

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

Nota: No es permet l'ús de llibres, solucionaris o cap altra informació que no siga els quaderns d'unitats, fórmules, i constants que es reparteix.

1.- Les molècules d'una substància no polar interaccionen d'acord amb un potencial que pot ésser descrit adientment mitjançant la funció:

$$V(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$$

on $A = 1.07 \times 10^{-133} \text{ Jm}^{12}$ i $B = 3.03 \times 10^{-77} \text{ Jm}^6$.

- a) Sabent que l'energia de ionització és 325 kcal/mol, calculeu la polaritzabilitat de volum d'aquesta substància.
 b) Determineu el valor de l'energia d'interacció en la posició de mínima energia i la distància a la qual el potencial s'anula.
 c) Per a obtenir el coeficient del virial, $B(T)$, pot utilitzar-se un potencial simplificat com el donat per l'expressió:

$$V_{\text{int}}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma_1 \leq r \leq 2^{1/3} \sigma \\ 0 & r > 2^{1/3} \sigma \end{cases}$$

on $-\varepsilon$ és el valor de l'energia d'interacció en la posició de mínima energia i σ la distància a la qual el potencial s'anula. Utilitzant aquest potencial obtingueu el coeficient del virial $B(T)$ com una funció de la temperatura.

Calculeu la temperatura de Boyle (comportament pseudo-ideal) del sistema. Quánt val $B(T)$, 100 K per damunt i per baix de la temperatura de Boyle?. Expliqueu els valors obtinguts en funció de les interaccions intermoleculares posades en joc.

d) Comenteu la següent frase. "El potencial de'interacció entre dues molècules determina la funció de distribució radial d'eixa substància en fase gaseosa i líquida".

Off[General::"spell", Solve::"svars", Solve::"ifun"]

■ a) Càlcul de la polartzabilitat de volum:

Per calcular la polaritzabilitat de volum α' que es defineix (segons el formulari entregat):

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}; \quad (1)$$

on el valor d' α s'obté del potencial atractiu $V_{\text{dipolInduït-dipolInduït}}$ i que apareix al formulari com:

$$V_{\text{di-di}} = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (\text{entre molècules no polars de diferent tipus, 1 i 2}) \text{ o també}$$

$$V_{\text{di-di}} = -\frac{3}{4} I \frac{\alpha^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} = -\frac{3I\alpha'}{4r^6} \quad (\text{entre molècules del mateix tipus}). \quad (2)$$

Segons l'enunciat del problema:

$$V_{\text{total}} = -\frac{B}{r^6} + \frac{A}{r^{12}} = V_{\text{atractiu}} + V_{\text{repulsiu}} \quad \text{identificant } V_{\text{atractiu}} = -\frac{B}{r^6} \quad \text{doncs}$$

podem deduir el valor de la polaritzabilitat de volum com:

$$\alpha' = \sqrt{\frac{4B}{3I}} \quad \text{aleshores:}$$

$$\alpha_{\text{prima}} = \sqrt{\frac{4B}{3I_{\text{ionitzacio}}}} \quad / . \{B \rightarrow 3.03 \cdot 10^{-77} \text{ Jm}^6, \text{ Ionitzacio} \rightarrow 325 \text{ kcal/mol}\} / . \text{kcal} \rightarrow 4.184 \cdot 10^3 \text{ J} / .$$

$$\text{mol} \rightarrow 6.02214 \cdot 10^{23} / . \sqrt{\text{m}^6} \rightarrow \text{m}^3$$

$$4.22989 \times 10^{-30} \text{ m}^3$$

```
StyleForm[
  TableForm[{"α' = " PrecedenceForm[αprima], "α' = " PrecedenceForm[αprima 1030 m-3 Å]}],
  Subsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]
```

$$\alpha' = 4.22989 \times 10^{-30} \text{ m}^3 \quad | \quad \alpha' = 4.22989 \text{ \AA}$$

■ **b) Energia d'interacció en la posició Mínim ($r_0, -\varepsilon$):**

La posició de mínim en la funció $V(r) = -B r^{-6} + A r^{-12}$ s'obté derivant la funció i igualant a zero.

$$V[r_-] := -\frac{B}{r^6} + \frac{A}{r^{12}};$$

La funció del potencial respecte de la distància és:

$$V[r]$$

$$\frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$$

La derivada de la funció respecte a r val:

$$D[V[r], r]$$

$$-\frac{12 A}{r^{13}} + \frac{6 B}{r^7}$$

Quan r és la distància corresponent al mínim d'energia, es tracta de r_0 . Igualant a zero i resolent:

$$\text{Solve}[D[V[r], r] == 0, \{A, B\}] /. r \rightarrow r_0$$

$$\left\{ \left\{ A \rightarrow \frac{B r_0^6}{2} \right\} \right\}$$

On deduïm que el valor de la posició en el mínim, r_0 val:

$$r_0 = \sqrt[6]{\frac{2 A}{B}} /. \{A \rightarrow 1.07 \cdot 10^{-133} \text{ J m}^{12}, B \rightarrow 3.03 \cdot 10^{-77} \text{ J m}^6\} /. \sqrt[6]{\text{m}^6} \rightarrow \text{m}$$

$$4.38021 \times 10^{-10} \text{ m}$$

Com segons l'enunciat el valor del potencial en el mínim val $-\varepsilon$, tindrem:

$-\varepsilon = V[r]_{r \rightarrow r_0} = -B r^{-6} + A r^{-12}$ on si coneguem tot deduirem l'energia al mínim, per tant:

$$V[r_0] /. \{A \rightarrow 1.07 \cdot 10^{-133} \text{ J m}^{12}, B \rightarrow 3.03 \cdot 10^{-77} \text{ J m}^6\} /. \sqrt[6]{\text{m}^6} \rightarrow \text{m}$$

$$-2.14507 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$\varepsilon = -V[r_0] = \frac{B}{r^6} - \frac{A}{r^{12}} = \frac{3.03 \cdot 10^{-77} \text{ J m}^6}{(4.38021 \cdot 10^{-10} \text{ m})^6} - \frac{1.07 \cdot 10^{-133} \text{ J m}^{12}}{(4.38021 \cdot 10^{-10} \text{ m})^{12}} = 4.29016 \cdot 10^{-21} \text{ J} - 2.14509 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

Per a calcular el valor de la posició, $r = \sigma$, on el potencial s'anula harem d'obtenir la distància:

$$\text{Solve}[V[r] == 0, \{A, B\}] /. r \rightarrow \sigma$$

$$\left\{ \left\{ A \rightarrow B \sigma^6 \right\} \right\}$$

d'on obtenim σ coneguts els paràmetres A i B de l'enunciat

$$\sigma = \sqrt[6]{\frac{A}{B}} /. \{A \rightarrow 1.07 \cdot 10^{-133} \text{ J m}^{12}, B \rightarrow 3.03 \cdot 10^{-77} \text{ J m}^6\} /. \sqrt[6]{\text{m}^6} \rightarrow \text{m}$$

$$3.90233 \times 10^{-10} \text{ m}$$

StyleForm[TableForm[{r₀, -V[r₀], σ}, TableHeadings → {"r₀", "ε", "σ"}, Subsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]] /. {A → 1.07 10⁻¹³³ J m¹², B → 3.03 10⁻⁷⁷ J m⁶} /. $\sqrt[6]{m^6} \rightarrow m$

r₀	4.38021 × 10⁻¹⁰ m
ε	2.14507 × 10⁻²¹ J
σ	3.90233 × 10⁻¹⁰ m

■ **c) Determinar el coeficient del virial en funció de la temperatura:**

L'expressió del coeficient del virial, B(T), segons formulari ve donada per:

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

i l'expressió del potencial intermolecular simplificat ens permet fragmentar l'extensió de la integral en tres termes segons el valor de la r:

i) Des de r = 0 fins a r = σ₁ amb un V(r) = ∞.

ii) Des de r = σ₁ fins a r = $\sqrt[3]{2} \sigma_1$ on el potencial serà V(r) = -ε

iii) Des de r = $\sqrt[3]{2} \sigma_1$ fins a un r = ∞ amb un potencial nul, V(r) = 0

Remove[r, σ, ε];

$$\mathbf{B1T} = 2\pi N_A \int_0^{\sigma_1} r^2 \left(1 - \text{Exp}\left[-\frac{\infty}{k_B T}\right]\right) dr /. \{\text{Sign}[T] \rightarrow 1, \text{Sign}[k_B] \rightarrow 1\}$$

$$\frac{2}{3} \pi N_A \sigma_1^3$$

$$\mathbf{B2T} = 2\pi N_A \int_{\sigma_1}^{\sqrt[3]{2} \sigma_1} r^2 \left(1 - \text{Exp}\left[-\frac{(-\varepsilon)}{k_B T}\right]\right) dr // \text{Simplify}$$

$$-\frac{2}{3} \left(-1 + e^{\frac{\varepsilon}{T k_B}}\right) \pi N_A \sigma_1^3$$

$$\mathbf{B3T} = 2\pi N_A \int_{\sqrt[3]{2} \sigma_1}^\infty r^2 \left(1 - \text{Exp}\left[-\frac{0}{k_B T}\right]\right) dr$$

0

Per a calcular el coeficient del virial sumarem els tres termes i simplificarem

B_{total} = B1T + B2T + B3T // Simplify

$$-\frac{2}{3} \left(-2 + e^{\frac{\varepsilon}{T k_B}}\right) \pi N_A \sigma_1^3$$

la temperatura de Boyle, T_b és aquella a la qual el coeficient del virial, B(T) s'anula i per tant el comportament del gas real sembla la de un gas pseudo-ideal, aleshores:

Solve[B_{total} == 0, T] /. {k_B → 1.38066 10⁻²³ J K⁻¹, ε → 2.14507 10⁻²¹ J}

{T → 224.145 K}

T_b = T /. First[%]

224.145 K

virialCoeficientB[T_] := $\frac{2\pi N_A \sigma_1^3}{3} \left(2 - \text{Exp}\left[\frac{\varepsilon}{k_B T}\right]\right) /.$

{N_A → 6.02214 10²³ mol⁻¹, σ₁ → 3.902326 10⁻¹⁰ m, k_B → 1.38066 10⁻²³ J K⁻¹, ε → 2.14507 10⁻²¹ J};

virialCoefficientB[T]

$$\frac{0.0000749515 \left(2 - e^{\frac{155.366 \text{ K}}{T}} \right) \text{ m}^3}{\text{mol}}$$

B_{324.145} = virialCoefficientB[T_b + 100 K] // ScientificForm

$$\frac{(2.88595 \times 10^{-5}) \text{ m}^3}{\text{mol}}$$

B_{124.145} = virialCoefficientB[T_b - 100 K] // ScientificForm

$$- \frac{(1.12092 \times 10^{-4}) \text{ m}^3}{\text{mol}}$$

StyleForm[TableForm[{T_b, B_{324.145}, B_{124.145}},

TableHeadings → {"T_{Boyle}=T_b", "B(T_b+100)", "B(T_b-100)"}, None]],

Subsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]

T_{Boyle}=T_b	224.145 K
B(T_b+100)	$\frac{(2.88595 \times 10^{-5}) \text{ m}^3}{\text{mol}}$
B(T_b-100)	$-\frac{(1.12092 \times 10^{-4}) \text{ m}^3}{\text{mol}}$

Si T ↑ les repulsions són > l'atracció, aleshores ⇒ $P_{\text{real}} > P_{\text{ideal}}$

Si T ↓ l'atracció és > que la repulsió i aleshores ⇒ $P_{\text{real}} < P_{\text{ideal}}$

■ **d) Comentar la frase que $V_2(r)$ determina la $g(r)$ per a la substància.**

Sols és correcta per a la substància en fase gasosa, però incorrecta per a la substància en fase líquida a causa de la major densitat (~ 1000 més) que s'ha de contar amb el potencial de força mitjana, $w_2(r)$ per a determinar la funció de distribució radial (fase condensada).

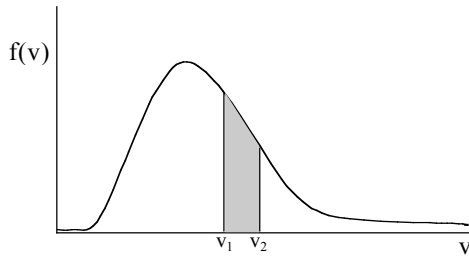
2.- A partir de la llei de distribució de velocitat dels gasos, $f(v)$, es pot calcular la velocitat mitjana de les molècules de massa m , a la temperatura T , $\langle v \rangle$, i també la velocitat quadràtica mitjana, $\langle v^2 \rangle$, de la qual es pot obtenir la pressió exercida per un gran nombre de molècules tancades en un recipient de volum, V , situat a la Lluna, P . També es pot deduir, per exemple, que la velocitat d'eixida de les molècules per un xicotet forat d'àrea, A , en la paret d'aquest recipient és $-dN/dt$.

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right); \quad \langle v \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}; \quad P = \frac{mN\langle v^2 \rangle}{3V}$$

$$\langle v^2 \rangle = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2}; \quad -\frac{dN}{dt} = \frac{AP}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

Qüestions:

- Quina és l'energia cinètica mitjana a 300 K de les molècules si el gas és l'oxigen?. I si el gas fora nitrogen?.
- Deduïu l'equació de la velocitat mitjana de les molècules d'oxigen a una temperatura T . Com deduiries $\langle v^3 \rangle$.
- Deduïu l'equació que dóna el temps que tardarà en buidar-se a la meitat el recipient que es manté a una temperatura constant en la Lluna. Feu el càlcul per al cas que el recipient siga d'un metre cúbic amb un forat de 1 mil·límetre quadrat, que inicialment conté oxigen a una pressió de 1 atmosfera es va buidar a una temperatura de 330 K.
- En la gràfica següent, Quin significat físic té l'àrea ratllada baix la corba?.



$$f[v] := 4 \pi v^2 \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{3/2} \text{Exp} \left[- \frac{m v^2}{2 k_B T} \right];$$

■ **a) Energia cinètica mitjana de les molècules d' O_2 a 300K:**

Precisament la temperatura com a magnitud estadística macroscòpica relaciona l'energia cinètica mitjana de les molècules, per tant:
 $\langle \text{Energia cinètica} \rangle_{O_2} = \frac{3}{2} k_B T = \langle \text{Energia cinètica} \rangle_{N_2}$ (no depèn de la massa molecular).

■ **b1) deducció de $\langle v \rangle$:**

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv = 4 \pi \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \text{Exp} \left[- \frac{m v^2}{2 k_B T} \right] dv$$

integral que és estàndard si fem el canvi $a = \frac{m}{2 k_B T}$ i $n = 1 \implies \int_0^{\infty} v^{2n+1} \text{Exp}[-a v^2] dv = \frac{n!}{2 a^{n+1}}$

$$\langle v \rangle = 4 \pi \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{1!}{2 \left(\frac{m}{2 k_B T} \right)^2} = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}}$$

■ **b2) deducció de $\langle v^3 \rangle$:**

$$\langle v^3 \rangle = \int_0^{\infty} v^3 f(v) dv = 4 \pi \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^5 \text{Exp} \left[- \frac{m v^2}{2 k_B T} \right] dv$$

integral que és estàndard si fem el canvi $a = \frac{m}{2 k_B T}$ i $n = 2 \implies \int_0^{\infty} v^{2n+1} \text{Exp}[-a v^2] dv = \frac{n!}{2 a^{n+1}}$

$$\langle v^3 \rangle = 4 \pi \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{2!}{2 \left(\frac{m}{2 k_B T} \right)^3} = \frac{8 k_B T}{m} \sqrt{\frac{2 k_B T}{\pi m}} = 8 \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{3/2}$$

mitjanaVcubica = Integrate[$v^3 f[v]$, { v , 0, ∞ }, Assumptions $\rightarrow \text{Re} \left[\frac{m}{k_B T} \right] > 0$]

$$\frac{8 \sqrt{\frac{2}{\pi}}}{\left(\frac{m}{k_B T} \right)^{3/2}}$$

■ **c) Equació del temps de durada $\tau_{1/2}$**

Si l'equació que ens dóna la pèrdua de gas per l'orifici s'indica abans com:

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{P A}{\sqrt{2 \pi m k_B T}} \quad (1)$$

i el gas es tractat com gas ideal, la pressió en funció del volum a $T = \text{constant}$, serà:

$$P V = n R T \implies P = \frac{N k_B N_A T}{N_A V} = \frac{N k_B T}{V}; \quad (2)$$

substituint la P de (2) en la (1) tindrem l'equació diferencial de N vs t:

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{PA}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = \frac{N k_B T}{V} \frac{A}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = \frac{A}{V} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} N$$

separant variables i integrant entre nombre de molècules inicials, N_0 i $\frac{N_0}{2}$ tindrem:

$$-\frac{dN}{N} = \frac{A}{V} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} dt \quad \Rightarrow \quad -\int_{N_0}^{N_0/2} \frac{1}{N} dN = \frac{A}{V} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \int_0^{\tau_{1/2}} dt$$

$$-\int_{N_0}^{N_0/2} \frac{1}{N} dN$$

Log[2]

$$\frac{A}{V} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \int_0^{\tau_{1/2}} dt$$

$$\frac{A \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \tau_{1/2}}{\sqrt{2\pi m}}$$

L'equació buscada és:

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{V \text{Ln}[2]}{A} \left(\frac{2\pi m}{k_B T} \right)^{1/2}$$

$$\tau_{\text{UnMitg}} = \frac{V \text{Log}[2]}{A} \left(\frac{2\pi M_r}{R T} \right)^{1/2} /.$$

$$\{V \rightarrow 1 \text{ m}^3, A \rightarrow 10^{-6} \text{ m}^2, M_r \rightarrow 32 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 330 \text{ K}\} / \cdot \sqrt{\frac{\text{kg}}{\text{J}}} \text{ m} \rightarrow \text{s}$$

5933.56 s

StyleForm[TableForm[

{ " $\tau_{\frac{1}{2}}$ = " PrecedenceForm[τ_{UnMitg} segons / s], " $\tau_{\frac{1}{2}}$ = " PrecedenceForm[τ_{UnMitg} / 60 (minuts / s)],
" $\tau_{\frac{1}{2}}$ = " PrecedenceForm[τ_{UnMitg} / 3600 (Hores / s)] }, Subsection, FontColor \rightarrow RGBColor[0, 0, 1]]

$$\tau_{\frac{1}{2}} = 5933.56 \text{ segons}$$

$$\tau_{\frac{1}{2}} = 98.8926 \text{ minuts}$$

$$\tau_{\frac{1}{2}} = 1.64821 \text{ Hores}$$

■ d) Significat físic de l'àrea ratllada:

Es tracta de l'area corresponent a la funció de distribució de velocitats entre dos valors de la velocitat, o siga:

$$\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$$

Que ens dona la probabilitat de trobar a molècules del gas amb una celeritat entre v_1 i v_2 o també es pot dir quina és la fracció de molècules que tenen una velocitat entre els valors de v_1 i v_2 . Per tant:

$$\frac{dN(v_1 < v < v_2)}{N} = \text{Probabilitat} = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$$

3.1.-La difusió d'una capa infinitesimal de solut col·locada al fons d'un got, està determinada per l'equació:

$$C(z,t) = \frac{n_0}{A \sqrt{\pi D t}} \text{Exp}\left(-\frac{z^2}{4 D t}\right)$$

on A és l'àrea de la secció transversal del got, n_0 és el nombre de mols de solut, z la distància al fons del got, D el coeficient de difusió, t el temps transcorregut i C la concentració. Obtingueu les expressions següents:

(a) La distància mitjana recorreguda per les molècules al cap d'un temps t .

(b) La proporció de molècules que han recorregut una distància superior a la distància mitjana al cap d'un temps t .

(a) Distància mitjana

La distància mitjana es calcula mitjançant la següent expressió: $\langle z \rangle = \int_0^\infty z f(z) dz$ la qual cosa implica conèixer la funció de distribució $f(z)$. Per definició:

$$f(z) dz = \frac{dn}{n_0} = \frac{1}{n_0} C dV = \frac{1}{n_0} C A dz$$

per tant la funció $f(z)$ si coneguem la $C(z,t)$ vindrà donada substituint adientment, per:

$$\text{funcioDistribucioz}[z_] := \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \text{Exp}\left[-\frac{z^2}{4 D t}\right]$$

$$\text{meanz} := \int_0^\infty z \text{funcioDistribucioz}[z] dz$$

meanz

$$\frac{\text{If}\left[\text{Re}\left[\frac{1}{D t}\right] > 0, 2 D t, \int_0^\infty e^{-\frac{z^2}{4 D t}} z dz\right]}{\sqrt{\pi} \sqrt{D t}}$$

$$\text{meanz} = 2 \sqrt{\frac{D t}{\pi}}$$

$$\frac{2 \sqrt{D t}}{\sqrt{\pi}}$$

(b) La proporció de molècules que han recorregut una distància superior a la distància mitjana al cap d'un temps t .

Aquest valor ve donat per l'expressió:

$$P = \int_{\langle z \rangle}^\infty f(z) dz = \int_0^\infty f(z) dz - \int_0^{\langle z \rangle} f(z) dz$$

La primera integral del segon membre és la unitat puix la funció $f(z)$ està normalitzada, aleshores: $P = 1 - \text{Integral2}$

$$\text{integral2} := \int_0^{\text{meanz}} \text{funcioDistribucioz}[z] dz$$

integral2

$$\frac{\sqrt{D} \sqrt{t} \text{Erf}\left[\frac{\sqrt{D t}}{\sqrt{D} \sqrt{\pi} \sqrt{t}}\right]}{\sqrt{D t}}$$

resultat = PowerExpand[integral2]

$$\text{Erf}\left[\frac{1}{\sqrt{\pi}}\right]$$

N[resultat]

0.575063

P = 1 - N[resultat]

0.424937

El 42.49% de les molècules han recorregut una distància superior a la $\langle z \rangle$.

(b) Variant que farà l'alumne

A partir de la $\text{integral2} = \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \int_0^{\langle z \rangle} e^{-\frac{z^2}{4 D t}} dz$ farà el canvi de variable següent:

$$x = \sqrt{\frac{1}{4Dt}} z; \quad dx = \sqrt{\frac{1}{4Dt}} dz; \quad \rightarrow dz = \sqrt{4Dt} dx \quad \text{i també} \quad z^2 = 4Dt x^2$$

quedant ara la integral 2 de la forma següent:

$$\text{integral2} = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{<z>} e^{-\frac{4Dt x^2}{4Dt}} \sqrt{4Dt} dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^r e^{-x^2} dx = \text{Erf}[r]$$

essent r el valor de x quan x pren el valor de x (<z>), o siga que r l'hem de substituir per:

$$<z> = \sqrt{\frac{1}{4Dt}} = 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \sqrt{\frac{1}{4Dt}} = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \quad \rightarrow \quad r = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \quad \text{per tant la integral2}$$

$$\text{integral2} = \text{Erf}[r] = \text{Erf}\left[\sqrt{\frac{1}{\pi}}\right] = \text{Erf}[0.56419]$$

Que fent ús de les taules de la funció d'error hem de posar:

$$\text{Erf}[0.56419] = \text{Erf}[0.56] + \frac{0.56419-0.56}{0.57-0.56} (\text{Erf}[0.57] - \text{Erf}[0.56]) =$$

$$\text{integral2} = 0.571616 + \frac{0.00419}{0.01} (0.579816 - 0.571616) = 0.575052$$

$$P = 1 - \text{integral2} = 1 - 0.575052 = 0.42495 \rightarrow 42.495\% \quad \text{a comparar amb el } 42.4937\% \text{ d'abans}$$

3.2.- Un gas a pressió atmosfèrica es troba entre dues plaques paral·leles separades 1 cm i mantingudes a diferent temperatura. Si es desitja augmentar la transferència tèrmica entre plaques, ¿seria adequat augmentar la densitat del gas?. Raoneu la resposta.

Dades addicionals:

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

La transferència de calor entre dos fonts calorífiques ve donada per:

$$J_z = -\kappa \frac{dT}{dz}, \quad \text{per tant per a una diferència de temperatura donada i a una distància concreta, augmentar}$$

la transferència tèrmica és augmentar el coeficient κ .

Si substituïm adientment el recorregut lliure mitjà i la velocitat mitjana i sabent que el calor molar a volum constant és $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$, essent $R = k_B N_A$ i també densitat és sinònim de $\frac{N}{V}$

$$\kappa = \frac{25\pi \rho C_{v,m} V}{64 N_A \sqrt{2} \pi d^2 N} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad \text{que es veu que no depèn de la densitat ni la pressió.}$$

Conclusió: Aquest coeficient és independent de la densitat, i per tant augmentant-la, nos'incrementaria la transferència tèrmica.

4.- La molécula d'hidrogen-deuteri, DH, reacciona amb un àtom d'hidrogen per donar una molécula d'hidrogen, H₂, i un àtom de deuteri, D, a la temperatura = 300K passant al través d'un estat de transició lineal. Per aquest sistema:

a1) Calculeu la funció de partició vibracional a 300K, utilitzant l'aproximació de l'oscil·lador harmònic, sabent les freqüències fonamentals de l'estructura de transició (veure la taula adjunta).

a2) Expliqueu si l'error comès al utilitzar dita aproximació, serà major o menor a 500K.

b1) Calculeu la funció de partició electrònica per a totes les espècies (reactius i estructura de transició).

b2) Quina és la contribució electrònica a l'entropia molar per a cadascuna d'elles.

c) Calculeu la constant de velocitat per a dita reacció a 300K sabent que la diferència d'energia entre els nivells fonamentals de l'estat de transició i els reactius és 8.4 kcal/mol.

Dades addicionals:

-	H	DH	(D...H...H)
M (g / mol)	1.007	3.023	4.029
B (s ⁻¹)	-	1.37 10 ¹²	2.109 10 ¹¹
ν (cm ⁻¹)	-	3810	1764 ; 870 ; 870* ;

*Exclosa la coordinada de reacció.

$$k_r = \frac{k_B T}{h} \frac{\bar{q}^\ddagger}{\frac{q_B}{N_A V} \frac{q_C}{N_A V}} \text{Exp} \left[-\frac{\Delta \epsilon_0^\ddagger}{k_B T} \right]$$

■ **a1) Funció de partició vibracional a 300K:**

$$\text{nu} := \{1764, 870, 870\} \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{ctes} := \{h \rightarrow 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, c \rightarrow 2.99792458 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}\}$$

$$\text{qvib} = \text{Table} \left[\frac{1}{1 - \text{Exp} \left[-\frac{h c \text{nu}[[i]]}{k_B T} \right]} \right], \{i, \text{Length}[\text{nu}]\} \text{ /. ctes /. T} \rightarrow 300 \text{ K}$$

$$\{1.00021, 1.01566, 1.01566\}$$

$$q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^3 \text{qvib}[[i]]$$

$$1.03178$$

■ **a2) Comentari:**

A causa de l'anarmonicitat a mesura que la T augmenta també heu farà l'error en usar una fórmula que correspon al model d'oscil.lador harmònic (tots els estats accessibles igualment separats).

■ **b1) Funció de partició electrònica:**

Ens demanen sols la funció de partició electrònica, aleshores la determinació de les funcions de partició electròniques de cadascuna de les espècies implicades serà:

$$q_{\text{electrònica}} = g_0 (\text{degeneració de l'estat fonamental}) = 2S+1 \text{ (S= moment angular d'espín total)}$$

$$q_{\text{DH}_{e1e}} = 2S + 1 \text{ / . S} \rightarrow 0$$

$$1$$

$$q_{\text{H}_{e1e}} = 2S + 1 \text{ / . S} \rightarrow 1/2$$

$$2$$

$$q_{\text{DHH}_{e1e}} = 2S + 1 \text{ / . S} \rightarrow 1/2$$

$$2$$

Conclusió: Per a cadascuna de les espècies implicades, les funcions de partició electrònica són independents de la temperatura, o siga que són constants.

■ b2) Contribució electrònica a l'entropia molar

L'entropia s'obté aplicant la següent expressió:

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + k_B \ln Q$$

Ara bé, ens demanen sols la contribució electrònica a l'entropia molar, aleshores totes les funcions que necessitem seran de caràcter únicament electrònic, per tant:

- (1) $Q_{\text{electrònica}} = q_{\text{electrònica}}^N$ (la $N!$ es reserva per conveni per a la funció de partició translacional).
- (2) $q_{\text{electrònica}} = g_0$ (degeneració de l'estat fonamental) = $2S+1$ (S = moment angular d'espín total)
- (3) $U_{\text{ele}} - U(0)_{\text{ele}} = k T^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{ele}}}{\partial T} \right)_{N,V} = N k T^2 \left(\frac{\partial \ln q_{\text{ele}}}{\partial T} \right)_{N,V}$ però la $\left(\frac{\partial \text{cte}}{\partial T} \right)_{N,V} = 0$, doncs:
- (4) $S_{\text{ele}} = 0 + k_B \ln Q_{\text{ele}} = N k_B \ln (q_{\text{ele}})$

i com hem calculat en (b1) cadascuna de les q_i dels reactius i ET, tenint en compte que pel cas d'entropia molar, $S_{\text{ele},m}$ el valor de $N = N_A$ i aleshores $N_A k_B = R$ (constant dels gasos):

$$S_{\text{DH}_{\text{ele}}} = R \text{Log}[q_{\text{DH}_{\text{ele}}}] / . R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

0

$$S_{\text{H}_{\text{ele}}} = R \text{Log}[q_{\text{H}_{\text{ele}}}] / . R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\frac{5.76318 \text{ J}}{\text{K mol}}$$

$$S_{\text{DHH}_{\text{ele}}} = R \text{Log}[q_{\text{DHH}_{\text{ele}}}] / . R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\frac{5.76318 \text{ J}}{\text{K mol}}$$

```
StyleForm[FrameBox[TableForm[{{qDH_ele, qH_ele, qH_ele}, {SDH_ele, SH_ele, SDHH_ele}},
  TableHeadings -> {{ "q_electrònica", "S_electrònica, molar"}, {"DH", "H", "DHH"} }],
  Subsection, FontColor -> RGBColor[0, 0, 1]] // DisplayForm
```

	DH	H	DHH
$q_{\text{electrònica}}$	1	2	2
$S_{\text{electrònica, molar}}$	0	$\frac{5.76318 \text{ J}}{\text{K mol}}$	$\frac{5.76318 \text{ J}}{\text{K mol}}$

■ c) Càlcul de la constant de velocitat de la reacció:

L'expressió corresponent per al càlcul de la constant de velocitat del procés és:

$$k_r = \frac{k_B T}{h} \frac{\frac{\bar{q}^\ddagger}{N_A V}}{\frac{q_H}{N_A V} \frac{q_{\text{DH}}}{N_A V}} \text{Exp} \left[-\frac{\Delta \epsilon_0^\ddagger}{k_B T} \right]$$

Necessitem calcular prèviament les funcions de partició molar estàndard de cadascuna de les espècies implicades en la reacció (reactius i estructura de transició).

A) Funció de partició de l'estructura de transició:

$$\bar{q}^\ddagger = q_{\text{tras}}^\ddagger q_{\text{rot}}^\ddagger q_{\text{vib}}^\ddagger q_{\text{ele}}^\ddagger$$

$$qET_{\text{tras}} = \left(\frac{2 \pi mET k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V / . \{mET \rightarrow 4.029 \text{ uma}, k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 300 \text{ K}, h \rightarrow 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}\} / .$$

$$\text{uma} \rightarrow 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg} / . \left(\frac{\text{kg}}{\text{J s}^2} \right)^{3/2} \rightarrow \text{m}^{-3}$$

$$\frac{7.89736 \times 10^{30} \text{ V}}{\text{m}^3}$$

$$qET_{\text{rot}} = \frac{k_B T}{\sigma h B} / . \{\sigma \rightarrow 1, k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 300 \text{ K}, h \rightarrow 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, B \rightarrow 2.109 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}\}$$

$$29.6398$$

$$qET_{\text{vib}} = 1.03178;$$

$$qET_{\text{ele}} = 2;$$

$$qET = qET_{\text{tras}} qET_{\text{rot}} qET_{\text{vib}} qET_{\text{ele}}$$

$$\frac{4.83029 \times 10^{32} \text{ V}}{\text{m}^3}$$

B) Funció de partició de l'hidrogen:

$$q_H = qH_{\text{tras}} qH_{\text{ele}}$$

$$qH_{\text{tras}} = \left(\frac{2 \pi m_H k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V / . \{m_H \rightarrow 1.007 \text{ uma}, k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 300 \text{ K}, h \rightarrow 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}\} / .$$

$$\text{uma} \rightarrow 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg} / . \left(\frac{\text{kg}}{\text{J s}^2} \right)^{3/2} \rightarrow \text{m}^{-3}$$

$$\frac{9.86802 \times 10^{29} \text{ V}}{\text{m}^3}$$

$$qH_{\text{ele}} = 2;$$

$$q_H = qH_{\text{tras}} qH_{\text{ele}}$$

$$\frac{1.9736 \times 10^{30} \text{ V}}{\text{m}^3}$$

C) Funció de partició de la molècula HD:

$$q_{HD} = qHD_{\text{tras}} qHD_{\text{rot}} qHD_{\text{vib}} qHD_{\text{ele}}$$

$$qHD_{\text{tras}} = \left(\frac{2 \pi m_{HD} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V / . \{m_{HD} \rightarrow 3.023 \text{ uma}, k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 300 \text{ K}, h \rightarrow 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}\} / .$$

$$\text{uma} \rightarrow 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg} / . \left(\frac{\text{kg}}{\text{J s}^2} \right)^{3/2} \rightarrow \text{m}^{-3}$$

$$\frac{5.13267 \times 10^{30} \text{ V}}{\text{m}^3}$$

$$qHD_{\text{rot}} = \frac{k_B T}{\sigma h B} / . \{\sigma \rightarrow 1, k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 300 \text{ K}, h \rightarrow 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, B \rightarrow 1.370 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}\}$$

$$4.56279$$

$$qHD_{\text{vib}} = \frac{1}{1 - \text{Exp}\left[-\frac{hc \nu}{k_B T}\right]} / .$$

$$\{h \rightarrow 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, c \rightarrow 3.99792458 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, \nu \rightarrow 3810 \text{ cm}^{-1}, k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 300 \text{ K}\}$$

1.

$$q_{HD_{ele}} = 1;$$

$$q_{HD} = q_{HD_{tras}} q_{HD_{rot}} q_{HD_{vib}} q_{HD_{ele}}$$

$$\frac{2.34193 \times 10^{31} \text{ V}}{\text{m}^3}$$

D) Termini Exp[$-\frac{\Delta \varepsilon_0^\ddagger}{k_B T}$]

$$\frac{\Delta \varepsilon_0^\ddagger}{k_B T} = \frac{N_A \Delta \varepsilon_0^\ddagger}{N_A k_B T} = \frac{\Delta E_0^\ddagger}{R T}$$

$$\text{Exp}\left[-\frac{\Delta E_{0ET}}{R T}\right] /. \{\Delta E_{0ET} \rightarrow 8.4 \text{ kcal mol}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 300 \text{ K}\} /. \text{kcal} \rightarrow 4.184 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$7.59909 \times 10^{-7}$$

$$k_r = \frac{k_B T}{h} \frac{\frac{q_{ET}}{V_{NA}}}{\frac{q_H}{V_{NA}} \frac{q_{HD}}{V_{NA}}} \text{Exp}\left[-\frac{\Delta E_{0ET}}{R T}\right] /. \{k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 300 \text{ K}, h \rightarrow 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s},$$

$$\Delta E_{0ET} \rightarrow 8.4 \text{ kcal mol}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, N_A \rightarrow 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}\} /. \text{kcal} \rightarrow 4.184 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$\frac{29.8954 \text{ m}^3}{\text{mol s}}$$

StyleForm["k_r = " PrecedenceForm[k_r 10³ m⁻³ M⁻¹ s⁻¹ mol s],
Subsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]

$$k_r = \frac{29895.4}{\text{M s}}$$

5.1.- La següent taula mostra els volums de nitrogen (reduïts a 0°C i 1 bar de pressió) adsorbits per gram de carboni actiu a 0°C a les següents pressions:

p/Pa	524	1731	3058	4534	7497
V/cm ³ g ⁻¹	0.987	3.04	5.08	7.04	10.31

- Determineu les constants de l'adsorció tot i que respon al model de Langmuir.
- Quina pressió es requereix per cobrir un 80% de la superfície de carboni a 0°C.
- Si l'àrea de la secció transversal de la molècula de nitrogen és $8.6 \times 10^{-20} \text{ m}^2$, quina serà l'àrea que per gram té dit carboni actiu?

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

```
<< Statistics`NonlinearFit`
```

a) Càlcul de les constants, V_m i K_{ads}

```
p := {524., 1731., 3058., 4534., 7497.} Pa;
```

```
v := {0.987, 3.04, 5.08, 7.04, 10.31} cm3 g-1;
```

Si el model és la isoterma de Langmuir s'ha de complir l'expressió: $\theta = \frac{V}{V_\infty} = \frac{K p}{1 + K p}$
fent la inversa trobarem que:

$$\frac{V_\infty}{V} = \frac{1 + K p}{K p} \implies \frac{1}{V} = \frac{1}{V_\infty} + \frac{1}{V_\infty K p} \text{ equivalent a } \frac{p}{V} = \frac{1}{K V_\infty} + \frac{p}{V_\infty}$$

Si representem la inversa del volum front a la inversa de la pressió, o també p/V front a p ens ha de donar línies rectes. De les ordenades a l'origen i pendents s'obtidrà les constants, demanades.

a1) Variant inversa de volum front inversa de pressió: $\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{\infty}} + \frac{1}{V_{\infty} K p}$

`dades1 := Transpose[{103 Pa / p, cm3 g-1 / V}];`

`TableForm[Transpose[{p / Pa, V / cm3 g, Pa / p, cm3 g-1 / V}],
TableHeadings → {None, {"p/Pa", "V/cm3g-1", "Pa-1/p", "cm-3g/V"}}]`

p/Pa	V/cm ³ g ⁻¹	Pa ⁻¹ /p	cm ⁻³ g/V
524.	0.987	0.0019084	1.01317
1731.	3.04	0.000577701	0.328947
3058.	5.08	0.000327011	0.19685
4534.	7.04	0.000220556	0.142045
7497.	10.31	0.000133387	0.0969932

`regres1 = Regress[dades1, {1, x}, x]`

ParameterTable →		Estimate	SE	TStat	PValue
1		0.0287074	0.000843744	34.0239	0.0000558175
x		0.516086	0.00092623	557.189	1.27484 × 10 ⁻⁸

`RSquared → 0.99999, AdjustedRSquared → 0.999987, EstimatedVariance → 1.83853 × 10-6,`

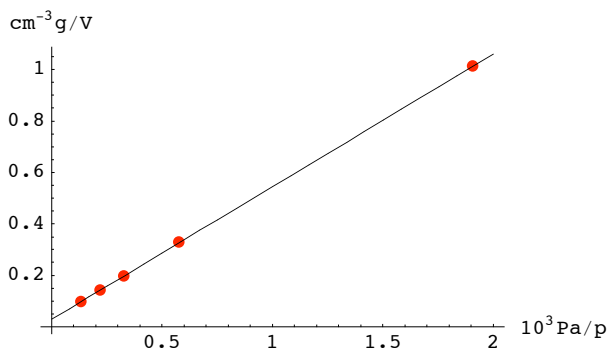
ANOVA Table →		DF	SumOfSq	MeanSq	FRatio	PValue
Model		1	0.570789	0.570789	310460.	1.27484 × 10 ⁻⁸
Error		3	5.51558 × 10 ⁻⁶	1.83853 × 10 ⁻⁶		
Total		4	0.570795			

`ft1 = Fit[dades1, {1, x}, x]`

0.0287074 + 0.516086 x

`pt1 = Plot[ft1, {x, 0, 2}, DisplayFunction → Identity];`

`Show[lp1, pt1, DisplayFunction → $DisplayFunction];`



Ordenada a l'origen = $\frac{1}{V_{\infty}} = 0.0287074 \text{ cm}^{-3} \text{ g} \Rightarrow \text{Inversa} \Rightarrow V_{\infty} = 34.8342 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$

Pendent = $\frac{1}{K V_{\infty}} = 10^3 \cdot 0.516086 \text{ cm}^{-3} \text{ g Pa} \Rightarrow \text{Inversa} \Rightarrow K = \frac{1}{516.086 V_{\infty}} = 5.562 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$

a2) Variant pressió inversa de volum front a la pressió: $\frac{p}{V} = \frac{1}{K V_{\infty}} + \frac{p}{V_{\infty}}$

`dades2 := Transpose[{p / Pa, cm3 g-1 p / V / Pa}];`

```
TableForm[Transpose[{p / Pa, V / cm3 g, (p / Pa) / (V / cm3 g)}],
  TableHeadings → {None, {"p/Pa", "V/cm3g-1", "p/V(Pa/cm3g)"}}]
```

p/Pa	V/cm ³ g ⁻¹	p/V(Pa/cm ³ g)
524.	0.987	530.902
1731.	3.04	569.408
3058.	5.08	601.969
4534.	7.04	644.034
7497.	10.31	727.158

```
lp2 = ListPlot[dades2, Prolog → PointSize[0.025], PlotStyle → RGBColor[0, 0, 1],
  AxesLabel → {"p/Pa", "p/V (Pa/cm3g)"}, DisplayFunction → Identity];
```

```
regres2 = Regress[dades2, {1, x}, x]
```

	Estimate	SE	TStat	PValue
{ParameterTable → 1	517.953	1.7278	299.777	8.18578×10^{-8}
x	0.0278889	0.000408645	68.2472	6.93236×10^{-6}

```
RSquared → 0.999356, AdjustedRSquared → 0.999142, EstimatedVariance → 4.87975,
```

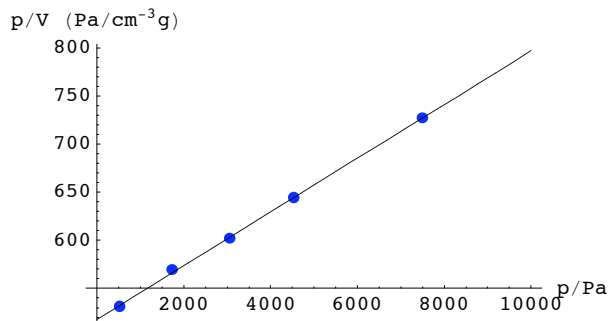
	DF	SumOfSq	MeanSq	FRatio	PValue
ANOVA Table → Model	1	22728.3	22728.3	4657.68	6.93236×10^{-6}
Error	3	14.6392	4.87975		
Total	4	22742.9			

```
ft2 = Fit[dades2, {1, x}, x]
```

```
517.953 + 0.0278889 x
```

```
pt2 = Plot[ft2, {x, 0, 10000}, DisplayFunction → Identity];
```

```
Show[lp2, pt2, DisplayFunction → $DisplayFunction];
```



$$\text{Ordenada a l'origen} = \frac{1}{K V_{\infty}} = 517.953 \text{ Pa}/(\text{cm}^{-3} \text{g})$$

$$\text{Pendent} = \frac{1}{V_{\infty}} = 0.0278889 \text{ cm}^{-3} \text{g} \Rightarrow \text{Inversa} \Rightarrow V_{\infty} = \frac{1}{0.0278889} = 35.85 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$$

$$K = \frac{\text{Pendent}}{\text{Ordenada a l'origen}} = \frac{\frac{1}{V_{\infty}}}{\frac{1}{K V_{\infty}}} = \frac{0.0278889}{517.953} = 5.384 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$$

a3) Alternativa no linial:

L'expressió matemàtica corresponent al model d'isoterma de Langmuir és: $\theta = \frac{V}{V_{\infty}} = \frac{K p}{1 + K p}$
que correspon a una expressió de V i p no linial.

```
dades3 := Transpose[{p / Pa, V / cm3 g}];
```

```
TableForm[Transpose[{p/Pa, V/cm³g}], TableHeadings → {None, {"p/Pa", "V/cm³g⁻¹"}}]
```

p/Pa	V/cm³g⁻¹
524.	0.987
1731.	3.04
3058.	5.08
4534.	7.04
7497.	10.31

```
lp3 = ListPlot[dades3, Prolog → PointSize[0.025], PlotStyle → RGBColor[0, 1, 0],
  AxesLabel → {"p/Pa", "V/cm³g⁻¹"}, DisplayFunction → Identity];
```

```
regres3 = NonlinearRegress[dades3,  $\frac{Kp}{1 + Kp}$ , x, {K, K}]
```

```
{BestFitParameters → {K → 0.00193078, K → 0.0000538377},
```

	Estimate	Asymptotic SE	CI
ParameterCITable → K	0.00193078	6.12021×10^{-6}	{0.0019113, 0.00195025}
K	0.0000538377	7.03778×10^{-7}	{0.0000515979, 0.0000560774}

```
EstimatedVariance → 0.000144285,
```

	DF	SumOfSq	MeanSq
ANOVA Table → Model	2	191.879	95.9397
Error	3	0.000432856	0.000144285
Uncorrected Total	5	191.88	
Corrected Total	4	51.8853	

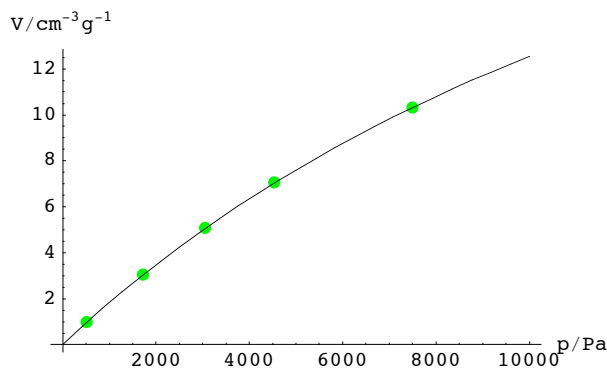
```
AsymptoticCorrelationMatrix →  $\begin{pmatrix} 1. & 0.961853 \\ 0.961853 & 1. \end{pmatrix}$ ,
```

	Curvature
FitCurvatureTable → Max Intrinsic	0.00222147
Max Parameter-Effects	0.00835311
95. % Confidence Region	0.323557

```
ft3 = NonlinearFit[dades3,  $\frac{Kp}{1 + Kp}$ , x, {K, K}]
```

$$\frac{0.00193078 x}{1 + 0.0000538377 x}$$

```
Show[lp3, pt3, DisplayFunction → $DisplayFunction];
```



$K = 5.38377 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ (que és molt semblant al resultat obtingut en l'apartat (a2).

$$V_{\infty} = \frac{Kp}{K} = \frac{0.00193078}{5.38377 \times 10^{-5}} = \mathbf{35.863 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}}$$

b) Càlcul de la pressió per recobrir un 80% del carboni:

De la isoterma de Langmuir, s'obté que: $\theta = \frac{V}{V_{\infty}} = \frac{Kp}{1 + Kp} \implies p = \frac{\theta}{K(1 - \theta)}$;

Si $\theta = 0.8$ (80% de centres ocupats), $\implies (1 - \theta) = 0.2$, i aleshores:

$$\text{pressio80} := \frac{\theta}{K_{\text{ads}} (1 - \theta)};$$

```
StyleForm[TableForm[pressio80, TableHeadings -> {"b1)", "b2)", "b3)"}], Automatic]],
Subsubsection, FontColor -> RGBColor[0, 0, 1]] /. {theta -> 0.8, Kads -> {5.562, 5.384, 5.38377} 10^-5 Pa^-1}
```

b1)	71916.6 Pa
b2)	74294.2 Pa
b3)	74297.4 Pa

c) Si l'area de la secció transversal de la molècula de nitrogen és $8.6 \times 10^{-20} \text{ m}^2$, quina serà l'àrea que per gram té dit carboni actiu?

Hopòtesi de gas perfecte: $P V = n R T \implies P_0 V_0 = \frac{N_\infty}{N_{\text{Avog}}} R T_0$

$$P_0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa.}$$

$$N_{\text{Avog}} = 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ molècules mol}^{-1}$$

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

$$T = 273.15 \text{ K}$$

$$N_\infty := \frac{P_0 V_{\text{monocapa}}}{R T_0} N_{\text{Avog}} /. \{P_0 \rightarrow 10^5 \text{ Pa}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T_0 \rightarrow 273.15 \text{ K},$$

$$N_{\text{Avog}} \rightarrow 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ molècules mol}^{-1}, V_{\text{monocapa}} \rightarrow \{34.83, 35.85, 35.86\} \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}\} /. \frac{\text{m}^3 \text{ Pa}}{\text{J}} \rightarrow 1; N_\infty$$

$$\left\{ \frac{9.23563 \times 10^{20} \text{ molècules}}{\text{g}}, \frac{9.50609 \times 10^{20} \text{ molècules}}{\text{g}}, \frac{9.50875 \times 10^{20} \text{ molècules}}{\text{g}} \right\}$$

$$\text{Superficie} = N_\infty \sigma /. \sigma \rightarrow 8.6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ molècules}^{-1}$$

$$\left\{ \frac{79.4264 \text{ m}^2}{\text{g}}, \frac{81.7524 \text{ m}^2}{\text{g}}, \frac{81.7752 \text{ m}^2}{\text{g}} \right\}$$

```
StyleForm[TableForm[Transpose[{N_\infty, Superficie}],
TableHeadings -> {"c1)", "c2)", "c3)"}], {"N_\infty", "Superficie"}]],
Subsubsection, FontColor -> RGBColor[0, 0, 1]]
```

	N_∞	Superficie
c1)	$\frac{9.23563 \times 10^{20} \text{ molècules}}{\text{g}}$	$\frac{79.4264 \text{ m}^2}{\text{g}}$
c2)	$\frac{9.50609 \times 10^{20} \text{ molècules}}{\text{g}}$	$\frac{81.7524 \text{ m}^2}{\text{g}}$
c3)	$\frac{9.50875 \times 10^{20} \text{ molècules}}{\text{g}}$	$\frac{81.7752 \text{ m}^2}{\text{g}}$

5.2.- Una mostra polimèrica està constituïda per tres poliestirens de les següents característiques:

2 mols de poliestiré A amb pes molecular = 200000,

5 mols de poliestiré B amb pes molecular = 1000000, i

3 mols de poliestiré C amb pes molecular = 500000.

Calculeu l'índex de polidispersitat definit per $(\overline{M}_w / \overline{M}_n)$ de la mostra.

```
<< Statistics`DataManipulation`
```

```
Num := {2, 5, 3};
```

```
M := {200000., 1000000., 500000.};
```

```
Magnituds := {Num, M, Num M, Num M^2};
```

```
Sumatori = Table[Last[CumulativeSums[Magnituds[[i]]]], {i, Length[Magnituds]}]
```

```
{10, 1.7 \times 10^6, 6.9 \times 10^6, 5.83 \times 10^{12}}
```



```
StyleForm[TableForm[{{Num, M, Num M, Num M^2}, Sumatori},
  TableHeadings -> {{TableForm[{"polimer_A", "polimer_B", "polimer_C"}], "Sumatori"},
  {"Ni", "Mi", "NiMi", "NiMi2"}}], Subsubsection]
```

	N _i	M _i	N _i M _i	N _i M _i ²
polimer_A	2	200000.	400000.	8. × 10 ¹⁰
polimer_B	5	1. × 10 ⁶	5. × 10 ⁶	5. × 10 ¹²
polimer_C	3	500000.	1.5 × 10 ⁶	7.5 × 10 ¹¹
Sumatori	10	1.7 × 10 ⁶	6.9 × 10 ⁶	5.83 × 10 ¹²

$$\overline{M}_n := \frac{\sum_{i=1}^3 \text{Num}[[i]] M[[i]]}{\sum_{i=1}^3 \text{Num}[[i]]}; \overline{M}_n$$

690000.

$$\overline{M}_w := \frac{\sum_{i=1}^3 \text{Num}[[i]] M[[i]]^2}{\sum_{i=1}^3 \text{Num}[[i]] M[[i]]}; \overline{M}_w$$

844928.

Index de polidispersitat:

$$\text{IndexPolidispersitat} := \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}; \text{IndexPolidispersitat}$$

1.22453

```
StyleForm[TableForm[{{Mn, Mw, IndexPolidispersitat}},
  TableHeadings -> {None, {"Mn", "Mw", "IndexPolidispersitat"}},
  Subsubsection, FontColor -> RGBColor[0, 0, 1]]
```

\overline{M}_n	\overline{M}_w	IndexPolidispersitat
690000.	844928.	1.22453

6.- La tensió superficial, γ , d'una substància en dissolució aquosa a 25 °C es relaciona amb la seua concentració, C, mitjançant la següent expressió:

$$\gamma = \gamma_0 - a \ln(1 + bC)$$

On $\gamma_0 = 0.725 \text{ N/m}$; $a = 1.25 \times 10^{-2} \text{ N/m}$; i $b = 2.3 \text{ M}^{-1}$.

a) Quina serà la concentració superficial d'excés i l'àrea mitjana ocupada per la molècula de tensioactiu en la superfície quan la concentració del mateix siga igual a $3.4 \times 10^{-3} \text{ M}$?

b) L'altura màxima assolida a 30 °C pel mercuri en un electròmetre capil·lar de 0.30 mm de diàmetre en una dissolució acuosa 0.01M de CaCl₂ és 4.25 cm, essent la diferència de potencial igual a -0.42V. Quina seria l'altura assolida si s'aplicara una diferència de potencial de -0.67V segons el model de Gouy-Chapman?

Dada adicional: $\epsilon_{30^\circ\text{C}} = 78 \epsilon_0$ $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$; $\rho_{\text{Hg}} = 13579 \text{ kgm}^{-3}$

$$\gamma = \frac{r \rho g h}{2} \text{ amb } \cos \theta = 1 \quad \gamma = \gamma^{\text{màx}} - \frac{\epsilon}{2 \chi_D} \phi_c^2$$

$$d\gamma = -\Gamma_{2(1)} d\mu_2 \quad ; \quad \mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln \frac{c_2}{c_0^2}$$

$$\gamma = \gamma^{\text{màx}} - \frac{\epsilon}{2 \chi_D} \phi_c^2 \quad \chi_D = \left(\frac{\epsilon RT}{2 I F^2} \right)^{1/2}$$

■ **a1) Concentració superficial d'excés:**

La isoterma d'adsorció de Gibbs ens relaciona Γ_2 :

$$\Gamma_2 = - \frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C} \right)$$

i tenim la relació de γ amb la concentració, C

$$\gamma[C] := \gamma_{\max} - a \text{Log}[1 + b C];$$

$$D[\gamma[C], C]$$

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

$$D[\gamma[C], C] /. \{a \rightarrow 1.25 \cdot 10^{-2} \text{ N m}^{-1}, b \rightarrow 2.3 \text{ M}^{-1}\}$$

$$- \frac{0.02875 \text{ N}}{\text{m} \left(1 + \frac{2.3 C}{\text{M}}\right)}$$

$$\Gamma_2[C] := - \frac{C}{R T} \partial_c \gamma[C]; \Gamma_2[C]$$

$$\frac{a b C}{(1 + b C) R T}$$

$$\text{concSuperficial} = \Gamma_2[C] /.$$

$$\{a \rightarrow 1.25 \cdot 10^{-2} \text{ N m}^{-1}, b \rightarrow 2.3 \text{ M}^{-1}, C \rightarrow 3.4 \cdot 10^{-3} \text{ M}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 298.15 \text{ K}\} /. \frac{\text{N}}{\text{J}} \rightarrow \text{m}^{-1}$$

$$\frac{3.91257 \times 10^{-8} \text{ mol}}{\text{m}^2}$$

`StyleForm[" $\Gamma_2 =$ " PrecedenceForm[concSuperficial], Subsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]`

$$\Gamma_2 = \frac{3.91257 \times 10^{-8} \text{ mol}}{\text{m}^2}$$

■ **a2) Àrea mitjana ocupada per la molècula de tensioactiu**

$$\text{area} = \frac{1}{\text{concSuperficial } N_A} /. \{N_A \rightarrow 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}\}$$

$$4.24411 \times 10^{-17} \text{ m}^2$$

$$\text{area} /. \text{m} \rightarrow 10^{10} \text{ \AA}$$

$$4244.11 \text{ \AA}^2$$

`StyleForm["Àrea de una molècula = " PrecedenceForm[area], Subsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]`

$$\text{Àrea de una molècula} = 4.24411 \times 10^{-17} \text{ m}^2$$

■ **b) Electrocapil.laritat:**

El model de Gouy-Chapman condueix a la següent relació entre la tensió superficial i el potencial de la corba electrocapil.lar:

$$\text{gama} = \text{gama}_{\max} - \frac{\epsilon}{2\chi_D} \phi_e^2$$

on $\phi_e = V - V_{\max}$

Quan $V = V_{\max} \implies \gamma = \gamma_{\max}$, aleshores

$$\text{gamma}[V_] := \gamma_{\max} - \frac{\epsilon}{2\chi_D} (V + 0.42)^2;$$

La relació que existeix entre tensió superficial màxima i l'altura màxima d'arribada és:

$$\gamma_{\max} = \frac{r \rho g h_{\max}}{2};$$

on r és el radi del capil.lar, ρ , la densitat del mercuri i g l'acceleració de la gravetat. Per tant

$$\text{gammaMax} = \gamma_{\max} /. \left\{ r \rightarrow \frac{0.30}{2} 10^{-3} \text{ m}, \rho \rightarrow 13579 \text{ kg m}^{-3}, g \rightarrow 9.80665 \text{ m s}^{-2}, h_{\max} \rightarrow 0.0425 \text{ m} \right\} /. \frac{\text{kg}}{\text{s}^2} \rightarrow \text{N m}^{-1}$$

$$\frac{0.424462 \text{ N}}{\text{m}}$$

El valor de la χ_D ve donat per l'expressió que s'assenyala:

$$\text{conc} = 0.01 \text{ M};$$

$$\text{Z} := \{-1, +2\};$$

$$\text{Conc} := \{2 \text{ conc}, \text{ conc}\};$$

General::spell1 : Possible spelling error: new symbol name "Conc" is similar to existing symbol "conc". More...

$$\text{forçaIonica} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \text{Z}[[i]]^2 \text{Conc}[[i]]$$

$$0.03 \text{ M}$$

$$\chi_D = \sqrt{\frac{\epsilon R T}{2 \text{forçaIonica} F^2}} /. \left\{ \epsilon \rightarrow 78.85419 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \right.$$

$$\left. T \rightarrow (273.15 + 30) \text{ K}, F \rightarrow 96485.3 \text{ C mol}^{-1} \right\} /. \text{M} \rightarrow 10^3 \text{ mol m}^{-3} /. \sqrt{\text{m}^2} \rightarrow \text{m}$$

$$1.76536 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$\gamma = \text{gammaMax} - \frac{78.85419 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}}{2 \chi_D} (-0.67 \text{ V} + 0.42 \text{ V})^2 /. \frac{\text{C}^2 \text{ V}^2}{\text{J m}^2} \rightarrow \text{N m}^{-1}$$

$$\frac{0.412236 \text{ N}}{\text{m}}$$

$$h = \frac{2 \gamma}{r g \rho} /. \left\{ r \rightarrow \frac{0.30}{2} 10^{-3} \text{ m}, \rho \rightarrow 13579 \text{ kg m}^{-3}, g \rightarrow 9.80665 \text{ m s}^{-2} \right\} /. \frac{\text{N s}^2}{\text{kg}} \rightarrow \text{m}$$

$$0.0412759 \text{ m}$$

StyleForm["altura en les condicions = " PrecedenceForm[h],
Subsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]

altura en les condicions = 0.0412759 m