

QUÍMICA FÍSICA AVANÇADA

1er Parcial

10-2-2006

Cognoms.....Nom.....GRUP: C

NOTA : No es permet l'ús de llibres, formularis, solucionaris o qualsevol altra documentació.**1. Contesteu breument però raonadament les següents qüestions:****1.1.- Indiqueu què s'obté amb cadascuna de les següents expressions:**

$$a) \sum_j e^{-\frac{E_j}{kT}} \quad b) \frac{3}{2}R \quad c) kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \quad d) \frac{T}{\sigma \Theta}$$

(a) L'expressió corresponent a $\sum_j e^{-\frac{E_j}{k_B T}}$ ens dona la funció de **partició**, q (*molecular*), o Q (*canònica*) segons es referisca el terme d'energia a l'estat j de la partícula o del sistema.

(b) L'expressió: $\frac{3}{2}R$, on R és la constant dels gasos, pot significar qualsevol dels següents conceptes:

i) **Capacitat calorífica molar a volum constant**, $C_{V,m}^T$ tipus **translacional** per a un gas

ii) **Capacitat calorífica molar a volum constant**, $C_{V,m}^R$, tipus **rotacional** per a un gas format per molècules poli-atòmiques no linials.

(c) L'expressió: $kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T}$, correspon a l'expressió de la **pressió** en Termodinàmica Estadística. És una funció d'estat on s'impliquen les variables: T , V i N que defineixen el Col·lectiu Canònic.

(d) L'expressió: $\frac{T}{\sigma \Theta}$, correspon a la funció de **partició rotacional** de molècules linials, on σ juga el paper de factor que corregeix la simetria de les molècules si la hi ha, i Θ és la **temperatura característica** de rotació.

1.2 Calcular la funció de partició molecular, a $T = 0\text{K}$ i $T = \infty$, per a una molècula diatòmica, suposant:

Tipus	Número de Nivells	Degeneració de Nivell 1	Degeneració de Nivell 2	Degeneració de Nivell 3	Degeneració de Nivell 4
Translació	4	1	2	3	4
Rotació	3	1	2	3	<input type="checkbox"/>
Vibració	3	1	1	1	<input type="checkbox"/>
Electrònica	2	2	2	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Nuclear	1	1	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

L'expressió corresponent a la funció de partició molecular, q , d'una molècula diatòmica és:

$$q = \prod_i q_i = q^T q^R q^V q^E q^N$$

on T, R, V, E, i, N , representen com sempre: Translació, Rotació, Vibració, Electrònica i Nuclear.

(1) **Si $T = 0\text{K}$** les molècules es trobaran ocupant el nivell més baix d'energia que tinguen, i la funció de partició del cada mode coincidirà amb la degeneració, $g_{0,i}$, de dit mode, aleshores se tindrà que:

$$q = 1 \times 1 \times 1 \times 2 \times 1 = 2$$

(2) **Si $T = \infty\text{K}$** les molècules tendiran a ocupar tots els nivells d'energia dels quals puguen disposar i aleshores tindrem:

$$\text{Per a la Translació: } q^T = 1 + 2 + 3 + 4 = 10$$

$$\text{Per a la Rotació: } q^R = 1 + 2 + 3 = 6$$

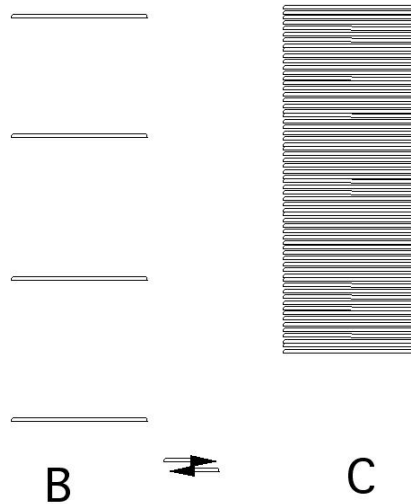
$$\begin{array}{ll} \text{Per a la Vibració:} & q^V = 1 + 1 + 1 = 3 \\ \text{Per a l'Electrònic:} & q^E = 2 + 2 = 4 \\ \text{Per al Nuclear:} & q^N = 1 \end{array}$$

quedant definitivament la funció de partició molecular a $T = \infty$ K com:

$$q = 10 \times 6 \times 3 \times 4 \times 1 = 720$$

1.3 Indiqueu cap a on estarà desplaçat l'equilibri existent entre dos isòmers B i C tant a temperatures molt baixes com a temperatures molt altes. En la figura es mostra una representació dels nivells d'energia per a B i C. Considereu que la degeneració dels nivells és sempre igual a 1. Justifiqueu la resposta.

```
dibuix = Import["/Users/boro/Desktop/Examen_Febrero/dibuix.JPG", "JPG"];
Show[dibuix];
```



L'equilibri es desplaça sempre cap a la direcció on hi haja més població. Així doncs:

- (1) Si $T \ll$ significa que a T baixes l'equilibri tendirà cap a **B** per que a baixa T es poblen més els nivells més baixos.
- (2) Si $T \gg$ significa que a T altes l'equilibri es desplaçarà cap als estats més alts i és **C** qui disposa de més estats ocupables (major població)

1.4 Justificant la resposta, indiqueu si la següent frase és vertadera o falsa. L'expressió per calcular la funció de partició translacional és vàlida a calsevol temperatura.

$$q = \left(\frac{2m\pi kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V$$

FALSA. Per obtenir aquesta fórmula a partir de la estrictament correcta que és:

$$q = \sum_{i=1}^{\infty} g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$$

es fa l'aproximació del pas d'un sumatori a una integral (que s'ols seria vàlida si la separació dels nivells fora tal que $\Delta\epsilon \ll kT$). A més a més com haurien d'haver molts nivells el resultat no canvia molt si substituïm el subíndex de $i = 1$ per $i = 0$ fent la integral estàndard.

Podem observar que en l'expressió que es proposa, quan $T = 0K$ el resultat de $q \neq 1$ o en tot cas la degeneració del més baix, per contra dona $q = 0$. Conclusió final: resposta **FALSA**.

1.5 Justificant la resposta, indiqueu si la següent frase és vertadera o falsa: "Un valor normal de la funció de partició vibracional per a molècules diatòmiques a 300 K és, 10."

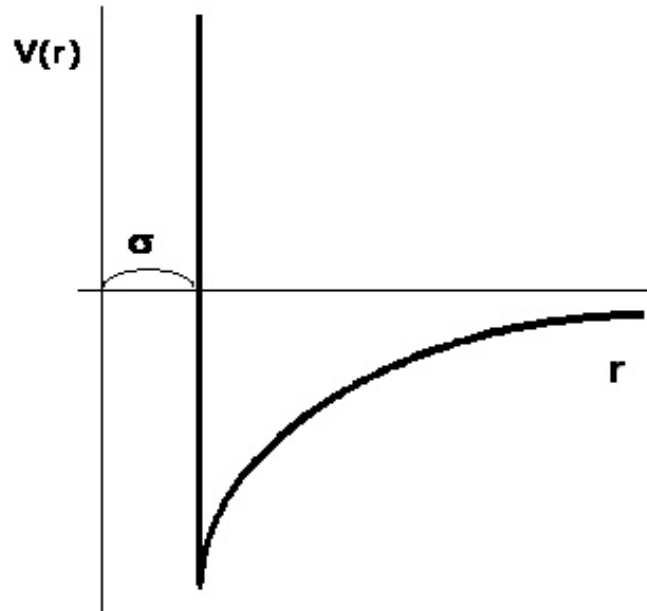
FALSA. La funció de partició vibracional, q^V , ens informa del nombre d'estats accessibles que en vibració solen uns pocs, de l'ordre de: 1, 2, 3, o fins a molt 4, i no may 10^{23} .

La frase "a temperatura ambient (uns 300K) la majoria de les molècules solen estar en el nivell vibracional més baix (el fonamental)" es molt certa. Una molècula diatòmica disposa de pocs estats vibracionals.

2.- Per estudiar el comportament d'una determinada substància a $T = 65 \text{ K}$ es necessita descriure les interaccions que apareixen entre les molècules que la formen. A tal efecte s'elegeix un potencial de la forma

$$V(r) = \begin{cases} = \infty & r < \sigma \\ = -\frac{C}{r^6} & r \geq \sigma \end{cases}$$

```
dibuix2 = Import["/Users/monzo/Desktop/Examen_Febrero/dibuix_2.1.jpg", "JPG"];
Show[dibuix2];
```



a) Determineu el valor de C de la darrera expressió tenint en compte les següents propietats de les molècules:

μ (D)	α' (cm^3)	I (kcal)
0.4	$1.5 \cdot 10^{-24}$	50

Com la molècula és polar i es tracta de la interacció entre elles, aleshores haurem de calcular C tenint en compte les següents interaccions:

- (1) Dipol permanent \iff Dipol permanent $-\frac{2}{3 k_B T} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(4 \pi \epsilon_0)^2}$;
 (2) Dipol permanent \iff Dipol induït: $-\frac{\mu_1^2 \alpha_2}{4 \pi \epsilon_0} - \frac{\mu_2^2 \alpha_1}{4 \pi \epsilon_0}$;
 (3) Dipol Induït \iff Dipol Induït: $-\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \alpha_1' \alpha_2'$ que també es coneix com de Dispersió.

Com es tracta de la interacció entre molècules del mateix tipus, es prendrà:

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu; \quad \alpha_1' = \alpha_2' = \alpha'; \quad I_1 = I_2 = I; \quad \text{aleshores:}$$

En cas que ens donen el valor del Potencial de Ionització, I_i , per mol, caldrà passar-lo a Potencial Ionització per molècula que s'obté dividint I_i pel número d'Avogadre, (dividir per N_A)

$$\text{parametreC} := \frac{2}{3 k_B T} \frac{\mu^4}{(4 \pi \epsilon_0)^2} + 2 \frac{\mu^2 \alpha_{\text{prima}}}{4 \pi \epsilon_0} + \frac{3}{4} \frac{\text{Ionitzacio}}{N_A} (\alpha_{\text{prima}})^2;$$

```
informacio := {k_B -> 1.38066 10^-23 Joule Kelvin^-1,
  T -> 65 Kelvin, epsilon_0 -> 8.8541878 10^-12 Coulomb^2 Joule^-1 Metre^-1, mu -> 0.4 Debye,
  alpha_prima -> 1.5 10^-24 cm^3, Ionitzacio -> 50 kcal mol^-1, N_A -> 6.02214 10^23 mol^-1} /.
{1 cm^3 -> 10^-6 Metre^3, 1 kcal -> 4.184 10^3 Joule, 1 Debye -> 3.33564 10^-30 Coulomb Metre};
```

paramC = parametreC /. informacio

8.24385 × 10⁻⁷⁹ Joule Metre⁶

Presentació dels Càlculs i valors numèrics de cada terme:

```
StyleForm[
  FrameBox[TableForm[{
     $\frac{2}{3 k_B T}$ ,  $\mu^2$ ,  $4 \pi \epsilon_0$ ,  $\frac{\mu^4}{(4 \pi \epsilon_0)^2}$ ,  $(\alpha_{prima})^2$ , Ionitzacio  $(\alpha_{prima})^2$ ,
     $\frac{2}{3 k_B T} \frac{\mu^4}{(4 \pi \epsilon_0)^2}$ ,  $2 \frac{\mu^2 \alpha_{prima}}{4 \pi \epsilon_0}$ ,  $\frac{3}{4} \frac{\text{Ionitzacio}}{N_A} (\alpha_{prima})^2$ , parametreC} /. informacio,
    TableHeadings → {{" $\frac{2}{3 k_B T}$ ", " $\mu^2$ ", " $4\pi\epsilon_0$ ", " $\frac{\mu^4}{(4 \pi \epsilon_0)^2}$ ", " $(\alpha_{prima})^2$ ",
      "Ionitzacio  $(\alpha_{prima})^2$ ", " $\frac{2}{3 k_B T} \frac{\mu^4}{(4 \pi \epsilon_0)^2}$ ", " $2 \frac{\mu^2 \alpha_{prima}}{4 \pi \epsilon_0}$ ",
      " $\frac{3}{4} \frac{\text{Ionitzacio}}{N_A} (\alpha_{prima})^2$ ", "C"}, None}, TableAlignments → Center}],
  Subsubsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1] // DisplayForm
```

$\frac{2}{3 k_B T}$	$\frac{7.42863 \times 10^{20}}{\text{Joule}}$
μ^2	$1.78024 \times 10^{-60} \text{ Coulomb}^2 \text{ Metre}^2$
$4\pi\epsilon_0$	$\frac{1.11265 \times 10^{-10} \text{ Coulomb}^2}{\text{Joule Metre}}$
$\frac{\mu^4}{(4 \pi \epsilon_0)^2}$	$2.56 \times 10^{-100} \text{ Joule}^2 \text{ Metre}^6$
$(\alpha_{prima})^2$	$2.25 \times 10^{-60} \text{ Metre}^6$
Ionitzacio $(\alpha_{prima})^2$	$\frac{4.707 \times 10^{-55} \text{ Joule Metre}^6}{\text{mol}}$
$\frac{2}{3 k_B T} \frac{\mu^4}{(4 \pi \epsilon_0)^2}$	$1.90173 \times 10^{-79} \text{ Joule Metre}^6$
$2 \frac{\mu^2 \alpha_{prima}}{4 \pi \epsilon_0}$	$4.8 \times 10^{-80} \text{ Joule Metre}^6$
$\frac{3}{4} \frac{\text{Ionitzacio}}{N_A} (\alpha_{prima})^2$	$5.86212 \times 10^{-79} \text{ Joule Metre}^6$
C	$8.24385 \times 10^{-79} \text{ Joule Metre}^6$

b) Per a un ample interval de pressions, el comportament en fase gas d'aquesta substància vé adientment descrit per la funció d'estat:

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m}$$

Tot i sabent que el gas mostra un comportament ideal a $T = 65\text{K}$ (temperatura de Boyle) determinau el valor de σ en l'expressió del potencial intermolecular. (Nota: suposeu que $kT \gg V(r)$ i llavors,

$$e^{-\frac{V(r)}{kT}} \approx 1 - \frac{V(r)}{kT}$$

Per a calcular el valor del paràmetre σ caldrà determinar la relació que hi ha amb el coeficient de virial $B(T)$, i com sabem que a $T = 65\text{K}$ el gas es comportarà com un gas ideal, aleshores: Si $B(T=65\text{K})=0 \implies PV=RT$, tindrem:

■ Càlcul del valor de B(T):

$$V[r_-] := \text{If}[r < \sigma, \infty, -\frac{C}{r^6}]; V[r]$$

$$\text{If}[r < \sigma, \infty, -\frac{C}{r^6}]$$

$$B[T_-] := 2 \pi N_A \int_0^\infty r^2 \left(1 - \text{Exp}\left[-\frac{V[r]}{k_B T}\right] \right) dr;$$

$$\text{coef}B_{0\sigma} = 2 \pi N_A \int_0^\sigma r^2 \left(1 - \text{Exp}\left[-\frac{V[r]}{k_B T}\right] \right) dr / \frac{V[r]}{k_B T} \rightarrow \infty$$

$$\frac{2}{3} \pi \sigma^3 N_A$$

$$\text{coef}B_{\infty} = 2 \pi N_A \int_\sigma^\infty r^2 \left(1 - \text{Exp}\left[-\frac{V[r]}{k_B T}\right] \right) dr / \text{Exp}\left[-\frac{V[r]}{k_B T}\right] \rightarrow 1 - \frac{(-\frac{C}{r^6})}{k_B T}$$

$$-\frac{2 C \pi N_A}{3 T \sigma^3 k_B}$$

$$\text{virial}B = \text{coef}B_{0\sigma} + \text{coef}B_{\infty}$$

$$\frac{2}{3} \pi \sigma^3 N_A - \frac{2 C \pi N_A}{3 T \sigma^3 k_B}$$

Determinació del paràmetre σ

$$\text{Last}[\text{Solve}[\text{virial}B = 0., \sigma] /. \text{informacio} /. C \rightarrow \text{param}C /.$$

$$\frac{(\text{Joule Metre}^6)^{1/6}}{\left(\frac{\text{Joule}}{\text{Kelvin}}\right)^{1/6} \text{Kelvin}^{1/6}} \rightarrow \text{Metre} /. \text{Metre} \rightarrow 10^{10} \text{ \AA}]$$

$$\{\sigma \rightarrow 3.11785 \text{ \AA}\}$$

■ Com ho farà l'alumne:

Si a $T = 65\text{K}$ el gas es comporta com un gas ideal $\Rightarrow B(T) = 0$, aleshores tindrem que

$$\frac{2}{3} \pi \sigma^3 N_A - \frac{2 C \pi N_A}{3 T \sigma^3 k_B} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{2}{3} \pi \sigma^3 N_A = \frac{2 C \pi N_A}{3 T \sigma^3 k_B} \quad \Rightarrow \quad \sigma^6 = \frac{C}{k_B T}$$

$$\sigma = \sqrt[6]{\frac{C}{k_B T}} /. \{C \rightarrow 8.24385 \cdot 10^{-79} \text{ Joule Metre}^6,$$

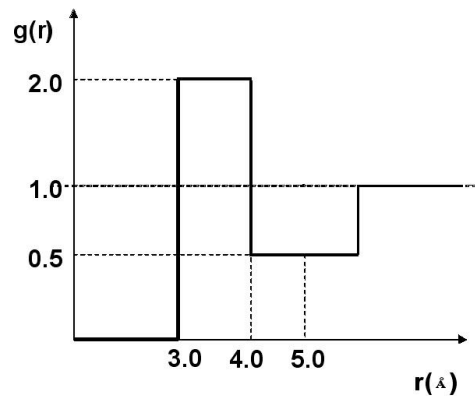
$$k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ Joule Kelvin}^{-1}, T \rightarrow 65 \text{ Kelvin}\} /. (\text{Metre}^6)^{1/6} \rightarrow \text{Metre}$$

$$3.11785 \times 10^{-10} \text{ Metre}$$

Com 1 Metre equival a 10^{10} \AA el resultat serà $\sigma = 3.118 \text{ \AA}$

c) Quan se troba en estat líquid, la funció de distribució radial pot èsser representada aproximadament mitjançant la funció indicada en la figura. Determineu el número de coordinació, sabent que la densitat macroscòpica és 2 molècules per cada 100 \AA^3 i prenent com coordinada del primer mínim de la funció de distribució radial $r = 5 \text{ \AA}$.

```
dibuix2 = Import["/Users/boro/Desktop/Examen_Febrero/dibuix2.JPG", "JPG"];
Show[dibuix2];
```



El número de coordinació ens informa de quantes molècules en promedi envolten a una molècula concreta del líquid. Per calcular aquest número hem de hallar:

$$N_C = \int_0^{r_{\text{mínim}}} dN_r = \int_0^{5.0} 4\pi r^2 \rho g(r) dr$$

La següent indicació correspon als valors que pren la funció $g[r]$ segons la descripció que es fa en la figura que s'adjunta

```
g[r_] := Which[r <= 3, 0, 3 < r <= 4, 2, 4 < r <= 6, 0.5, r > 6, 1];
```

Per exemple:

```
Table[{i, g[i]}, {i, 2.5, 7, 1}] // TableForm
```

2.5	0
3.5	2
4.5	0.5
5.5	0.5
6.5	1

```
NumCoordinacio[r_] := \int_0^{r_{\text{mínim}}} 4\pi r^2 \rho g[r] dr;
```

Per calcular aquesta integral farem ús de la propietat associativa de les integrals, dividirem en tres parts la integral:

$$\text{Integral}_1 = \int_0^3 4\pi r^2 \rho g[r] dr$$

0.

$$\text{Integral}_2 = \int_3^4 4\pi r^2 \rho g[r] dr$$

309.97 ρ

$$\text{Integral}_3 = \int_4^5 4\pi r^2 \rho g[r] dr$$

127.758 ρ

Que venen expressades en funció de la densitat macroscòpica, $\rho = 2$ molècules / 100 \AA^3 . Per tant $\rho = 0.02$ molèc / \AA^3

$$\text{Integral} = \sum_{i=1}^3 \text{Integral}_i / \rho \rightarrow 0.02$$

8.75457

Podem comprovar el resultat si haguérem fet la integral dirèctament des de 0 fins al mínim en $r_{\min} = 5.0 \text{ \AA}$

$$\text{IntegralDirecta} = \int_0^{5.0} 4 \pi r^2 \rho g[r] dr / \rho \rightarrow 0.02 \text{ molècules } \text{\AA}^{-3}$$

$$\frac{8.75457 \text{ molècules}}{\text{\AA}^3}$$

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

3.1.- El temps lliure mitjà entre col·lisions d'una molècula de gas, quan el volum roman constant:

- a) és una funció creixent de la temperatura del gas.
- b) és independent de la temperatura del gas.
- c) és una funció decreixent de la temperatura del gas.

3.2.- En un gas que obeeix la distribució de velocitats de Maxwell., quan augmentem la temperatura, el valor mitjà del mòdul de la velocitat de les molècules del gas:

- a) augmenta sempre, independentment de la pressió.
- b) no varia si la pressió roman constant.
- c) minvarà sempre, independentment de la pressió.

3.3.- A la mateixa temperatura, l'energia per molècula d'un gas ideal monoatòmic és:

- a) major que l'energia per molècula d'un gas ideal diatòmic.
- b) menor que l'energia per molècula d'un gas ideal diatòmic.
- c) igual a l'energia per molècula d'un gas ideal diatòmic.

3.4.- A temperatura i dilució constants, l'estudi clàssic d'un gas és més vàlid:

- a) quant més lleugeres siguen les molècules del gas.
- b) la validesa de l'aproximació clàssica és independent de la massa de les molècules del gas.
- c) quant més massa tinguen les molècules del gas.

3.5.- El nombre de molècules que eixen per efusió d'un recinte al través d'un orifici:

- a) és independent de la pressió total del recinte.
- b) augmenta amb el pes molecular.
- c) augmenta amb la temperatura.

4.- Per al N_2 adsorbit sobre certa mostra de ZnO a 77K, els volúmens adsorbits (recalculats a 0°C i 1 atm) per gram de ZnO en funció de la pressió de N_2 són:

v/(cm ³ /g)	0.798	0.871	0.978	1.06	1.16	1.33	1.99	2.81	4.23
p/Torr	56	95	145	183	223	287	442	533	609

El punt d'ebullició normal (o siga a 1 atm) del N_2 és 77K. Es demana:

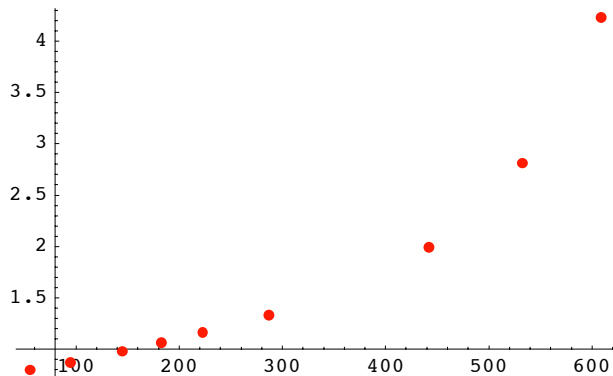
(a) Representeu gràficament v front a p i decidiu si és més adequada la isoterma de Langmuir o la de BET.

(b) Utilitzeu l'equació escollida en (a) per a calcular el volum necessari per formar la monocapa i calculeu també l'altra constant.

(c) Supposeu que una molècula de N_2 adsorbida ocupa una superfície de 16 \AA^2 i calculeu l'àrea superficial corresponent a 1 g de ZnO pulveritzat.

■ (a) Representació gràfica

```
v := {0.798, 0.871, 0.978, 1.06, 1.16, 1.33, 1.99, 2.81, 4.23};
p := {56, 95, 145, 183, 223, 287, 442, 533, 609};
dades := Transpose[{p, v}];
ListPlot[dades, PlotStyle -> {PointSize[0.018], RGBColor[1, 0, 0]}, PlotRange -> All];
```

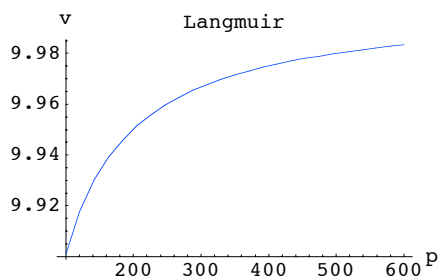


L'estructura de la corba $v = f(p)$ es pareix **més a una isoterma de BET** que a una de Langmuir:

```
Langmuir =
  Plot[Kap P / (1 + Kap P) /. {Kap -> 1., Kap -> 10}, {P, 100, 600}, PlotStyle -> RGBColor[0, 0, 1],
  AxesLabel -> {"p", "v"}, PlotLabel -> "Langmuir", DisplayFunction -> Identity];

BET = Plot[Cap z / ((1 - z) (1 - (1 - C) z)) /. {Cap -> 2, C -> 10},
  {z, 0, 0.8}, PlotStyle -> RGBColor[0, 1, 0], AxesLabel -> {"z=p/p*", "v"},
  PlotLabel -> "BET", DisplayFunction -> Identity];

Show[GraphicsArray[{Langmuir, BET}]];
```



■ (b) Calcul del V_m i també de la constant C

Per ajustar els valors experimentals (p,v) a la isoterma de BET hem de transformar l'expressió de la corba de BET a la següent equació d'una recta:

$$\frac{z}{(1-z)v} = \frac{1}{C V_m} + \frac{(C-1)z}{C V_m}$$

On la variable $z = p/p^*$; i p^* és la pressió de vapor del líquid en condicions normals (0°C , i una atmòsfera de pressió = 760 Torr. Els paràmetres a obtenir de l'ajust són C i el V_m

Transformació de les dades

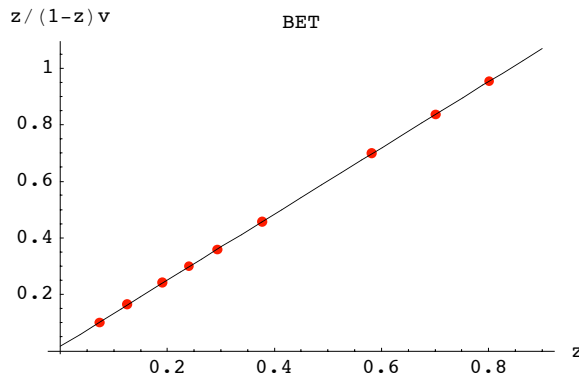
```
z := p / 760.;
```

```
TableForm[{{p, z, 1 / (1 - z), z / (1 - z) / v}},
  TableHeadings -> {None, {"p", "z", "1/(1-z)", "z/(1-z)v"}}]
```

p	z	1 / (1-z)	z / (1-z) v
56	0.0736842	1.07955	0.099681
95	0.125	1.14286	0.164015
145	0.190789	1.23577	0.241076
183	0.240789	1.31716	0.299205
223	0.293421	1.41527	0.357991
287	0.377632	1.60677	0.456215
442	0.581579	2.38994	0.698461
533	0.701316	3.34802	0.835593
609	0.801316	5.03311	0.953455

Representació gràfica

```
data := Transpose[{z, z / (1 - z) / v}];
lpdata = ListPlot[data, PlotStyle -> {PointSize[0.02], RGBColor[1, 0, 0]},
  PlotRange -> All, AxesLabel -> {"z", "z/(1-z)v"}, DisplayFunction -> Identity];
ft = Fit[data, {1, x}, x]
0.0161016 + 1.16991 x
ptdata = Plot[ft, {x, 0, 0.9}, DisplayFunction -> Identity];
Show[lpdata, ptdata, PlotLabel -> "BET", DisplayFunction -> $DisplayFunction];
```



```
<< Statistics`LinearRegression`
```

```
regres = Regress[data, {1, x}, x]
```

	Estimate	SE	TStat	PValue
{ParameterTable -> 1	0.0161016	0.00113784	14.151	2.08849 × 10 ⁻⁶ ,
x	1.16991	0.00253284	461.898	0.

```
RSquared -> 0.999967, AdjustedRSquared -> 0.999963,
EstimatedVariance -> 3.48215 × 10-6, ANOVATable ->
```

	DF	SumOfSq	MeanSq	FRatio	PValue
Model	1	0.742916	0.742916	213350.	1.11022 × 10 ⁻¹⁶
Error	7	0.000024375	3.48215 × 10 ⁻⁶		
Total	8	0.74294			

Ordinada a l'origen = $\frac{1}{CV_m} = 0.161016$

Pendent = $\frac{(C-1)}{CV_m} = 1.16991$

Si dividim la pendent per l'ordinada a l'origen s'obté: $\frac{\frac{(C-1)}{CV_m}}{\frac{1}{CV_m}} = C - 1$

```
ordinada0 = regres[[1, 2]][[1, 1]][[1]]
```

```
0.0161016
```

```
pendent = regres[[1, 2]][[1, 2]][[1]]
```

```
1.16991
```

Valor de la constant C

```
constantC = pendent / ordinada0 + 1
```

```
73.6583
```

Valor del volum de la monocapa, V_m

```
Vm = 1 / (ordinada0 constantC) cm3
```

```
0.843159 cm3
```

```
StyleForm[TableForm[{Vm, constantC}, TableHeadings -> {{ "Vm", "C" }},  
Subsubsection, FontColor -> Hue[.7]]
```

V_m	0.843159 cm ³
C	73.6583

■ (c) Càlcul de l'àrea superficial d'un gram de ZnO puveritzat.

Hipòtesi de gas perfecte (no ens diuen el contrari): $p V = n R T \rightarrow p_0 V_0 = \frac{N_\infty}{N_{\text{Avogadro}}} R T_0$

p_0 = pressió corresponent a 1 atm = 101.325 10³ Pa.

$N_{\text{Avogadro}} = 6.022 \cdot 10^{23}$ molècules mol⁻¹

$R = 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$T_0 = 273.15 \text{ K}$

```
ClearAll[p]
```

```
N∞ := (p0 Vmonocapa NAvogadro) / (R T0)
```

```
{p0 -> 101.325 103 Pa, NAvogadro -> 6.022 1023 molècules mol-1, R -> 8.31451 J K-1 mol-1,
```

```
T0 -> 273.15 K, Vmonocapa -> Vm} /. cm3 -> 10-6 Meter3 /. (Meter3 Pa) / J -> 1; N∞
```

```
2.26532 × 1019 molècules
```

```
Superficie = N∞ σ / σ -> 16. 10-20 Meter2 molècules-1
```

```
3.62451 Meter2
```

```
StyleForm["Àrea d'un gram de ZnO = " PrecedenceForm[Superficie],  
Subsubsection, FontColor -> Hue[0.7]]
```

Àrea d'un gram de ZnO = 3.62451 Meter²

5. a) Quan s'afegeix 10⁻⁶ mols d'un surfactant que forma una monocapa de comportament ideal a 0.5L de dissolució acuosa a 25 °C la seua tensió superficial minva de 725 mN m⁻¹ fins a 711 mN m⁻¹. Determineu quina és l'àrea

mitjana ocupada per cada molècula de surfactant en la monocapa.

b) A partir de les darreres dades determineu quan valdria la tensió superficial si s'hagueren afegit $5 \cdot 10^{-6}$ mols de surfactant.

c) En un electròmetre capil·lar a 25°C la tensió superficial màxima (0.456 N/m) s'assoleix quan la diferència de potencial és igual a -0.6V . Sabent que es té una concentració de 10^{-2} M de electròlit 1:2 i fent ús del model de doble capa difusa determineu la densitat de càrrega i la capacitat superficials quan la diferència de potencial és 0.1 V .

Fórmulas (Doble capa difusa)

$$\gamma = \gamma^{\max} - \frac{\epsilon}{2x_D} \phi_e^2 \quad x_D = \left(\frac{\epsilon RT}{2IF^2} \right)^{1/2} \quad d\gamma = -\Gamma_{2(1)} d\mu_2$$

Constantes y factores de conversión.

$$\epsilon(\text{agua}, 25^\circ\text{C}) = 78.5 \epsilon_0$$

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

■ (a) Càlcul de l'àrea mitjana de surfactant:

Per a una monocapa superficial de comportament ideal es compleix que:

$$\Pi := \gamma^0 - \gamma = \Gamma R T;$$

On Π és la pressió superficial de dita monocapa (força per unitat de longitud), γ , és la tensió superficial, Γ és la concentració superficial de surfactant, R , la constant dels gasos i T la temperatura absoluta.

$$\Gamma = \frac{\gamma^0 - \gamma}{R T} \quad / . \{ \gamma^0 \rightarrow 725 \cdot 10^{-3} \text{ Newton Metre}^{-1}, \gamma \rightarrow 711 \cdot 10^{-3} \text{ Newton Metre}^{-1}, \\ R \rightarrow 8.3145 \text{ Joule Kelvin}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ Kelvin} \} \quad / . \text{ Joule} \rightarrow \text{Newton Metre}$$

$$\frac{5.65035 \times 10^{-6} \text{ mol}}{\text{Metre}^2}$$

$$\text{Area} = \frac{1}{\Gamma N_A} \quad / . \{ N_A \rightarrow 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \}$$

$$2.93882 \times 10^{-19} \text{ Metre}^2$$

Si tenim en compte que 1 Metre^2 equival a 10^{20} \AA^2 el resultat el podem expressar en:

$$\text{StyleForm["Area = " PrecedenceForm[Area] /. Metre^2 \to 10^{20} \text{ \AA}^2, \\ Subsubsection, FontColor \to Hue[0.7]]$$

$$\text{Area} = 29.3882 \text{ \AA}^2$$

■ (b) Càlcul de la tensió superficial al afegir-ne $5 \cdot 10^{-6}$ mols:

Com es tracta d'una dissolució ideal hi ha correspondència linial entre γ i la concentració C , aleshores:

$$\gamma = \gamma^0 - a C$$

Sabem per l'enunciat que quan afegim 10^{-6} mols a 0.5L (la concentració $= \frac{10^{-6} \text{ mols}}{0.5 \text{ L}}$), la tensió superficial passa de $\gamma^0 = 725 \cdot 10^{-3} \text{ Newton Metre}^{-1}$ a $\gamma = 711 \cdot 10^{-3} \text{ Newton Metre}^{-1}$, per tant el valor del paràmetre a serà:

$$a := \frac{\gamma^0 - \gamma}{C} /. \{\gamma^0 \rightarrow 725 \cdot 10^{-3} \text{ Newton Metre}^{-1}, \gamma \rightarrow 711 \cdot 10^{-3} \text{ Newton Metre}^{-1}, C \rightarrow 2 \cdot 10^{-6} \text{ mols L}^{-1}\};$$

a

$$\frac{7000 \text{ L Newton}}{\text{Metre mols}}$$

Si coneguem el valor del paràmetre a sols ens fa falta aplicar la llei ideal quan la concentració siga ara de $\frac{5 \cdot 10^{-6} \text{ mols}}{0.5 \text{ L}} = 10^{-5} \text{ mols L}^{-1}$;

$$\text{gamma} = \gamma^0 - a C /. \{\gamma^0 \rightarrow 725 \cdot 10^{-3} \text{ Newton Metre}^{-1}, C \rightarrow 10^{-5} \text{ mols L}^{-1}\}$$

$$\frac{0.655 \text{ Newton}}{\text{Metre}}$$

■ (c) Càlcul de la densitat de càrrega i la capacitat superficial

Remove [χ]

$$\text{gamma} := \text{gammaMax} - \frac{\epsilon}{2 \chi_D} \phi_e^2;$$

$$\phi_e := V - V_{\text{max}}$$

gamma

$$\text{gammaMax} - \frac{(V - V_{\text{max}})^2 \epsilon}{2 \chi_D}$$

Per calcular la densitat superficial de càrrega, σ , haurem de trobar el valor de $\partial_V \gamma_{\text{amma}}$, o siga

$$\text{sigma} := -D[\text{gamma}, V];$$

$$\sigma = \text{sigma} /. \{\text{gammaMax} \rightarrow 0.456 \text{ Newton Metre}^{-1}, V_{\text{max}} \rightarrow -0.6 \text{ Volts}\}$$

$$\frac{(V + 0.6 \text{ Volts}) \epsilon}{\chi_D}$$

Per calcular definitivament el valor de σ , hem de determinar el paràmetre χ_D , aleshores

$$\chi_D := \sqrt{\frac{\epsilon R T}{2 \mu_{\text{ionica}} F^2}};$$

Per calcular el paràmetre χ_D necessitem conèixer el valor de la força iònica, μ_{ionica} :

$$\mu_{\text{ionica}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 C_i z_i^2$$

Si un electròlit és del tipus 1:2 (per exemple ZnCl_2) a l'hora de calcular la força iònica tindrem:

$\frac{1}{2} (C_+ z_+^2 + C_- z_-^2)$; però es clar que, igual que la càrrega del ió positiu és doble de la del negatiu, la concentració del ió negatiu serà doble de la corresponent al ió positiu, doncs s'ha d'acomplir la llei d'electroneutralitat: $\sum_{i=1}^2 C_i z_i = 0$

$$\mu_{\text{ionica}} = \frac{1}{2} (10^{-2} 2^2 + 2 \cdot 10^{-2} 1^2) \text{ mol L}^{-1}$$

$$\frac{3 \text{ mol}}{100 \text{ L}}$$

qu en unitats del S.I. serà

$$\mu_{\text{ionic}} = \mu_{\text{ionica}} / \cdot \text{mol L}^{-1} \rightarrow 10^3 \text{ mol Metre}^{-3}$$

$$\frac{30 \text{ mol}}{\text{Metre}^3}$$

$$\text{parametre } \chi_D = \sqrt{\frac{\epsilon R T}{2 \mu_{\text{ionic}} F^2}} ;$$

$$\chi_D = \text{parametre } \chi_D / \cdot \{ \epsilon \rightarrow 78.5 \epsilon_0, \\ R \rightarrow 8.31451 \text{ Joule Kelvin}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ Kelvin}, F \rightarrow 96485. \text{ Coulomb mol}^{-1} \} / \cdot$$

$$\epsilon_0 \rightarrow 8.8541878 \cdot 10^{-12} \text{ Coulomb}^2 \text{ Joule}^{-1} \text{ Metre}^{-1} / \cdot \sqrt{\text{Metre}^2} \rightarrow \text{Metre}$$

$$1.7559 \times 10^{-9} \text{ Metre}$$

Finalment el valor obtingut per a la densitat de càrrega σ quan el potencial siga de 0.1 Volts serà:

$$\sigma / \cdot \{ V \rightarrow 0.1 \text{ Volts}, \epsilon \rightarrow 78.5 \epsilon_0 \} / \cdot \epsilon_0 \rightarrow 8.8541878 \cdot 10^{-12} \text{ Coulomb}^2 \text{ Joule}^{-1} \text{ Metre}^{-1} / \cdot \\ \text{Joule} \rightarrow \text{Coulomb Volts}$$

$$\frac{0.277087 \text{ Coulomb}}{\text{Metre}^2}$$

La capacitat superficial, C_{apacitat} es defineix com el valor de la derivada de σ respecte del potencial, o bé $= -(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial V^2}) = (\frac{\partial \sigma}{\partial V})$ aleshores:

$$\text{capacitat} = D[\text{sigma}, V] / \cdot \epsilon \rightarrow 78.5 \epsilon_0 / \cdot \\ \epsilon_0 \rightarrow 8.8541878 \cdot 10^{-12} \text{ Coulomb}^2 \text{ Joule}^{-1} \text{ Metre}^{-1} / \cdot \text{Joule} \rightarrow \text{Coulomb Volts}$$

$$\frac{0.395839 \text{ Coulomb}}{\text{Metre}^2 \text{ Volts}}$$

6.- Raoneu breument la resposta a les següents afirmacions en el sentit de que siguen vertaderes o falses:

(a) La temperatura Θ d'una dissolució formada per polimetilmetacrilat i toluè és 50 °C. Si augmentem la temperatura a 75 °C el sistema presentarà dues fases.

FALSA. La temperatura Θ és la temperatura crítica quan el pes molecular del polímer tendeix a infinit. Per damunt de la temperatura Θ , sempre hi ha una fase, doncs marca el límit de solubilitat.

(b) El pes molecular termini mitjà en pes d'un poliestirè amb índex de polidispersitat $I = 1.75$ és 250000. El pes molecular termini mitjà en número és 142857.

VERTADERA. L'índex de polidispersitat, I , es defineix com:

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}, \text{ per tant de les dades que ens donen } \implies \overline{M}_n = \frac{250000}{1.75} = 142857.$$

(c) L'energia d'activació d'una reacció gasosa amb catalisi heterogènia mai és negativa.

FALSA. Si que pot ésser negativa.

(1) Si l'energia d'activació, E_a és negativa (aleshores indicat com $E_a < 0$), significa que la velocitat de reacció minva al augmentar la temperatura;

(2) Es pot aconseguir amb l'ajuda d'un catalitzador heterogeni que la suma de termes: $E_{a,2} + \Delta H_{\text{adsorció}} < 0$, amb la condició que $\Delta H_{\text{adsorció}} < -E_{a,2}$

(d) Si comparem la constant d'equilibri d'una reacció química i la que s'obté amb la presència d'un catalitzador, s'observa que aquesta darrera constant d'equilibri és major que la primera.

FALSA. El catalitzador sols varia la velocitat de la reacció, és a dir lo ràpid que es produeix, però no varia el rendiment de la reacció, doncs es troba sempre la mateixa constant d'equilibri.,

(e) En la catàlisi heterogènia amb un sols reactiu on l'etapa d'adsorció no dissociativa controla la velocitat de la reacció, s'observa que la velocitat inicial és proporcional a la pressió inicial.

VERTADERA. En aquest cas, la reacció catalitzada i la desorció no controlen la velocitat de reacció, per tant:

$$v = k_1 P_A (1 - \theta_A - \theta_R) - k_{-1} \theta_A;$$

$$K_2 = \frac{\theta_R}{\theta_A};$$

$$K_3 = \frac{P_R(1-\theta_A-\theta_R)}{\theta_R};$$

D'aquestes equacions podem obtenir independentment els paràmetres corresponent a θ_A i θ_R que substituïts en la velocitat s'obté per a ella la relació:

$$v = k_1 P_A - \text{termes que venen multiplicats per la pressió } P_R$$

En el cas que ens ocupa, si $P_A = P_{\text{inicial}}$ i també obviament $P_R = 0$, aleshores $\Rightarrow v_0 = k_1 P_{\text{inicial}}$

Fòrmules i Aproximacions:

En el cas de necessitar el valor de Erf preneu el més prop en la taula.

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^\infty r^2 \left[1 - e^{-\frac{V(r)}{kT}} \right] dr \quad dN_r = 4\pi r^2 \rho g(r) dr$$

$$V_{d-d} = -\frac{2}{3kT} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad V_{\text{di-di}} = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1' \alpha_2'}{r^6} \quad V_{\text{d-di}} = -\frac{\mu_1^2 \alpha_2'}{4\pi\epsilon_0 r^6}$$

$$z_w = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle \quad z_{1,1} = \sqrt{2} \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{N}{V} \quad \frac{V}{V_m} = \frac{Kp}{1+Kp} \quad \frac{V}{V_m} = \frac{Cx}{(1-x)\{1-(1-C)x\}}$$

Isoterma Langmuir *Isoterma BET*

Constants i factors de conversió.

$$1 \text{ Debye} = 3.335 \ 64 \ 10^{-30} \text{ C m NA} = 6,02214 \ 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J} \quad h = 6.62608 \ 10^{-34} \text{ J s}$$

$$R = 8.31451 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad k = 1.38066 \ 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

$$\epsilon_0 = 8.8541878 \ 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2} \quad c = 2,9979 \ 10^{10} \text{ m s}^{-1}$$