

=====

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

**1. Contesteu de forma breu però raonada a les següents qüestions:**

**1.1.-Se té un dipòsit amb un nombre, N de molècules diatòmiques heteronuclears (partícules independents e indistingibles). Suposant que cada molècula té:**

- 10<sup>6</sup> estats translacionals essent el primer nivell no degenerat.**
- 2000 estats rotacionals essent el primer nivell no degenerat.**
- 10 estats vibracionals essent el primer nivell no degenerat.**
- 1 nivell electrònic doblement degenerat**
- 1 nivell nuclear tríplemente degenerat.**

Si tenim N molècules diatòmiques heteronuclears, del tipus X-Y,

**a) Quants estats moleculars possibles tenen les molècules?**

Estan demanant la funció de partició molecular, q que com sabem ve definida per:

$$q = \prod_{i=1}^5 q_i = q_{\text{Translació}} q_{\text{Rotació}} q_{\text{Vibració}} q_{\text{electrònica}} q_{\text{nuclear}}$$

i per altra banda cadascuna de les funcions de particions particulars es defineix com:

$$q = \sum_{j=1}^{\infty} g_j e^{-\beta \epsilon_j}; \text{ però si ens diuen ja el nombre d'estats o nivells i degeneracions, aleshores}$$

$$q_{\text{Translació}} = 10^6; \quad q_{\text{Rotació}} = 2000; \quad q_{\text{Vibració}} = 10; \quad q_{\text{Rlectrònic}} = g_0 = 2; \quad q_{\text{Nuclear}} = g_0 = 3$$

$$q_T = 10^6; \quad q_R = 2000; \quad q_V = 10; \quad q_E = 2; \quad q_N = 3;$$

$$q = q_T q_R q_V q_E q_N;$$

$$\text{StyleForm}["q = " \text{PrecedenceForm}[q // N], \text{Subsubsection}, \text{FontColor} \rightarrow \text{RGBColor}[0.5, 0, .8]]$$

$$q = 1.2 \times 10^{11}$$

**b) Quant valdria la funció de partició molecular a T = 0 K?**

Si T = 0 K aleshores tot estarà a l'estat fonamental o siga en el seu g<sub>0</sub>, per tant:

$$g_{\text{Trans0}} = g_{\text{Rot0}} = g_{\text{Vib0}} = 1; \quad g_{\text{Elec0}} = 2; \quad g_{\text{Nuc0}} = 3;$$

$$q_0 = g_{\text{Trans0}} g_{\text{Rot0}} g_{\text{Vib0}} g_{\text{Elec0}} g_{\text{Nuc0}};$$

$$\text{StyleForm}["q_{T \rightarrow 0 K} = " \text{PrecedenceForm}[q_0 // N], \text{Subsubsection}, \text{FontColor} \rightarrow \text{RGBColor}[0.5, 0, .8]]$$

$$q_{T \rightarrow 0 K} = 6.$$

**c) Quant valdria la funció de partició molecular a T = ∞ K?**

En aquest cas com T = ∞ K, aleshores tots els estats disponibles estaran ocupats, per tant hi haurà el mateix nombre d'estats que en el cas a).

```
StyleForm["q(T = ∞K) =" PrecedenceForm[q // N],
  Subsubsection, FontColor → RGBColor[0.5, 0, .8]]
```

$$q(T = \infty K) = 1.2 \times 10^{11}$$

#### d) Com canviarien els darrers resultats si les molècules foren partícules distingibles?

Com es tracta de molècules diatòmiques heteronuclears, no hi ha canvis en els estats moleculars interns per canviar res, per tant el resultat és el mateix per a: a), b) i c).

```
StyleForm["No canvia res", Subsubsection, FontColor → RGBColor[0.5, 0, .8]]
```

No canvia res

#### 1.2 Calculeu el valor de la funció de partició molecular molar estàndard ( $q_m^\circ$ ) per a un gas de neutrons ( $M=1\text{g/mol}$ , $s=1/2$ ) a la temperatura de 300 K.

Si es tracta d'un gas de neutrons (partícules elementals del nucli), tindran:

$$(1) \text{ Translació } \rightarrow q_{m,T}^\circ = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V_m^\circ$$

$$(2) \text{ Rotació, Vibració i Electrònica } \rightarrow \text{No en tenen per tant el producte de les quals val 1}$$

$$(3) \text{ Nuclear } \rightarrow q_{m,N}^\circ = g_0 = 2s + 1$$

Segons això el valor de la funció de partició molecular molar estàndard, serà:

$$q_{\text{molarStandard}} := q_{\text{molarStandardTrans}} q_{\text{molarStandardNucl}};$$

$$q_{\text{molarStandardTrans}} := \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V_{\text{molarStandard}};$$

$$q_{\text{molarStandardNucl}} := 2\text{spin} + 1;$$

Assignació de valors pel càcul final:

$$m = 10^{-3} / (6.022 \cdot 10^{23}) \text{ kg};$$

$$k_B = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1};$$

$$T = 300 \text{ K};$$

$$h = 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s};$$

$$\text{spin} = 1/2;$$

$$V_{\text{molarStandard}} := \frac{RT}{p_{\text{Standard}}} /. \{R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, p_{\text{Standard}} \rightarrow 10^5 \text{ N Meter}^{-2}\} /. J \rightarrow \text{N Meter}$$

$$V_{\text{molarStandard}}$$

$$\frac{0.0249435 \text{ Meter}^3}{\text{mol}}$$

$$q_{\text{MST}} = q_{\text{molarStandardTrans}} \text{ mol} /. \left( \frac{\text{kg}}{\text{J s}^2} \right)^{3/2} \rightarrow \text{Meter}^{-3}$$

$$2.43589 \times 10^{28}$$

$$q_{\text{MSN}} = q_{\text{molarStandardNucl}}$$

```
StyleForm["q_molarStandard = " PrecedenceForm[q_molarStandard // N],
  Subsection, FontColor -> RGBColor[0.5, 0, .8]]
```

$$q_{\text{molarStandard}} = 4.87179 \times 10^{28}$$

### 1.3 Quina interpretació dóna la Termodinàmica estadística del calor i del treball.

**CALOR:** Si a un sistema afegim energia en forma de **calor**, el que estem realitzant és una **modificació en la població** dels nivells (o estats) accessibles del sistema de forma que si  $T \rightarrow$  augmenta,  $\implies$  se poblen més nivells d'energia més alta.

**TREBALL:** Si a un sistema afegim energia en forma de **treball**, el que estem provocant és una **modificació en l'amplària entre**, els nivells energètics del sistema.

Aleshores si en un sistema aïllat la variació d'energia interna ve donada (Primer Principi) com:

$$dU = dQ + dw = T dS - p dV \quad (1)$$

i la Termodinàmica Estadística ens diu que la variació de l'energia del sistema és:

$$dU = dU(0) + d(\sum_i N_i \varepsilon_i) = dU(0) + \sum_i \varepsilon_i dN_i + \sum_i N_i d\varepsilon_i \quad (2)$$

Si comparem les expressions (1) i (2) observem la similitud dels termes (llevat de la referència absoluta  $dU(0)$ ), on les variacions  $dN$  i  $d\varepsilon$  juguen el paper de les variacions en la distribució de poblacions i les amplàries respectivament.

### 1.4 Indiqueu què es calcula amb les següents expressions i en quines condicions són vàlides.

a)  $\prod_{s=1}^n \frac{1}{1 - e^{-\frac{\varepsilon_s}{T}}}$ ;      b)  $\frac{q^N}{N!}$ ;      c)  $\sum_j p_j E_j$ ;      d)  $\frac{7}{2} R$ ;

- a) Amb aquesta expressió es calcula la funció de **partició vibracional** per a molècules poliatòmiques.
- b) Es calcula la funció de partició **canònica** de partícules indiscernibles i no interaccionants on es compleix la condició que  $n_{\text{estados accessibles}} \gg N$
- c) Es calcula l'energia interna d'un sistema.  $U = \sum_j p_j E_j$  i és exacta si s'acompleix el principi d'ergodicitat. (Hipòtesis Ergòdica, Postulados, etc...)
- d) Es calcula el Calor molar a volum constant,  $C_{m,v}$  per a una molècula diatòmica amb comportament clàssic de vibració.

$$C_{m,v} = \frac{3}{2} R + R + R = \frac{7}{2} R$$

2.a) El potencial d'interacció atractiu entre dues molècules d'aigua en fase gasosa a 400 K pot representar-se mitjançant una funció de la distància. Determineu aquesta funció sabent que la molècula d'aigua té un moment dipolar de 1.85 Debye, una polaritzabilitat de volum de  $1.45 \text{ \AA}^3$  i una energia de ionització de 12.6 eV.

$$V_{\text{dipdip}}[\mathbf{r}_-] := - \frac{2}{3 k_B T} \frac{(\mu_1)^2 (\mu_2)^2}{(4 \pi \varepsilon_0)^2 r^6};$$

$$V_{\text{dipdipInd}}[\mathbf{r}_-] := - \frac{(\mu_1)^2 \alpha_{\text{prima2}}}{4 \pi \varepsilon_0 r^6} - \frac{(\mu_2)^2 \alpha_{\text{prima1}}}{4 \pi \varepsilon_0 r^6};$$

$$V_{\text{dispersió}}[\mathbf{r}_-] := - \frac{3}{2} \frac{I_{\text{onit}_1} I_{\text{onit}_2} \alpha_{\text{prima1}} \alpha_{\text{prima2}}}{(I_{\text{onit}_1} + I_{\text{onit}_2}) r^6};$$

$$V_{\text{atractiu}}[\mathbf{r}_-] := V_{\text{dipdip}}[\mathbf{r}] + V_{\text{dipdipInd}}[\mathbf{r}] + V_{\text{dispersió}}[\mathbf{r}];$$

Com la funció de potencial atractiva es:  $V_{\text{atractiu}} = - \frac{A}{r^6}$ , per a calcular A tindrem  $\implies A = - r^6 V_{\text{atractiu}}$

$$\text{Ionit}_1 = \text{Ionit}_2 = \text{Ionit}; \alpha_{\text{prima1}} = \alpha_{\text{prima2}} = \alpha_{\text{prima}}; \mu_1 = \mu_2 = \mu;$$

$$\mathbf{A} := -r^6 \mathbf{V}_{\text{attractiu}}[r]; \mathbf{A}$$

$$-r^6 \left( -\frac{3 \text{Ionit} \alpha_{\text{prima}}^2}{4 r^6} - \frac{\mu^4}{24 \pi^2 r^6 \text{T k}_B \varepsilon_0^2} - \frac{\mu^2 \alpha_{\text{prima}}}{2 \pi r^6 \varepsilon_0} \right)$$

$$\mathbf{A1} := \frac{3 \text{Ionit} \alpha_{\text{prima}}^2}{4} /. \{ \text{Ionit} \rightarrow 12.6 \text{ eV}, \alpha_{\text{prima}} \rightarrow 1.45 \text{ \AA}^3 \} /. \\ \{ \text{eV} \rightarrow 1.602177 \cdot 10^{-19} \text{ J}, \text{ \AA} \rightarrow 10^{-10} \text{ Meter} \}; \mathbf{A1}$$

$$3.18331 \times 10^{-78} \text{ J Meter}^6$$

$$\mathbf{A2} := \frac{\mu^4}{24 \pi^2 \text{T k}_B \varepsilon_0^2} /.$$

$$\{ \mu \rightarrow 1.85 \text{ D}, \text{T} \rightarrow 400 \text{ K}, \text{k}_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, \varepsilon_0 \rightarrow 8.8541878 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ Newton}^{-1} \text{ Meter}^{-2} \} /.$$

$$\{ \text{D} \rightarrow 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ C Meter}, \text{J} \rightarrow \text{Meter Newton} \} /. \text{Meter}^7 \text{ Newton} \rightarrow \text{J Meter}^6; \mathbf{A2}$$

$$1.414 \times 10^{-77} \text{ J Meter}^6$$

$$\mathbf{A3} := \frac{\mu^2 \alpha_{\text{prima}}}{2 \pi \varepsilon_0} /.$$

$$\{ \mu \rightarrow 1.85 \text{ D}, \alpha_{\text{prima}} \rightarrow 1.45 \text{ \AA}^3, \varepsilon_0 \rightarrow 8.8541878 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ Newton}^{-1} \text{ Meter}^{-2} \} /.$$

$$\{ \text{D} \rightarrow 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ C Meter}, \text{ \AA} \rightarrow 10^{-10} \text{ Meter}, \text{J} \rightarrow \text{Meter Newton} \} /.$$

$$\text{Meter}^7 \text{ Newton} \rightarrow \text{J Meter}^6; \mathbf{A3}$$

$$9.92524 \times 10^{-79} \text{ J Meter}^6$$

$$\mathbf{A} := \mathbf{A1} + \mathbf{A2} + \mathbf{A3}; \mathbf{A}$$

$$1.83158 \times 10^{-77} \text{ J Meter}^6$$

$$\mathbf{A} /. \text{Meter} \rightarrow 10^{10} \text{ \AA}$$

$$1.83158 \times 10^{-17} \text{ J \AA}^6$$

**b) Sabent que la part repulsiva del potencial ve donada per una funció  $B r^{-12}$ , determineu la posició del mínim d'energia entre dues molècules d'aigua ( $r_0$ ) si l'energia d'interacció a eixa distància és  $-1.485 \text{ kcal/mol}$ .**

`ClearAll[A, B, r, V]`

La funció de potencial de Mie genèrica és:

$$\mathbf{V}[r_] := -\frac{\mathbf{A}}{r^6} + \frac{\mathbf{B}}{r^{12}};$$

El valor de la derivada de la funció respecte de la distància,  $r$ , ve donada en funció dels paràmetres  $A$  i  $B$ , segons:

$$\partial_r \mathbf{V}[r]$$

$$-\frac{12 \mathbf{B}}{r^{13}} + \frac{6 \mathbf{A}}{r^7}$$

En el mínim, el valor de la funció el coneguem puix és  $\mathbf{V}[r_0] = -1.485 \text{ kcal mol}^{-1}$ ; i com en eixa posició els paràmetres  $A$  i  $B$  es relacionen mitjançant la condició de mínim (derivar el potencial e igualar a zero):

`Solve[∂r V[r] == 0, B] /. r → r0`

$$\left\{ \left\{ B \rightarrow \frac{A r_0^6}{2} \right\} \right\}$$

`Bsolucio1 = B /. First[%]`

$$\frac{A r_0^6}{2}$$

```

Solve[V[r] == - $\frac{1.485 \cdot 10^3 \cdot 4.184}{6.022 \cdot 10^{23}}$ , B] /. r -> r0
{{B ->  $\left(-1.03176 \times 10^{-20} + \frac{1 \cdot A}{r_0^6}\right) r_0^{12}$ }}
Bsolucio2 = B /. First[%]
 $\left(-1.03176 \times 10^{-20} + \frac{1 \cdot A}{r_0^6}\right) r_0^{12}$ 
Solve[{Bsolucio1 == Bsolucio2, A ==  $1.83158 \cdot 10^{-17}$ }, r0];
distancia = r0 A /. Last[%]
3.10006 Å

```

c) Calculeu la contribució del potencial atractiu a l'energia interna molar del vapor d'aigua si la densitat d'aquest és  $50 \text{ mol/m}^3$ . Suposar que la funció de distribució radial pot aproximar-se com:

$$g(r) = 0 \quad r < r_0$$

$$g(r) = 1 \quad r \geq r_0$$

on  $r_0$  és la posició del mínim d'energia entre dues molècules d'aigua.

Amb la fórmula:

$$\langle V \rangle = \int_0^\infty V(r) f(r) dr$$

calculem el valor mitjà del potencial dependent de la distància en tot el camp de llur existència. On obviament,  $f(r)$  és la densitat de probabilitat de trobar molècules entre  $r$  i  $r + dr$  en forma de capes radials. Aleshores ens demanen calcular la contribució del potencial atractiu (la part de  $V(r)$  que conté al paràmetre  $A$ ) o siga  $V_{\text{atractiu}}[r] = -\frac{A}{r^6}$ , a l'energia interna molar del vapor d'aigua la qual densitat és  $\rho = 50 \text{ mol m}^{-3}$ . Necessitem conèixer la funció  $f(r)$ , per això la definició de funció de distribució radial

$$\frac{dN_{r \rightarrow r+dr}}{N} = \frac{\rho(0, r) d\text{Volum}}{N} = \frac{\rho g(r) 4 \pi r^2 dr}{N} = f(r) dr$$

$$V[r_] := -\frac{A}{r^6};$$

$$f[r_] := \frac{\rho g[r] 4 \pi r^2}{N_{\text{molec}}};$$

$$V_{\text{atractiuMitja}} := \int_0^\infty V[r] f[r] dr;$$

Segons la propietat associativa de la integral, podem partir la integral en dos:

$$V_1 := \int_0^{r_0} V[r] f[r] dr /. g[r] \rightarrow 0; V_1$$

0

$$V_2 := \text{Integrate}[V[r] f[r] /. g[r] \rightarrow 1, \{r, r_0, \infty\}, \text{Assumptions} \rightarrow r_0 > 0]; V_2$$

$$-\frac{4 A \pi \rho}{3 N_{\text{molec}} r_0^3}$$

$$V_{\text{atractiuMitjana}} := V_1 + V_2;$$

$$U_{\text{vap}} := N_{\text{molec}} \frac{N_{\text{molec}}}{2} V_{\text{atractiuMitjana}} ; U_{\text{vap}} - \frac{2 A \pi \rho N_{\text{molec}}}{3 r_0^3}$$

$$U_{\text{vapMolar}} := U_{\text{vap}} / \cdot N_{\text{molec}} \rightarrow N_{\text{Avog}} ; U_{\text{vapMolar}} - \frac{2 A \pi \rho N_{\text{Avog}}}{3 r_0^3}$$

**Resultat =**

$$U_{\text{vapMolar}} / \cdot \{A \rightarrow 1.83158 \cdot 10^{-77} \text{ J Meter}^6, \rho \rightarrow 50 N_{\text{Avog}} \text{ mol}^{-1} \text{ Meter}^{-3}, r_0 \rightarrow 3.1 \cdot 10^{-10} \text{ Meter}\} / \cdot N_{\text{Avog}} \rightarrow 6.022 \cdot 10^{23} - \frac{23.3481 \text{ J}}{\text{mol}}$$

3.- 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 0.5 punts i és incorrecta descomptarà 0.2 punts.

3.1- La fracció de molècules que tenen llurs components de la velocitat entre els valors 250 m/s i 650 m/s ve donada per:

$$(a) \int_{250}^{650} \sqrt{\frac{M}{2 \pi R T}} e^{-\frac{M v_x^2}{2 R T}} dv_x + \int_{250}^{600} \sqrt{\frac{M}{2 \pi R T}} e^{-\frac{M v_y^2}{2 R T}} dv_y + \int_{250}^{600} \sqrt{\frac{M}{2 \pi R T}} e^{-\frac{M v_z^2}{2 R T}} dv_z$$

$$(b) \int_{250}^{650} \sqrt{\frac{M}{2 \pi R T}} e^{-\frac{M v_x^2}{2 R T}} dv_x \int_{250}^{650} \sqrt{\frac{M}{2 \pi R T}} e^{-\frac{M v_y^2}{2 R T}} dv_y \int_{250}^{600} \sqrt{\frac{M}{2 \pi R T}} e^{-\frac{M v_z^2}{2 R T}} dv_z$$

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

3.2- En un gas d'esferes rígides (i secció eficaç constant) tancat en un recinte a volum constant a l'augmentar la temperatura el recorregut lliure mitjà de les molècules:

- a) minva.
- b) no varia.
- c) augmenta.

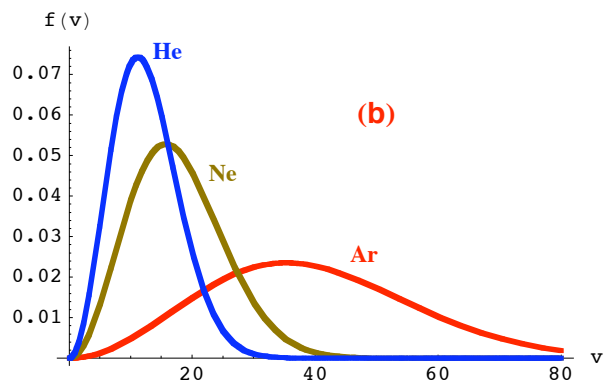
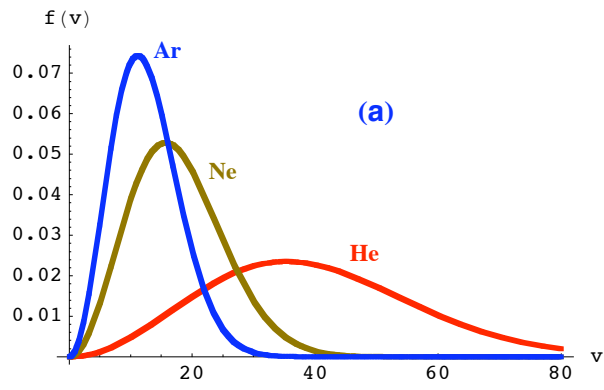
3.3- Siga un gas ideal tancat en un recinte de volum constant. Al minvar la temperatura:

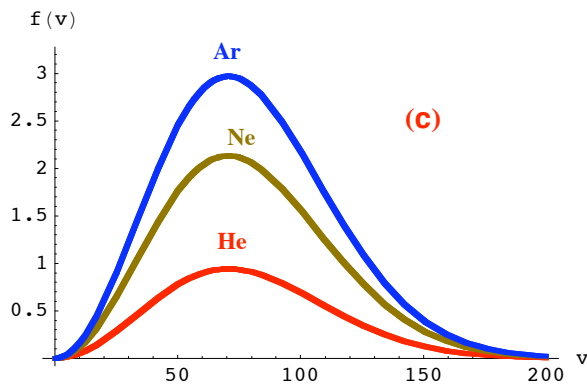
- a) La densitat de freqüència de col.lisions mutuels,  $Z_{11}$ , no varia
- b) La densitat de freqüència de col.lisions mutuels,  $Z_{11}$ , augmenta.
- c) La densitat de freqüència de col.lisions mutuels,  $Z_{11}$ , minva.

3.4- En un gas que obeeix la llei de distribució de velocitats de Maxwell, al minvar la temperatura el valor mitjà de la component  $x$  de la velocitat molecular del gas:

- a) No varia.
- b) Augmenta sempre, independentment del valor de la pressió.
- c) Minva sempre, independentment de la pressió.

3.5- Qualitativament les gràfiques que corresponen a les funcions de distribucions del mòdul de velocitat per als gasos: He, Ne i Ar a la temperatura de 340 K són:





4.- En una empresa química productora d'àcid nítric es fan reaccionar les gasos NO i O<sub>2</sub> sobre catalitzador de platí. L'oxigen s'adsorbeix amb dissociació sobre eixe catalitzador i suposem que l'adsorció segueix el model de Langmuir i el pas de reacció química és el pas controlant.

A partir de les dades següents de pressió i volum a 273 K trobar:

a) els valors de la constant d'adsorció, K i el volum corresponent al complet recobriment. En cada cas el volum ha sigut corregit a 1 atmosfera de pressió:

p/Torr	20	80	150	230	380	520	740
V/cm <sup>3</sup> /g	16.7	22.0	24.1	25.4	26.7	27.4	28.1

**P := {20, 80, 150, 230, 380, 520, 740} .1 Torr;**

**V := {16.7, 22.0, 24.1, 25.4, 26.7, 27.4, 28.1} cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>;**

Si el model és el de Langmuir amb dissociació per al O<sub>2</sub> sobre Pt tindrem:

$$\theta = \frac{V}{V_{\infty}} = \frac{\sqrt{KP}}{1 + \sqrt{KP}};$$

Fent la inversa trobarem que:

$$\frac{V_{\infty}}{V} = \frac{1}{\sqrt{KP}} + 1 \text{ que simplifiquem reorganitzant-la com: } \frac{\sqrt{P}}{V} = \frac{1}{V_{\infty} \sqrt{K}} + \frac{1}{V_{\infty}} \sqrt{P}$$

Elegim aquest tipus de representació gràfica puix és la que menys manipulació s'oxen les dades originals (inverses, etc..)

```
dades := Transpose[{Sqrt[P/Torr], Sqrt[P/Torr] / (V / (cm3 g-1))}];
```

```
TableForm[Transpose[{P/Torr, V / (cm3 g-1), Sqrt[P/Torr], Sqrt[P/Torr] / (V / (cm3 g-1))}],  
TableHeadings -> {None, {"P", "V", "Sqrt[P]", "Sqrt[P]/V"}}]
```

P	V	$\sqrt{P}$	$\sqrt{P}/V$
20.	16.7	4.47214	0.267817
80.	22.	8.94427	0.406562
150.	24.1	12.2472	0.508183
230.	25.4	15.1658	0.597083
380.	26.7	19.4936	0.726352
520.	27.4	22.8035	0.832285
740.	28.1	27.0185	0.961548

```
lp = ListPlot[dades, Prolog -> PointSize[0.025], PlotStyle -> RGBColor[1, 0, 0],  
AxesLabel -> {"Sqrt[P]", "Sqrt[P]/V"}, DisplayFunction -> Identity];
```

```
<< Statistics`LinearRegression`
```



```
regres = Regress[dades, {1, x}, x]
```

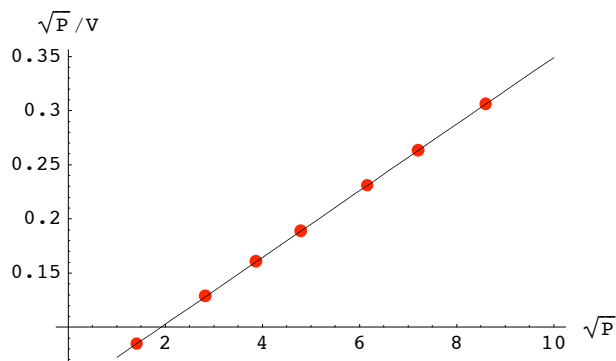
	Estimate	SE	TStat	PValue	
{ParameterTable → 1	0.0413331	0.000152067	271.809	$1.27915 \times 10^{-11}$ ,	
x	0.0307722	0.0000276322	1113.64	$1.11022 \times 10^{-14}$	
RSquared → 0.999996, AdjustedRSquared → 0.999995,					
EstimatedVariance → $2.90949 \times 10^{-8}$ , ANOVATable →					
	DF	SumOfSq	MeanSq	FRatio	PValue
Model	1	0.036083	0.036083	$1.24019 \times 10^6$	$1.11022 \times 10^{-14}$
Error	5	$1.45474 \times 10^{-7}$	$2.90949 \times 10^{-8}$		
Total	6	0.0360832			

```
ft = Fit[dades, {1, x}, x]
```

```
0.0413331 + 0.0307722 x
```

```
pt = Plot[ft, {x, 1.0, 10}, DisplayFunction → Identity];
```

```
Show[lp, pt, DisplayFunction → $DisplayFunction];
```



```
ordinadaOrigen = First[ft] (cm3)-1 sqrt(Torr)
```

$$\frac{0.0413331 \sqrt{\text{Torr}}}{\text{cm}^3}$$

```
pendent = First[Last[ft]] (cm3)-1
```

$$\frac{0.0307722}{\text{cm}^3}$$

$$\text{constantK} = \left( \frac{\text{pendent}}{\text{ordinadaOrigen}} \right)^2; \text{volum}_\infty = \frac{1}{\text{pendent}};$$

```
StyleForm[TableForm[{constantK, volum_\infty}, TableHeadings → {"K", "V_\infty"}],  
Subsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]
```

$$K = \frac{0.55427}{\text{Torr}}$$

$$V_\infty = 32.4968 \text{ cm}^3$$

**b) si l'àrea de de la secció transversal de la molècula d'oxigen és  $12.6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ . Quina serà l'àrea que per gram té dit catalitzador de Pt.**

Hipòtesi de gas perfecte (si no se diu el contrari):  $P V = n R T \rightarrow P_0 V_0 = \frac{N_\infty}{N_{\text{Avog}}} R T_0$

$P_0 =$  pressió corresponent a 1 atm =  $101.325 \cdot 10^3 \text{ Pa}$

$N_{\text{Avog}} = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ molècules mol}^{-1}$

$R = 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$T_0 = 273 \text{ K}$

$$N_{\infty} := \frac{P_0 V_{\text{Monocap}}}{R T_0} N_{\text{Avog}} / .$$

$$\{P_0 \rightarrow 101.325 \cdot 10^3 \text{ Pa}, N_{\text{Avog}} \rightarrow 6.022 \cdot 10^{23} \text{ molècules mol}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

$$T_0 \rightarrow 273 \text{ K}, V_{\text{Monocap}} \rightarrow 32.4968 \text{ cm}^3\} / . \text{ cm}^3 \rightarrow 10^{-6} \text{ Meter}^3 / . \frac{\text{Meter}^3 \text{ Pa}}{\text{J}} \rightarrow 1; N_{\infty}$$

$$8.73572 \times 10^{20} \text{ molècules}$$

$$\text{Superfície} = N_{\infty} \sigma / . \sigma \rightarrow 12.6 \cdot 10^{-20} \text{ Meter}^2 \text{ molècules}^{-1};$$

StyleForm["Superfície = " PrecedenceForm[Superfície],  
Subsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]

**Superfície = 110.07 Meter<sup>2</sup>**

c) Deducir el mecanisme o mecanismes adients amb la següent informació de la reacció entre NO i O<sub>2</sub>, segons siga un gas o l'altre el que s'adsorbeixca fortament discutint les diverses alternatives:

i) A temperatura baixa la velocitat de reacció és proporcional a la relació ( $p_{\text{NO}}/\sqrt{p_{\text{O}_2}}$ ) si l'O<sub>2</sub> es fixa fortament

ii) A temperatura alta la velocitat de reacció és proporcional al producte de les pressions dels gasos sempre que l'O<sub>2</sub> es fixe fortament

Reacció:  $\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Productes}$

$$\theta_{\text{NO}} = \frac{K_{\text{NO}} P_{\text{NO}}}{1 + K_{\text{NO}} P_{\text{NO}} + \sqrt{K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}}};$$

$$\theta_{\text{O}_2} = \frac{\sqrt{K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}}}{1 + K_{\text{NO}} P_{\text{NO}} + \sqrt{K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}}};$$

### ■ Mecanisme de Langmuir-Hishenwood.

Velocitat de reacció:

$$v := k \theta_{\text{NO}} (\theta_{\text{O}_2})^2 \quad (* \text{ puix l'oxigen s'adsorbeix amb dissociació } *)$$

$$v := \frac{k K_{\text{NO}} P_{\text{NO}} K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{NO}} P_{\text{NO}} + \sqrt{K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}})^3}$$

Si  $T \downarrow \Rightarrow K_i \uparrow \uparrow$  aleshores:

$$\text{a) El NO s'adsorbeix fortament} \Rightarrow K_{\text{NO}} P_{\text{NO}} \gg 1 + \sqrt{K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}} \Rightarrow v \approx \frac{k K_{\text{NO}} P_{\text{NO}} K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}}{(K_{\text{NO}} P_{\text{NO}})^3} \approx k_{\text{ap}} \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{NO}}^2}$$

$$\text{b) El O}_2 \text{ s'adsorbeix fortament} \Rightarrow \sqrt{K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}} \gg 1 + K_{\text{NO}} P_{\text{NO}} \Rightarrow v \approx \frac{k K_{\text{NO}} P_{\text{NO}} K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}}{(\sqrt{K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}})^3} \approx k_{\text{ap}} \frac{P_{\text{NO}}}{\sqrt{P_{\text{O}_2}}}$$

Si  $T \uparrow \Rightarrow K_i \downarrow \downarrow$  aleshores: com ningú pot adsorbir-se fortament puix  $K_i \ll \ll$  sols se té

$$v \approx k K_{\text{NO}} P_{\text{NO}} K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2} \approx k_{\text{ap}} P_{\text{NO}} P_{\text{O}_2}$$

### ■ Mecanisme de Elay-Rideal.

Velocitat de reacció:

$$v := k \theta_{\text{NO}} P_{\text{O}_2} = \frac{k K_{\text{NO}} P_{\text{NO}} P_{\text{O}_2}}{1 + K_{\text{NO}} P_{\text{NO}}};$$

Si  $T \downarrow \Rightarrow K_i \uparrow \uparrow$  qui indica una fixació forta del NO  $\Rightarrow K_{NO} P_{NO} \gg 1 \Rightarrow v \approx k_{ap} P_{O_2}$

Si  $T \uparrow \Rightarrow K_i \downarrow \downarrow$  que indica la no adsorció forta de ningú  $\Rightarrow v \approx k_{ap} P_{NO} P_{O_2}$

L'altra alternativa és que el gas adsorbit siga l'oxigen (amb dissociació), aleshores l'expressió de la velocitat de reacció serà:

$$v := k (\theta_{O_2})^2 P_{NO} = \frac{k K_{O_2} P_{O_2} P_{NO}}{(1 + \sqrt{K_{O_2} P_{O_2}})^2};$$

Si  $T \downarrow \Rightarrow K_i \uparrow \uparrow$  que indica una fixació forta per part de l'oxigen  $\Rightarrow \sqrt{K_{O_2} P_{O_2}} \gg 1 \Rightarrow v \approx \frac{k K_{O_2} P_{O_2} P_{NO}}{K_{O_2} P_{O_2}} \approx k_{ap} P_{NO}$ ;

Si  $T \uparrow \Rightarrow K_i \downarrow \downarrow$  no hi ha adsorció forta de ningú  $\Rightarrow 1 \gg \sqrt{K_{O_2} P_{O_2}} \Rightarrow v \approx \frac{k K_{O_2} P_{O_2} P_{NO}}{1} \approx k_{ap} P_{O_2} P_{NO}$

Es podria demanar també els ordres respecte al gas en cada cas, així com la actitud inhibidora del gas en cada cas.

**5.- Durant l'estudi de la dependència de la tensió superficial de dissolucions aquoses amb la concentració de solut, s'utilitza la següent equació:**

$$\gamma = \gamma_0 - a \text{Log}[1 + b C_2];$$

on  $\gamma$  és la tensió superficial de la mescla,  $\gamma_0$  la tensió superficial de l'aigua pura i  $C_2$  la concentració de solut. Per a un determinat solut a 300 K es va determinar els paràmetres a i b els quals valien:

$$a = 19.6 \text{ mN m}^{-1} \text{ i } b = 2.5 \text{ M}^{-1}.$$

a) Utilitzant la isoterma de Gibbs i suposant comportament ideal de la mescla, determineu la funció que dona la concentració superficial d'excés per aquest solut.

$$\gamma[C_2] := \gamma_0 - a \text{Log}[1 + b C_2];$$

$$\Gamma := - \frac{C}{RT} \partial_C \gamma[C]; \Gamma$$

$$\frac{a b C}{(1 + b C) RT}$$

b) Quina és la superfície que ocupa una molècula de solut sobre la interfase quan aquesta es satura ( $b C_2 \gg 1$ ) ?

En cas que  $b C$  siga molt més gran que 1, és a dir que si  $b C \gg 1 \Rightarrow \Gamma \approx \frac{a}{RT}$

$$\Gamma_{\text{condicions}} :=$$

$$\frac{a}{RT} /. \{a \rightarrow 19.6 \cdot 10^{-3} \text{ N Meter}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 300 \text{ K}\} /. \frac{\text{N}}{\text{J Meter}} \rightarrow \text{Meter}^{-2}; \Gamma_{\text{condicions}}$$

$$\frac{7.85775 \times 10^{-6} \text{ mol}}{\text{Meter}^2}$$

$$\text{area} := \frac{1}{\Gamma_{\text{condicions}} N_{\text{Avog}}} =$$

$$\frac{k_B T}{a} /. \{a \rightarrow 19.6 \cdot 10^{-3} \text{ N Meter}^{-1}, k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 300 \text{ K}\} /. \frac{\text{J Meter}}{\text{N}} \rightarrow \text{Meter}^2; \text{area}$$

$$2.11326 \times 10^{-19} \text{ Meter}^2$$

$$\text{area} /. \text{Meter} \rightarrow 10^{10} \text{ \AA}$$

$$21.1326 \text{ \AA}^2$$

c) A continuació, i després d'afegir un solut iònic, s'estudià la dependència de la tensió superficial amb el potencial aplicat, determinant-se que es forma una interfase de capacitat superficial aproximadament constant i igual a  $0.4 \text{ F/m}^2$ . Sabent que el màxim de la corba electrocapil·lar apareix quan el potencial aplicat és  $-0.5 \text{ V}$ , determineu la funció que proporciona la càrrega superficial de la interfase en funció del potencial aplicat.

$$\gamma := \gamma_{\max} - \frac{\epsilon}{2 \chi_D} \phi_e^2;$$

Quan  $V = V_{\max} \implies \gamma = \gamma_{\max}$ , aleshores:

$$\gamma[V_{\max}] := \gamma_{\max} - \frac{\epsilon}{2 \chi_D} (V + 0.5)^2$$

**Capacitat := -D[\gamma[V], {V, 2}]; Capacitat**

$$\frac{\epsilon}{\chi_D}$$

$$\sigma := -\partial_V \gamma[V]; \sigma /. \frac{\epsilon}{\chi_D} \rightarrow 0.4$$

$$0.4 (0.5 + V)$$

$$\text{StyleForm}["\sigma = " \text{PrecedenceForm}[\sigma /. \frac{\epsilon}{\chi_D} \rightarrow 0.4],$$

$$\text{Subsection, FontColor} \rightarrow \text{RGBColor}[0.5, 0, .8]$$

$$\sigma = 0.4 (0.5 + V)$$

**6.- Marqueu sobre el full d'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 pes molecular terme mitjà en pes ( $M_w$ ) d'un polímer és 175 000 i el seu índex de polidispersitat és 2.0:**

- a)  $M_n = 87\,500$  i  $M_z = 150\,000$
- b)  $M_n = 112\,500$  i  $M_z = 120\,000$
- c)  $M_n = 87\,500$  i  $M_z = 260\,000$
- d)  $M_n = 25\,000$  i  $M_z = 260\,000$

**6.2. Senyaleu l'afirmació incorrecta per a una dissolució polímer-dissolvent a una temperatura superior a  $\chi_1$ :**

- a) hi ha interaccions de curt i llarg abast.
- b) la macromolècula presenta llurs dimensions sense pertorbar
- c) el paràmetre d'interacció de Flory és 0.50
- d) se comporta com una dissolució no ideal.

**6.3. En la teoria de Flory-Huggins:**

- a) podem definir un paràmetre d'interacció polímer-dissolvent que està associat a la part configuracional.
- b) la interacció polímer-dissolvent ve donada pel paràmetre  $\chi_1$  que té dimensions d'energia i ve expressat en Joules.
- c) la interacció polímer-dissolvent ve determinada pel paràmetre  $\chi_1$  relacionat a la seua vegada amb, l'energia de Gibbs associada al procés energètic.
- d) és possible calcular *a priori* el paràmetre d'interacció polímer-dissolvent.

**6.4. La temperatura de transició vítreua és aquella a la qual:**

- a) el polímer se comporta de forma ideal.
- b) el polímer se presenta en estat fos.
- c) és major que la temperatura de fusió.
- d) per damunt de la qual els termoplàstics són motlurable.

**6.5. Se tenen dues mostres d'un polímer amb les següents característiques :**

Mostra\_1 :  $M = 8.000.000$  i  $T_c = 75^\circ\text{C}$ ; i altra Mostra\_2 :  $M = 43.000$  i  $T_c = 24^\circ\text{C}$ .

Senyaleu l'afirmació correcta (està en el darrer full):

- a) A  $T > 24^\circ\text{C}$  ambdós mostres estaran precipitades.
- b) A  $T < 75^\circ\text{C}$  ambdós mostres estaran en dissolució.

- c) A  $T < 75\text{ }^\circ\text{C}$  començarà a precipitar la Mostra\_1, mentre que la Mostra\_2 romandrà en dissolució.  
 d) A  $T < 24\text{ }^\circ\text{C}$  començarà a precipitar la Mostra\_1, i a  $T < 75\text{ }^\circ\text{C}$  començarà a precipitar la Mostra\_2.

### ■ Dades addicionals (Fòrmules, Constants i Relacions matemàtiques)

#### ■ Fòrmules:

$$z_{11} = \pi d_{11}^2 \langle v_{11} \rangle \frac{N}{V}; \quad z_{11} = \frac{1}{2} \frac{N_1}{V} z_{11};$$

$$q_{\text{Translació}} = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V; \quad d\gamma = -\Gamma_{2(1)} d\mu_2; \mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln \frac{C_2}{C^0};$$

$$V_{\text{dip-dip}} = -\frac{2}{3k_B T} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}; \quad V_{\text{dipInd-dipInd}} = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha'_1 \alpha'_2}{r^6}; \quad V_{\text{dip-dipInd}} = -\frac{\mu_1^2 \alpha'_2}{4\pi\epsilon_0 r^6}$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{V}{\pi d^2 N}; \quad \gamma = \gamma^{\text{màx}} - \frac{\epsilon}{2 \chi_D} \phi_e^2;$$

#### ■ Constants i factors de conversió:

$$1 \text{ Debye} = 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$$

$$1 \text{ eV} = 1.602177 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

$$R = 8.31451 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$h = 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

$$c = 2.99792458 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$$

$$k_B = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

$$\epsilon_0 = 8.8541878 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$$

#### ■ Relacions matemàtiques:

$$\text{Potències impars de } x: \rightarrow \int_0^\infty x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2 a^{n+1}}; \quad \int_0^\infty x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a};$$

$$\text{Potències impars de } x: \rightarrow \int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{(2n)! \sqrt{\pi}}{2^{2n+1} n! a^{n+\frac{1}{2}}}; \quad \int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{a}};$$