

QUÍMICA FÍSICA AVANÇADA

Convocatòria Avançada

6-02-2008

COGNOMS.....NOM.....GRUP: C

No es permet l'ús de llibres, solucionari de problemes apunts, etc... excepció feta del catàleg d'integrals estàndards, elements de matemàtiques, constants fonamentals i formulari, entregat a l'inici del curs sempre que no continga informació addicional.

1.1 Calculeu el valor de la constant d'equilibri K_p de la reacció següent en fase gas suposant que l'energia de dissociació, la freqüència de vibració i el moment d'inèrcia és el mateix per a les tres molècules:



1.2 Calculeu l'entropia de reacció estàndard, pel darrer cas, sabent que l'energia de reacció és zero a qualsevol temperatura.

1.3 Indiqueu les unitats en el S.I. en les que s'expressen les següents magnituds:

- Funció de partició molecular molar.
- Funció de partició vibracional.
- Entropia.
- Constant d'equilibri K_p .
- Capacitat calorífica a volum constant.
- Degeneració del nivell electrònic fonamental.
- Massa atòmica.
- Temperatura característica de rotació.

1.4 Una molècula triatòmica angular ABC de massa molecular 200 g/mol se caracteritza per tres modes normals de vibració de freqüències ν_1, ν_2, ν_3 .

- Escriviu la funció de partició de vibració en el caso hipotètic que es tractara de 3 oscil·ladors independents que únicament disposen de dos nivells quàntics.
- Calculeu la funció de partició de translació a 298 K quan el sistema es troba tancat en una caixa de 1 cm^3 .

■ 1.1.- Càlcul de K_p per a la reacció.

Del formulari podem veure que l'expressió corresponent a la constant d'equilibri per a una reacció química en fase gas, ve donada per:

$$K_p = \text{Exp}\left[-\frac{\Delta U_m(0)}{RT}\right] \prod_i \left(\frac{q_{m,i}^\circ}{N_A}\right)^{\nu_i}$$

On $\Delta U_m(0) = -N_A \sum_i \nu_i D_{0,i}$; essent N_A el número d'Avogadre, ν_i el coeficient estequiomètric de l'espècie i en la reacció (reactiu o producte), i $D_{0,i}$, l'energia de dissociació de punt zero de cadascuna de les i espècies.

R és la constant dels gasos, i T , la temperatura absoluta a que es porta a cap la reacció.

$q_{m,i}^\circ$ és la funció de partició molar estàndard de cadascuna de les i espècies.

Recordant que $q_m^\circ = \frac{q^\circ}{n}$, i que $N = n N_A$, observem que: $\frac{q^\circ}{N} = \frac{q_m^\circ}{N_A}$

a) Respecte de $\Delta U_m(0)$ cal aclarir que segons l'enunciat: $D_0(\text{Br}^{81} \text{Br}^{81}) = D_0(\text{Br}^{79} \text{Br}^{79}) = D_0(\text{Br}^{81} \text{Br}^{79}) = D_0$ per tant:

$$\Delta U_m(0) = -N_A (1 D_0 + 1 D_0 - 2 D_0) = 0; \implies \text{Exp}\left[-\frac{0}{RT}\right] = \text{Exp}[0] = 1$$

b) Respecte de les funcions de partició:

Per a cad molècula hauríem de calcular la seua funció de partició molar estàndard, $q_{m,i}^\circ$, o siga:

$$q_{\text{molècula},i}^\circ = (q_i^T q_i^R q_i^V q_i^E)^\circ = (q_i^T)^\circ q_i^R q_i^V q_i^E = \left(\frac{RT}{\Lambda_i^3 P^\circ}\right) \left(\frac{1}{\sigma \beta h c \tilde{B}}\right) \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta h c \tilde{\nu}}}\right) g_{0,i}$$

Traslació: La diferenciació estarà en la massa de cada molècula (doncs s'implica en el paràmetre $\Lambda = h \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{1/2}$)

Alhora de computar el terme $\left(\frac{RT}{\Lambda_i^3 P^\circ}\right)$ corresponent a la K_p observem que:

$$\text{Terme de translació} = \frac{\left(\frac{RT}{\Lambda_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{81}}^3} \right) \left(\frac{RT}{\Lambda_{\text{Br}^{79}\text{Br}^{79}}^3} \right)}{\left(\frac{RT}{\Lambda_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{79}}^3} \right)^2} = \frac{(\Lambda_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{81}}^3)^2}{(\Lambda_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{81}}^3)(\Lambda_{\text{Br}^{79}\text{Br}^{79}}^3)} = \frac{\left(\left(\sqrt{\frac{h^2 \beta}{2\pi m_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{81}}}} \right)^3 \right)^2}{\left(\sqrt{\frac{h^2 \beta}{2\pi m_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{81}}}} \right)^3 \left(\sqrt{\frac{h^2 \beta}{2\pi m_{\text{Br}^{79}\text{Br}^{79}}}} \right)^3}$$

que és equivalent després d'algunes simplificacions algebraiques a la següent relació:

$$\text{Terme de translació} = \frac{(m_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{81}})^{3/2} (m_{\text{Br}^{79}\text{Br}^{79}})^{3/2}}{(m_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{79}})^3} = \sqrt{\frac{(81+81)^3 (79+79)^3}{(81+79)^6}} = \sqrt{\left(\frac{162 \cdot 158}{160^2} \right)^3} = 0.99977 \approx 1$$

Rotació: La diferenciació estarà sols en la constant de simetria σ , doncs la constant rotacional \tilde{B}_i serà la mateixa per a totes a causa que els moments d'inèrcia: $I_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{81}} = I_{\text{Br}^{79}\text{Br}^{79}} = I_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{79}}$ són iguals. $\sigma_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{81}} = \sigma_{\text{Br}^{79}\text{Br}^{79}} = 2$; $\sigma_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{79}} = 1$

Vibració: Si les freqüències de vibració són les mateixes també ho seràn les funcions de partició de les mateixes, o siga: Si $\bar{\nu}_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{81}} = \bar{\nu}_{\text{Br}^{79}\text{Br}^{79}} = \bar{\nu}_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{79}} = \bar{\nu} \implies q_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{81}}^V = q_{\text{Br}^{79}\text{Br}^{79}}^V = q_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{79}}^V = q_V$

Electrònica: Es tracta de molècules diatòmiques on els electrons de l'enllaç estan aparellats i $g_0 = 2S + 1 = 1$ doncs $S = 0$

Finalment l'expressió serà

$$K_p = \text{Exp}\left[-\frac{0}{RT}\right] \frac{(\Lambda_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{79}}^3)^2}{(\Lambda_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{81}}^3)(\Lambda_{\text{Br}^{79}\text{Br}^{79}}^3)} \frac{\left(\frac{1}{\sigma_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{81}}}\right)\left(\frac{1}{\sigma_{\text{Br}^{79}\text{Br}^{79}}}\right)}{\left(\frac{1}{\sigma_{\text{Br}^{81}\text{Br}^{79}}}\right)^2} \left(\frac{q_V q_V}{q_V^2}\right) \left(\frac{g_0 g_0}{g_0^2}\right)$$

que corresponen a termes de: Exponencial de Energia punt zero, funcions de partició molars estàndard de T,R,V i E

$$K_p = (1)(0.99977) \frac{\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right)}{\left(\frac{1}{1}\right)^2} (1)(1) = 0.99977 \cdot 0.25 = 0.2499 \approx \frac{1}{4} = 0.25$$

■ 1.2.- Càlcul de l'entropia de reacció estàndard.

Si $\Delta U = 0$ per a tota temperatura, tindrem que $\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta nRT = 0 + 0 = 0$ doncs $\Delta n = 1+1-2 = 0$, aleshores $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 0 - T \Delta S^\circ = -R T \text{Ln } K_p$ obtenim la relació entre l'entropia i la K_p

$$\Delta S^\circ = R \text{Ln } K_p = 8.31451 \text{Ln } 0.25$$

$$8.31451 \text{Log } [0.25] \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

$$- \frac{11.5264 \text{ J}}{\text{K mol}}$$

■ 1.3.- Unitats en el S.I. d'algunes magnituds:

(a) $q_m = \frac{q}{n} = \frac{\text{adimensional}}{\text{mol}} = \text{mol}^{-1}$

(b) $q_{\text{vibracional}}$ és **adimensional**.

(c) Entropia en **J K⁻¹**

(d) K_p és **adimensional**

(e) $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\text{energia}}{\text{temperatura absoluta}} = \text{J K}^{-1}$

(f) g_0 és **adimensional**

(g) Massa atòmica en **kg mol⁻¹**

(h) $\theta_{\text{Rotació}} = \frac{hc}{k_B} \bar{\nu}$ (la combinació té unitats de temperatura absoluta) **per tant K**

■ 1.4.- (i) Funció de partició vibracional

Si cada mode normal de vibració sols pot tenir 2 estats la funció de partició total és el producte:

$$q_{\text{Total}}^V = \prod_{i=1}^3 q_i = q_{\text{mode}_1} q_{\text{mode}_2} q_{\text{mode}_3}$$

Cada mode disposa sols de 2 estats (el fonamental i l'altre que serà l'excitat, el qual distarà energèticament d'aquell la freqüència que ens donen ν_i , aleshores:

$$q_{\text{mode}_i} = \sum_{j=1}^{2 \text{ estats}} g_j e^{-\beta \varepsilon_j} = 1 + e^{-\frac{h \nu_i}{k_B T}} \text{ sempre que les degeneracions valguen } g_i = 1 \text{ i que el fonamental siga el referent } \varepsilon_0 = 0$$

$$q_{\text{Total}}^V = \prod_{i=1}^3 q_i = q_{\text{mode}_1} q_{\text{mode}_2} q_{\text{mode}_3} = \left(1 + e^{-\frac{h \nu_1}{k_B T}}\right) \left(1 + e^{-\frac{h \nu_2}{k_B T}}\right) \left(1 + e^{-\frac{h \nu_3}{k_B T}}\right)$$

Contadors ij : El contador i corre sobre cada **f mode** i el contador j corre sobre cada **estat**.

■ (ii) Càlcul de la funció de partició de Traslació a 298K.

La funció de partició de translació a aquesta temperatura (aproximació de temperatura alta), és segons el catàleg de formulari:

$$q^T = \frac{V}{\Lambda^3}; \text{ amb } \Lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \pi m k_B T}}; \text{ totes les magnituds conegudes:}$$

qTraslacio =

$$\frac{V}{\left(\frac{h}{\sqrt{2 \pi \text{massa } k_B T}}\right)^3} / . \{V \rightarrow 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3, h \rightarrow 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 298. \text{ K},$$

$$\text{massa} \rightarrow \frac{200 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{N_A}\} / . N_A \rightarrow 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} / . \frac{(\text{J kg})^{3/2} \text{ m}^3}{\text{J}^3 \text{ s}^3} \rightarrow 1$$

$$2.73447 \times 10^{27}$$

StyleForm["qTraslació = " PrecedenceForm[2.73447 10²⁷],
Subsubsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]

$$\mathbf{qTraslació = 2.73447 \times 10^{27}}$$

Un pas intermig és el càlcul de la longitud característica de la Traslació:

$$\frac{h}{\sqrt{2 \pi \text{massa } k_B T}} / . \{V \rightarrow 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3, h \rightarrow 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1},$$

$$T \rightarrow 298. \text{ K}, \text{ massa} \rightarrow \frac{200 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{N_A}\} / . N_A \rightarrow 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} / . \frac{\text{J s}}{\sqrt{\text{J kg}}} \rightarrow \text{m}$$

$$7.15115 \times 10^{-12} \text{ m}$$

2.- Marqueu sense ambigüitat sobre el mateix full de l'enunciat d'aquesta qüestió la única resposta correcta per a cadascun dels següents apartats, tot i tenint en compte que cada resposta correcta val 2 punts i si és incorrecta descomptarà 0.5 punts.

2.1.- A l'augmentar la temperatura, el valor de la mitjana de la component x de la velocitat de les molècules d'un gas:

- a) augmenta.
- b) minva.
- c) no varia.
- d) depèn si és a V o a P constant.

2.2.- Si ε és l'energia mitjana translacional d'una molècula a una temperatura T, llavors:

- a) $\varepsilon(N_2) > \varepsilon(O_2) > \varepsilon(CO_2)$
- b) $\varepsilon(CO_2) > \varepsilon(O_2) > \varepsilon(N_2)$
- c) $\varepsilon(N_2) = \varepsilon(O_2) < \varepsilon(CO_2)$

$$d) \varepsilon(N_2) = \varepsilon(O_2) = \varepsilon(CO_2)$$

2.3.- En un dipòsit situat en una cambra de buit hi ha una mescla equimolecular de N_2 i O_2 a una pressió total igual a 1 atm. S'obri un orifici molt xicotet de tal forma que el gas comence a fugir. Al cap d'un temps:

- la fracció molar del N_2 haurà minvat i la de l' O_2 augmentat.
- la fracció molar de l' O_2 haurà minvat i la del N_2 augmentat.
- la fracció molar de l' O_2 haurà minvat i la del N_2 minvat.
- les fraccions molars de l' O_2 i del N_2 no hauran variat.

2.4.- Se sap que en l'atmosfera marciana:

- la freqüència de col·lisió d'una determinada molècula de N_2 amb altres molècules de N_2 és $1.54 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$;
- la freqüència de col·lisió d'una determinada molècula de N_2 amb molècules de CO_2 és $5.65 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$;
- el número de col·lisions per segon i cm^3 entre molècules de N_2 és $4.78 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$;
- el número de col·lisions per segon i cm^3 entre molècules de N_2 i de CO_2 és $3.51 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$;

Quan val el temps mitjà entre col·lisions per a les molècules de N_2 ?

- $2.81 \cdot 10^{-24} \text{ s}$
- 17.2 ns
- $1.77 \cdot 10^{-8} \text{ s}$
- 649 ns

2.5.- Se té un dipòsit de N_2 ($M = 28 \text{ g/mol}$) a 220 K i se sap que la freqüència de col·lisió d'una determinada molècula de N_2 amb altres molècules de N_2 és $1.54 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ i que el número de col·lisions per segon i cm^3 entre molècules de N_2 és $4.78 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. El recorregut lliure mitjà per a una molècula de N_2 és:

- $8.53 \cdot 10^{-23} \text{ m}$
- $1.32 \cdot 10^{-4} \text{ m}$
- $8.53 \cdot 10^{-20} \text{ m}$
- $2.65 \cdot 10^{-4} \text{ m}$

3.1.- La viscositat del N_2 gas se determina comparant la velocitat amb que fluxa a través d'un tub llarg i estret amb la de l'argon. Per a la mateixa diferència de pressió va passar a través del tub en 66 s el mateix volum de N_2 que d'argon en 82 s. La viscositat de l'argon a 25°C és 225 μP . Calculeu:

- La viscositat del N_2 a 25°C en unitats del S. I.
- El diàmetre molecular del N_2 ($M = 28 \text{ g/mol}$) en metres

3.2.- a) Calculeu la conductivitat tèrmica del N_2 a 298.15 K i 15 mbar de pressió.

b) Si el N_2 està confinat en un cub de 10 cm de costat, trobant-se una de les cares a 305 K i la cara oposada a 295 K, quina serà el flux d'energia en forma de calor entre les dues cares a l'arribar a l'estat estacionari.

■ 4.1.-a) Viscositat del N_2 a 25°C

$$\text{caudal}[\eta_{-}] := \frac{\pi r^4}{8 \eta} \left(- \frac{dP}{dz} \right);$$

$$\text{caudal}[t_{-}] := \frac{v}{t};$$

$$\frac{\text{caudal}[t_{N_2}]}{\text{caudal}[t_{Ar}]}$$

$$\frac{t_{Ar}}{t_{N_2}}$$

$$\frac{\text{caudal}[\eta_{N_2}]}{\text{caudal}[\eta_{Ar}]}$$

$$\frac{\eta_{Ar}}{\eta_{N_2}}$$

Flatten[Solve[$\frac{\eta_{Ar}}{\eta_{N_2}} == \frac{t_{Ar}}{t_{N_2}}$, η_{N_2}]] /. { $\eta_{Ar} \rightarrow 225 \cdot 10^{-7} \text{ N s m}^{-2}$, $t_{Ar} \rightarrow 82. \text{ s}$, $t_{N_2} \rightarrow 66. \text{ s}$ }

{ $\eta_{N_2} \rightarrow \frac{0.0000181098 \text{ N s}}{\text{m}^2}$ }

solucio = η_{N_2} /. %;

StyleForm[" $\eta_{N_2} =$ " PrecedenceForm[solucio], Subsubsection, FontColor \rightarrow RGBColor[0, 0, 1]]

$$\eta_{N_2} = \frac{0.0000181098 \text{ N s}}{\text{m}^2}$$

■ 4.1.-b) Càlcul del diàmetre molecular.

Del catàleg de fórmules tenim per a la viscositat en funció del diàmetre molecular (esferes rígides) la següent relació:

$$\eta = \frac{5\pi}{32} \langle v \rangle \lambda \rho \frac{M_r}{N_A}; \quad \text{amb } \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_r}}; \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{V}{\pi d^2 N}; \quad \rho = \frac{N}{V}$$

Substituint adientment podem obtenir el diàmetre:

dades :=

{ $\eta \rightarrow$ solucio, $R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $M_r \rightarrow 28 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$, $T \rightarrow 298.15 \text{ K}$, $N_A \rightarrow 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ };

Last[Flatten[Solve[Eliminate[{ $\eta == \frac{5\pi}{32} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_r}} \lambda \rho \frac{M_r}{N_A}$, $\rho == \frac{N}{V}$, $\lambda == \frac{V}{\sqrt{2} \pi d^2 N}$ }, { λ , ρ }], d]]] /.

$$\text{dades} /. \frac{\left(\frac{\text{J}}{\text{kg}}\right)^{1/4} \sqrt{\frac{\text{kg}}{\text{mol}}}}{\sqrt{\frac{1}{\text{mol}}} \sqrt{\frac{\text{N s}}{\text{m}^2}}} \rightarrow \text{m}$$

d $\rightarrow 3.66998 \times 10^{-10} \text{ m}$

diametre = d /. %;

StyleForm["d = " PrecedenceForm[diametre], Subsubsection, FontColor \rightarrow RGBColor[0, 0, 1]]

$$\mathbf{d = 3.66998 \times 10^{-10} \text{ m}}$$

■ 4.2.-a) Conductivitat tèrmica

La conductivitat tèrmica d'ungas ve donada per l'expressió:

$$\kappa = \frac{25\pi}{64} \langle v \rangle \lambda \rho \frac{C_{v,m}}{N_A}; \quad \text{amb } \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_r}}; \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{V}{\pi d^2 N}; \quad \rho = \frac{N}{V};$$

Substituint les dades adientment, tot i tenint en compte que el N_2 és una molècula diatòmica homonuclear,

$$C_{v,m} = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R = \frac{5}{2} \cdot 8.31451 \frac{\text{Joule}}{\text{Kelvin Mole}} = 20.7863 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

(Sols tenim presents les contribucions Translacional i Rotacional).

La contribució Vibracional no serà activa a eixa temperatura doncs la $\theta_v = \frac{hc}{k_B} \bar{\nu}_{\text{vib}}$ és molt alta.

Per a una $\bar{\nu}_{\text{vib}} = 2358.07 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \theta_v = \frac{6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1}}{1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}} \cdot 2358.07 \text{ cm}^{-1} = 3395.06 \text{ K} \gg T = 298.15 \text{ K}$

$$\kappa[\mathbf{T_}, \mathbf{Mr_}, \mathbf{d_}] := \frac{25\pi}{64} \sqrt{\frac{8RT}{\pi Mr}} \frac{V}{\sqrt{2} \pi d^2 N} \frac{N}{V} \frac{C_{vm}}{N_A};$$

$\kappa[298.15 \text{ K}, 28 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}, \text{diametre}] /.$

$$\{\mathbf{C_{vm} \rightarrow 20.7863 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}, \mathbf{N_A \rightarrow 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}, \mathbf{R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}\} /. \frac{\text{J} \sqrt{\frac{\text{J}}{\text{kg}}}}{\text{K m}^2} \rightarrow \text{J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{0.0336103 \text{ J}}{\text{K m s}}$$

`cappa = %;`

`StyleForm["κ = " PrecedenceForm[cappa], Subsubsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]`

$$\kappa = \frac{0.0336103 \text{ J}}{\text{K m s}}$$

■ 4.2.-b) el flux de calor.

El flux de calor és $\frac{dq}{dt}$ i sabem per la definició de densitat de flux d'energia que:

$J_z = -\kappa \frac{dT}{dz}$ que per definició és la transferència d'energia per unitat d'area i temps, o siga: $J_z = \frac{dq}{A dt}$ per tant me demanen:

$\frac{dq}{dt} = A J_z = -A \kappa \frac{dT}{dz}$ amb magnituds totes conegudes, aleshores:

`velocitatFluixdeCalor =`

`-A κ (T2 - T1) / longitud /. {A → (0.1 m)2, κ → 0.0333115 J K-1 m-1 s-1, T1 → 305 K, T2 → 295 K, longitud → 0.1 m}`

$$\frac{0.0333115 \text{ J}}{\text{s}}$$

`StyleForm[" $\frac{dq}{dt}$ = " PrecedenceForm[velocitatFluixdeCalor],`

`Subsubsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]`

$$\frac{dq}{dt} = \frac{0.0333115 \text{ J}}{\text{s}}$$

4.- (a) La tensió superficial d'una dissolució aquosa d'un determinat surfactant a 25°C depèn de la concentració d'ell mateix, C, d'acord amb l'expressió:

$$\gamma = \gamma_0 - a \cdot \ln(1 + b \cdot C^2)$$

On $\gamma_0 = 72 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. Calculeu el valor del paràmetre a sabent que quan la superfície se satura l'àrea ocupada per molècula de surfactant és 50 \AA^2 .

(b) Al preparar una dissolució 0.1M de $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ trobem, utilitzant un electròmetre capil·lar, que la densitat superficial de càrrega s'anul·la quan el potencial de càrrega zero és -0.15 V i la tensió superficial a eixe valor és $43 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. Utilitzant el model de doble capa difusa calculeu l'altura de la columna de mercuri de l'electròmetre quan s'aplica una diferència de potencial de 0.1 V , sabent que el radi de la mateixa és 0.1 mm .

$\epsilon(\text{Aigua}, 25^\circ\text{C}) = 78.5 \epsilon_0$; $\epsilon_0 = 8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$;

Densitat del mercuri a 25°C = $13.579 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $g = 9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$

(c) Expliqueu breument, pero raonadament, per què és possible mantenir l'aigua líquida fins a temperatures molt superiors a la d'ebullició.

■ 4.- a) Càlcul del paràmetre a

La isoterma de Gibbs ens dona la relació entre la concentració superficial d'un surfactant i la tensió superficial de la dissolució que el conté:

$$\Gamma[C] = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C} \right)_T$$

$$\gamma[C_] := \gamma_0 - a \text{ Log}[1 + b C^2];$$

`D[γ[C], C] (* Calculem una par de la isoterma de Gibbs, (∂γ/∂C) *)`

$$-\frac{2 a b C}{1 + b C^2}$$

Per a que la superfície se sature ha d'ocorrer que $b C^2 \gg 1 \implies \frac{\partial \gamma}{\partial C} \approx -\frac{2a}{C}$, aleshores en la isoterma de Gibbs es té:

$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C} \right)_T = -\frac{C}{RT} \left(-\frac{2a}{C} \right) = \frac{2a}{RT}$ i sabem que en el límit de $C \gg 1$ l'àrea ocupada per cada molècula és $A = 50 \text{ \AA}^2$

La definició de Γ és concentració superficial de surfactant o siga $\frac{\text{mols solut}}{\text{Superfície}}$ i la seua inversa, Γ^{-1} serà $\frac{\text{Superfície}}{\text{mol}}$, per tant per calcular l'àrea ocupada per una molècula el que fem és:

$$A = \frac{1}{\Gamma N_A} = \frac{RT}{2a} \frac{1}{N_A} = \frac{k_B T}{2a} \quad (\text{tot i que coneguem el valor de l'àrea a saturació podem obtenir el valor del paràmetre } a)$$

$$\text{parametrea} = \frac{k_B T}{2 A} / . \{k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 298. \text{ K}, A \rightarrow 50 (10^{-10} \text{ m})^2\} / . \frac{\text{J}}{\text{m}^2} \rightarrow \text{N m}^{-1}$$

$$\frac{0.00411437 \text{ N}}{\text{m}}$$

**StyleForm["a = " PrecedenceForm[parametrea 10³ mN m⁻¹ / (N m⁻¹)],
Subsubsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]**

$$a = \frac{4.11437 \text{ mN}}{\text{m}}$$

■ 4.- b) Càlcul de l'altura de la columna de l'electròmetre

L'altura d'ascens per un capil·lar de mercuri la podem calcular mitjançant l'equació del quadernet:

$$h = \frac{2\gamma \cos[\theta]}{(\rho^L - \rho^V)gR} \quad \text{tot i tenint en compte que } \rho^L \gg \rho^V \text{ (aquest serà menyspreable com summand) i } \cos[\theta] = 1; \text{ així}$$

$$h = \frac{2\gamma}{\rho g R}; \text{ la densitat } \rho \text{ és la del líquid mercuri en aquest cas, } g \text{ val } 9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \text{ i } R = 0.1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

Per calcular l'altura de la columna en les condicions del problema necessitem determinar el valor de γ .

En el catàleg de fórmules per a la doble capa difusa tenim la relació que lliga la tensió superficial i el potencial aplicat:

$$\gamma = \gamma^{\text{màxima}} - \frac{\epsilon}{2\chi_D} \phi_e^2$$

$$\phi_e = V - V^{\text{màxim}} = V - (-0.15 \text{ volts}) = V + 0.15$$

Càlcul del paràmetre χ_D (catàleg formulari)

$$\text{forçaIònica} = \frac{1}{2} (1^2 \cdot 0.2 + 2^2 \cdot 0.1) 10^3 \text{ mol m}^{-3}$$

$$\frac{300. \text{ mol}}{\text{m}^3}$$

$$\chi_D = \sqrt{\frac{\epsilon R T}{2 F^2 \text{forçaIònica}}} / . \{\epsilon \rightarrow 78.5 \epsilon_0, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K},$$

$$F \rightarrow 9.64853 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}, \text{forçaIònica} \rightarrow 300 \text{ mol m}^{-3}\} / . \epsilon_0 \rightarrow 8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2} / . \sqrt{\frac{\text{J m}}{\text{N}}} \rightarrow \text{m}$$

$$5.55264 \times 10^{-10} \text{ m}$$

Sabent el valor de χ_D podem calcular la tensió superficial en les condicions del problema:

$$\frac{\epsilon}{2\chi_D} / . \epsilon \rightarrow 78.5 \epsilon_0 / . \epsilon_0 \rightarrow 8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$$

$$\frac{0.625878 \text{ C}^2}{\text{m}^3 \text{ N}}$$

$$\text{gamma} = \text{gamma}_{\text{màx}} - \frac{\epsilon}{2\chi_D} (V + 0.15)^2 \text{ volts}^2 / . \{\text{gamma}_{\text{màx}} \rightarrow 0.43 \text{ N m}^{-1}, V \rightarrow 0.1, \epsilon \rightarrow 78.5 \epsilon_0\} / .$$

$$\epsilon_0 \rightarrow 8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2} / . \frac{\text{C}^2 \text{ volts}^2}{\text{m}^3 \text{ N}} \rightarrow \text{N m}^{-1}$$

$$\frac{0.390883 \text{ N}}{\text{m}}$$

$$h = \frac{2\gamma}{\rho g r} / . \{ \gamma \rightarrow 0.390883 \text{ N m}^{-1}, \rho \rightarrow 13.579 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}, g \rightarrow 9.80665 \text{ m s}^{-2}, r \rightarrow 10^{-4} \text{ m} \} / . \frac{\text{N s}^2}{\text{kg}} \rightarrow \text{m}$$

0.0587068 m

`StyleForm["h = " PrecedenceForm[h], Subsubsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]`

h = 0.0587068 m

■ 4.-c) Aigua líquida a $T \gg T_{eb}$

Les primeres bombolles tenen un radi $r \ll i$ la sobre pressió que experimenten segons l'equació de Young-Laplace provoca que el gas siga més inestable que el líquid i en compte de créixer la bombolla se condensa (passa a fase líquida).

5. Marcar sobre el full de l'enunciat la única resposta correcta per a cadascun de les següents apartats. Cada resposta correcta val 2.50 punts i cada resposta incorrecta descompta 0.60 punts.

5.1.- El pes molecular terme mitjà en pes, M_w , d'un polímer polidispers és 108500 i l'índex de polidispersitat $I=1.75$:

- a) $M_n=57000$; $M_v=955000$
- b) $M_n= 189875$; $M_z= 1400000$
- c) $M_n= 62000$; $M_v = 78000$
- d) $M_n= 62000$; $M_v= 189875$

5.2.- Els polímers termoplàstics:

- a) Sempre cristalitzen al refredar
- b) Són amorfos.
- c) Sempre presenten una temperatura de transició vítre.
- d) Tots presenten una temperatura de transició vítre i altra de fusió.

5.3.- En la teoria de Flory-Huggins:

- a) podem definir un paràmetre d'interacció polímer-dissolvent que està associat a la part configuracional.
- b) La interacció polímer-dissolvent ve donada pel paràmetre χ_1 que té dimensions d'energia i vé expressat en "Joules"
- c) La interacció polímer-dissolvente vé determinada pel paràmetre χ_1 relacionat a la seua vegada amb l'energia de Gibbs associada al procés energètic.
- d) Es possible calcular a priori el paràmetre de interacció polímer-disolvent.

5.4.- Se tenen dues mostres d'un polímer amb les següents característiques:

Mostra 1 : $M = 8000000$ i $T_c = 85 \text{ }^\circ\text{C}$; Mostra 2: $M = 43000$ i $T_c = 18 \text{ }^\circ\text{C}$.

Senyaleu l'afirmació correcta per a la composició del punt crític:

- a) A $T < 85 \text{ }^\circ\text{C}$ ambdues mostres estaran en dissolució.
- b) A $T > 18 \text{ }^\circ\text{C}$ ambdues mostres estaran precipitades.
- c) A $T < 85 \text{ }^\circ\text{C}$ començarà a precipitar la mostra 2, mentre que la mostra 1 romandrà en dissolució.
- d) A $T < 18 \text{ }^\circ\text{C}$ ambdues mostres estaran precipitades.

6.1.-Suposeu que l'ozó s'adsorbeix sobre una determinada superfície d'acord amb el model de la isoterma de Langmuir. Com utilitzaria les dades p , θ , que relacionen la pressió amb la fracció de recobriment per poder distingir entre adsorció: (a) sense dissociació, (b) amb dissociació en $O + O_2$, (c) amb dissociació en $O + O + O$.

6.2.- En la següent figura es representa l'evolució de l'entalpia d'adsorció amb la fracció de centres ocupats per a diverses superfícies. Expliqueu per qué la tendència de les corbes d'entalpia és a minvar a l'augmentar la variable θ .

6.3.- Deducir el mecanisme o mecanismes de la catàlisi heterogènia adients per a la reacció entre el NO i O_2 (aquest s'adsorbeix amb dissociació), per a donar NO_2 . Discutiú quin dels dos gasos s'adsorbeix més fortament, o no, fent ús de la següent informació:

- (i) A temperatures baixes la velocitat de reacció és proporcional a la relació $p_{NO} / \sqrt{p_{O_2}}$.
- (ii) A temperatura alta la velocitat de reacció és proporcional a $p_{NO} \sqrt{p_{O_2}}$

6.4.- Una certa substància A se descompon sobre un catalitzador sòlid en els productes B i C. A i B s'adsorbeixen competitivament mentre que el producte C s'adsorbeix encara que no sobre les mateixes posicions que les altres substàncies.

(i) Indiqueu quina seria l'equació de velocitat a altes i a baixes temperatures.

(ii) Treballant a baixa temperatura i a pressió del gas A molt més alta que la del gas B, quin seria l'ordre de la reacció?

■ **6.1.- Utilització de les corbes θ , p .**

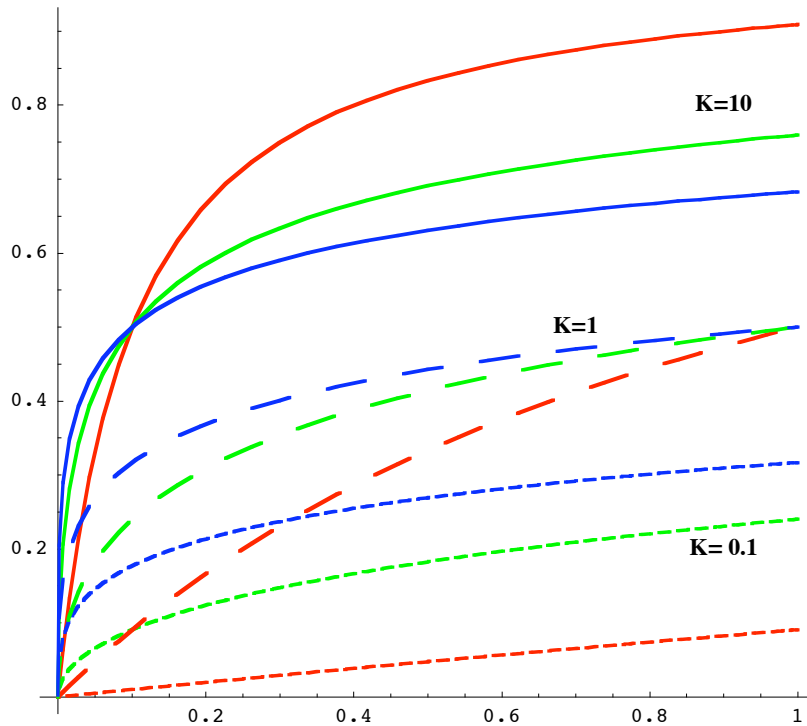
La isoterma de Langmuir seria en cada caso:

(a) $\theta = \frac{Kp}{1+Kp};$

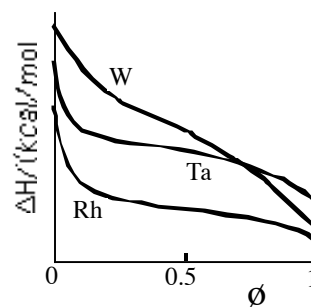
(b) $\theta = \frac{\sqrt{Kp}}{1+\sqrt{Kp}};$

(c) $\theta = \frac{\sqrt[3]{Kp}}{1+\sqrt[3]{Kp}};$

Si representem θ front a p , s'observa que la fracció de superfície coberta depèn cada vegada més feblament de p a mesura que la dissociació és en més fragments (veure línies contínues roja més que verda més que blava. θ augmenta amb p però sols s'aproxima a la unitat quan la pressió es fa altíssima.



■ **6.2.- Variació de l'entalpia amb la θ .**



Primer es cobreixen els centres específics que alliberen més energia. A mesura que la fracció de centres ocupats tendeix a 1, les repulsions entre l'adsorbat augmenta i per tant cada vegada és més difícil l'adsorció i aleshores l'alliberament d'entalpia d'adsorció és molt menor i com a conseqüència ΔH minva.

■ 6.3.- Mecanisme i quin s'adsorbeix més fortament.

Reacció: $\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Productes}$

$$\theta_{\text{NO}} = \frac{K_{\text{NO}} P_{\text{NO}}}{1 + K_{\text{NO}} P_{\text{NO}} + \sqrt{K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}}};$$

$$\theta_{\text{O}_2} = \frac{\sqrt{K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}}}{1 + K_{\text{NO}} P_{\text{NO}} + \sqrt{K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}}};$$

■ Mecanisme de Langmuir-Hishenwood.

Velocitat de reacció:

$$v := k \theta_{\text{NO}} \theta_{\text{O}_2}$$

$$v := \frac{k K_{\text{NO}} P_{\text{NO}} \sqrt{K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}}}{(1 + K_{\text{NO}} P_{\text{NO}} + \sqrt{K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}})^2}$$

Si $T \downarrow \Rightarrow K_i \uparrow \uparrow$ aleshores:

$$\text{a) El NO s'adsorbeix fortament} \Rightarrow K_{\text{NO}} P_{\text{NO}} \gg 1 + \sqrt{K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}} \Rightarrow v \approx \frac{k K_{\text{NO}} P_{\text{NO}} \sqrt{K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}}}{(K_{\text{NO}} P_{\text{NO}})^2} \approx k_{\text{ap}} \frac{\sqrt{P_{\text{O}_2}}}{P_{\text{NO}}}$$

$$\text{b) El O}_2 \text{ s'adsorbeix fortament} \Rightarrow \sqrt{K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}} \gg 1 + K_{\text{NO}} P_{\text{NO}} \Rightarrow v \approx \frac{k K_{\text{NO}} P_{\text{NO}} \sqrt{K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}}}{(\sqrt{K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}})^2} \approx k_{\text{ap}} \frac{P_{\text{NO}}}{\sqrt{P_{\text{O}_2}}}$$

A temperatures baixes s'adsorbeix l' O_2 fortament.

Si $T \uparrow \Rightarrow K_i \downarrow \downarrow$ aleshores: com ningú pot adsorbir-se fortament puix $K_i \ll \ll$ sols se té

$$v \approx k K_{\text{NO}} P_{\text{NO}} \sqrt{K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}} \approx k_{\text{ap}} P_{\text{NO}} \sqrt{P_{\text{O}_2}}$$

A temperatures altes no s'adsorbeix fortament ningun.

El mecanisme bimolecular de Langmuir-Hishenwood s'ajusta a la informació que ens donen.

■ 6.4.- i) Equació de velocitat a altes i baixes temperatures:

Si T és alta \rightarrow les K_i seran baixes. Per tant $1 \gg K_A P_A + K_B P_B$ i la velocitat $\rightarrow v = k K_A P_A = k_{\text{aparent}} P_A$

Si T és baixa \rightarrow les K_i seran altes. Per tant no simplifiquem el denominador $\rightarrow v = \frac{k K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$

■ 6.4.- ii) ordre a T baixa i $P_A \gg P_B$

Si T és baixa \rightarrow les K_i seran altes. Si a més a més treballem a $P_A \gg P_B \rightarrow K_A P_A \gg 1 + K_B P_B$ aleshores el denominador = $K_A P_A$

$$v = \frac{k K_A P_A}{K_A P_A} \approx k \text{ per tant l'ordre de la reacció seà : zero}$$