

**NOTA :** No es permet l'ús de llibres, formularis, solucionaris o qualsevol altra documentació.

1.- En un recipient cúbic de 30 cm de costat es té a 300K i 1 atm de pressió una barreja equimolecular de nitrogen ( $M=28\text{g/mol}$ ;  $d=3.7 \text{ \AA}$ ) i diòxid de carboni ( $M=44 \text{ g/mol}$ ;  $d=4.6 \text{ \AA}$ ).

a) Calcular el recorregut lliure mitjà de les molècules de  $\text{CO}_2$ .

b) En un moment donat es practica en el centre d'una de les cares un orifici circular de 0.2 mm de radi mentre en l'exterior es manté el buit. Calcular la velocitat inicial d'efusió d'ambdós gasos com nombre de molècules que s'escapen per unitat de temps.

c) Calcular el temps necessari que deu transcórrer perquè en l'interior del recipient reste una barreja de gasos en la proporció molar 40:60

■ (a) Recorregut lliure mitjà del  $\text{CO}_2$

$$\lambda_{ij} = \frac{\langle v_i \rangle}{z_{ij} + z_{ji}}; \quad \langle v_i \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}}; \quad z_{ij} = \pi d_{ij}^2 \left( \frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right) \right)^{1/2} \frac{N_j}{V};$$

$$PV = \frac{N}{N_A} RT;$$

$$\text{ctes} := \{R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 300 \text{ K}, N_A \rightarrow 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}\};$$

$$\text{gasos} := \{N_2, \text{CO}_2\};$$

$$M := \{28., 44.\} \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1};$$

$$\text{velocitatMitjana}[M_] := \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}};$$

$$v2Mitja = \text{velocitatMitjana}[M[[2]]] / \text{ctes} / \text{J} \rightarrow \text{Nm} / \text{N} \rightarrow \text{kg m s}^{-2} / \cdot \sqrt{\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}} \rightarrow \text{m s}^{-1}$$

$$\frac{379.947 \text{ m}}{\text{s}}$$

$$z22 := \sqrt{2} \pi d_2^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_2}} \frac{P_2 N_A}{RT};$$

$$z_{22} = z22 / \text{ctes} / \{P_2 \rightarrow 101325. \text{ N m}^{-2} / 2, d_2 \rightarrow 4.6 \cdot 10^{-10} \text{ m}, M_2 \rightarrow M[[2]]\} / \text{J} \rightarrow \text{Nm} / \text{N} \rightarrow \text{kg m s}^{-2} / \cdot$$

$$\sqrt{\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}} \rightarrow \text{m s}^{-1}$$

$$\frac{4.36901 \times 10^9}{\text{s}}$$

$$z12 := \pi \left( \frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \frac{P_1 N_A}{RT};$$

$$z_{12} =$$

$$z12 / \text{ctes} / \{P_1 \rightarrow 101325. \text{ N m}^{-2} / 2, d_1 \rightarrow 3.7 \cdot 10^{-10} \text{ m}, d_2 \rightarrow 4.6 \cdot 10^{-10} \text{ m}, M_1 \rightarrow M[[1]], M_2 \rightarrow M[[2]]\} / \cdot$$

$$\text{J} \rightarrow \text{Nm} / \text{N} \rightarrow \text{kg m s}^{-2} / \cdot \sqrt{\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}} \rightarrow \text{m s}^{-1}$$

$$\frac{4.03214 \times 10^9}{\text{s}}$$

El recorregut lliure mitjà del  $\text{CO}_2$  serà:

$$\lambda_2 = \frac{v_2 \text{Mitja}}{z_{12} + z_{22}}$$

$$4.52256 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$\lambda_2 / \text{m} \rightarrow 10^{10} \text{ \AA}$$

$$452.256 \text{ \AA}$$

### ■ (b) Velocitat inicial d'efusió d'ambdós gasos.

Demanen el valor de la velocitat de les molècules que escapen per l'orifici.

$$\frac{dN}{dt} = Z_p A; \quad Z_p = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle; \quad A = \pi r^2; \quad \frac{N}{V} = \frac{P N_A}{R T};$$

#### (a) Molècules del tipus 1

$$\text{velocitatEscape}_1 = \frac{1}{4} \frac{P_1 N_A}{R T} \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M_1}} \pi r^2;$$

$$\text{velocitatEscape} / \text{ctes} / \{P_1 \rightarrow 101325. / 2 \text{ N m}^{-2}, r \rightarrow 0.2 \cdot 10^{-3} \text{ m}, M_1 \rightarrow M[1]\} / \text{J} \rightarrow \text{N m} /$$

$$N \rightarrow \text{kg m s}^{-2} / \sqrt{\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}} \rightarrow \text{m s}^{-1}$$

$$\frac{1.8302 \times 10^{20}}{\text{s}}$$

#### (b) Molècules del tipus 2

$$\text{velocitatEscape} = \frac{1}{4} \frac{P_2 N_A}{R T} \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M_2}} \pi r^2;$$

$$\text{velocitatEscape} / \text{ctes} / \{P_2 \rightarrow 101325. / 2 \text{ N m}^{-2}, r \rightarrow 0.2 \cdot 10^{-3} \text{ m}, M_2 \rightarrow M[2]\} / \text{J} \rightarrow \text{N m} /$$

$$N \rightarrow \text{kg m s}^{-2} / \sqrt{\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}} \rightarrow \text{m s}^{-1}$$

$$\frac{1.46 \times 10^{20}}{\text{s}}$$

### ■ (c) Temps que transcorrirà per assolir una baretja de 40:60

La pressió de cada gas en l'interior se relaciona amb el nombre de molècules que queden, o siga que podem expressar la següent relació:

$$P_1 = N_1 \frac{R T}{N_A V} \implies N_1 = P_1 \frac{N_A V}{R T} \text{ i per tant, } \frac{dN_1}{dt} = \frac{N_A V}{R T} \frac{dP_1}{dt};$$

Si tenim que  $\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_{\text{eixen.1}}}{dt} = -\frac{1}{4} \frac{P_1 N_A}{R T} \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M_1}} \pi r^2$ , aleshores segons l'equació de gasos esmentada,

$$\frac{N_A V}{R T} \frac{dP_1}{dt} = -\frac{1}{4} \frac{P_1 N_A}{R T} \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M_1}} \pi r^2; \quad \text{que es pot simplificar a} \quad \frac{dP_1}{dt} = -\frac{1}{4} P_1 \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M_1}} \frac{\pi r^2}{V}$$

Separant variables podem expressar l'equació diferencial com:

$$\frac{dP_1}{P_1} = -\frac{1}{4} \frac{\pi r^2}{V} \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M_1}} dt \quad \text{que passarem a la seua integració}$$

$$\int_{P_0}^{P_1} \frac{1}{P_1} dP_1 = -\frac{1}{4} \frac{\pi r^2}{V} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_1}} \int_0^t dt$$

$$\ln \left[ \frac{P_1}{P_0} \right] = -\frac{1}{4} \frac{\pi r^2}{V} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_1}} t \quad \Rightarrow \quad P_1 = P_0 \text{Exp} \left[ -\frac{1}{4} \frac{\pi r^2}{V} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_1}} t \right]$$

$$P_1 = P_0 \text{Exp} \left[ -\frac{1}{4} \frac{\pi r^2}{V} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_1}} t \right];$$

$$P_2 = P_0 \text{Exp} \left[ -\frac{1}{4} \frac{\pi r^2}{V} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_2}} t \right];$$

Si la relació molar ha d'èsser 40:60 voldrà dir que la relació de pressions també ho serà

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{40}{60} = \text{Exp} \left[ -\frac{1}{4} \frac{\pi r^2}{V} \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_2} \right)} t \right]$$

$$\text{Solve} \left[ \frac{40}{60} = \text{Exp} \left[ -\frac{\pi r^2}{4V} \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_2} \right)} t \right], t \right] /. \text{ctes} /. \{r \rightarrow 0.2 \cdot 10^{-3} \text{ m}, M_1 \rightarrow M[[1]]\},$$

$$M_2 \rightarrow M[[2]], V \rightarrow (30 \cdot 10^{-2} \text{ m})^3 \} /. \text{J} \rightarrow \text{Nm} /. \text{N} \rightarrow \text{kg m s}^{-2} /. \sqrt{\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}} \rightarrow \text{m s}^{-1} /. \frac{\text{m}}{\sqrt{\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}}} \rightarrow \text{s}$$

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

{{t -> 1213.29 s}}

temps = t /. First[%]

1213.29 s

**2.- Assenyala amb claredat la resposta correcta sobre l'enunciat. Cada resposta encertada suma 2 punts sobre 10 i les errònies descompten 0.4.**

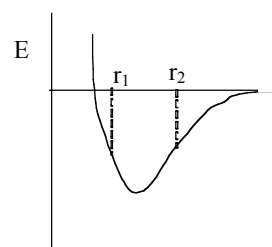
### 2.1 El factor de compressibilitat.

- val menys d'un quan dominen les forces repulsives.
- val menys d'un quan dominen les forces atractives.
- El valor del factor de compressibilitat no aquesta relacionat amb la relació entre les forces atractives i repulsives, i solament depèn de T i P
- Cap de les anteriors és certa

### 2.2 A pressions baixes d'un gas, si el segon coeficient del virial

- és major que zero, és que dominen les forces atractives
- és menor que zero, és que dominen les forces repulsives
- és igual a zero, és que es comporta com un gas ideal.
- Cap de les anteriors és certa

**2.3 El valor de l'energia potencial entre dues molècules A i B varia amb la distància que hi ha entre elles tal com es mostra en el dibuix. Com seran les forces que senten les molècules a les distàncies r1 i r2?**



- En r1 atractiva i en r2 repulsiva.
- En r2 atractiva i en r1 repulsiva.

- c) En r1 atractiva i en r2 atractiva  
 d) En r1 repulsiva i en r2 repulsiva

2.4 Les següents dues expressions a que terme energètic corresponen?.

$$1 \Rightarrow -\frac{\mu^2 \alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad 2 \Rightarrow -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

- a) La 1 és la interacció càrrega-dipol i la 2 la dipol induït-dipol induït.  
 b) La 1 és la interacció dipol-dipol induït i la 2 la dipol induït-dipol induït.  
 c) La 1 és la interacció dipol induït-dipol induït i la 2 la dipol-dipol.  
 d) La 1 és la interacció dipol-dipol i la 2 la càrrega-dipol induït.

2.5 Si en el potencial d'interacció entre dues molècules solament té la component repulsiva, el potencial de força mitja entre elles en fase líquida:

- a) solament tindrà component repulsiva.  
 b) solament tindrà component atractiva.  
 c) podrà tenir component repulsiva i atractiva.  
 d) no haurà fase líquida.

3.- L'intercanvi de deuteri entre àcid i aigua és un tipus important d'equilibri, i es pot estudiar utilitzant dades espectroscòpiques d'ambdós tipus de molècules:



Calculeu a 800 K per a la reacció d'intercanvi en fase gas i fent ús de les dades que es necessitin en les taules que s'adjunten

- (a) La funció de partició molar estàndard de l'  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 (b) Sabent que les funcions de partició molar estàndard de les molècules DCl, HDO, i HCl valen  $6.755 \cdot 10^{33}$ ,  $1.616 \cdot 10^{34}$  i  $3.282 \cdot 10^{33} \text{ mol}^{-1}$ , respectivament, calculeu la constant d'equilibri,  $K_p$ , de dita reacció si l'energia de la reacció a 0 K val  $-1862 \text{ J mol}^{-1}$   
 (c) Calculeu l'energia lliure molar estàndard de la reacció a 800 K.

Nota les dades espectroscòpiques estan donades en  $\text{cm}^{-1}$  i les masses atòmiques en g/mol.

Molècula	Freqüències de Vibració	Constants Rotacionals
H <sub>2</sub> O	3656.7; 1594.8; 3755.8;	A = 27.88; B = 14.51; C = 9.29;
DCl	2145;	B = 5.449;
HDO	2726.7; 1402.2; 3707.5;	A = 23.38; B = 9.102; C = 6.417;
HCl	2991;	B = 10.59;

Àtoms	Ar
H	1.01
D	2.01
O	16.00
Cl	35.45

### ■ (a) Càlcul de la Funció de Partició Molar Estàndard de l' $\text{H}_2\text{O}$

#### ■ Funció de Partició Translacional:

L'expressió corresponent a la funció de partició molecular translacional és:

$$q_J^T = \frac{V}{\Lambda^3}; \quad \Lambda = \left( \frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{1/2}; \quad \beta = \frac{1}{k_B T};$$

Segons això, el valor de la funció serà:

$$q_J^T = \frac{V}{\left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{3/2}}$$

Quan es tracta del càlcul de la funció de partició molar estàndard, aleshores,  $V = N_A k_B T / p_{\text{Standard}}$ , però la massa ve en Kg mol<sup>-1</sup>, per tant:

$$q_{J,m}^{\otimes T} = \frac{N_A k_B T}{P^{\otimes} \left(\frac{h^2 N_A}{2\pi M 10^{-3} k_B T}\right)^{3/2}}$$

$$\mathbf{FuncPartTrans [M\_]} := \frac{N_A k T}{\mathbf{pStand} \left(\frac{h^2 N_A}{2\pi M 10^{-3} k T}\right)^{3/2}} ;$$

$$\mathbf{ctes} := \{\mathbf{pStand} \rightarrow 10^5, \mathbf{k} \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23}, \mathbf{h} \rightarrow 6.62608 \cdot 10^{-34}, \mathbf{N_A} \rightarrow 6.02215 \cdot 10^{23}, \mathbf{c} \rightarrow 2.9979 \cdot 10^{10}\};$$

$$\mathbf{FuncPartTrans [M]} /. \mathbf{ctes}$$

$$\frac{1.56257 \times 10^{22} \text{ T}}{\left(\frac{1}{M T}\right)^{3/2}}$$

$$\mathbf{M_{H2O}} := 1.01 + 1.01 + 16;$$

$$\mathbf{FuncPartTrans [M_{H2O}]} /. \mathbf{T} \rightarrow 800 /. \mathbf{ctes}$$

$$2.1637 \times 10^{31}$$

### ■ Funció de Partició Rotacional:

En molècules no lineals la funció de partició rotacional ve donada per:

$$q_J^R = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{k_B T}{h c}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{1}{A_J B_J C_J}}$$

si posem la velocitat del llum, c, en cm<sup>-1</sup> així com les constants rotacionals en les unitats espectroscòpiques que ens donen, es a dir, en cm<sup>-1</sup>.

$$\mathbf{FuncPartRot [A_, B_, C]} := \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{k T}{h c}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{1}{A B C}} ;$$

$$\mathbf{FuncPartRot [A, B, C]} /. \mathbf{ctes}$$

$$\frac{1.02706 \sqrt{\frac{1}{A B C}} \text{ T}^{3/2}}{\sigma}$$

En el cas de l' H<sub>2</sub>O,  $\sigma = 2$ ; els valors de les constants rotacionals que disposem són tals que

$$\mathbf{FuncPartRot [A, B, C]} /. \{\mathbf{T} \rightarrow 800, \sigma \rightarrow 2, \mathbf{A} \rightarrow 27.88, \mathbf{B} \rightarrow 14.51, \mathbf{C} \rightarrow 9.29\} /. \mathbf{ctes}$$

$$189.545$$

### ■ Funció de Partició Vibracional:

Si una molècula participa amb distintes freqüències de vibració (stretching, bending, simètriques o antisimètriques, etc...), aleshores la contribució vibracional és el resultat de multiplicar cadascun dels diversos modes de participació. Per tant:

$$q_{J_i}^V = \frac{1}{1 - e^{-h c \bar{\nu}_i \beta}} ; \text{ En aquest cas farem el següent :}$$

$$\text{constante} = \frac{h c}{k T} /. T \rightarrow 800 /. \text{ctes}$$

0.00179844

$$q_{\text{Vib}}[\nu] := \frac{1}{1 - \text{Exp}[-\text{constante} \nu]}$$

Per a l' $H_2O$  els distints valors de  $\nu_i$  en  $\text{cm}^{-1}$  són :

$$\nu = \{3656.7, 1594.8, 3755.8\};$$

Aleshores les corresponents funcions de partició vibracional seran:

$$q_{\text{Vib}}[\nu]$$

{1.00139, 1.06022, 1.00117}

La funció de partició vibracional per a l'aigua serà:

$$q_{H_2O}^V = q_{\nu_1}^V \times q_{\nu_2}^V \times q_{\nu_3}^V = 1.00139 \times 1.06022 \times 1.00117 = 1.06294$$

#### ■ Funció de Partició Electrònica:

La funció de Partició Electrònica coincideix amb la degeneració de l'estat electrònic fonamental,  $g_0$ . Aquest valor és igual a  $2S + 1$  però el valor de  $S = 0$  per ser molècula poliatòmica en capa tancada.

#### ■ Funció de Partició Nuclear:

El valor de  $q^{\text{Nuclear}} = g_0^{\text{Nuclear}} = 1$

#### ■ Càlcul final

Per calcular el valor de la Funció de Partició Molar Estàndard d'  $H_2O$ , farem

$$q_{J,m}^{\oplus} = (q_{J,m}^{\oplus})^{\text{Trans}} (q_{J,m}^{\oplus})^{\text{Rot}} (q_{J,m}^{\oplus})^{\text{Vibra}} (q_{J,m}^{\oplus})^{\text{Electr}} (q_{J,m}^{\oplus})^{\text{Nucl}}$$

$$\text{FuncPartMolarStandard}_{H_2O} = 2.1637 \cdot 10^{31} * 189.545 * 1.06294 * 1 * 1$$

$$4.35931 \times 10^{33}$$

#### ■ (b) Càlcul de la constant d'equilibri

La constant d'equilibri d'aquesta reacció es calcula fent ús de l'expressió:

$$K = \left( \prod_J \left( \frac{q_{J,m}^{\oplus}}{N_A} \right) \right)^{\nu_J} \text{Exp}\left[-\frac{\Delta_r E_0}{RT}\right]$$

Les dades que disposem permeten calcular-la fent la substitució immediata.

#### ■ Terme Exponencial de l'energia de la reacció a 0 K:

Si l'energia de la reacció a 0K s'ha determinat espectroscòpicament com  $= -1862 \text{ J mol}^{-1}$

$$\text{Exp}\left[-\frac{\Delta E_0}{RT}\right] /. \{ \Delta E_0 \rightarrow -1862 \text{ J mol}^{-1}, R \rightarrow 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 800 \text{ K} \}$$

1.32306

El valor de la constant d'equilibri vindrà donat per l'expressió:

$$K_{\text{equilibri}} = \frac{\frac{q_{\text{HDO},m}^{\oplus}}{N_A} \frac{q_{\text{HCl},m}^{\oplus}}{N_A}}{\frac{q_{\text{H}_2\text{O},m}^{\oplus}}{N_A} \frac{q_{\text{DCl},m}^{\oplus}}{N_A}} \text{Exp} \left[ -\frac{\Delta_r E_0}{RT} \right]$$

$$K_{\text{equilibri}} = \frac{\frac{1.61637 \cdot 10^{34}}{N_A} \frac{3.28227 \cdot 10^{33}}{N_A}}{\frac{4.35389 \cdot 10^{33}}{N_A} \frac{6.75493 \cdot 10^{33}}{N_A}} = 1.32306$$

2.38669

### ■ (c) Càlcul de l'energia lliure molar Estàndard a 800 K

Com hem calculat la constant d'equilibri de la reacció, aplicant l'equació  $\Delta G_m^{\ominus} = -RT \ln K_{\text{equilibri}}$  obtindrem dita energia per a la reacció.

$$\text{IncrGmolarStandard} = -RT \text{Log}[K_{\text{equilibri}}] /. \{T \rightarrow 800 \text{ K}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\} /. J \rightarrow 10^{-3} \text{ kJ}$$

$$- \frac{5.78629 \text{ kJ}}{\text{mol}}$$

---

### Càlcul de les dades a donar