

COGNOMS _____ NOM _____ GRUP _____

1. Marqueu sense ambigüitat en el full d'examen la resposta correcta de cada apartat, tenint en compte que cada resposta correcta val 2 punts i que cada una d'incorrecta descompta 0.5 punts.

Puntuació: 5x2=10 punts

1.1. El desplaçament químic és una magnitud que s'utilitza en els espectres de RMN perquè:

- a) té unitats de camp magnètic
- b) és independent del patró elegit
- c) és independent del camp magnètic aplicat
- d) depèn de la freqüència a la qual es realitza l'espectre

1.2. D'acord amb la llei de Poiseuille aplicada a líquids, si en una determinada conducció dupliquem la viscositat de líquid mantenint el mateix cabal, el gradient de pressió:

- a) es multiplica per 16
- b) se duplica
- c) es redueix a la meitat
- d) es multiplica per 32

1.3. En una conducció en la qual es transmeteix calor en règim estacionari entre dos focus a temperatures T1 i T2 fixes, quan es redueix a la meitat la longitud de la conducció:

- a) La densitat de flux de calor es redueix a la meitat
- b) El flux de calor disminueix a la meitat
- c) La densitat de flux de calor roman constant
- d) El flux de calor es duplica

1.4. El pes molecular mitjà en pes d'un polímer és $M_n=320000$ i el seu índex de polidispersitat és 1,8

- a) $M_w = 1036800$, $M_v = 576000$ i $M_z = 195000$
- b) $M_w = 576000$, $M_v = 480000$ i $M_z = 670000$
- c) $M_w = 576000$, $M_v = 795000$ i $M_z = 950000$
- d) $M_w = 177777$, $M_v = 480000$ i $M_z = 670000$

1.5. Tenim dues mostres d'un polímer amb masses moleculars M_1 i M_2 i índex de polidispersitat 1.5 en tolué, tal que a una temperatura de 60°C

mostren dissolucions heterogènies en les quals el polímer està parcialment precipitat. La dissolució la qual conté M_1 forma una dissolució homogènia a una temperatura menor que la mostra M_2 ,

Indiqueu quina de les següents afirmacions és la correcta:

- a) $M_2 = 430000$ i $M_1 = 645000$
- b) $M_2 = 1400000$ i $M_1 = 430000$
- c) No és correcta cap de les altres tres
- d) $M_1 = 1400000$ i $M_2 = 430000$

2.1.- La molècula de CO presenta una constant rotacional de 57635 MHz i una freqüència de vibració harmònica de 2143 cm^{-1} . Calculeu, per a una temperatura de 400 K:

- a) Les funcions de partició rotacional i vibracional. (1.5 punts)
- b) La proporció de molècules que es trobaran en el nivell rotacional $J=4$. (1.5 punts)

2.2.- Determineu la grandària que hauria de tindre una gota de benzè perquè la seua pressió de vapor a 25°C s'incremente en un 1% respecte del valor tabulat per a eixe líquid, tot sabent que

quan introduïm un cilindre de vidre de 0.1 mm de diàmetre en benzè a aquesta mateixa temperatura, s'observa que el líquid puja 6.5 cm per l'interior del cilindre, donant lloc a un menisc còncau que forma un angle de 15° amb les parets. (3.5 punts)

Dades: densitat del benzè a 25 °C: 0.879 g·cm⁻³; Ar (C) = 12.0; Ar (H) = 1.008

2.3.- En un elèctrode té lloc la deposició de coure metàl·lic a partir d'una dissolució de Cu²⁺. Quan a aquest elèctrode li apliquem un sobrepotencial de -200 mV a 25 °C de temperatura, s'observa una densitat de corrent catòdic de -8.90 A·cm⁻², mentre que si el sobrepotencial és de només -150 mV, aquesta densitat val -1.27 A·cm⁻². Calculeu:

a) La densitat de corrent d'intercanvi i el coeficient de transferència de càrrega. per a aquest procés, tot sabent que es treballa a sobrepotencials alts (en valor absoluts). (3.5 punts)

b) La densitat de corrent anòdic per al segon sobrepotencial aplicat i analitzeu si és o no menyspreable front al corrent catòdic. (No se fa)

Solució:

2.1.- (a) funcions de partició rotacional i vibracional

$$q_{\text{Rotacional}}[T, \sigma, B] := \frac{k_B T}{\sigma h B}$$

$$q_{\text{Vibracional}}[T, \nu] := \frac{1}{\left(1 - \text{Exp}\left[-\frac{h \nu}{k_B T}\right]\right)}$$

dades := {T → 400 K, k_B → 1.38066 × 10⁻²³ J K⁻¹, h → 6.62608 × 10⁻³⁴ J s,
B → 57 635 × 10⁶ Hz, σ → 1, ν → 2143 cm⁻¹ 3 × 10¹⁰ cm s⁻¹, Hz → s⁻¹};

```
StyleForm[TableForm[{{qRotacional[T, σ, B], "", qRotacional[T, σ, B] /. dades},
  {qVibracional[T, ν], "", qVibracional[T, ν] /. dades}}],
  TableHeadings -> {None, {"qRotacional", "qVibracional"}},
  TableAlignments -> Center], "Subsubsection", Hue[0.65]] // DisplayForm
```

qRotacional qVibracional

$$\frac{T k_B}{B h \sigma}$$

$$\frac{1}{1 - e^{-\frac{h \nu}{T k_B}}}$$

144.612

1.00045

(b) proporció de molècules al nivell J=4

$$\text{proporció} = \frac{\langle N_J \rangle}{N} = \frac{\text{degeneració} \text{Exp}[-\text{energia}/kT]}{q_{\text{Rotacional}}} = \frac{(2J+1) \text{Exp}[-hBJ(J+1)/kT]}{q_{\text{Rotacional}}}$$

$$\text{proporcio}[nivJ, T, B] := \frac{(2 \text{ nivJ} + 1) \text{Exp}\left[-\frac{h B \text{ nivJ} (\text{nivJ} + 1)}{k_B T}\right]}{q_{\text{Rotacional}}[T, \sigma, B]}$$

proporcio[nivJ, T, B] /. nivJ → 4

$$\frac{9 B e^{-\frac{20 B h}{T k_B}} h \sigma}{T k_B}$$

```
Style["< N_J > / N = " PrecedenceForm[proporcio[nivJ, T, B] /. dades /. nivJ → 4, 500],
  "Subsubsection", Hue[0.65]]
```

$$\frac{\langle N_J \rangle}{N} = 0.054197$$

2.2.- Grandària gota de benzè

D'acord amb l'equació de Kelvin per a gotes: $P = P^* \cdot e^{2\gamma V_m^L / (r \cdot RT)}$

Necessitem obtenir la tensió superficial del benzè, γ , per a la qual cosa fem servir l'expressió de l'ascens d'un líquid per un capil·lar:

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

Menyspreant la densitat del vapor davant la del líquid tindrem:

Solve[altura == $\frac{2\gamma \cos[\theta]}{\rho L g \text{ radi}}$, γ] /. {altura $\rightarrow 6.5 \times 10^{-2}$ m,

$$\rho L \rightarrow (0.879 \times 10^{-3} \text{ kg} / (10^{-6} \text{ m}^3)), \text{ radi} \rightarrow \left(\frac{0.1 \times 10^{-3} \text{ m}}{2} \right), \theta \rightarrow \frac{15 \pi}{180}, g \rightarrow 9.80665 \text{ m s}^{-2}$$

$$\left\{ \left\{ \gamma \rightarrow \frac{0.0145017 \text{ kg}}{\text{s}^2} \right\} \right\}$$

VmolarBenze = $\frac{\text{massaMolar}}{\text{densitat}}$ /.

$$\left\{ \text{massaMolar} \rightarrow (6 \times 12.01 + 6 \times 1.008) 10^{-3} \text{ kg} / \text{mol}, \text{ densitat} \rightarrow 879 \text{ kg m}^{-3} \right\}$$

$$\frac{0.0000888601 \text{ m}^3}{\text{mol}}$$

Que la pressió de vapor s'incremente en un 1% vol dir que $P = P^* + 0.01P^* = 1.01P^*$ per tant

Solve[$1.01 P_{\text{vap}} = P_{\text{vap}} * \text{Exp}\left[\frac{2\gamma V_{\text{molarLiquid}}}{\text{radiGota} * R * T}\right]$, radiGota] /.

$$\left\{ \gamma \rightarrow \frac{0.01450170739047826 \text{ kg}}{\text{s}^2}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \right.$$

$$\left. V_{\text{molarLiquid}} \rightarrow 0.0000888601 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 298.15 \text{ K} \right\} /. \frac{\text{kg m}^3}{\text{J s}^2} \rightarrow \text{m}$$

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

$$\left\{ \left\{ \text{radiGota} \rightarrow 1.04483 \times 10^{-7} \text{ m} \right\} \right\}$$

2.3.- a) La densitat de corrent d'intercanvi i el coeficient de transferència de càrrega.

Com que els sobrepotencials són negatius i elevats (en valor absolut), apliquem l'aproximació de Tafel, tenint em compte només el corrent catòdic amb els valors següents dels paràmetres:

valors := {j1 $\rightarrow \text{Abs}[-8.90] \text{ A cm}^{-2}$, $\eta_1 \rightarrow -0.2 \text{ V}$, j2 $\rightarrow \text{Abs}[-1.27] \text{ A cm}^{-2}$,
 $\eta_2 \rightarrow -0.15 \text{ V}$, n $\rightarrow 2$, F $\rightarrow 96485.3 \text{ C mol}^{-1}$, R $\rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, T $\rightarrow 298.15 \text{ K}$ };

soll = **Solve**[{Log[j1] == Log[j0] - $\frac{\alpha * n * F * \eta_1}{R * T}$, Log[j2] == Log[j0] - $\frac{\alpha * n * F * \eta_2}{R * T}$ },
 {j0, α }] /. **valors** /. C $\rightarrow \text{J} / \text{V}$ // **FullSimplify**

$$\left\{ \left\{ \alpha \rightarrow 0.500246, j_0 \rightarrow \frac{0.00369016 \text{ A}}{\text{cm}^2} \right\} \right\}$$

3.2. Calculeu la constant d'equilibri de la reacció a 25 °C. [3.5 punts]

3.3. Mitjançant la teoria de l'estat de transició, calculeu la constant de velocitat de la reacció a 25 °C. [3.5 punts]

Solució:

3.1- (a) velocitat quadràtica mitjana, $\langle v^2 \rangle$, de les molècules de reactiu i la contribució translacional a l'energia interna molar.

values := {R → 8.31451 J K⁻¹ mol⁻¹, T → 298.15 K, M → 84.956 × 10⁻³ kg mol⁻¹} /. J → N m /.
N → kg m s⁻²

velocitatQuadraticaMitjana[T_, M_] := $\frac{3 R T}{M}$;

velocitatQuadraticaMitjana[T, M]

$\frac{3 R T}{M}$

velocitatQuadraticaMitjana[T, M] /. values

$\frac{87\,538.4 \text{ m}^2}{\text{s}^2}$

energiaInternaTraslacional[m_, v_] := $\left\langle \frac{1}{2} \text{massa} * v^2 \right\rangle$;

energiaMitjanaTraslacional = $\left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle$ per molècula;

$N_A * m = M$

energiaInternaMolarTraslacional[M_, v_] := $\frac{1}{2} M * \langle v^2 \rangle$;

energiaInternaMolarTraslacional[M, v]

$\frac{1}{2} M \langle v^2 \rangle$

energiaInternaMolarTraslacional[M, v] /. values /.

$\langle v^2 \rangle \rightarrow$ velocitatQuadraticaMitjana[T, M] /. values /. kg m² s⁻² → J

$\frac{3718.46 \text{ J}}{\text{mol}}$

```
StyleForm[TableForm[
  {{{velocitatQuadraticaMitjana[T, M], "", velocitatQuadraticaMitjana[T, M] /.
    values}, {energiaInternaMolarTraslacional[M, v],
    "", energiaInternaMolarTraslacional[M, v] /. values /.
    <v^2> -> velocitatQuadraticaMitjana[T, M] /. values /. kg m^2 s^-2 -> J}}},
  TableHeadings -> {None, {"velocitatQuadraticaMitjana",
    "energiaInternaMolarTraslacional"}},
  TableAlignments -> Center], "Subsubsection", Hue[0.65]] // DisplayForm
```

velocitatQuadraticaMitjana	energiaInternaMolarTraslacional
$\frac{3RT}{M}$	$\frac{1}{2} M \langle v^2 \rangle$
$\frac{87538.4 \text{ m}^2}{\text{s}^2}$	$\frac{3718.46 \text{ J}}{\text{mol}}$

(b) nombre de col·lisions que aquestes molècules tindran amb les parets

$$\text{velocitatMitjana}[M, T] := \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}};$$

$\text{velocitatMitjana}[M, T]$

$$2 \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

$$\langle v \rangle = \text{velocitatMitjana}[M, T] /. \text{values} /. \sqrt{\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}} \rightarrow \text{m s}^{-1}$$

$$\frac{272.589 \text{ m}}{\text{s}}$$

Segons la definició de la freqüència de col·lisions amb la paret, Z_p , (nombre de col per unitat d'àrea i temps $Z_p = \frac{N_{\text{col}}}{A \Delta t} = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle$)

Tot i tenint en compte que $\frac{N}{V} = \frac{P}{k_B T}$, tenim:

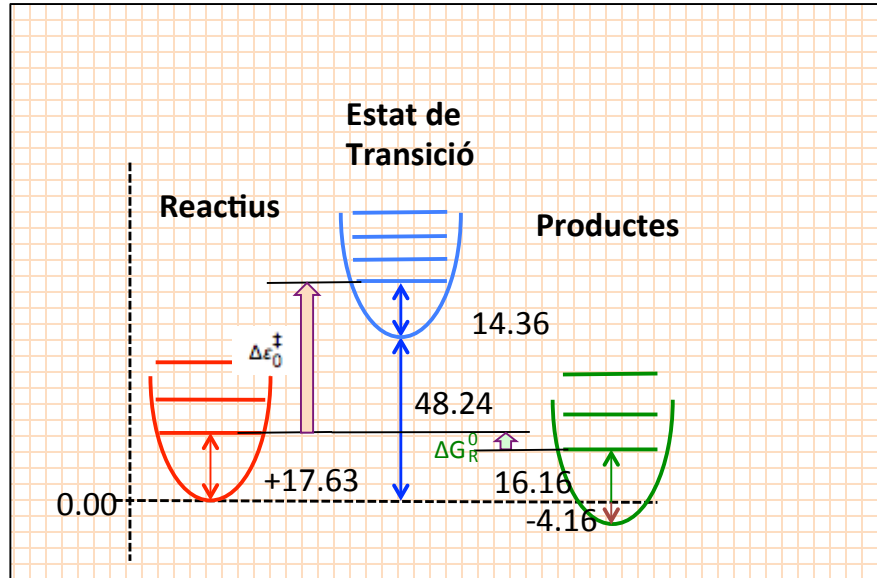
```
Solve[Ncollisions == \frac{1}{4} \frac{P}{k_B T} \langle v \rangle * A * \Delta t, Ncollisions] /. {P -> 1.01325 * 10^5 N m^-2,
  k_B -> 1.38066 * 10^-23 J K^-1, A -> 500 * 10^-4 m^2, \Delta t -> 0.5 * 60 * 60 s} /. values /. J -> m N
  {{{Ncollisions -> 1.50968 * 10^29}}}
```

```
Style["Nombrecol.lisions = " PrecedenceForm[1.50968 * 10^29, 500],
  "Subsubsection", Hue[0.65]]
```

Nombrecol.lisions = 1.50968 × 10²⁹

3.2. Calculeu la constant d'equilibri de la reacció a 25 °C.

La disposició segons les dades de la taula adjunta de les energies potencials corresponents a Reactius, estat de transició i productes és la següent:



$$K_P = e^{-\frac{\Delta U_r(0)}{RT}} \prod_J \left(\frac{q_{J,m}^0}{N_A} \right)^{\nu_J}$$

$$K_P = \frac{q_m^0(P)}{q_m^0(R)} e^{-\frac{\Delta U_0}{RT}} = \frac{q_{t,m}^0(P) \cdot q_{rot}(P) \cdot q_{vib}(P) \cdot q_{ele}(P)}{q_{t,m}^0(R) \cdot q_{rot}(R) \cdot q_{vib}(R) \cdot q_{ele}(R)} e^{-\frac{\Delta U_0}{RT}}$$

$$K_P = \frac{q_{rot}(P) \cdot q_{vib}(P)}{q_{rot}(R) \cdot q_{vib}(R)} e^{-\frac{\Delta U_0}{RT}} = \frac{1.480 \cdot 10^2 \cdot 12.975}{3.263 \cdot 10^4 \cdot 3.997} e^{-\frac{(-4.16 + 16.16 - 17.63) \cdot 4.184 \cdot 1000}{8.314 \cdot 298}} = 0.0147 \cdot 13462.50 = 198.2$$

Per calcular el valor de ΔU_0 haurem d'anivellar a un mateix zero d'energies de referència els productes i els reactius per tant $\Delta U_0 = \sum_{i=1}^n U_{productes} - \sum_{i=1}^n U_{reactius} = (-4.16 + 16.16 - 17.63) = -5.63 \text{ kcal mol}^{-1}$

$$K_p = \frac{1.480 \times 10^2 \cdot 12.975}{3.263 \times 10^4 \cdot 3.997} \text{Exp} \left[-\frac{(-4.16 + 16.16 - 17.63) \text{ cal mol}^{-1} \cdot 4.184 \text{ J cal}^{-1} \cdot 10^3}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}} \right]$$

197.272

Respecte de la $q_{tras}(R) = q_{tras}(P)$ per tant no cal calcular-les doncs al ser iguals les masses en R i P se compensaran.

Style["Kp = " PrecedenceForm[197.272, 500], "Subsection", Hue[0.65]]

Kp = 197.272

La variació d'energia lliure de la reacció, ΔG_R^0 associada al canvi de R \rightarrow P vindrà donat (si ho demanen) per:

$$\Delta G_R^0 = -RT \text{Log}[Kp] / . \{R \rightarrow 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 298.15 \text{ K}, Kp \rightarrow 197.272\}$$

$$= \frac{-13099.5 \text{ J}}{\text{mol}}$$

3.3. Mitjançant la teoria de l'estat de transició, calculeu la constant de velocitat de la reacció a 25 °C

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{\bar{q}^\ddagger}{q(R)} \frac{N_A V}{N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta \varepsilon_0^\ddagger}{RT}\right)$$

Càlcul de funcions de partició per a l'estat de transició:

$$q_{\text{tras}}^\ddagger = q_{\text{tras}}(R)$$

$$q_{\text{rot}}^\ddagger = 2.919 \cdot 10^4$$

$$q_{\text{vib}}^{\ddagger-} = 1.550$$

$$q_{\text{ele}}^\ddagger = 1$$

$$\begin{aligned} &= \frac{kT}{h} \frac{q_{\text{tras}}^\ddagger q_{\text{rot}}^\ddagger q_{\text{vib}}^{\ddagger-} q_{\text{ele}}^\ddagger}{q_{\text{tras}}(R) q_{\text{rot}}(R) q_{\text{vib}}(R) q_{\text{ele}}(R)} \exp\left(-\frac{\Delta \varepsilon_0^\ddagger}{RT}\right) = \frac{kT}{h} \frac{q_{\text{rot}}^\ddagger q_{\text{vib}}^{\ddagger-}}{q_{\text{rot}}(R) q_{\text{vib}}(R)} \exp\left(-\frac{\Delta \varepsilon_0^\ddagger}{RT}\right) \\ &= \frac{1.38066 \cdot 10^{23} \cdot 298 \cdot 2.919 \cdot 10^4 \cdot 1.550}{6.62608 \cdot 10^{-34} \cdot 3.263 \cdot 10^4 \cdot 3.997} \cdot \exp\left(-\frac{(48.24 + 14.36 - 17.63) \cdot 4.184 \cdot 1000}{8.31451 \cdot 298}\right) \\ &= 6.209 \cdot 10^{12} \cdot 0.3469 \cdot 1.043 \cdot 10^{-33} = 2.25 \cdot 10^{-21} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Càlcul de l'energia, $\Delta \varepsilon_0^\ddagger = \sum_{i=1}^{\ddagger} \varepsilon_i^\ddagger - \sum_{i=1}^R \varepsilon_i^R = (48.36 + 14.36) \text{ kcal mol}^{-1} - (0 + 17.63) \text{ kcal mol}^{-1} = 62.6 - 17.63 = 44.97 \text{ kcal mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} k_r &= \left(\frac{1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}{6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}} \right) * \left(\frac{2.919 \times 10^4 * 1.550}{3.263 \times 10^4 * 3.997} \right) * \\ &\quad \text{Exp}\left[-\left(\frac{(48.24 + 14.36 - 17.63) \text{ kcal mol}^{-1} * 4.184 \text{ J cal}^{-1} \cdot 10^3 \text{ cal kcal}^{-1}}{(8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} * 298.15 \text{ K})}\right)\right]; \\ k_r &= \left(\frac{6.212478252601839 \cdot 10^{12}}{\text{s}} \right) * (0.34690820444478315) * (\text{Exp}[-75.9002]) \\ &= \frac{2.34661 \times 10^{-21}}{\text{s}} \end{aligned}$$

`Style["kr" = "PrecedenceForm[kr, 500], "Subsection", Hue[0.65]]`

$$k_r = \frac{2.34661 \times 10^{-21}}{\text{s}}$$

`Quit[]`

Si demanen l'energia lliure d'activació de la reacció caldrà fer, suposant que n=1:

$$k_r = \frac{kT}{h} \left(\frac{RT}{P^0}\right)^{n-1} \exp\left(-\frac{\Delta G_P^{0\ddagger}}{RT}\right) \qquad k_r = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$


```
Solve[ $\Delta G == -R T \text{Log}\left[\frac{h k_r}{k_B T}\right], \Delta G] /. \{k_r \rightarrow 2.34661 \times 10^{-21} \text{ s}^{-1}, k_B \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1},$ 
   $T \rightarrow 298.15 \text{ K}, h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\} // \text{FullSimplify}$ 
 $\{\{\Delta G \rightarrow \frac{190779. \text{ J}}{\text{mol}}\}\}$ 
```

```
Style[" $\Delta G^\ddagger =$ " PrecedenceForm[ $\frac{190779. \times 10^{-3} \text{ kJ}}{\text{mol}}$ , 500], "Subsection", Hue[0.65]]
```

$$\Delta G^\ddagger = \frac{190.779 \text{ kJ}}{\text{mol}}$$

4.- Contesteu raonadament a les qüestions següents:

4.1. S'ha determinat l'espectre de RMN del clorur d'etil en un aparell comercial de 800 MHz i hi apareixen dues bandes. Sabem que

$$\delta(\text{CH}_3)=1.5, \delta(\text{CH}_2)=3.5 \text{ i } J_{\text{HH}}=7 \text{ Hz.}$$

(a) Quants senyals formen cada banda? Quina és la separació en freqüència entre les bandes? [1.5 punts]

(b) Quina és la diferència entre les constants d'apantallament entre els dos tipus de protons? Quins estan més apantallats? [1.5 punts]

4.2. Es disposa d'una mostra de polímer format per dos tipus de cadenes de masses moleculars M1 (14738.8 g/mol) i M2 (37181.8 g/mol). Se sap que les cadenes més curtes representen el 32% del pes de la mostra.

(a) Calculeu l'índex de polidispersitat de la mostra. [1.5 punts]

(b) Es disposa d'una altra mostra del mateix polímer en la qual la massa molecular mitjana en pes és 32000 g/mol. Quina és la fracció en nombre de les cadenes més curtes en aquesta mostra? [1.5 punts]

4.3. S'estudia la difusió superficial de proteïnes sobre un gel a 300K a partir d'una gota situada al centre del gel.

(a) Si sabem que el desplaçament mitjà (rms) de les proteïnes al cap de 100 minuts és de 0.17 mm, determineu el seu coeficient de difusió. Si les proteïnes poden considerar-se esferes de 30 Å de radi, quina és la viscositat del gel a la temperatura de treball? [2 punts]

(b) Sabem que al pH de treball la càrrega de les proteïnes és de +3 u.a. (1 u.a. = $1.60218 \cdot 10^{-19} \text{ C}$). A quina velocitat es desplaçaran quan s'assolisca l'estat estacionari després d'aplicar un camp elèctric de 150 V/m? [2 punts]

Solució

4.1.- (a) Quants senyals formen cada banda? Quina és la separació en freqüència entre les bandes?

$\text{CH}_3 \rightarrow$ triplet

$\text{CH}_2 \rightarrow$ quadruplet

$$\Delta \nu = \nu_{eq} \cdot \Delta \delta \cdot 10^{-6} = 800 \cdot 10^6 \cdot 2 \cdot 10^{-6} = 1600 \text{ Hz}$$

4.1.- (b) Quina és la diferència entre les constants d'apantallament entre els dos tipus de protons? Quins estan més apantallats?

$$(\sigma_{\text{CH}_3} - \sigma_{\text{CH}_2}) = \Delta \delta \cdot 10^{-6} = 2.5 \cdot 10^{-6}$$

$$(\sigma_{\text{CH}_2} - \sigma_{\text{CH}_3}) = \Delta \delta \cdot 10^{-6} / . \Delta \delta \rightarrow 2 // \mathbf{N}$$

$$2. \times 10^{-6}$$

Els protons CH₃ estan més apantallats al tenir major densitat electrònica.

4.2.- (a) Calculeu l'índex de polidispersitat de la mostra.

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i = 0.32 \cdot M_1 + 0.68 \cdot M_2 = 30000 \text{ g/mol}$$

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}} = \frac{1}{\frac{0.32}{M_1} + \frac{0.68}{M_2}} = 25000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1.2$$

4.2.- (b) Quina és la fracció en nombre de las cadenes més curtes en aquesta mostra?

De la definició de Massa molecular mitjana en pes tindrem:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

$$\text{Solve} \left[\frac{x \cdot 14738.8^2 + (1-x) \cdot 37181.8^2}{x \cdot 14738.8 + (1-x) \cdot 37181.8} = 32000, x \right]$$

Solve::ratnz : Solve was unable to solve the system with inexact coefficients. The answer was obtained by solving a corresponding exact system and numericizing the result. >

{ {x → 0.430951} }

Style["**Fracció en número de les cadenes més curtes x =** "
PrecedenceForm[0.43, 500], "Subsubsection", Hue[0.65]]

Fracció en número de les cadenes més curtes x = 0.43

4.3.- (a) Coeficient de difusió i viscositat del gel.

$$r_{rms} = \langle r^2 \rangle^{1/2} = (4Dt)^{1/2} \quad D = \frac{r_{rms}^2}{4t} = 1.2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$$

$$\text{Solve}[\text{Difusio} == \frac{(r_{rms})^2}{4t}, \text{Difusio}] /. \{r_{rms} \rightarrow 0.17 \times 10^{-3} \text{ m}, t \rightarrow 100 \times 60 \text{ s}\}$$

$$\{ \{ \text{Difusio} \rightarrow \frac{1.20417 \times 10^{-12} \text{ m}^2}{\text{s}} \} \}$$

$$\text{Solve}[\eta == \frac{k_B T}{6 \pi \text{Difusio} r_p}, \eta] /. \{k_B \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1},$$

$$T \rightarrow 300 \text{ K}, \text{Difusio} \rightarrow 1.20417 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}, r_p \rightarrow 30 \times 10^{-10} \text{ m}\} /. \frac{\text{J s}}{\text{m}^3} \rightarrow \text{Pa s}$$

{ {η → 0.0608272 Pa s} }

4.3.- (b) Càlcul de la velocitat a l'assolir l'estat estacionari

S'assoleix l'estat estacionari quan la velocitat és constant és a dir s'equilibren les forces de fricció i elèctrica:

$$q \cdot E = f \cdot v$$

$$\vec{F}_r = -f\vec{v} \quad \vec{F}_r = -6\pi r_p \eta \vec{v}$$

$$v = \frac{q \cdot E}{6\pi\eta r_p} = 2.09 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$$

$$\text{Solve} \left[v == \frac{q \text{ Ecamp}}{6 \pi \eta r_p}, v \right] /. \{q \rightarrow 3 * 1.60218 * 10^{-19} \text{ C}, \text{ Ecamp} \rightarrow 150 \text{ V m}^{-1},$$

$$\eta \rightarrow 0.060827198742496556 \frac{\text{J s}}{\text{m}^3}, r_p \rightarrow 30. \times 10^{-10} \text{ m}\} /. \text{C V} \rightarrow \text{J}$$

$$\left\{ \left\{ v \rightarrow \frac{2.09606 \times 10^{-8} \text{ m}}{\text{s}} \right\} \right\}$$

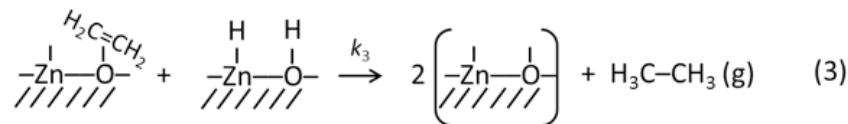
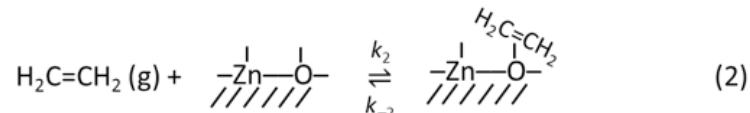
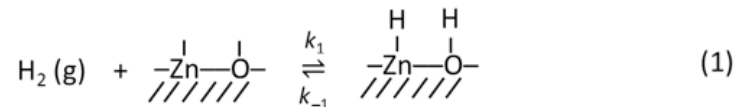
Si demanen a més a més la força de fricció assoldida serà (aquí no ho demanen fer):

$$\text{Solve} [\mathbf{F}_{\text{fricció}} == -6 \pi r_p \eta v, \mathbf{F}_{\text{fricció}}] /. \{r_p \rightarrow 30 \times 10^{-10} \text{ m},$$

$$\eta \rightarrow 0.060827198742496556 \frac{\text{J s}}{\text{m}^3}, v \rightarrow \frac{2.096059591717005 \times 10^{-8} \text{ m}}{\text{s}}\} /. \text{J / m} \rightarrow \text{Newton}$$

$$\left\{ \left\{ \mathbf{F}_{\text{fricció}} \rightarrow -7.20981 \times 10^{-17} \text{ Newton} \right\} \right\}$$

5.- D'acord amb Dent i Kokes (J. Phys. Chem. 1969, 73, 3781-3790), la hidrogenació catalítica de l'etilè sobre una superfície de ZnO per donar età es produeix a través d'una adsorció dissociativa de l'hidrogen gas sobre el ZnO, seguida per la reacció amb l'etilè, també adsorbit prèviament sobre el catalitzador però sense dissociació, com es pot veure en la figura següent:



5.1. Suposant que l'etapa de reacció és la determinant, plantegeu la llei de velocitat corresponent a aquest mecanisme en funció de les pressions d'hidrogen i etilè. Quina forma tindria la llei de velocitat si l'età format també s'adsorbís sobre la superfície del catalitzador y ho fes més fortament que els reactius? [3 punts]

5.2. En un experiment d'adsorció d'hidrogen gas sobre una superfície catalítica de ZnO a 300 K s'han obtingut els valors següents de volum adsorbit en funció de la pressió

P_{H_2} (mmHg)	12.5	29.2	87.5	137.5	170.8
V (cm ³)	0.19	0.275	0.41	0.49	0.55

D'acord amb el model d'adsorció de Langmuir, comproveu si aquestes dades s'ajusten al model dissociatiu proposat anteriorment o si un model sense dissociació seria més adequat. Determineu la constant d'adsorció de l'hidrogen sobre la superfície de ZnO i el volum corresponent a un recobriments superficial complet. [4 punts]

5.3. El valor de la constant d'adsorció de l'hidrogen es redueix a una quarta part quan la temperatura passa de 300 a 400 K. Calculeu l'entalpia del procés d'adsorció de l'hidrogen. [3 punts]

Solució:

5.1.-

Sabent que l'etapa (3) és la determinant, la llei de velocitat respon a l'equació:

$$v = k_3 \theta_{H_2} \theta_{etilè}$$

D'acord amb el model d'adsorció de Langmuir, plantegem els graus de recobriment per a l'hidrogen

(adsorció dissociativa) i per a l'etilè (adsorció sense dissociació):

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

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

Així doncs la llei de velocitat per al mecanisme proposat quedarà com:

$$v = k_3 \frac{\sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} \cdot K_{etilè} P_{etilè}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} + K_{etilè} P_{etilè})^2}$$

Si el producte de reacció també s'adsorbís i ho fes més fortament que els reactius, la llei de velocitat quedaria:

$$v = k_3 \frac{\sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} \cdot K_{etilè} P_{etilè}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} + K_{etilè} P_{etilè} + K_{età} P_{età})^2} \approx k_3 \frac{\sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} \cdot K_{etilè} P_{etilè}}{(1 + K_{età} P_{età})^2}$$

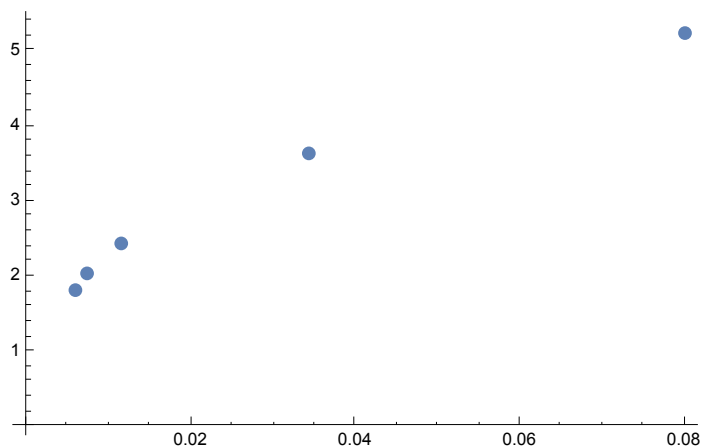
5.2.-

P := {12.5, 29.2, 87.5, 137.5, 170.8};

V := {0.191, 0.275, 0.41, 0.49, 0.55};

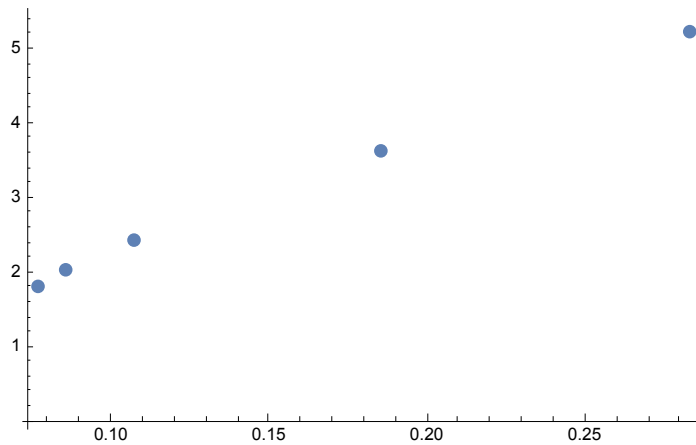
dades1 := Transpose[{1/P, 1/V}];

ListPlot[dades1, PlotStyle -> PointSize[0.02]]



dades2 := Transpose[{1/√P, 1/V}];

```
ListPlot[dades2, PlotStyle -> PointSize[0.02]]
```

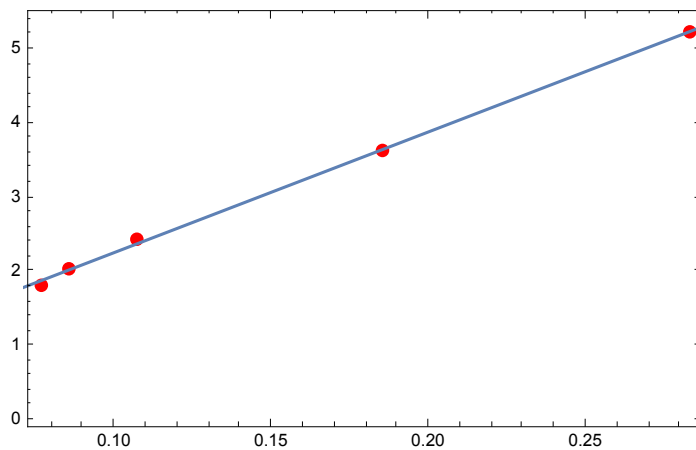


Adsorcio dissociativa, dades2

```
lm = LinearModelFit[dades2, x, x]
```

```
FittedModel[ 0.636643 + 16.2731 x ]
```

```
Show[ListPlot[dades2, PlotStyle -> {Red, PointSize[0.02]}],  
Plot[lm[x], {x, 0, 0.30}], Frame -> True]
```



```
Normal[lm]
```

```
0.636643 + 16.2731 x
```

```
Solve[1 / Vmon == 0.636643, Vmon]
```

Solve::ratnz : Solve was unable to solve the system with inexact coefficients. The answer was obtained by solving a corresponding exact system and numericizing the result. >>

```
{{Vmon -> 1.57074}}
```

```
mon
```

```
Solve[1 / (Vmon * sqrt[K]) == 16.2731, K] /. Vmon -> 1.57074
```

```
{{K -> 0.00153056}}
```

Alternativa millor :

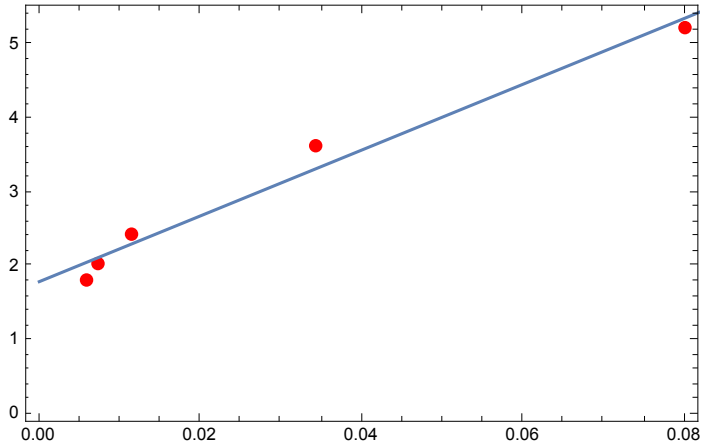
```
Solve[{1 / Vmon == 0.636643, 1 / (Vmon * Sqrt[K]) == 16.2731}, {Vmon, K}]
{{Vmon -> 1.57074, K -> 0.00153056}}
```

Adsorció NO dissociativa

```
lm1 = LinearModelFit[dades1, x, x]
```

```
FittedModel[1.79581 + 44.6023 x]
```

```
Show[ListPlot[dades1, PlotStyle -> {Red, PointSize[0.02]}],
Plot[lm1[x], {x, 0, 0.30}], Frame -> True]
```



```
Normal[lm1]
```

1.79581 + 44.6023 x

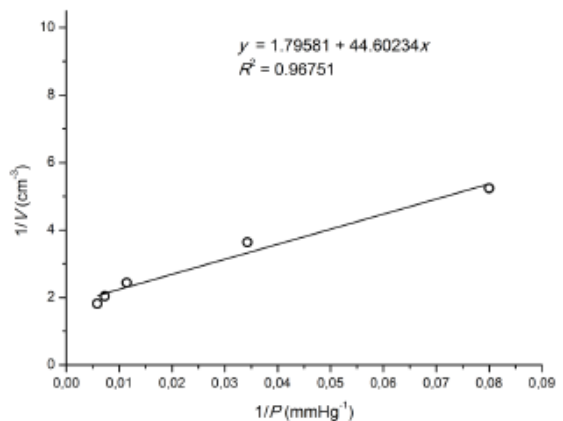
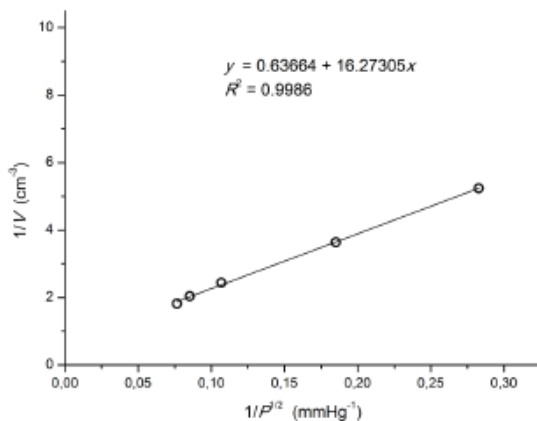
Per a un model d'adsorció de l'hidrogen amb dissociació, tindrem:

$$\theta_{H_2} = \frac{V_{H_2}}{V_\infty} = \frac{(K_{H_2} P_{H_2})^{1/2}}{1 + (K_{H_2} P_{H_2})^{1/2}} \Rightarrow \frac{1}{V_{H_2}} = \frac{1}{V_\infty} + \frac{1}{V_\infty K_{H_2}^{1/2}} \cdot \frac{1}{P_{H_2}^{1/2}}$$

Així doncs, representarem $\frac{1}{V_{H_2}}$ en funció de $\frac{1}{P_{H_2}^{1/2}}$ per als valors de l'enunciat. Per a una adsorció dissociativa representarem $\frac{1}{V_{H_2}}$ en funció de $\frac{1}{P_{H_2}}$ (sense l'arrel quadrada).

Adsorció dissociativa

Adsorció no dissociativa



L'ajust lineal corresponent a l'adsorció dissociativa és millor que el corresponent a la no dissociat de manera que es confirma el mecanisme dissociatiu proposat.

A partir de l'ordenada a l'origen podem calcular el valor del volum de la monocapa:

$$\frac{1}{V_{\infty}} = 0.63664 \rightarrow \underline{\underline{V_{\infty} = 1.57 \text{ cm}^3}}$$

I a partir del pendent podem obtenir el valor de la constant d'adsorció:

$$\frac{1}{V_{\infty} K_{H_2}^{1/2}} = 16.27305 \rightarrow K_{H_2} = \left(\frac{1}{1.57 \times 16.27305} \right)^2 = \underline{\underline{1.53 \times 10^{-3} \text{ mmHg}^{-1}}}$$

5.3.-

Apliquem la llei de Van't Hoff per calcular l'entalpia d'adsorció:

$$\ln \left(\frac{4 \cdot K_{H_2}(400 \text{ K})}{K_{H_2}(300 \text{ K})} \right) = \frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{400} - \frac{1}{300} \right)$$

$$\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = -13.83 \text{ kJ}$$

6. Marqueu sense ambigüïtat en el full d'examen la resposta correcta de cada apartat, tenint en compte que cada resposta correcta val 2 punts i que cada una d'incorrecta descompta 0.5 punts. [5x2 = 10 punts]

6.1.- Per a un gas ideal contingut en un recipient de volum constant, quan augmenta l'energia mitjana de translació de les molècules, el recorregut lliure mitjà

- a) augmenta.
- b) disminueix.
- c) no varia.
- d) és directament proporcional a l'arrel quadrada del diàmetre.

6.2.- Ordeneu les dissolucions aquoses següents de major a menor valor de concentració superficial d'excés:

1) àcid nítric (0.3 M); 2) etanol (0.5 M); 3) dodecil sulfat sòdic (0.5 M)

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

6.3.- El model de doble capa difusa per a interfícies electrificades

- a) prediu capacitats superficials independents del potencial i majors que les experimentals.
- b) prediu capacitats superficials dependents del potencial i majors que les experimentals.
- c) suposa que els ions són puntuals i, per tant, 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.

6.4.- Quina informació podem extraure de les corbes electrocapil·lars?

- a) Es pot determinar l'únic potencial en el qual es compleix la llei d'electroneutralitat.
- b) Es pot calcular el potencial redox d'un sistema en equilibri.
- c) Es pot calcular com varia la càrrega elèctrica de l'elèctrode i la capacitat de la doble capa amb el potencial.

d) Es pot constatar que la interfície electritzada sempre acumula càrrega positiva, ja que està en contacte amb un metall, i aquest només pot acumular electrons en excés.

6.5. En la cinètica electròdica apareix un paràmetre anomenat resistència de transferència de càrrega, R_{ct} . Aquest paràmetre

- a) no depèn del corrent d'intercanvi.
- b) permet seleccionar un bon elèctrode de referència.
- c) determina el valor límit del sobrepotencial de l'elèctrode.
- d) no està relacionat amb la reacció electròdica.