmetre extern del tub és de 1.50 mm, estimeu la tensió superficial en la interfície líquid-aire. [1 punt]

■ **Qüestió 5.** La densitat de corrent anòdic d'un determinat elèctrode en contacte amb ions M²⁺ i M³⁺ en dissolució aquosa a 25 °C és de 20 mA cm⁻² quan el sobrepotencial és igual a 102 mV. Si la densitat de corrent anòdic ara és 75 mA cm⁻² per a un sobrepotencial de 180 mV, calculeu:

- El coeficient de transferència de càrrega [2 punts]
- La densitat de corrent d'intercanvi [1 punt]

■ **Qüestió 6.** Una mostra de polietilè està composta per dues fraccions de masses molars $M_1 = 450000$ i $M_2 = 850000$. Sabent que la dispersitat de la mostra és $\bar{D} = 1.093$ i que $w_1 > w_2$, calculeu el percentatge en pes de cadascuna de les dues fraccions. [3 punts]

BLOC III: PROBLEMES [20 PUNTS]

■ **Problema 1.** L'entropia molar estàndard de la molècula d'oxigen a 331 K és de $208.15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

- a) Determineu cada una de les contribucions a l'entropia molar estàndard a aquesta temperatura menyspreant la contribució vibracional.

Dades: Massa molar $M_r = 32$; moment d'inèrcia $I = 1.95 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$; freqüència de vibració de l'enllaç oxigen-oxigen $\nu = 2061 \text{ cm}^{-1}$. La molècula d'oxigen ($S = 1$) no té estats electrònics excitats accessibles a aquesta temperatura. **[6 punts]**

- b) En aquestes mateixes condicions experimentals, determineu la probabilitat d'ocupació de l'estat electrònic fonamental. **[1 punt]**

- c) En les mateixes condicions experimentals de pressió i temperatura, es determina que la freqüència de col·lisió per segon d'una molècula d'oxigen amb les altres és de $5.73 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. Determineu el coeficient d'autodifusió del O_2 . **[3 punts]**

■ **Problema 2.** La reacció catalitzada d'un compost A per a formar un compost B sobre la superfície d'una determinada zeolita es produeix segons un mecanisme en tres etapes: l'adsorció dissociativa del dímer A_2 ; la reacció superficial de A per a formar B; i, finalment, la desorció del producte B.

- a) Plantegeu químicament el mecanisme i proposeu l'expressió d'una llei de velocitat coherent, sabent que les tres etapes són reversibles i que s'ha comprovat que l'etapa de reacció és la més lenta i, per tant, la determinant de la cinètica. **[4 punts]**

A continuació, calculeu el valor de la constant de velocitat superficial de la reacció lenta, k_2 , sabent que la constant d'adsorció de A_2 val 2.905 hPa^{-1} i que la velocitat inicial, v_0 , per una pressió parcial de A_2 de 0.735 hPa té un valor d' $1.75 \times 10^{-3} \text{ mol h}^{-1}$ (per gram de catalitzador). **[2 punts]**

- b) En un experiment independent, s'ha estudiat l'adsorció del producte de la reacció anterior sobre una mostra de zeolita. Les dades següents mostren les pressions d'equilibri necessàries perquè s'adsorbisca un volum constant de gas (valors corregits a 1 atm i 0°C).

Considerant una adsorció de tipus Langmuir, determineu l'entalpia d'adsorció per a aquest nivell d'adsorció parcial. **[4 punts]**

AJUT: Considereu la llei de van't Hoff i tingueu en compte que $\partial(1/T) = -\partial T/T^2$.

$T \text{ (K)}$	195	210	225	240	255	270
$P \text{ (Torr)}$	15.4	23.8	33.6	44.9	57.7	72.1

EXAMEN DE QUÍMICA FÍSICA III

23 de maig de 2025 (1a 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 cada resposta incorrecta **descompta 0.25 punts**.

1. Es té un sistema format per 20 molècules del tipus A i 2 molècules del tipus B. A una certa temperatura, la funció de partició molecular de A val 10^6 i la de B val 10^4 . La funció de partició del sistema serà:

(a) $(10^6 \cdot 10^4)^{22}$ (b) $\frac{(10^6 \cdot 10^4)^{22}}{22!}$ (c) $\frac{(10^6)^{20} \cdot (10^4)^2}{22!}$ (d) $\frac{(10^6)^{20} \cdot (10^4)^2}{20! \cdot 2!}$

2. Ordeneu de major a menor les capacitats calorífiques de les substàncies següents:

(a) $\text{He} > \text{H}_2\text{O} > \text{O}_2$ (b) $\text{H}_2\text{O} > \text{He} > \text{O}_2$ (c) $\text{H}_2\text{O} > \text{O}_2 > \text{He}$ (d) $\text{O}_2 > \text{H}_2\text{O} > \text{He}$

3. La funció de distribució de la component y de la velocitat, $g(v_y)$, per al neó, ...

- (a) augmenta el seu màxim amb l'augment de la temperatura.
(b) **disminueix el seu màxim amb l'augment de la temperatura.**
(c) implica trobar àtoms amb una v_y menor, en comparació amb el radó.
(d) implica trobar àtoms amb una v_y major, en comparació amb l'heli.

4. En una reacció de transferència de protó, mitjançant la teoria de l'estat de transició, s'obté una constant cinètica que subestima la constant cinètica experimental, la qual cosa és deguda...

- (a) **a l'efecte túnel.**
(b) a recreuaments de la superfície divisòria.
(c) a la variació del gruix de la superfície divisòria.
(d) a la variació de l'efecte cinètic isotòpic.

5. Quin paràmetre influeix directament tant en la conductivitat tèrmica com en la difusió d'espècies en solució?

- (a) La càrrega elèctrica de les molècules.
(b) La calor latent de vaporització.
(c) La densitat del sistema.
(d) **La temperatura del sistema.**

6. Quin fenomen ocorre quan una superfície metàl·lica adquireix càrrega en contacte amb una dissolució iònica?
 - (a) S'allibera energia lumínica.
 - (b) Es forma un camp elèctric que organitza els ions en capes.
 - (c) Els ions metàl·lics precipiten en la superfície.
 - (d) Es genera un corrent constant sense potencial aplicat.

7. En catàlisi heterogènia amb un únic reactiu, essent l'etapa d'adsorció la que controla la velocitat de la reacció, ...
 - (a) la velocitat inicial és proporcional a la pressió inicial.
 - (b) la velocitat inicial és proporcional a la pressió dels productes.
 - (c) la velocitat inicial disminueix amb la pressió inicial.
 - (d) la velocitat inicial és independent de la pressió.

8. A sobrepotencials molt negatius, l'equació de Butler-Volmer...
 - (a) es pot simplificar menyspreant la contribució de la intensitat catòdica.
 - (b) es pot simplificar menyspreant la contribució de la intensitat d'intercanvi.
 - (c) no es pot simplificar.
 - (d) es pot simplificar menyspreant la contribució de la intensitat anòdica.

9. Dels apartats següents, indiqueu quin no és un sistema col·loidal:
 - (a) La mantega
 - (b) Una pintura acrílica
 - (c) Un tensioactiu iònic de cadena curta en aigua per sota de la seua concentració micel·lar crítica (CMC)
 - (d) L'escuma d'un matalàs

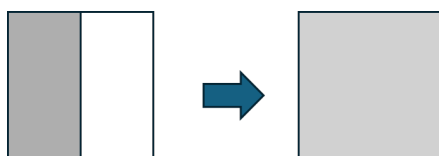
10. Dels sistemes polimèrics següents en les condicions indicades, quin descriu amb tota seguretat un grau menor de cristal·linitat?
 - (a) Un polipropilè sindiotàctic que es troba a una temperatura per sobre de la seua T_g sense fondre.
 - (b) Un polipropilè sindiotàctic que es troba a una temperatura per sota de la seua T_g sense fondre.
 - (c) Un polipropilè atàctic.
 - (d) Un polipropilè isotàctic.

BLOC II: QÜESTIONS [20 PUNTS]

Qüestió 1. Es disposa d'una mostra de gas noble formada per N molècules que ocupa la meitat d'un recipient de volum V , mantenint-se a temperatura constant T . En un moment donat s'elimina la paret que reté el gas a la meitat del recipient, de manera que el gas s'expandeix fins a ocupar tot el volum V .

Sabent que el gas és monoatòmic i sense estats electrònics de baixa energia, calculeu la variació d'energia interna i d'energia lliure de Helmholtz durant el procés ($A - A_0 = (U - U_0) - T \cdot \Delta S$) i deduiu si aquest procés d'expansió serà espontani o no. **[4 punts]**

SOLUCIÓ



$$U = \frac{3}{2}NkT \rightarrow U \text{ només depèn de } N \text{ i } T, \text{ no de } V, \text{ per la qual cosa: } \boxed{\Delta U = U_f - U_i = 0}$$

$$A = -kT \ln \frac{q_{\text{trans}}^N}{N!} = -NkT \ln \frac{q_{\text{trans}}}{N} - NkT = -NkT \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] - NkT \quad (1)$$

$$A_i = -NkT \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{2N} \right] - NkT \quad (2)$$

$$A_f = -NkT \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] - NkT \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Delta A &= A_f - A_i \\ &= -NkT \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] - NkT + NkT \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{2N} \right] + NkT \\ &= NkT \ln \left(\frac{1}{2} \right) = \boxed{-NkT \ln 2} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\Delta A < 0 \quad \text{Espontani}$$

Resolució alternativa:

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln \frac{q_{\text{trans}}^N}{N!}}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln \frac{q_{\text{trans}}^N}{N!} = \frac{5}{2}Nk + Nk \cdot \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] \quad (5)$$

Situació inicial

$$U_i = \frac{3}{2}NkT \quad (6)$$

$$S_i = \frac{5}{2}Nk + Nk \cdot \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{2N} \right] \quad (7)$$

$$A_i = U_i - T \cdot S_i = -NkT - NkT \cdot \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{2N} \right] \quad (8)$$

Situació final

$$U_f = \frac{3}{2}NkT \quad (9)$$

$$S_f = \frac{5}{2}Nk + Nk \cdot \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] \quad (10)$$

$$A_f = U_f - T \cdot S_f = -NkT - NkT \cdot \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] \quad (11)$$

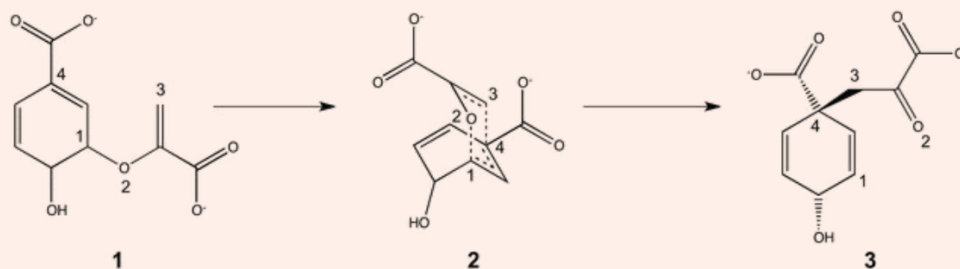
Canvi d'energia lliure de Helmholtz

$$\Delta A = A_f - A_i \quad (12)$$

$$\begin{aligned} &= -NkT \cdot \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] + NkT \cdot \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{2N} \right] \\ &= NkT \cdot \ln \left(\frac{1}{2} \right) = \boxed{-NkT \cdot \ln 2} \end{aligned} \quad (13)$$

$$\Delta A < 0 \quad \text{Espontani}$$

Qüestió 2. L'enzim corismat mutasa catalitza una reacció de Claisen: la transformació del corismat (1) en pefenat (3) a través d'un estat de transició cíclic (2):



Se sap que la reacció també ocorre en dissolució aquosa, sense catalitzador, amb una constant de velocitat substancialment menor. A partir de les dades experimentals següents i utilitzant la teoria de l'estat de transició, calculeu quant disminueixen l'energia lliure d'activació i l'entalpia d'activació en presència de l'enzim a 25 °C. Tingueu en compte que es tracta d'una reacció de primer ordre, $n = 1$. [4 punts]

Condicció	$T / ^\circ\text{C}$	$\Delta H^\ddagger / \text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger / \text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Reacció sense enzim	25	20.7	-12.9

Condicció	$T / ^\circ\text{C}$	$k_{\text{cat}} / \text{s}^{-1}$
Reacció catalitzada	25	31.5
Reacció catalitzada	50	178.2

SOLUCIÓ

Usant el valor de k_{cat} a 25°C, podem calcular l'energia lliure d'activació de la reacció catalitzada ($n = 1$):

$$k_{\text{cat}} = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G_{\text{cat}}^\ddagger / RT} \quad (14)$$

$$\Delta G_{\text{cat}}^\ddagger = -RT \cdot \ln\left(\frac{k_{\text{cat}} h}{kT}\right) = 15.4 \text{ kcal mol}^{-1} \quad [\equiv 64.4 \text{ kJ mol}^{-1}] \quad (15)$$

En absència de catalitzador, podem calcular l'energia lliure d'activació a partir de les dades de la taula:

$$\Delta G_{\text{aq}}^\ddagger = \Delta H_{\text{aq}}^\ddagger - T \cdot \Delta S_{\text{aq}}^\ddagger = 24.5 \text{ kcal mol}^{-1} \quad [\equiv 102.5 \text{ kJ mol}^{-1}] \quad (16)$$

És a dir, l'energia lliure d'activació disminueix en $9.1 \text{ kcal mol}^{-1} \equiv 38.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ en presència de l'enzim.

Per saber l'efecte sobre l'entalpia i l'entropia hem de calcular-les per al procés enzimàtic. L'entalpia pot deduir-se a partir de l'energia d'activació, usant l'equació d'Arrhenius:

$$\ln\left(\frac{k_{\text{cat}}(T_1)}{k_{\text{cat}}(T_2)}\right) = \frac{E_{a,\text{cat}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (17)$$

$$E_{a,\text{cat}} = 13.3 \text{ kcal mol}^{-1} \quad [\equiv 55.6 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

Segons la teoria de l'estat de transició ($n = 1$):

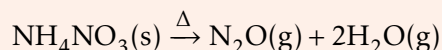
$$E_{a,\text{cat}} = RT + \Delta H_{\text{cat}}^{\ddagger} \quad (18)$$

$$\Delta H_{\text{cat}}^{\ddagger} = 12.7 \text{ kcal mol}^{-1} \quad [\equiv 53.1 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

És a dir, l'entalpia d'activació disminueix en $8.0 \text{ kcal mol}^{-1} \equiv 33.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ en presència de l'enzim.

Qüestió 3. Un magatzem de fertilitzants disposa d'un dipòsit que conté nitrat d'amoni al buit. Aquest dipòsit està equipat amb una vàlvula de seguretat, la qual s'activa en assolir una pressió límit de 15 bar (és a dir, la vàlvula s'obri quan s'arriba a aquesta pressió). La vàlvula està connectada a una canonada cilíndrica d'eixida amb una longitud de 30 cm i un radi de 2.5 cm.

A partir de 170°C , el nitrat d'amoni comença a descompondre's i genera aigua (H_2O) i òxid de nitrogen(I) (N_2O) segons la reacció:



De manera accidental, la temperatura del dipòsit va arribar als 190°C , la qual cosa va activar el mecanisme de seguretat i va obrir la vàlvula.

Calculeu la viscositat del vapor d'aigua i el cabal inicial de la mescla de gasos que flueix a través de la canonada, sabent que l'orifici d'eixida es troba a pressió atmosfèrica (1 bar).

[4 punts]

Dades: $d_{\text{H}_2\text{O}} = 2.7 \text{ \AA}$; $\eta_{\text{N}_2\text{O}} = 3.50 \times 10^{-5} \text{ Pa s}$; $A_r(\text{O}) = 16$; $A_r(\text{H}) = 1$; $A_r(\text{N}) = 14$

La viscositat d'una mescla de gasos es pot estimar de manera molt aproximada amb l'expressió

$$\eta_{\text{mescla}} = \sum_i x_i \eta_i$$

on x_i és la fracció molar del component i i η_i és la viscositat del gas pur (en Pa s).

SOLUCIÓ

Per calcular la viscositat de cada gas s'utilitza la fórmula següent:

$$\eta = \frac{5}{16\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{MRT}}{N_A d^2} \quad (19)$$

Per a l'aigua: $M = 18 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$

$$R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad T = 190 + 273 = 463 \text{ K}$$

$$d = 2.7 \times 10^{-10} \text{ m}, \quad N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Substituint:

$$\eta = \frac{5}{16\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{(18 \times 10^{-3}) \cdot 8.31 \cdot 463}}{6.023 \times 10^{23} \cdot (2.7 \times 10^{-10})^2} \quad (20)$$

$$\eta_{\text{H}_2\text{O}} \approx 3.34 \times 10^{-5} \text{ Pa s} \quad (21)$$

Per a la mescla gasosa s'utilitza l'equació donada a l'enunciat:

$$\eta_{\text{mescla}} = \sum_i x_i \eta_i \quad (22)$$

Fracions molars:

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2}{3}, \quad x_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{1}{3}$$

$$\eta_1 = 3.34 \times 10^{-5}, \quad \eta_2 = 3.50 \times 10^{-5}, \quad M_1 = 18 \times 10^{-3}, \quad M_2 = 44 \times 10^{-3}$$

$$\eta_{\text{mescla}} = \frac{2}{3} \cdot \eta_1 + \frac{1}{3} \cdot \eta_2 \quad (23)$$

$$\mu_{\text{mescla}} \approx 3.40 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Per al cabal molar de la mescla gasosa s'usa l'equació de Hagen-Poiseuille per a fluids compressibles:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\pi r^4}{16\eta RT} \cdot \frac{P_1^2 - P_2^2}{L} \quad (24)$$

Dades:

$$r = 0.025 \text{ m}, \quad L = 0.3 \text{ m}$$

$$P_1 = 1.5 \times 10^6 \text{ Pa}, \quad P_2 = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$R = 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}, \quad T = 463 \text{ K}, \quad \eta = 3.40 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Substituint:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\pi(0.025)^4}{16 \times 3.40 \times 10^{-5} \times 8.31 \times 463} \times \frac{(1.5 \times 10^6)^2 - (1.0 \times 10^5)^2}{0.3} \quad (25)$$

$$\frac{dn}{dt} \approx 4.36 \times 10^6 \text{ mol/s}$$

Qüestió 4. Resolgueu raonadament les qüestions numèriques següents:

- a) Quin és el treball necessari (en mJ) per augmentar la superfície d'aigua en 25 cm^2 , sabent que la seua tensió superficial a 25°C és de 72.0 erg cm^{-2} ? [1 punt]
- b) Una gota d'un líquid penja d'un tub capil·lar i es va desprendre quan la seua massa era de 14 mg. Si el diàmetre extern del tub és de 1.50 mm, estimeu la tensió superficial en la interfície líquid-aire. [1 punt]

SOLUCIÓ

a) Treball necessari per augmentar la superfície de l'aigua

$$W = \gamma \cdot \Delta A \quad (26)$$

$$\gamma = 72.0 \text{ erg cm}^{-2} = 72 \text{ mJ m}^{-2}$$

$$\Delta A = 25 \text{ cm}^2 = 2.5 \times 10^{-3} \text{ m}^2$$

$$W = 72 \times 2.5 \times 10^{-3} = \boxed{0.18 \text{ mJ}} \quad (27)$$

b) Estimació de la tensió superficial (cal considerar l'àrea de l'esfera, ja que és una gota)

$$\gamma = \frac{W}{A} = \frac{F \cdot d}{A} = \frac{mg \cdot d}{\pi d^2} = \frac{mg}{\pi d} \quad (28)$$

$$m = 14 \times 10^{-6} \text{ kg}, \quad g = 9.81 \text{ m s}^{-2}, \quad d = 1.50 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$$\gamma = \frac{14 \times 10^{-6} \times 9.81}{\pi \cdot 1.50 \times 10^{-3}} \approx \frac{1.3734 \times 10^{-4}}{4.7124 \times 10^{-3}} \approx \boxed{0.0291 \text{ N m}^{-1}}$$

Qüestió 5. La densitat de corrent anòdic d'un determinat elèctrode en contacte amb ions M^{2+} i M^{3+} en dissolució aquosa a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ és de 20 mA cm^{-2} quan el sobrepotencial és igual a 102 mV . Si la densitat de corrent anòdic ara és 75 mA cm^{-2} per a un sobrepotencial de 180 mV , calculeu:

a) El coeficient de transferència de càrrega [2 punts]

b) La densitat de corrent d'intercanvi [1 punt]

SOLUCIÓ

a) La densitat de corrent j ve donada per l'equació de Butler-Volmer. Com que el sobrepotencial que ens donen és positiu i alt, només es registra el corrent anòdic. D'acord amb això, tenim:

$$j = j_0 \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \quad (29)$$

Per a dos valors de j i dos de η :

$$\frac{j_1}{j_2} = \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF(\eta_1 - \eta_2)}{RT}\right) \quad (30)$$

Aïllant $1 - \alpha$:

$$1 - \alpha = \frac{\ln\left(\frac{j_1}{j_2}\right) \times RT}{nF(\eta_1 - \eta_2)} = \frac{\ln(20) \times 8.3145 \times 298}{96485 \times (0.102 - 0.180)} = 0.435 \quad (31)$$

$$\alpha = 1 - 0.435 = 0.565$$

b) Valor de j_0 :

$$j_0 = \frac{j}{\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right)} = \boxed{3.55\text{ mA cm}^{-2}} \quad (32)$$

Qüestió 6. Una mostra de polietilè està composta per dues fraccions de masses molars $M_1 = 450000$ i $M_2 = 850000$. Sabent que la dispersitat de la mostra és $\bar{D} = 1.093$ i que $w_1 > w_2$, calculeu el percentatge en pes de cadascuna de les dues fraccions. **[3 punts]**

SOLUCIÓ

$$M_w = 450000w_1 + 850000w_2 \quad (33)$$

$$M_n = \left(\frac{w_1}{450000} + \frac{w_2}{850000} \right)^{-1} \quad (34)$$

$$w_1 + w_2 = 1 \quad (35)$$

$$\frac{M_w}{M_n} = 1.093 \quad (36)$$

Dividint les equacions 33 i 34 i tenint en compte que $w_2 = (1 - w_1)$, tenim:

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{450000w_1 + 850000(1 - w_1)}{\left(\frac{w_1}{450000} + \frac{(1 - w_1)}{850000} \right)^{-1}} = 1.093 \quad (37)$$

Resolent aquesta equació tenim dues solucions:

$$w_1 \approx 0.6663 \quad w_1 \approx 0.3336$$

Com que $w_1 > w_2$, la correcta és la primera solució.

Així doncs, els percentatges de les fraccions són 66.6% i 33.4%.

BLOC III: PROBLEMES [20 PUNTS]

■ **Problema 1.** L'entropia molar estàndard de la molècula d'oxigen a 331 K és de $208.15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

- a) Determineu cada una de les contribucions a l'entropia molar estàndard a aquesta temperatura menyspreant la contribució vibracional.

Dades: Massa molar $M_r = 32$; moment d'inèrcia $I = 1.95 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$; freqüència de vibració de l'enllaç oxigen-oxigen $\nu = 2061 \text{ cm}^{-1}$. La molècula d'oxigen ($S = 1$) no té estats electrònics excitats accessibles a aquesta temperatura. **[6 punts]**

- b) En aquestes mateixes condicions experimentals, determineu la probabilitat d'ocupació de l'estat electrònic fonamental. **[1 punt]**

- c) En les mateixes condicions experimentals de pressió i temperatura, es determina que la freqüència de col·lisió per segon d'una molècula d'oxigen amb les altres és de $5.73 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. Determineu el coeficient d'autodifusió del O_2 . **[3 punts]**

SOLUCIÓ

- (a) Calculem l'entropia molar estàndard de la molècula d'oxigen a 331 K.

$$I = 1.95 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

• **Contribució rotacional**

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln Q = kT \left(\frac{\partial \ln \frac{q^N}{N!}}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln \frac{q^N}{N!} \quad (38)$$

$$S = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + Nk \ln q - Nk(\ln N - 1) \quad (39)$$

$$S_{\text{rot}} = NkT \frac{d \ln q_{\text{rot}}}{dT} + Nk \ln q_{\text{rot}} \quad (40)$$

$$\theta_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 kI} = 2.066 \text{ K}, \quad \sigma = 2$$

$$q_{\text{rot}}(331 \text{ K}) = \frac{T}{\sigma \theta_{\text{rot}}} = 80.127 \quad (41)$$

$$S_{\text{m}}^0 = R + R \ln(80.127) = 44.76 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (42)$$

• **Contribució electrònica**

$$S = 1$$

La deducció ja està feta per a la rotacional i l'expressió és anàloga:

$$S_{\text{ele}} = NkT \frac{d \ln q_{\text{ele}}}{dT} + Nk \ln q_{\text{ele}} \quad (43)$$

$$q_{\text{ele}}(331 \text{ K}) = g_{\text{ele}} \cdot e^0 = 3 \quad (44)$$

$$S_{\text{m,ele}}^0 = R \ln 3 = 9.134 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (45)$$

• **Contribució translacional**

$$S_{\text{m,trans}}^0 = S_{\text{m,total}}^0 - S_{\text{m,rot}}^0 - S_{\text{m,vib}}^0 - S_{\text{m,ele}}^0 \quad (46)$$

$$S_{\text{m,trans}}^0 = 208.15 - 44.76 - 9.134 = 154.25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

(b) El nivell fonamental és un triplet, $S = 1$. Hi ha tres estats electrònics amb la mateixa energia. Així doncs, la probabilitat de cada estat és $1/3$, i la **probabilitat total del nivell fonamental (triplet)** és 1 a aquesta temperatura.

(c) A partir de la freqüència de col·lisió s'obté el diàmetre molecular:

$$z_{11} = \sqrt{2} \pi d_{\text{O}_2}^2 \left(\frac{8RT}{\pi M_{\text{O}_2}} \right)^{1/2} \frac{PN_A}{RT} \quad (47)$$

$$5.73 \times 10^9 = \sqrt{2} \pi d_{\text{O}_2}^2 \left(\frac{8 \cdot 8.3145 \cdot 331}{\pi \cdot 0.032} \right)^{1/2} \cdot \frac{10^5 \cdot N_A}{8.3145 \times 331}$$

$$d = 3.55 \text{ Å} \quad (48)$$

Amb el diàmetre molecular podem calcular el coeficient de difusió:

$$D_{11} = \frac{3}{8} \cdot \frac{\sqrt{R^3 T^3}}{\pi M_{\text{O}_2}} \cdot \frac{1}{N_A d_{\text{O}_2}^2 P} \quad (49)$$

$$D_{11} = \frac{3}{8} \cdot \frac{\sqrt{8.314^3 \cdot 331^3}}{\pi \cdot 0.032} \cdot \frac{1}{N_A \cdot (3.55 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 10^5} = 2.25 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} = 0.225 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

■ **Problema 2.** La reacció catalitzada d'un compost A per a formar un compost B sobre la superfície d'una determinada zeolita es produeix segons un mecanisme en tres etapes: l'adsorció dissociativa del dímer A_2 ; la reacció superficial de A per a formar B; i, finalment, la desorció del producte B.

- a) Plantegeu químicament el mecanisme i proposeu l'expressió d'una llei de velocitat coherent, sabent que les tres etapes són reversibles i que s'ha comprovat que l'etapa de reacció és la més lenta i, per tant, la determinant de la cinètica. [4 punts]

A continuació, calculeu el valor de la constant de velocitat superficial de la reacció lenta, k_2 , sabent que la constant d'adsorció de A_2 val 2.905 hPa^{-1} i que la velocitat inicial, v_0 , per una pressió parcial de A_2 de 0.735 hPa té un valor d' $1.75 \times 10^{-3} \text{ mol h}^{-1}$ (per gram de catalitzador). [2 punts]

- b) En un experiment independent, s'ha estudiat l'adsorció del producte de la reacció anterior sobre una mostra de zeolita. Les dades següents mostren les pressions d'equilibri necessàries perquè s'adsorbsca un volum constant de gas (valors corregits a 1 atm i 0°C).

Considerant una adsorció de tipus Langmuir, determineu l'entalpia d'adsorció per a aquest nivell d'adsorció parcial. [4 punts]

AJUT: Considereu la llei de van't Hoff i tingueu en compte que $\partial(1/T) = -\partial T/T^2$.

T (K)	195	210	225	240	255	270
P (Torr)	15.4	23.8	33.6	44.9	57.7	72.1

SOLUCIÓ

(a) Plantegem el mecanisme proposat:



Tenint en compte que l'adsorció de A_2 és dissociativa, els graus de recobriment de A_2 i de B seran:

$$\theta_{A_2} = \frac{\sqrt{K_{A_2} P_{A_2}}}{1 + \sqrt{K_{A_2} P_{A_2}} + K_B P_B} \quad (53)$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + \sqrt{K_{A_2} P_{A_2}} + K_B P_B} \quad (54)$$

Si l'etapa 2 és la determinant, la velocitat de reacció vindrà donada per l'expressió

$$v = k_2 \theta_{A_2} - k_{-2} \theta_B \quad (55)$$

$$v = k_2 \frac{\sqrt{K_{A_2} P_{A_2}}}{1 + \sqrt{K_{A_2} P_{A_2}} + K_B P_B} - k_{-2} \frac{K_B P_B}{1 + \sqrt{K_{A_2} P_{A_2}} + K_B P_B} \quad (56)$$

La velocitat inicial, quan encara no s'ha format B, serà:

$$v = k_2 \frac{\sqrt{K_{A_2} P_{A_2}}}{1 + \sqrt{K_{A_2} P_{A_2}}} \quad (57)$$

A partir de les dades de l'enunciat, podem calcular el valor de k_2 :

$$1.75 \times 10^{-3} \text{ mol h}^{-1} = k_2 \frac{\sqrt{2.905 \text{ hPa}^{-1} \times 0.735 \text{ hPa}}}{1 + \sqrt{2.905 \text{ hPa}^{-1} \times 0.735 \text{ hPa}}}$$

$$k_2 = 2.95 \times 10^{-3} \text{ mol h}^{-1} \quad [\equiv 8.194 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1}]$$

(b) Aquest apartat és anàleg al problema 4.8 de la col·lecció de problemes del tema 4. Si l'adsorció es produeix d'acord amb una isoterma de Langmuir per al producte B, tenim:

$$KP = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (58)$$

Prenent logaritmes neperians a les dues bandes i derivant respecte de T a θ constant, s'obté:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_\theta + \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_\theta = \left(\frac{\partial \ln \frac{\theta}{1 - \theta}}{\partial T} \right)_\theta = 0 \quad (59)$$

La llei de van't Hoff relaciona K amb T d'acord amb:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_\theta = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (60)$$

Combinant les dues expressions anteriors, tenim:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right) = - \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_\theta = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (61)$$

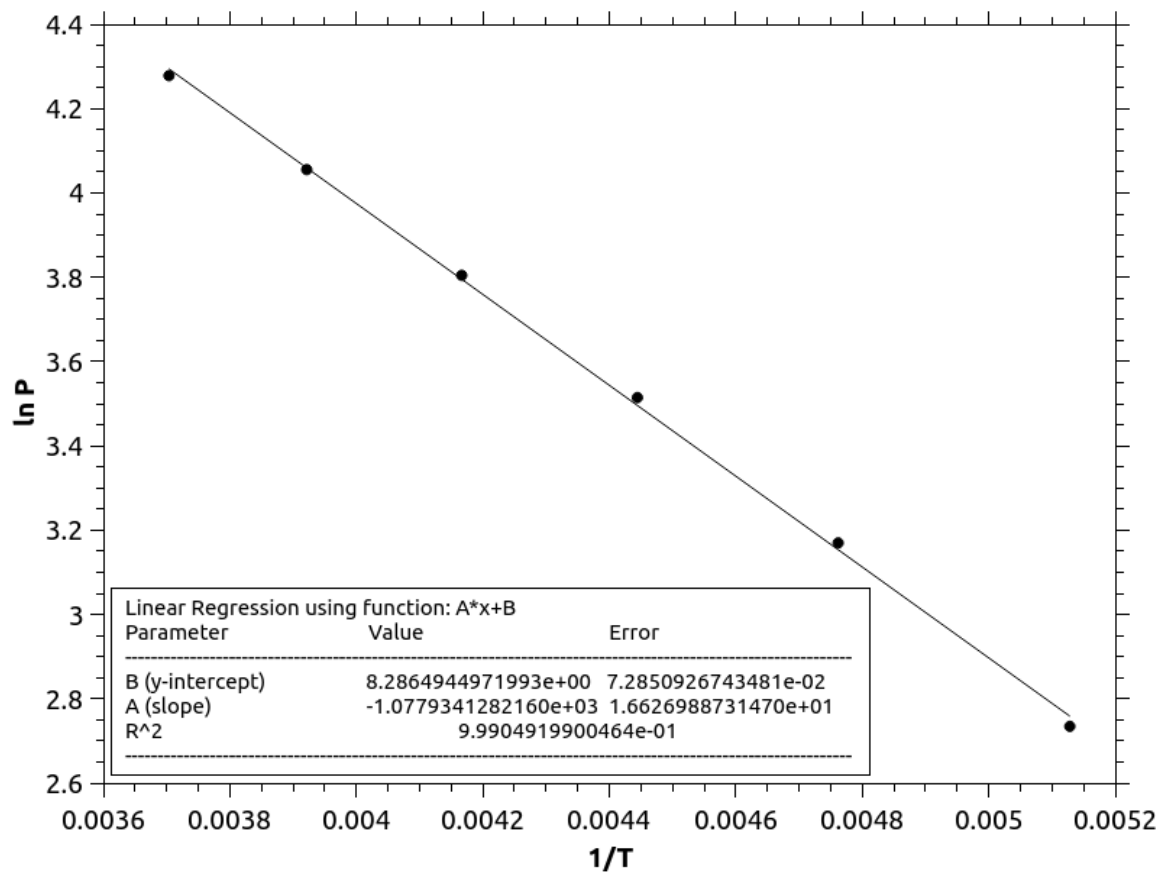
L'ajut que ens proposa l'enunciat, $\partial(1/T) = -\partial T/T^2$, ens facilita la resolució. L'eq. 61 quedaria:

$$\partial \ln P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \partial T$$

$$\partial \ln P = \frac{\Delta H^\circ}{R} \partial \left(\frac{1}{T} \right)$$

$$\frac{\partial \ln P}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \quad (62)$$

A partir de l'expressió 62, si representem $\ln P$ en funció de $1/T$, el pendent de la recta resultant serà $\frac{\Delta H^\circ}{R}$.



El pendent de la recta és 1077.9 (en K). Així doncs:

$$\frac{\partial \ln P}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R} = -1077.9$$

$$\Delta H_{\text{ads}} = -1077.9 \text{ K} \times 8.31451 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} = -8962.2 \text{ J mol}^{-1} \equiv \boxed{-8.96 \text{ kJ mol}^{-1}}$$