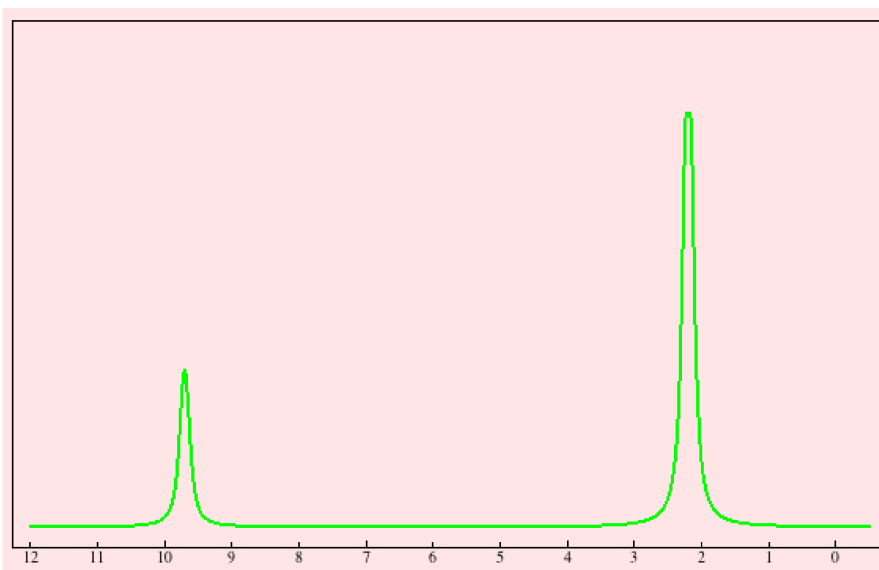


COGNOMS _____ NOM _____ GRUP: C

1.- S'estudia l'espectre RMN 1H de l'acetaldehid. Sabent que $\delta(\text{CH}_3)=2.20$ i $\delta(\text{CHO})=9.70$ i que $J_{\text{HH}}=6.4$ Hz:

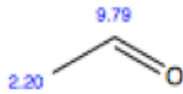
- Quantes senyals i quina serà la intensitat relativa de les quals, apareixeran en un espectre de baixa resolució?. I si és d'alta resolució?
- Quina és la diferència en freqüències entre les senyals d'un espectròmetre d'alta resolució que treballa a 400 MHz?. I en un aparell que treballa a 600 MHz?
- Quins canvis s'observaran entre els espectres obtinguts amb ambdós aparells si es treballa en escala de desplaçament químic?

a) A baixa resolució:

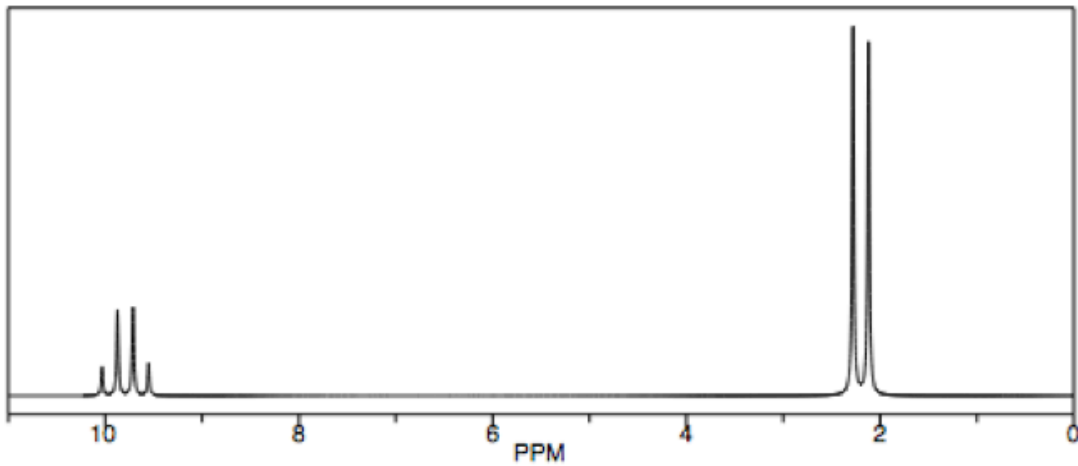


N'apareixen dues senyals que corresponen al CH_3 (àrea relativa triple i menor freqüència $\delta(\text{CH}_3) = 2,20\text{MHz}$), i altra a major freqüència que correspon a l'H del CHO, $\delta(\text{CHO})=9.70$ i àrea relativa unitat.

A alta resolució:

ChemNMR ^1H Estimation

Estimation quality is indicated by color: **good**, **medium**, **rough**



Apareixen 6 senyals corresponents a la regla del $n+1$ (a major freqüència un quadruplet (3 H del CH_3 sobre un H del CHO) i a menor freqüència un doblet del CHO sobre la senyal única del CH_3 amb una relació d'intensitats i àrees:

$$1a+3a+3a+1a = 8a = \text{àrea unitat} \quad \Rightarrow \quad a = 1/8 \Rightarrow a=1$$

$$2b+2b = 4b = 3 \text{ àrees} \quad \Rightarrow \quad b = 3/4 \Rightarrow b=6$$

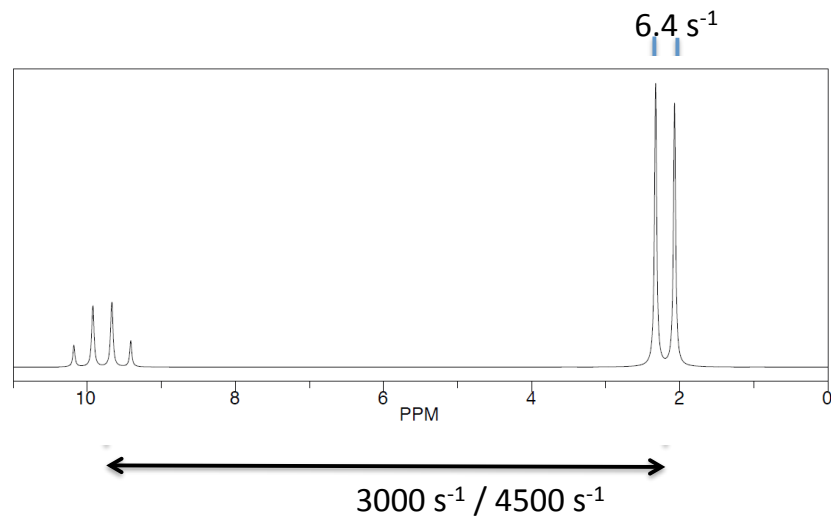
Les intensitats seran tipo 1:3:3:1 (quadruplet) 12:12 (per al doblet)

b) Separació de les freqüències del centre dels multiplets:

$$\Delta \nu = \nu_{\text{equip}} \cdot \Delta \delta \cdot 10^{-6}$$

En l'equip de 400 MHz tindrem: $\Delta \nu = 400 \cdot 10^6 \cdot 7.50 \cdot 10^{-6} = 3000 \text{ s}^{-1}$

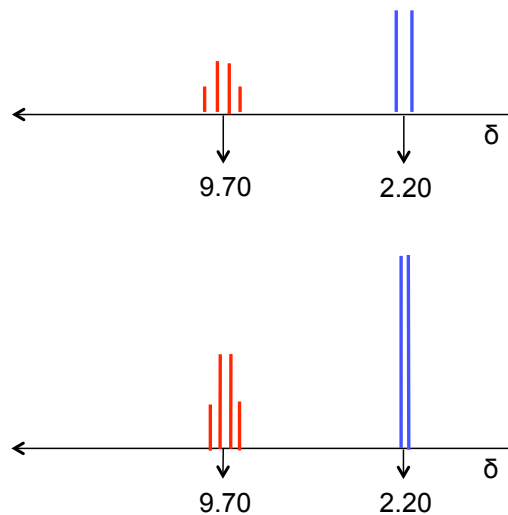
En l'equip de 600 MHz tindrem: $\Delta \nu = 600 \cdot 10^6 \cdot 7.50 \cdot 10^{-6} = 4500 \text{ s}^{-1}$



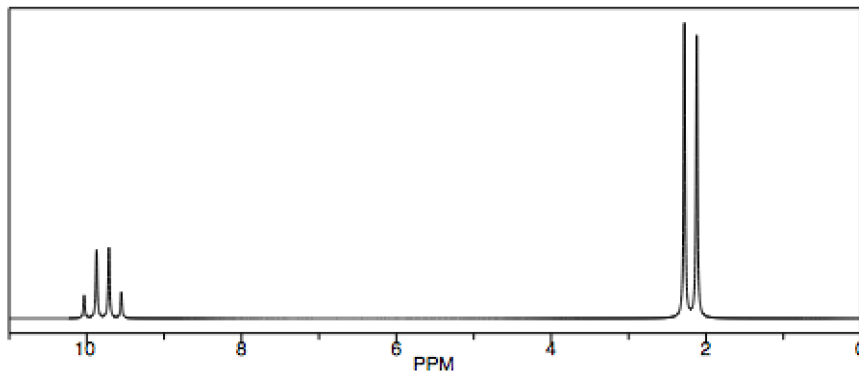
c) Escala de desplaçament químic:

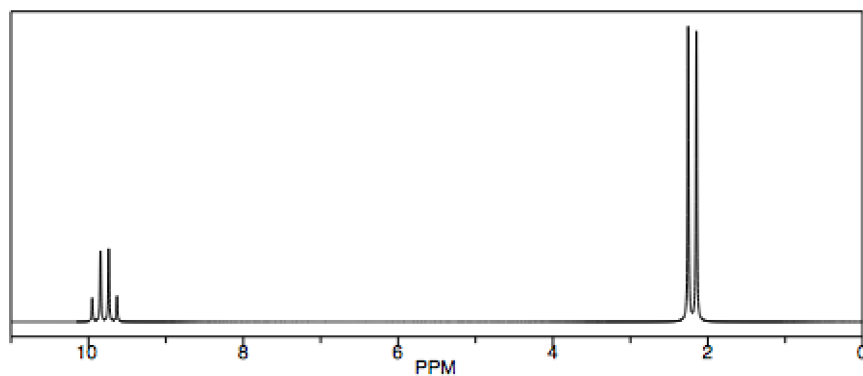
c) Escala desplaçament químic

- La intensitat augmenta de 400 a 600
- La separació entre senyals del multiplet es comprimeix de 400 a 600

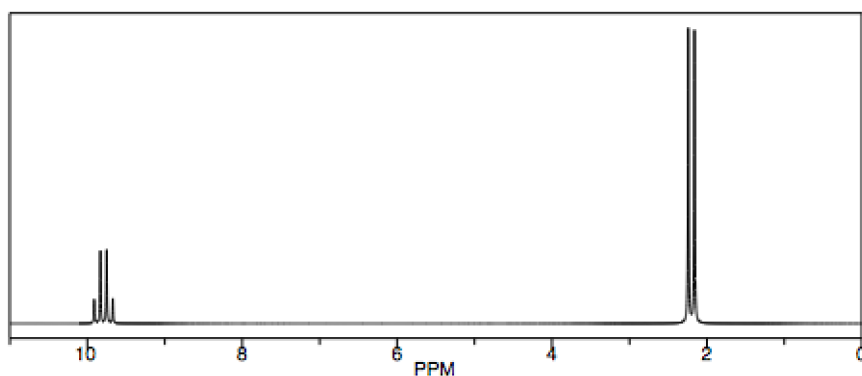


Observeu com varia l'estretament dels multiplets (i dels doblets) en passar d'un RMN de resolució 40MHz a →60MHz a → 80 MHz (observeu la compressió de les senyals al voltant del seu centre original).





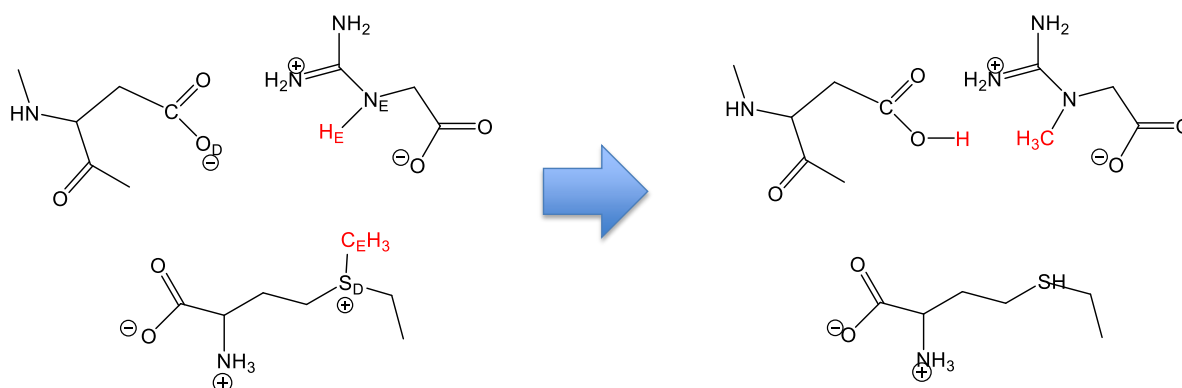
Protocol of the H-1 NMR Prediction (Lib=SU Solvent=DMSO 60 MHz):



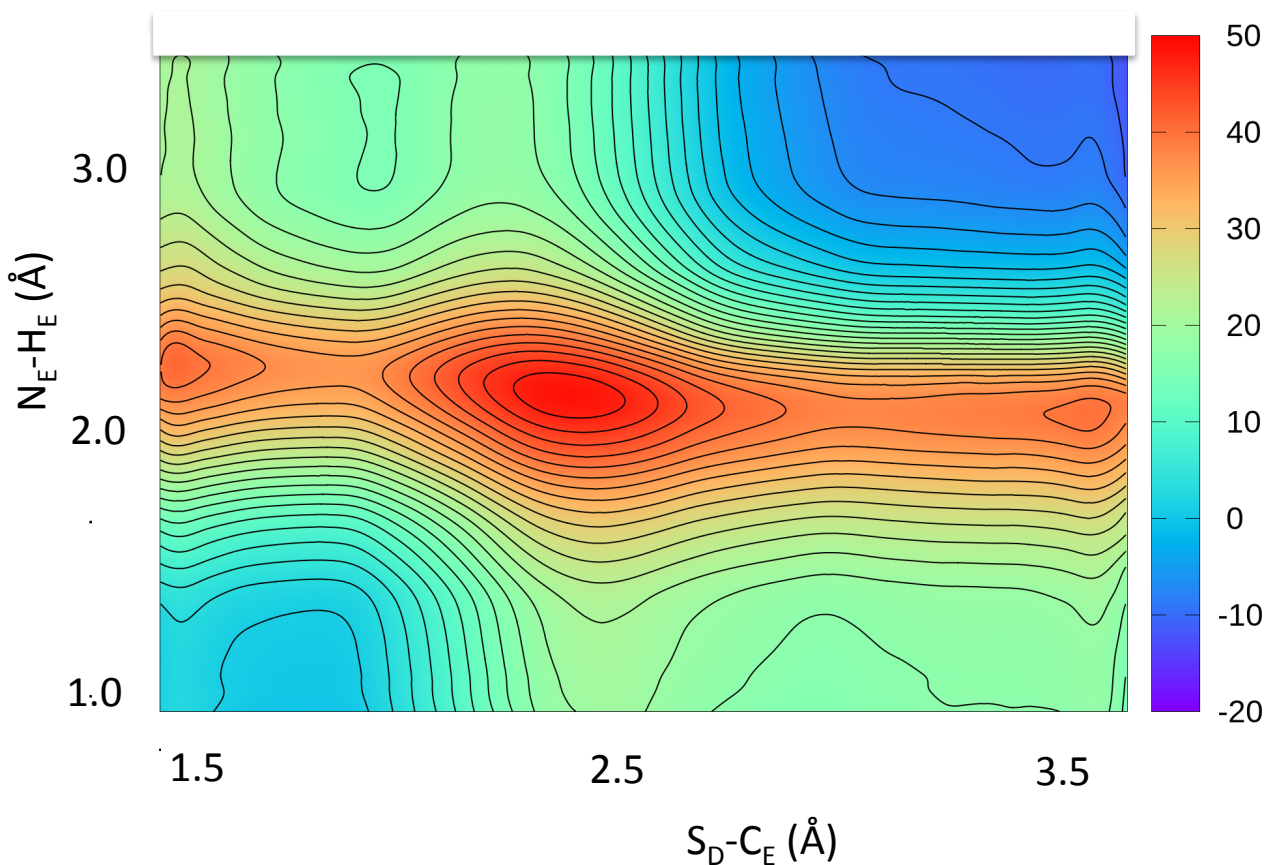
Protocol of the H-1 NMR Prediction (Lib=SU Solvent=DMSO 80 MHz):

2.- Contesteu a les següents qüestions:

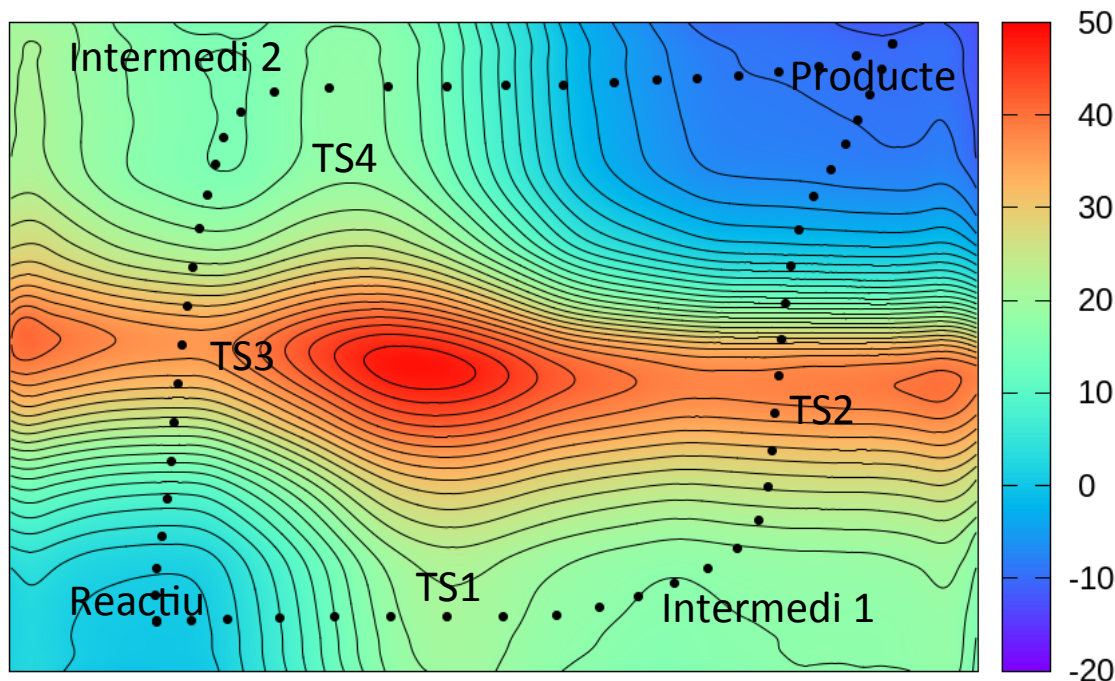
2.1.- La següent superfície d'energia potencial (SEP) correspon al procés de metilació de l'acetat de guanidini catalitzat per l'enzim GNMT. La SEP s'ha traçat en funció de la distància S_D-C_E i la distància N_E-H_E :



Localitza sobre la superfície les possibles estructures estacionàries, indicant la seua naturalesa (reactius, productes, intermedis i estructures de transició) i traceu el/els possible(s) camí (ns) de mínima energia per a la reacció.



SOLUCIÓ



2.2.- La molècula d'HCl presenta una freqüència de vibració harmònica de 2990 cm^{-1} . Calculeu la contribució vibracional a l'energia interna molar a 1000 K i compareu-la amb la predicció del princi-

pio de equipartició.

$$U_{m,vib} = N_A k \frac{\theta_{vib}}{e^{\frac{\theta_{vib}}{T}} - 1} = R \frac{\theta_{vib}}{e^{\frac{\theta_{vib}}{T}} - 1}$$

$$\theta_{vib} = \frac{h c \tilde{\nu}}{k} / .$$

$$\{h \rightarrow 6.62618 \times 10^{-34} \text{ J s}, c \rightarrow 2.997925 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, \tilde{\nu} \rightarrow 2990 \text{ cm}^{-1}, k \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}\}$$

4301.98 K

$$U_{m,vib} = R \frac{\theta_{vib}}{e^{\frac{\theta_{vib}}{T}} - 1} = 8.3145 \cdot \frac{4302}{e^{\frac{4302}{1000}} - 1} = 491 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$UmVib = R \frac{\theta_{vib}}{\text{Exp}\left[\frac{\theta_{vib}}{T}\right] - 1} / . \{R \rightarrow 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, T \rightarrow 1000 \text{ K}\}$$

491.02 J**mol**

Segons el principi d'equipartició de l'energia, la contribució d'una vibració a l'energia interna molar hauria d'esser:

$$U_{m,vib} = 2 \cdot \frac{1}{2} RT = 8.3145 \cdot 1000 = 8314.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$UmVib = 2 \times \frac{1}{2} R T / . \{R \rightarrow 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, T \rightarrow 1000 \text{ K}\}$$

8314.5 J**mol**

S'observa una gran diferència entre el que dona el PEE i el calculat per a la TE.

2.3.- Sabent que la temperatura característica rotacional de la molècula de Cl₂ val 0.35 K, calculeu la probabilitat d'ocupació del nivell rotacional J=3 i de l'estat rotacional J=3 M_J=1 a 350 K.

Calcularem en primer lloc el valor de la funció de partició rotacional de la molècula diatòmica homonuclear Cl-Cl

$$q_{rot} = \frac{kT}{\sigma hc \bar{B}} = \frac{T}{\sigma \theta_{rot}} = \frac{350}{2 \cdot 0.35} = 500$$

on per definició hem pres la temperatura característica de rotació $\theta_{rot} = hc \bar{B} / 0.35 \text{ K}$ com diu l'enunciat.

Per al Nivell J=3 tindrem:

$$p_J = \frac{g_J e^{-\frac{\epsilon_J}{kT}}}{q_{rot}} = \frac{(2J+1) e^{-\frac{hB}{kT} J(J+1)}}{q_{rot}} = \frac{(2J+1) e^{-\frac{\theta_{rot}}{T} J(J+1)}}{q_{rot}} = \frac{7 \cdot e^{-\frac{0.35}{350} \cdot 12}}{500} = 0.014$$

Per a l'estat rotacional J=3 amb M_J=1

$$p_J = \frac{e^{-\frac{\epsilon_J}{kT}}}{q_{rot}} = \frac{e^{-\frac{hB}{kT} J(J+1)}}{q_{rot}} = \frac{e^{-\frac{\theta_{rot}}{T} J(J+1)}}{q_{rot}} = \frac{e^{-\frac{0.35}{350} \cdot 12}}{500} = 0.002$$

2.4. Sabent que l'entropia d'activació d'una determinada reacció unimolecular a 300 K és nul·la, calculeu el factor pre-exponencial de l'equació d'Arrhenius

La variació de l'energia lliure es pot descomposar en dos terminis un entàlpic i altre entròpic, aleshores:

$$\Delta G^{0\ddagger} = \Delta H^{0\ddagger} - T \cdot \Delta S^{0\ddagger}$$

Si l'entropia d'activació és nula per a $T=300\text{K}$ aleshores estan dient-nos que $\Delta S^{0\ddagger} = 0$, per tant de la llei d'Arrhenius:

$$A = \frac{kT}{h} \left(\frac{RT}{p^0} \right)^{n-1} e^n e^{\frac{\Delta S_p^{0\ddagger}}{R}} = \frac{kT}{h} \left(\frac{RT}{p^0} \right)^{n-1} e^n$$

Si la reacció és unimolecular, $n=1$, llavors:

$$A = \frac{k T}{h} e / . \left\{ k \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, h \rightarrow 6.62618 \times 10^{-34} \text{ J s}, T \rightarrow 300 \text{ K} \right\}$$

$$\frac{1.69918 \times 10^{13}}{\text{s}}$$

`StyleForm["Factor pre-exponencial =" PrecedenceForm[%, 500],
"Subsubsection", FontColor -> Hue[0.65]]`

$$\text{Factor pre-exponencial} = \frac{1.69918 \times 10^{13}}{\text{s}}$$

3.- Trieu la resposta correcta, marcant-la clarament sobre el full de l'examen. Cada resposta correcta són 2 punts de 10 i cada resposta incorrecta -0.5 punts.

3.1. Si es la energia mitjana translacional d'una molècula a una temperatura T, aleshores:

- (a) $\epsilon(\text{N}_2) > \epsilon(\text{O}_2) > \epsilon(\text{CO}_2)$
- (b) $\epsilon(\text{CO}_2) > \epsilon(\text{O}_2) > \epsilon(\text{N}_2)$
- (c) $\epsilon(\text{N}_2) = \epsilon(\text{O}_2) < \epsilon(\text{CO}_2)$
- (d) $\epsilon(\text{N}_2) = \epsilon(\text{O}_2) = \epsilon(\text{CO}_2)$

3.2. Es tenen dues mostres de gas (1 mol de CO2 i 1 mol de N2) a la mateixa temperatura:

- (a) Les dues tenen el mateix valor del mòdul de la velocitat més probable i la component x de la velocitat més probable.
- (b) Les dues tenen el mateix valor per a la component x de la velocitat més probable, però el nitrogen presenta un valor major del mòdul més probable.
- (c) Les dues tenen el mateix valor per a la component x de la velocitat més probable, però el diòxid de carboni presenta un valor major del mòdul de la velocitat més probable
- (d) El nitrogen presenta un valor major tant per al mòdul més probable com para la component x de la velocitat més probable.

3.3. Se tenen dues mostres d'un mol del mateix gas a la mateixa temperatura, la primera mostra (A) en un recipient cúbic de costat igual a 1 dm i la segona (B) en un recipient cúbic de costat igual a 2 dm. El número de col·lisions amb les parets per unitat d'àrea i unitat de temps és:

- (a) Igual en ambdós recipients
- (b) Major en el recipient B que en l'A
- (c) Major en el recipient A que en el B
- (d) Depèn del gas el qual es tracte

3.4. En general, en un procés de quimisorció:

- (a) l'energia d'activació és negativa i l'entalpia d'adsorció és positiva.
- (b) l'entalpia d'adsorció és positiva i l'energia d'activació és nul·la.
- (c) l'energia d'activació és nul·la i l'entalpia d'adsorció és nul·la.
- (d) l'entalpia d'adsorció és negativa i l'energia d'activació és positiva.

3.5. Ordeneu les següents dissolucions aquoses de major a menor valor de la seua concentració superficial d'excés:

(1) aigua pura (2) NaCl (1.5M) (3) Etanol (1M)

- (a) (1) > (2) > (3)
 (b) (1) > (3) > (2)
 (c) (3) > (1) > (2)
 (d) (2) > (1) > (3)

4.- La viscositat del $\text{CO}_2(\text{g})$ a 1 atm, i temperatura de 280°C , és $212 \mu\text{Poises}$. (a) Calcular el diàmetre d'esfera rígida aparent del CO_2 a aquesta temperatura.

(b) Si hem de transportar aquest gas a 280°C entre dos dipòsits que es troben separats una distància de 400 m per una canonada de 60 mm de diàmetre intern amb un cabal constant de 40 kg s^{-1} quina serà la caiguda de pressió (ΔP) expressada en unitats del S.I. que hi haurà si la pressió al punt inicial és 5.20 atm.

Dades addicionals: $M(\text{CO}_2) = 44.01$. Podeu fer servir les expressions:

$$\eta = \frac{5\pi}{32} \langle v \rangle \rho \lambda \frac{M}{N_A}; \quad \frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \left(-\frac{dP}{dz} \right);$$

Solució.- (a) Càlcul del diàmetre molecular del $\text{CO}_2(\text{g})$

Utilitzant els conceptes de la teoria cinètica dels gasos dintre del model d'esferes rígides, la viscositat o el coeficient de viscositat, η , d'un gas s'expressa mitjançant (4.62):

$$\eta = \frac{5\pi}{32} \langle v \rangle \rho \lambda \frac{M}{N_A} \quad (1)$$

on $\langle v \rangle$ és la velocitat mitjana, ρ la densitat del gas, λ el recorregut lliure mitjà, M la massa molecular del gas i N_A el número d'Avogadre.

Tenint en compte les expressions corresponents per a $\langle v \rangle$, λ , ρ :

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}; \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 \rho}; \quad \rho = \frac{N}{V}$$

i substituint-les en l'equació (1) és tindrà:

$$\eta = \frac{5\pi}{32} \langle v \rangle \rho \lambda \frac{M}{N_A} = \frac{5\pi}{32} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \frac{N}{V} \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 \rho} \frac{M}{N_A} = \frac{5}{16 N_A d^2} \sqrt{\frac{MRT}{\pi}} \quad (2)$$

La relació entre el diàmetre i les diferents magnituds que s'especificuen serà:

$$d = \sqrt{\frac{5}{16} \frac{1}{\eta N_A} \sqrt{\frac{MRT}{\pi}}} = \sqrt{\frac{5}{16} \frac{1}{\eta} \sqrt{\frac{M k_B T}{N_A \pi}}} \quad (3)$$

On les dades necessàries requerides seran:

$$M = 44.01 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$$

$$N_A = 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

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

$$T = (280^\circ\text{C} + 273.15^\circ\text{C}) \text{ K} / ^\circ\text{C} = 553.15 \text{ K}$$

$$\eta = 212 \mu\text{Poise} = 212 \cdot 10^{-6} \text{ Poise} = 2.12 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s} = 2.12 \cdot 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Solve} \left[d = \sqrt{\frac{5}{16} \frac{1}{\eta} \sqrt{\frac{M k_B T}{N_A \pi}}}, d \right] \text{ essent els magnituds les indicades.}$$

solucio =

$$\text{Solve}\left[d == \sqrt{\left(\frac{5}{16} \frac{1}{2.12 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}} \sqrt{\frac{44.01 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} 553.15 \text{ K}}{6.022214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \pi}}\right)}\right],$$

$$d] /. \sqrt{\frac{\sqrt{\text{J kg m s}}}{\text{kg}}} \rightarrow \text{m}$$

$$\{\{d \rightarrow 4.43252 \times 10^{-10} \text{ m}\}\}$$

Style["diàmetre" = PrecedenceForm[First[d /. solucio], 500],
"Subsubsection", FontColor → Hue[0.65]]

diàmetre = $4.43252 \times 10^{-10} \text{ m}$

Que és equivalent a 4.43 Å

(b) Càlcul de la caiguda de pressió ΔP

Considerant que el gas CO_2 és un fluid **compressible** el cabal o flux pot experimentar compressions o expansions al llarg de la canonada aleshores haurem d'aplicar la llei de Poiseuille en la seua forma més general (o siga en forma diferencial i integrar adientment).

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4}{8 \eta} \left(-\frac{dP}{dz}\right) \quad (4)$$

Hem de tenir en compte el comportament de gas ideal per al CO_2 és a dir: $PV = nRT = mRT/M$ Aleshores:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{dm/\rho}{dt} = \frac{RT dm/(PM)}{dt} = \frac{\pi r^4}{8 \eta} \left(-\frac{dP}{dz}\right) \quad (5)$$

Podem observar que en un fluid compressible el que es conserva és la massa de fluid però, no el volum de fluid:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\pi r^4 PM}{8 \eta RT} \left(-\frac{dP}{dz}\right) \quad (6)$$

Separant variables entre les distàncies dels dipòsits i integrant tindrem:

$$\frac{dm}{dt} \int_{z_1}^{z_2} dz = -\frac{\pi r^4 M}{8 \eta RT} \int_{P_{inicial}}^{P_{final}} P dP$$

On les dades necessàries requerides seran:

$$\frac{dm}{dt} = 40 \text{ kg s}^{-1};$$

$$\text{distància} = \int_{z_1}^{z_2} dz = 400 \text{ m};$$

$$\text{radi} = r = \frac{\text{diàmetre}}{2} = \left(\frac{60}{2} \text{ mm}\right) = 30.0 \cdot 10^{-3} \text{ m};$$

$$M = 44.01 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1};$$

$$R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1};$$

$$T = 553.15 \text{ K};$$

$$\eta = 2.12 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1};$$

$$P_{inicial} = 5.2 \text{ atm} (101325 \text{ N m}^{-2} \text{ atm}^{-1}) = 526890 \text{ N m}^{-2}$$

Caldrà resoldre l'equació següent

$$40 \text{ kg s}^{-1} 400 \text{ m} = -\frac{\pi (30.0 \times 10^{-3} \text{ m})^4 44.01 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{8 \times 2.12 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} 553.15 \text{ K}} \left(\frac{(P_{final})^2 - (P_{inicial})^2}{2}\right)$$

$$\text{Solve} \left[40 \text{ kg s}^{-1} 400 \text{ m} == - \frac{\pi (30 \times 10^{-3} \text{ m})^4 44.01 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{16 \times 2.12 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} 553.15 \text{ K}} (\text{MODUL}), \text{MODUL} \right] /. \\ \frac{\text{J kg}}{\text{s}^2} \rightarrow \text{N}^2$$

$$\left\{ \left\{ \text{MODUL} \rightarrow - \frac{2.22879 \times 10^{11} \text{ N}^2}{\text{m}^4} \right\} \right\}$$

Hem definit com el valor MODUL a la diferència de quadrats de les pressions final i inicial, aleshores:

$$\text{Solve} [\text{MODUL} == (\text{P}_{\text{final}})^2 - (\text{P}_{\text{inicial}})^2, \text{P}_{\text{final}}] /.$$

$$\left\{ \text{MODUL} \rightarrow -2.22879 \cdot 10^{11} \frac{\text{N}^2}{\text{m}^4}, \text{P}_{\text{inicial}} \rightarrow 526890 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right\} /. \sqrt{\frac{\text{N}^2}{\text{m}^4}} \rightarrow \text{N m}^{-2} \\ \left\{ \left\{ \text{P}_{\text{final}} \rightarrow - \frac{233953 \cdot \text{N}}{\text{m}^2} \right\}, \left\{ \text{P}_{\text{final}} \rightarrow \frac{233953 \cdot \text{N}}{\text{m}^2} \right\} \right\}$$

Hem de prendre el valor de $P_{\text{final}} = 233953 \cdot \text{N m}^{-2}$ i el que demanen és el valor de $\Delta P = P_{\text{final}} - P_{\text{inicial}}$

$$\text{caigudaPressio} = 233953 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} - 526890 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \\ - \frac{292937 \text{ N}}{\text{m}^2}$$

$$\text{StyleForm} \left[\text{"Caiguda de pressió} = \Delta P = \text{PrecedenceForm} \left[- \frac{292937 \text{ N}}{\text{m}^2}, 500 \right], \right. \\ \left. \text{"Subsection", FontColor} \rightarrow \text{Hue} [0.65] \right]$$

$$\text{Caiguda de pressió} = \Delta P = - \frac{292937 \text{ N}}{\text{m}^2}$$

Que és negativa doncs passem d'una pressió a l'inici major a una pressió al final menor, hi ha una pèrdua de pressió d'alvoltant a 2.89 atm

Primer membre:

$$\text{PrimerMembre} = 40 \times 400 \text{ kg s}^{-1} \text{ m} \\ \frac{16000 \text{ kg m}}{\text{s}}$$

Segon membre:

$$\text{numerador} = \pi (30 \times 10^{-3})^4 44.01 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \\ \frac{1.11992 \times 10^{-7} \text{ kg m}^4}{\text{mol}}$$

$$\text{denominador} = \text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ K } 2 \times 8 \times 2.12 \times 10^{-5} 8.3145 \times 553.15 \\ \frac{1.56004 \text{ J kg}}{\text{m mol s}}$$

Càlculs

$$- \frac{16000 \text{ kg m s}^{-1} 1.56004 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ J mol}^{-1}}{1.11992 \times 10^{-7} \text{ kg m}^4 \text{ mol}^{-1}} \\ - \frac{2.22879 \times 10^{11} \text{ J kg}}{\text{m}^4 \text{ s}^2}$$

Les unitats $\frac{J \text{ kg}}{m^4 s^2}$ equivalen a una pressió al quadrat: $\frac{N m \text{ kg}}{m^4 s^2} \equiv \frac{N^2}{m^4}$

$$\% / \cdot \frac{J \text{ kg}}{m^4 s^2} \rightarrow \frac{N^2}{m^4}$$

$$\frac{2.22879 \times 10^{11} \text{ N}^2}{m^4}$$

Càlcul de la P_{final}^2

$$\% + \left(526890 \frac{N}{m^2} \right)^2$$

$$\frac{5.47343 \times 10^{10} \text{ N}^2}{m^4}$$

$$\sqrt{\%} / \cdot \sqrt{\frac{N^2}{m^4}} \rightarrow N m^{-2}$$

$$\frac{233954 \cdot N}{m^2}$$

Càlcul de la caiguda de pressió com $P_{\text{inicial}} - P_{\text{final}} = -\Delta P$

$$(526890 - 233954) N m^{-2}$$

$$\frac{292936 N}{m^2}$$

En unitats distintes a les del S.I. o siga en atm

$$\% / (101325 \cdot N m^{-2} / \text{atm})$$

$$2.89105 \text{ atm}$$

5. La hidrogenació de l'etilè a 125 °C sobre un catalitzador metàl·lic es produeix per reacció dels reactius prèviament adsorbts sobre el catalitzador.

a) Comproveu si les dades següents per a l'adsorció de l'hidrogen sobre el catalitzador s'ajusten al comportament descrit per la isoterma de Langmuir. Determineu la constant d'equilibri per al procés d'adsorció i el volum d'adsorció corresponent a un recobriment superficial complet. El procés és dissociatiu o no dissociatiu?

$P(H_2)/\text{Torr}$	0.92	1.83	3.89	6.54	8.98	11.34
$V(H_2)/(\text{cm}^3)$	0.162	0.304	0.569	0.83	1.016	1.161

b) Escriviu el mecanisme de la reacció i determineu l'equació de velocitat que regeix el procés d'hidrogenació considerant que l'etapa de reacció és la determinant i irreversible.

c) Suposant valors alts de la pressió d'etilè, determineu l'equació de velocitat en el límit de temperatures altes i de temperatures baixes.

Part (a)

Isoterma d'adsorció de Langmuir sense dissociació:

$$\theta = \frac{V}{V_{\infty}} = \frac{K P_{H_2}}{1 + K P_{H_2}} \implies \frac{1}{V} = \frac{1}{V_{\infty}} + \frac{1}{V_{\infty} K P_{H_2}}$$

Isoterma d'adsorció de Langmuir amb dissociació:

$$\theta = \frac{V}{V_{\infty}} = \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}} \implies \frac{1}{V} = \frac{1}{V_{\infty}} + \frac{1}{V_{\infty} \sqrt{K}} \frac{1}{\sqrt{P_{H_2}}}$$

Per a distingir quina de les dues expressions representa millor a les dades experimentals que ens donen

caldrà representar $1/V$ front a $1/P$ o $1/\sqrt{P}$ i la que millor s'ajuste ens donarà la solució.

```
volum := {0.162, 0.304, 0.569, 0.83, 1.016, 1.161} cm3;
```

```
pressio := {0.92, 1.83, 3.89, 6.54, 8.98, 11.34} Torr;
```

```
dadesNoDissociacio = Transpose[{1 Torr / pressio, 1 cm3 / volum}]
{{1.08696, 6.17284}, {0.546448, 3.28947}, {0.257069, 1.75747},
 {0.152905, 1.20482}, {0.111359, 0.984252}, {0.0881834, 0.861326}}
```

```
dadesDissociacio = Transpose[{1  $\sqrt{\text{Torr}}$  /  $\sqrt{\text{pressio}}$ , 1 cm3 / volum}]
{{1.04257, 6.17284}, {0.739221, 3.28947}, {0.50702, 1.75747},
 {0.391031, 1.20482}, {0.333704, 0.984252}, {0.296957, 0.861326}}
```

```
TableForm[Transpose[{volum / cm3, pressio / Torr,
 cm3 / volum, Torr / pressio,  $\sqrt{\text{pressio} / \text{Torr}}$ ,  $\sqrt{\text{Torr} / \sqrt{\text{pressio}}}$ }],
 TableHeadings → {None, {"volum/cm3", "pressió/Torr", "1/volum", "1/pressió",
 " $\sqrt{\text{Pressio} / \text{Torr}}$ ", "1/ $\sqrt{\text{pressió}}$ " }}, TableAlignments → Center]
```

volum/cm ³	pressió/Torr	1/volum	1/pressió	$\sqrt{\text{Pressio} / \text{Torr}}$	1/ $\sqrt{\text{pressió}}$
0.162	0.92	6.17284	1.08696	0.959166	1.04257
0.304	1.83	3.28947	0.546448	1.35277	0.739221
0.569	3.89	1.75747	0.257069	1.97231	0.50702
0.83	6.54	1.20482	0.152905	2.55734	0.391031
1.016	8.98	0.984252	0.111359	2.99666	0.333704
1.161	11.34	0.861326	0.0881834	3.36749	0.296957

```
lp1 = ListPlot[dadesNoDissociacio, PlotStyle → {Red, PointSize[0.03]},
 AxesLabel → {"1/(pressió/Torr)", "1/(volum/cm3)"}];
```

```
lp2 = ListPlot[dadesDissociacio, PlotStyle → {Green, PointSize[0.03]},
 AxesLabel → {"1/ $\sqrt{\text{pressió} / \text{Torr}}$ ", "1/(volum/cm3)"}];
```

```
lmf1 = LinearModelFit[dadesNoDissociacio, x, x]; Normal[lmf1]
0.390905 + 5.31662 x
```

```
pt1 = Plot[lmf1[x], {x, 0, 7}, PlotStyle → Red];
```

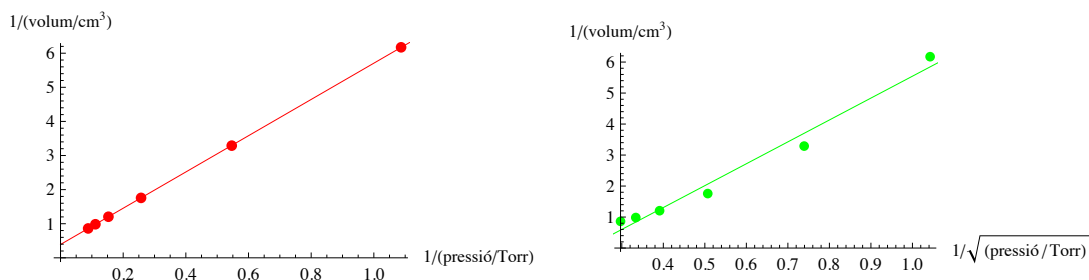
```
Show[lp1, pt1];
```

```
lmf2 = LinearModelFit[dadesDissociacio, x, x]; Normal[lmf2]
-1.51793 + 7.0617 x
```

```
pt2 = Plot[lmf2[x], {x, 0, 7}, PlotStyle → Green];
```

```
Show[lp2, pt2];
```

```
Show[GraphicsRow[{Show[lp1, pt1], Show[lp2, pt2]}]]
```



És clar que la reacció es porta a cap sense dissociació.

```
Style[TableForm[{Flatten[{lmf1["BestFitParameters"], lmf1["AdjustedRSquared"]}],
  Flatten[{lmf2["BestFitParameters"], lmf2["AdjustedRSquared"]}]}, TableHeadings →
  {"Sense", "Amb"}, {"ordinada Origen", "pendent", "AdjustedRSquared"}},
  TableAlignments → Center], "Subsubsection", FontColor → Hue[0.65]]
```

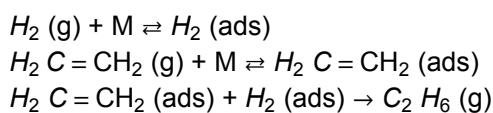
	ordinada Origen	pendent	AdjustedRSquared
Sense	0.390905	5.31662	0.999997
Amb	-1.51793	7.0617	0.97212

Càlcul dels paràmetres

Com el procés és sense dissociació $V_{\infty} = \text{inversa de l'ordinada} = 1/0.390905 = 2.56 \text{ cm}^3$

Càlcul de la K = OrdinadaOrigen/pendent = $0.390905/5.3166 = 7.35 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}^{-1}$

b) Mecanisme de la reacció:



La velocitat l'expressarem en funció de les fraccions d'adsorció competitiva del reactius que s'adsorbeixen:

$$v = k \theta_{H_2} \theta_{C_2H_4}$$

essent les fraccions d'adsorció corresponents a isoterms de Langmuir:

$$\theta_{H_2} = \frac{K_{H_2} P_{H_2}}{1 + K_{H_2} P_{H_2} + K_{C_2H_4} P_{C_2H_4}}$$

$$\theta_{C_2H_4} = \frac{K_{C_2H_4} P_{C_2H_4}}{1 + K_{H_2} P_{H_2} + K_{C_2H_4} P_{C_2H_4}}$$

Combinant adientment les anteriors, tindrem:

$$v = k \frac{K_{H_2} P_{H_2}}{1 + K_{H_2} P_{H_2} + K_{C_2H_4} P_{C_2H_4}} \frac{K_{C_2H_4} P_{C_2H_4}}{1 + K_{H_2} P_{H_2} + K_{C_2H_4} P_{C_2H_4}} = k \frac{K_{H_2} P_{H_2} K_{C_2H_4} P_{C_2H_4}}{(1 + K_{H_2} P_{H_2} + K_{C_2H_4} P_{C_2H_4})^2} =$$

c) Per a valors alts de la pressió de l'etilè tindrem:

A T altes les constants d'equilibri adsorció-desorció seran molt menudes i menyspreables com a terme summand front a la unitat.

$$\text{aleshores: } \Rightarrow v \approx k K_{H_2} K_{C_2H_4} P_{H_2} P_{C_2H_4}$$

A T baixes com la pressió de l'etilè és alta podem menysprear el terme $1 + K_{H_2} P_{H_2}$ front a $K_{C_2H_4} P_{C_2H_4}$ per tant:

$$v \approx k K_{H_2} K_{C_2H_4} \frac{P_{H_2} P_{C_2H_4}}{(K_{C_2H_4} P_{C_2H_4})^2} \approx \frac{k K_{H_2} P_{H_2}}{K_{C_2H_4} P_{C_2H_4}}$$

6.- Trieu la resposta correcta, marcant-la clarament sobre el full d'examen. Cada resposta correcta són 2 punts de 10 i cada resposta incorrecta -0.5 punts.

6.1. El coeficient de transferència α pot prendre valors

- (a) Entre -1 i 1
- (b) No varia, pren el mateix valor en qualsevol procés
- (c) Entre 0 i 1
- (d) Entre 0 i infinit

6.2. En un procés faradaic de tipus catòdic, ($O + ne^- \rightarrow R$ amb $\alpha = 0.5$), si provoquem una variació negativa del potencial d'elèctrode ($E < 0$), les energies lliures d'activació dels processos d'oxidació i reducció:

- (a) Romanen inalterats respecte del seu valor original.
- (b) L'energia lliure d'activació de l'oxidació augmenta i l'energia lliure d'activació de la reducció disminueix.
- (c) L'energia lliure d'activació de l'oxidació disminueix i l'energia lliure d'activació de la reducció augmenta.
- (d) L'energia lliure d'activació de l'oxidació i de la reducció disminueixen.

6.3. Una mostra polimèrica està constituïda per tres fraccions de pes $M_1 = 1000000$; $M_2 = 500000$ i $M_3 = 100000$ en proporcions equivalents:

- (a) $I > 1$ ja que $M_n < M_v < M_w$
- (b) $I = 1$ ja que $M_n = M_w = M_v$
- (c) $I > 1$ ja que $M_v > M_w > M_n$
- (d) L'índex de polidispersitat, I , és menor que la unitat, ja que $M_n > M_w$

6.4. Tenim dues mostres d'un polímer (M_1 i M_2) a una temperatura de 80 °C. Si al disminuir la temperatura precipita en primer lloc M_1 , indiqueu quina de les següents afirmacions és la correcta:

- (a) $M_1 = M_2$
- (b) $M_2 = 5800000$ i $M_1 = 43000$
- (c) Ninguna de les altres tres respostes és correcta
- (d) $M_1 = 5800000$ i $M_2 = 43000$

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

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