

1.-

1.1. Calculeu la funció de partició molecular, a $T = 0 \text{ K}$ i $T = \infty$, per a una hipotètica molècula diatòmica heteronuclear, suposant:

Tipus	Nombre de nivells	Degeneració nivell 1	Degeneració nivell 2	Degeneració nivell 3	Degeneració nivell 4
translació	4	1	3	5	7
rotació	4	1	2	3	4
vibració	2	1	1		
electrònica	1	2			

SOLUCIÓ:

Tipo	Número de estados accesibles a $T=0$	Número de estados accesibles a $T=\infty$
traslación	1	$1+3+5+7=16$
rotación	1	$1+2+3+4=10$
vibración	1	$1+1=2$
electrónica	2	2
q	$1 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 2 = 2$	$16 \cdot 10 \cdot 2 \cdot 2 = 640$

1.2. Determineu el valor de la capacitat calorífica molar a volum constant per a un gas ideal format per molècules de $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, suposant que les molècules són estables a temperatures molt altes ($T \rightarrow \infty$).

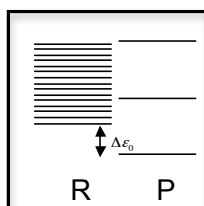
SOLUCIÓ:

$C_{v,m}$	$T \Rightarrow \infty$
Traslacion	$3/2R$
Rotación	$3/2R$
Vibración	$(3 \cdot 6 - 6)R = 12R$
Total	$15R = 124.72 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

1.3. En la següent figura es mostra el diagrama de nivells d'energia per als reactius i els productes de l'equilibri $R \rightleftharpoons P$. Tant reactius com productes tenen infinits nivells amb degeneració = 1.

(i) Cap a on estarà desplaçat l'equilibri a temperatures molt baixes?.

(ii) I a temperatures molt altes?



SOLUCIÓ:

A T baixes està desplaçat cap als productes tot i que té l'estat amb més baixa energia.

A T altes està desplaçat cap als reactius doncs té moltss més estats accessibles.

1.4. Tenim un gas format per molècules amb un nivell electrònic fonamental no degenerat i un nivell electrònic excitat triplement degenerat a 350 cm^{-1} del fonamental. Calculeu el percentatge de molècules que en promedi hi hauran en el nivell excitat a $T=300 \text{ K}$.

**SOLUCIÓ:**

$$\Delta\varepsilon = h c \tilde{\nu} / . \{h \rightarrow 6.6208 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, c \rightarrow 2.99792 \cdot 10^8 \text{ m/s}, \tilde{\nu} \rightarrow 350 \text{ cm}^{-1}\} / . \text{cm} \rightarrow 0.01 \text{ m}$$

$$6.94702 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

Tot i que assumim per conveni que l'estat fonamental té una $\varepsilon = 0$ i que en aquest cas la degeneració $g_0 = 1$ i $g_1 = 3$, tindrem

per a una $T = 300\text{K}$

$$\text{probabilitatDeEstat} = \frac{g_1 \text{Exp}\left[-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right]}{1 + g_1 \text{Exp}\left[-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right]} / . \{g_1 \rightarrow 3, k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 300 \text{ K}\}$$

$$0.359253$$

Percentatge = 35.925%

2.- Marcar sense ambigüitat la resposta correcta de cada apartat, sabent que cada resposta correcta val 2 punts i que la resposta incorrecta descomptarà 0.5 punts.

2.1. El mínim de la corba del potencial de Lennard-Jones:

- a) **Ens indica a quina distància la força entre dues molècules és zero.**
- b) **Ens indica a quina distància la força entre dues molècules és mínima.**
- c) **Ens indica a quina distància l'energia potencial entre dues molècules és zero.**
- d) **Ens indica a quina distància les forces repulsives són zero.**

2.2. Si el factor de compressibilitat, z, és major que un, podem dir que:

- a) **les forces atractives dominen.**
- b) **les forces repulsives dominen.**
- c) **hauríem de conèixer la temperatura del sistema per a saber quina domina.**
- d) **el valor z no depèn de les forces intermoleculares.**

2.3. En el potencial de Lennard-Jones ε i σ corresponen respectivament a:

- a) **El valor de l'energia en el mínim i la distància intermolecular corresponent al mínim.**
- b) **El valor de l'energia en el mínim i la distància intermolecular a la qual l'energia d'interacció és zero.**
- c) **Profunditat del mínim i distància intermolecular a la qual l'energia d'interacció és zero.**
- d) **Profunditat del mínim i distància intermolecular corresponent al mínim.**

2.4. La funció de distribució radial per a molècules monoatòmiques:

- a) **tendeix a infinit a distàncies grans.**
- b) **tendeix a zero a distàncies grans.**
- c) **tendeix a un a distàncies grans.**
- d) **tendeix al valor de la densitat macroscòpica a distàncies grans.**

2.5. Referit a la capacitat calorífica dels sòlids:

- a) **Segons el model d'Einstein la capacitat calorífica dels sòlids depèn de la temperatura.**
- b) **Segons el model de Debye la capacitat calorífica dels sòlids no depèn de la temperatura.**
- c) **Segons la mecànica clàssica la capacitat calorífica dels sòlids depèn de la temperatura.**
- d) **Experimentalment s'observa que la capacitat calorífica dels sòlids no depèn de la temperatura.**

3.- (a) Per determinar la viscositat de gasos, es dissenya un experiment el qual fa ús de la llei de Poiseuille. S'usa un tub cilíndric de diàmetre intern igual a 0.8 mm i longitud, L, desconeguda. Si en el calibratge fem servir aire a 298.15 K ($M_{\text{aire}} = 28.9 \text{ g/mol}$), la qual viscositat se coneix igual a $1.825 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, i mantenint les pressions dels extrems a 780 Torr (entrada) i 760 Torr (eixida) s'observa que en 100 segons passen 100 cm^3 (mesurats a la pressió d'eixida del tub), d'aire a través del tub. Calculeu la longitud L de dit tub.

La llei de Poiseuille en forma diferencial ens relaciona el cabal de fluid amb el gradient de pressions. Tot i que

l'aire és un fluid **compressible** haurem d'utilitzar la llei de Poiseuille per a fluids compressibles, transformant el cabal volumètric en cabal màssic que és invariant, aleshores:

$$\text{cabal Volumetric} = \frac{\Delta V}{\Delta t} = - \frac{\pi r^4}{8 \eta} \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right); \quad (1)$$

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{\frac{\Delta n R T}{P}}{\Delta t} = \frac{R T}{p} \left(\frac{\Delta m}{M_r \Delta t} \right); \text{ per tant aïllant el cabal màssic tindrem:}$$

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = M_r \frac{P}{R T} \frac{\Delta V}{\Delta t} = - \frac{\pi r^4}{8 \eta} \frac{M_r}{R T} \frac{P dP}{dz} \quad (2)$$

Aquesta és una equació diferencial de variables separables en dz i dP que integrant adientment entre condicions inicial i finals tindrem:

(1) Pel lloc de les dimensions:

$$\int_0^L dL = L - 0 = L \quad (* \text{ que és la longitud del tub } *)$$

$$\int_{P_{\text{inicial}}}^{P_{\text{final}}} P dP$$

$$\frac{P_{\text{final}}^2}{2} - \frac{P_{\text{inicial}}^2}{2}$$

L'equació (2) se convertirà en:

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = - \frac{\pi r^4}{8 \eta} \frac{M_r}{R T} \left(\frac{P_{\text{final}}^2}{2} - \frac{P_{\text{inicial}}^2}{2} \right) \frac{1}{L}$$

Per a calcular L coneguent les demés variables farem:

$$L = - \frac{\pi r^4}{8 \eta} \frac{M_r}{R T} \frac{\Delta t}{\Delta m} \left(\frac{P_{\text{final}}^2}{2} - \frac{P_{\text{inicial}}^2}{2} \right)$$

Si com ens diuen en l'enunciat el cabal s'ha mesurat a l'entrada (P_{inicial}) del tub se té que $\frac{\Delta m}{\Delta t} = M_r \frac{P_f}{R T} \frac{\Delta V}{\Delta t}$ que farem

$$L = - \frac{\pi r^4}{8 \eta} \frac{M_r}{R T} \frac{1}{M_r \frac{P_f}{R T} \frac{\Delta V}{\Delta t}} \left(\frac{P_f^2}{2} - \frac{P_i^2}{2} \right)$$

$$- \frac{\pi r^4 \Delta t \left(\frac{P_f^2}{2} - \frac{P_i^2}{2} \right)}{8 \Delta V \eta P_f}$$

$$L /. \{r \rightarrow 0.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}, P_i \rightarrow \frac{780 \text{ Torr}}{760 \frac{\text{Torr}}{\text{atm}}} 101325 \frac{\text{Pa}}{\text{atm}},$$

$$P_f \rightarrow \frac{760 \text{ Torr}}{760 \frac{\text{Torr}}{\text{atm}}} 101325 \frac{\text{Pa}}{\text{atm}}, \Delta V \rightarrow 100. \cdot 10^{-6} \text{ m}^3, \Delta t \rightarrow 100 \text{ s}, \eta \rightarrow 1.825 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s}\};$$

Style["L = " PrecedenceForm[%, 500], "Subsection", FontColor -> Hue[0.65]]

$$L = 1.48815 \text{ m}$$

(b) En la construcció d'habitatsges i per a estalviar energia en la calefacció, se sol fer una càmera o doble paret que aïlla de l'exterior.

Suposem que tenim una habitació amb una d'aquestes parets que dona a l'exterior la qual superfície és 12 m^2 amb doble paret separada uns 4 cm i que se s'ompli de escuma de poliuretà, que té una conductivitat tèrmica de $8.0 \cdot 10^{-3} \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Quina serà la velocitat de transferència de calor per conducció des de la paret de l'interior a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a la de l'exterior a $-8 \text{ }^\circ\text{C}$ quan s'hagi assolit el règim estacionari.

Se defineix velocitat de transferència $\dot{Q} = \frac{dQ}{dt}$

La llei de Fourier ens diu que la densitat de flux d'energia, J_z , en una direcció, z, ve donada per:

$$J_z = - \kappa \frac{dT}{dz} \text{ (monodimensional direcció z)}. \text{ També coneguem per definició } J_z = \frac{dQ}{A dt}, \text{ per tant tindrem:}$$

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} = -\text{Area} \kappa \frac{\Delta T}{\Delta z} \quad (\text{igualant la llei de Fourier a la definició de densitat de flux, i aïllant } \dot{Q})$$

$$\Delta T = (T_{\text{exterior}} - T_{\text{interior}}) /. \{T_{\text{exterior}} \rightarrow (-8 + 273.15) \text{ K}, T_{\text{interior}} \rightarrow (25 + 273.15) \text{ K}\}$$

$$-33. \text{ K}$$

$$\Delta z = (z_{\text{exterior}} - z_{\text{interior}}) /. \{z_{\text{exterior}} \rightarrow 0.04 \text{ m}, z_{\text{interior}} \rightarrow 0 \text{ m}\}$$

$$0.04 \text{ m}$$

$$\text{velocitatTransferenciaCalor} = -A \kappa \frac{\Delta T}{\Delta z} /. \{A \rightarrow 12 \text{ m}^2, \kappa \rightarrow 0.008 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}\};$$

$$\text{Style}["\text{velocitatTransferencia} = " \text{PrecedenceForm}[\%, 500], "Subsection", \text{FontColor} \rightarrow \text{Hue}[0.65]]$$

$$\text{velocitatTransferencia} = \frac{79.2 \text{ J}}{\text{s}}$$

(c) Calcular el coeficient d'autodifusió del nitrogen a 25 °C i 1 atm de pressió. Dades: el diàmetre molecular mitjà de las molècules de nitrogen és 3.8 Å obtingut per mesures de viscositat de gasos.

L'expressió per al coeficient d'autodifusió en gasos ve donada en el formulari com:

$$D_{jj} = \frac{3\pi}{16} \langle v \rangle \lambda \quad (1)$$

On $\langle v \rangle$ és la velocitat mitjana de les molècules, i λ el recorregut lliure mitjà.

Per a utilitzar la darrera expressió, cal substituïm aquests darrers valors pels que podem veure en el formulari (Tema 3):

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_r}}; \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{V}{\pi d^2 N}; \quad (2)$$

$$\text{Sabent que } PV = nRT = \frac{N}{N_{\text{Avog}}}RT \implies \frac{N}{V} = \frac{P N_{\text{Avog}}}{RT} \implies \frac{V}{N} = \frac{RT}{P N_{\text{Avog}}} \quad (3)$$

Aleshores l'expressió (1) tenint en compte les dites en (2) i (3) quedarà com:

$$D_{jj} = \frac{3\pi}{16} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\pi d^2} \right) \left(\frac{RT}{P N_{\text{Avog}}} \right) \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_r}};$$

Quedant definitivament reorganitzant termes com:

$$D_{jj} = \frac{3}{8\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{R^3 T^3}{M_r}} \left(\frac{1}{d^2 P N_{\text{Avog}}} \right);$$

Substituint els següents valors tindrem:

$$P = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa};$$

$$M_{N_2} = 28 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1};$$

$$d_{N_2} = 3.8 \text{ \AA} = 3.8 \cdot 10^{-10} \text{ m};$$

$$D_{jj} = \frac{3}{8\sqrt{\pi}} \frac{(8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K})^{3/2}}{(28 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})^{1/2}} \left(\frac{1}{(3.8 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2 \cdot 101325 \text{ Pa} \cdot 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \right)$$

$$0.0000177112 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)^{3/2} \text{ mol}$$

$$\text{m}^2 \sqrt{\frac{\text{kg}}{\text{mol}}} \text{ Pa}$$

$$\text{autodifusio} = D_{jj} /. \frac{\left(\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)^{3/2} \text{ mol}}{\text{m}^2 \sqrt{\frac{\text{kg}}{\text{mol}}} \text{ Pa}} \rightarrow \text{m}^2 \text{ s}^{-1};$$

Style["D_{N₂} = " PrecedenceForm[ScientificForm[autodifusio] , 500] , "Subsection" , FontColor → Hue[0.65]]

$$D_{N_2} = \frac{(1.77112 \times 10^{-5}) \text{ m}^2}{\text{s}}$$

4.- Marqueu sense ambigüitat la resposta correcta de cada apartat, sabent que cada resposta correcta val 2 punts i que la resposta incorrecta descomptarà 0.5 punts.

4.1 Quin dels següents raonaments no apareix en la Teoria de l'Estat de Transició?:

- a) el moviment dels reactius al llarg de la coordinada de reacció al travessar la superfície divisòria pot ser separat dels demés graus de llibertat i tractat clàssicament.
- b) se suposa que els reactius mantenen una distribució de Boltzmann corresponent a la temperatura del sistema durant tota la reacció.
- c) les molècules es tracten com esferes rígides caracteritzades per un diàmetre d.
- d) es suposa que tots els reactius que creuen la superfície crítica cap als reactius no poden tornar enrere.

4.2. Quin dels següents raonaments no apareixen en la teoria de col·lisions?:

- a) prediu factors pre-exponencials que depenen del diàmetre de col·lisió.
- b) és necessari superar una energia cinètica per a que es produeixi la reacció.
- c) les molècules es tracten com esferes rígides caracteritzades per un diàmetre d.
- d) permet calcular l'energia d'activació i el factor pre-exponencial, per la qual cosa és un mètode predictiu.

4.3. El pes molecular terme mitjà en número d'un polímer és Mn=150.000 i el seu índex de polidispersitat és 1.5, aleshores:

- a) Mn= 100000 y Mz= 560000.
- b) Mn= 225000 y Mz= 560000.
- c) Mn= 225000 y Mz= 175000.
- d) Mn= 100000 y Mz= 75000.

4.4. Se tenen dues mostres de poliestirè de diferents pesos moleculars (M1 i M2) a una temperatura de 40 °C i s'observen dues fases. Al augmentar la temperatura a 90 °C se dissol el que té pes molecular M2.

- a) mai pot donar-se aquesta situació, els dos se dissolen al mateix temps.
- b) M1=M2.
- c) M1<M2.
- d) M2>M1.

4.5. La temperatura de transició vítria és aquella a la qual:

- a) la macromolècula presenta les seues dimensions sense pertorbar.
- b) és característica dels polímers cristal·lins.
- c) és característica dels polímers termoplàstics i no la presenten els polímers termoestables.
- d) Cap és certa.

5.- a) Deducir, indicant les hipòtesis assumides, la llei de velocitat d'una reacció: $A + B + C \rightleftharpoons P + C$ catalitzada que segueix el següent mecanisme:

- 1) $A \rightleftharpoons A_{ad}$ $B \rightleftharpoons B_{ad}$ Adsorció rápida
- 2) $A_{ad} + B_{ad} \rightleftharpoons D_{ad}$ Reacció lenta
- 3) $D_{ad} \rightleftharpoons D$ Desorció rápida

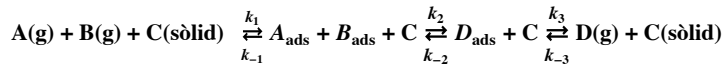
En el que A i B son gasos reactants, C és un catalitzador sòlid i D és el gas produït.

b) En el cas que ni B ni D s'adsorbeixen, Quina serà la llei de velocitat esperada?. Podria donar-se el cas que la reacció fora de pseudo-primer ordre?

c) Si un gas inert, E, s'adsorbeix sobre el catalitzador, com quedarien afectades les lleis de velocitat en els casos corresponents als apartats a) i b)?

d) Si A i B foren espècies dissoltes en un líquid i la reacció segueix el mateix mecanisme (a la mateixa pressió i temperatura) que en el cas a), quina serà la llei de velocitat?. Les constants d'adsorció i els coeficients de velocitat tindran el mateix valor que en el cas anterior?. És cert que la velocitat de reacció catalitzada en aquest cas no depèn del dissolvent que s'utilitzi?

■ **a) Llei de velocitat de la reacció $A + B + C \rightleftharpoons P + C$ segons mecanisme.**



Es tracta d'una reacció de catàlisi heterogènia bimolecular competitiva on A, B i D, s'adsorbeixen sobre els mateixos centres actius, aleshores,

Suposem que l'adsorció dels gasos A, B i D segueixen la isoterma de Langmuir:

$$K_A P_A = \frac{\theta_A}{1 - \theta_A - \theta_B - \theta_D}; \quad K_B P_B = \frac{\theta_B}{1 - \theta_A - \theta_B - \theta_D};$$

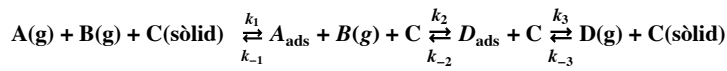
$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}; \quad \theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}; \quad \text{i que al principi la } P_D \text{ és tant } \lllll \text{ doncs } \theta_D \rightarrow 0$$

$$v = k_3 \theta_A \theta_B = \frac{k_3 K_A P_A K_B P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2};$$

■ **b) Llei esperada si B i D no s'adsorbeixen.**

Seguint el mateix mecanisme d'abans $v = k_3 \theta_A \theta_B \approx \frac{k_3 K_A P_A K_B P_B}{(1 + K_A P_A)^2}$

Si el mecanisme és aquest altre:



$$v = k_3 \theta_A P_B = k_3 \frac{K_A P_A P_B}{1 + K_A P_A}$$

La llei de velocitat podria ésser de pseudo-Primer Ordre en el cas que el gas A s'adsorbira fortament doncs

$$K_A P_A \gg 1 \Rightarrow$$

$$v \simeq k_3 P_B$$

■ **c) Afegir un gas inert, E(g).**

Cas a) $v = \frac{k_3 K_A P_A K_B P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_E P_E)^2};$

Cas b) $v = k_3 \frac{K_A P_A P_B}{1 + K_A P_A + K_E P_E};$

■ **d) A i B dissolts en un dissolvent líquid i mecanisme del apartat (a)**

La llei de velocitat seria la mateixa que en (a), però amb diferents valors dels paràmetres θ_i , k_i , K_i , etc... Aquestes magnituds, No tenen el mateix valor que en (a) tot i que depenen del medi i les interaccions de les espècies amb el seu entorn modifiquen la seua reactivitat i capacitat d'adsorció.

5.- a) Uns investigadors observaren que la tensió superficial, γ , d'una substància en dissolució aquosa a 20 °C se relaciona amb la seua concentració, C, mitjançant la següent expressió:

$$\gamma = \gamma_0 - 8.50 \text{ Exp } (-b/C)$$

On γ_0 es la tensió superficial de l'aigua pura que a aquesta temperatura és 72.8×10^{-3} N/m i b és un paràmetre constant que varia segons el solut que es dissolgui.

Determinar el valor de la concentració superficial d'excés, Γ_2 (isoterma d'adsorció de Gibbs), quan la concentració és igual a 3b (el coeficient d'activitat se suposa igual a 1.

■ **Càlcul de la concentració superficial d'excés, Γ_2**

Si l'expressió de la Γ_2 és la que ens donen:

$$\Gamma_2 = - \frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C} \right) \quad \text{i tenim l'equació que lliga a } \gamma \text{ amb C.}$$

$$\gamma[C] := 72.8 - 8.5 \text{ Exp} \left[-\frac{b}{C} \right];$$

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

$$\frac{8.5 b e^{-\frac{b}{C}}}{C^2}$$

$$\Gamma_2[C_] := -\frac{C}{RT} \partial_C \gamma[C]; \Gamma_2[C]$$

$$\frac{8.5 \text{ b } e^{-\frac{b}{c}}}{CRT}$$

De l'expressió de la tensió superficial, ($N m^{-1}$) es dedueix que el terme 10.5 té dimensions de $N m^{-1}$ i com J equival a $N m$ el resultat vindrà expressat en mol/m^2

$$\Gamma_2[C] /. \{C \rightarrow 3 \text{ b}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 293. \text{ K}\} /. J \rightarrow m^2$$

$$\frac{0.000833352 \text{ mol}}{m^2}$$

Style["r₂ = " PrecedenceForm[%, 500], "Subsection", FontColor → Hue[0.65]]

$$\Gamma_2 = \frac{0.000833352 \text{ mol}}{m^2}$$

b) Si sabem que al dispersar el benzè en gotes de determinat radi, r, a la temperatura de 15 °C, la pressió de vapor de les gotes resulta ser un 10 per mil més alta que la pressió de vapor del benzè, de quin radi de gotes estam parlant?

Dades: γ_0 (benzè, 15 °C) = $28.5 \times 10^{-3} \text{ N/m}$; $M_{r_{\text{benzè}}} = 78.11 \text{ g/mol}$; ρ (densitat del benzè) = 0.88 g/cm^3

■ Càlcul del radi de les gotes de benzè

Si la pressió de vapor de les gotes de benzè és un 10 per mil més alta que P^* , vol dir que $P_v = 1.010 P^*$, o siga que si P^* fora igual a 1000 uds la P_v hauria d'èsser igual a 1010 uds. Tot i que l'equació de Kelvin relaciona ambdues pressions:

$$P_v = P_0 \text{ Exp} \left[\frac{2 \gamma_0 V_m}{r R T} \right];$$

$$\text{solve} \left[1.010 == \text{Exp} \left[\frac{2 \gamma_0 V_m}{r R T} \right], r \right] /.$$

$$\left\{ V_m \rightarrow \frac{78.11}{0.88} 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}, \gamma_0 \rightarrow 28.5 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow (15 + 273.15) \text{ K} \right\};$$

Solve::ifun : Inverse functions are being used by Solve, so some solutions may not be found; use Reduce for complete solution information. >>

Sol = r /. Last[%] /. J → N m

$$2.1223 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

Style["r = " PrecedenceForm[Sol, 500], "Subsection", FontColor → Hue[0.65]]

$$r = 2.1223 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

c) Un electròmetre capil·lar està format per un capil·lar de vidre de radi 0.1 mm farcit de mercuri, un elèctrode de referència no polaritzable i una dissolució electrolítica. L'altura màxima que assoleix el mercuri en el capil·lar a 298 K és 6.39 cm quan la diferència de potencial aplicat és igual a -0.8 V. Sabent que la capacitat superficial de l'elèctrode és aproximadament 0.32 F m^{-2} :

i) Determinar la densitat superficial de càrrega i l'altura que assoleix el mercuri en el capil·lar quan el potencial aplicat siga igual a -0.5 V. Utilitzar el model de la doble capa difusa.

ii) Sabent que la dissolució conté una sal del tipus 1:3, calculeu la concentració molar de la sal.

■ c(i) Densitat superficial i altura del mercuri:

$$\gamma := \gamma_{\text{max}} - \frac{\epsilon}{2 \chi_D} \phi_e^2$$

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

$$\sigma := \partial_V \gamma$$

$$\text{sigma} := \frac{\epsilon}{\chi_D} (V - V_{\text{max}})$$

Si ens diuen que la capacitat superficial de l'elèctrode és $0,32 \text{ F m}^{-2}$ com $C = \frac{\partial^2 \gamma}{\partial V^2} = \frac{\epsilon}{\chi_D} = 0,32$, tindrem que:

$$\text{sigma C m}^{-2} / . \left(\frac{\epsilon}{\chi_D} \right) \rightarrow 0.32 / . \{V \rightarrow -0.5, V_{\max} \rightarrow -0.8\}$$

$$\frac{0.096 \text{ C}}{\text{m}^2}$$

`Style["densitatSuperficial =" PrecedenceForm[%, 500], "Subsection", FontColor → Hue[0.65]]`

$$\text{densitatSuperficial} = \frac{0.096 \text{ C}}{\text{m}^2}$$

Càlcul de l'altura. Càlcul de la tensió superficial al màxim de la corba, γ_{\max}

$$\gamma := \frac{r \rho g h}{2};$$

$$\gamma_{\max} = \gamma / . \{r \rightarrow 0.10 \cdot 10^{-3} \text{ m}, \rho \rightarrow 13.579 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}, g \rightarrow 9.80665 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}, h \rightarrow 6.39 \cdot 10^{-2} \text{ m}\} / . \left(\frac{\text{kg}}{\text{s}^2} \right) \rightarrow \text{N/m}$$

$$\frac{0.425461 \text{ N}}{\text{m}}$$

Càlcul de l'altura a que arriba el menisc si el potencial és de -0.5 Volts

$$\text{gamma} := \gamma_{\max} - \frac{\epsilon}{2 \chi_D} \phi_e^2 / . \left(\frac{\epsilon}{\chi_D} \right) \rightarrow 0.32 \frac{\text{F}}{\text{m}^2}$$

$$\text{gamm05} = \text{gamma} / . \{V \rightarrow -0.5 \text{ Volts}, V_{\max} \rightarrow -0.8 \text{ Volts}\} / . \frac{\text{F Volts}^2}{\text{m}^2} \rightarrow \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

$$\frac{0.411061 \text{ N}}{\text{m}}$$

$$\text{Solve}[\text{gamm05} == \frac{r \rho g h}{2}, h] / . \{r \rightarrow 0.10 \cdot 10^{-3} \text{ m}, \rho \rightarrow 13.579 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}, g \rightarrow 9.80665 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}\} / . \frac{\text{N s}^2}{\text{kg}} \rightarrow 100 \text{ cm}$$

$$\{ \{h \rightarrow 6.17373 \text{ cm}\} \}$$

$$\text{sol} = h / . \text{First}[\%]$$

$$6.17373 \text{ cm}$$

`Style["altura_Hg =" PrecedenceForm[sol, 500], "Subsection", FontColor → Hue[0.65]]`

$$\text{altura_Hg} = 6.17373 \text{ cm}$$

■ (ii) Concentració molar de la sal

Necessitem conèixer el valor de la força iònica.

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

Per calcular el valor de χ_D de les dades de l'enunciat sabem que $\frac{\epsilon}{\chi_D} = 0.32 \frac{\text{Farad}}{\text{m}^2}$

$$\chi_D := \frac{\epsilon}{0.32} / . \epsilon \rightarrow 78.5 \text{ ε0} / . \epsilon_0 \rightarrow 8.85419 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1} / . \frac{\text{C}^2}{\text{J m}} \rightarrow \text{m}$$

$$\chi_D$$

$$2.17204 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

$$\text{Solve}\left[\chi_D == \sqrt{\frac{\epsilon R T}{2 \mu F^2}}, \mu\right] /. \left\{\epsilon \rightarrow 78.5 \epsilon_0, R \rightarrow 8.31447 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}, T \rightarrow 298 \text{ K}, F \rightarrow 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}\right\} /.$$

$$\epsilon_0 \rightarrow 8.85419 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$$

$$\left\{\left\{\mu \rightarrow \frac{19.5996 \text{ mol}}{\text{m}^3}\right\}\right\}$$

$$\text{ForçaIònica} = \mu /. \%$$

$$\left\{\frac{19.5996 \text{ mol}}{\text{m}^3}\right\}$$

Si la sal és 1:3, aleshores $X_3 Y \rightarrow 3 X^+ + Y^{3-}$ la qual cosa significa que:

$$\text{ForçaIònica} = \frac{1}{2}(3 C (+1)^2 + C (-3)^2) = 6 C$$

$$\text{ConcentracióSal} = \frac{\text{First}[\text{ForçaIònica}]}{6} /. \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \rightarrow 10^{-3} \text{ M}$$

$$0.00326661 \text{ M}$$

`Style["Concentració_sal =" PrecedenceForm[ConcentracióSal, 500], "Subsection", FontColor -> Hue[0.65]]`

Concentració_sal = 0.00326661 M