

QUÍMICA FÍSICA AVANÇADA

Convocatòria de Juny Final

20-06-2008

Cognoms.....Noms..... Grup:

Nota: No es permet l'ús de llibres, solucionaris o cap altra informació que no siga el quadern d'unitats, fórmules i constants que es reparteix.

1.- Se té una mostra de NO tancada en un recipient de volum igual a 24.9 L. La massa molecular del NO és 30 g mol⁻¹. Llurs temperatures característiques rotacional i vibracional són 1.161 K i 2739 K respectivament. A més a més presenta dos nivells electrònics separats per 121.1 cm⁻¹ que estan doblement degenerats.

(a) Calculeu la funció de partició molecular a 0 K i 300 K.

(b) Obtingueu una expressió per al nivell rotacional més poblat de molècules diatòmiques, dins de l'aproximació del rotor rígid en funció de la temperatura, sabent que l'expressió de l'energia d'un nivell rotacional J ve donada per: $\varepsilon_J = hc\tilde{B}J(J+1)$ i la seua multiplicitat és: $(2J+1)$. Quin és el nivell rotacional més poblat a 0 K i 300 K? la funció de partició molecular

(c) Quina és la proporció de molècules en el nivell electrònic excitat a 300 K?

(d) Calculeu l'energia interna molar a 300 K.

■ **(a) Calculeu la funció de partició molecular a 0 K i 300 K.**

La funció de partició molecular per a una molècula diatòmica heteronuclear ve donada per:

$$q_{\text{molecular}} = q^{\text{Trans}} q^{\text{Rot}} q^{\text{Vib}} q^{\text{Elec}} \quad (\text{tot i que la funció de partició nuclear, } q^{\text{Nuc}}, \text{ la considerem } q^{\text{Nuc}} = 1 \text{ per conveni)}$$

Si observem el quadernet de fórmules tenim que les funcions de partició de translació i rotació amb l'aproximació de alta temperatura, venen donades per les següents expressions:

$$q^{\text{Trans}} = \frac{V}{\Lambda^3} \quad \text{on } V \text{ és el volum i } \Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

$$q^{\text{Rot}} = \frac{T}{\sigma \Theta_{\text{rot}}} \quad \text{on } \Theta_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi I k_B}$$

L'expressió corresponent a la funció de partició de vibració d'una molècula diatòmica com una serie infinita de termes es simplifica a:

$$q^{\text{Vib}} = \frac{1}{1 - \exp\left[-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}\right]} \quad \text{essent } \Theta_{\text{vib}} = \frac{h\nu}{k_B} = \frac{hc\tilde{\nu}}{k_B} \quad (\nu, \text{ freqüència en Hz, } \tilde{\nu}, \text{ número d'ones en cm}^{-1})$$

L'expressió corresponent per a la funció de partició electrònica amb degeneració g_i ve donada per:

$$q^{\text{Elec}} = \sum_{i=0}^n g_i \exp[-\beta \varepsilon_i] \quad \text{on } \beta = \frac{1}{k_B T} \text{ i } \varepsilon_i \text{ l'energia de cada nivell } i \text{ amb degeneració } g_i.$$

Ens demanen la funció de partició a dues temperatures:

(i) A $T = 0$ K, (no serveixen les aproximacions expressades per a altes temperatures). Sols està poblat el nivell fonamental, aleshores:

$$q^T = g_0^T;$$

$$q^R = g_0^R;$$

$$q^V = g_0^V;$$

$$q^E = g_0^E;$$

Aleshores:

$$q^T = q^R = q^V = 1; \text{ i per a la } q^{\text{Elec}} = g_0 = 2$$

$$(* \text{ a } T = 0 \text{ K } *) \quad q_{\text{molecular}0} = q_T q_R q_V q_E / \cdot \{q_T \rightarrow 1, q_R \rightarrow 1, q_V \rightarrow 1, q_E \rightarrow 2\}$$

2

(ii) A $T = 300$ K, fem usar les expressions esmentades abans tot i que tenim certa informació:

$$\sigma = 1 \text{ per ser molècula hereonuclear; } \Theta_{\text{rot}} = 1.161 \text{ K; } \Theta_{\text{vib}} = 2739 \text{ K; } \tilde{\nu}_{\text{elec}} = 121.1 \text{ cm}^{-1};$$

$$q_{\text{Trans}} = \left(\frac{2 \pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V / . \left\{ m \rightarrow \frac{30 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}}{6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \text{ kg}, V \rightarrow 24.9 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3, \right.$$

$$\left. k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, h \rightarrow 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, T \rightarrow 300 \text{ K} \right\} / . \text{m}^3 \left(\frac{\text{kg}}{\text{J s}^2} \right)^{3/2} \rightarrow 1.$$

$$3.99546 \times 10^{30}$$

$$q_{\text{Rot}} = \frac{T}{\sigma \Theta_{\text{rot}}} / . \left\{ \sigma \rightarrow 1, T \rightarrow 300 \text{ K}, \Theta_{\text{rot}} \rightarrow 1.161 \text{ K} \right\}$$

$$258.398$$

$$q_{\text{Vib}} = \frac{1}{1 - \text{Exp}\left[-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}\right]} / . \left\{ T \rightarrow 300 \text{ K}, \Theta_{\text{vib}} \rightarrow 2739. \text{ K} \right\}$$

$$1.00011$$

$$q_{\text{Elec}} = \sum_{i=0}^1 g_i \text{Exp}[-\beta \varepsilon_i]$$

$$e^{-\beta \varepsilon_0} g_0 + e^{-\beta \varepsilon_1} g_1$$

Tot i que per conveni prenem l'energia del nivell fonamental com $\varepsilon_0 = 0$ i per això el valor de l'energia del següent referit al fonamental és $= \Delta \varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_0 = \varepsilon_1$; Com en aquest cas també tenim que $g_0 = g_1 = 2$, aleshores:

$$q_{\text{Elec}} = \sum_{i=0}^1 g_i \text{Exp}[-\beta \varepsilon_i] / . \left\{ g_0 \rightarrow 2, g_1 \rightarrow 2, \varepsilon_0 \rightarrow 0, \varepsilon_1 \rightarrow h c \tilde{\nu}, \beta \rightarrow \frac{1}{k_B T} \right\} / . \left\{ h \rightarrow 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, \right.$$

$$\left. c \rightarrow 2.99792458 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}, \tilde{\nu} \rightarrow 121.1 \text{ cm}^{-1}, k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 300 \text{ K} \right\} / . \text{cm} \rightarrow 10^{-2} \text{ m}$$

$$3.11892$$

$$q_{\text{Molecular}} = q_{\text{Trans}} q_{\text{Rot}} q_{\text{Vib}} q_{\text{Elec}}$$

$$3.22038 \times 10^{33}$$

```
StyleForm[FrameBox[
  TableForm[{{2., 3.22 10^33}}, TableHeadings -> {None, {"q_molecular_T=0 K", "q_molecular_T=300 K"}}],
  Subsection, FontColor -> Hue[0.65]] // DisplayForm
```

$q_{\text{molecular}_{T=0 \text{ K}}}$	$q_{\text{molecular}_{T=300 \text{ K}}}$
2.	3.22×10^{33}

■ (b) Obtingueu una expressió per al nivell rotacional més poblat.

El que estan demanat-nos és quin és el nivell de rotació, J, més poblat, per a la qual cosa hem de saber que la correspondència entre la població d'un nivell rotacional, N_J , respecte de la població total de molècules, N, ve donada per la relació de Boltzmann:

$$\frac{N_J}{N} = \frac{g_J e^{-\beta \varepsilon_J}}{q_{\text{Rot}}} \text{ essent } g_J \text{ la degeneració de cada nivell rotacional i que ens diuen que val } g_J = (2J + 1); \text{ i } \varepsilon_J = h c \tilde{B} J(J + 1)$$

En concret l'expressió a minimitzar tenint en compte la informació del problema és:

```
ClearAll[J, qRot]
```

$$\text{Num}[J_] := \left(\frac{\text{NumTot}}{q_{\text{Rot}}} \right) (2J + 1) \text{Exp}\left[-\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} J(J + 1)\right];$$

Tot i que té que assolir-se un màxim, per a cert valor de J_{max} derivarem respecte de J i igualarem a 0 tenint present que NumTot i qRot són números constants

D[Num[J], J]

$$\frac{2 e^{-\frac{J(1+J)\Theta_{\text{rot}}}{T}} \text{NumTot}}{q_{\text{Rot}}} + \frac{e^{-\frac{J(1+J)\Theta_{\text{rot}}}{T}} (1+2J) \text{NumTot} \left(-\frac{J\Theta_{\text{rot}}}{T} - \frac{(1+J)\Theta_{\text{rot}}}{T}\right)}{q_{\text{Rot}}}$$

D[Num[J], J] / (NumTot/qRot) // FullSimplify

$$\frac{e^{-\frac{J(1+J)\Theta_{\text{rot}}}{T}} (2T - (1+2J)^2 \Theta_{\text{rot}})}{T}$$

Solve[% == 0, J] /. J -> J_max

Solve::ifun : Inverse functions are being used by Solve, so some solutions may not be found; use Reduce for complete solution information. **More..**

$$\left\{ \left\{ J_{\text{max}} \rightarrow \frac{-\sqrt{2} \sqrt{T} - \sqrt{\Theta_{\text{rot}}}}{2 \sqrt{\Theta_{\text{rot}}}} \right\}, \left\{ J_{\text{max}} \rightarrow \frac{\sqrt{2} \sqrt{T} - \sqrt{\Theta_{\text{rot}}}}{2 \sqrt{\Theta_{\text{rot}}}} \right\} \right\}$$

$$J_{\text{max}} = \frac{\sqrt{\frac{2T}{\Theta_{\text{rot}}}} - 1}{2} /. \{T \rightarrow 300 \text{ K}, \Theta_{\text{rot}} \rightarrow 1.161 \text{ K}\}$$

10.8666

Que ens indica un màxim de població a 300 K en el nivell $J_{\text{rot}} = 11$.

Si la temperatura correspon a $T = 0$ K, aleshores el nivell és poblat i únic és el fonamental (doncs correspon a $q_{\text{Rot}} = 1$.

■ **(c) Quina és la proporció de molècules en el nivell electrònic excitat a 300 K?**

la proporció de molècules en el nivell electrònic excitat, ϵ_1 , amb degeneració $g_1 = 2$ s'obté de la forma següent:

$$\text{Proporció} = \frac{\text{Num}_1}{\text{NumTot}} = \frac{g_1 \text{Exp}[-\beta \epsilon_1]}{q_{\text{Elec}}}$$

$$\text{proporció} = \frac{g_1 \text{Exp}[-\beta \epsilon_1]}{q_{\text{Elec}}} /. \{g_1 \rightarrow 2, \beta \rightarrow \frac{1}{k_B T}, \epsilon_1 \rightarrow h c \tilde{\nu}\} /. \{h \rightarrow 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, \\ c \rightarrow 2.99792458 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}, \tilde{\nu} \rightarrow 121.1 \text{ cm}^{-1}, k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 300 \text{ K}\} /. \text{cm} \rightarrow 10^{-2} \text{ m}$$

0.358753

Que és equivalent a dir que en l'estat excitat hi ha un 35.9% de població i en el fonamental un 64.1%

■ **(d) Calculeu l'energia interna molar a 300 K.**

L'expressió corresponent a l'energia molar a certa Temperatura ve donada per (veure quadernet):

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

Al mateix temps podem indicar que $U - U(0) = U^{\text{Trans}} + U^{\text{Rot}} + U^{\text{Vib}} + U^{\text{Elec}}$ i si considerem que es compleix el principi d'equipartició de l'energia entre els modes de moviment de la molècula diatòmica tindrem:

$$u_{\text{Trans}} = \frac{3}{2} R T /. \{R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 300 \text{ K}\}$$

$$\frac{3741.53 \text{ J}}{\text{mol}}$$

$$u_{\text{Rot}} = \frac{2}{2} R T /. \{R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 300 \text{ K}\}$$

$$\frac{2494.35 \text{ J}}{\text{mol}}$$

Per calcular l'energia corresponent al mode de vibració, farem ús de l'expressió abans indicada:

Càlcul de l'expressió $\left(\frac{\partial \text{Ln } q_{\text{Rot}}}{\partial T}\right)_{N,V}$

```
ClearAll[qVib, eVib, T]
```

$$qVib[T_] := \frac{1}{1 - \text{Exp}\left[-\frac{eVib}{T}\right]}$$

```
D[Log[qVib[T]], T]
```

$$\frac{e^{-\frac{eVib}{T}} eVib}{\left(1 - e^{-\frac{eVib}{T}}\right) T^2}$$

Reprement la definició d'energia del mode $U^{\text{mode}} - U(0)^{\text{mode}} = R T^2 \left(\frac{\partial \text{Ln } q^{\text{mode}}}{\partial T}\right)_{N,V}$

```
R T^2 %
```

$$\frac{e^{-\frac{eVib}{T}} R eVib}{1 - e^{-\frac{eVib}{T}}}$$

```
% // FullSimplify
```

$$\frac{R eVib}{-1 + e^{\frac{eVib}{T}}}$$

$$uVib = \frac{R eVib}{\text{Exp}\left[\frac{eVib}{T}\right] - 1} /. \{R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, eVib \rightarrow 2739. \text{ K}, T \rightarrow 300. \text{ K}\}$$

$$\frac{2.46812 \text{ J}}{\text{mol}}$$

Per calcular l'energia corresponent al mode electrònic, farem ús de l'expressió abans indicada:

Càlcul de l'expressió $\left(\frac{\partial \text{Ln } q_{\text{Elec}}}{\partial T}\right)_{N,V}$

```
ClearAll[qElec]
```

$$qElec[T_] := \sum_{i=0}^1 g_i \text{Exp}[-\beta \varepsilon_i] /. \{g_0 \rightarrow 2, g_1 \rightarrow 2, \varepsilon_0 \rightarrow 0, \varepsilon_1 \rightarrow h c \tilde{\nu}, \beta \rightarrow \frac{1}{k_B T}\};$$

```
qElec[T]
```

$$2 + 2 e^{-\frac{c h \tilde{\nu}}{T k_B}}$$

```
D[Log[qElec[T]], T]
```

$$\frac{2 c e^{-\frac{c h \tilde{\nu}}{T k_B}} h \tilde{\nu}}{\left(2 + 2 e^{-\frac{c h \tilde{\nu}}{T k_B}}\right) T^2 k_B}$$

Reprement la definició d'energia del mode $U^{\text{mode}} - U(0)^{\text{mode}} = R T^2 \left(\frac{\partial \text{Ln } q^{\text{mode}}}{\partial T}\right)_{N,V}$

$$R T^2 \% /. \frac{R}{k_B} \rightarrow N_A$$

$$\frac{2 c e^{-\frac{c h \tilde{\nu}}{T k_B}} h \tilde{\nu} N_A}{2 + 2 e^{-\frac{c h \tilde{\nu}}{T k_B}}}$$

```
% // FullSimplify
```

$$\frac{c h \tilde{\nu} N_A}{1 + e^{\frac{c h \tilde{\nu}}{T k_B}}}$$

$$u_{\text{Elec}} = \frac{c h \tilde{\nu} N_A}{1 + e^{\frac{c h \tilde{\nu}}{T k_B}}} / . \{h \rightarrow 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, c \rightarrow 2.99792458 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}, \\ \tilde{\nu} \rightarrow 121.1 \text{ cm}^{-1}, k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 300 \text{ K}, N_A \rightarrow 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}\} / . \text{cm} \rightarrow 10^{-2} \text{ m}$$

$$\frac{519.718 \text{ J}}{\text{mol}}$$

$$u_{\text{Total}} = \frac{3741.53 \text{ J}}{\text{mol}} + \frac{2494.35 \text{ J}}{\text{mol}} + \frac{2.47 \text{ J}}{\text{mol}} + \frac{519.72 \text{ J}}{\text{mol}}$$

General::spell1 : Possible spelling error: new symbol name "uTotal" is similar to existing symbol "Total". MORE...

$$\frac{6758.07 \text{ J}}{\text{mol}}$$

```
StyleForm[FrameBox[TableForm[{{ $\frac{3741.53 \text{ J}}{\text{mol}}$ ,  $\frac{2494.35 \text{ J}}{\text{mol}}$ ,  $\frac{2.47 \text{ J}}{\text{mol}}$ ,  $\frac{519.72 \text{ J}}{\text{mol}}$ ,  $\frac{6758.07 \text{ J}}{\text{mol}}$ }},
  TableHeadings -> {None, {"u_{Trans_{T=300 K}}", "u_{Rot_{T=300 K}}", "u_{Vib_{T=300 K}}", "u_{Elec_{T=300 K}}", "U-U(0)_{T=300 K}}}],
  Subsection, FontColor -> Hue[0.65]] // DisplayForm
```

$u_{\text{Trans}_{T=300 \text{ K}}}$	$u_{\text{Rot}_{T=300 \text{ K}}}$	$u_{\text{Vib}_{T=300 \text{ K}}}$	$u_{\text{Elec}_{T=300 \text{ K}}}$	$U-U(0)_{T=300 \text{ K}}$
$\frac{3741.53 \text{ J}}{\text{mol}}$	$\frac{2494.35 \text{ J}}{\text{mol}}$	$\frac{2.47 \text{ J}}{\text{mol}}$	$\frac{519.72 \text{ J}}{\text{mol}}$	$\frac{6758.07 \text{ J}}{\text{mol}}$

2.- Marqueu sense ambigüitat la frase que considereu correcta en cadascun dels apartats següents, tot i sabent que cada resposta correcta val 2 punts i que puntua -0.5 si la resposta és incorrecta.

2.1.- Les desviacions observades en el comportament dels gasos reals respecte a les lleis físiques deduïdes per als gasos ideals esdevenen:

- (a) Solament al terme de repulsió.
- (b) Únicament al terme de la interacció dipol-dipol induït.
- (c) De les forces intermoleculares.
- (d) De la funció de distribució radial.

2.2.- Per a les molècules dels líquids s'acompleix que:

- (a) Formen estructures rígides de major densitat que els gasos.
- (b) Llur energies cinètiques són comparables a llurs energies potencials.
- (c) La funció de distribució radial és sempre major que la unitat.
- (d) Presenten estructures de llarg abast.

2.3.- El punt de trobada entre la teoria i l'experiència per a descriure els gasos reals, és l'equació del virial tot i que:

- (a) El segon coeficient és zero.
- (b) La integral de configuració d'un gas és semblant a la d'un líquid.
- (c) Es pot relacionar el potencial intermolecular amb els coeficients del virial.
- (d) En absolut, per que aquesta afirmació és totalment falsa.

2.4.- Sobre la Funció de Distribució de Pars (FDP):

- (a) És negativa en el cas d'espècies carregades negativament.
- (b) És útil per a explicar l'estructura de sòlids i líquids per que permet establir la probabilitat que una partícula es trobe a una determinada distància d'altra partícula.
- (c) Se pot determinar per a gasos a partir d'experiències mitjançant la difracció de raigs X o de neutrons.
- (d) És independent de la temperatura en el cas de líquids, doncs aquestos formen fases condensades.

2.5.- La capacitat calorífica molar dels sòlids cristal·lins aïllants:

- (a) Pot expressar-se com una funció de T^3 per a qualsevol temperatura.
- (b) Pot calcular-se a partir de la funció de distribució de freqüències de vibració, la qual depèn linealment de la freqüència per a valors xicotets de la mateixa.
- (c) És una funció creixent amb la temperatura i pren valors entre 0 i $3R$.
- (d) És la summa de les contribucions de N_A modes normals de vibració.

3.- Contesteu breument a les següents qüestions:**3.1.- Indiqueu les unitats en el Sistema Internacional, de les següents magnituds:**(a) Z_{12} (b) κ (c) η (d) D_{ij} (e) C_v **3.2.- Deduïu l'expressió corresponent $\langle v_x^2 \rangle$.****3.3.- Dos focus de calor a diferent temperatura estan comunicats mitjançant una varilla cilíndrica metàl·lica.****Comenteu raonadament la validesa de la següent afirmació: " Al substituir la varilla per altra d'igual longitud però de doble diàmetre, el flux de calor augmenta al doble i la densitat de flux de calor al quàdruple".****3.4.- Comenteu raonadament la validesa de la següent afirmació: "Tal i com ens indica la teoria cinètica de gasos, el coeficient d'autodifusió d'un gas, D_{ij} , augmenta amb la pressió, tant a volum constant com a temperatura constant".****■ 3.1.- Indiqueu les unitats en el Sistema Internacional, de les següents magnituds:**(a) Z_{12} (b) κ (c) η (d) D_{ij} (e) C_v Del "quadernet-formulari" tenim $Z_{12} = z_{(1)2} \frac{N_1}{V}$; i $z_{(1)2} = \pi d_{12}^2 \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi \mu}} \frac{N_2}{V}$; per tant:

$$Z_{12} = \pi d_{12}^2 \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi \mu}} \frac{N_2}{V} \frac{N_1}{V}; \quad |Z_{12}| = m^2 \sqrt{\frac{J K^{-1} K}{\text{kg}}} \left(\frac{\text{molec}}{m^3}\right)^2; \quad J = N \text{ m} = \text{kg m s}^{-2}; \sqrt{\frac{J}{\text{kg}}} = \text{m s}^{-1};$$

$$(a) |Z_{12}| = m^2 \text{ m s}^{-1} \left(\frac{\text{molec}}{m^3}\right)^2 = (\text{número de col.lisions})/(\text{unitat de volum} \times \text{unitat de temps}) = m^{-3} s^{-1}$$

(b) la conductivitat tèrmica, κ , ve donada de la següent relació (veure quadernet): $J_{Q,z} = -\kappa \frac{dT}{dz}$ i la densitat de flux és la quantitat d'energia que es transporta per unitat d'àrea i unitat de temps, o siga $J_{Q,z} = \frac{1}{A} \frac{dq}{dt}$; per tant tenim:

$$\kappa = -\frac{dz}{dT} \frac{1}{A} \frac{dq}{dt}; \quad |\kappa| = \frac{m}{K} \frac{1}{m^2} \frac{J}{t} = J m^{-1} K^{-1} s^{-1} = W m^{-1} K^{-1} = N s^{-1} K^{-1}$$

(c) Respecte de la viscositat, η , la definició de densitat de flux de quantitat de moviment és: $J_{p_x,z} = -\eta \frac{dv_x}{dz}$ essent la densitat de flux expressada com a la quantitat de moviment, p_x , transmesa per unitat d'àrea i temps o siga: $J_{p_x,z} = \frac{1}{A} \frac{dp_x}{dt}$ i aleshores:

$$\eta = -\frac{dx}{dv_x} \frac{1}{A} \frac{d(m v_x)}{dt} \quad |\eta| = \frac{m}{m s^{-1}} \frac{1}{m^2} \frac{\text{kg m s}^{-1}}{s} = \text{kg m}^{-1} s^{-1} = \text{kg} \frac{m}{m} m^{-1} s^{-1} \frac{s}{s} = \text{kg m s}^{-2} m^{-2} s = N m^{-2} s$$

(d) El coeficient de difusió, D_{ij} , ve donat per l'expressió: $J_{D_{jk},z} = -D_{jk} \frac{dc}{dz}$ tot i tenint en compte que la definició de densitat de flux es defineix com la quantitat de matèria transportada per unitat d'àrea i unitat de temps, o siga $J_{D_{jk},z} = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt}$ per tant:

$$D_{jk} = -\frac{dz}{dc} \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} \quad |D_{jk}| = \frac{m}{\text{mol m}^{-3}} \frac{1}{m^2} \frac{\text{mol}}{s} = m^2 s^{-1}$$

(e) El calor específic a volum constant, C_v , es defineix com la variació de l'energia interna respecte de la temperatura d'eixe sistema a $V = \text{cte}$.

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad |C_v| = \frac{J}{K} = J K^{-1}$$

■ 3.2.- Deduïu l'expressió corresponent $\langle v_x^2 \rangle$.Per deduir aquest valor mitjà farem ús de la funció de distribució de la component x de la velocitat, v_x , donada en el quadernet:

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \text{Exp}\left[-\frac{m v_x^2}{2k_B T}\right], \quad \text{aleshores el càlcul d'el valor mitjà d'una determinada funció es porta a cap:}$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x \text{ la qual cosa es realitza fent ús de les integrals estàndards adients donades en el quadernet}$$

(i) Resolució via *Mathematica*:

$$\text{mitjaQuadrat} v_x = \int_{-\infty}^{\infty} (v_x)^2 \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \text{Exp}\left[-\frac{m (v_x)^2}{2 k_B T}\right] dv_x \quad (* \text{ Sense restriccions } *)$$

$$\text{If}\left[\text{Re}\left[\frac{m}{T k_B}\right] > 0, \frac{\sqrt{2\pi}}{\left(\frac{m}{T k_B}\right)^{3/2}}, \text{Integrate}\left[e^{-\frac{m v_x^2}{2 T k_B}} v_x^2, \{v_x, -\infty, \infty\}, \text{Assumptions} \rightarrow \text{Re}\left[\frac{m}{T k_B}\right] \leq 0\right]\right] \sqrt{\frac{m}{T k_B}}$$

$$\sqrt{2\pi}$$

mitjaQuadratv_x =

$$\text{Integrate}\left[\left(v_x\right)^2 \sqrt{\frac{m}{2 \pi k_B T}} \text{Exp}\left[-\frac{m\left(v_x\right)^2}{2 k_B T}\right],\left\{v_x,-\infty,\infty\right\}, \text{Assumptions} \rightarrow \text{Re}\left[\frac{m}{T k_B}\right] > 0\right]$$

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

(ii) Resolució fent ús d'integrals estàndards (com heu farà l'estudiant):

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \sqrt{\frac{m}{2 \pi k_B T}} \text{Exp}\left[-\frac{m v_x^2}{2 k_B T}\right] dv_x$$

Si fem el canvi: $\frac{m}{2 k_B T} = a$ podem convertir-la en:

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{\sqrt{a}}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \text{Exp}[-a v_x^2] dv_x$$

que és una integral totalment semblant a l'estàndard: $\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} \text{Exp}[-a x^2] dx$

tot i que al ser simètrica la podem fer com: $2 \int_0^{+\infty} x^{2n} \text{Exp}[-a x^2] dx = 2 \frac{(2n)! \sqrt{\pi}}{2^{2n+1} n! a^{n+\frac{1}{2}}}$; Si n=1, el resultat serà:

$$\langle v_x^2 \rangle = 2 \frac{\sqrt{a}}{\sqrt{\pi}} \frac{2! \sqrt{\pi}}{2^3 1! a^{3/2}} = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{a}}{\sqrt{a^3}} = \frac{1}{2a} = \frac{1}{2} \frac{2 k_B T}{m} = \frac{k_B T}{m}$$

■ **3.3.- Dos focus de calor a diferent temperatura estan comunicats mitjançant una varilla cilíndrica metàl·lica. Comentari.**

Per les definicions que coneguem del quadernet, observem: $J = \frac{1}{A} \frac{dq}{dt} = -\kappa \frac{dT}{dz}$

Si l'àrea s'expressa com: $A = \pi r^2 = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2$ doncs el diàmetre és $d = 2 r$.

Al augmentar el diàmetre al doble: $d_{\text{nou}} = 2 d_{\text{vell}}$ tindrem que: l'àrea nova serà: $A_{\text{nova}} = \pi \left(\frac{d_{\text{nou}}}{2}\right)^2 = \pi \left(\frac{2 d_{\text{vell}}}{2}\right)^2 = \pi d_{\text{vell}}^2$ però no s'altera el valor de la densitat de flux que segueix essent igual a $-\kappa \frac{dT}{dz}$ (diferència de les temperatures dels focus i la llargària de la varilla no la longitud).

Per al flux de calor que es defineix com: $\frac{dq}{dt} = -\kappa \frac{dT}{dz} A$ (sí que s'altera en 4 voltes però no en dos), doncs sí depèn de l'àrea.

Per al flux de calor serà FALSA, i per a la densitat de flux serà també, FALSA.

■ **3.4.- Dependència amb P i T**

$D_{ij} = \frac{3\pi}{16} \langle v \rangle \lambda$	$\left\{ \begin{array}{l} \langle v \rangle = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} \\ \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2} \frac{N}{V} \\ PV = \frac{N}{N_A} RT \end{array} \right.$	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 5px;">$D_{ij}(V, T) = \frac{3}{8\sqrt{\pi}} \frac{1}{d^2} \frac{V}{N} \left(\frac{RT}{M}\right)^{1/2}$</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">$D_{ij}(P, T) = \frac{3}{8\sqrt{\pi}} \frac{1}{d^2} \frac{1}{PN_A} \left(\frac{R^3 T^3}{M}\right)^{1/2}$</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">$D_{ij}(P, V) = \frac{3}{8\sqrt{\pi}} \frac{1}{d^2} \left(\frac{PV^3 N_A}{MN^3}\right)^{1/2}$</td> </tr> </table>	$D_{ij}(V, T) = \frac{3}{8\sqrt{\pi}} \frac{1}{d^2} \frac{V}{N} \left(\frac{RT}{M}\right)^{1/2}$	$D_{ij}(P, T) = \frac{3}{8\sqrt{\pi}} \frac{1}{d^2} \frac{1}{PN_A} \left(\frac{R^3 T^3}{M}\right)^{1/2}$	$D_{ij}(P, V) = \frac{3}{8\sqrt{\pi}} \frac{1}{d^2} \left(\frac{PV^3 N_A}{MN^3}\right)^{1/2}$
$D_{ij}(V, T) = \frac{3}{8\sqrt{\pi}} \frac{1}{d^2} \frac{V}{N} \left(\frac{RT}{M}\right)^{1/2}$					
$D_{ij}(P, T) = \frac{3}{8\sqrt{\pi}} \frac{1}{d^2} \frac{1}{PN_A} \left(\frac{R^3 T^3}{M}\right)^{1/2}$					
$D_{ij}(P, V) = \frac{3}{8\sqrt{\pi}} \frac{1}{d^2} \left(\frac{PV^3 N_A}{MN^3}\right)^{1/2}$					

Si la T ↑ (V=cte o P=cte) ⇒ D ↑ Experimentalment també és així.

Si la P ↑ (T=cte) ⇒ D ↓ Experimentalment també és així.

Si la P ↑ (V=cte) ⇒ D ↑

4.- La reacció d'isomerització A(g) ⇌ B(g) se catalitza sobre la superfície d'un sòlid que sols adsorbeix la forma A.

(a) Determineu quina és l'etapa lenta del procés (adsorció de la forma A o la reacció) tot i sabent que a pressions molt altes del gas A l'ordre cinètic és zero.

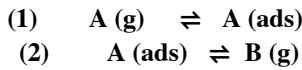
(b) Determineu l'energia d'activació del procés a pressions altes i baixes del gas A sabent que s'ha estudiat la velocitat inicial, (v₀, en atm⁻¹ s⁻¹ g⁻¹), en funció de la pressió inicial d'A, (P₀ en atm) a dos temperatures obtenint-se els següents ajusts:

$$T = 300 \text{ K} \quad \frac{1}{v_0} = \frac{2.00 \cdot 10^4}{P_0} + 4.17 \cdot 10^3$$

$$T = 400 \text{ K} \quad \frac{1}{v_0} = \frac{26.1}{P_0} + 3.06$$

(c) Determineu la superfície activa d'un gram de catalitzador sabent que a 350 K s'adsorbeixen 20 mg d'A quan la pressió del mateix és 0.8 atm. La massa molecular d'A és 28 g mol^{-1} . La superfície de la molècula A és 46 \AA^2 .

■ (a) Determinació de l'etapa lenta:



(i) Si l'etapa lenta fora l'adsorció (Etapa 1) tindríem:

Equació de velocitat $v = k_1 P_A (1 - \theta_A) - k_{-1} \theta_A$ tot i que a l'inici $P_B = 0$ i també $\theta_A = 0$, si $P_A = P_0$

$$v_0 = k_1 P_0 \quad (\text{ordre 1})$$

(ii) Si l'etapa lenta fora la de reacció, aleshores l'equació de velocitat hauria d'ésser:

$$v = k_2 \theta_A - k_{-2} \theta_B \quad \text{com resulta que a l'inici } P_B = 0 \text{ i també } P_A = P_0$$

$$v_0 = k_2 \theta_A = \frac{k_2 K_1 P_0}{1 + K_1 P_0} \text{ i si } P_0 \text{ augmenta } K_1 P_0 \gg 1 \text{ aleshores}$$

$$v_0 \approx \frac{k_2 K_1 P_0}{K_1 P_0} = k_2 \quad (\text{ordre 0})$$

L'etapa controlant de la catàlisi serà l'etapa de la reacció (etapa lenta (2)).

■ (b) Determineu l'energia d'activació del procés:

Si la velocitat inicial respon a l'equació següent:

$$v_0 = \frac{k_2 K_1 P_0}{1 + K_1 P_0} \quad \text{que podem linearitzar segons:} \quad \frac{1}{v_0} = \frac{1}{k_2 K_1 P_0} + \frac{1}{k_2}$$

Si comparem amb les dades del problema a les dues temperatures obtindrem:

$$T = 300 \text{ K} \quad k_2 = \frac{1}{4.17 \cdot 10^3} = 0.000239808 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

$$K_1 = \frac{1}{2.00 \cdot 10^4 k_2} = \frac{4.17 \cdot 10^3}{2.00 \cdot 10^4} = 0.2085 \text{ atm}^{-1}$$

$$T = 400 \text{ K} \quad k_2 = \frac{1}{3.06} = 0.3268 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

$$K_1 = \frac{1}{26.1 k_2} = \frac{3.06}{26.1} = 0.1172 \text{ atm}^{-1}$$

$$\text{Solve} \left[\text{Log} \left[\frac{k_2 T_1}{k_2 T_2} \right] == \frac{\text{Energia}_{a_2}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \text{Energia}_{a_2} \right] / .$$

$$\{k_2 T_1 \rightarrow 2.39808 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}, k_2 T_2 \rightarrow 0.3268 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T_1 \rightarrow 300 \text{ K}, T_2 \rightarrow 400 \text{ K}\}$$

$$\left\{ \left\{ \text{Energia}_{a_2} \rightarrow \frac{72009.6 \text{ J}}{\text{mol}} \right\} \right\}$$

$$\text{Solve} \left[\text{Log} \left[\frac{K_1 T_1}{K_1 T_2} \right] == \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \Delta H_{\text{ads}} \right] / .$$

$$\{K_1 T_1 \rightarrow 0.2085 \text{ atm}^{-1}, K_1 T_2 \rightarrow 0.1172 \text{ atm}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T_1 \rightarrow 300 \text{ K}, T_2 \rightarrow 400 \text{ K}\}$$

$$\left\{ \left\{ \Delta H_{\text{ads}} \rightarrow -\frac{5747.56 \text{ J}}{\text{mol}} \right\} \right\}$$

A pressions inicials baixes:

Si la P_0 és molt menuda ($\downarrow \downarrow$), aleshores $v_0 \approx k_2 K_1 P_0$ (ordre 1) i la $k_{\text{catalitzada}} = k_2 K_1$ el que implica que:

$$E_{a, \text{cat}} = \text{Energia}_{a_2} + \Delta H_{\text{ads}} = 72009.6 \text{ J mol}^{-1} - 5747.56 \text{ J mol}^{-1} = 66262 \text{ J mol}^{-1} = \mathbf{66.262 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

A pressions inicials altes:

Si la P_0 és gran ($\uparrow \uparrow$), aleshores, $v_0 \approx k_2$ (ordre zero) i la $k_{\text{catalitzada}} = k_2$ el que implica que :

$$E_{a, \text{cat}} = \text{Energia}_{a_2} = 72009.6 \text{ J mol}^{-1} = \mathbf{72.01 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

■ (c) **Determineu la superfície activa d'un gram de catalitzador**

Necessitem conèixer el valor de la K_1 a 350 K per poder calcular la fracció de centres ocupats, θ_A ,

a eixa temperatura el que obtindrem aplicant la llei de van't Hoff:

$$\text{Solve}\left[\text{Log}\left[\frac{K1T1}{K1T2}\right] == \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right), K1T2\right] /. \{K1T1 \rightarrow 0.2085 \text{ atm}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T_1 \rightarrow 300 \text{ K}, T_2 \rightarrow 350 \text{ K}, \Delta H_{\text{ads}} \rightarrow -5747.56 \text{ J mol}^{-1}\}$$

$$\left\{\left\{K1T2 \rightarrow \frac{0.150019}{\text{atm}}\right\}\right\}$$

El valor de K_1 a 350 K és 0.15 atm^{-1}

A partir de la isoterma de Langmuir: $\theta = \frac{m}{m_\infty} \frac{K_1 P}{1 + K_1 P}$ obtenim un valor de θ

$$\text{Solve}\left[\theta == \frac{K1 P}{1 + K1 P}, \theta\right] /. \{K1 \rightarrow 0.15 \text{ atm}^{-1}, P \rightarrow 0.8 \text{ atm}\}$$

$$\{\{\theta \rightarrow 0.107143\}\}$$

$$m_\infty = \frac{\text{massa}}{\theta} /. \{\text{massa} \rightarrow 20 \cdot 10^{-3} \text{ g}, \theta \rightarrow 0.107143\}$$

$$0.186666 \text{ g}$$

Que són els grams d'A que cobreixen la monocapa.

Per a calcular la superfície activa hem de conèixer quantes molècules d'A cobreixen la monocapa, o siga:

$$\text{Superfície} = \sigma N_\infty$$

N_∞ és el número de molècules d'A que cobreixen la monocapa i per a calcular-les fem:

$\frac{m_\infty}{M_A}$ que seran el nombre de mols d'A que fan la monocapa, si multipliquem per el N_A obtindrem el nombre de molècules que cobreixen la monocapa, aleshores :

$$\frac{m_\infty}{28 \text{ g mol}^{-1}} N_A /. N_A \rightarrow 6.0225 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$4.01499 \times 10^{21}$$

Si tenim en compte que $\sigma = 46 \text{ \AA}^2 \equiv 46 (10^{-10} \text{ m})^2 = 46 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$

$$\text{Superfície} = \sigma N_\infty /. \{\sigma \rightarrow 46 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2, N_\infty \rightarrow 4.015 \cdot 10^{21}\}$$

$$1846.9 \text{ m}^2$$

$$\text{StyleForm}[\text{"Superfície activa} = 1846.9 \text{ m}^2", \text{Subsubsection}, \text{FontColor} \rightarrow \text{Hue}[0.65]]$$

Superfície activa = 1846.9 m²

5.1.- En la taula següent es mostren mesures experimentals de la densitat i de la tensió superficial a dos temperatures d'un etanol comercial "desnaturalitzat" (no apt per a la beguda).

T/K	293.0	313.0
$\rho / \text{g.cm}^{-3}$	0.780450	0.78097
$\gamma / \text{dines.cm}^{-1}$	23.04	21.38

(a) Calculeu l'ascens per un capil·lar de 0.40 mm de diàmetre d'aquest alcohol a les dues temperatures.

(b) Expliqueu breument per qué puja i no abaixa el líquid per el capil·lar en aquest cas.¿Cóm serà el menisc en l'interior del capil·lar?

En la sigüent taula figura la tensió superficial a 303 K de dissolucions aquoses amb distint contingut en n-butanol que es varen obtenir amb el mètode de Nouy amb un anell metàl·lic.

% en pes	0.04	0.41
γ /dines cm-1	69.33	60.38

(c) Calculeu la concentració superficial d'excés del n-butanol en la interfase metall/líquid per a un contingut del 0.41% en pes suposant una relació lineal entre tensió superficial i concentració molar del n-butanol. Suposeu que la densitat és constant i igual a 1 g/mL Indiqueu les aproximacions assolides.

(d) Si la temperatura augmentara, ¿minvaria la tensió superficial de les distintes mescles n-butanol:aigua? Justifiqueu la resposta.

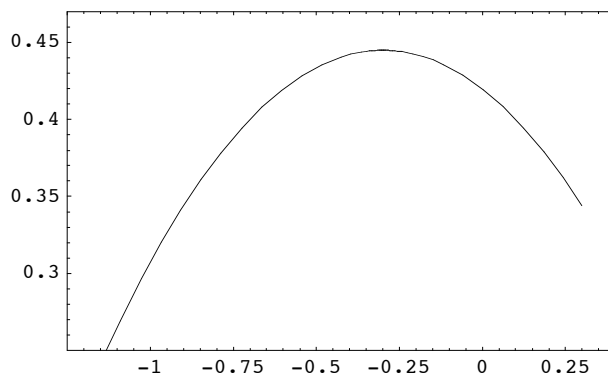
5.2.- Observa la figura adjunta corresponent a una corba electrocapil·lar d'una dissolució 0.1M de NaCl obtinguda en un electròmetre capil·lar de mercuri a 298 K

(a) Indiqueu les magnituds físiques i llur unitats en el S.I. que se suposa que es representen en l'abcisa i l'ordinada.

(b) Quina magnitud de la doble capa representa la pendent en cada punt de dita corba?, en quines unitats del S.I. s'haurà d'expressar?.

(c) Senyaleu la branca (esquerra o dreta) de la corba, la qual indica un excés d'electrons en el mercuri. En quina branca s'haurien d'adsorbir els cations presents en la dissolució?.

(d) Expliqueu el significat físic del màxim de la corba electrocapil·lar.



■ (a) Calculeu l'ascens per un capil·lar de 0.40 mm de diàmetre d'aquest alcohol a les dues temperatures.

L'ascens o descens, h, en un capil·lar ve donat per la relació del quadernet:

$$h = \frac{2\gamma \cos[\theta]}{(\rho^L - \rho^V)gR}$$

on γ és la tensió superficial, θ , és l'angle que forma el menisc, g, l'acceleració de la gravetat, R, el radi del capil·lar i ρ^L , ρ^V les densitats corresponent a líquid i el vapor que formen la interfase. Podem simplificar l'expressió a:

$$h = \frac{2\gamma}{\rho^L g R} \text{ si suposem que } \theta = 0, \implies \cos[0] = 1; \text{ i si assolim que } \rho^L \gg \rho^V$$

$$h = \frac{2\gamma}{\rho_L g R} \text{ /. } \{\gamma \rightarrow \{23.04, 21.38\} \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1},$$

$$\rho_L \rightarrow \{0.78045, 0.78097\} \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}, g \rightarrow 9.80665 \text{ m s}^{-2}, R \rightarrow 0.20 \cdot 10^{-3} \text{ m}\} \text{ /. } \frac{\text{N s}^2}{\text{kg}} \rightarrow \text{m}$$

$$\{0.0301035 \text{ m}, 0.027916 \text{ m}\}$$

```
StyleForm[TableForm[{{0.030 m, 0.028 m}}, TableHeadings -> {None, {"hT=293 K", "hT=313 K"}}],
Subsubsection, FontColor -> Hue[0.65]]
```

$h_{T=293 K}$ **$h_{T=313 K}$**
0.03 m **0.028 m**

- (b) Expliqueu breument per qu  puja i no abaixa el líquid per el capil.lar en aquest cas. C m serà el menisc en l'interior del capil.lar?

El líquid "mulla" i aleshores ascendeix, l'angle és inferior a 90  i la interacció líquid   vidre  s forta. la forma resultant del menisc serà còncav.

- (c) Calculeu la concentració superficial d'excés

% en pes	0.04	0.41
γ /dines cm-1	69.33	60.38

Isoterma de Gibbs: $\Gamma_{21} = \frac{C_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_2} \right)_T$

Per tant hem de calcular per a la dissolució diluïda que ens donen la corresponent concentració molar aix  com també el valor de la pendent de la tensió superficial respecte de la concentració molar, suposant que la densitat és 1g/mL i que hi ha una relació linial.

Càlcul de les concentracions:

Un L de dissolució té una massa igual a 1000 g de dissolució de la qual tindrem: 0.4 g o 4.1 g de n-butanol respectivament en la primera i la segon dissolució (vis els %). Per tant si el $M_{\text{nbutanol}} = 74 \text{ g mol}^{-1}$ tindrem

$$C_2 = \frac{(\text{massa}_2 / M_{\text{nbutanol}})}{L} / . \{ \text{massa}_2 \rightarrow \{0.4, 4.1\} \text{ g}, M_{\text{nbutanol}} \rightarrow 74 \text{ g mol}^{-1} \}$$

$$\left\{ \frac{0.00540541 \text{ mol}}{L}, \frac{0.0554054 \text{ mol}}{L} \right\}$$

En el S.I. aquestes concentració haurien d' sper per m^3 per tant

$$C_2 \text{ } 10^3 \text{ L m}^{-3}$$

$$\left\{ \frac{5.40541 \text{ mol}}{m^3}, \frac{55.4054 \text{ mol}}{m^3} \right\}$$

Càlcul de la pendent, $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_2} \right)_T$, farem una diferència d'increments per que hi ha una relació linial entre γ i la C_2 aleshores:

$$\text{pendent} = \frac{(69.33 - 60.38) \text{ dines cm}^{-1}}{(5.40541 - 55.4054) \text{ mol m}^{-3}}$$

$$= \frac{0.179 \text{ dines m}^3}{\text{cm mol}}$$

Però en el S.I. les dines cm^{-1} s'han de convertir a N m^{-1} o siga:

$$\text{pendent} = \% \text{ } 10^{-3} \text{ N m}^{-1} / (\text{dines cm}^{-1})$$

$$= \frac{0.000179 \text{ m}^2 \text{ N}}{\text{mol}}$$

Càlcul de la Concentració superficial d'excés, $\Gamma_{21} = \frac{C_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_2} \right)_T$

$$\text{gamma} = - \frac{C}{RT} (\text{pendent}) / . \{ R \rightarrow 8.31451 \text{ N m K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 303 \text{ K}, C \rightarrow 55.4054 \text{ mol m}^{-3} \}$$

$$\frac{3.93664 \times 10^{-6} \text{ mol}}{m^2}$$

■ (d)

Si la temperatura augmenta (i no hi ha pèrdua relativa d'un component per canvi de fase), l'agitació tèrmica fa que les molècules puguin vèncer més fàcilment les interaccions atractives que apareixen en l'interior de la fase i per tant poden passar més fàcilment a la interfase. El treball llavors és menor i aleshores, minvarà la tensió superficial.

■ 4.2.-

(a) En ordinada generalment s'expressa la tensió superficial en N m^{-1} i en abcises, s'expressa el potencial d'elèctrode en Volts, como la diferència respecte a altre elèctrode nomenat “de referència”

(b) La derivada en cada punto representa la densidad de carga C.m^{-2} .

(c) El mercuri adquireix càrrega negativa cap a potencials negatius (en sentit catòdic). Els cations s'adsorbeixen quan el mercuri tinga tendència a carregar-se negativament, per així establir l'electroneutralitat. Aleshores, en el dibuix, la branca esquerra abans del màxim té la pendent positiva (fins arribar a zero en el màxim), això significa que si $\frac{\partial \gamma}{\partial E} > 0$ i a la vegada $\frac{\partial \gamma}{\partial E} = -\sigma$, la densitat de càrrega haurà d'èsser negativa i aqueí és on els cations (ions amb càrrega positiva) s'adsorbiran.

(d) El màxim de la corba electrocapil·lar, correspon a una càrrega zero sobre l'electrode i la tensió interfacial és màxima; la derivada de la tensió respecte al potencial aplicat és zero. El potencial al qual aquest ocorreix és una característica del sistema metall/dissolució i reb el nom de “potencial de càrrega zero $E_{q=0}$ ”. En aquestes condicions no hi ha excés de càrrega sobre el metall ni en la regió interfacial.

6.- Marqueu sense ambigüitat la frase que considereu correcta en cadascun dels apartats següents, tot i sabent que cada resposta correcta val 2.5 punts i que puntua -0.5 si la resposta és incorrecta.

6.1.- Indiqueu quina de les següents afirmacions és correcta: Se diu que un elèctrode és idealment no polaritzat quan:

- (a) Al aplicar una diferència de potencial externa, (ddp), les càrregues no poden passar a través de la interfase.
- (b) Al aplicar una ddp externa, les càrregues poden passar a través de la interfase.
- (c) Al aplicar una ddp externa, les càrregues romanen al si de l'elèctrode.
- (d) Per aplicació d'una ddp externa, no influeix en el moviment relatiu de les càrregues respecte de la posició de la interfase.
- (e) Per aplicació d'una ddp externa les càrregues romanen orientades produint l'efecte de condensador.

6.2.- Indiqueu quina de les següents afirmacions és incorrecta a l'hora de fer una crítica al model de la doble capa difusa o de Gouy-Chapman:

- (a) Sols hem considerat les interaccions electrostàtiques que impliquen moments d'ordre zero.
- (b) Els ions se consideren com a càrregues puntuals i poden situar-se sobre la mateixa superfície de l'electrode.
- (c) Considerem la possibilitat que una fracció dels ions de l'electròlit pugui associar-se.
- (d) La permitivitat dielèctrica del medi es considera igual a la constant dielèctrica del dissolvent pur.
- (e) El model de capa difusa permet introduir la influència de la concentració iònica i natura de l'electròlit mitjançant la força iònica.

6.3.- Quina de les següents afirmacions és correcta?:

- (a) El poliestiré té un pes molecular terme mitjà \bar{M}_w major que el seu pes molecular terme mitjà viscos.
- (b) Una mostra de clorur de polivinil té un índex de polidispersitat de 0.925 .
- (c) La temperatura Θ correspon a la temperatura crítica d'un polimer polidispers de pes molecular finit.
- (d) Se té una dissolució de varios polimers en un mateix dissolvent. Al refredar-la, el primer polimer que precipita és aquell que té major temperatura Θ .
- (e) Per a polimers que presenten UCST (upper critical solution temperature) en un diagrama de fases, (diagrama T- ϕ_2), el màxim de la corba d'equilibri es desplaça cap a la dreta quan més gran siga el seu pes molecular.

6.4.- En la teoria de Flory-Huggins:

- (a) La interacció polimer-dissolvent ve determinada pel paràmetre χ_1 relacionat a la seua vegada amb, l'energia de Gibbs

associada al procés energètic.

- (b) És possible calcular *a priori* el paràmetre d'interacció polímer-dissolvent.
- (c) Podem definir un paràmetre d'interacció polímer-dissolvent que està associat a la part configuracional.
- (d) La interacció polímer-dissolvent ve donada pel paràmetre χ_1 que té dimensions d'energia i ve expressat en Joules.
- (e) La interacció polímer-polímer ve donada pel paràmetre χ_1 que té dimensions d'energia i ve expressat en Kcals.