

QUÍMICA FÍSICA AVANÇADA

Convocatòria Segon Parcial (Temes de 5 al 9) de Juny

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.- Per a la reacció d'hidrogenació de l'etè a 355 °C la constant de velocitat és $k = 11.82 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i l'entropia d'activació $\Delta S^\ddagger = -184 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

(a) Determineu el valor de l'energia lliure i l'entalpia d'activació a partir de la teoria de l'estat de transició.

(b) Determineu l'energia d'activació de la reacció.

(c) A partir de la teoria de col·lisions obtingueu el diàmetre de la col·lisió. Dicuïu el resultat obtingut.

(d) Comenteu la següent frase: "Sols les col·lisions que tinguen certa energia donen lloc a reacció"

■ (a) l'energia lliure i l'entalpia d'activació

Hidrogenació de l'etè: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ Reacció bimolecular

Teoria de l'estat de transició càlcul de k_2 :

$$k_2 = \frac{k_B T}{h} \left(\frac{RT}{p^\circ} \right)^{-\Delta\nu} \text{Exp}\left[-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right]$$

on $\Delta\nu = 2 - 1 = -1$; i coneguem tot excepte el valor de ΔG^\ddagger :

$$T = 355 + 273 = 628 \text{ K};$$

$$k_2 = 11.82 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1};$$

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

$$p^\circ = 100 \text{ kPa} = 10^5 \text{ Pa};$$

$$\text{Solve}\left[k_2 == \frac{k_B T}{h} \left(\frac{RT}{p^\circ} \right)^{-\Delta\nu} \text{Exp}\left[-\frac{\Delta G}{RT}\right], \Delta G\right] / .$$

$$\{T \rightarrow 628 \text{ K}, k_2 \rightarrow 11.82 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, h \rightarrow 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s},$$

$$k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, p^\circ \rightarrow 10^5 \text{ Pa}, \Delta\nu \rightarrow -1\} / . \frac{\text{m}^3 \text{ Pa}}{\text{J}} \rightarrow 1.$$

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

$$\left\{ \left\{ \Delta G \rightarrow \frac{165460. \text{ J}}{\text{mol}} \right\} \right\}$$

Entalpia d'Activació: $\Delta H^\ddagger = \Delta G^\ddagger + T \Delta S^\ddagger$

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S / . \left\{ \Delta G \rightarrow \frac{165460. \text{ J}}{\text{mol}}, T \rightarrow 628 \text{ K}, \Delta S \rightarrow -184. \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \right\}$$

$$\frac{49908. \text{ J}}{\text{mol}}$$

StyleForm[

TableForm[{{165.460, 49.908}}, TableHeadings -> {None, {"ΔG[‡] (kJ/mol)", "ΔH[‡] (kJ/mol)"}}], Subsubsection, FontColor -> Hue[0.65]]

ΔG[‡] (kJ/mol)

165.46

ΔH[‡] (kJ/mol)

49.908

■ (b) Determineu l'energia d'activació de la reacció.

Per a obtenir l'energia d'activació, E_a , tenim en compte la seua definició: $E_a = RT^2 \frac{d \ln k_2}{dT}$

Si substituïm adientment tindrem:

$$k_2 = \frac{k_B T}{h} \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right)^{-\Delta v} \text{Exp} \left[-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right] \text{ essent } \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \text{ per tant podem expressar}$$

$$k_2 = \text{Cte } T^2 \text{Exp} \left[-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right] \text{ aleshores al derivar respecte de T}$$

$$\ln k_2 = \ln \text{Cte} + 2 \ln T - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = 0 + \frac{2}{T} - \left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2} + 0 \right) = \frac{2}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2}, \text{ doncs el terme entropic és una cte.}$$

Finalment se tindrà que:

$$E_a = RT^2 \left(\frac{2}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2} \right) = 2 RT + \Delta H^\ddagger$$

$$E_a = 2 RT + \Delta H / . \{ R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 628 \text{ K}, \Delta H \rightarrow 49908. \text{ J mol}^{-1} \}$$

$$\frac{60351. \text{ J}}{\text{mol}}$$

$$\text{StyleForm}["E_a^\ddagger = 60.351 \text{ kJ/mol}"], \text{ Subsubsection, FontColor} \rightarrow \text{Hue}[0.65]$$

$$E_a^\ddagger = 60.351 \text{ kJ/mol}$$

■ (c) A partir de la teoria de col.lisions obtingueu el diàmetre de la col.lisió.

Segons la Teoria de Col.lisions la velocitat de reacció vindrà donada per (quadernet de classe):

$$k_2 = \left(\frac{8 k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_A \pi d^2 \text{Exp} \left[-\frac{\epsilon_0}{k_B T} \right] \quad \text{on podem obtenir el diàmetre si coneguem tots els demés paràmetres.}$$

$$\mu = \frac{m_{H_2} m_{C_2 H_2}}{m_{H_2} + m_{C_2 H_2}} / . \{ m_{H_2} \rightarrow 2. \cdot 10^{-3} \text{ kg} / N_A, m_{C_2 H_2} \rightarrow 28. \cdot 10^{-3} \text{ kg} / N_A \} / . N_A \rightarrow 6.0225 \cdot 10^{23}$$

$$3.09949 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

De l'estructura de la fórmula de la k_2 i la definició donada per a l'energia d'activació se té que:

$\epsilon_0 = E_a - \frac{1}{2} RT$ (equació (9) dels apunts que també es pot deduir mitjançant els passos que s'han fet en l'obtenció de l'energia d'activació més amunt (apartat b), aleshores:

$$\epsilon_0 = E_a - \frac{1}{2} RT / . \{ E_a \rightarrow 60351. \text{ J mol}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 628 \text{ K} \}$$

$$\frac{57740.2 \text{ J}}{\text{mol}}$$

$$\text{Solve} \left[k_2 == \left(\frac{8 k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_A \pi d^2 \text{Exp} \left[-\frac{\epsilon_0}{RT} \right], d \right] / . \{ T \rightarrow 628 \text{ K}, k_2 \rightarrow 11.82 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1},$$

$$k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, N_A \rightarrow 6.0225 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

$$\mu \rightarrow 3.009949 \cdot 10^{-27} \text{ kg}, \epsilon_0 \rightarrow 57740.2 \text{ J mol}^{-1} \} / . \left(\frac{\text{J}}{\text{kg}} \right) \rightarrow \text{m}^2 \text{ s}^{-2} / . \frac{\sqrt{\frac{\text{m}^3}{\text{mol s}}}}{\sqrt{\frac{1}{\text{mol}} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \right)^{1/4}}} \rightarrow \text{m}$$

$$\{ \{ d \rightarrow -3.85405 \times 10^{-13} \text{ m} \}, \{ d \rightarrow 3.85405 \times 10^{-13} \text{ m} \} \}$$

$$\text{StyleForm}["d = 3.854 \cdot 10^{-13} \text{ m}], \text{ Subsubsection, FontColor} \rightarrow \text{Hue}[0.65]$$

$$d = 3.854 \cdot 10^{-13} \text{ m}$$

El resultat és excessivament xicotet (de l'ordre de distància en l'interior del nucli, per que la Teoria de Col.lisions no té en compte el factor estèric, corresponents a l'estructura.

■ (d) Comenteu la següent frase: "Sols les col·lisions que tinguen certa energia donen lloc a reacció"

No és certa. No és suficient doncs per a que la col·lisió siga eficaç, s'ha de produir amb una determinada orientació entre els reactius.

2.- 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.

2.1.- 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.

2.2.- 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.

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

- (a) El poliestiré té un pes molecular terme mitjà \bar{M}_z 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 polímer polidispers de pes molecular finit.
- (d) Se té una dissolució de varios polímers en un mateix dissolvent. Al refredar-la, el primer polímer que precipita és aquell que té major temperatura Θ .
- (e) Per a polímers 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.

2.4.- En la teoria de Flory-Huggins:

- (a) La interacció polímer-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.

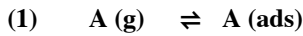
3.- La reacció d'isomerització $A(g) \rightleftharpoons B(g)$ se catalitza sobre la superfície d'un sòlid que sols adsorbeix la forma A.

- (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, (v_0 , en $\text{atm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{g}^{-1}$), en funció de la pressió inicial d'A, (P_0 en atm) a dos temperatures obtenint-se els següents ajustos:

$$\begin{aligned} T = 300 \text{ K} & \quad \frac{1}{v_0} = \frac{2.00 \cdot 10^4}{P_0} + 4.17 \cdot 10^3 \\ T = 400 \text{ K} & \quad \frac{1}{v_0} = \frac{26.1}{P_0} + 3.06 \end{aligned}$$

- (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:

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

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

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

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

$$\text{Solve}\left[\text{Log}\left[\frac{k_2 T_1}{k_2 T_2}\right] == \frac{\text{Energia}_{a2}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right), \text{Energia}_{a2}\right] / .$$

{k2T1 → 2.39808 10⁻⁴ s⁻¹ g⁻¹, k2T2 → 0.3268 s⁻¹ g⁻¹, R → 8.31451 J K⁻¹ mol⁻¹, T₁ → 300 K, T₂ → 400 K}

$$\left\{ \left\{ \text{Energia}_{a2} \rightarrow \frac{72009.6 \text{ J}}{\text{mol}} \right\} \right\}$$

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

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

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

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:

$$E_{a, \text{cat}} = \text{Energia}_{a,2} + \Delta H_{ads} = 72009.6 \text{ J mol}^{-1} - 5747.56 \text{ J mol}^{-1} = 66262 \text{ J mol}^{-1} = \mathbf{66.262 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

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:

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

$$\{K_1 T_1 \rightarrow 0.2085 \text{ atm}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T_1 \rightarrow 300 \text{ K}, T_2 \rightarrow 350 \text{ K}, \Delta H_{\text{ads}} \rightarrow -5747.56 \text{ J mol}^{-1}\}$$

$$\left\{\left\{K_1 T_2 \rightarrow \frac{0.150019}{\text{atm}}\right\}\right\}$$

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

$$\text{Solve}\left[\theta == \frac{K_1 P}{1 + K_1 P}, \theta\right] /. \{K_1 \rightarrow 0.15 \text{ atm}^{-1}, P \rightarrow 0.8 \text{ atm}\}$$

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

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

$$0.186666 \text{ g}$$

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

4.1.- 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
$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.780450	0.78097
$\gamma / \text{dines} \cdot \text{cm}^{-1}$	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 què 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
$\gamma / \text{dines cm}^{-1}$	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 i que per aquesta composició la

densitat roman constant igual a 1 g/mL. Indiqueu les aproximacions absolides.

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

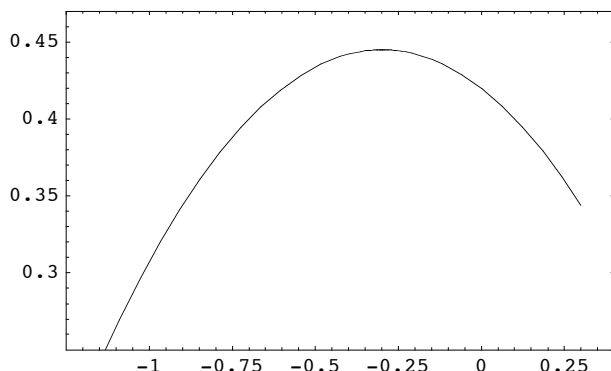
4.2.- Observa la figura adjunta corresponent a una corba electrocapil·lar d'una dissolució 0.1M de NaCl obtinguda en un electròmetre capil·lar de mercuri a 298 K

(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 qué puja i no abaixa el líquid per el capil·lar en aquest cas.¿Cóm 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 és forta. la forma resultant del menisc serà còncau.

■ (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 així 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'èsser per m³ per tant

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

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

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, $\Gamma_{21} = \frac{C_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_2} \right)_T$

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

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

■ (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 càrrega $C.m^{-2}$.
- (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 ocorre 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.