

QUÍMICA FÍSICA AVANÇADA Segona Convocatòria 5-9-2006
COGNOMS.....**NOM**.....**GRUP:C.**

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

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

1.1.- Es té un sistema format per 10^{20} partícules distingibles no interaccionants on cada partícula pot estar en un nivell d'energia n amb una energia $E(n)=318564 n^2 \text{ J}$, una degeneració $g = (n^2 + 2)$ i on n pot ser qualsevol nombre sencer entre zero i infinit. Quant val la funció de partició molecular a la temperatura de 0 K.

- a) 0 b) 1 c) 2 d) $1/(10^{20})!$

1.2.- Tenint en compte les següents aproximacions:

i) Que per al càlcul de la funció de partició vibracional fem ús del model d'oscil·lador harmònic i resollem el sumatori fent ús d'una sèrie matemàtica.

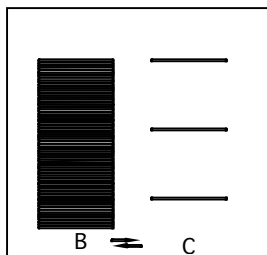
ii) Que per al càlcul de la funció de partició rotacional fem ús del model de rotor rígid i resollem el sumatori amb l'ús d'una integral.

Marqueu clarament quina afirmació és correcta:

- a) q_v i q_r són més exactes a mesura que augmenta la temperatura.
b) q_v és més exacta a mesura que augmenta T i q_r és més exacta a mesura que minva T.
c) q_r és més exacta a mesura que augmenta T i q_v és més exacta a mesura que minva T.
d) q_v i q_r són més exactes a mesura que minva la temperatura.

1.3.- En la següent figura es mostren els estats moleculars de dues substàncies en equilibri. Cap a on estarà desplaçat l'equilibri a temperatures molt altes i molt baixes.

- a) A temperatura alta cap a B i a temperatura baixa cap a C.
b) A temperatura alta cap a C i a temperatura baixa cap a B.
c) A temperatura alta cap a C i a temperatura baixa cap a C.
d) A temperatura alta cap a B i a temperatura baixa cap a B.



1.4.- El factor de compressibilitat,

- a) sempre augmenta quan augmenta la pressió.
b) sempre augmenta quan augmenta la temperatura.
c) tendeix a la unitat quan la pressió tendeix a infinit a $T=\text{cte}$.
d) tendeix a la unitat quan la temperatura tendeix a infinit a $P=\text{cte}$.

1.5.- La funció de distribució radial pot prendre valors entre:

- a) 1 i ∞ b) $-\infty$ i ∞ c) 0 i ∞ . d) 0 i 1 .

2.- a) Marqueu sense ambigüitat sobre el full de l'enunciat d'aquesta qüestió l'única resposta correcta per a cadascun dels següents apartats, tot i tenint en compte que cada resposta correcta val 1 punt i si és incorrecta descomptarà 0.3 punts:

a.1) La fracció de molècules que tenen llurs components de la velocitat entre els valors +250 m/s i +650 m/s ve donada per:

$$(a) \int_{250}^{650} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} e^{-\frac{Mv_x^2}{2RT}} dv_x + \int_{250}^{650} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} e^{-\frac{Mv_y^2}{2RT}} dv_y + \int_{250}^{650} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} e^{-\frac{Mv_z^2}{2RT}} dv_z$$

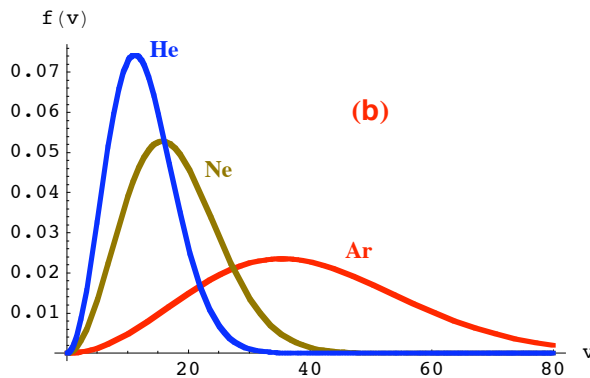
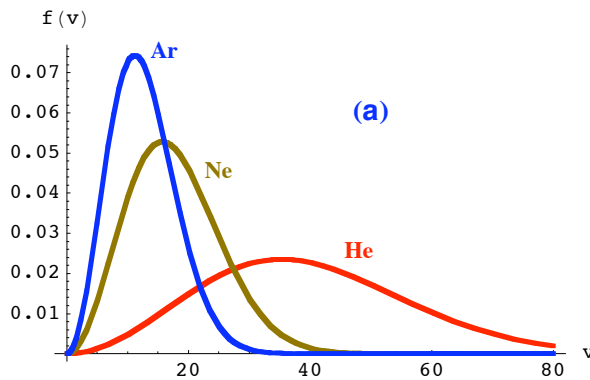
$$(b) \int_{250}^{650} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} e^{-\frac{Mv_x^2}{2RT}} dv_x \int_{250}^{650} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} e^{-\frac{Mv_y^2}{2RT}} dv_y \int_{250}^{650} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} e^{-\frac{Mv_z^2}{2RT}} dv_z$$

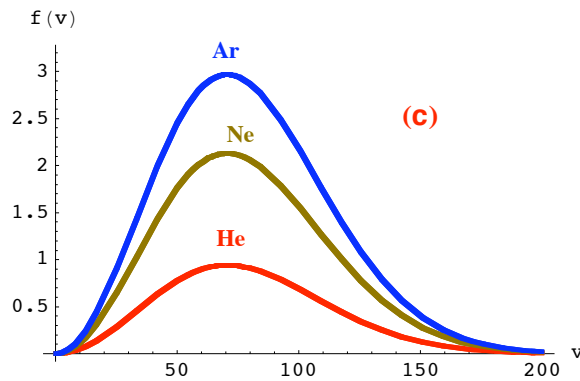
$$(c) 4\pi \int_{250}^{650} \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} dv$$

a.2) Siga un gas ideal tancat en un recinte de volum constant. Al minvar la temperatura:

- La densitat de freqüència de col.lisions mutuels, Z_{11} , no varia
- La densitat de freqüència de col.lisions mutuels, Z_{11} , minva.
- La densitat de freqüència de col.lisions mutuels, Z_{11} , augmenta.

a.3) Qualitativament la gràfica que correspon a les funcions de distribucions del mòdul de velocitat per als gasos: He, Ne i Ar a la temperatura de 340 K és:





2.- b) Calculeu el valor de l'energia cinètica de translació més probable en funció de la temperatura per a un gas de massa molecular M_r .

■ (b) Càlcul del valor més probable de l'energia:

Donada la funció de distribució d'energies, $f(\varepsilon)$, per calcular el valor més probable de l'energia de translació, ε_{mp} , cal derivar la funció respecte de la variable ε , igualar a zero i calcular el valor de ε que eix, doncs es tracta del valor d' ε en el màxim de la funció de distribució, $f(\varepsilon)$:

$D[f[\varepsilon], \varepsilon]$

$$\frac{e^{-\frac{\varepsilon}{T k_B}} \left(\frac{1}{T k_B}\right)^{3/2}}{\sqrt{\pi} \sqrt{\varepsilon}} - \frac{2 e^{-\frac{\varepsilon}{T k_B}} \sqrt{\varepsilon} \left(\frac{1}{T k_B}\right)^{3/2}}{\sqrt{\pi} T k_B}$$

$Solve[\% == 0, \varepsilon]$

$$\left\{ \left\{ \varepsilon \rightarrow \frac{T k_B}{2} \right\} \right\}$$

El valor que s'obté per a l'energia més probable és $\varepsilon_{mp} = \frac{T k_B}{2}$

2.- c) Quina serà la proporció de molècules del gas que tinguen energia translacional, ε , entre el valor més probable i el valor mitjà $\langle \varepsilon \rangle$ a la temperatura de 54°C ?. Si és necessari podeu utilitzar el canvi de variable $x = \sqrt{\varepsilon}$. La llei de distribució d'energies translacionals (Maxwell-Boltzmann) és:

$$f(\varepsilon) = 2 \pi \left(\frac{1}{\pi k_B T}\right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \text{Exp}\left[-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right]$$

■ (c) Proporció de molècules.

Basant-nos en els càlculs realitzats abans podem determinar dita proporció que ve donada per:

$$\text{Fracció de molècules} = \int_{\varepsilon_{mp}}^{\langle \varepsilon \rangle} f(\varepsilon) d\varepsilon$$

Els valor dels límits de la integral ja els hem calculat i són:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\varepsilon_{mp} = \frac{1}{2} k_B T$$

El canvi de variable en la integral el farem com abans $x = \sqrt{\varepsilon}$; per tant queda com:

$$\text{proporció} = \int_{\frac{k_B T}{2}}^{\frac{3k_B T}{2}} 2\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T}\right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \text{Exp}\left[-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right] d\varepsilon = 4\pi \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \int_{x_1}^{x_2} x^2 \text{Exp}[-a x^2] dx$$

la integral no es veu estàndar a simple vista pero fent ús de les propietats de les integrals de Riemman,

$$4\pi \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \int_{x_1}^{x_2} x^2 \text{Exp}[-a x^2] dx =$$

$$4\pi \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \int_0^{x_2} x^2 \text{Exp}[-a x^2] dx - 4\pi \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \int_0^{x_1} x^2 \text{Exp}[-a x^2] dx$$

On hem canviat obviament els límits de les integrals, doncs x_i ($\forall i = 1, 2$) serà el valor que prenga la x quan la ε prenga el valor del límit que cal, (o siga $x_2 = \sqrt{\frac{3k_B T}{2}}$, i $x_1 = \sqrt{\frac{k_B T}{2}}$), aleshores:

$$\text{IntegralNumA} = 4\pi \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \int_0^{x_2} x^2 \text{Exp}[-a x^2] dx = 4\pi \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \left(\frac{\sqrt{\pi} \text{Erf}[\sqrt{a} x_2]}{4 a^{3/2}} - \frac{e^{-a x_2^2}}{2 a} \right)$$

$$\text{IntegralNumB} = 4\pi \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \int_0^{x_1} x^2 \text{Exp}[-a x^2] dx = 4\pi \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \left(\frac{\sqrt{\pi} \text{Erf}[\sqrt{a} x_1]}{4 a^{3/2}} - \frac{e^{-a x_1^2}}{2 a} \right)$$

Si pels canvis que hem fet tenim:

$$a = \frac{1}{k_B T}; \quad x_2 = \sqrt{\frac{3 k_B T}{2}}; \quad x_1 = \sqrt{\frac{k_B T}{2}};$$

Les funcions, $\text{Erf}[\sqrt{a} x_i]$, i les exponencials, $\text{Exp}[-a x_i^2]$ es redueixen a:

$$\{\text{Erf}[\sqrt{a} x_2], \text{Erf}[\sqrt{a} x_1], \text{Exp}[-a x_2^2], \text{Exp}[-a x_1^2]\} / \cdot \sqrt{\frac{1}{T k_B}} \sqrt{T k_B} \rightarrow 1$$

$$\{\text{Erf}[\sqrt{\frac{3}{2}}], \text{Erf}[\frac{1}{\sqrt{2}}], \frac{1}{e^{3/2}}, \frac{1}{\sqrt{e}}\}$$

Els quals valors numèrics seran:

N[%]

{0.916735, 0.682689, 0.22313, 0.606531}

$$\text{IntegralNumA} = 4\pi \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \left(\frac{\sqrt{\pi} \mathbf{0.917}}{4 a^{3/2}} - \frac{\mathbf{0.22313} x_2}{2 a} \right) // \text{PowerExpand; IntegralNumA}$$

0.60864

$$\text{IntegralNumB} = 4\pi \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \left(\frac{\sqrt{\pi} \mathbf{0.683}}{4 a^{3/2}} - \frac{\mathbf{0.60653} x_1}{2 a} \right) // \text{PowerExpand; IntegralNumB}$$

0.199059

IntegralNumA - IntegralNumB

0.40958

Amb un resultat igual a: **un 40.96%**

3.- a.1) Calculeu el recorregut lliure mitjà per a les molècules d'un gas diatòmic de diàmetre 2.5 Å i massa molar 32 g/mol que se troben a 300K i 10^5 Pa.

El recorregut lliure mitjà es defineix com: $\lambda = \frac{\langle v \rangle}{z_{11}}$;

Aleshores si $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_r}}$; $z_{11} = \pi d^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi}} \left(\frac{2}{M}\right) \frac{N}{V} = \sqrt{2} \pi d^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_r}} \frac{P N_A}{RT}$ tindrem que:

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{z_{11}} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2} \frac{RT}{P N_A}$$

Els valors obtinguts per a $\langle v \rangle$ i z_{11} substituïnt en les expressions d'avant esmentades són respectivament:

$\langle v \rangle = 445.5$ m/s i $z_{11} = 2.987 \cdot 10^9$ s⁻¹, per tant

$$\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2} \pi d^2 P N_A} \quad / . \{ R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

$$T \rightarrow 300 \text{ K}, d \rightarrow 2.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}, P \rightarrow 10^5 \text{ Pa}, N_A \rightarrow 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \} / . \frac{\text{J}}{\text{m}^2 \text{ Pa}} \rightarrow \text{m}$$

$$1.49163 \times 10^{-7} \text{ m}$$

Que expressada en Angstroms serà:

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

$$1491.63 \text{ \AA}$$

a.2) Sabent que d'acord amb la teoria cinètica de gasos:

$$\kappa = \frac{25\pi}{64} \frac{\rho}{M} \lambda \langle v \rangle C_{v,m}$$

on ρ és la densitat expressada com massa per unitat de volum, calculeu la conductivitat tèrmica de dit gas.

Si λ val $1.49163 \cdot 10^{-7}$ m; $\langle v \rangle = 445.5$ m/s; $C_{v,m}$ (gas diatòmic) = $\frac{5}{2}R$; i el valor de la $\frac{\rho}{M}$ es pot conèixer de l'expressió dels gasos ideals fent: $P V = n R T \Rightarrow \frac{\rho}{M_r} = \frac{m}{V M_r} = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$; el valor de la conductivitat tèrmica del gas és immediat:

$$\text{Terme } \rho M = \frac{P}{RT} \quad / . \{ R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 300 \text{ K}, P \rightarrow 10^5 \text{ Pa} \} / . \frac{\text{Pa}}{\text{J}} \rightarrow \text{m}^{-3}$$

$$\frac{40.0906 \text{ mol}}{\text{m}^3}$$

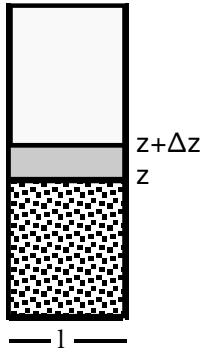
$$\kappa = \frac{25\pi}{64} \text{Terme } \rho M \lambda \text{ velocMitjana} \frac{5}{2} R / .$$

$$\{ \text{velocMitjana} \rightarrow 445.5 \text{ m s}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \}$$

$$\frac{0.0679577 \text{ J}}{\text{K m s}}$$

b). Se té un sistema que es difon en una direcció sobre una superfície tal i com es representa en la figura (penseu en la difusió d'una substància sobre una tira reactiva).

b.1) Deduïu la segona llei de Fick per aquest sistema. Nota: tingueu en compte que ara, la concentració serà el nombre de mols per unitat d'àrea i el flux, serà el nombre de mols transportats per unitat de longitud.



Si suposem que el material flueix en el sentit de z segons la figura i imaginem un planol hipotètic transversal a la tira, podem dir que:

Nombre de mols de substància que travessen el planol entrant per z per unitat de temps és $J_z l$;

Nombre de mols de substància que travessen el planol eixint per $z+\Delta z$ per unitat de temps és $J_{z+\Delta z} l$; Per tant el balanç de matèria (mols) que per unitat de temps travessa el planol serà:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = J_z l - J_{z+\Delta z} l$$

Tot i que volem la variació de la concentració de substància, haurem de dividir per l'àrea, o siga:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\frac{\partial n}{\partial t}}{l \Delta z} = \frac{J_z l - J_{z+\Delta z} l}{l \Delta z} = \frac{J_z - J_{z+\Delta z}}{\Delta z}; \text{ que si prenem } \Delta z \rightarrow \partial z, \text{ tindrem:}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial z}$$

que és la segona llei de Fick en aquest sistema bidimensional.

b.2) La solució de l'equació de Fick proporciona la següent expressió de la concentració (mols per unitat de superfície) en funció del temps i la distància al punt de partida

$$c(z,t) = \frac{n_0}{\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{z^2}{4 D t}}$$

Quina serà la funció de distribució corresponent als mols de la substància que es difon?

Per trobar la funció de distribució corresponent als mols de substància que es difonen en la direcció de z , $f(z,t)$ hem de saber quina és la fracció de molècules que es troben entre z i $z+dz$, aleshores:

$$\frac{dn_z}{n_0} = \frac{c(z,t) d\text{Area}}{n_0} = \frac{c(z,t) l dz}{n_0} = f(z,t) dz$$

Si integrem per als límits de z adients tindrem la probabilitat de trobar n molècules en un determinat temps, etc, etc. Comparant adientment la funció de distribució, $f(z,t)$, serà:

$$f(z,t) = \frac{c(z,t) l}{n_0} = \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \text{Exp} \left[-\frac{z^2}{4 D t} \right]$$

4.- S'investiga una reacció del tipus: $X-Y \rightarrow [X \cdots Y]^\ddagger \rightarrow X + Y$

a) Sabent que (i) el moment d'inèrcia de l'estructura de transició és el doble que el dels reactius, (ii) que la freqüència de vibració fonamental de l'enllaç X-Y val 800 cm^{-1} i (iii) que la diferència d'energia entre els estats fonamentals corresponents a l'estat de transició i els reactius és igual a 6 kcal/mol , obtingueu una expressió de la constant de velocitat en funció de la temperatura utilitzant la teoria de l'estat de transició.

Nota: Suposeu que totes les espècies implicades són capa tancada amb estats excitats electrònics de molt alta energia.

Ens donen l'expressió de la constant de velocitat segons la teoria de l'estat de transició (TET):

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

$$\bar{q}^\ddagger = q_{\text{trans}}^\ddagger q_{\text{rot}}^\ddagger q_{\text{elec}}^\ddagger$$

$$q_{\text{reactius}} = q_{\text{trans, react}} q_{\text{rot, react}} q_{\text{vib, react}} q_{\text{elec, react}}$$

■ Funcions de partició de la molècula en l'estat de transició:

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

$$q_{\text{rot}}^\ddagger = 2 q_{\text{rot, react}} \text{ (la informació és que } I^\ddagger = 2 I_{\text{reactius}} \text{)}$$

$$q_{\text{elec}}^\ddagger = 1 \text{ (capa tancada implica } S = 0 \implies 2S + 1 = 1 \text{)}$$

■ Funcions de partició dels reactius:

$$q_{\text{trans, react}} = q_{\text{trans}}^\ddagger \text{ (per que la massa no canvia)}$$

$$q_{\text{rot, react}} = \text{el que es calcule mitjançant la fórmula donada per } a \text{ diatòmiques}$$

$$q_{\text{vib, react}} = \frac{1}{1 - \text{Exp} \left[- \frac{h c \bar{\nu}_i}{k_B T} \right]}$$

$$q_{\text{elec, react}} = 1$$

Substituint adientment en l'expressió de la constant cinètica:

$$\begin{aligned} k_r &= \frac{k_B T}{h} \frac{q_{\text{trans}}^\ddagger q_{\text{rot}}^\ddagger q_{\text{elec}}^\ddagger}{q_{\text{trans, react}} q_{\text{rot, react}} q_{\text{vib, react}} q_{\text{elec, react}}} \text{Exp} \left[- \frac{\Delta \epsilon_0^\ddagger}{k_B T} \right] = \\ &= \frac{k_B T}{h} \frac{q_{\text{trans}}^\ddagger q_{\text{rot}}^\ddagger 1}{q_{\text{trans, react}} q_{\text{rot, react}} q_{\text{vib, react}} 1} \text{Exp} \left[- \frac{\Delta \epsilon_0^\ddagger}{k_B T} \right] = \frac{k_B T}{h} \frac{2 q_{\text{rot, react}} 1}{q_{\text{rot, react}} q_{\text{vib, react}} 1} \text{Exp} \left[- \frac{\Delta \epsilon_0^\ddagger}{k_B T} \right] = \\ &= \frac{k_B T}{h} \frac{2}{q_{\text{vib, react}}} \text{Exp} \left[- \frac{\Delta \epsilon_0^\ddagger}{k_B T} \right] = 2 \frac{k_B T}{h} (1 - \text{Exp} \left[- \frac{h c \bar{\nu}}{k_B T} \right]) \text{Exp} \left[- \frac{\Delta \epsilon_0^\ddagger}{k_B T} \right] \end{aligned}$$

Definim com a **dades** al conjunt d'informació següent:

$$\text{dades} := \{ k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, h \rightarrow 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, c \rightarrow 2.9979 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, \\ \bar{\nu} \rightarrow 800 \text{ cm}^{-1}, \Delta \epsilon_0^\ddagger \rightarrow 6 \text{ kcal/mol}, N_A \rightarrow 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \} / . \text{kcal} \rightarrow 4184 \text{ J};$$

■ Expressió: $2 \frac{k_B}{h}$

$$2 \frac{k_B}{h} / . \text{dades}$$

$$\frac{4.16735 \times 10^{10}}{\text{K s}}$$

■ Expressió: $\frac{h c \bar{\nu}}{k_B}$

$$\frac{h c \bar{\nu}}{k_B} / . \text{dades}$$

$$1151. \text{ K}$$

■ Expressió: $\frac{\Delta \varepsilon_0^\ddagger}{k_B}$ (ens ho donen per mol i el volem per molècula)

$$\frac{\Delta \varepsilon_0^\ddagger}{k_B N_A} / . \text{dades}$$

$$3019.29 \text{ K}$$

L'expressió final de la constant de velocitat, k_r (TET) a

$$k_r = 4.16735 \cdot 10^{10} \text{ T} (1 - e^{-1151.1/T}) e^{-3019.29/T} =$$

$$k_r = 4.16735 \cdot 10^{10} \text{ T} (e^{-3019.29/T} - e^{-4170.39/T})$$

b) Calculeu l'energia d'activació a 500 K.

La definició d'energia d'activació és: $E_a = R T^2 \frac{d \ln k_r}{dT}$ i com tenim l'expressió TET de la k_r

$$k_r[\text{T}] := 4.16735 \cdot 10^{10} \text{ T} \left(\text{Exp}\left[-\frac{3019.29}{\text{T}}\right] - \text{Exp}\left[-\frac{4170.39}{\text{T}}\right] \right);$$

$$k_r[\text{T}]$$

$$4.16735 \times 10^{10} (-e^{-4170.39/T} + e^{-3019.29/T}) \text{ T}$$

$$\ln k_r = \ln 4.16735 \cdot 10^{10} + \ln T + \ln (\text{Exp}\left[-\frac{3019.29}{\text{T}}\right] - \text{Exp}\left[-\frac{4170.39}{\text{T}}\right])$$

$$\frac{d \ln k_r}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\frac{3019.29}{T^2} \text{Exp}\left[-\frac{3019.29}{T}\right] - \frac{4170.39}{T^2} \text{Exp}\left[-\frac{4170.39}{T}\right]}{(\text{Exp}\left[-\frac{3019.29}{T}\right] - \text{Exp}\left[-\frac{4170.39}{T}\right])}$$

$$E_a = R T^2 \frac{d \ln k_r}{dT} = R T + R \frac{3019.29 \text{Exp}\left[-\frac{3019.29}{T}\right] - 4170.39 \text{Exp}\left[-\frac{4170.39}{T}\right]}{(\text{Exp}\left[-\frac{3019.29}{T}\right] - \text{Exp}\left[-\frac{4170.39}{T}\right])}$$

!!! Ojo les unitats (graus K) no poden desaparèixer !!!

$$E_a = R T + R \left(\frac{3019.29 \text{ K Exp}\left[-\frac{3019.29 \text{ K}}{T}\right] - 4170.39 \text{ K Exp}\left[-\frac{4170.39 \text{ K}}{T}\right]}{\text{Exp}\left[-\frac{3019.29 \text{ K}}{T}\right] - \text{Exp}\left[-\frac{4170.39 \text{ K}}{T}\right]} \right) / .$$

$$\{R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 500 \text{ K}\}$$

$$\frac{28197.3 \text{ J}}{\text{mol}}$$

$$E_a / . J \rightarrow 0.24 \cdot 10^{-3} \text{ kcal}$$

$$\frac{6.76735 \text{ kcal}}{\text{mol}}$$

c) Quins són els errors més importants que cal esperar en una constant de velocitat obtinguda mitjançant la TET? Comenteu el seu origen físic i si l'error serà per excés o per defecte.

L'efecte túnel pel qual $k_{TET} < k_{\text{experimental}}$
 Recreuaments pels quals $k_{TET} > k_{\text{experimental}}$

Qüestió 5.- Marqueu la resposta correcta a les següents qüestions tot tenint en compte que si la resposta és correcta comtarà 2.5, i si fora incorrecta, -0.5:

5.1.- S'introdueix parcialment un capil·lar de vidre en un recipient de mercuri,

- (a) El mercuri puja pel capil·lar fins igualar la pressió atmosfèrica.
- (b) Com el mercuri no mulla al vidre, ni pujarà ni abaixarà.
- (c) **Abaixarà el nivell en l'interior del capil·lar fins equilibrar les forces.**
- (d) El mercuri pujarà per l'exterior del capil·lar fins formar el clàssic menisc.

5.2.- Ordeneu les següents dissolucions aquoses de major a menor valor de llur concentració superficial d'excés:

- (a) Aigua pura
- (b) NaCl (1.5M)
- (c) Etanol (1M)

- a > b > c
- b > c > a
- c > a > b
- a > c > b
- c > b > a
- b > a > c

5.3.- Raona breument si és o no vertadera la següent afirmació:

"Un polímer format per dues fraccions: $w_1 = 0.80$, $M_1 = 10^4$, $w_2 = 0.20$, $M_2 = 2 \times 10^4$ presenta un índex de polidispersitat = 1.08".

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

Càlcul del valor de \bar{M}_w

$$\bar{M}_w := w_1 M_1 + w_2 M_2;$$

$$w_1 = 0.8;$$

$$w_2 = 0.2;$$

$$M_1 = 10^4;$$

$$M_2 = 2 \cdot 10^4;$$

$$\bar{M}_w$$

$$12000.$$

Càlcul del valor de \bar{M}_n

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}}$$

$$\bar{M}_n := \frac{1}{\frac{0.8}{10^4} + \frac{0.2}{2 \cdot 10^4}};$$

\bar{M}_n

11111.1

Càlcul de l'índex de polidispersitat, I:

IndexPodispersitat

1.08

VERTADERA

5.4.- Si ens diuen que la capacitat superficial d'un electòmetre de mercuri és aproximadament constant i igual a 0.32 F m^{-2} i que la dissolució electrolítica de dit electòmetre conté un únic electròlit de tipus 1:2, calcula la concentració molar de dita sal.

- (a) La concentració val $\approx 0.0482 \text{ M}$
- (b) La concentració val $\approx 0.0196 \text{ M}$
- (c) La concentració val $\approx 0.0065 \text{ M}$
- (d) La concentració val $\approx 0.0049 \text{ M}$

Necessitem conèixer el valor de la força iònica.

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

Si ens diuen que la capacitat superficial de l'electrode és 0.32 F m^{-2} com $C = \frac{\partial^2 \gamma}{\partial V^2} = \frac{\epsilon}{\chi_D} = 0.32$, tindrem que:

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

χ_D

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

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

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

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

ForçaIònica = $\mu / . \%$

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

Si la sal és 1:2, aleshores $X_2 Y \rightarrow 2 X^+ + Y^{2-}$ la qual cosa significa que:

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

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

0.00653321 M

6.- En la reacció d'un compost gasós, **A**, sobre un catalitzador metàl·lic per a donar com producte, **C**, gasós, tant **A** com **C** s'adsorbeixen sobre el catalitzador. Partint de reactius purs es va obtenir la següent taula de velocitats inicials a dues temperatures. Determineu:

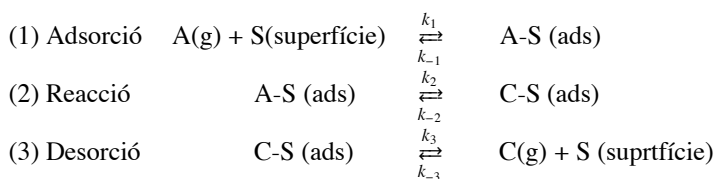
a) L'equació de la velocitat inicial en el supòsit que la reacció siga controlada per:

a1) l'adsorció del gas **A**; i a2) la reacció superficial.

b) Deduïu quina etapa controla la velocitat a cadascuna de les temperatures estudiades i determineu les constants implicades en les processos anteriors.

T (°C)	P (atm)	v0 (mol/h gcat)
1075	0.50	1.70 10 ⁻³
	1.00	2.60 10 ⁻³
	2.00	3.55 10 ⁻³
	5.00	4.50 10 ⁻³
225	0,50	3,32
	1,00	6,64
	2,00	13,28
	5,00	33,20

■ Apartat a)



a1) Si el control es porta a cap per l'etapa d'adsorció, del gas **A**, aleshores la velocitat de la reacció

$$v = k_1 P_A (1 - \theta_A - \theta_C) - k_{-1} \theta_A$$

com de l'etapa (2) s'obté: $K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{\theta_C}{\theta_A} \implies \theta_C = K_2 \theta_A$

i de l'etapa (3) s'obté $K_3 = \frac{P_C (1 - \theta_A - \theta_C)}{\theta_C} \implies \theta_C (P_C + K_3) = P_C - P_C \theta_A$

substituïm θ_C pel valor donat en (2) $K_2 \theta_A (P_C + K_3) + P_C \theta_A = P_C$ i reorganitzant tindrem:

$$\theta_A = \frac{P_C}{P_C + P_C K_2 + K_2 K_3} \quad \text{i també per a} \quad \theta_C = \frac{P_C K_2}{P_C + P_C K_2 + K_2 K_3}$$

Si substituïm els valor de θ_i en l'equació de velocitat tindrem:

$$v = k_1 P_A \left(1 - \frac{P_C}{P_C + P_C K_2 + K_2 K_3} - \frac{P_C K_2}{P_C + P_C K_2 + K_2 K_3} \right) - k_{-1} \frac{P_C}{P_C + P_C K_2 + K_2 K_3}$$

Com a l'inici de la reacció suposarem que $P_C = 0$ tots els termes amb numerador P_C s'annulen :

$$v_0 = k_1 P_0$$

a2) Si el control es porta a cap per l'etapa de reacció, aleshores la velocitat de la reacció

$$v = k_2 \theta_A - k_{-2} \theta_C$$

Ara com en l'etapa (1) s'obté $K_1 = \frac{\theta_A}{P_A(1-\theta_A-\theta_C)}$ i de l'etapa (3) $K_3 = \frac{P_C(1-\theta_A-\theta_C)}{\theta_C}$

podem obtenir els valors de θ_A i θ_C de la següent manera:

multipliquem les equacions (1) i (3) $K_1 K_3 = \frac{\theta_A}{P_A(1-\theta_A-\theta_C)} \frac{P_C(1-\theta_A-\theta_C)}{\theta_C} = \frac{\theta_A}{\theta_C} \frac{P_C}{P_A}$ o siga

$$\theta_C = \frac{P_C}{P_A K_1 K_3} \theta_A$$

Per altra banda de la (1) tenim $K_1 P_A(1-\theta_A-\theta_C) = \theta_A$ que desenvolupem
 $K_1 P_A - K_1 P_A \theta_A - K_1 P_A \theta_C = \theta_A \implies$ aïllant θ_C , s'obté $\theta_C = \frac{K_1 P_A - \theta_A(1+K_1 P_A)}{K_1 P_A}$ i com el valor de θ_C ja el tenim

$$\frac{P_C}{P_A K_1 K_3} \theta_A = \frac{K_1 P_A - \theta_A(1+K_1 P_A)}{K_1 P_A}; \text{ podem aïllar el valor de } \theta_A$$

$$P_C \theta_A = K_1 P_A K_3 - K_3 \theta_A(1+K_1 P_A) \implies \theta_A = \frac{P_A K_1 K_3}{P_C + K_3(1+K_1 P_A)};$$

$$\text{així per a } \theta_C = \frac{P_C}{P_A K_1 K_3} \frac{P_A K_1 K_3}{P_C + K_3(1+K_1 P_A)} = \frac{P_C}{P_C + K_3(1+K_1 P_A)};$$

Si substituïm els valor de θ_i en l'equació de velocitat tindrem:

$$v = k_2 \frac{P_A K_1 K_3}{P_C + K_3(1+K_1 P_A)} - k_2 \frac{P_C}{P_C + K_3(1+K_1 P_A)}$$

Com a l'inici de la reacció es suposa que $P_A = P_0$ i $P_C = 0$, tots els termes amb numerador P_C s'annulen i una vegada simplificats queda:

$$v_0 = k_2 \frac{K_1 P_0}{1 + K_1 P_0}$$

■ Apartat b)

```
dadesTbaixes := {{.5, 3.32}, {1., 6.64}, {2., 13.28}, {5., 33.2}};
```

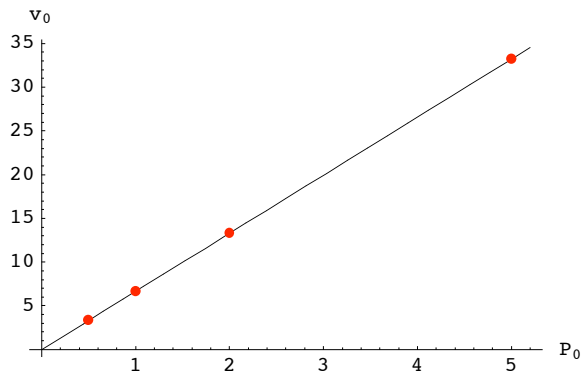
```
lp1 = ListPlot[dadesTbaixes, PlotStyle -> {RGBColor[1, 0, 0], PointSize[0.02]},  
  AxesLabel -> {"P0", "v0"}, DisplayFunction -> Identity];
```

```
fit1 = Fit[dadesTbaixes, {x}, x]
```

```
6.64 x
```

```
pt1 = Plot[fit1, {x, 0, 5.2}, AxesLabel -> {"P0", "v0"}, DisplayFunction -> Identity];
```

```
Show[pt1, lp1, DisplayFunction -> $DisplayFunction];
```



A temperatures baixes el control ho fa l'adsorció del gas A

El valor de la constant k_1 és $6.64 \frac{\text{mol}}{\text{atm h gram}}$

```
dadesTalties := {{.5, 1.7 10^-3}, {1., 2.6 10^-3}, {2., 3.55 10^-3}, {5., 4.5 10^-3}};
```

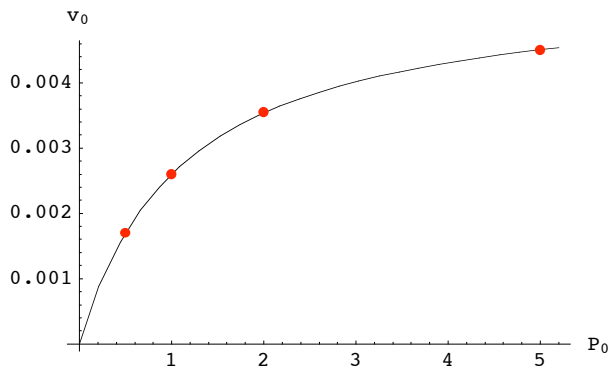
```
lp2 = ListPlot[dadesTalties, PlotStyle -> {RGBColor[1, 0, 0], PointSize[0.02]},  
  AxesLabel -> {"P_0", "v_0"}, DisplayFunction -> Identity];
```

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

```
fit2 = NonlinearFit[dadesTalties,  $\frac{A x}{1 + B x}$ , x, {A, B}];
```

```
pt2 = Plot[fit2, {x, 0, 5.2}, AxesLabel -> {"P_0", "v_0"}, DisplayFunction -> Identity];
```

```
Show[pt2, lp2, DisplayFunction -> $DisplayFunction];
```



A temperatures altes el control ho fa l'etapa de reacció.

En aquest cas podem linearitzar la corba fent:

$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2 K_1 P_0}$ convertim les dadesTalties en inverses i

```
dadesinverses = 1 / dadesTalties
```

```
{{2., 588.235}, {1., 384.615}, {0.5, 281.69}, {0.2, 222.222}}
```

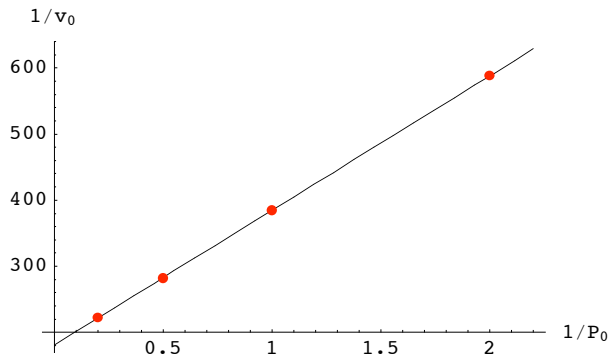
```
lp3 = ListPlot[dadesinverses, PlotStyle -> {RGBColor[1, 0, 0], PointSize[0.02]},  
  AxesLabel -> {"1/P_0", "1/v_0"}, DisplayFunction -> Identity];
```

```
fit3 = Fit[dadesinverses, {1, x}, x]
```

```
180.788 + 203.679 x
```

```
pt3 = Plot[fit3, {x, 0, 2.2}, AxesLabel -> {"1/P0", "1/v0"}, DisplayFunction -> Identity];
```

```
Show[pt3, lp3, DisplayFunction -> $DisplayFunction];
```



De l'adjust s'obtenen els paràmetres:

$$k_2 = \text{First}[\text{fit3}]^{-1} \frac{\text{mol}}{\text{h g}_{\text{cat}}}$$

$$\frac{0.00553134 \text{ mol}}{\text{h g}_{\text{cat}}}$$

$$K_1 = \frac{\text{First}[\text{Last}[\text{fit3}]]^{-1} \text{ atm}^{-1} \frac{\text{mol}}{\text{h g}_{\text{cat}}}}{k_2}$$

$$\frac{0.887615}{\text{atm}}$$

■ Nota adicional que convé conèixer:

Si disposem de programes d'adjust no lineals obtindrem el següent:

```
fit2
```

$$\frac{0.00493647 x}{1 + 0.895583 x}$$

El valor de $K_1 = 0.896 \text{ atm}^{-1}$ i el corresponent a k_2 és $0.005512 \frac{\text{mol}}{\text{h g}_{\text{cat}}}$ i que són molt pareguts als obtinguts amb la linearització d'abans.