

COGNOMS \_\_\_\_\_ NOMS \_\_\_\_\_ GRUP C

**Marqueu sense ambigüïtat sobre el full de l'examen quina és la resposta correcta. Cada resposta correcta val 2 punts i si és errònia es descompta 0.5 punts.**

1.1.- Què s'obté amb la següent expressió?

$$N_{\alpha} e^{-\frac{\Delta E_{\alpha\beta}}{kBT}}$$

- a) Probabilitat de transició entre dos nivells d'espín nuclear.
- b) La probabilitat de trobar un nucli en el nivell nuclear .
- c) L'energia d'un nucli immers en un camp extern B.
- d) El nombre de nuclis que estan en l'estat d'espín .

1.2.- Què s'obté amb la següent expressió?

$$-\gamma m_I \hbar B$$

- a) L'energia d'un nucli immers en un camp extern B.
- b) La component z de moment dipolar magnètic nuclear.
- c) L'apantallament d'un nucli A sobre un altre nucli X.
- d) La component z de l'energia de interacció del nucli amb el camp B.

1.3.- La probabilitat d'ocupació d'un nivell energètic

- a) És sempre menor quant major és l'energia
- b) Augmenta amb la temperatura
- c) Disminueix amb la temperatura
- d) Depèn de la seua degeneració

1.4.- Habitualment podem utilitzar l'estadística de Maxwell-Boltzmann:

- a) Perquè és vàlida per a qualsevol sistema molecular en qualsevol condició.
- b) Perquè el moviment translacional assegura l'accessibilitat d'un gran nombre d'estats en condicions habituals.
- c) Perquè és vàlida sempre per a sistemes macroscòpics.
- d) Fals, l'estadística de Maxwell-Boltzmann només és vàlida per a sistemes clàssics.

1.5.- Es té un sistema format per 3 molècules de tipus A i 4 molècules de tipus B.

A una certa temperatura la funció de partició molecular d'A val 1000 i la de B 2000. Aleshores, la funció de partició del sistema serà:

- a)  $(1000 \cdot 2000)^{12}$
- b)  $(1000 \cdot 2000)^{(3+4)}/(3!+4!)$
- c)  $(1000)^3 (2000)^4/(3! \cdot 4!)$
- d)  $(1000)^3 (2000)^4/12!$

2.- Mitjançant càlculs mecano-quàntics s'ha estudiat la reacció de la descarboxilació del compost mandeliltiamin (MTh,  $C_{20}SO_4N_4H_{22}$ ) en dissolució aquosa. (Veure figura 1).

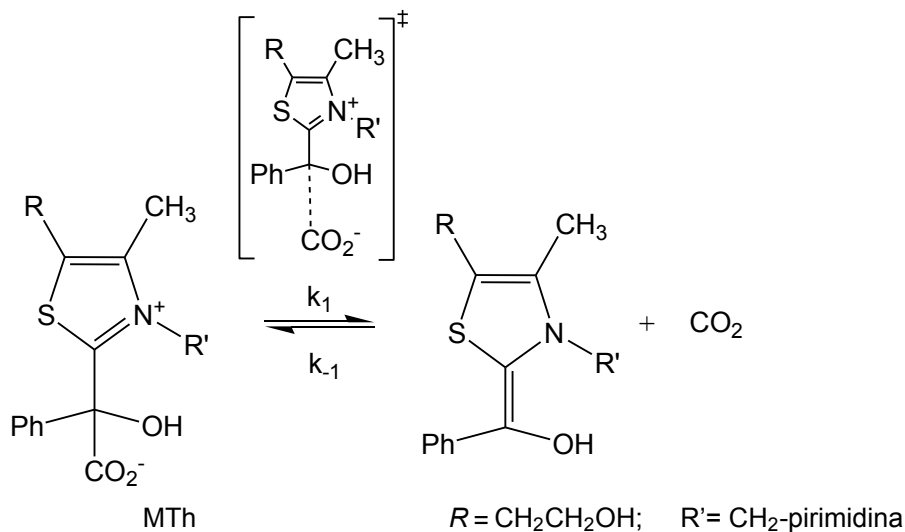


figura 1

A partir de dades espectroscòpiques, (veure Taula 1), i dels resultats obtinguts després localitzar i caracteritzar els punts estacionaris, i veure la Taula 2, calculeu:

- La funció de partició rotacional i vibracional per al  $CO_2$  a  $25^\circ C$ . (2 punts)
- La constant d'equilibri de la reacció a  $25^\circ C$ . (3 punts)
- La constant de velocitat de la reacció directa ( $k_1$ ) a  $25^\circ C$  utilitzant la teoria de l'estat de transició. (3 punts)
- Un cop transcorreguda la reacció té lloc el procés de difusió del gas  $CO_2$  a través de la dissolució. Calculeu el coeficient de difusió del gas si al cap de 10 ps s'ha difós 6 Å. (2 punts)

Taula 1

	$CO_2$
$\nu_1$ ( $cm^{-1}$ ); $\nu_2$ ( $cm^{-1}$ ); $\nu_3$ ( $cm^{-1}$ )	650 (2); 1364(1); 2412(1)
B (GHz)	11.56

Taula 2

	MTh	TS*	MTh descarboxilat	$CO_2$
$q_{\text{tras, m}}^o$ (T=25°C)	$2.024 \cdot 10^{32}$	$2.024 \cdot 10^{32}$	$1.710 \cdot 10^{32}$	$7.003 \cdot 10^{30}$
$q_{\text{rot}}$ (T=25°C)	$1.892 \cdot 10^7$	$1.914 \cdot 10^7$	$1.592 \cdot 10^7$	?
$q_{\text{vib}}$ (T=25°C)	$1.309 \cdot 10^{13} **$	$6.996 \cdot 10^{12} **$	$5.091 \cdot 10^{11} **$	?
Energia potencial estat fonamental (kcal/mol)	206.89	227.81	255.33	-40.34

\*Estat de transició (TS, de les seues sigles en anglès).

\*\*Els valors de  $q_{\text{vib}}$  són elevats perquè aquestes estructures tenen al voltant de 140 modes normals de vibració. En el valor  $q_{\text{vib}}$  del TS està excloua la contribució vibracional de la coordenada de reacció.

a) Càlcul de les funcions de particions rotacional i vibracional del  $CO_2$

A  $25^\circ C$  es pot prendre l'aproximació d'alta temperatura per calcular la funció de partició rotacional:

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

$$q_{\text{Rot}}[T, B, \sigma] / .$$

$$\{k \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K}, \sigma \rightarrow 2, h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}, B \rightarrow 11.56 \times 10^9 \text{ s}^{-1}\}$$

268.571

StyleForm["qRot =" PrecedenceForm[268.57, 500],  
"Subsection", FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]

**qRot = 268.57**

Per a calcular la funció de partició vibracional d'una molècula poliatòmica (CO<sub>2</sub> lineal) haurem de conèixer les freqüències de vibració dels modes normals que tinga. Aquest cas  $3N-5 = 4$ . Dos dells són degenerats (mateixa energia):

$$\nu := \{650, 650, 1364, 2412\} \text{ cm}^{-1};$$

$$\theta_{\text{Vib}}[\nu] := \frac{h c \nu}{k}$$

$$\theta_{\text{Vib}}[\nu] / . \{h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}, c \rightarrow 2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, k \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}\}$$

$$\{935.199 \text{ K}, 935.199 \text{ K}, 1962.48 \text{ K}, 3470.31 \text{ K}\}$$

$$q_{\text{Vib}}[\nu] := \prod_{i=1}^{3N-5} \frac{1}{1 - \text{Exp}\left[-\frac{h c \nu[[i]]}{k T}\right]}$$

$$\text{exp} := \text{Table}\left[\text{Exp}\left[-\frac{h c \nu[[i]]}{k T}\right], \{i, 4\}\right] / . \{h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s},$$

$$c \rightarrow 2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, k \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K}\};$$

$$q_{\text{Vib}} = \text{Product}\left[\left(1 - \text{Exp}\left[-\frac{h c \nu[[i]]}{k T}\right]\right)^{-1}, \{i, 1, 4\}\right] / . \{h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s},$$

$$c \rightarrow 2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, k \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K}\}$$

1.09422

Style[TableForm[  
{TableForm[{{ν / (cm<sup>-1</sup>), exp, 1 - exp, 1 / (1 - exp)}}, TableAlignments → Left,  
TableHeadings → {None, {"ν/cm<sup>-1</sup>", "e<sup>- $\frac{hc \tilde{\nu}_i}{kT}$ "}, "1 - e<sup>- $\frac{hc \tilde{\nu}_i}{kT}$ "}, "1 / (1 - e<sup>- $\frac{hc \tilde{\nu}_i}{kT}$ "})"}},  
TableForm[{"", " ", "qVibració =", qVib}]}],  
"Subsection", FontColor → Hue[0.65]]</sup></sup></sup>

$\nu/\text{cm}^{-1}$	$e^{-\frac{hc \tilde{\nu}_i}{kT}}$	$1 - e^{-\frac{hc \tilde{\nu}_i}{kT}}$	$1/(1 - e^{-\frac{hc \tilde{\nu}_i}{kT}})$
650	0.0433585	0.956641	1.04532
650	0.0433585	0.956641	1.04532
1364	0.00138024	0.99862	1.00138
2412	$8.7599 \times 10^{-6}$	0.999991	1.00001

$$q_{\text{Vibració}} = 1.09422$$

## b) La constant d'equilibri de la reacció a 25°C.

L'expressió corresponent al càlcul de la constant d'equilibri d'una reacció química en termes de funcions de partició és:

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

Per a la reacció objecte d'estudi ens quedarà:

$$K := \left( \left( \frac{\text{qMolarEstandardMThdescarboxilat}}{N_{\text{Avogadre}}} \right) \left( \frac{\text{qMolarEstandardCO2}}{N_{\text{Avogadre}}} \right) \right) / \left( \frac{\text{qMolarEstandardMTh}}{N_{\text{Avogadre}}} \right) \text{Exp} \left[ -\frac{\Delta U}{R T} \right];$$

Quit[]

Aurem de calcular les funcions de partició molars Estàndards de cadascun dels productes i dels reactius. Aleshores:

producte	$q_{\text{MTh-desc},m}^0 = q_{\text{tras},m}^0 q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{ele}}$
producte	$q_{\text{CO}_2,m}^0 = q_{\text{tras},m}^0 q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{ele}}$
reactiu	$q_{\text{MTh},m}^0 = q_{\text{tras},m}^0 q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{ele}}$

De la Taula 2 i de l'apartat (a) podem obtenir el valors de les funcions de partició que necessitem:

$$\text{qMolarEstandardMThdescarboxilat} = (1.710 \times 10^{32} \text{ mol}^{-1}) (1.592 \times 10^7) (5.091 \times 10^{11}) (1) \frac{1.38593 \times 10^{51}}{\text{mol}}$$

$$\text{qMolarEstandardCO2} = (7.003 \times 10^{30} \text{ mol}^{-1}) (268.706) (1.09422) (1) \frac{2.05905 \times 10^{33}}{\text{mol}}$$

$$\text{qMolarEstandardMTh} = (2.024 \times 10^{32} \text{ mol}^{-1}) (1.892 \times 10^7) (1.309 \times 10^{13}) (1) \frac{5.0127 \times 10^{52}}{\text{mol}}$$

$$\text{preexponencial} := \left( \left( \frac{\text{qMolarEstandardMThdescarboxilat}}{N_{\text{Avogadre}}} \right) \left( \frac{\text{qMolarEstandardCO2}}{N_{\text{Avogadre}}} \right) \right) / \left( \frac{\text{qMolarEstandardMTh}}{N_{\text{Avogadre}}} \right) / . N_{\text{Avogadre}} \rightarrow 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1};$$

**preexponencial**

$$9.45336 \times 10^7$$

Per a calcular el valor de l'exponencial farem:  $\Delta U(0) = E_{\text{Productes}} - E_{\text{Reactius}} = (255.33 + (-40.34)) - 206.89 = 8.1 \text{ kcal mol}^{-1}$

que haurem de prendre en unitats del S.I. multiplicant pel factor de pas 4.184 kJ/kcal obtenint

$$\Delta U_r = 8.1 \text{ kcal mol}^{-1} \cdot 1000 \text{ cal / kcal} \cdot 4.184 \text{ J / cal} \\ \frac{33890.4 \text{ J}}{\text{mol}}$$

$$\frac{\Delta U_r}{R T} /. \{R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K}\}$$

13.678

$$\text{Exp}\left[-\frac{\Delta U_r}{R T}\right] /. \{R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K}\}$$

$1.14737 \times 10^{-6}$

Resultant finalment per a la constant de l'equilibri:

$$\text{valordeK} = \left( \left( \frac{\text{qMolarEstandardMThdescarboxilat}}{N_{\text{Avogadre}}} \right) \left( \frac{\text{qMolarEstandardCO2}}{N_{\text{Avogadre}}} \right) \right) / \left( \frac{\text{qMolarEstandardMTh}}{N_{\text{Avogadre}}} \right) \text{Exp}\left[-\frac{\Delta U_r}{R T}\right] /. \{N_{\text{Avogadre}} \rightarrow 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K}\}; \text{valordeK}$$

108.465

`Style["K = " PrecedenceForm[108.565, 500], "Subsection", FontColor -> Hue[0.65]]`

**K = 108.565**

### c) La constant de velocitat de la reacció directa ( $k_1$ ) a 25°C utilitzant la teoria de l'estat de transició.

L'expressió que fem servir per calcular la constant de velocitat de la reacció directa utilitzant la teoria de l'Estat de Transició (TTS) és:

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{\bar{q}^\ddagger / N_A V}{q_{\text{MTh},m}^0 / N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon_0^\ddagger}{RT}\right)$$

De la que hem de determinar la funció de partició molar estàndard corresponent a l'Estat de Transició.

Per a l'estat de transició cal calcular la funció de partició deixant fora el vector de transició, és a dir la vibració que permet la transformació cap la vall de reactiu i productes, que en aquest cas és la tensió asimètrica (aquesta vibració en el TS té una freqüència imaginària):

$$q_{\text{MTh},m}^\ddagger = q_{\text{tras},m}^{0\ddagger} q_{\text{rot}}^\ddagger q_{\text{vib}}^\ddagger q_{\text{ele}}^\ddagger$$

De la Taula 2 tenim els valors de les funcions de partició de l'Estat de Transició. Així doncs:

$$\text{qEstatTransicioMTh} = (2.024 \times 10^{32} \text{ mol}^{-1}) (1.914 \times 10^7) (6.996 \times 10^{12}) (1) \frac{2.71021 \times 10^{52}}{\text{mol}}$$

$$\text{qMolarEstandardMTh} = (2.024 \times 10^{32} \text{ mol}^{-1}) (1.892 \times 10^7) (1.309 \times 10^{13}) (1) \frac{5.0127 \times 10^{52}}{\text{mol}}$$

$$\text{TermeFuncParticio} = \frac{\text{qEstatTransicioMTh}}{\text{qMolarEstandardMTh}}$$

0.540668

Per a calcular el valor del terme exponencial farem:

$$\Delta \varepsilon_0^\ddagger = E_{TS} - E_R = 227.81 - 206.89 = 20.92 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ que equivalen a } 87529.3 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\text{Exp}\left[-\frac{\Delta \varepsilon_0^\ddagger}{R T}\right] /. \{\Delta \varepsilon_0^\ddagger \rightarrow 87529.3 \text{ J mol}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K}\}$$

$$4.54882 \times 10^{-16}$$

$$k_r = \left(\frac{k T}{h}\right) \left(\frac{q_{\text{EstatTransicioMTh}}}{N_A V}\right) \left(\frac{q_{\text{MolarEstandardMTh}}}{N_A V}\right) \left(\text{Exp}\left[-\frac{\Delta \varepsilon_0^\ddagger}{R T}\right]\right) /.$$

$$\{k \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K}, h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s},$$

$$q_{\text{EstatTransicioMTh}} \rightarrow \frac{2.7102056256 \times 10^{52}}{\text{mol}}, q_{\text{MolarEstandardMTh}} \rightarrow$$

$$\frac{5.012695072 \times 10^{52}}{\text{mol}}, \Delta \varepsilon_0^\ddagger \rightarrow 87529.3 \text{ J mol}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\}$$

$$0.00152713$$

s

$$\text{Style}\left["k_r = " \text{PrecedenceForm}\left[\frac{0.00153}{s}, 500\right], "Subsection", \text{FontColor} \rightarrow \text{Hue}[0.65]\right]$$

$$k_r = \frac{0.00153}{s}$$

d) Calculeu el coeficient de difusió del gas si al cap de 10 ps s'ha difós 6 Å.

Es tracta de la difusió d'un gas en una dissolució, doncs hem d'aplicar *lleis d'Einstein* tridimensional

$$r_{\text{rms}} = \sqrt{6 D t}$$

$$\text{Solve}\left[r_{\text{rms}} == \sqrt{6 D t}, D\right] /. \{r_{\text{rms}} \rightarrow 6. \times 10^{-10} \text{ m}, t \rightarrow 10. \times 10^{-12} \text{ s}\}$$

$$\left\{\left\{D \rightarrow \frac{6. \times 10^{-9} \text{ m}^2}{s}\right\}\right\}$$

$$\text{Style}\left["D_{\text{CO}_2} = " \text{PrecedenceForm}\left[\frac{6.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2}{s}, 500\right],$$

$$"Subsection", \text{FontColor} \rightarrow \text{Hue}[0.65]\right]$$

$$D_{\text{CO}_2} = \frac{6. \times 10^{-9} \text{ m}^2}{s}$$

3.1.- Per a determinar el coeficient de difusió de l' $H_2$  en un metall B, es varen realitzar dos experiments. En el primer es va mesurar el flux d' $H_2$  a través d'una làmina d'un metall C del qual es coneix el coeficient de difusió de l' $H_2$  en aquest metall ( $D = 1.236 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ). En un segon experiment es mesurà el flux d' $H_2$  a través d'una làmina del metall B, resultant que el flux fou el doble que en l'experiment 1er. Determineu el coeficient de difusió de l' $H_2$  en el metall B sabent que tant el gradient de concentracions a través de la làmina de metall com l'àrea de la làmina en el segon experiment eren tres vegades més grans que en el primer.

$$D_{\text{H}_2-\text{C}} := 1.236 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1};$$

Definició de densitat de flux de matèria:  $J_{\text{H}_2, z} = -D_{\text{H}_2-\text{C}} \nabla C_{\text{H}_2} = \frac{dn_{\text{H}_2}}{A dt}$ , llavors el flux de

matèria correspon a l'expressió:  $\phi_{\text{H}_2-\text{C}} = J_{\text{H}_2, z} A = -A D_{\text{H}_2-\text{C}} \nabla C_{\text{H}_2} = \frac{dn_{\text{H}_2}}{dt}$ , que vindrà

expressat com: n° de mols d' $H_2$  per unitat de temps

$$\phi_{H_2 B} := 2 \phi_{H_2 C}$$

$$A_B := 3 A_C$$

$$\nabla C_{H_2 B} := 3 \nabla C_{H_2 C}$$

De les definicions d'abans i les condicions del problema s'obté igualant que:

$$\phi_{H_2 B} = -A_B D_{H_2-B} \nabla C_{H_2 B} = 2 (-A_C D_{H_2-C} \nabla C_{H_2 C}) = 2 \phi_{H_2 C}$$

per tant el valor del coeficient de difusió que ens demanen serà:

```
Flatten[Solve[{phiH2B == 2 phiH2C, phiH2B == -areaB DH2B gradB,
  phiH2C == -areaC DH2C gradC, areaB == 3 areaC, gradB == 3 gradC}, DH2B]]
```

$$\left\{ DH2B \rightarrow \frac{2 DH2C}{9} \right\}$$

$$D_{H_2-B} = DH2B /. \%$$

```
StyleForm["DH2-B = " PrecedenceForm[DH2-B /. DH2C -> DH2-C, 500],
  Subsection, FontColor -> RGBColor[0, 0, 1]]
```

$$D_{H_2-B} = \frac{2.74667 \times 10^{-11} \text{ m}^2}{\text{s}}$$

3.2.- Deduïu l'expressió corresponent a la llei de Poiseuille per a gasos a partir de l'equació diferencial general de la llei de Poiseuille e identifiqueu cadascun dels factors que hi apareixen en ella, així com llurs unitats en el S. I.

Al considerar fluids compressibles, com els gasos, el volum depen de la pressió i aleshores el flux o cabal pot experimentar compressions i expansions al llarg de la canonada. Tindrem doncs:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4}{8 \eta} \left( -\frac{dP}{dz} \right) \quad (*\text{Llei de Poiseuille en forma diferencial}*)$$

$$P V = n R T = \frac{m}{M} R T;$$

$$V = \frac{R T}{P M} m; \quad \Rightarrow \quad \frac{dV}{dt} = \left( \frac{R T}{P M} \right) \frac{dm}{dt} \Rightarrow \frac{dm}{dt} = \left( \frac{P M}{R T} \right) \frac{dV}{dt};$$

$$\frac{dm}{dt} = \left( \frac{P M}{R T} \right) \left( \frac{\pi r^4}{8 \eta} \right) \left( -\frac{dP}{dz} \right) \quad (*\text{separant variables}*)$$

$$\frac{dm}{dt} \int_{z_1}^{z_2} dz =$$

$$-\frac{\pi r^4 M}{8 \eta R T} \int_{P_1}^{P_2} P dP \quad (* \text{ que ens porta a l'expressió } *) \Rightarrow \frac{dm}{dt} = \frac{\pi r^4 M}{16 \eta R T} \frac{(P_1^2 - P_2^2)}{(z_2 - z_1)}$$

Si substituïm la massa en grams per massa en mols tindrem l'expressió:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\pi r^4}{16 \eta R T} \frac{(P_1^2 - P_2^2)}{(z_2 - z_1)} \quad (* \text{ tot i que } n = m/M \quad *)$$

**Significat:**

$\frac{dm}{dt}$ ,  $\frac{dn}{dt}$ , són els cabals màssics i cabals molars respectivament. També reben el nom de flux màssic i flux molar respectivament (kg/s o mol/s).

$r$  és el radi de la canonada en metres.

$\eta$  és la viscositat del gas a eixa temperatura. Unitats  $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

$R$  constant dels gasos  $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ .

$T$  temperatura absoluta de l'experiment en K.

$P_1$  i  $P_2$  Pressió a l'inici i al final de la canonada en Pascals o  $N m^{-2}$

$L = z_2 - z_1$  longitud de la canonada de geometria suposada cilíndrica expressada en metres.

**3.3.- Tenim dos dipòsits de calor un a 275K i altre a 325K. Aquests focus es comuniquen per mitjà d'una vareta cilíndrica de ferro ( $\kappa=0.80 \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) de 200 cm de longitud. La vareta està adientment aïllada per a que no hi haja pèrdues de calor. En un minut se transporten 288 J quan el sistema ha assolit el règim estacionari. Quin serà el valor del diàmetre, d, de la vareta de transmissió?**

Per definició de la densitat de flux de calor  $J$ :

$$J = \frac{dq}{A dt} = -\kappa \frac{\Delta T}{\Delta z}$$

De les dades que ens dóna l'enunciat tindrem:

$$\Delta T = 275K - 325K ;$$

$$\Delta z = 200 \text{ cm} ;$$

$$\kappa = 0.80 \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1};$$

$$\dot{q} = \text{flux} = \frac{dq}{dt} = \frac{288 \text{ J}}{60 \text{ s}};$$

$$\text{Solve} \left[ \frac{\text{flux}}{\text{Area}} == -\kappa \frac{\Delta T}{\Delta z}, \text{Area} \right] /.$$

$$\left\{ \text{flux} \rightarrow \frac{288. \text{ J}}{60. \text{ s}}, \kappa \rightarrow 0.80 \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}, \Delta T \rightarrow -50 \text{ K}, \Delta z \rightarrow 200 \text{ cm} \right\}$$

$$\left\{ \left\{ \text{Area} \rightarrow 24. \text{ cm}^2 \right\} \right\}$$

$$\text{NSolve} \left[ 24 \text{ cm}^2 == \pi r^2, r \right];$$

$$\text{radi} = \text{Last} [r /. \%]$$

$$2.76395 \text{ cm}$$

$$\text{Style} ["\text{diàmetre}_{\text{canonada}} = " \text{PrecedenceForm}[2 \text{ radi}, 500],$$

$$\text{"Subsection"}, \text{FontColor} \rightarrow \text{Hue}[0.65]]$$

$$\text{diàmetre}_{\text{canonada}} = 5.52791 \text{ cm}$$

4.- Contesteu raonadament a les següents qüestions.

4.1.- Tenim una molècula gasosa en una caixa cúbica d'un cm de costat, tal que  $M = 40 \text{ g/mol}$ . **(2.5 punts)**

- Determineu la temperatura característica translacional en la direcció x. Quin és el seu significat?.
- Calculeu la funció de partició translacional a  $0^\circ \text{C}$  i a  $0 \text{ K}$  de dita molècula atrapada en la caixa cúbica.

4.2.- Els nivells d'energia vibracional de la molècula de  $X_2$  respecte al estat fonamental tenen els següents nombres d'ona: 213.30, 425.39, 636.27, 845.39, 1054.38  $\text{cm}^{-1}$ . **(2.5 punts)**

- Obteniu la funció de partició vibracional a 298 K suposant que la vibració de la molècula de  $X_2$  es pot considerar harmònica sabent que  $\omega = 214.6 \text{ cm}^{-1}$ .
- Determineu la proporció de molècules que es troben en l'estat fonamental i en los dos estats excitats vibracionals inferiors a la temperatura de 298 K.

4.3.- Una mostra de polimetilmetacrilat (PMMA) en propanol presenta una temperatura  $\Theta = 85.2^\circ \text{C}$  a una composició de PMMA  $\phi_2 = 0.21$ . El màxim de la corba per a  $M_1 = 950000$  és  $75.4^\circ \text{C}$  i  $\phi_2 = 0.28$  i per a  $M_2 = 775000$  és  $69.8^\circ \text{C}$  i  $\phi_2 = 0.34$ . **(5 punts)**

- Quin és el significat de les temperatures  $85.2^\circ \text{C}$ ,  $75.4^\circ \text{C}$  i  $69.8^\circ \text{C}$ ?
- Expliqueu com varia la miscibilitat amb el pes molecular del PMMA i amb la fracció en volum del



PMMA.

- c) Seria possible tenir una única fase per a un polímer amb  $M = 825000$ ? Com trobaríem la mescla polímer/dissolvent a  $T = 50$  °C i  $\chi = 0.30$ ?
- d) Imagineu que teniu una mostra polidispersa de PMMA. Quin procediment seguiríeu per a separar las cadenes de major pes molecular de les de menor?
- e) Quina teoria es pot utilitzar per a descriure aquest comportament de solubilitat polímer/dissolvent? Per què?

#### 4.1.- a) Temperatura característica de translació per a molècula $M=40$ g/mol

Per a una partícula en una caixa monodimensional, l'energia quàntica de translació venia donada per l'expressió:

$$\varepsilon_{\text{Tras},x} = \frac{h^2}{8 m a^2} (n_x^2 - 1);$$

Quedant per a la funció de partició translacional monodimensional l'expressió:

$$q_x = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8 m a^2 k T} (n_x^2 - 1)} = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{\theta_{\text{Trans}}}{T} (n_x^2 - 1)}$$

Per tant al conjunt de constants que només depèn de la massa de la partícula i de les dimensions del recipient se li denomina  $\theta_{\text{Traslacional}}$  i té dimensió de temperatura per això li se diu temperatura característica de translació.

El seu significat és que dóna una estimació de a quin valor de la temperatura comencen a ocupar-se estats translacionals diferents del fonamental.

$$\theta_{\text{Trans}} [\text{massa}_-, a_-] := \frac{h^2}{8 \text{ massa } a^2 k};$$

$$\theta_{\text{Trans}} [\text{massa}, a] /. \{h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}, \\ \text{massa} \rightarrow 40. \times 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}, a \rightarrow 0.01 \text{ m}, k \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}\} /. \text{J s}^2 \rightarrow \text{kg m}^2 \\ 5.98449 \times 10^{-16} \text{ K}$$

```
Style[" $\theta_{\text{Trans}}$ " PrecedenceForm[5.984`*^-16 K, 500],
"Subsection", FontColor -> Hue[0.65]]
```

$$\theta_{\text{Trans}} = 5.984 \times 10^{-16} \text{ K}$$

#### b) Funció de partició translacional

A 0 °C farem ús de l'expressió per a altes temperatures, aleshores tindrem:

$$q_{\text{Trans}} [V_-, \text{massa}_-, T_-] := \left( \frac{2 \pi \text{ massa } k T}{h^2} \right)^{3/2} V;$$

$$q_{\text{Trans}} [V, \text{massa}, T] /. \{h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}, \text{massa} \rightarrow 40. \times 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}, \\ V \rightarrow (0.01 \text{ m})^3, k \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 273 \text{ K}\} /. \text{m}^3 \left( \frac{\text{kg}}{\text{J s}^2} \right)^{3/2} \rightarrow 1$$

$$2.14456 \times 10^{26}$$

```
Style[" $q_{\text{Trans}} (273 \text{ K})$ " PrecedenceForm[2.1445583222486884`*^26, 500],
"Subsection", FontColor -> Hue[0.65]]
```

$$q_{\text{Trans}} (273 \text{ K}) = 2.14456 \times 10^{26}$$

A 0K no podem fer servir l'aproximació d'altres temperatures si no que en el desenvolupament del sumatori se quedem en el primer terme de l'energia és a dir Si  $T = 0 \text{ K}$   $q_{\text{Traslació}} = 1$

Style["qTrans (0 K) =" PrecedenceForm[1 , 500] , "Subsection" , FontColor → Hue[0.65] ]

$$q_{\text{Trans}}(0\text{K}) = 1$$

## 4.2.- a) Càlcul de la funció de partició vibracionala 298K oscil.lador harmònic $\tilde{\nu}=214.6\text{ cm}^{-1}$

La funció de partició vibracional pel model de l'oscil.lador harmònic és:

$$q_{\text{Vib}}[\nu, T] := \frac{1}{1 - \text{Exp}\left[-\frac{h c \nu}{k T}\right]}$$

$$q_{\text{Vib}}[\nu, T] /. \{h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}, c \rightarrow 2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, \\ k \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K}, \nu \rightarrow 214.6 \text{ cm}^{-1}\}$$

1.54999

Style["qVib (298 K) =" PrecedenceForm[1.54999 , 500] , "Subsection" , FontColor → Hue[0.65] ]

$$q_{\text{Vib}}(298\text{K}) = 1.54999$$

## b) Determineu la proporció de molècules que es troben en l'estat fonamental i en los dos estats excitats vibracionals inferiors a la temperatura de 298 K.

Per a calcular la proporció de molècules que se troben en en l'estat fonamental ( $v=0$ ) i els dos estats excitats vibracionals inferiors ( $v=1, v=2$ ) a 298K tenint en compte la col.lecció d'estats vibracionals que ens donen en l'enunciat farem:

$$\frac{\langle N_i \rangle}{N} = \frac{e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{q}$$

Tot i que en l'enunciat ens diuen que concretament aquesta molècula té 6 estats vibracionals contats des del fonamental tindrem:

$v := \text{Table}[i, \{i, 0, 5, 1\}];$

$\nu := \{0., 213.30, 425.39, 636.27, 845.39, 1054.38\} \text{ cm}^{-1};$

La definició discreta de la funció de partició vibracional quan no se compta amb  $\infty$  estats (cas de l'oscil.lador harmònic) si no uns determinats estats (aquest cas) haurem de fer la summa discreta de termes tals com:

$$q_{\text{Vib}}[T] := \sum_{v=0}^5 g_i e^{-\frac{\epsilon_{\text{vib}, v}}{kT}} = 1 + \text{Exp}\left[-\frac{\epsilon_1}{kT}\right] + \text{Exp}\left[-\frac{\epsilon_2}{kT}\right] + \text{Exp}\left[-\frac{\epsilon_3}{kT}\right] \dots \text{Exp}\left[-\frac{\epsilon_5}{kT}\right];$$

prenent  $g_i = 1$  per a tots i cadascun per que no ens diuen el contrari. Tractant l'energia de cada estat com  $\epsilon_i = h c \nu_i$

$$\text{exp} := \text{Table}\left[\text{Exp}\left[-\frac{h c \nu[[i]]}{k T}\right], \{i, 1, 6\}\right] /. \{h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}, \\ c \rightarrow 2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, k \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K}\};$$

$$q_{\text{Vib}} = \text{Sum}\left[\text{Exp}\left[-\frac{h c \nu[[i]]}{k T}\right], \{i, 1, 6\}\right] /. \{h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}, \\ c \rightarrow 2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, k \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K}\}$$

1.55468

```
TableForm[TableForm[{{v, v/(cm^-1), exp}},
  TableAlignments -> Left, TableHeadings -> {None, {"v", "v/cm^-1", "e^(-hc v / kT)"}}],
  TableForm[{" ", "qVibració =", summa}]]]
```

v	v/cm <sup>-1</sup>	e <sup>-<math>\frac{hc \tilde{\nu}}{kT}</math></sup>
0	0.	1.
1	213.3	0.357068
2	425.39	0.128245
3	636.27	0.0463302
4	845.39	0.0168803
5	1054.38	0.00615414
	qVibració =	1.55468

Si ens demanen la proporció de molècules que ocupen els estats fonamental i els dos següents excitats farem:

```
v = Table[v[[i]], {i, 3}];
```

```
nu = Table[v[[i]], {i, 1, 3}] cm;
```

```
expnu = Table[Exp[- $\frac{h c v[[i]]}{k T}$ ], {i, 1, 3}] /. {h -> 6.62608 x 10^-34 J s,
  c -> 2.99792458 x 10^10 cm s^-1, k -> 1.38066 x 10^-23 J K^-1, T -> 298 K};
```

```
summanu = 100 Sum[Exp[- $\frac{h c v[[i]]}{k T}$ ]/qVib, {i, 3}] /. {h -> 6.62608 x 10^-34 J s,
  c -> 2.99792458 x 10^10 cm s^-1, k -> 1.38066 x 10^-23 J K^-1, T -> 298 K};
```

```
Style[TableForm[TableForm[{{v, nu, expnu, expnu/qVib}}, TableAlignments -> Left,
```

```
  TableHeadings -> {None, {"v", "v/cm^-1", "e^(-hc v / kT)", " $\frac{\langle N_i \rangle}{N} = \frac{e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{q_{Vib}}$ "}}],
```

```
  TableForm[{" ", "qVibració =", summa, summanu "%"}]]],
```

```
"Subsection", FontColor -> Hue[0.65]]]
```

v	v/cm <sup>-1</sup>	e <sup>-<math>\frac{hc \tilde{\nu}}{kT}</math></sup>	$\frac{\langle N_i \rangle}{N} = \frac{e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{q_{Vib}}$
0	0.	1.	0.64322
1	213.3	0.357068	0.229673
2	425.39	0.128245	0.0824895
	qVibració =	1.55468	95.5383 %

4.3.- Una mostra de polimetilmetacrilat (PMMA) en propanol presenta una temperatura  $\Theta$  de 85.2 °C a una composició de PMMA  $\phi_2=0.21$ . El màxim de la corba per a  $M_1= 950000$  és 75.4 °C i  $\phi_2=0.28$  i per a  $M_2= 775000$  és 69.8 °C i  $\phi_2=0.34$ .

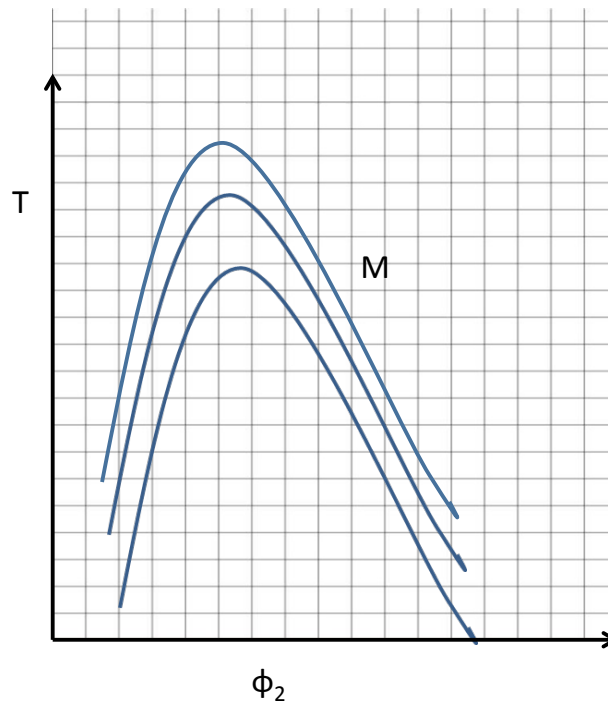
a) Quin és el significat de les temperatures 85.2 °C, 75.4 °C i 69.8 °C?

T=85,2 °C és la temperatura theta,  $\Theta$ , o temperatura crítica per a pes molecular infinit. Correspon a una situació on no hi ha interaccions i les macromolècules tienen les seues dimensions sense pertorbar.

Les temperatures T=75,4 i 69,8 T=85,2 °C són les temperatures del màxim de la corba de separació de fases i se coneixen com temperatures crítiques.

b) Expliqueu com varia la miscibilitat amb el pes molecular del PMMA i amb la fracció en volum del PMMA.

Per a un mateix sistema polímer/dissolvent la solubilitat minva en augmentar el pes molecular, la qual cosa es manifesta en un augment en la temperatura crítica i una disminució de la composició del màxim de la corba de separació de fases.



c) (i) Seria possible tenir una única fase per a un polímer amb  $M=825000$ ?  
(ii) Com trobaríem la mescla polímer/dissolvent a  $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$  i  $\phi_2=0.30$ ?

(i) Sí. La corba estaria situada entre la corresponent a  $M_1$  i  $M_2$  i qualsevol valor de temperatura i composició superior a la corba trobaríem la mescla en una fase.

(ii) Tindríem un sistema heterogeni en el qual el polímer no es dissol en el dissolvent.

d) Imagineu que teniu una mostra polidispersa de PMMA. Quin procediment seguiríeu per a separar les cadenes de major pes molecular de les de menor?

Si partim d'una mescla homogènia a  $T > 85,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , en minvar la temperatura precipita primer les cadenes de major pes molecular, podem separar el precipitat de la dissolució. Seguidament repetim el procediment successivament i aniríem separant en fraccions de pesos moleculars majors i en la dissolució quedarien els de menor principalment.

e) Quina teoria es pot utilitzar per a descriure aquest comportament de solubilitat polímer/dissolvent? Per què?

S'utilitza la teoria de Flory-Huggins que determina  $\Delta G$  a partir de dos termes, un configuracional ( $T\Delta S_{\text{config}}$ ) i altre energètic ( $\Delta G_{12}$ ). El terme energètic depèn del paràmetre d'interacció,  $\chi$ , que és inversament proporcional a la temperatura. Así, en augmentar la temperatura minva la miscibilitat.

5.- a) S'estudia l'adsorció d'un compost A sobre un catalitzador sòlid. S'ha determinat que a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  la pressió d'A en equilibri necessària per a tenir coberta el 50% de la superfície és  $0.8\text{ atm}$  i que l'adsorció és un procés exotèrmic amb una entalpia d'adsorció estàndard de  $-40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Suposant vàlida la isoterma de Langmuir:

i) Determineu la constant d'adsorció a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

ii) Determineu la pressió necessària per assolir el mateix grau de recobriment a 50 °C i la constant d'adsorció a dita temperatura.

b) S'estudia la reacció de descomposició d'A sobre el catalitzador:  $A \rightleftharpoons B + C$  determinant-se que la reacció transcorre en tres etapes: l'adsorció d'A, la reacció superficial de descomposició d'A en B i C i la desorció de B. Tot i sabent que totes les etapes són reversibles i que C no s'adsorbeix significativament, escriviu la llei de velocitat en funció de les pressions de reactius i productes suposant que l'etapa d'adsorció d'A és significativament més lenta que les demés.

c) Per a un cas en el que l'adsorció d'A és l'etapa lenta s'ha determinat la velocitat inicial de la reacció per a una pressió d'A igual a 0.2 atm, obtenint-se  $3.00 \cdot 10^{-4}$  mol/h·g a 25 °C i  $5.84 \cdot 10^{-3}$  mol/h·g a 50 °C respectivament. Determinar l'energia d'activació per al procés d'adsorció i de desorció d'A.

### a) (i) Determineu la constant d'adsorció a 25 °C

Isoterma de Langmuir per al procés d'adsorció  $A(\text{gas}) \rightleftharpoons A(\text{ads})$

$$\text{Solve}[\theta == \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}, K_A] /. \{\theta \rightarrow 0.5, P_A \rightarrow 0.8 \text{ atm}\}$$

$$\left\{ \left\{ K_A \rightarrow \frac{1.25}{\text{atm}} \right\} \right\}$$

`Style["KA(25°C) =" PrecedenceForm[1.25 atm-1, 500],`  
`"Subsection", FontColor → Hue[0.65] ]`

$$K_A(25^\circ\text{C}) = \frac{1.25}{\text{atm}}$$

### (ii) Determineu la pressió necessària per assolir el mateix grau de recobriment a 50 °C i la constant d'adsorció a dita temperatura.

Per determinar la pressió a 50°C per al mateix grau de recobriment (o un altre qualsevol) és necessari conèixer l'altra variable que és la constant d'equilibri d'Adsorció a eixa temperatura,  $K_A(50^\circ\text{C})$ . Com ens donen el valor de l'entalpia d'adsorció usarem la llei de van't Hoff que relaciona les constants d'equilibri a dues temperatures:

$$\text{Solve}[\text{Log}\left[\frac{K_{25}}{K_{50}}\right] == \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R} \left(\frac{1}{T_{50}} - \frac{1}{T_{25}}\right), K_{50}] /. \{K_{25} \rightarrow 1.25 \text{ atm}^{-1},$$

$$\Delta H_{\text{ads}} \rightarrow -40000.0 \text{ J mol}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T_{25} \rightarrow 298 \text{ K}, T_{50} \rightarrow 323 \text{ K}\}$$

$$\left\{ \left\{ K_{50} \rightarrow \frac{0.358302}{\text{atm}} \right\} \right\}$$

`Style["KA(50°C) =" PrecedenceForm[0.3583 atm-1, 500],`  
`"Subsection", FontColor → Hue[0.65] ]`

$$K_A(50^\circ\text{C}) = \frac{0.3583}{\text{atm}}$$

Tornem a l'expressió de Langmuir i resollem per a  $K_A(50)$  coneguda quina és la pressió:

$$\text{Solve}[\theta == \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}, P_A] /. \{\theta \rightarrow 0.5, K_A \rightarrow 0.3583 \text{ atm}^{-1}\}$$

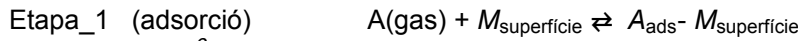
$$\left\{ \left\{ P_A \rightarrow 2.79096 \text{ atm} \right\} \right\}$$

Style["P<sub>A</sub>(50°C) =" PrecedenceForm[2.79 atm, 500] ,  
 "Subsection", FontColor → Hue[0.65]]

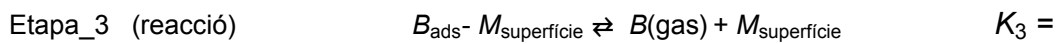
**P<sub>A</sub>(50°C) = 2.79 atm**

**b) Escrigueu la llei de velocitat en funció de les pressions de reactius i productes suposant que l'etapa d'adsorció d'A es significativament més lenta que les demés.**

El mecanisme d'Adsorció-Desorció del gas A en B+C que ens proposen en 3 etapes d'equilibri així com les equacions d'equilibri que caldrà plantejar és visualitzen i resumeixen en el següent:



$$K_1 = K_A = \frac{\theta_A}{P_A(1-\theta_A-\theta_B)}$$



$$\frac{1}{K_B} = \frac{P_B(1-\theta_A-\theta_B)}{\theta_B}$$

Si ens diuen que l'etapa de l'adsorció d'A en la superfície es considera que és més lenta que les altres dues, vol dir que la velocitat d'aquesta reacció està controlada per la primera etapa, i aleshores haurem de procedir de la següent forma:

$$v = k_1 P_A(1 - \theta_A - \theta_B) - k_{-1} \theta_A$$

Les altres etapes (2 i 3) les considerarem d'equilibri, i de les corresponents expressions de  $K_2$  i  $K_3$  podrem aïllar els valors de  $\theta_A$  i  $\theta_B$  necessaris per expressar la velocitat en funció de paràmetres de pressions i de constants d'equilibri dels reactius i productes que ens demanen.

**Solve** [ {  $K_2 == \frac{\theta_B P_C}{\theta_A}$ ,  $\frac{1}{K_B} == \frac{P_B (1 - \theta_A - \theta_B)}{\theta_B}$  } , {  $\theta_A$ ,  $\theta_B$  } ]

$$\left\{ \left\{ \theta_A \rightarrow \frac{K_B P_B P_C}{K_2 + K_2 K_B P_B + K_B P_B P_C}, \theta_B \rightarrow \frac{K_2 K_B P_B}{K_2 + K_2 K_B P_B + K_B P_B P_C} \right\} \right\}$$

Substituint aquests valors de les fraccions de recobriment d'A i de B en l'expressió de la velocitat obtindrem:

**Solve** [  $v == k_1 P_A (1 - \theta_A - \theta_B) - k_{-1} \theta_A$ ,  $v$  ] / .

$$\left\{ \left\{ \theta_A \rightarrow \frac{K_B P_B P_C}{K_2 + K_2 K_B P_B + K_B P_B P_C}, \theta_B \rightarrow \frac{K_2 K_B P_B}{K_2 + K_2 K_B P_B + K_B P_B P_C} \right\} \right\}$$

$$\left\{ \left\{ v \rightarrow k_1 P_A - \frac{k_1 K_2 K_B P_A P_B}{K_2 + K_2 K_B P_B + K_B P_B P_C} - \frac{k_{-1} K_B P_B P_C}{K_2 + K_2 K_B P_B + K_B P_B P_C} - \frac{k_1 K_B P_A P_B P_C}{K_2 + K_2 K_B P_B + K_B P_B P_C} \right\} \right\}$$

La podem simplificar mitjançant la instrucció, Simplify

**% // Simplify**

$$\left\{ \left\{ v \rightarrow \frac{k_1 K_2 P_A - k_{-1} K_B P_B P_C}{K_2 + K_2 K_B P_B + K_B P_B P_C} \right\} \right\}$$

$$\text{Style}["v = \text{PrecedenceForm}\left[\frac{k_1 P_A - k_{-1} \frac{K_B}{K_2} P_B P_C}{1 + K_B P_B + \frac{K_B}{K_2} P_B P_C}, 500\right],$$

"Subsection", FontColor → Hue[0.65]]

$$v = \frac{k_1 P_A - \frac{k_{-1} K_B P_B P_C}{K_2}}{1 + K_B P_B + \frac{K_B P_B P_C}{K_2}}$$

c) Determinar l'energia d'activació per al procés d'adsorció i de desorció d'A en el cas que ens demanen.

Reprenem l'expressió de la velocitat que hem deduït a l'apartat (b) i apliquem les condicions inicials que lògicament impliquen  $P_B = P_C = 0$  doncs estem a l'inici i quasi no s'haurà format algo de B ni C.

$$v \rightarrow \frac{k_1 K_2 P_A - k_{-1} K_B P_B P_C}{K_2 + K_2 K_B P_B + K_B P_B P_C} /. \{v \rightarrow v_0, P_B \rightarrow 0, P_C \rightarrow 0, P_A \rightarrow P_{A0}\}$$

$$v_0 \rightarrow k_1 P_{A0}$$

De l'enunciat (c) i de les condicions inicials obtenim podem conèixer les  $k_1$  a dues temperatures:

$$\text{Solve}[\{v_{T1} == k_{T1} P_{A01}, v_{T2} == k_{T2} P_{A02}\}, \{k_{T1}, k_{T2}\}] /. \{v_{T1} \rightarrow 3.00 \times 10^{-4} \text{ mol / (h g)}, P_{A01} \rightarrow 0.2 \text{ atm}, v_{T2} \rightarrow 5.84 \times 10^{-3} \text{ mol / (h g)}, P_{A02} \rightarrow 0.2 \text{ atm}\}$$

$$\left\{ \left\{ k_{T1} \rightarrow \frac{0.0015 \text{ mol}}{\text{atm g h}}, k_{T2} \rightarrow \frac{0.0292 \text{ mol}}{\text{atm g h}} \right\} \right\}$$

Calculem l'energia d'activació a partir de la llei d'Arrhenius a dues temperatures:

$$\text{Solve}[\text{Log}\left[\frac{k_{T1}}{k_{T2}}\right] == \frac{\text{Energia}_{a1}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right), \text{Energia}_{a1}] /. \{k_{T1} \rightarrow \frac{0.0015 \text{ mol}}{\text{atm g h}}, k_{T2} \rightarrow \frac{0.0292 \text{ mol}}{\text{atm g h}}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T_1 \rightarrow 298 \text{ K}, T_2 \rightarrow 323 \text{ K}\}$$

$$\left\{ \left\{ \text{Energia}_{a1} \rightarrow \frac{95034.7 \text{ J}}{\text{mol}} \right\} \right\}$$

Tot i que el procés d'adsorció - desorció el considerem d'equilibri, sabent l'entalpia d'adsorció podem determinar l'energia de activació de l'etapa de desorció:

$$\Delta H_{\text{ads}, A} = E_{a,1} - E_{a,-1} \text{ i aleshores tindrem } \Rightarrow E_{a,-1} = E_{a,1} - \Delta H_{\text{ads}, A} = 95034.7 - (-40000.0) \text{ J mol}^{-1}$$

$$\text{Style}[\text{TableForm}[\left\{ \left\{ 95 \text{ kJ mol}^{-1}, 135 \text{ kJ mol}^{-1} \right\} \right\}, \text{TableHeadings} \rightarrow \{\text{None}, \{ "E_{a,1}", "E_{a,-1}" \} \}], \text{"Subsection"}, \text{FontColor} \rightarrow \text{Hue}[0.65]]$$

$E_{a,1}$	$E_{a,-1}$
<hr style="width: 100%;"/>	<hr style="width: 100%;"/>
$95 \text{ kJ}$	$135 \text{ kJ}$
$\text{mol}$	$\text{mol}$

6.- Marqueu sense ambigüitat la resposta correcta de cada apartat, tot i sabent que cada contestació correcta val 2 punts i cada resposta incorrecta descomptarà 0.5 punts.

6.1.- El pes molecular terme mitjà en pes d'un polímer és  $M_n = 320000$  i el seu índex de polidispersitat, 1.25

- a)  $M_w = 400000$ ,  $M_v = 350000$  y  $M_z = 195000$ .
- b)  $M_w = 256000$ ,  $M_v = 350000$  y  $M_z = 195000$ .
- c)  $M_w = 256000$ ,  $M_v = 795000$  y  $M_z = 950000$ .
- d)  $M_w = 400000$ ,  $M_v = 795000$  y  $M_z = 950000$ .

La resposta correcta és que les dades no estan correctament presentats doncs hi ha contradicció entre valors numèrics entre  $M_v$  i  $M_w$ . Aleshores la resposta correcta seria "Ninguna de les contestacions és correcta".

6.2.- En una reacció química en la qual intervenen àtoms de baix pes molecular el valor de la constant de velocitat calculada amb la teoria de l'estat de transició:

- a) és menor que el valor experimental a causa d'efectes de no equilibri.
- b) és igual al valor experimental.
- c) és menor que el valor experimental a causa de l'efecte túnel.
- d) és major que el valor experimental a causa de l'efecte túnel.

6.3.- La funció de distribució  $g(v_x)$ :

- a) presenta un major valor absolut en augmentar el pes molecular.
- b) al minvar el pes molecular, el seu valor augmenta per a valors alts de la velocitat.
- c) el màxim és major a mesura que augmenta la temperatura.
- d) la disminució de la temperatura produeix el mateix efecte que la disminució de la massa molecular.

6.4.- Si la tensió superficial de la interfase Hg/dissolució assoleix un valor màxim de  $0.5 \text{ N m}^{-1}$  quan el potencial total és  $0.25 \text{ V}$  i minva un 30% quan el potencial és  $0.15 \text{ V}$ , la capacitat superficial de la interfase val:

- a)  $3 \text{ F/m}^2$
- b)  $1 \text{ F/m}^2$
- c)  $10 \text{ F/m}^2$
- d)  $30 \text{ F/m}^2$

6.5.- En l'interior d'un capil·lar un líquid pur pot condensar:

- a) a la pressió de vapor.
- b) un líquid en el interior d'un capil·lar no mai condensa.
- c) a pressions menors que la pressió de vapor.
- d) a pressions majors que la pressió de vapor