



Cognoms: .....

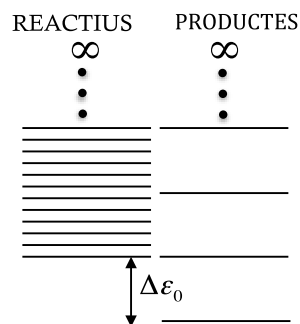
Nom: .....

..... Grup: .....

1.- Marqueu sense ambigüitat l'única resposta correcta de cada apartat, sabent que cada contestació correcta val 2 punts i que és descomptarà 0.5 punts de la qualificació d'aquesta pregunta per cada resposta errònia.

1.1 Donada la següent taula de nivells energètics de la reacció  $R \leftrightarrow P$ , digueu quina és l'afirmació correcta:

- a) La reacció està desplaçada cap als reactius per tindre un major nombre de nivells energètics disponibles.
- b) La reacció està desplaçada cap als productes per tindre el nivell energètic de menor energia.
- c) La constant d'equilibri val 1 ja que les diferències d'energia, estan compensades amb el nombre de nivells energètics.
- d) No és possible determinar cap a on està desplaçada la reacció sense conèixer la temperatura.**



1.2 Quant val la funció de partició molecular d'una mostra de gas ideal a 0 K formada per un mol de molècules triatòmiques el nivell electrònic fonamental del qual és un doblet i el primer nivell excitat un triplett?

- a)  $\frac{2^{N_A}}{N_A!}$
- b) 4
- c) 2**
- d) 1

1.3 La funció de partició rotacional d'una molècula diatòmica ve donada per l'expressió:

$$q_{rot} = \frac{T}{\sigma \theta_{rot}}$$

Aquesta aproximació es compleix millor per a:

- a) Temperatures baixes i molècules pesades.
- b) Temperatures baixes i molècules lleugeres.
- c) Temperatures altes i molècules pesades.**
- d) Temperatures altes i molècules lleugeres.

1.4 Determineu quina de les següents afirmacions sobre la funció de distribució de la component de velocitat ( $v_x$ ) és la correcta:

- a) A massa constant, si la temperatura augmenta la gaussiana s'estreiteix.
- b) A temperatura constant, si la massa augmenta la gaussiana s'eixampla.
- c) Si la massa augmenta i la temperatura disminueix, la gaussiana s'estreiteix.**
- d) Si la massa augmenta i la temperatura augmenta, la gaussiana s'estreiteix.

1.5 En un dipòsit situat en una cambra de buit hi ha una mescla equimolecular de  $N_2$  i  $O_2$  a una pressió total d'una atm. S'obri un xicotet orifici de tal forma que el gas comença a escapar per efusió. Al cap d'un temps:

- a) la fracció molar de l'  $O_2$  haurà disminuït i la del  $N_2$  augmentat.
- b) la fracció molar del  $N_2$  haurà disminuït i la de l'  $O_2$  augmentat.**
- c) la fracció molar de l'  $O_2$  haurà disminuït i la del  $N_2$  disminuït.

d) la fracció molar de l'  $O_2$  i del  $N_2$  no hi hauran variat.

2.- L'energia potencial d'interacció entre dos àtoms neutres pot expressar-se per mitjà d'un potencial de Lennard-Jones  $V(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$  essent  $r$  la distància entre ells.

2.1 Trobar l'expressió de la força d'interacció  $F(r)$ .

2.2 Obtingueu una expressió de la distància d'equilibri en funció de  $\sigma$ . Així mateix, deduïu l'expressió del valor de la força d'interacció per a la qual el potencial d'interacció del sistema s'anul·la.

2.3 Per al sistema Cs-Xe, el mínim de  $V(r)$  es troba a  $r_m = 5.45 \cdot 10^{-10}$  m amb un valor  $V_m = -2.19 \cdot 10^{-21}$  J. Calculeu els valors numèrics corresponents a  $\epsilon$  i  $\sigma$ . Esquematitzar la representació gràfica de  $V(r)$ .

■ 2.1.- Força,  $F(r)$ :

$$V[r] := 4 \epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right);$$

$V[r]$

$$4 \epsilon \left( -\frac{\sigma^6}{r^6} + \frac{\sigma^{12}}{r^{12}} \right)$$

força =  $-\partial_r V[r]$

$$-4 \epsilon \left( \frac{6 \sigma^6}{r^7} - \frac{12 \sigma^{12}}{r^{13}} \right)$$

% // FullSimplify

$$-\frac{24 \epsilon \sigma^6 (r^6 - 2 \sigma^6)}{r^{13}}$$

■ 2.2.- Distància d'equilibri en funció de  $\sigma$ . Força per a que  $V(r) = 0$ .

La distància d'equilibri s'assoleix quan la summa de forces atractives iguala a les repulsives  $\Sigma F = 0$

$r_{eq} = \text{First}[\text{Rest}[\text{Solve}[-\partial_r V[r] = 0, r]]]$

$\{r \rightarrow 2^{1/6} \sigma\}$

$\text{StyleForm}[r_{eq} = \text{PrecedenceForm}[\text{Last}[\text{Last}[r_{eq}], 500], \text{"Subsection"}, \text{FontColor} \rightarrow \text{Hue}[0.65]]]$

$$r_{eq} = 2^{1/6} \sigma$$

La distància a la qual l'energia potencial s'anul·la,  $V(r) = 0$  val  $r = \sigma$ , per tant:

força /.  $r \rightarrow \sigma$

$$\frac{24 \epsilon}{\sigma}$$

■ 2.3.- Sistema Cs-Xe paràmetres  $\epsilon$  i  $\sigma$ :

Per calcular els paràmetres que ens demanen resoldrem les equacions següents:

$\text{sol} = \text{Flatten}[\text{Solve}[\{r_{Min} = 2^{1/6} \sigma, V[r_{Min}] = -2.19 \cdot 10^{-21} \text{ J}\}, \{\sigma, \epsilon\}]] /. r_{Min} \rightarrow 5.45 \cdot 10^{-10} \text{ Meter}$

$\{\sigma \rightarrow 4.8554 \cdot 10^{-10} \text{ Meter}, \epsilon \rightarrow 2.19 \cdot 10^{-21} \text{ J}\}$

$\text{StyleForm}[\{\sigma = \text{PrecedenceForm}[\text{Last}[\text{First}[\text{sol}], 500], \epsilon = \text{PrecedenceForm}[\text{Last}[\text{Last}[\text{sol}], 500]\}, \text{"Subsection"}, \text{FontColor} \rightarrow \text{Hue}[0.65]]]$

$$\{\sigma = 4.8554 \cdot 10^{-10} \text{ Meter}, \epsilon = 2.19 \cdot 10^{-21} \text{ J}\}$$

3

3.1 Les parets d'una casa ocupen una superfície total de  $75 \text{ m}^2$ . Si la grossària de les parets és igual a  $20 \text{ cm}$  i la conductivitat tèrmica del material és igual a  $0.5 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Quin flux de calor es produeix durant l'hivern a través de les parets si es desitja mantindre l'interior a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  mentre l'exterior està a  $8 \text{ }^\circ\text{C}$ ?. Si la situació es mantingués estacionària durant  $24$  hores, quin consum elèctric mínim, en quilovats-hora, serà necessari?

3.2 Suposant que l'estat estacionari s'aconsegueix molt ràpidament, quant de temps tarda una bombolla de cava de  $0.1 \text{ mm}$  de diàmetre (supòsit constant) a ascendir en línia recta des del fons d'un got fins a la superfície del mateix si l'altura és igual a  $10 \text{ cm}$ ?. La densitat del cava és aproximadament  $1 \text{ g/cm}^3$  i la seua viscositat d'un cp, la densitat del gas és menyspreable enfront de la del líquid. Nota: la força de fregament ve donada per la llei de Stokes :  $F = 6\pi r\eta v$

3.3 Es diposita 1 mol d'una substància en el principi d'una tira de paper de forma rectangular, tal i com apareix a la figura.

$$C(z,t) = \frac{n_0}{1(\pi Dt)^{1/2}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}}$$

Sabent que la concentració de substància per unitat d'àrea ve donada per l'expressió d'abans:

Calculeu la posició mitjana ocupada per les molècules de la substància dipositada quan hagen transcorregut 2 hores i 11 minuts des de l'inici de l'experiment sabent que el coeficient de difusió val  $D = 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

### ■ 3.1.- Flux de calor.

Si ens demanen el flux de calor, com la densitat de flux d'energia calorífica es defineix com la quantitat d'energia que flueix per unitat d'àrea i temps:

$$\mathbf{J} = \frac{1}{A} \frac{dQ}{dt}$$

El flux de calor serà la densitat de flux, J, multiplicat per l'àrea, A, o siga:

$\frac{dQ}{dz} = \mathbf{J} A = -\kappa \frac{dT}{dz} A$  (segons la llei de Fick) Si coneguem el gradient de temperatures podem calcular  $\dot{Q} = \frac{dQ}{dt}$  que ens demanen:

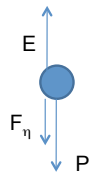
$$\frac{dT}{dz} = \frac{\Delta T}{\Delta z} = \frac{T_2 - T_1}{z_2 - z_1} = \frac{(273.15+8) - (273.15+23) \text{ K}}{0.2 \text{ m}} = -75 \text{ K m}^{-1}$$

$$\frac{dQ}{dt} = - (0.5 \text{ J s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ K}^{-1}) (-75 \text{ K m}^{-1}) (75 \text{ m}^2) = \frac{28125 \cdot \text{J}}{\text{s}} \equiv 28125 \text{ wats} \equiv \mathbf{2.8125 \text{ kW}}$$

**Consum** = Potència x Temps = 2.8125 kW 24 hores = **6.75 10<sup>4</sup> kWh**

### ■ 3.2.- Temps de pujada d'una bombolla de cava.

Fent ús del sistema de forces s'harà de complir que per la la bombolla (en realitat una cavitat, doncs sols hi ha una pel·licula de separació entre líquid i vapor):  $\sum \mathbf{F} = \mathbf{0}$ , o siga  $E - P - F_\eta = 0$  doncs la força  $F_\eta$  sempre s'oposa al moviment. Si ascendeix el pes, P, s'oposa a l'empenta, E.



Substituint adientment els valor de densitat, radi, gravetat, etc... tindrem:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_f g - \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_b g - 6 \pi r \eta v = 0$$

On podem obtenir el valor de la velocitat constant de pujada, v:

`Flatten[Solve[4 π r³ ρcva g / 3 - 4 π r³ ρbombolla g / 3 - 6 π r η v == 0, v]] /.`

`{r -> (0.1 / 2) 10⁻³ m, ρcva -> 10³ kg m⁻³, η -> 10⁻³ kg m⁻¹ s⁻¹, g -> 9.81 m s⁻²} /. ρbombolla -> 0.00001 kg m⁻³ // FullSimplify`

$$\left\{ v \rightarrow \frac{0.00545 \text{ m}}{\text{s}} \right\}$$

$$v = \frac{2gr^2(\rho_f - \rho_b)}{9\eta} \approx \frac{2gr^2\rho_f}{9\eta} = 0.00545 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Per calcular el temps que tarda en recórrer unes distància coneguda a velocitat constant, farem:

`sol = Flatten[Solve[t == e / v, t]] /. {v -> 0.00545 m s⁻¹, e -> 10 cm / (100 cm / m)}`

`{t -> 18.3486 s}`

`temps = t /. sol`

18.3486 s

`StyleForm["temps=" PrecedenceForm[temps, 500], "Subsection", FontColor -> Hue[0.65]]`

**temps= 18.3486 s**

■ 3.3.- Posició mitjana:

$$\langle z \rangle = \int_0^{\infty} z \cdot dp(z, t)$$

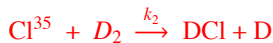
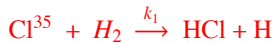
$$dp(z, t) = \frac{C(z, t) \cdot dA}{n_0} = \frac{C(z, t) \cdot \ell \cdot dz}{n_0} = \frac{I}{(\pi Dt)^{1/2}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} dz$$

$$\begin{aligned} \langle z \rangle &= \int_0^{\infty} z \cdot dp(z, t) = \int_0^{\infty} z \cdot \frac{I}{(\pi Dt)^{1/2}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} dz = \frac{I}{(\pi Dt)^{1/2}} \int_0^{\infty} z \cdot e^{-\frac{z^2}{4Dt}} dz = \\ &= \frac{I}{(\pi Dt)^{1/2}} 2Dt = 2 \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} = 10^{-3} \text{ m} = 1 \text{ mm} \end{aligned}$$

4

Marqueu sense ambigüitat l'única resposta correcta de cada apartat, sabent que cada contestació correcta val 2 punts i que es descomptarà 0.5 punts de la qualificació d'esta pregunta per cada resposta equivocada.

4.1 A temperatura ambient, considerem les següents reaccions entre àtoms de clor Cl<sup>35</sup> i ambdues molècules de dos isòtops d'hidrogen: del proti (H) i del deuteri (D):



a) Les energies d'activació són molt diferents

b)  $k_{(2)} < k_{(1)}$

c)  $k_{(2)} > k_{(1)}$

d)  $k_{(2)} = 2 k_{(1)}$

4.2 L'energia d'activació d'una reacció bimolecular en fase gasosa, definida com:

$$E_a = RT^2 \frac{\partial(\ln k)}{\partial T}$$

a) És menor que l'entalpia d'activació definida segons la teoria de l'estat de transició.

b) La teoria de col·lisions prediu que l'energia d'activació  $E_a$  és menor que l'energia lliandar  $E_0$ .

c) Es pot afirmar que ambdues teories prediuen que l'energia d'activació  $E_a$  cal ser major que l'energia lliandar  $E_0$ .

d) Es pot dir que segons la teoria del estat estacionari la energia d'activació no depèn de la temperatura.

4.3 Per a una reacció bimolecular en fase gasosa del tipus:  $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \xrightarrow{k} \text{P}$

la qual transcorre en un reactor de parets d'acer a temperatura ambient i pressió controlada, la velocitat prevista per la teoria de col·lisions,

a) depèn de la freqüència de col·lisions entre a i B, i és independent de les seues respectives masses moleculars.

b) La velocitat de síntesi del producte P és independent que s'injecte al reactor un gas D inert (no reaccionant) romanent constants la pressió total i la temperatura del reactor respectivament.

c) L'entalpia de formació del compost P depèn de les pressions d'A i de B, així com de les propietats catalítiques de les parets del reactor.

d) La constant de velocitat és major en tant que el diàmetre de les molècules dels reactants siga major i les seues respectives masses moleculars siguen menors.

4.4 Segons l'esquema reactiu



En el que la velocitat està controlada per la reacció (2), es complirà que:

a) C és el catalitzador i la velocitat del procés de síntesi de P és independent de  $k_1$  i  $k_{-1}$ .

b) P és el producte de la reacció i la seua entalpia de formació depèn de la quantitat de l'intermediat SC quan s'aconsegueix l'estat estacionari.

c) La velocitat de formació del producte és de primer ordre respecte al catalitzador C.

d) De les tres constants de velocitat  $k_1$ ,  $k_{-1}$  i  $k_2$ , almenys una constant és independent de la temperatura.

4.5 Una reacció entre gasos A(g) i B(g), que segueix el model cinètic de Langmuir-Hinshelwood, suposa una etapa controlant en la que ambdues espècies estan adsorbides sense dissociar-se, per la qual cosa la velocitat del procés és  $v = k \theta_A \theta_B$  en les que  $\theta_A$  i  $\theta_B$  són les fraccions superficials respectives. Ambdues substàncies s'adsorbeixen competitivament amb respectives constants d'adsorció  $K_A$  i  $K_B$  (seguint l'isoterma d'adsorció de Langmuir) sobre un catalitzador de gran superfície específica que no s'enverina amb el producte de la reacció.

Quina és la llei cinètica que s'ajusta a les premisses enunciades?:

a) 
$$v = \frac{k K_A K_B P_A P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2}$$

b) 
$$v = \frac{k K_A P_A P_B}{(1 + K_A P_A)}$$

c) 
$$v = \frac{k K_A K_B P_A P_B}{(1 + K_A P_A)(1 + K_B P_B)}$$

d) 
$$v = \frac{k \sqrt{K_A K_B P_A P_B}}{(1 + \sqrt{K_A P_A} + \sqrt{K_B P_B})^2}$$

5

S'introdueix un capil·lar de radi 0.5 mm dins d'una dissolució aquosa en absència de surfactant a 20 °C aconseguint una altura en l'interior del capil·lar,  $h_1$ . A continuació s'introdueix el mateix capil·lar en una dissolució aquosa que conté àcid butanoic a 20 °C, aconseguint-se una altura en l'interior del capil·lar 1cm menor que en absència de butanoic.

5.1 Calculeu la concentració d'àcid butanoic si se sap que en dissolucions aquoses d'àcid butanoic a 20 °C la tensió superficial depèn de la seva concentració d'acord amb l'expressió següent:

$$\gamma = [72.8 - 13.5 \ln(a C + 1)] \text{ (dines/cm)}$$

On C és la concentració de butanoic i  $a = 19.64 \text{ dm}^3/\text{mol}$ . Dades: la densitat de l'aigua pura a aquesta temperatura és  $0.9982 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  i l'acceleració de la gravetat és  $9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ . Suposar que les diferències en les densitats de les diferents dissolucions són menyspreables.

5.2 Assumint un comportament ideal, calcular l'àrea ocupada per molècula de butanoic en el límit de concentracions elevades del mateix.

5.3 En un segon experiment, s'introdueix el mateix capil·lar que conté Hg en un electròmetre a 25 °C i es determina la tensió superficial en funció del potencial aplicat respecte a un elèctrode de referència,

$$\gamma = (-0.1822 \cdot V^2 - 0.2156 \cdot V + 0.3594) \text{ (N/m)}$$

Calculeu la capacitat superficial i el valor del potencial que s'aconsegueix en el màxim electrocapil·lar.

5.4 Calcular l'altura que aconsegueix la columna de Hg en l'interior del capil·lar en el màxim electrocapil·lar.

Dades: la densitat del Hg a 25 °C és igual a  $13.597 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

#### ■ 5.1.- Concentració de l'àcid butanoic:

Si la concentració del surfactant és zero,  $C = 0 \implies \text{Log}[a C + 1] = \text{Log}[1] = 0$  i aleshores  $\gamma = 72.8 \text{ dines/cm}$  amb això tindrem que:

<< Units`

$$h_1 = \frac{2 \gamma}{r \rho g} / . \{ \gamma \rightarrow 72.8 \cdot 10^{-3} \text{ Newton / Meter}, r \rightarrow 0.5 \text{ Milli Meter} / (1000 \text{ Milli Meter} / \text{Meter}), g \rightarrow 9.81 \text{ Meter Second}^{-2}, \\ \rho \rightarrow 0.9982 \text{ Gram Centi Meter}^{-3} / (10^{-3} \text{ Gram Centi Meter}^{-3} / (\text{Kilo Gram Meter}^{-3})) \} / . \text{Newton} \rightarrow \text{Kilo Gram Meter Second}^{-2}$$

0.0297375 Meter

Aquesta altura en metres significa en centímetres:  $h_1 = 2.97 \text{ cm}$ .

Segons l'enunciat a l'introduir el capil·lar en una dissolució d'àcid butanoic, es rebaixa l'altura en 1 cm doncs:  $h_2 = h_1 - 1 = 1.97 \text{ cm}$

$$\gamma = \frac{h_2 r \rho g}{2} / . \{ h_2 \rightarrow 0.0197375 \text{ Meter}, r \rightarrow 5 \cdot 10^{-4} \text{ Meter}, \rho \rightarrow 998.2 \text{ Kilo Gram Meter}^{-3}, g \rightarrow 9.81 \text{ Meter Second}^{-2} \} / . \\ \text{Kilo Gram} / \text{Second}^2 \rightarrow \text{Newton} / \text{Meter}$$

0.0483191 Newton

Meter

Per trobar a quina concentració, C, d'àcid butanoic correspon utilitzarem l'expressió de l'enunciat.

$$\text{sol} = \text{Flatten}[\text{Solve}[\text{gamma} == 72.8 - 13.5 \text{ Log}[a C + 1], C]] / . \{ \text{gamma} \rightarrow 48.2, a \rightarrow 19.64 \text{ Liter Mole}^{-1} \}$$

$$\{ C \rightarrow \frac{0.264032 \text{ Mole}}{\text{Liter}} \}$$

**Conc = C / . sol**

0.264032 Mole

Liter

**StyleForm["C<sub>butanoic</sub> = " PrecedenceForm[Conc, 500], "Subsection", FontColor → Hue[0.65]]**

$$C_{\text{butanoic}} = \frac{0.264032 \text{ Mole}}{\text{Liter}}$$

### ■ 5.2.- Comportament ideal, Càlcul de l'àrea per molècula.

Per calcular l'àrea haurem de conèixer quina és la concentració superficial d'excés,  $\Gamma_{2(1)}$

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{C}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial C} \right) = -\frac{C}{RT} \left( \frac{\partial \text{gamma}}{\partial C} \right);$$

**gamma [C\_] := 72.8 - 13.5 Log[a C + 1];**

**D[gamma [C], C]**

$$\frac{13.5 a}{1 + a C}$$

Si suposem que estem al límit d'altres concentracions  $\implies a C \gg 1$  tindrem

**D[gamma [C], C] /. (1 + a C) → a C**

$$\frac{13.5}{C}$$

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{C}{RT} \left( -\frac{13.5 \cdot 10^{-3} \text{ Newton Meter}^{-1}}{C} \right) /. \{R \rightarrow 8.3145 \text{ Joule Mole}^{-1} \text{ Kelvin}^{-1}, T \rightarrow 293.15 \text{ Kelvin}\} /. \frac{\text{Newton}}{\text{Joule}} \rightarrow \text{Meter}^{-1}$$

$$\frac{5.5387 \cdot 10^{-6} \text{ Mole}}{\text{Meter}^2}$$

$$\text{area} = \frac{1}{N_A \Gamma_{2(1)}} /. N_A \rightarrow 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ Mole}^{-1}$$

2.99807  $\cdot 10^{-19}$  Meter<sup>2</sup>

**StyleForm["Area = " PrecedenceForm[area Å<sup>2</sup> / (10<sup>-20</sup> Meter<sup>2</sup>), 500], "Subsection", FontColor → Hue[0.65]]**

$$\text{Area} = 29.9807 \text{ \AA}^2$$

### ■ 5.3.- Capacitat i Potencial en el màxim de l'electrocapil·lar.

**gamma [V\_] := -0.1822 V<sup>2</sup> - 0.2156 V + 0.3594;**

On gamma ve donada en Newton/Meter si V ve en Volts.

**gamma [V]**

$$0.3594 - 0.2156 V - 0.1822 V^2$$

**sigma = -∂<sub>V</sub> gamma [V]**

$$0.2156 + 0.3644 V$$

**capacitat = ∂<sub>V</sub> sigma Farad / Meter<sup>2</sup>**

$$\frac{0.3644 \text{ Farad}}{\text{Meter}^2}$$

Com en el màxim d'electrocapila s'acmpleix que  $\frac{\partial \text{gamma}}{\partial V} = 0$  (condició de màxim), farem que :

**volts = Flatten[Solve[D[gamma [V], V] == 0, V]]**

{V → -0.591658}

**potencial = V Volts /. volts**

-0.591658 Volts

```
FrameBox[Style[TableForm[{{capacitat, potencial}}, TableHeadings -> {None, {"Capacitat", "Potencial"}}, "Subsection", FontColor -> Hue[0.65]]] // DisplayForm
```

Capacitat	Potencial
0.3644 Farad Meter <sup>2</sup>	-0.591658 Volts

#### ■ 5.4.- Altura en el màxim de l'electrocapil·lar.

Substituint el potencial calculat abans ( $V = -0.591658$  Volts en l'equació de l'electrocapil·lar obtenim la tensió en el màxim que serà:

$$\gamma_{\text{max}} = \gamma[-0.591658] \text{ Newton Meter}^{-1}$$

$$0.423181 \text{ Newton}$$

$$\text{Meter}$$

$$h = \frac{2\gamma}{r g \rho} / . \{ \gamma \rightarrow \gamma_{\text{max}}, r \rightarrow 5 \cdot 10^{-4} \text{ Meter}, g \rightarrow 9.81 \text{ Meter Second}^{-2}, \rho \rightarrow 13.597 \cdot 10^3 \text{ Kilo Gram Meter}^{-3} \} / .$$

$$\frac{\text{Newton Second}^2}{\text{Kilo Gram}} \rightarrow \text{Meter}$$

$$0.0126904 \text{ Meter}$$

Es a dir equival a 1.27 cm

6

6.1 Es tenen dues mostres d'un polímer de pesos moleculars  $M_1 = 975000$  i  $M_2 = 565000$  que mostren un diagrama de separació de fases amb temperatura consoluta superior i una única fase en toluè a  $75^\circ\text{C}$ . Expliqueu detalladament que cal que passe en funció del pes molecular i de la composició del sistema al minvar la temperatura.

6.2 Tenim 0.35 mols d'un polímer de pes molecular  $M_1 = 250000$  i 0.65 mols de  $M_2 = 450000$ : determineu el pes molecular terme mitjà en nombre, en pes i l'índex de polidispersitat.

6.3 Expliqueu el significat de cadascun dels paràmetres que apareixen en la isoterma de BET i les seues unitats en el Sistema Internacional (S.I.).

$$\frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)}$$

$$x = K \cdot P; \quad c = K/K^*$$

6.4 Justifique si la següent frase és correcta: "L'entalpia d'adsorció d'un gas sobre un substrat sòlid es pot determinar a partir de la isoterma de Langmuir".

#### ■ 6.1.-

Si el sistema polímer-dissolvent presenta un diagrama de separació de fases UCST en el que el punt crític és un màxim, en minvar la temperatura la dissolució deixa d'èsser estable i comença a precipitar el Polímer de major pes molecular, és a dir el  $M_1$ , depenent de la composició del sistema en la qual la dissolució homogènia es separaria en dues fases.

#### ■ 6.2.- Pes molecular Terme Mitjà en Pes i número. Índex de polidispersitat I

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{0.35 \cdot 250000^2 + 0.65 \cdot 450000^2}{0.35 \cdot 250000 + 0.65 \cdot 450000}$$

$$403947.$$

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{0.35 \cdot 250000 + 0.65 \cdot 450000}{0.35 + 0.65}$$

$$380000.$$

$$I = \frac{M_w}{M_n} = \frac{403947.}{380000}$$

$$1.06302$$

#### ■ 6.3.-

$V$ , el Volum ocupat a una determinada pressió. S'expressa en  $m^3$ .

$V_{\text{mon}}$ , El volum corresponent a la primera capa (quimiadsorció) per tant de la monocapa recuberta tota la superfície del sistema. S'expressa en  $m^3$ .

$C$  és una constant sense unitats que ve determinada pel quocient entre la constant d'equilibri per a la formació de la primera

capa d'adsorció,  $K$ , entre la constant d'equilibri per a la formació de les capes d'adsorció diferents de la primera,  $K^*$ . Per tant és *adimensional*.

$x$  és el producte entre  $K^*$  i la pressió de gas adsorbit. Deseguida es veurà que també és *adimensional*.

En el límit d'una adsorció en una capa de  $j$  molt elevat, el procés d'adsorció és assimilable a la condensació del gas. És a dir, per a les capes molt allunyades de la superfície del sòlid podem considerar l'equilibri d'adsorció com un equilibri vapor  $\Leftrightarrow$  líquid, la constant d'equilibri seria simplement  $1/P^*$ , sent  $P^*$  la pressió de vapor del líquid pur. Així doncs podem considerar que  $K^*$  (ja que hem suposat que després de la primera monocapa totes són equivalents) és igual a la inversa de la pressió de vapor:  $x=K^* P= P/P^*$ . Si les pressions venen expressades en *Pascals* les constants dels equilibris indicats hauran de venir expressades en *Pascals*<sup>-1</sup>.

#### ■ 6.4.-

En el cas d'una adsorció química en monocapa la isoterma de Langmuir es pot utilitzar per descriure l'adsorció. Si considerem que la fracció de recobriment és constant i realitzem l'experiència a diferents temperatures es pot determinar l'entalpia d'adsorció.

$K P = \frac{\theta}{1-\theta}$  que prenent logaritmes:  $\ln K + \ln P = \ln \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right)$  si  $\theta$  roman constant, i variem la temperatura:

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_{\theta} + \left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{\theta} = 0 \implies \left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{\theta} = - \left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_{\theta} = - \frac{\Delta H_{\text{ads}}^0}{R T^2}$$

Podem determinar  $\Delta H_{\text{ads}}^0$  isostérica ( $\theta = \text{constant}$ ) determinant la pressió necessària per assolir un cert grau de recobriment a diferents temperatures, com  $((\partial \ln P) / \partial (1/T))_{\theta} = \frac{\Delta H_{\text{ads}}^0}{R T^2}$ ;

si  $\Delta H_{\text{ads}}^0$  roman constant, la representació de  $\ln P$  vs  $1/T$  ha de donar una línia recta el pendent és  $\Delta H_{\text{ads}}^0 / R$ .