

1. Suposant que el monòxid de carboni segueix un comportament de gas ideal i aplicant la termodinàmica estadística d'equilibri a l'estudi de llurs propietats,

- a) Calculeu la fracció de molècules que se troben en el nivell $J = 5$ a $T = 200$ K, sabent que l'energia d'un estat rotacional ve donada per $E_r = h c \tilde{B} J (J + 1)$ i que cada nivell està $2J+1$ vegades degenerat.
- b) La representació de dita distribució de població en funció del número quàntic J a 100, 300, 600 i 1000 K es mostra a continuació. Assigneu a cada corba una temperatura, raonant la resposta. ¿Com estarien poblats els nivells a $T = 0$ K? i a $T = \infty$?
- c) Calculeu les contribucions translacional, rotacional i vibracional a l'energia interna molar estàndar i a la capacitat calorífica molar estàndar a volum constant, a 100 K.

Dades: $\tilde{\nu} = 2169.8 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{B} = 1.931 \text{ cm}^{-1}$, $M_r(\text{CO}) = 28 \text{ u.m.a.}$

■ a) Fracció de molècules en $J = 5$ a $T = 200$ K

per a calcular la probabilitat de trobar molècules en determinat nivell a una temperatura donada fem ús de l'expressió:

$$\text{ProbNivellJrotT}[J, T] := \frac{(2J+1) \exp\left[-\frac{hc\tilde{B}J(J+1)}{k_B T}\right]}{\sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left[-\frac{hc\tilde{B}J(J+1)}{k_B T}\right]} = \frac{(2J+1) \exp\left[-\frac{hc\tilde{B}J(J+1)}{k_B T}\right]}{q_{\text{Rot}}}$$

Si tenim en compte que en aquest cas el següent grup de constants val:

$$\Theta_{\text{Rot}} = \frac{hc\tilde{B}}{k_B} = \frac{2\pi \cdot 1.05457 \cdot 10^{-34} \text{ Joule Second} \cdot 299792458 \frac{10^2 \text{ cm}}{\text{Second}} \cdot 1.931 \text{ cm}^{-1}}{1.38065 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Joule}}{\text{Kelvin}}}$$

2.77827 Kelvin

Podem observar que si $T = 200$ Kelvin s'acompleix que $T \gg \Theta_{\text{Rot}}$ i la funció de partició rotacional valdrà

$$q_{\text{Rot}} = \frac{T}{\sigma \Theta_{\text{Rot}}} = \frac{200 \text{ K}}{1 \cdot 2.77827 \text{ K}} = 71.9872 \text{ (doncs el CO és molècula diatòmica heteronuclear, i } \sigma = 1\text{)}. \text{ Que és una quantitat adimensional.}$$

Aleshores podrem calcular la fracció de molècules de CO a $J = 5$ a $T = 200$ K, com

$$\text{ProbNivellJrotT}[5, 200 \text{ K}] / \left\{ q_{\text{Rot}} \rightarrow 71.9872, \frac{hc\tilde{B}}{k_B} \rightarrow 2.77827 \text{ K} \right\}$$

0.100728

Ens demanen la fracció de molècules en el nivell $J = 5$ que ha resultat èsser de 0.1007 o siga un 10.07%.

Notes aclaratòries:

(1) Tot i que són pocs nivells, encara que no ens ho demanen, i només a títol informatiu, reunirem en una taula les probabilitats corresponents a cadascun dels nivells des de $J = 0$ fins a $J = 5$

```
TableForm[
  {
    {TableForm[Table[{J, J (J + 1), (2 J + 1), Exp[- $\frac{h c \tilde{B} J (J + 1)}{k_B T}$ ], (2 J + 1) Exp[- $\frac{h c \tilde{B} J (J + 1)}{k_B T}$ ]}],
      {J, 0, 5}], TableHeadings -> {None, {"J", "J(J+1)", "(2J+1)", "Exp[]", "(2J+1)Exp"}]},
    TableForm[{{Table[(2 J + 1) Exp[- $\frac{h c \tilde{B} J (J + 1)}{k_B T}$ ], {J, 0, 5}]/ q_Rot}},
      TableHeadings -> {None, {"Probabilitat"}}]}] /. { $\frac{h c \tilde{B}}{k_B T} \rightarrow \frac{2.77827}{200}$ , q_Rot -> 71.9872}
```

J	J(J+1)	(2J+1)	Exp[]	(2J+1)Exp	Probabilitat
0	0	1	1	1	0.0138914
1	2	3	0.9726	2.9178	0.0405322
2	6	5	0.920031	4.60015	0.0639024
3	12	7	0.846457	5.9252	0.082309
4	20	9	0.757428	6.81685	0.0946953
5	30	11	0.659192	7.25111	0.100728

(2) A més a més i en coherència amb el dibuix de l'apartat que segueix presentem les corbes (40 punts) corresponent a les distribucions de les probabilitats a $T = 200K$ (roig) i $T = 1000K$ (blau).

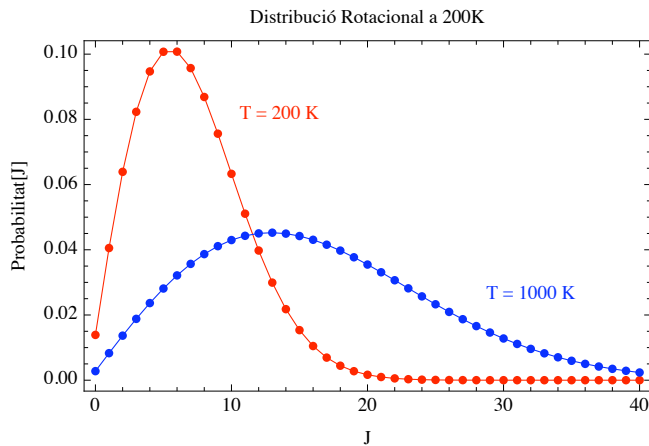
```
lp1 = ListPlot[Table[{J, (2 J + 1) Exp[- $\frac{h c \tilde{B} J (J + 1)}{k_B T}$ ]/ q_Rot}, {J, 0, 40}] /.
  { $\frac{h c \tilde{B}}{k_B T} \rightarrow \frac{2.77827}{200}$ , q_Rot -> 71.9872}, PlotStyle -> {Red, PointSize[0.015]}, Frame -> True,
  FrameLabel -> {"J", "Probabilitat[J]", "Distribució Rotacional a 200K"}];

lp2 = ListPlot[Table[{J, (2 J + 1) Exp[- $\frac{h c \tilde{B} J (J + 1)}{k_B T}$ ]/ q_Rot}, {J, 0, 40}] /.
  { $\frac{h c \tilde{B}}{k_B T} \rightarrow \frac{2.77827}{200}$ , q_Rot -> 71.9872}, PlotStyle -> {Red, PointSize[0.015]}, Frame -> True,
  Joined -> True, FrameLabel -> {"J", "Probabilitat[J]", "Distribució Rotacional a 200K"}];

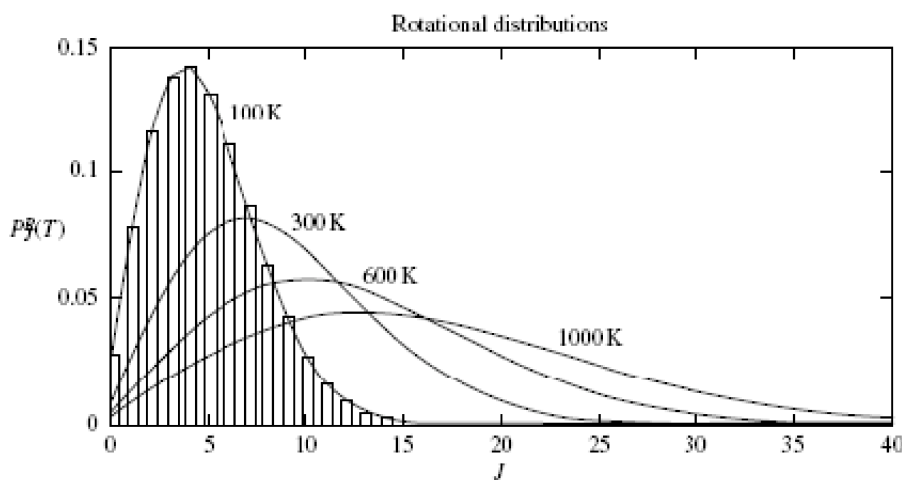
lp3 = ListPlot[Table[{J, (2 J + 1) Exp[- $\frac{h c \tilde{B} J (J + 1)}{k_B T}$ ]/ q_Rot}, {J, 0, 40}] /.
  { $\frac{h c \tilde{B}}{k_B T} \rightarrow \frac{2.77827}{1000}$ , q_Rot -> 5 71.9872}, PlotStyle -> {Blue, PointSize[0.015]},
  Frame -> True, FrameLabel -> {"J", "Probabilitat[J]", "Distribució Rotacional a 200K"}];

lp4 = ListPlot[Table[{J, (2 J + 1) Exp[- $\frac{h c \tilde{B} J (J + 1)}{k_B T}$ ]/ q_Rot}, {J, 0, 40}] /.
  { $\frac{h c \tilde{B}}{k_B T} \rightarrow \frac{2.77827}{1000}$ , q_Rot -> 5 71.9872}, PlotStyle -> {Blue, PointSize[0.015]}, Frame -> True,
  Joined -> True, FrameLabel -> {"J", "Probabilitat[J]", "Distribució Rotacional a 200K"}];

Show[lp1, lp2, lp3, lp4]
```



■ b) Representació gràfica:



A $T = 0$ K les molècules se trobaran en el nivell més baix d'energia, o siga en l'estat fonamental $J = 0$.

A $T = \infty$ K tots els estats estaran ocupats, ara be cada nivell tindrà una probabilitat d'ocupació diferent donada la distinta degeneració.

■ c) Contribucions Translacional, Rotacional i Vibracional a l'energia interna molar estàndard i a la Capacitat calorífica molar estàndard:

(i) Per a calcular l'energia interna la calcularem a partir de l'expressió de la Termodinàmica Estadística:

$$U - U(0) = k T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$U - U(0) = N k T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V} = N k T^2 \left(\frac{\partial \ln(q^{tras} \cdot q^{rot} \cdot q^{vib} \cdot q^e)}{\partial T} \right)_{N,V} = U^{tras} + U^{rot} + U^{vib} + U^e$$

En el problema ens demanen les contribucions translacional, rotacional i vibracional.

Per calcular les dues contribucions primeres, farem ús del Principi d'equipartició de l'energia i aleshores utilitzarem les següents expressions:

$$U_m^T = \frac{3}{2} R T \quad (\text{doncs correspon a la translació tridimensional de qualsevol molècula})$$

$$U_m^R = \frac{2}{2} R T \quad (\text{doncs correspon a la rotació de qualsevol molècula linial})$$

Per calcular la contribució vibracional (suposarem que la molècula de CO es comporta com un oscil.lador harmònic):

$$U^{vib} = N k T^2 \left(\frac{\partial \ln q^{vib}}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$q^{vib} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\epsilon_{vib}}{T}}}$$

$$U^{vib} = R \frac{\theta^{vib}}{\text{Exp}[\theta^{vib}/T]-1}$$

$$\theta^{vib} = \frac{h c \tilde{\nu}}{k} = 3121,98 \text{ K}$$

$$U_m^V = \frac{N_A h c \tilde{\nu}}{\text{Exp}\left[\frac{h c \tilde{\nu}}{k_B T}\right]-1}$$

(vibració de qualsevol molècula lineal que ens donen la freqüència de vibració harmònica)

Tenint en compte que la T = 100 K i el valor de la R és $8.31447 \frac{\text{Joule}}{\text{Kelvin Mole}}$, obtindrem:

$$U_m^T = \frac{3}{2} R T = \frac{3}{2} \cdot 8.31447 \frac{\text{Joule}}{\text{Kelvin Mole}} \cdot 100 \text{ Kelvin} = \frac{1247.17 \text{ Joule}}{\text{Mole}} \text{ per a la traslació.}$$

$$U_m^R = \frac{2}{2} R T = 8.31447 \frac{\text{Joule}}{\text{Kelvin Mole}} \cdot 100 \text{ Kelvin} = \frac{831.447 \text{ Joule}}{\text{Mole}} \text{ per a la rotació.}$$

$$U_m^V = \frac{N_A h c \tilde{\nu}}{\text{Exp}\left[\frac{h c \tilde{\nu}}{k_B T}\right]-1} = \frac{6.02214 \cdot 10^{23} \text{ Mole}^{-1} \cdot 2 \pi \cdot 1.05457 \cdot 10^{-34} \text{ Joule Second} \cdot 299792458 \frac{100 \text{ cm}}{\text{Second}} \cdot 2169.8 \text{ cm}^{-1}}{\text{Exp}\left[\frac{2 \pi \cdot 1.05457 \cdot 10^{-34} \text{ Joule Second} \cdot 299792458 \frac{100 \text{ cm}}{\text{Second}} \cdot 2169.8 \text{ cm}^{-1}}{1.38065 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Joule}}{\text{Kelvin}} \cdot 100 \text{ Kelvin}}\right]-1} = \frac{7.18135 \cdot 10^{-10} \text{ Joule}}{\text{Mole}} \text{ per a la vibració}$$

(quantitat menyspreable a eixa temperatura) Cal tenir en compte que per aquesta molècula la temperatura característica de vibració,

$$\theta_v = \frac{h c \tilde{\nu}}{k_B} = 3121 \text{ K} \gg 100 \text{ K a la T que ens demanen.}$$

(ii) Per a calcular les contribucions a la capacitat calorífica molar estàndard, cal fer ús de:

$$C_V = \left(\frac{\partial \ln U}{\partial T}\right)_{N,V} = \sum \left(\frac{\partial U_i}{\partial T}\right)_{N,V} = C_{V,trans} + C_{V,rot} + C_{V,vib} + C_{V,elec}$$

En aquest cas només ens demanen les tres primeres, aleshores:

$$C_m^i = \left(\frac{\partial U_m^i}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} R + R + \frac{dU_m^V}{dT} = \frac{5}{2} R + R \left(\frac{\theta_v}{T} \left(\frac{\text{Exp}\left[-\frac{\theta_v}{T}\right]}{1 - \text{Exp}\left[-\frac{\theta_v}{T}\right]}\right)\right)^2$$

, tot i tenint en compte que la darrera quantitat és menyspreable

doncs no s'assoleix la temperatura característica de la vibració, com se pot observar,

$$\left(\frac{\theta_v}{T} \left(\frac{\text{Exp}\left[-\frac{\theta_v}{T}\right]}{1 - \text{Exp}\left[-\frac{\theta_v}{T}\right]}\right)\right)^2 \quad / . \quad \{\theta_v \rightarrow 3121. \text{ K}, T \rightarrow 100 \text{ K}\}$$

$$2.71805 \cdot 10^{-11}$$

(1) Contribució Translacional: $C_{V,m}^T = \frac{3}{2} R = 12.4717 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

(2) Contribució Rotacional: $C_{V,m}^R = R = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

(3) Contribució Vibracional: $C_{V,m}^V = R f(\theta_v, T) = 2.26 \cdot 10^{-10} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

La contribució a la capacitat calorífica molar estàndard a la T = 100K, serà aproximadament igual a $\frac{5}{2} R = \frac{20.7862 \text{ Joule}}{\text{Kelvin Mole}}$

2.

2.1.- Indiqueu quins terminis de les interaccions atractives caldria considerar al realitzar un estudi de l'energia potencial entre els següents parelles d'espècies químiques:

a) $\text{H}_2\text{O} - \text{HCCl}_3$ b) $\text{Na}^+ - \text{NH}_3$ c) $\text{Ar} - \text{CCl}_4$ d) $\text{NO} - \text{CH}_4$ e) $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$

a) $\text{H}_2\text{O} - \text{HCCl}_3$ (Dip₁ - Dip₂) + (Dip₁ - DipInd₂) + (DipInd₁ - Dip₂) + (DipInd₁ - DipInd₂)

b) $\text{Na}^+ - \text{NH}_3$ (Càrrega₁ - Dip₂) + (Càrrega₁ - DipInd₂) + (DipInd₁ - DipInd₂) + (DipInd₁ - Dip₂)

c) $\text{Ar} - \text{CCl}_4$ (DipInd₁ - DipInd₂)

d) $\text{NO} - \text{CH}_4$ (Dip₁ - DipInd₂) + (DipInd₁ - DipInd₂)

e) $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ (Dip₁ - Dip₂) + (Dip₁ - DipInd₂) + (DipInd₁ - Dip₂) + (DipInd₁ - DipInd₂) + Pont d'H (opcional)

2.2.- Suposeu que el termini repulsiu del potencial de Lennard-Jones de Les molècules d'una substància és substituït per una funció del tipus $A = \text{Exp}[-r/\sigma]$, on A és un paràmetre constant, i σ és el valor de r per a la qual el potencial és zero. Determineu l'expressió corresponent a la distància en el mínim si $A = \sigma = 1$.

L'expressió del potencial de Lennard-Jones el coneguem com:

$$V(r) = 4 \varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) = 4 \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 4 \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} = \text{Terme_Repulsiu} + \text{Terme_Atractiu}$$

(1) Alternativa 1: Aleshores substituint el terme repulsiu pel valor que ens diuen, el potencial de Lennard Jones quedarà com:

$$V(r) = A \text{Exp}[-r/\sigma] - 4 \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6$$

La condició de mínim és que s'acompleixa que: $dV(r)/dr = 0$; aleshores si derivem l'expressió tindrem:

$$V[r_] := A \text{Exp}\left[-\frac{r}{\sigma}\right] - 4 \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6;$$

$$D[V[r], r]$$

$$-\frac{A e^{-\frac{r}{\sigma}}}{\sigma} + \frac{24 \varepsilon \sigma^6}{r^7}$$

Substituint en el mínim els valors dels paràmetres A i σ per 1 tindrem (tot i que caldrà igualar a zero la darrera expressió):

$$\% /. \{A \rightarrow 1, \sigma \rightarrow 1\}$$

$$-e^{-r} + \frac{24 \varepsilon}{r^7}$$

Que podem expressa-la una vegada igualada a zero com: $24 \varepsilon = r^7 \text{Exp}[-r]$ i que és el que ens demanen.

(2) Alternativa 2: Si substituïm el terme repulsiu B/r^{12} , pel valor que ens diuen, el potencial de Lennard Jones quedarà com:

$$V(r) = A \text{Exp}[-r/\sigma] - \frac{C}{r^6}$$

La condició de mínim és que s'acompleixa que: $dV(r)/dr = 0$; aleshores si derivem l'expressió tindrem:

$$V2[r_] := A \text{Exp}\left[-\frac{r}{\sigma}\right] - \frac{C}{r^6};$$

$$D[V2[r], r]$$

$$\frac{6 C}{r^7} - \frac{A e^{-\frac{r}{\sigma}}}{\sigma}$$

Substituint ara en el mínim els valors dels paràmetres A i σ per 1 tindrem (tot i que caldrà igualar a zero la darrera expressió):

$$\% /. \{A \rightarrow 1, \sigma \rightarrow 1\}$$

$$-e^{-r} + \frac{6 C}{r^7}$$

Que podem expressa-la una vegada igualada a zero com: $6 C = r^7 \text{Exp}[-r]$ que és el que ens demanen.

2.3.- Dir si és vertadera o falsa la següent afirmació, justificant la resposta:

En l'estudi de les interaccions intermoleculars en líquids podem emprar indistintament tant el potencial intermolecular com el potencial de força mitjana.

FALSA. En l'estudi dels líquids, a causa de la seua alta densitat, (dins de l'interval d'interacció par) no és possible aïllar les molècules de les que li rodegen, per la qual cosa caldrà usar el potencial de força mitjana. En canvi en els gasos reals, com llur densitat és molt menor, se suposa que la interacció entre un par de molècules està aïllada de la interacció de llur veïnes més properes, i aquí se pot usar el potencial intermolecular par.

2.4.- (a) Definiu la funció de distribució radial en els líquids. Quan es representa dita funció per a un líquid monoatòmic respecte de la distància r , apareixen una sèrie de màxims i mínims. **(b)** Què significa el primer màxim i **(c)** el primer mínim. **(d)** Què significaria que el primer mínim estiguera molt prop de zero. **(e)** Quan la distància r creix molt a quin valor tendeix la funció de distribució radial.

- a) $g(r) = \rho(0, r)/\rho$ Indica la desviació de la densitat local, $\rho(0, r)$, respecte de la macroscòpica, $\rho = \langle N/V \rangle$
- b) Màxima probabilitat de trobar molècules veïnes, (primera capa de coordinació).
- c) Mínima probabilitat de trobar molècules veïnes. Comença la segona capa de coordinació.
- d) Que l'àtom central reté molt rígidament als àtoms veïns de la 1^a capa de coordinació.
- e) Tendeix a la unitat, tot i que $\rho(0, r) = \rho$

3. Marqueu sense ambigüitat la resposta correcta per a les següents qüestions. Cada resposta correcta val 2 punts i - 0.5 cada resposta incorrecta.

3.1.- Tenim un dipòsit amb Ar a una temperatura de 300K. Hi ha molècules que es mouen amb valors de la component x de la velocitat propers a 200 m/s i altres a 500 m/s. De quin tipus hi hauran més?

- a) de les de 500 m/s
- b) de les de 200 m/s**
- c) hi ha la mateixa quantitat dels dos tipus.
- d) no es pot saber.

3.2.- En un mateix dipòsit tenim una mescla equimolecular d' O₂ i N₂ a 300K. El número de col.lisions amb la paret:

- a) és major per a les molècules d' O₂ que per a les de N₂.
- b) és major per a les molècules de N₂ que per a les d' O₂.**
- c) és igual.
- d) no se sap.

3.3.- Per a un sistema de partícules que segueixen la llei de distribució de Maxwell:

- a) la mitjana del mòdul de la velocitat és zero.
- b) el valor més probable de qualsevol component de la velocitat és zero.**
- c) la velocitat quadràtica mitjana és zero.
- d) l'energia translacional mitjana és zero.

3.4.- Suposeu que tenim un terròs de sucre suspès en aigua ($D_{\text{H}_2\text{O}}=10^{-9}\text{m}^2\text{s}$).

Quina distància mitjana hauran recorregut llur molècules en 10 dies?

- a) 4.16 cm
- b) 7.20 cm**
- c) 5.88 cm
- d) 0 cm

3.5.- En un experiment amb gasos ens interessa minvar la difusió dels gasos. Amb aquest fi:

- a) augmentem la temperatura mantenint el volum constant.
- b) augmentem la temperatura mantenint la pressió constant.
- c) augmentem la pressió mantenint el volum constant.
- d) augmentem la pressió mantenint la temperatura constant.**

4.- a) En un primer experiment s'estudia l'adsorció d'un compost orgànic A sobre una superfície de Platí determinant-se que quan la pressió del compost és igual a 265 mmHg, se cobreix una quarta part de la superfície del catalitzador a 300 K i una cinquena part a 350 K. Quina és l'entalpia d'adsorció del compost A sobre la superfície?

b) A continuació s'estudia la cinètica de descomposició $A \rightarrow B + C$, catalitzada per Platí. Se sap que el compost **C** no s'adsorbeix significativament sobre el catalitzador i que la desorció de **B** és un procés ràpid. Determineu l'etapa lenta de la reacció a 300 K i les constants que apareixen en l'equació cinètica, sabent que la velocitat inicial de reacció depèn de la pressió inicial d'**A** (P_0 , en mmHg) d'acord amb l'equació:

$$v_0 \text{ (mols s}^{-1} \text{ g}^{-1}\text{)} = \frac{7.71 \cdot 10^{-5} P_0}{1 + 1.26 \cdot 10^{-3} P_0}$$

c) A 350 K la constant de velocitat de l'etapa de reacció en sentit directe es duplica respecte del valor que té a 300 K. Sabent que l'entalpia d'adsorció estàndard del compost **C** és -8 kJ/mol, determineu l'energia d'activació del procés global de reacció en els següents límits:

- i) Pressió inicial d'**A** molt alta.
- ii) Temperatura elevada.

■ **(a) Càlcul de l'entalpia d'adsorció de l'espècie A sobre la superfície de Pt.**

La isoterma de Langmuir per a l'adsorció d'una espècie, A és: $\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}$

i) A la T = 300K tindrem: $0.25 = \frac{K_A(300) P_A}{1 + K_A(300) P_A}$, si $P_A = 265 \text{ mmHg} \Rightarrow$ s'obté per a $K_A(300\text{K}) = 1.26 \cdot 10^{-3} \text{ mmHg}^{-1}$

ii) A la T = 350K tindrem $0.2 = \frac{K_A(350) P_A}{1 + K_A(350) P_A}$, si $P_A = 265 \text{ mmHg} \Rightarrow$ s'obté per a $K_A(350\text{K}) = 9.43 \cdot 10^{-4} \text{ mmHg}^{-1}$

$$\text{Solve} \left[\theta_A == \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}, K_A \right] /. \{P_A \rightarrow 265 \text{ mmHg}, \theta_A \rightarrow \{0.25, 0.2\}\}$$

$$\left\{ \left\{ K_A \rightarrow \left\{ \frac{0.00125786}{\text{mmHg}}, \frac{0.000943396}{\text{mmHg}} \right\} \right\} \right\}$$

Amb aquests valors de K_A a dues temperatures aplicant la llei de van't Hoff de l'equilibri (adsorció \rightleftharpoons desorció),

$$\ln \frac{K_A(300)}{K_A(350)} = \frac{\Delta H_{ads}}{R} \left(\frac{1}{350} - \frac{1}{300} \right) \text{ s'obté per a l'entalpia } \Delta H_{ads} = -5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Solve} \left[\text{Log} \left[\frac{K1}{K2} \right] == \frac{\Delta H_{ads}}{R} \left(\frac{1}{T2} - \frac{1}{T1} \right), \Delta H_{ads} \right] /.$$

$$\left\{ K1 \rightarrow 1.26 \cdot 10^{-3} \text{ mmHg}^{-1}, K2 \rightarrow 9.43 \cdot 10^{-4} \text{ mmHg}^{-1}, R \rightarrow 8.31447 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}, T1 \rightarrow 300 \text{ K}, T2 \rightarrow 350 \text{ K} \right\}$$

$$\left\{ \left\{ \Delta H_{ads} \rightarrow -\frac{5060.03 \text{ J}}{\text{mol}} \right\} \right\}$$

■ **(b) Quina és l'etapa lenta i quins els valors de les constants que demanen.**

La cinètica catalitzada per Pt per la qual un compost orgànic A es descompon en altres B i C pot resumir-se en la col·lecció de les següents etapes:

- (1) $A(g) + M \rightleftharpoons A-M(\text{ads})$
- (2) $A-M(\text{ads}) \rightleftharpoons B-M(\text{ads}) + C(g)$ (perquè ens diuen que C no s'adsorbeix significativament)
- (3) $B-M(\text{ads}) \rightleftharpoons B(g) + M$ (ens diuen que és ràpida)

En cas que totes les etapes foren d'equilibri ràpid, però ens demanen que analitzem quina etapa és la lenta tot i sabent que en cas que: Si l'etapa (1) fora la lenta l'expressió de la v_0 en funció de la P_0 seria del tipus $v_0 = k_{ap} P_0$.

L'etapa (3) ens diuen que és ràpida, en cas contrari l'expressió de la v_0 seria del tipus $v_0 = \text{cte}$.

Si suposem que l'etapa lenta és la (2) i també que les (1) i (3) estan en equilibri (o siga que siguin ràpides en comparació), tindriem:

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

Si li apliquem les condicions de velocitat inicial: $P_C = 0$ i la fracció de centres ocupats per C també serà zero (doncs la (3) és ràpida), aleshores quedarà:

$$v_0 = k_2 \theta_A - 0 = \frac{k_2 K_A P_0}{1 + K_A P_0}$$

que es sembla molt a l'expressió que ens donen, per tant identificant termes obtindrem per a:

$$K_A = 1.26 \cdot 10^{-3} \text{ mmHg}^{-1} \text{ o siga que per a la } k_2 = 6.119 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

■ **(c) Càlcul de l'energia d'activació, E_a en els casos que se proposen:**

Segons la llei d'Arrhenius i la informació que ens donen podem expressar:

$$\ln \frac{k_2(300)}{k_2(350)} = \ln \frac{1}{2} = \frac{E_{a,2}}{R} \left(\frac{1}{350} - \frac{1}{300} \right)$$

$$\text{Solve} \left[\text{Log} \left[\frac{1}{2} \right] == \frac{E_{a,2}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), E_{a,2} \right] /. \left\{ R \rightarrow 8.31447 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}, T_1 \rightarrow 300 \text{ K}, T_2 \rightarrow 350 \text{ K} \right\}$$

$$\left\{ \left\{ E_{a,2} \rightarrow \frac{12102.6 \text{ J}}{\text{mol}} \right\} \right\}$$

(i) Límit de la pressió d'A molt alta. Si $P_A \gg v_0 = k_2 \theta_A = \frac{k_2 K_A P_0}{1 + K_A P_0} \approx \frac{k_2 K_A P_0}{K_A P_0} = k_2$, aleshores:

$$E_{\text{cat}} = E_{a,2} = 12.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(ii) Límit de pressió inicial de C molt alta.

Si la $P_C \gg$ haurem de tenir en compte la seua adsorció més significativa doncs l'etapa lenta és la reacció i caldrà recalculer la fracció de centres ocupats per A que competeixen amb als de C (adsorció competitiva):

$$v_0 = k_2 \theta_A = \frac{k_2 K_A P_0}{1 + K_A P_0 + K_C P_C} \approx \frac{k_2 K_A P_0}{K_C P_C} = k_{\text{cat}} \frac{P_0}{P_C}$$

Si hem fet $k_{\text{cat}} = \frac{k_2 K_A}{K_C}$, el valor de l'energia d'activació global en aquest cas serà:

$$E_{\text{cat}} = E_{a,2} + \Delta H_{\text{ads},A} - \Delta H_{\text{ads},C} = 12 - 5 + 8 = 15 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(iii) Límit d'alta temperatura.

Quan $T \gg$ la $K_A \ll$ (efecte de caos tèrmic les molècules no es fixen tan fàcilment) i aleshores, el terme $K_A P_A$ pot ser menyspreable com a summa, quedant:

$$v_0 = k_2 \theta_A = \frac{k_2 K_A P_0}{1 + K_A P_0} \approx \frac{k_2 K_A P_0}{1} = k_2 K_A P_0 \text{ i l'energia d'activació caldrà calcular-la com:}$$

$$E_{\text{cat}} = E_{a,2} + \Delta H_{\text{ads},A} = 12 - 5 = 7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5. Indiqueu si les següents afirmacions són vertaderes o falses justificant la seua resposta:

5.1.- En l'ascens o descens d'un líquid per un capil·lar diguem que el líquid mulla o no mulla segons el valor de quin dels paràmetres que s'indiquen en la fórmula?:

$$\gamma \cos\theta = (1/2) (\rho_\beta - \rho_\alpha) g R h$$

Indiqueu qué significa cadascun dels paràmetres de l'equació i llurs unitats, així com en quines condicions haurà ascens o bé descens del líquid en el capil·lar.

γ tensió superficial del líquid, en N/m.

θ angle de contacte entre el líquid i la paret del capil·lar sòlid, adimensional.

ρ_β, ρ_α densitats del líquid i de l'aire, g/cm³. Aquesta diferència sempre és positiva, doncs $\rho_\beta > \rho_\alpha$

g acceleració de la gravetat terrestre, m/s²

R radi del capil·lar, normalment s'expressa en mm.

h és l'altura de l'ascens o descens del líquid en el capil·lar referida a la superfície del líquid.

El paràmetre que condiona que l'altura, h , siga positiva (ascens) o negativa (descens), ha d'ésser el valor de $\cos\theta$ que pot ser: > 0 o < 0 segons siga el valor de l'angle de contacte:

i) Líquid mulla: $0 < \theta < 90 \quad \cos\theta > 1 \rightarrow h > 1$ ascenso

ii) Líquid no mulla: $90 < \theta < 180 \quad \cos\theta < 1 \rightarrow h < 1$ descenso.

5.2.- Expliqueu qué és una substància detergent, per qué se fa ús d'ella per a la neteja dels teixits amb taques de greix i quin és el mecanisme químic-físic implicat en això. Raoneu si seria millor o no, afegir a la dissolució detergent una sal iònica del tipus NaCl.

Substàncies detergents són composts químics derivats d'àcids grassos de cadena olefínica molt llarga, el qual rest àcid s'ha substituït per una sal sòdica que els fa més solubles en aigua i que tenen la propietat de rebaixar bruscament la tensió superficial del líquid en el qual es dissol (generalment aigua). S'anomenen tensioactius i pertanyen al Tipus III.

Si tenim les interfases Teixit, Greix, Aigua, haurem d'aconseguir que: $\gamma_{TG} > \gamma_{TA} + \gamma_{GA}$ obligant que la partícula de greix es desprenga del teixit i romanga a la dissolució o en la interfase Aigua-Aire formant part de la bromera o un estat col·loïdal en suspensió. Per tant, es tracta de rebaixar el més possible la tensió superficial de les interfases Aigua-Teixit o Aigua-Greix. Si afegim una sal comú, (substància iònica del Tipus I), augmentarem la tensió superficial de la dissolució aquosa i anularem parcialment l'acció del detergent, la qual acció es rebaixar molt la tensió superficial de la dissolució aquosa.

5.3.- En el model de la doble capa difusa se dedueix que la caiguda de potencial és més lenta a mesura que minva la força iònica a causa de l'anomenada compressió de la doble capa elèctrica, el que condueix a un major apantallament de la càrrega.

$$\phi(x) = \phi_e \exp\left[-\frac{x}{x_D}\right]$$

FALSA: L'afirmació és falsa, la caiguda de potencial és més lenta a mesura que minva la força iònica, apantallant-se menys la càrrega. La compressió de la doble capa al voltant de la superfície de l'electrode és major quan major siga la força iònica i això sí que apantalla més la càrrega.

Al augmentar la força iònica, augmenta x_D , amb la qual cosa augmenta l'exponent (que és negatiu), per tant, el potencial elèctric, $\phi(x)$, cau més ràpidament.

5.4.- En la interpretació de les corbes electrocapil·lars es va trobar la dificultat la qual, la ddp es reparteix entre les dues interfases. Com es soluciona?.

Utilitzant un electrode no polaritzable: l'electrode d'hidrogen o el de calomelans que permet el pas de les càrregues sense quasi alterar la caiguda de potencial de la interfase. I altre polaritzable, el dr Hg on tota la càrrega se tradueix en alterar el potencial de la interfase.

6. Marcar sobre el full de l'enunciat, sense ambigüitat, l'única resposta correcta per a cadascun dels següents apartats. Cada resposta correcta val 2 punts i cada resposta incorrecta descompta 0,5 punts.

6.1.- El factor estèric que apareix en la teoria de col.lisions:

- a) és funció de l'energia llindar ("umbral").
- b) depèn del número total de col.lisions
- c) **se determina a partir de valors del factor pre-exponencial.**
- d) és funció de la inversa de la temperatura i del paràmetre d'impacte.

6.2.- La teoria de l'estat de transició per a determinar la constant de velocitat d'una reacció:

- a) necessita per a la seua aplicació del coneixement de la superfície d'energia potencial dels productes i dels reactius.
- b) té escàs poder predictiu tot i que no és possible determinar totes les variables de les quals depèn.
- c) **se fonamenta en les estructures dels reactius i la contribució de la coordinada de reacció.**
- d) permet determinar i interpretar els valors de l'energia d'activació i el factor pre-exponencial.

6.3.- El pes molecular terme mitjà en pes (M_w) d'un polímer és 384 660 i el seu índex de polidispersitat és 1.8, aleshores es correspon amb quin del següents casos?

- a) $M_n = 213700$ y $M_z = 150\ 000$
- b) $M_n = 412\ 500$ y $M_z = 120\ 000$
- c) **$M_n = 213700$ y $M_z = 547\ 000$**
- d) $M_n = 25\ 000$ y $M_z = 547\ 000$

6.4.- La temperatura de transició vítreia és la que correspon amb l'afirmació:

- a) per damunt d'ella els termoestables són moldeables.
- b) el polímer se comporta de forma ideal.
- c) el polímer se presenta en estat fos.
- d) **és menor que la temperatura de fusió.**

6.5.- Se tenen dues mostres d'un polímer amb les següents característiques: Mostra 1 : $M = 6650000$ i $T_c = 85\ ^\circ\text{C}$; i Mostra 2: $M = 85000$ i $T_c = 27\ ^\circ\text{C}$. Senyaleu l'afirmació correcta:

- a) A $T > 27\ ^\circ\text{C}$ ambdues mostres estaran precipitades.
- b) A $T < 85\ ^\circ\text{C}$ ambdues mostres estaran en dissolució.
- c) **A $T < 85\ ^\circ\text{C}$ començarà a precipitar la mostra 1, mentre que la 2 romandrà en dissolució.**
- d) A $T < 27\ ^\circ\text{C}$ començarà a precipitar la mostra 2, mientras que 1 romandrà en dissolució.