

QUÍMICA FÍSICA AVANÇADA

2^a CONVOCATÒRIA

4 - 9 2003

COGNOMS.....NOM.....GRUP: C

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

1.- Marqueu sobre 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.

1.1.- Per a un líquid pur en equilibri amb el seu vapor, la tensió superficial:

- a) és funció de la pressió, temperatura i l'àrea superficial de la regió interfacial.
- b) augmenta amb la temperatura fins assolir un màxim a la temperatura crítica.
- c) és funció de la temperatura i no de l'àrea de la regió interfacial.
- d) és funció de la pressió i de l'àrea de la regió interfacial.

1.2.- Si en una dispersió col·loïdal en dissolució electrolítica s'augmenta la concentració de l'electròlit:

- a) el col·loïde pot sedimentar per causa de l'augment de la intensitat de les forces de dispersió.
- b) la dispersió roman estable fins que no canvie la viscositat del medi.
- c) el col·loïde pot sedimentar a causa del minvament de llur repulsió electrostàtica entre les partícules col·loïdals.
- d) la grandària efectiva de les partícules col·loïdals roman invariable.

1.3.- La tensió superficial de les següents dissolucions

- 1.- Àcid oleic 0.1M. 2.- Aigua pura. 3.- Àcid acètic 0.1M.
4.- NaCl 1M. 5.- Àcid oleic 0.2M

s'ordenen com segueix:

- a) 1 > 5 > 3 > 2 > 4
- b) 4 > 5 > 1 > 3 > 2
- c) 4 > 2 > 3 > 1 > 5
- d) 5 > 1 > 3 > 2 > 4

1.4.- El model de doble capa difusa per a interfases electritzades:

- a) prediu capacitats superficials independents del potencial i majors que les experimentals.
- b) prediu capacitats superficials majors que les experimentals.
- c) suposa que els ions són puntuals i aleshores la capacitat és menor que l'experimental.
- d) incorpora l'efecte de la temperatura en la distribució dels ions però no les repulsions ió-íó.

1.5.- En un sistema en el qual es forma una monocapa de comportament ideal:

- a) la tensió superficial minva de forma lineal amb la concentració de tensioactiu.
- b) l'àrea ocupada per les molècules augmenta amb la pressió superficial.
- c) les isoterms d'adsorció mostren un tram horitzontal corresponent al canvi de l'estat superficial.
- d) la concentració superficial d'excés del tensioactiu és independent de l'àrea de la interfase.

2.- Contesteu breument però, justificant la resposta els següents punts:

2.1.- En la secció transversal central d'un cilindre ple d'aigua s'introdueix una capa fina de sacarosa (coeficient de difusió,

$D = 5.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). La llargària del cilindre és $L = 10 \text{ m}$ i té un radi, $r = 5 \text{ cm}$. ¿Quina és la posició més probable de trobar una molècula de sacarosa als 5 minuts?.

La posició més probable per la simetria del problema és la **posició inicial, la de $t = 0$. (màxim)**

2.2.- Deduiu les unitats de la conductivitat tèrmica en el Sistema Internacional.

En els fenòmens de transport, l'equació fonamental de la física que ens proporciona la conductivitat tèrmica és:

$$\frac{dq}{dt} = -\kappa A \frac{dT}{dz}$$

indicant-ne que la quantitat d'energia per segon, que flueix a través d'una superfície, A , és proporcional al gradient de temperatura entre els dos focus (calent i fred), aleshores en el SI:

$$\frac{J}{s} = -\kappa m^2 \frac{K}{m}$$

Resposta: $|\kappa| = \frac{J}{s m K} = \frac{N}{s K} = \frac{\text{kg m}}{s^3 K} = \frac{\text{wat}}{m K}$

2.3.- Tenim una vareta que connecta dos cosos que inicialment estan a temperatures diferents. **(a)** ¿Com podem saber que la vareta ha assolit l'equilibri tèrmic?. **(b)** ¿Com sabríem que la vareta es comporta com un sistema tèrmic en estat estacionari?.

a) Mesurem la T en diversos punts de la vareta i repetim el mateix a diferents temps, tindrem una col·lecció de temperatures, $T(z_i, t_j)$ espai i temps.

Equilibri → si tots els valors $T(z_i, t_j)$ són iguals.

b) **Estacionari** → si $T(z_1, t_1) = T(z_1, t_2) \neq T(z_2, t_1) = T(z_2, t_2) \neq \text{etc...}$ i successius i a més a més el gradient de temperatura és constant ($\frac{\partial T}{\partial z} = \text{cte}$).

2.4.- Tenim una conducció formada per dos trams cilíndrics de llargària, $L = 10 \text{ m}$ cadascun i connectats en sèrie un a continuació de l'altre. El primer tram té un radi de 5 cm i el segon un radi de 2.5 cm . Si el caudal en el primer tram és 20 L/hora , ¿Quan val el caudal al final de la conducció?.

Dibuix

El principi de Continuitat ens diu que quan circula un fluid no compressible per una canonada de diferent secció, S , s'ha d'acomplir que: $S v = S' v'$

Si definim com el caudal, $\Phi(\text{Volum/temps}) = \frac{dV}{dt}$ esdevindrà que:

$$\Phi = \frac{dV}{dt} = \frac{S}{S'} \frac{dV}{dt} = S \frac{1}{S'} \frac{S dl}{dt} = S v = S' v' = S'' v'' = \text{etc...}$$

Resposta el caudal en Litres/hora romandrà constan segons el principi de contituitat.

3.- Marqueu sobre el full d'enunciats, 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.**

3.1. Una mostra polimèrica està constituïda per tres fraccions de pes $M_1 = 1.000.000$; $M_2 = 500.00$ i $M_3 = 100.000$ en proporcions equivalents:

a) l'índex de polidispersitat, I , és menor que la unitat, doncs $M_n > M_w$

b) $I = 1$ doncs $M_n = M_w = M_v$

c) $I > 1$ doncs $M_v > M_w > M_n$

d) $I > 1$ doncs $M_n < M_v < M_w$

3.2. La temperatura Θ és:

- a) la temperatura a la qual $\chi_1 < 1/2$
- b) la temperatura a la qual l'efecte de volumen excluït és positiu.
- c) És la temperatura crítica d'un polímer de $M \rightarrow \infty$
- d) cap de les anteriors resposta es correcta.

3.3. Tenim dues mostres d'un polímer (M1 i M2) a una temperatura de 60 C. Si al minvar la temperatura precipita en primer lloc M1, indiqueu quina de les següents afirmacions és la correcta:

- a) $M1 = 6.000.000$ i $M2 = 22.000$
- b) $M2 = 6.000.000$ i $M1 = 22.000$
- c) $M1 = M2$
- d) Ninguna de les tres és correcta.

3.4. La teoria de Flory-Huggins per a dissolucions polimèriques:

- a) l'expressió de ΔG té una component energètica i altra configuracional.
- b) el paràmetre d'interacció polímer-dissolvent té unitats d'energia i s'expressa en Joules.
- c) És possible calcular *a priori* el paràmetre d'interacció que sempre coincideix amb el predit per la teoria.
- d) defineix un paràmetre d'interacció polímer-dissolvent que està associat a la part configuracional.

3.5. En un diagrama $\Delta\mu_1/RT$ versus a ϕ_2 a una temperatura donada, observem que existeix més d'una concentració de polímer amb el mateix valor de $\Delta\mu_1$. Açò vol dir que:

- a) el polímer se troba totalment dissolt.
- b) el polímer se troba totalment precipitat.
- c) existeix un equilibri de dues fases amb distinta concentració de polímer.
- d) dita situació és impossible que es done.

4.- La molècula d'hidrogen-deuteri (DH) reacciona amb un àtom d'hidrogen (H) per donar $H_2 + D$ a la temperatura de 500 K passant a través d'un estat de transició lineal. Per aquest sistema:

- a) Calculeu la funció de partició molecular de l'àtom d'hidrogen en funció del volum del sistema. Quant valdria aquesta funció de partició a 0 K?.
- b) Calculeu la constant de velocitat per a dita reacció sabent que la diferència d'energia entre els nivells fonamentals de l'estat de transició i els reactius val 8.4 kcal/mol.

Dades addicionals:

	H	DH	E.T. (D - H - H)
M (g/mol)	1.007	3.023	4.029
B (s^{-1})		$1.370 \cdot 10^{12}$	$2.109 \cdot 10^{11}$
$\bar{\nu}$ (cm^{-1})		3810	1764; 870; 870*

*excluida la coordinada de reacció.

a) Càlcul de la funció de partició molecular d'H en funció del volum del sistema.

$q_H = q_H^T q_H^E$ puix la de rotació i la de vibració valen la unitat.

a1) Per a altes temperatures ($T = 500 \text{ K}$) podem usar l'expressió de les dades addicionals:

$$q_H^T = \left(\frac{2\pi m_H k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

$$q_{\text{TrasH}} := \left(\frac{2\pi m_H k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

$$q_{\text{translacio}} = q_{\text{TrasH}} / \{ m_H \rightarrow (1.007 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}) / N_A, \\ k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 500 \text{ K}, h \rightarrow 6.62618 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \} / N_A \rightarrow 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$2.12324 \times 10^{30} \left(\frac{\text{kg}}{\text{J s}^2} \right)^{3/2} V$$

Per a les unitats cal saber que:

$$\left(\frac{\text{kg}}{\text{J s}^2} \right)^{3/2} \equiv \left(\frac{\text{kg}}{N m s^2} \right)^{3/2} \equiv \left(\frac{\text{kg}}{\text{kg m s}^{-2} m s^2} \right)^{3/2} \equiv \left(\frac{1}{m^2} \right)^{3/2} \equiv \frac{1}{m^3} = \frac{1}{\text{Volum}}$$

la qual cosa indica una funció de partició adimensional.

$$q_H^E = g_0 = (2S + 1) = 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2 \text{ (un electró desemparellat).}$$

$$q_{\text{ElecH}} := (2S + 1);$$

$$q_{\text{electronica}} = q_{\text{ElecH}} / S \rightarrow 1 / 2$$

2

$$q_H = q_{\text{translacio}} q_{\text{electronica}} / \left(\frac{\text{kg}}{\text{J s}^2} \right)^{3/2} \rightarrow 1 / m^3$$

$$\frac{4.24647 \times 10^{30} V}{m^3}$$

a2) A $T = 0 \text{ K}$ no podem usar la funció donada abans i usariem la $\sum_0^\infty g_i e^{-\beta \epsilon_i}$ que per a la translació valdria la unitat. L'electrònica continuaria valent la degeneració de l'estat fonamental.

Per tant:

$$q^T = 1; q^E = 2; q = q^T q^E$$

2

b) Càlcul de la constant de velocitat, k .

L'expressió a usar per calcular la constant de velocitat en una reacció química bimolecular $\Delta v = -1$ és

$$k_{\text{reaccio}} := \frac{k_B T}{h} \frac{\frac{\bar{q}_{CA}}{N_A V}}{\frac{\bar{q}_{HD}}{N_A V} \frac{\bar{q}_H}{N_A V}} \text{Exp} \left[- \frac{\Delta \epsilon_0}{k_B T} \right]$$

k_{reaccio}

$$\frac{e^{-\frac{\Delta G_0}{RT}} T V k_B N_A \bar{q}_{\text{CA}}}{h q_H q_{\text{HD}}}$$

(1) Funció de partició del CA o estat de transició:

$$\bar{q}_{\text{CA}} = q_{\text{Tras}}_{\text{CA}} q_{\text{Rot}}_{\text{CA}} q_{\text{Vib}}_{\text{CA}} q_{\text{Ele}}_{\text{CA}};$$

$$q_{\text{Tras}}_{\text{CA}} := \left(\frac{2 \pi m_{\text{CA}} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V;$$

$$q_{\text{T}}_{\text{CA}} = q_{\text{Tras}}_{\text{CA}} / \{ m_{\text{CA}} \rightarrow (4.029 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}) / N_A, \\ k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 500 \text{ K}, h \rightarrow 6.62618 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \} / N_A \rightarrow 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$1.69922 \times 10^{31} \left(\frac{\text{kg}}{\text{J s}^2} \right)^{3/2} V$$

$$q_{\text{Rot}}_{\text{CA}} := \frac{k_B T}{\sigma h B};$$

$$q_{\text{R}}_{\text{CA}} = \\ q_{\text{Rot}}_{\text{CA}} / \{ k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 500 \text{ K}, h \rightarrow 6.62618 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, \sigma \rightarrow 1, B \rightarrow 2.109 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \} \\ 49.3989$$

$$\tilde{\nu} = \{1764, 870, 870\} 100 \text{ m}^{-1};$$

$$q_{\text{Vib}}_{\text{CA}} := \prod_{i=1}^3 \frac{1}{1 - \text{Exp}\left[-\frac{h c \tilde{\nu} [i]}{k_B T}\right]}$$

$$q_{\text{V}}_{\text{CA}} = q_{\text{Vib}}_{\text{CA}} / \{ k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 500 \text{ K}, h \rightarrow 6.62618 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, c \rightarrow 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \} \\ 1.19317$$

$$q_{\text{Ele}}_{\text{CA}} := 2 S + 1; q_{\text{E}}_{\text{CA}} = q_{\text{Ele}}_{\text{CA}} / S \rightarrow 1/2$$

2

$$\bar{q}_{\text{CA}} = q_{\text{T}}_{\text{CA}} q_{\text{R}}_{\text{CA}} q_{\text{V}}_{\text{CA}} q_{\text{E}}_{\text{CA}}$$

$$2.00308 \times 10^{33} \left(\frac{\text{kg}}{\text{J s}^2} \right)^{3/2} V$$

$$\frac{\bar{q}_{\text{CA}}}{V N_A} / N_A \rightarrow 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$3.32627 \times 10^9 \text{ mol} \left(\frac{\text{kg}}{\text{J s}^2} \right)^{3/2}$$

(2) Funció de partició del reactiu H ja fet en l'apartat (a):

$$q_{\text{H}} = \frac{4.2464724424170697 \cdot 10^{30} V}{\text{m}^3}$$

$$\frac{4.24647 \times 10^{30} V}{\text{m}^3}$$

$$\frac{q_H}{V N_A} / . N_A \rightarrow 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\frac{7.0516 \times 10^6 \text{ mol}}{\text{m}^3}$$

(3) Funció de partició del reactiu HD:

$$q_{HD} = q_{Tras_{HD}} q_{Rot_{HD}} q_{Vib_{HD}} q_{Ele_{HD}};$$

$$q_{Tras_{HD}} := \left(\frac{2 \pi m_{HD} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V;$$

$$q_{T_{HD}} = q_{Tras_{HD}} / . \{m_{HD} \rightarrow (3.023 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}) / N_A,$$

$$k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 500 \text{ K}, h \rightarrow 6.62618 \cdot 10^{-34} \text{ J s}\} / . N_A \rightarrow 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$1.10436 \times 10^{31} \left(\frac{\text{kg}}{\text{J s}^2} \right)^{3/2} V$$

$$q_{Rot_{HD}} := \frac{k_B T}{\sigma h B};$$

$$q_{R_{HD}} =$$

$$q_{Rot_{HD}} / . \{k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 500 \text{ K}, h \rightarrow 6.62618 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, \sigma \rightarrow 1, B \rightarrow 1.370 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}\}$$

$$7.60454$$

$$q_{Vib_{HD}} := \frac{1}{1 - \text{Exp}\left[-\frac{h c \bar{\nu}}{k_B T}\right]}$$

$$q_{V_{HD}} = q_{Vib_{HD}} / .$$

$$\{k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 500 \text{ K}, h \rightarrow 6.62618 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, c \rightarrow 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}, \bar{\nu} \rightarrow 3810 \cdot 10^2 \text{ m}^{-1}\}$$

$$1.00002$$

$$q_{Ele_{HD}} := 2 S + 1; q_{E_{HD}} = q_{Ele_{HD}} / . S \rightarrow 0$$

$$1$$

$$q_{HD} = q_{T_{HD}} q_{R_{HD}} q_{V_{HD}} q_{E_{HD}}$$

$$8.39831 \times 10^{31} \left(\frac{\text{kg}}{\text{J s}^2} \right)^{3/2} V$$

$$\frac{q_{HD}}{V N_A} / . N_A \rightarrow 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$1.3946 \times 10^8 \text{ mol} \left(\frac{\text{kg}}{\text{J s}^2} \right)^{3/2}$$

Una vegada tenim els càlculs de les funcions de particions moleculars dels reactius i de l'estat de transició:

$$\Delta \epsilon_0 = (8.4 \text{ kcal/mol}) / N_A / . \{N_A \rightarrow 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \text{kcal} \rightarrow 4.18 \cdot 10^3 \text{ J}\}$$

$$5.83062 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$\frac{\Delta \epsilon_0}{k_B T} / . \{k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 500 \text{ K}\}$$

$$8.44614$$

$$k_r = k_{\text{reaccio}} / \{ k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 500 \text{ K}, h \rightarrow 6.62618 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \} / N_A \rightarrow 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\frac{7566.62 \text{ m}^3}{\text{mol s}}$$

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

$$k_r = \frac{7566.62 \text{ m}^3}{\text{mol s}}$$

5.- a) Estudiant la teoria cinètica de gasos, uns científics trobaren en uns de tants desenvolupaments la següent expressió:

$$\left\langle \frac{1}{v} \left[\frac{v}{2v^2} \right] \right\rangle$$

on v és el mòdul de la velocitat d'un gas de massa m , k_B la constant de Boltzmann i T la temperatura absoluta. Calculeu el valor de dita expressió i la seua dependència respecte de la temperatura, sabent que la funció de distribució de mòduls de la velocitat, $f(v)$, de Maxwell Boltzmann ve donada per la següent expressió:

$$f(v) = 4 \left[\left(\frac{m}{2 k_B T} \right)^{3/2} v^2 \text{Exp} \left[- \frac{m v^2}{2 k_B T} \right] \right]$$

b) Calculeu la proporció de molècules de gas amb velocitat (mòdul) menors que la velocitat més probable, vp .

Dades addicionals:

- (1) Taula d'integrals estàndard que apareixen en la TCG.
- (2) Funció d'errors Erf[z] per a tot $0 < z < 2.99$.

a) Valor de l'expressió i dependència amb la T:

$$\left\langle \frac{1}{v} - \frac{\langle v \rangle}{2v^2} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{v} \right\rangle - \left\langle \frac{\langle v \rangle}{2v^2} \right\rangle$$

Terme 1^{er} $\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle = \int_0^\infty \frac{1}{v} f(v) dv = \int_0^\infty \frac{1}{v} 4 \pi \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m v^2}{2 k_B T}} dv$

fent $a = \frac{m}{2 k_B T}$, obtenim substituïnt en la integral el següent:

$$\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle = 4 \pi \left(\frac{a}{\pi} \right)^{3/2} \int_0^\infty v e^{-a v^2} dv \quad \text{aquesta integral és estàndard i val } \frac{1}{2a}, \text{ aleshores:}$$

$$\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle = 4 \pi \left(\frac{a}{\pi} \right)^{3/2} \frac{1}{2a}$$

Terme 2^{on} $\left\langle \frac{\langle v \rangle}{2v^2} \right\rangle = \int_0^\infty \frac{\langle v \rangle}{2v^2} f(v) dv = \frac{\langle v \rangle}{2} \int_0^\infty \frac{1}{v^2} 4 \pi \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m v^2}{2 k_B T}} dv$

fent $a = \frac{m}{2 k_B T}$ i simplificant adientment, obtenim substituïnt en la integral el següent:

$$\left\langle \frac{\langle v \rangle}{2v^2} \right\rangle = 4 \pi \frac{\langle v \rangle}{2} \left(\frac{a}{\pi} \right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-a v^2} dv \quad \text{aquesta integral és estàndard i val } \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$= 4 \pi \frac{\langle v \rangle}{2} \left(\frac{a}{\pi} \right)^{3/2} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} = 4 \pi \frac{1}{4} \left(\frac{a}{\pi} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}} = 4 \pi \frac{1}{4} \left(\frac{a}{\pi} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \sqrt{\frac{4}{a \pi}}$$

Terme 1 := PowerExpand $\left[4 \pi \sqrt{\left(\frac{a}{\pi} \right)^3} \frac{1}{2a} \right]$

$$\frac{2 \sqrt{a}}{\sqrt{\pi}}$$

$$\text{Terme2} := \text{PowerExpand} \left[4 \pi \frac{1}{4} \sqrt{\left(\frac{a}{\pi}\right)^3} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \sqrt{\frac{4}{\pi a}} \right]$$

$$\frac{2 \sqrt{a}}{\sqrt{\pi}}$$

$$\text{Terme1} - \text{Terme2}$$

$$0$$

Resposta l'expressió és nul·la i per tant independent de la temperatura.

b) Proporció de molècules amb mòdul de velocitat menor que $v_{\text{més probable}}$

$$\frac{N(v < v_{\text{mp}})}{N_{\text{Total}}} = \int_0^{v_{\text{mp}}} f(v) dv$$

Hem de conèixer el valor de v_{mp} (velocitat més probable) definida com:

$$v_{\text{mp}} = D[f(v), v]_{\text{màxim}} = 0 \text{ o el que és el mateix: } v_{\text{mp}} = \left(\frac{df(v)}{dv} \right)_{\text{màxim}} = 0$$

$$\text{fMB}[v_] := 4 \pi \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \text{Exp} \left[- \frac{m v^2}{2 k_B T} \right]$$

$$\text{Solve}[D[\text{fMB}[v], v] == 0, v];$$

$$v_{mp} = (v / . \%) [[3]]$$

$$\frac{\sqrt{2} \sqrt{T} \sqrt{k_B}}{\sqrt{m}}$$

Tornant a la proporció de molècules, per a resoldre la integral hem de fer el canvi de variable:

$$t = \sqrt{\frac{m}{2k_B T}} v ; \quad \rightarrow v^2 = t^2 \frac{2k_B T}{m}; \quad \rightarrow dv = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} dt \quad \text{i la integral queda:}$$

$$\text{Integral} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^x t^2 \text{Exp}[-t^2] dt \text{ sabent que}$$

x serà el valor que prenga t quan la velocitat siga la més probable, v_{mp} , aleshores:

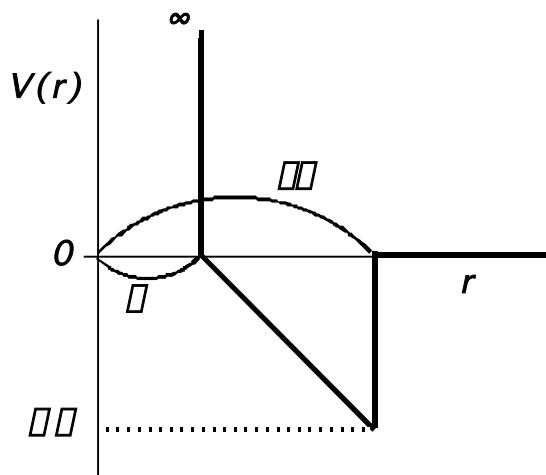
$$x = \sqrt{\frac{m}{2k_B T}} v_{mp} = \sqrt{\frac{m}{2k_B T}} \left(\frac{\sqrt{2} \sqrt{T} \sqrt{k_B}}{\sqrt{m}} \right) = 1 \text{ quedant així:}$$

$$\text{Integral} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 t^2 \text{Exp}[-t^2] dt \text{ la qual és també una integral estàndard que val:}$$

$$\text{Integral} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{\sqrt{\pi}}{4a^{3/2}} \text{Erf} [\sqrt{a} x] - \frac{x}{2a} e^{-ax^2} \right\} \rightarrow \text{on } a=1 \text{ i també } x=1$$

$$\text{Integral} = \text{Erf} [1.00] - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \text{Exp} [-1] = 0.8427 - 0.415107 = 0.4276 \quad \rightarrow \quad 42.76\%$$

6.- a) Calculeu l'expressió del segon coeficient del virial per a un gas pel qual llur potencial d'interacció té la forma de la figura adjunta, on el paràmetre $\lambda = 3$. En cas que es necessite es pot fer ús de l'aproximació $\text{Exp}[-x] \approx 1 - x$, quan l'exponent $x \ll 1$.



(1) Dependència del potencial amb la distància r :

$$\text{Solve} [\{-\epsilon == m \lambda \sigma + b, 0 == m \sigma + b\}, \{m, b\}]$$

$$\left\{ \left\{ m \rightarrow -\frac{\epsilon}{(-1 + \lambda) \sigma}, b \rightarrow \frac{\epsilon}{-1 + \lambda} \right\} \right\}$$

$$V[r_] := m r + b /. \left\{ m \rightarrow -\frac{\epsilon}{(-1 + \lambda) \sigma}, b \rightarrow \frac{\epsilon}{-1 + \lambda} \right\}$$

$$V[r] // \text{Simplify}$$

$$\frac{\epsilon (-r + \sigma)}{(-1 + \lambda) \sigma}$$

```
StyleForm["V(r) =" PrecedenceForm[V[r] // Simplify],
"Subsection", FontColor -> RGBColor[0, 0, 1]]
```

$$V(r) = \frac{\epsilon(-r + \sigma)}{(-1 + \lambda)\sigma}$$

```
V[r] /. λ -> 3 // Simplify
```

$$\frac{\epsilon(-r + \sigma)}{2\sigma}$$

(2) Càlcul del coeficient de virial B(T):

Aplicarem l'equació de les dades addicionals: $B(T) = 2\pi N_A \int_0^\infty (1 - \text{Exp}[-\frac{V(r)}{k_B T}]) r^2 dr$
que fraccionarem en tres etapes: (a) $0 < r < \sigma$; (b) $\sigma < r < \lambda\sigma$; (c) $\lambda\sigma < r < \infty$.

(a) $0 < r < \sigma \Rightarrow V(r) = \infty$

$$B_a = 2\pi N_A \int_0^\sigma (1 - \text{Exp}[-\infty]) r^2 dr$$

$$\frac{2}{3} \pi \sigma^3 N_A$$

(b) $\sigma < r < \lambda\sigma \Rightarrow V(r) = \frac{\epsilon(-r+\sigma)}{(-1+\lambda)\sigma} = \frac{\epsilon(-r+\sigma)}{2\sigma}$

Si suposem pel gas que $V(r) \ll k_B T$ (Energia cinètica superior a la potencial) tenim un cas en que es pot aplicar $\text{Exp}[-x] \approx 1 - x$ puix $x \ll 1$ i la resolució de la integral és simplifica molt::

$$\text{Exp}[-\frac{V(r)}{k_B T}] \approx 1 - \frac{V(r)}{k_B T} \Rightarrow (1 - \text{Exp}[-\frac{V(r)}{k_B T}]) \approx \frac{V(r)}{k_B T} \text{ aleshores:}$$

$$B_{bb} = 2\pi N_A \int_\sigma^{\lambda\sigma} \frac{V[r]}{k_B T} r^2 dr$$

$$\frac{2\pi \left(-\frac{\epsilon\sigma^3}{12(-1+\lambda)} + \frac{\epsilon\lambda^3\sigma^3}{3(-1+\lambda)} - \frac{\epsilon\lambda^4\sigma^3}{4(-1+\lambda)} \right) N_A}{T k_B}$$

$$B_b = B_{bb} // \text{FullSimplify}$$

$$-\frac{\pi \epsilon (-1 + \lambda) (1 + \lambda (2 + 3 \lambda)) \sigma^3 N_A}{6 T k_B}$$

(c) $\lambda\sigma < r < \infty \Rightarrow V(r) = 0$

$$B_c = 2\pi N_A \int_{\lambda\sigma}^\infty \left(1 - \text{Exp}\left[-\frac{0}{k_B T}\right] \right) r^2 dr$$

0

```
StyleForm["B(T) =" PrecedenceForm[B_a + B_b /. λ -> 3 + B_c],
"Subsection", FontColor -> RGBColor[0, 0, 1]]
```

$$B(T) = \frac{2}{3} \pi \sigma^3 N_A - \frac{34\pi\epsilon\sigma^3 N_A}{3 T k_B}$$

■ Nota: en cas que es vullga resoldre analíticament la integral corespondent a B_b :

$$B_{bbNota} = 2 \pi N_A \int_{\sigma}^{\lambda \sigma} \left(1 - \text{Exp} \left[- \frac{V[r]}{k_B T} \right] \right) r^2 dr;$$

$$B_{bNota} = B_{bbNota} / \lambda \rightarrow 3 // \text{FullSimplify}$$

$$\frac{1}{3 \epsilon^3} \left(4 \pi \sigma^3 \left(13 \epsilon^3 + 3 T k_B \left(\epsilon^2 - 4 T \epsilon k_B + 8 T^2 k_B^2 - e^{-\frac{\epsilon}{T k_B}} \left(9 \epsilon^2 + 4 T k_B \left(-3 \epsilon + 2 T k_B \right) \right) \right) \right) N_A \right)$$

$$\text{StyleForm}["B(T) = " \text{PrecedenceForm}[B_a + B_{bNota} + B_c], \text{Subsection, FontColor} \rightarrow \text{RGBColor}[1, 0, 1]]$$

$$B(T) = \frac{2}{3} \pi \sigma^3 N_A + \frac{1}{3 \epsilon^3} \left(4 \pi \sigma^3 \left(13 \epsilon^3 + 3 T k_B \left(\epsilon^2 - 4 T \epsilon k_B + 8 T^2 k_B^2 - e^{-\frac{\epsilon}{T k_B}} \left(9 \epsilon^2 + 4 T k_B \left(-3 \epsilon + 2 T k_B \right) \right) \right) \right) N_A \right)$$

b) L'energia d'interacció en el mínim, ϵ , per algunes parelles de molècules s'indica en la següent taula:

Sistema	(1)	(2)	(3)
H ₂ O	CHCl ₃	CHCl ₃	Ar.....
$\epsilon (r_0)$ (kJ/mol)	-0.3696	-0.0239	-0.9822

Si les interaccions corresponents obeeixen al potencial de Lennard-Jones, ordeneu aquestes parelles en ordre creixent de llurs distàncies d'equilibri (r_0). Per a fer això, suposeu menyspreables les interaccions de polarització de deformació i de dispersió en el sistema (1), i les de dispersió en el sistema (2), tenint en compte la següent informació addicional:

Molècula	$\alpha' / 10^{24} \text{ cm}^3$	μ / Debye	I (kJ/mol)	H ₂ O
---	1.85	---	---	CHCl ₃
---	1.01	---	Ar	1.66
0.00	1521	---	---	---

Si responen al tipus de potencial de Lennard-Jones vol dir que llur interaccions acompleixen amb:

$$V(r) = - \frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

Es complirà que en el mínim de la corba d'energia potencial, $\frac{dV(r)}{dr} = 0$ tindrem:

$$\frac{dV(r)}{dr} = - (-6 A R^{-7}) + (-12 B R^{-13}) = 6 A R^{-7} - 12 B R^{-13} = 0 \implies B = \frac{A r^6}{2}$$

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

$$\text{Solve}[D[V[r], r] == 0, B]$$

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

Per a calcular l'energia, ϵ_i , de cada i sistema en el pou (en el mínim $r = r_0$) farem:

$$V(r_0)_i = \epsilon_i = - \frac{A_i}{r_0^6} + \frac{B_i}{r_0^{12}} = - \frac{A_i}{r_0^6} + \frac{1}{2} \frac{A_i r_0^6}{r_0^{12}} = - \frac{A_i}{2 r_0^6} \implies \epsilon_i = - \frac{A_i}{2 r_0^6}$$

$$V[\mathbf{r}] / . \mathbf{B} \rightarrow \frac{\mathbf{A} r^6}{2} / . r \rightarrow r_0 // \text{Simplify}$$

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

Ens proporcionen el valor de ϵ_i per a cada sistema, podem conèixer el valor de r_0 per a cad sistema una vegada calculem

el corresponent coeficient A_i de cada parella puix: $r_0 = \sqrt[6]{-\frac{A_i}{2 \epsilon_i}}$

(1) Interacció $H_2O \dots \dots \dots CHCl_3 \Rightarrow$ Dipol - Dipol :

$$A_1 = \frac{2}{3 k_B T} \left(\frac{\mu_{H_2O} \mu_{CHCl_3}}{4 \pi \epsilon_0} \right)^2 = \frac{2}{3 \times 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} \left(\frac{1.85 \times 1.01 (3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ C m})^2}{4 \pi \cdot 8.85419 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}} \right)^2$$

$$A_1 = 5.65422 \cdot 10^{-78} \text{ J m}^6;$$

$$\epsilon_1 = -0.3696 \text{ kJ mol}^{-1};$$

$$r_{0_1} = 4.08 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$A_{LJ1} := \frac{2}{3 k_B T} \left(\frac{\mu_{H_2O} \mu_{CHCl_3}}{4 \pi \epsilon_0} \right)^2;$$

$$A_1 = A_{LJ1} / . \{k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 298.15 \text{ K}, \mu_{H_2O} \rightarrow 1.85 \text{ Debye},$$

$$\mu_{CHCl_3} \rightarrow 1.01 \text{ Debye}, \epsilon_0 \rightarrow 8.85419 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}\} / . \text{Debye} \rightarrow 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$$

$$5.65422 \times 10^{-78} \text{ J m}^6$$

$$\epsilon_1 = \frac{-0.3696 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{N_A} / . N_A \rightarrow 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$-6.1375 \times 10^{-22} \text{ J}$$

$$r_{1_0} = \sqrt[6]{-\frac{A_1}{2 \epsilon_1}} / . (\text{m}^6)^{1/6} \rightarrow \text{m}$$

$$4.07905 \times 10^{-10} \text{ m}$$

(2) Interacció $CHCl_3 \dots \dots \dots Ar \Rightarrow$ Dipol - Dipol Induït:

$$A_2 = \frac{\mu_{CHCl_3}^2 \alpha_{Ar}}{4 \pi \epsilon_0} = \frac{(1.01 \times 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ C m})^2 \cdot 1.66 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3}{4 \pi \cdot 8.85419 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}} = 1.69336 \cdot 10^{-79} \text{ J m}^6;$$

$$\epsilon_2 = -0.0239 \text{ kJ mol}^{-1};$$

$$r_{0_2} = 3.588 \cdot 10^{-10} \text{ m};$$

$$A_{LJ2} := \frac{\mu_{CHCl_3}^2 \alpha_{Ar}}{4 \pi \epsilon_0};$$

$$A_2 = A_{LJ2} / . \{ \mu_{CHCl_3} \rightarrow 1.01 \cdot 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ C m}, \alpha_{Ar} \rightarrow 1.66 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3, \epsilon_0 \rightarrow 8.85419 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \}$$

$$1.69336 \times 10^{-79} \text{ J m}^6$$

$$\epsilon_2 = \frac{-0.0239 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{N_A} / . N_A \rightarrow 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$-3.96878 \times 10^{-23} \text{ J}$$

$$r_{20} = \sqrt[6]{-\frac{A_2}{2 \epsilon_2}} / \cdot (m^6)^{1/6} \rightarrow m$$

$$3.58793 \times 10^{-10} \text{ m}$$

(3) Interacció Ar Ar \Rightarrow Dipol Induït - Dipol Induït (o de Dispersió):

$$A_3 = \frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \alpha'_1 \alpha'_2 = -\frac{3}{4} I \alpha'^2 = -\frac{3}{4} \times 1521 \text{ kJ mol}^{-1} (1.66 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3)^2;$$

$$A_3 = 3.14345 \cdot 10^{-57} \text{ kJ m}^6 \text{ mol}^{-1};$$

$$\epsilon_3 = -0.9822 \text{ kJ mol}^{-1};$$

$$r_{03} = 3.42 \cdot 10^{-10} \text{ m};$$

$$A_{LJ3} := \frac{3}{4} \text{ Ionitzacio } \alpha_{Ar}^2;$$

$$A_3 = A_{LJ3} / \{ \text{Ionitzacio} \rightarrow 1521 \text{ kJ mol}^{-1}, \alpha_{Ar} \rightarrow 1.66 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3 \}$$

$$\frac{3.14345 \times 10^{-57} \text{ kJ m}^6}{\text{mol}}$$

$$\epsilon_3 = -0.9822 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$-\frac{0.9822 \text{ kJ}}{\text{mol}}$$

$$r_{30} = \sqrt[6]{-\frac{A_3}{2 \epsilon_3}} / \cdot (m^6)^{1/6} \rightarrow m$$

$$3.42003 \times 10^{-10} \text{ m}$$

Solució: L'orde creixent de la distància és: Ar - Ar < Ar - CHCl₃ < CHCl₃ - H₂O

7.- (a) L'adsorció del butà sobre pols de NiO es va mesurar a 0 C. Els volums de butà a 0 C i 1 atm adsorbits per gram de NiO són:

P(kPa) 7,543 11,852 16,448 20,260 22,959

V (cm³/g) 16,46 20,72 24,38 27,13 29,08

i) Utilitzant la isoterma de BET, calculeu el volum a STP adsorbit per gram de pols quan està cobert per una monocapa; p* = 103.24 kPa.

ii) Si l'àrea de la secció transversal d'una molècula de butà és 44.6 10⁻²⁰ m², Quina serà l'àrea per gram de dit pols?.

b) La reacció d'hidrogenació de l'etilè: C₂H₄ + H₂ → C₂H₆ es porta a cap utilitzant catalitzadors metàl·lics como el coure. A baixes temperatures es troba que la velocitat de reacció ve donada per la següent expressió:

$$v = k \frac{P_{H_2}}{P_{C_2H_4}}$$

mentre que a temperatures més elevades la llei de velocitat observada és: $v = k' P_{H_2} P_{C_2H_4}$

Demostreu si els següents mecanismes són compatibles amb les observacions experimentals i obtenir una expressió per a les constants k i k':

(i) mecanisme de Langmuir-Hilshenwood

(ii) mecanisme de Eley-Rideal.

(a) La isoterma de BET ve donada per l'expressió:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)} \text{ on } x = \frac{P}{P^*} \text{ i } C \text{ un pàmetre que lliga les constants } K \text{ i } K'$$

que pot ésser modificada de la forma següent:

- (1) Fer la inversa: $\implies \frac{V_m}{V} = \frac{(1-x)(1-x+Cx)}{Cx}$
 (2) Multiplicar pel terme $\frac{x}{(1-x)V_m}$ $\implies \frac{V_m}{V} \frac{x}{(1-x)V_m} = \frac{(1-x)(1-x+Cx)}{Cx} \frac{x}{(1-x)V_m}$
 (3) Simplificar i reorganitzar: $\implies \frac{x}{(1-x)V_m} = \frac{(1-x+Cx)}{C V_m} = \frac{1}{C V_m} + \frac{(C-1)}{C V_m} x$
 (4) tenint en compte que $x = \frac{P}{P^*}$ queda finalment:

$$\frac{P}{(P^*-P)V} = \frac{1}{C V_m} + \frac{(C-1)}{C V_m} \frac{P}{P^*}$$

que correspon a l'equació d'una recta $y = m x + b$ on $y = \frac{P}{(P^*-P)V}$; $m = \frac{(C-1)}{C V_m} \frac{1}{P^*}$; $b = \frac{1}{C V_m}$

que ajustada adientment donarà:

P := {7.543, 11.852, 16.448, 20.260, 22.959} kPa;

V := {16.46, 20.72, 24.38, 27.13, 29.08} cm³;

Pvap = 103.24 kPa;

TableForm[{{ $\frac{P}{(Pvap - P)V}$ cm³, P kPa⁻¹}},

TableHeadings → {None, {" $\frac{P}{(Pvap - P)V}$ (cm⁻³)", "P (kPa)"}}]

$\frac{P}{(Pvap-P)V}$ (cm ⁻³)	P (kPa)
0.00478868	7.543
0.00625911	11.852
0.0077732	16.448
0.00899946	20.26
0.00983435	22.959

dades := Transpose[{P kPa⁻¹, $\frac{P}{(Pvap - P)V}$ cm³}]

dades

**{{{7.543, 0.00478868}, {11.852, 0.00625911},
{16.448, 0.0077732}, {20.26, 0.00899946}, {22.959, 0.00983435}}}**

<< Statistics`LinearRegression`

fit = Fit[dades, {1, x}, x]

0.0023533 + 0.000327443 x

Regress[dades, {1, x}, x]

{ParameterTable →

	Estimate	SE	TStat	PValue
1	0.0023533	0.0000519506	45.2987	0.0000236838,
x	0.000327443	3.09858×10^{-6}	105.675	1.86814×10^{-6}

RSquared → 0.999731, AdjustedRSquared → 0.999642,

EstimatedVariance → 1.49132×10^{-9} , ANOVATable →

	DF	SumOfSq	MeanSq	FRatio	PValue
Model	1	0.000016654	0.000016654	11167.3	1.86814×10^{-6}
Error	3	4.47396×10^{-9}	1.49132×10^{-9}		
Total	4	0.0000166585			

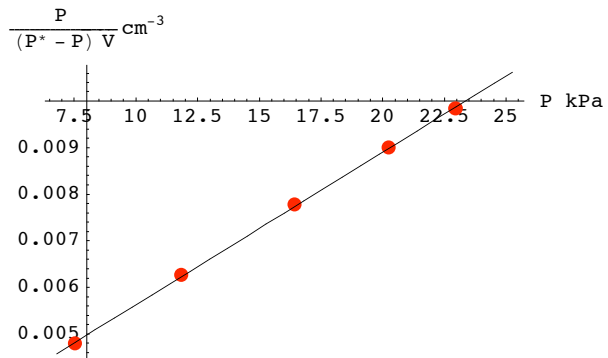
```

lp1 = ListPlot[dades, AxesLabel -> {"P kPa", " $\frac{P}{(P^* - P) V} \text{ cm}^{-3}$ "}, Prolog -> PointSize[0.03],
  PlotStyle -> RGBColor[1, 0, 0], DisplayFunction -> Identity];

p11 = Plot[fit, {x, 0.9 Min[P / kPa], 1.1 Max[P / kPa]}, DisplayFunction -> Identity];

Show[lp1, p11, DisplayFunction -> $DisplayFunction];

```



```
pendent = fit[[2, 1]]; ordOrigen = fit[[1]];
```

i) Càlcul dels paràmetres C i V_m : recordant que $m = \frac{(C-1)}{C V_m} \frac{1}{P^*}$; $b = \frac{1}{C V_m}$

$$\text{constantC} = \frac{(\text{Pvap} / \text{kPa}) \text{ pendent}}{\text{ordOrigen}} + 1$$

15.3651

$$V_m = \frac{1}{\text{constantC} \text{ ordOrigen} \text{ cm}^{-3}}$$

27.656 cm³

(ii) Càlcul de l'àrea per gram de pols.

$$\text{numN} := \frac{P_0 V_m}{R T} N_A$$

$$\text{Nmolecules} = \text{numN} \text{ (molècules / g) } /. \{P_0 \rightarrow 1 \text{ atm}, R \rightarrow 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \\ T \rightarrow 273.15 \text{ K}, N_A \rightarrow 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}\} /. \{\text{atm} \rightarrow 1.01325 \cdot 10^5 \text{ J m}^{-3}, \text{cm}^3 \rightarrow 10^{-6} \text{ m}^3\}$$

$$\frac{7.4308 \times 10^{20} \text{ molècules}}{\text{g}}$$

$$\text{AreaUnaMolecula} = 44.6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 / \text{molècules}$$

$$\frac{4.46 \times 10^{-19} \text{ m}^2}{\text{molècules}}$$

$$\text{AreaTotal} = \text{Nmolecules} \text{ AreaUnaMolecula}$$

$$\frac{331.413 \text{ m}^2}{\text{g}}$$

(b) Mecanismes compatibles:

(b1) Langmuir-Hilshenwood

$$v = k \theta_{C_2 H_2} \theta_{H_2} = k \frac{K_{C_2 H_2} P_{C_2 H_2} K_{H_2} P_{H_2}}{(1 + K_{C_2 H_2} P_{C_2 H_2} + K_{H_2} P_{H_2})^2}$$

$$A T \downarrow \downarrow \Rightarrow K_i \uparrow \uparrow \text{ per tant } 1 \ll \sum_{i=1}^2 K_i P_i \Rightarrow v = k \frac{K_{C_2 H_2} P_{C_2 H_2} K_{H_2} P_{H_2}}{(K_{C_2 H_2} P_{C_2 H_2} + K_{H_2} P_{H_2})^2}$$

$$\text{i) Si } C_2 H_2 \text{ ho fa més fortament que } H_2 \Rightarrow v = k \frac{K_{H_2} P_{H_2}}{K_{C_2 H_2} P_{C_2 H_2}} = k' \frac{P_{H_2}}{P_{C_2 H_2}}$$

$$\text{ii) Si és } H_2 \text{ la que ho fa més fortament que } C_2 H_2 \Rightarrow v = k \frac{K_{C_2 H_2} P_{C_2 H_2}}{K_{H_2} P_{H_2}} = k'' \frac{P_{C_2 H_2}}{P_{H_2}}$$

$$A T \uparrow \uparrow \Rightarrow K_i \downarrow \downarrow \text{ per tant } 1 \gg \sum_{i=1}^2 K_i P_i \Rightarrow v = k' P_{C_2 H_2} P_{H_2}$$

(b2) Eley-Rideal

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

$$A T \downarrow \downarrow \Rightarrow K_A \uparrow \uparrow \text{ per tant } 1 \ll K_A P_A \Rightarrow v = k K_B P_B = k' P_B$$

$$A T \uparrow \uparrow \Rightarrow K_A \downarrow \downarrow \text{ per tant } 1 \gg K_A P_A \Rightarrow v = k' P_A P_B$$

Solució:

El mecanisme de **Langmuir-Hilshenwood** s'acompleix a baixes temperatures si l'etilè fortament, i a temperatures altes, sempre.

s'adsorbeix

El mecanisme de **Eley-Rideal** sols s'acompleix a altes temperatures.