



Cognoms.....Nom.....Grup.....

1

1.1.- Calculeu la funció de partició translacional molecular q_trans del gas fluor F2 (Mr 19F = 19) confinat en un recipient de 100 cm3 a T = 0 K i a 298 K.

1.2.- Compareu el valor calculat amb la q_trans del gas argó (Mr 38Ar = 38) en un recipient idèntic a l'anterior, a T = 298 K, i comenteu el resultat obtingut.

1.3.- Calculeu la contribució translacional a l'energia interna molar, a l'entropia molar i a la capacitat calorífica molar a volum constant a T = 298 K

1.1- i 1.2.- Funció de partició translacional de la molècula que calga (Mr; T1 = 0 K; T2 = 298 K; V = 100 cm3)

Funció de partició translacional: q_trans = sum_{i=1}^{\infty} g_i Exp [-beta epsilon_i]; on beta = 1 / (k_B T)

(i) a T1 = 0 K => Si no hi ha degeneracions, aleshores gi = 1, => q_trans = 1

(i) a T2 = 298 K => cal utilitzar l'aproximació d'alta temperatura que ens indica:

qTrans [massa_, T_, V_] := (V / h^3) * (2 * pi * massa * k_B * T)^(3/2);

Doncs com se sap, q_trans = V / Lambda^3 essent V el volum del recipient i Lambda = h / sqrt(2 * pi * massa * k_B * T) amb les variables i constant conegudes.

Si tenim en compte els valors donats pera cadascun dels paràmetres, podem calcular la funció de partició translacional a dita temperatura, T=298K i a més a més generalitzart per acada molècula si cal:

V = 100 cm^3 = 100 cm^3 * 10^-6 m^3 / cm^3 = 10^-4 m^3

h = 6.62608 * 10^-34 J s

k_B = 1.38066 * 10^-23 J K^-1

massa = (Mr (g/mol) * 10^-3 (kg/g)) / NA (mol^-1) = 10^-3 Mr / 6.02214 * 10^23 kg doncs el NA = 6.02214 * 10^23 mol^-1,

però Mr ve expressat en g / mol generalitzant per a qualsevol molècula en eixes condicions de T i V.

Aleshores segons això, i tot tenint en compte que fem l'aproximació d'alta temperatura, podem obtenir la funció de partició translacional com:

q_trans = qTrans [massa, T, V] /. {massa -> Mr * 10^-3 / (6.02214 * 10^23) kg, h -> 6.62608 * 10^-34 J s, k_B -> 1.38066 * 10^-23 J K^-1, V -> 10^-4 m^3, T -> 298 K} /. (m^3 (J kg Mr)^(3/2) / (J^3 s^3)) -> Mr^(3/2) * 9.66781 * 10^25 M_r^(3/2)

Que s'ha generalitzat per a qualsevol molècula en funció de la seua Mr. Tot i que es tracta de calcular dita funció de partició per a dos tipus de molècules amb estructures diferents (una és diatòmica i l'altra és monoatòmica) però amb les mateixes masses moleculars:

(a) per al F2 => Mr = 2 * 19 = 38 g mol^-1

(b) per l'Ar => Mr = 1 * 38 = 38 g mol^-1

En ambdos casos obtindrem la mateixa funció de partició translacional o siga:

**StyleForm["q_{trans}" PrecedenceForm[q_{trans} /. M_r → 38, 500],
"Subsection", FontColor → Hue[0.65]]**

$$q_{\text{trans}} = 2.26466 \times 10^{28}$$

Comentari: A igualtat de T i V la funció de partició translacional únicament depèn de la massa de la partícula que considerem, encara que canvie la seua estructura. Tot i que en aquest cas la massa és la mateixa per a dues estructures diferents, aleshores tindran la mateixa funció de partició translacional.

■ **1.3.- Càlcul de la contribució translacional a l'energia interna, l'entropia i capacitat calorífica molars a V=cte i T= 298K**

(i) Contribució translacional a l'energia interna U_m :

Si apliquem el principi d'equipartició de l'energia, (vàlid per a translació a temperatures no massa baixes), i tot tenint en compte que les tres direccions espacials de translació de la molècula són equivalents, i com per cada grau de llibertat el principi ens diu que li correspon $(1/2 k_B T)$ aleshores, per a N molècules:

$$U_{\text{trans}} = \frac{3}{2} N k_B T;$$

En el cas que ens demanen, la contribució per a $n = \frac{N}{N_A}$ mols tindrem per a la translació:

$$U_{\text{trans}} = \frac{3}{2} n N_A k_B T = \frac{3}{2} n R T ; \text{ i en cas que } n = 1 \text{ mol} \quad \Rightarrow \quad U_m = \frac{3}{2} R T$$

(ii) Contribució a la capacitat calorífica molar, $C_{m,v}$:

Per definició de capacitat calorífica: $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$; per tant si es tracta de la capacitat molar $n = 1$ mol tindrem:

$$C_{m,v} = \frac{3}{2} R$$

(iii) Contribució a l'entropia molar, S_m :

L'entropia a partir de la funció de partició s'obté aplicant:

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + k_B \ln Q = \frac{U - U(0)}{T} + k_B \ln \left(\frac{q^N}{N!}\right) = \frac{U - U(0)}{T} + N k_B \ln q - k_B \ln N!$$

Si N és molt gran (semblant al Número d'Avogadre) podem aplicar l'aproximació de Stirling a N! $\Rightarrow N! \approx N \ln N - N$

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

Si tenim en compte que

$$\begin{aligned} U - U(0) &= U_{\text{trans}} + U_{\text{rot}} + U_{\text{vib}} + U_{\text{elec}} + U_{\text{nu}} \\ Q &= q_{\text{trans}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{ele}} q_{\text{nu}} \\ S &= S_{\text{trans}} + S_{\text{rot}} + S_{\text{vib}} + S_{\text{ele}} + S_{\text{nu}} \end{aligned}$$

i que per conveni

$$\begin{aligned} S_{\text{trans}} &= U_{\text{trans}} + N k_B q_{\text{trans}} - k_B N \ln N + k_B N \\ S_{\text{rot}} &= U_{\text{rot}} + N k_B q_{\text{rot}} \\ S_{\text{vib}} &= U_{\text{vib}} + N k_B q_{\text{vib}} \\ S_{\text{ele}} &= U_{\text{ele}} + N k_B q_{\text{ele}} \\ S_{\text{nu}} &= U_{\text{nu}} + N k_B q_{\text{nu}} \\ S &= \frac{3}{2} N k_B + N k_B \ln q_{\text{trans}} - N k_B \ln N + N k_B = \frac{5}{2} N k_B + N k_B \ln q_{\text{trans}} - N k_B \ln N \end{aligned}$$

Si ens demanen la contribució d'un mol, $N = N_A \Rightarrow n = 1$ mol, podem expressar:

$$S_m = \frac{5}{2} R + R \ln q_{\text{trans}} - R \ln N_A = \frac{5}{2} R + R \ln \frac{q_{\text{trans}}}{N_A} \text{ coneguem a } T=298 \text{ la } q_{\text{trans}} \text{ per tant :}$$

entropiaMolar =

$$\frac{5}{2} R + R \operatorname{Log} \left[\frac{q_{\text{trans}}}{N_A} \right] /. \{R \rightarrow 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, N_A \rightarrow 6.0224 \times 10^{23}, q_{\text{trans}} \rightarrow 2.26466 \times 10^{28}\}$$

$$108.372 \text{ J}$$

$$\text{K mol}$$

StyleForm["S_m" PrecedenceForm[%, 500], "Subsection", FontColor → Hue[0.65]]

$$S_m = \frac{108.372 \text{ J}}{\text{K mol}}$$

2

2.1.- Dedueix el segon coeficient del virial B(T) per a un potencial d'esferes rígides. Quin seria el seu valor per a un gas format per Xe, el qual està tancat en un recipient d'un L a 25 °C de temperatura?. El radi de l'àtom de Xe, considerat com una esfera rígida, és 2.13 Å. Expressar el resultat en unitats del S.I.

$$V_{\text{int}}(r) = \begin{cases} 0 & r \geq \sigma \\ \infty & r < \sigma \end{cases}$$

$$\begin{aligned} B(T) &= 2\pi N_A \int_0^\infty r^2 \left[1 - e^{-V_{\text{int}}(r)/KT} \right] dr = \\ &= 2\pi N_A \left[\int_0^\sigma r^2 \left[1 - e^{-V_{\text{int}}(r)/KT} \right] dr + \int_\sigma^\infty r^2 \left[1 - e^{-V_{\text{int}}(r)/KT} \right] dr \right] = \\ &= 2\pi N_A \left[\int_0^\sigma r^2 \left[1 - e^{-\infty/KT} \right] dr + \int_\sigma^\infty r^2 \left[1 - e^{-0/KT} \right] dr \right] = \\ &= 2\pi N_A \int_0^\sigma r^2 [1 - 0] dr + 2\pi N_A \int_\sigma^\infty r^2 [1 - 1] dr \\ &= 2\pi N_A \left. \frac{r^3}{3} \right|_0^\sigma + 0 = \frac{2\pi N_A \sigma^3}{3} \end{aligned}$$

$$B = \frac{2}{3} \pi 6.02214 \cdot 10^{23} (2 \cdot 2.13 \cdot 10^{-10})^3 = 9,75 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

2.2.- El potencial de Lennard-Jones se sol expressar en la literatura científica de tres formes diferents equivalents. Indica el significat físic de totes les variables i paràmetres que apareixen en aquestes tres expressions, així com llurs respectives unitats en el S.I.

$$V = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

V = Energia potencial d'interacció entre dues molècules situades a una distància r. **J**

r = Distància entre els centres de les dues molècules. **m**

ε = Profunditat del pou de potencial o l'energia en el mínim de la corba de Lennard-Jones és igual a -ε. **J**

σ = Distància entre les dues molècules quan V=0 **J**

r₀ = Distància entre les dues molècules quan V és mínim. **m**

B = Coeficient repulsiu. Quant major és, major és la component repulsiva. **J m¹²**

C = Coeficient atractiu. Quant major és, major és la component atractiva. **J m⁶**

Nota: de vegades se trobem la informació de V(r), ε, i els paràmetres, B i C en unitats per mol, aleshores les dos primeres serien en **J mol⁻¹**, i les dues últimes o paràmetres: B en **J mol⁻¹m¹²** i C en **J mol⁻¹m⁶**

2.3.- Calculeu el valor de la contribució vibracional a la capacitat calorífica molar a volum constant, $C_{v,m}$, per a un sòlid cristal·lí a 35 °C segons la física clàssica. Expressa el resultat en unitats del S.I.

En un sòlid cristal·lí podem considerar que tots els àtoms que el formen (N) formen una única molècula.

Tot i tenint en compte que:

- Segons el principi d'equipartició, la contribució vibracional a la capacitat calorífica a volum constant d'un sistema format per molècules poliatómiques no lineals és igual $(3N-6)nR$.

- I que en el nostre cas el número de mols (n) que tenim és igual a $1/N_A$, doncs sols tenim una molècula.

- Que N és de l'ordre del Número d'Avogadre i per tant $3N-6=3N$.

- Que $R = k_B \cdot N_A$

Quan ens demanen en un sòlid una propietat molar es refereixen a un mol dels àtoms que el formen ($N = N_A$).

$$C_{v,N,m} = 3 N_A k_B = 3R$$

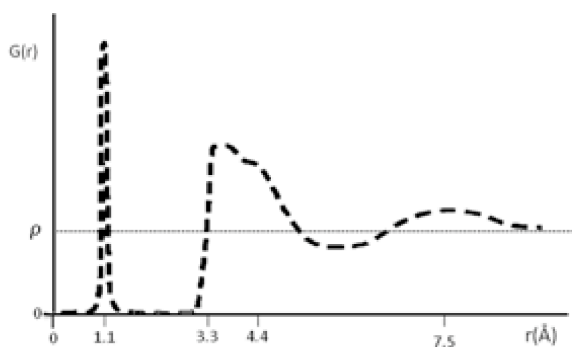
$$C_{v,m} = 3 \cdot 8.31451 = 24.94353 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

2.4.- En la següent figura es mostra la funció de distribució radial per a un líquid format por molècules de nitrogen.

a) Indiqueu a qué corresponen els pics a 1.1, 3.3, 4.4 i a 7.5 Å.

b) Per qué el pic a 1.1 Å és tan estret?

c) Per qué el valor de $G(r)$ entre 1.1 i 3.3 Å és 0?

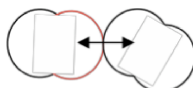


a)

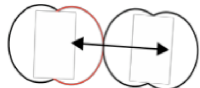
1.1 Å és la distància d'enllaç entre els dos àtoms de la molècula.

3.3 Å i 4.4 Å correspon a la primera capa de coordinació:

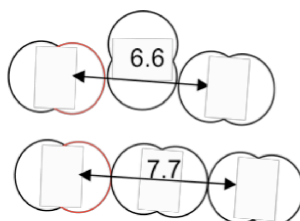
* 3.3 Å l'assignem al diàmetre de los átomos de N. Representa a situaciones on dos àtoms de N de diferents molècules estiguen en contacte. En el següent dibuix es pot veure:



* 4.4 Å S'obté de la summa de 3.3 + 1.1 i representa situaciones como la de la següent figura:



7.5 Å representa la segona capa de coordinació. Com pot observar-se en les següents figures, se poden donar moltes situaciones en la segona capa, entre dues de elles estan:



* 3.3 + 3.3 = 6.6 Å

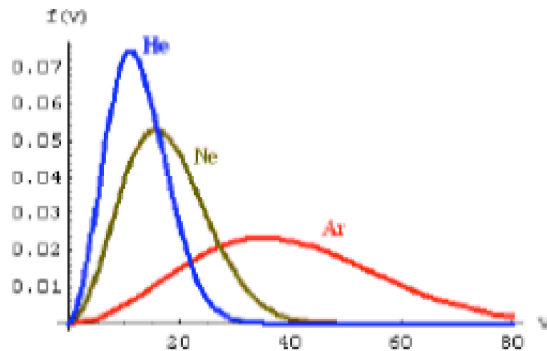
* 3.3 + 3.3 + 1.1 = 7.7 Å

b) Com els àtoms estan enllaçats covalentment tenen poca mobilitat i la distància entre ells varia molt poc.

c) No se pot intercanviar àtoms d'una molècula amb els de l'altra.

3 Indiqueu si les següents afirmacions són vertaderes o falses justificant llurs respostes:

3.1.- La funció de distribució dels mòduls de la velocitat de les molècules d'He i d'Ar és tal que la de l'Ar es desplaça cap a velocitats majors, aplatant-se la corba, mentre que la de l'He presenta una corba de distribució més punxeguda a velocitats menors. El Neó poseeix un comportament intermedi, tal i com es mostra en la següent figura:



FALSA, perquè $M_{Ar} > M_{Ne} > M_{He}$

A la mateixa temperatura, les molècules més pesades tenen una menor velocitat i les més lleugeres tenen velocitats majors per el que llur funció de distribució de velocitats és tal que el màxim es desplaça cap a velocitats majors aplatant-se la corba tot i que hi haurà un major repartiment entre la major varietat de velocitats.

3.2.- El número de molècules que eixen per efusió d'un recipient de parets rígides a través d'un xicotet orifici minva a l'augmentar la temperatura.

FALSA.

El número de molècules que eixen per efusió d'un recipient de parets rígides, al través d'un orifici xicotet, es pot relacionar amb la temperatura absoluta, T, segons el quadernet:

$$\frac{dN}{dt} = A_{\text{orifici}} Z_{\text{paret}} = A_{\text{orifici}} \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle = A_{\text{orifici}} \frac{1}{4} \frac{N}{V} \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}} \quad (\text{com podem veure en el formulari})$$

On obviament tenim que: A_{orifici} = àrea, m = massa, k_B = constant de Boltzmann, T = temperatura absoluta.

Com pot observar-se, el nombre de molècules "que eixen" no necessita significar-se amb el signe "-" doncs ja són les que s'escapen.

A volum constant, $V = \text{cte}$, un augment de la T provoca una major efusió directament.

3.3.- En un experiment amb gasos on interessa augmentar la difusió dels mateixos, procedirem a augmentar la pressió mantenint constant el volum.

FALSA.

Al augmentar P (a $V = \text{cte}$) la T augmenta proporcionalment més que P doncs la Difusió augmentarà. Si augmenta el coeficient de difusió també ho farà la difusió. Aleshores tenim:

$$J_z = -\frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle \frac{dc_j}{dz}; \quad J = -D \frac{dc}{dz}; \quad \text{aleshores:} \quad D = \frac{3}{8 d^2} \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m} \frac{k_B T}{P}}$$

3.4.- El comportament cinètic dels gasos pot ésser descrit a partir de les funcions de distribució de velocitats i també a partir de la funció de distribució de l'energia cinètica de translació. En ambdós casos les funcions depenen de la massa dels gasos i de la temperatura, essent aquest resultat coherent amb l'obtingut per a la contribució translacional a l'energia interna molar.

FALSA.

Perque la funció de distribució d'energies translacional sols depèn de la temperatura, T, absoluta i no de la massa molecular dels gasos

4. Marcqueu sense ambigüitat l'única resposta correcta de cada apartat, tot i sabent que cada contestació correcta val 2.5 punts i que es descomptarà 0.7 punts de la qualificació d'aquesta qüestió per cada resposta errada.

4.1.- Les bombolles d'aire en aigua pura són inestables. Com augmentaríem llur estabilitat?

- a) Augmentarà llur estabilitat si afegim un additiu que minve la tensió superficial
- b) Augmentarà llur estabilitat si afegim un additiu que augmente la tensió superficial
- c) Augmentarà llur estabilitat si bombollegem un gas inert com l'Ar
- d) Augmentarà llur estabilitat si s'introdueix un flux de convecció per agitació

4.2.- Si els valors de les tensions superficials i densitats de l'àcid acètic, etanol i aigua a 20 °C són aproximadament: 28, 24 i 72 dinas.cm⁻¹, i aproximadament 1.05, 0.8 i 1.0 g.cm⁻³, respectivament es complirà que per a un mateix capil.lar, sense tenir en compte l'angle de contacte:

- a) El descens capil.lar serà major en aquest ordre: acètic > etanol > aigua
- b) El descens capil.lar depèn de la densitat de les tres substàncies i per tant, al ser l'ordre de les densitats: acètic > aigua > etanol, el descens es produirà en eixe ordre
- c) L'ascens capil.lar és independent de la densitat; sols depèn de la tensió superficial i de la temperatura
- d) L'ascens capil.lar serà major en aquest ordre: aigua > etanol > acètic

4.3.- Quina informació podem extreure de les corbes electrocapil.lars?

- a) Se pot determinar l'únic potencial en el qual es compleix la llei d'electroneutralitat
- b) Se pot calcular el potencial redox d'un sistema en equilibri
- c) Se pot calcular com varia la càrrega elèctrica de l'elèctrode i la capacitat de la doble capa amb el potencial
- d) Se pot constatar que la interfase electritzada sempre acumula càrrega positiva, tot i que està en contacte amb un metall, i aquest únicament pot acumular electrons en excés.

4.4.- Com podem mesurar la concentració superficial d'excés del solut en la regió interfacial Hg/dissolució binària diluïda?

- a) Mitjançant un estalagmòmetre de forma comparativa utilitzant diferents dissolvents.
- b) Mesurant el potencial de càrrega zero de les corbes electrocapil.lars obtingudes a diferents concentracions de solut.
- c) És impossible mesurar-la, tret que es faci un escombrat de temperatures.
- d) Mantenint el potencial, la temperatura i la pressió constants, a partir de valors de tensió superficial a distintes concentracions de solut.

5.- La reacció d'isomerització en fase gasosa $A(g) \rightleftharpoons B(g)$ ve catalitzada per un determinat sòlid. Se sap que l'etapa corresponent a la reacció és lenta, elemental i reversible i que **B** no s'adsorbeix en dit sòlid.

5.1.- Dedueix una expressió per a la velocitat de reacció en funció de les pressions dels gasos **A** i **B**. Dedueix igualment una expressió per a la velocitat inicial en funció de la pressió inicial d'**A**.

$$(1) \quad A(g) + M \rightleftharpoons A-M(ads) \quad K_A = \frac{\theta_A}{P_A(1-\theta_A)} \implies \theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}; \text{ i per tant } (1 - \theta_A) = \frac{\theta_A}{K_A P_A}$$

$$(2) \quad A-M(ads) \rightleftharpoons B(g) + M \quad v_2 = k_2 \theta_A - k_{-2} P_B(1-\theta_A) = k_2 \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} - \frac{k_{-2} P_B}{1 + K_A P_A}$$

Substituint adientmen $(1 - \theta_A)$ pel seu valor donat en (1)

Si $P_B = 0$ perquè estem en el moment inicial, $P_{A,0}$, aleshores l'expressió anterior es redueix a:

$$v_0 = k_2 \frac{K_A P_{A,0}}{1 + K_A P_{A,0}}$$

5.2.- La següent taula mostra els valors de les velocitats inicials obtingudes en funció de la pressió inicial d'A a dues temperatures diferents. Dedueix els valors de les constants cinètiques i d'equilibri que apareixen en l'expressió de la velocitat a dites temperatures

$p_{A,0}$ (atm)	v_0 (mol/h·g)	
	T = 400 K	T = 500 K
0.1	$1.06 \cdot 10^{-3}$	$8.88 \cdot 10^{-4}$
0.2	$1.51 \cdot 10^{-3}$	$16.55 \cdot 10^{-4}$
0.3	$1.77 \cdot 10^{-3}$	$23.22 \cdot 10^{-4}$
0.4	$1.93 \cdot 10^{-3}$	$29.09 \cdot 10^{-4}$

Si representem gràficament $1/v_0$ vs $1/P_{A,0}$ s'obtenen rectes per a les dues temperatures :

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_A P_{A,0}}{k_2 K_A P_{A,0}} + \frac{1}{k_2 K_A P_{A,0}} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2 K_A} \frac{1}{P_{A,0}}$$

fent l'ajust de l'O.O i la pendent podem obtenir el que ens demanen:

```
pA0 = {0.1, 0.2, 0.3, 0.4};
```

```
vT1 = {1.06, 1.51, 1.77, 1.93} 10-3;
```

```
vT2 = {8.88, 16.55, 23.22, 29.09} 10-4;
```

```
dadesT1 = Transpose[{1 / pA0, 1 / vT1}];
```

```
dadesT2 = Transpose[{1 / pA0, 1 / vT2}];
```

```
FrameBox[TableForm[Transpose[{1 / pA0, 1 / vT1, 1 / vT2}],  
TableHeadings -> {None, {"1/pA0", "1/vT1", "1/vT2"}}] // DisplayForm
```

1/pA0	1/vT1	1/vT2
10.	943.396	1126.13
5.	662.252	604.23
3.33333	564.972	430.663
2.5	518.135	343.761

```
lp1 = ListPlot[dadesT1, PlotStyle -> {RGBColor[1, 0, 0], PointSize[0.02]}];
```

```
lp2 = ListPlot[dadesT2, PlotStyle -> {RGBColor[0, 0, 1], PointSize[0.02]}];
```

```
fitT1 = Fit[dadesT1, {1, x}, x]
```

```
376.824 + 56.7099 x
```

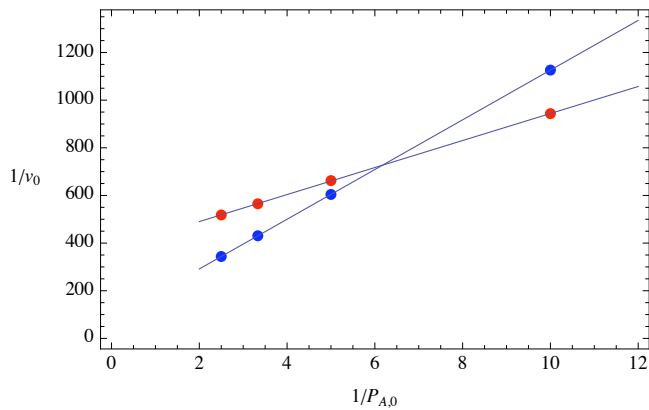
```
fitT2 = Fit[dadesT2, {1, x}, x]
```

```
82.8676 + 104.319 x
```

```
pt1 = Plot[fitT1, {x, 2, 12}];
```

```
pt2 = Plot[fitT2, {x, 2, 12}];
```

```
Show[lp1, lp2, pt1, pt2, AxesOrigin -> {0, 0},
FrameLabel -> {"1/PA,0", "1/v0"}, Frame -> True, RotateLabel -> False]
```



(a) $T_1 = 400 \text{ K}$

$$k_{2T1} = (1 / \text{First}[\text{fitT1}]) \text{ mol} / \text{h.g}$$

$$\frac{0.00265376 \text{ mol}}{\text{h.g}}$$

h.g

$$K_{AT1} = (\text{First}[\text{fitT1}] / (\text{First}[\text{Last}[\text{fitT1}]]) \text{ atm}^{-1}$$

$$\frac{6.64477}{\text{atm}}$$

atm

(b) $T_2 = 500 \text{ K}$

$$k_{2T2} = (1 / \text{First}[\text{fitT2}]) \text{ mol} / \text{h.g}$$

$$\frac{0.0120674 \text{ mol}}{\text{h.g}}$$

h.g

$$K_{AT2} = (\text{First}[\text{fitT2}] / (\text{First}[\text{Last}[\text{fitT2}]]) \text{ atm}^{-1}$$

$$\frac{0.794368}{\text{atm}}$$

atm

5.3.- Calculeu a partir de l'expressió de la velocitat inicial, quina serà l'energia d'activació de la reacció catalitzada en els límits d'altres i de baixes temperatures.

Si apliquem la llei de van't Hoff per a les K_A a les dues temperatures obtenim per a $\Delta H_{\text{Ads},A}$

$$\text{calcul}\Delta H = \text{Solve}\left[\text{Log}\left[\frac{K_{A1}}{K_{A2}}\right] == -\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right), \Delta H_{\text{ads}}\right] /.$$

$$\{K_{A1} \rightarrow 6.64477 \text{ atm}, K_{A2} \rightarrow 0.794368 \text{ atm}, R \rightarrow 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T_1 \rightarrow 400 \text{ K}, T_2 \rightarrow 500 \text{ K}\}$$

$$\left\{\left\{\Delta H_{\text{ads}} \rightarrow -\frac{35318.5 \text{ J}}{\text{mol}}\right\}\right\}$$

$$\text{incre}H_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} /. \text{calcul}\Delta H // \text{First}$$

$$\frac{35318.5 \text{ J}}{\text{mol}}$$

mol

Si apliquem la llei d'Arrhenius a les k_2 a les dues temperatures obtenim per a $E_{a,2}$

$$\text{calculE}_a = \text{Solve}\left[\text{Log}\left[\frac{k_{T1}}{k_{T2}}\right] == -\frac{\text{Energia}_{ac}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right), \text{Energia}_{ac}\right] /. \{k_{T1} \rightarrow 0.00265376 \text{ mol / h.g},$$

$$k_{T2} \rightarrow 0.0120674 \text{ mol / h.g}, R \rightarrow 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T_1 \rightarrow 400 \text{ K}, T_2 \rightarrow 500 \text{ K}\}$$

$$\left\{\left\{\text{Energia}_{ac} \rightarrow \frac{25183.6 \text{ J}}{\text{mol}}\right\}\right\}$$

EnergiaActiv = Energia_{ac} /. calculE_a // First

$$\frac{25183.6 \text{ J}}{\text{mol}}$$

(1) En el límit de baixes temperatures, la K_A serà molt alta, ($\Delta T = 100 \text{ K}$ ha augmentat un ordre de magnitud) i la velocitat inicial serà aproximadament igual a:

$$v_0 = k_2 \frac{K_A P_{A,0}}{1 + K_A P_{A,0}} \approx \frac{k_2 K_A P_{A,0}}{K_A P_{A,0}} \approx k_2$$

Així doncs, l'energia d'activació catalitzada serà: $E_{a,\text{cat}} = E_{a,2} = 25 \text{ kJ mol}^{-1}$

(2) En el límit d'altres temperatures, la K_A serà baixa i aleshores la velocitat inicial serà aproximadament igual a:

$$v_0 = k_2 \frac{K_A P_{A,0}}{1 + K_A P_{A,0}} \approx \frac{k_2 K_A P_{A,0}}{1} \approx k_2 K_A P_{A,0}$$

Ara l'energia d'activació serà: $E_{a,\text{cat}} = E_{a,2} + \Delta H_{\text{ads}} = 25 - 35 = -10 \text{ kJ mol}^{-1}$

Conclusió:

Els intervals de valors per a l'energia d'activació catalitzada es poden trobar entre els valors d'abans:

$$-10 \text{ kJ mol}^{-1} \leq E_{a,\text{cat}} \leq 25 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6.- Justifiqueu raonadament si les següents frases són correctes o no heu són:

6.1.- La teoria de l'estat de transició per a determinar la constant de velocitat d'una reacció necessita per a llur aplicació del coneixement de la superfície d'energia potencial en les regions de productes i reactius.

No és correcte. Sols es requereix el coneixement de la SEP en la regió dels reactius i de l'estat de transició.

6.2.- El factor estèric que apareix en la teoria de col.lisions és funció de l'energia lliandar ("energía umbral").

No, per a que la col.lisió siga eficaç s'ha de produir amb una determinada orientació entre els reactius, requisit que s'introdueix a través del factor estèric, p, que és la fracció de col.lisions que es produeixen amb l'orientació precisa i no depèn de l'energia umbral.

6.3.- El pes molecular terme mitjà en número d'un poliestirè amb un índex de polidispersitat igual a 1.75 és 250.000. Raoneu quin serà el pes molecular terme mitjà en pes. A partir de quins valors podríem trobar el pes molecular terme mitjà z i el pes molecular terme mitjà viscosos?

Com l'índex de polidispersitat es defineix com: $I = M_w/M_n$, aleshores es tindrà que: $1.75 = M_w/250000$; Això ens dóna per al M_w un valor de: $M_w = 437500$

Toi que la relació de Pesos Terme Mitjà segueix la seqüència: $M_n < M_v < M_w < M_z$ es donarà que: M_z tendria que ésser major que 437500 i M_v estaria comprès entre 250000 i 437500.

6.4.- La temperatura de transició vítre d'un polímer cristal·lí marca el límit de fluïdesa total i sempre és superior a la temperatura de fusió.

La temperatura de transició vítre és sempre inferior a la temperatura de fusió i és la temperatura de fusió la que marca el límit de fluïdesa total.