

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. Quina de les magnituds següents és adimensional?

- a) La freqüència de Larmor
- b) El factor g nuclear
- c) La component z del moment magnètic nuclear
- d) Cap de les respostes anteriors

1.2. Si introduïm en un camp magnètic un nucli  $^1H$  ( $I = 1/2$ ) i en un altre camp un nucli  $^{10}B$  ( $I = 3$ ), la interacció entre el camp i el moment magnètic de cada nucli...

- a) ... provocarà, en cada cas, l'aparició de dos estats diferents d'energia, de manera que cada nucli només donarà lloc a una freqüència de ressonància.
- b) ... provocarà l'aparició d'un major nombre d'estats de diferent energia en  $^{10}B$  que en  $^1H$ , de manera que s'observarà una major quantitat de freqüències de ressonància en  $^{10}B$  que en  $^1H$ .
- c) ... provocarà l'aparició d'un major nombre d'estats de diferent energia en  $^{10}B$  que en  $^1H$ , però cada nucli donarà lloc a una única freqüència de ressonància
- d) ... no donarà lloc a cap ressonància en el cas de  $^{10}B$ , ja que no té un valor de I semienter.

1.3. La contribució electrònica a l'energia interna per a un gas ideal de molècules amb un estat fonamental singlet i sense estats excitats electrònics de baixa energia és:

- a) 0
- b) 1
- c) Igual a la degeneració del nivell fonamental
- d) Positiva i augmenta amb la temperatura

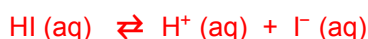
1.4. Disposem de dues mostres de dos gasos monoatòmics amb diferent massa molecular a la mateixa temperatura. D'acord amb la teoria cinètica de gasos, la fracció de molècules amb energia cinètica de translació compresa entre 0 i  $10^{-20}$  J serà:

- a) Igual per a ambdós gasos
- b) Major per al gas amb major massa molecular
- c) Major per al gas amb menor massa molecular
- d) Major per al gas amb menor massa molecular i menor temperatura d'ebullició

1.1. Quina de les propietats següents disminueix notablement quan augmenta la pressió?

- a) La viscositat dels líquids
- b) La viscositat dels gasos diluïts
- c) La conductivitat tèrmica dels gasos diluïts
- d) Cap de les respostes anteriors

2. La constant rotacional del iodur d'hidrogen (HI) és 200.6 GHz i la seua freqüència de vibració és de  $2460 \text{ cm}^{-1}$ . El HI és un àcid fort que en dissolució aquosa és dissocia:



L'anió iodur pot actuar com a nucleòfil en una dissolució de metanol, amb catàlisi àcida, per generar iodur de metil a través d'una reacció de substitució nucleòfila bimolecular  $S_N2$ . Mitjançant càlculs

mecanoquàntics s'ha estudiat la reacció  $S_N2$  en dissolució aquosa (figura 1) i els resultats obtinguts després de localitzar i caracteritzar els punts estacionaris es mostren en la taula 1.

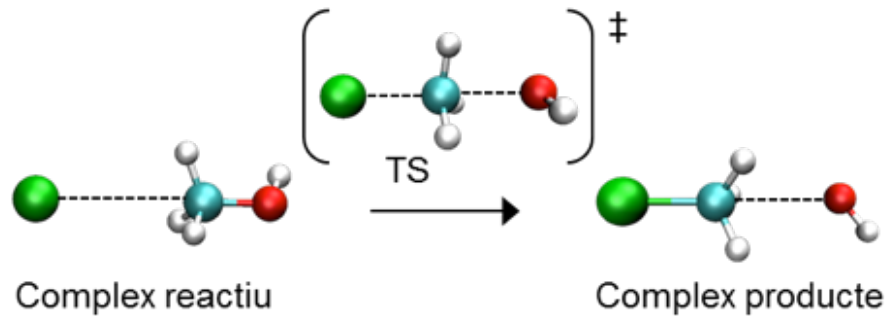


Figura 1

Taula 1

	Complex reactiu	TS*
$q_{\text{rot}}(T = 25 \text{ }^\circ\text{C})$	$1.083 \times 10^7$	$7.144 \times 10^4$
$q_{\text{vib}}(T = 25 \text{ }^\circ\text{C})$	10.172	14.564 **
Energia potencial de l'estat fonamental ( $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	-36.78	-10.55
Entropia ( $\text{cal mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	76.61	77.19

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

\*\* En el valor  $q_{\text{vib}}$  del TS està excloua la contribució vibracional de la coordenada de reacció

2.1. Calculeu la temperatura característica rotacional i vibracional del HI. Indiqueu i justifiqueu si es pot emprar l'aproximació d'alta temperatura per obtenir les corresponents funcions de partició. Calculeu les funcions de partició rotacional i vibracional. (3 Punts)

La temperatura característica rotacional,  $\theta_{\text{rot}}$ , es defineix com:

$$\theta_{\text{rot}}[\text{B}_-] := \frac{h B}{k};$$

On  $h$  i  $k$  són les constants de Planck i Boltzmann respectivament i la  $B$  és la constant rotacional.

$$\theta_{\text{rot}}[\text{B}] /. \{B \rightarrow 200.6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}, h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}, k \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}\}$$

9.62722 K

`Style[" $\theta_{\text{rot}} = 9.63 \text{ K}$ ", "Subsection", FontColor -> Hue[0.65]]`

$$\theta_{\text{rot}} = 9.63 \text{ K}$$

La temperatura característica vibracional,  $\theta_{\text{vib}}$ , es defineix com:

$$\theta_{\text{vib}}[\nu_-] := \frac{h \nu}{k}; \quad (* \text{ si la } \nu \text{ ve donada en Hz } *)$$

$$\theta_{\text{vib}}[\tilde{\nu}_-] = \frac{h c \tilde{\nu}}{k}; \quad \text{si la freqüència ve donada en } \text{cm}^{-1}.$$

On  $h$  i  $k$  són les constants de Planck i Boltzmann respectivament i la  $\nu$  o  $\tilde{\nu}$  és la freqüència de vibració donada en Hz o  $\text{cm}^{-1}$  respectivament. Com la freqüència de vibració ens la donen en  $\text{cm}^{-1}$ , farem

$$\theta_{\text{vib}} = \frac{h c \tilde{\nu}}{k}; \theta_{\text{vib}} /. \{ \tilde{\nu} \rightarrow 2460 \text{ cm}^{-1}, h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}, \\ k \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, c \rightarrow 2.9979 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1} \}$$

3539.34 K

Style[" $\theta_{\text{vib}} = 3539.34 \text{ K}$ ", "Subsection", FontColor -> Hue[0.65]]

$$\theta_{\text{vib}} = 3539.34 \text{ K}$$

**Rotacional:** es compleix la condició que  $T(298 \text{ K}) \gg \theta_{\text{rot}}$ , la separació entre estats és molt petita comparada amb el valor de  $k \cdot T$ , hi hauran molts estats accessibles i el sumatori es podrà substituir per una integral. Per tant, podem emprar l'aproximació d'alta temperatura per al càlcul de la funció de partició rotacional.

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

On  $T$  és la temperatura absoluta i  $\sigma$  el número de simetria per a distingir si la molècula és homonuclear o heteronuclear. Aquí per al HI serà  $\sigma = 1$  (heteronuclear).

$$q_{\text{Rot}}[298. \text{ K}, 200.6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}] /. \{ \sigma \rightarrow 1, h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}, k \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \}$$

30.9539

Style[" $q_{\text{rot}} = 30.95$ ", "Subsection", FontColor -> Hue[0.65]]

$$q_{\text{rot}} = 30.95$$

**Vibracional:** no es compleix la condició que  $T(298 \text{ K}) \gg \theta_{\text{vib}}$ , aleshores no se pot assumir que existeixen molts estats vibracionals accessibles per a suposar que se té un continu d'energies. Per tanto, per a calcular la funció de partició vibracional s'haurà de realitzar el sumatori:

$$q_{\text{vib}}(T) = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-v \frac{\theta_{\text{vib}}}{T}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_e}{kT}}} = 1$$

$$q_{\text{Vib}}[T_] := \sum_{v=0}^{\infty} \text{Exp}\left[-v \frac{\theta_{\text{vib}}}{T}\right];$$

qVib[T]

$$\frac{e^{-\frac{ch\tilde{\nu}}{kT}}}{-1 + e^{-\frac{ch\tilde{\nu}}{kT}}}$$

$$q_{\text{Vib}}[298 \text{ K}] /. \{ \tilde{\nu} \rightarrow 2460 \text{ cm}^{-1}, h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}, \\ k \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, c \rightarrow 2.9979 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1} \}$$

1.00001

Style[" $q_{\text{vib}} = 1$ ", "Subsection", FontColor -> Hue[0.65]]

$$q_{\text{vib}} = 1$$

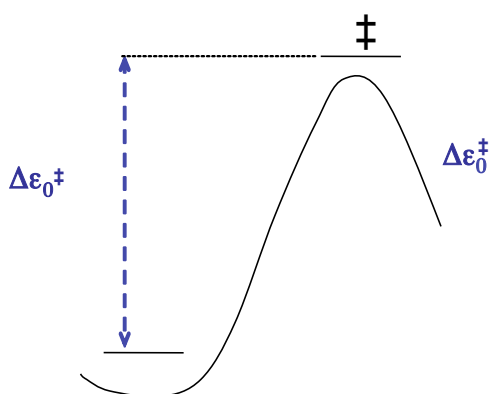
2.2. Calculeu la constant de velocitat de la reacció  $S_N2$  a 25 °C utilitzant la teoria de l'estat de transició.

(3 Punts)

**ClearAll[qRot, qVib];**

La constant de velocitat de la reacció,  $k_r$ , se calcula a partir de l'expressió següent on els paràmetres necessaris se especifiquen en la figura següent:

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{\bar{q}^\ddagger}{q(R)} \frac{N_A V}{N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_0^\ddagger}{RT}\right)$$



De les dades de la Taula 1 se pot calcular el valor de  $\Delta\epsilon_0^\ddagger = -10.55 \text{ kcal mol}^{-1} - (-36.78 \text{ kcal mol}^{-1}) = 26.23 \text{ kcal mol}^{-1}$  que en unitats del S.I. suposa un valor de:  $\Delta\epsilon_0^\ddagger = 109746. \text{ J mol}^{-1}$

Caldrà calcular també els valors de les funcions de partició dels reactius i de l'estat de transició. Així:

$q(R) = q_{\text{Trans}}(R) q_{\text{Rot}}(R) q_{\text{Vib}}(R) q_{\text{Elec}}(R)$ ; on (R) significa Complex Reactiu per distingir de (TS) o (‡)

$$q_{\text{Trans}}[m, T] := \left(\frac{2 \pi m_R k T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot V;$$

(\* No cal calcular doncs la massa  $m_R$  és la mateixa per a TS \*)

$$q_{\text{Rot}_R} = 1.083 \times 10^5;$$

$$q_{\text{Vib}_R} = 10.172;$$

$$q_{\text{Elec}_R} = 1;$$

Per a l'Estat de Transició (TS) tindrem:

$$\bar{q}^\ddagger = q_{\text{Trans}}^\ddagger q_{\text{Rot}}^\ddagger \bar{q}_{\text{Vib}}^\ddagger q_{\text{Elec}}^\ddagger;$$

$$q_{\text{Trans}}[m, T] := \left(\frac{2 \pi m_R^\ddagger k T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot V; (* \text{ que coincideix amb la } q_{\text{Trans}}(R) *)$$

$$q_{\text{Rot}}^\ddagger = 7.144 \times 10^4;$$

$$q_{\text{Vib}}^\ddagger = 14.564;$$

$$q_{\text{Elec}}^\ddagger = 1;$$

Segons aquests valor si substituïm a l'expressió de la constant de velocitat tindrem:

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

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{q_{\text{Trans}}^\ddagger q_{\text{Rot}}^\ddagger q_{\text{Vib}}^\ddagger q_{\text{Elec}}^\ddagger}{q_{\text{Trans}}(R) q_{\text{Rot}}(R) q_{\text{Vib}}(R) q_{\text{Elec}}(R)} \exp\left[-\frac{\Delta \varepsilon_0^\ddagger}{RT}\right];$$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{q_{\text{Rot}}^\ddagger q_{\text{Vib}}^\ddagger}{q_{\text{Rot}_R} q_{\text{Vib}_R}} \exp\left[-\frac{\Delta \varepsilon_0^\ddagger}{RT}\right];$$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{7.144 \times 10^4 \cdot 14.564}{1.083 \times 10^5 \cdot 10.172} \exp\left[-\frac{109746. \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right] / .$$

$$\{ h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}, k \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K} \}$$

$$\frac{3.40407 \times 10^{-7}}{\text{s}}$$

`Style["kr = 3.404 10-7 s-1", "Subsection", FontColor → Hue[0.65]]`

$$k_r = 3.404 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

### 2.3. Calculeu l'entalpia i l'energia d'activació de la reacció S<sub>N</sub>2 a 25 °C. (4 Punts)

L'energia d'activació s'obté com:

$$E_a = nRT + \Delta H^\ddagger$$

Per a calcular l'entalpia de activació,  $\Delta H^\ddagger$ , necessitem conèixer l'entropia d'activació i l'energia lliure d'activació. L'entropia d'activació s'obté a partir de les dades de la Taula 1.

$$\Delta S^\ddagger = S^\ddagger - S(R) = 0.58 \text{ cal/mol} = 2.427 \text{ J/mol}$$

L'energia lliure d'activació s'obté:

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

Doncs l'energia lliure d'activació s'expressarà com:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \cdot \ln \frac{k_r h}{kT} = 109887.88 \text{ J/mol} = 26.263 \text{ kcal/mol}$$

L'entalpia d'activació esdevé com:

$$\Delta H_p^{0\ddagger} = \Delta G_p^{0\ddagger} + T \cdot \Delta S_p^{0\ddagger} = 26.263 + 298 \cdot \frac{0.58}{1000} = 26.44 \text{ kcal/mol}$$

Si coneguem l'entalpia d'activació es pot calcular l'energia d'activació:

$$E_a = nRT + \Delta H_p^{0\ddagger} = RT + \Delta H_p^{0\ddagger} = \frac{8.3145}{4.184 \cdot 1000} \cdot 298 + 26.44 = 27.03 \text{ kcal/mol}$$

`Style["Ea = 27.03 kcal mol-1", "Subsection", FontColor → Hue[0.65]]`

$$E_a = 27.03 \text{ kcal mol}^{-1}$$

3.- Contesteu raonadament a les qüestions següents:

3.1. Una esfera metàl·lica de 2 mm de diàmetre cau al si d'un fluid amb una velocitat estacionària

de  $0.015 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Si les densitats del fluid i de l'esfera són  $1.29 \times 10^3$  i  $5.95 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectivament, calculeu la viscositat del líquid. Totes les dades corresponen a una temperatura de 298.15 K. **(3 Punts)**

Tot i que en la qüestió se diu que l'esfera metàl·lica cau a velocitat estacionària (o siga a  $v=\text{cte}$ ) se tindrà que complir que:

$$\sum_{\square=\square} \vec{F} = 0 = F_{\text{gravitatòria}} - F_{\text{fricció}} - F_{\text{principideArquimedes}} = 0$$

$$F_{\text{gravitatòria}} = m g;$$

$$F_{\text{fricció}} = 6 \pi \eta r v;$$

$$F_{\text{Arquimedes}} = m_{\text{fluid}} g;$$

$$\text{Solve}[m g - 6 \pi \eta r v - m_{\text{fluid}} g = 0, \eta]$$

$$\left\{ \left\{ \eta \rightarrow \frac{g m - g m_{\text{fluid}}}{6 \pi r v} \right\} \right\}$$

No sabem les masses però sí les densitats i que l'esfera té de volum  $= \frac{4}{3} \pi r^3$  on  $r$  és el radi de l'esfera.

Si la densitat  $= \frac{\text{massa}}{\text{Volum}}$ , tindrem que  $\implies$  massa = Volum\*densitat; Per tant:

$$\text{sol} = \text{Solve}[m g - 6 \pi \eta r v - m_{\text{fluid}} g = 0, \eta] /.$$

$$\left\{ m \rightarrow \frac{4}{3} \pi \left( \frac{d}{2} \right)^3 * \rho_{\text{esfera}}, m_{\text{fluid}} \rightarrow \frac{4}{3} \pi \left( \frac{d}{2} \right)^3 * \rho_{\text{fluid}}, r \rightarrow \frac{d}{2} \right\}$$

$$\left\{ \left\{ \eta \rightarrow \frac{\frac{1}{6} d^3 g \pi \rho_{\text{esfera}} - \frac{1}{6} d^3 g \pi \rho_{\text{fluid}}}{3 d \pi v} \right\} \right\}$$

Tenint en compte els valors de:

$$d = \text{diàmetre} = 2 \text{ mm} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m};$$

$$g = 9.80665 \text{ m/s}^2;$$

$$\rho_{\text{esfera}} = 5.95 \times 10^3 \text{ kg/m}^3;$$

$$\rho_{\text{fluid}} = 1.29 \times 10^3 \text{ kg/m}^3;$$

$$v = \text{velocitat} = 0.015 \text{ m/s};$$

$$\text{sol} /. \{d \rightarrow 2 \times 10^{-3} \text{ metres}, g \rightarrow 9.80665 \text{ metres} / \text{s}^2,$$

$$\rho_{\text{esfera}} \rightarrow 5.95 \times 10^3 \text{ kg} / \text{metres}^3, \rho_{\text{fluid}} \rightarrow 1.29 \times 10^3 \text{ kg} / \text{metres}^3, v \rightarrow 0.015 \text{ metres} / \text{s} \}$$

$$\left\{ \left\{ \eta \rightarrow \frac{0.677022 \text{ kg}}{\text{metres s}} \right\} \right\}$$

$$\text{Style}["\eta = \frac{0.677022 \text{ kg}}{\text{metres s}}", "Subsection", \text{FontColor} \rightarrow \text{Hue}[0.65]]$$

$$\eta = \frac{0.677022 \text{ kg}}{\text{metres s}}$$

3.2. El volum d'un gas adsorbit sobre una superfície d'1.50 g d'una mostra de sílice va ser d'1.60  $\text{cm}^3$  a 52.4 kPa i de 2.73  $\text{cm}^3$  a 104 kPa. Suposant el model d'adsorció de Langmuir, calculeu el volum que correspondrà al recobriment complet de la superfície. **(3 Punts)**

En adsorció amb el model de Langmuir tenim:

$$\theta = \frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{K p_i}{1 + K p_i}; \text{ que amb qualsevol situació } i \text{ diferent de la mateixa isoterma ens dona:}$$

$$\theta_i = \frac{V_i}{V_{\text{mon}}} = \frac{K p_i}{1 + K p_i} \text{ per a tot } i = 1, 2, 3, \dots \text{ etc. Segons açò aïllant el valor de } K \text{ en dos casos se té:}$$

$$K = \frac{\theta_i}{p_i(1-\theta_i)} = \frac{\frac{V_1}{V_{\text{mon}}}}{p_1\left(1-\frac{V_1}{V_{\text{mon}}}\right)} = \frac{\frac{V_2}{V_{\text{mon}}}}{p_2\left(1-\frac{V_2}{V_{\text{mon}}}\right)} \text{ que fent les inverses:}$$

$$\frac{P_1(V_{\text{mon}}-V_1)}{V_1} = \frac{P_2(V_{\text{mon}}-V_2)}{V_2};$$

$$\frac{P_1}{V_1}V_{\text{mon}} - P_1 = \frac{P_2}{V_2}V_{\text{mon}} - P_2$$

$$V_{\text{mon}} \left( \frac{P_1}{V_1} - \frac{P_2}{V_2} \right) = P_1 - P_2$$

$$V_{\text{mon}} = \frac{(P_1 - P_2)}{\left(\frac{P_1}{V_1} - \frac{P_2}{V_2}\right)} / . \{P_1 \rightarrow 52.4 \text{ kPa}, P_2 \rightarrow 104. \text{ kPa}, V_1 \rightarrow 1.60 \text{ cm}^3, V_2 \rightarrow 2.73 \text{ cm}^3\}$$

$$9.65345 \text{ cm}^3$$

**Style**["V<sub>monocapa</sub> = 9.65 cm<sup>3</sup>", "Subsection", FontColor → Hue[0.65]]

$$V_{\text{monocapa}} = 9.65 \text{ cm}^3$$

3.3. El coeficient de transferència de càrrega d'un determinat elèctrode en contacte amb ions  $M^{2+}$  i  $M^{3+}$  en dissolució aquosa a 25 °C és 0.42. La densitat de corrent anòdica és de  $17.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  quan el sobrepotencial és igual a 105 mV. (4 Punts)

a) Obtingueu quin és el sobrepotencial requerit per a una densitat de corrent igual a  $72 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

b) Determineu quina densitat de corrent d'intercanvi s'obté amb la informació donada.

(a) La densitat de corrent,  $j$  a sobrepotencials positius alts és l'anòdica dóna segons l'equació de Butler-Volmer:

$$j = j_0 \text{Exp} \left[ (1 - \alpha) \frac{n F}{R T} \eta \right]$$

On  $j_0$  és la densitat d'intercanvi,  $\alpha$  és el coeficient de transferència,  $n$  és el nombre d'electrons transferits (aquí serà  $n = 1$ , doncs la reacció és  $M^{2+} \rightarrow M^{+3} + 1 e^-$ ,  $F$ , el Faraday,  $R$ - constant dels gasos,  $T$  la temperatura absoluta,  $\eta$  és el sobrepotencial.

Per a un altre valor alt i positiu del sobrepotencial  $\eta_2$  tindrem:

$$\frac{j_1}{j_2} = \text{Exp} \left[ (1 - \alpha) \frac{n F}{R T} (\eta_1 - \eta_2) \right]$$

$$\eta_2 =$$

$$\eta_1 + \frac{R T}{n F (1 - \alpha)} \text{Log} \left[ \frac{j_2}{j_1} \right] / . \{ \eta_1 \rightarrow 105 \times 10^{-3} \text{ V}, R \rightarrow 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 298.15 \text{ K}, n \rightarrow 1, \\ F \rightarrow 96500 \text{ C mol}^{-1}, \alpha \rightarrow 0.42, j_1 \rightarrow 17.0 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}, j_2 \rightarrow 72. \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2} \} / . J \rightarrow C V$$

$$0.168897 \text{ V}$$

**Style**["Sobrepotencial  $\eta_2 = 168.9 \text{ mV}$ ", "Subsection", FontColor → Hue[0.65]]

$$\text{Sobrepotencial } \eta_2 = 168.9 \text{ mV}$$

(b) Per a la densitat de corrent d'intercanvi  $j_0$  l'obtenim aïllant-la de l'expressió de Butler-Volmer a sobrepotencials alts positius:

$$j = j_0 \text{Exp} \left[ (1 - \alpha) \frac{n F}{R T} \eta \right]$$

$$j_0 = j_1 \text{Exp} \left[ - (1 - \alpha) \frac{n F}{R T} \eta_1 \right] / . \{ \eta_1 \rightarrow 106 \times 10^{-3} \text{ V}, R \rightarrow 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 298.15 \text{ K}, \\ n \rightarrow 1, F \rightarrow 96500 \text{ C mol}^{-1}, \alpha \rightarrow 0.42, j_1 \rightarrow 17.0 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2} \} / . J \rightarrow C V \\ \frac{0.00155062 \text{ A}}{\text{cm}^2}$$

Style["densitat de corrent d'intercanvi,  $j_0 = 1.55 \text{ mA cm}^{-2}$ ",  
"Subsection", FontColor → Hue[0.65]]

**densitat de corrent d'intercanvi,  $j_0 = 1.55 \text{ mA cm}^{-2}$**

4. Contesteu raonadament a les qüestions següents:

4.1. La temperatura característica vibracional de la molècula de  $I_2$  és 307 K.

a) Quina és la població dels dos primers estats vibracionals quan  $T = 307 \text{ K}$ ?

b) Quina temperatura és necessària perquè la població de l'estat vibracional fonamental en equilibri siga del 90%?

A partir de la  $\theta_{vib}$  podem calcular la funció de partició vibracional a la  $T = 307 \text{ K}$

$$q_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{hc\bar{\nu}}{kT}}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{vib}}{T}}}$$

$$q_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{vib}}{T}}} = \frac{1}{1 - e^{-1}} = 1.582$$

(a) Sabent que la població relativa de cada estat vibracional la podem obtenir de la relació següent:

$$\frac{\langle N_0 \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{g_0 e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}}{q_{vib}} = \frac{1}{1.582} = 0.632 = 63.2 \%$$

$$\frac{\langle N_1 \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{g_1 e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}}}{q_{vib}} = \frac{1 \cdot e^{-1 \frac{\theta_{vib}}{T}}}{1.582} = 0.233 = 23.3 \%$$

(b) Per saber a quina  $T$  la població de l'estat vibracional fonamental en equilibri siga d'un 90% farem:

$$\frac{\langle N_0 \rangle}{\langle N \rangle} = 0.90 = \frac{g_0 e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}}{q_{vib}} = \frac{1}{q_{vib}} \rightarrow q_{vib} = 1.111$$

Per a eixa funció de partició vibracional la  $T$  val

$$1.111 = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{vib}}{T}}} \rightarrow T = 133.3$$

4.2. El desplaçament químic dels protons metílics en l'acetaldehid (etanal) és  $\delta = 2.20$  i el del protó aldehyd és  $\delta = 9.80$ . La constant d'acoblament spin-spin és 2.90 Hz.

a) Quina és la diferència del camp magnètic local experimentat pels dos tipus d'hidrogen de la molècula si s'aplica un camp de 10 T?

b) Quina és la separació entre els dos grups de senyals en unitats de freqüència?



Dades:  $\gamma(^1H) = 26.7522 \cdot 10^7 T^{-1} s^{-1}$

(a) Com ens demanen el valor de  $\Delta B_{\text{local}}$  farem:

$$B_{COH}^{Loc} = (1 - \sigma_{COH})B$$

$$B_{CH_3}^{Loc} = (1 - \sigma_{CH_3})B$$

$$\Delta B^{Loc} = (1 - \sigma_{COH})B - (1 - \sigma_{CH_3})B = (\sigma_{CH_3} - \sigma_{COH})B$$

Com ara el desplaçament químic  $\delta$  és:

$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \cdot 10^6 \approx (\sigma_{ref} - \sigma_i) \cdot 10^6$$

$$\Delta\delta = \delta_{CH_2} - \delta_{CH_3} = (\sigma_{ref} - \sigma_{CH_3}) \cdot 10^6 - (\sigma_{ref} - \sigma_{COH}) \cdot 10^6 = (\sigma_{COH} - \sigma_{CH_3}) \cdot 10^6 \Rightarrow (\sigma_{COH} - \sigma_{CH_3})$$

Així arribem a que:  $\Delta B_{\text{local}} = \Delta\delta \cdot 10^{-6} B$

**B = 10.0 Tesla**

$$\Delta B_{\text{local}} = (9.80 - 2.20) 10.0 \cdot 10^{-6} = 7.6 \times 10^{-5} \text{ Tesla}$$

(b)

$$h\nu = \Delta E = \gamma \hbar B = \gamma \frac{h}{2\pi} B \Rightarrow \nu = \frac{\gamma B}{2\pi}$$

$$\nu_{eq} = \frac{26.7522 \cdot 10^7 (T^{-1} Hz) \cdot 10 (T)}{2\pi} = 4.258 \cdot 10^8 \text{ Hz}$$

La separació entre els dos grups de senyals en unitat de freqüència Hz serà:

$$\Delta\nu = \nu_{eq} \cdot \Delta\delta \cdot 10^{-6} = 4.258 \cdot 10^8 \cdot 7.6 \cdot 10^{-6} = 3236.1 \text{ Hz}$$

**Style[" $\Delta\nu = 3236.1 \text{ Hz}$ ", "Subsection", FontColor → Hue[0.65]]**

$$\Delta\nu = 3236.1 \text{ Hz}$$

4.3. Un homopolímer monodispers de massa molar igual a  $250000 \text{ g mol}^{-1}$  es contamina accidentalment amb una petita quantitat del mateix polímer però amb un grau de polimerització igual a la meitat.

a) Calculeu el percentatge en pes de la impuresa sabent que la massa molar mitjana en pes és igual a  $249000 \text{ g mol}^{-1}$ .

b) Calculeu l'índex de polidispersitat.

(a)

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \sum w_i M_i$$

**Solve[249 000. == (1 - x) 250 000 + x 125 000, x]**

**{{x → 0.008}}**

**Style["Percentatge en pes = 0.8%", "Subsection", FontColor → Hue[0.65]]**

$$\text{Percentatge en pes} = 0.8\%$$

(b) L'índex de polidispersitat  $I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ ; necessitem calcular la massa molecular terme mitjà en número.

$$\begin{aligned} \bar{M}_n &= \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum \frac{W_i}{M_i} M_i}{\sum \frac{W_i}{M_i}} = \frac{\sum W_i}{\sum \frac{W_i}{M_i}} = \frac{W}{\sum \frac{W_i}{M_i}} = \\ &= \frac{I}{\frac{I}{W} \sum \frac{W_i}{M_i}} = \frac{I}{\sum \frac{w_i}{M_i}} \\ \bar{M}_n &= \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}} = \frac{1}{\frac{0.992}{250000} + \frac{0.008}{125000}} = 248016 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

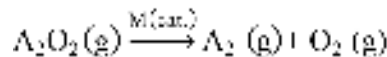
Solve[Index ==  $\frac{Mw}{Mn}$ , Index] /. {Mw → 249 000. g/mol, Mn → 248 016. g/mol}

{{Index → 1.00397}}

Style["Índex de polidispersitat = 1.004", "Subsection", FontColor → Hue[0.65]]

**Índex de polidispersitat = 1.004**

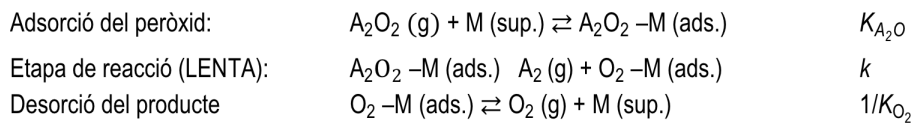
5. Considereu la descomposició en fase gas a 1023 K d'un determinat peròxid  $A_2 O_2$  sobre una superfície metàl·lica catalítica:



La descomposició del peròxid  $A_2 O_2$  es veu inhibida per una força adsorció de l'oxigen produït sobre la superfície del catalitzador. L'adsorció del gas  $A_2$  sobre el catalitzador és menyspreable i l'etapa de reacció de descomposició és lenta, elemental i irreversible.

5.1. Proposeu un possible mecanisme de reacció amb tres etapes (adsorció del peròxid, descomposició del peròxid i desorció de l'oxigen) i deduïu la llei integrada de velocitat corresponent en funció de la pressió parcial del peròxid (P) i de la pressió parcial inicial del peròxid ( $P_0$ ). **(4 Punts)**

**a) Mecanisme de reacció i llei integrada de velocitat**



(desorció: inversa)

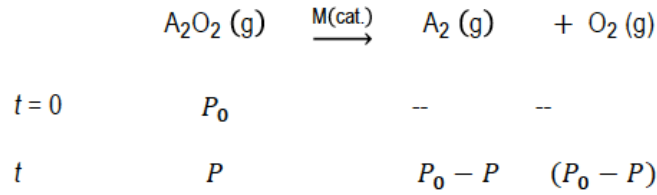
Tenint en compte que l'etapa de reacció és lenta i determinant, i assumint que l'adsorció del reactiu i de l'O<sub>2</sub> segueixen la isoterma de Langmuir, podem escriure la velocitat de reacció com:

$$v = -\frac{dP_{A_2 O_2}}{dt} = k \theta_{A_2 O_2} = k \frac{K_{A_2 O_2} P_{A_2 O_2}}{1 + K_{A_2 O_2} P_{A_2 O_2} + K_{O_2} P_{O_2}} \quad [1]$$

Com que l'adsorció d'oxigen és forta,  $K_{O_2} P_{O_2} \gg K_{A_2 O} P_{A_2 O}$ , de manera que [1] queda:

$$-\frac{dP_{A_2 O_2}}{dt} = k \frac{K_{A_2 O_2} P_{A_2 O_2}}{1 + K_{O_2} P_{O_2}} \quad [2]$$

La pressió d'O<sub>2</sub> pot expressar-se en funció de la pressió inicial d'A<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i la pressió parcial d'A<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que representem abreviadament (d'acord amb les indicacions de l'enunciat) com P<sub>0</sub> i P:



D'acord amb això, substituïm en [2] el valor de P<sub>O<sub>2</sub></sub>:

$$-\frac{dP}{dt} = k \frac{K_{\text{A}_2\text{O}_2} P}{1 + K_{\text{O}_2} (P_0 - P)} \quad [3]$$

Per abreviar, representarem  $kK_{\text{A}_2\text{O}_2} = k_c$ :

$$-\frac{dP}{dt} = \frac{k_c P}{1 + K_{\text{O}_2} (P_0 - P)} \quad [3b]$$

Ara separem variables i integrem aquesta equació:

$$\int_{P_0}^P \frac{1 + K_{\text{O}_2} (P_0 - P)}{P} dP = -k_c \int_0^t dt$$

$$\int_{P_0}^P \left( \frac{1 + K_{\text{O}_2} P_0}{P} - K_{\text{O}_2} \right) dP = -k_c t$$

$$(1 + K_{\text{O}_2} P_0) \ln \frac{P}{P_0} - K_{\text{O}_2} (P - P_0) = -k_c t \quad [4]$$

Aquesta és la llei integrada de velocitat. Si ho desitgem podem posar-la en funció de les constants originals:

$$(1 + K_{\text{O}_2} P_0) \ln \frac{P}{P_0} - K_{\text{O}_2} (P - P_0) = -k K_{\text{A}_2\text{O}_2} t \quad [4b]$$

5.2. En un primer experiment es mesura la quantitat d'A<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adsorbida sobre la superfície del catalitzador a temps zero (és a dir, quan encara no s'ha format cap producte) i s'observa que es duplica quan la pressió inicial de l'peròxid es canvia de 45 a 95 Torr. Suposant que l'adsorció segueix la isoterma de Langmuir, calculeu la constant d'equilibri del procés d'adsorció del peròxid K<sub>A<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> (3 Punts)

**(b) Constant d'equilibri d'adsorció del peròxid:**

Com que a temps zero encara no s'ha format O<sub>2</sub>, l'adsorció d'A<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no depèn de l'adsorció d'O<sub>2</sub>. D'acord amb la isoterma de Langmuir, la fracció de centres ocupats per l'espècie A<sub>2</sub>O és:

$$\theta_{\text{A}_2\text{O}_2} = \frac{K_{\text{A}_2\text{O}_2} P_{\text{A}_2\text{O}_2}}{1 + K_{\text{A}_2\text{O}_2} P_{\text{A}_2\text{O}_2}} \quad [5]$$

D'acord amb les dades que ens dona l'enunciat, podem escriure:

$$\theta_{A_2O_2} = \frac{45 \cdot K_{A_2O_2}}{1 + 45 \cdot K_{A_2O_2}} \quad [6a]$$

$$2\theta_{A_2O_2} = \frac{95 \cdot K_{A_2O_2}}{1 + 95 \cdot K_{A_2O_2}} \quad [6b]$$

I dividint ambdues equacions podem obtenir una equació de segon grau que ens donarà el valor de  $K_{A_2O_2}$  que ens demanen:

$$\frac{1}{2} = \frac{45 \cdot K_{A_2O_2} (1 + 95 \cdot K_{A_2O_2})}{(1 + 45 \cdot K_{A_2O_2}) 95 \cdot K_{A_2O_2}} \quad [7]$$

$$95K_{A_2O_2} + 4275(K_{A_2O_2})^2 = 90K_{A_2O_2} + 8550(K_{A_2O_2})^2$$

$$4275(K_{A_2O_2})^2 - 5K_{A_2O_2} = 0$$

Amb solucions:  $K_{A_2O_2} = 0$  i  $K_{A_2O_2} = 1.17 \times 10^{-3} \text{ Torr}^{-1}$

5.3. En un segon experiment, realitzat amb una pressió inicial d' $A_2O_2$  de 95 Torr, s'obté que la pressió parcial d' $A_2O_2$  s'ha reduït a 65 Torr al cap de 1400 s de reacció i a 55 Torr al cap de 2250 s. Assumint que es compleix perfectament la llei integral de velocitat que heu deduït en el primer apartat i tenint en compte el valor de la constant d'adsorció  $K_{A_2O_2}$  obtinguda en l'apartat anterior, calculeu la constant cinètica de la reacció de descomposició ( $k$ ) i la constant d'equilibri de l'adsorció de l'oxigen ( $K_{O_2}$ ). (3 Punts)

**(c) Constant cinètica de reacció i constant d'equilibri d'adsorció d'oxigen:**

L'enunciat ens dona dades de pressió parcial d' $A_2O_2$  per a dos temps diferents. També ens dona la pressió inicial d' $A_2O_2$ ,  $P_0 = 95$  Torr. Substituint aquestes dades en l'equació integrada de la velocitat, [4], tindrem dues equacions i dues incògnites ( $k$  i  $k_c$ ):

$$(1 + 95 K_{O_2}) \ln \frac{65}{95} - K_{O_2} (65 - 95) = -1400 k_c \quad [8a]$$

$$(1 + 95 K_{O_2}) \ln \frac{55}{95} - K_{O_2} (55 - 95) = -2250 k_c \quad [8b]$$

Dividint aquestes dues equacions i operant arribarem al valor de  $K_{O_2}$ :

$$\frac{(1 + 95 K_{O_2}) \ln \frac{65}{95} - K_{O_2} (65 - 95)}{(1 + 95 K_{O_2}) \ln \frac{55}{95} - K_{O_2} (55 - 95)} = \frac{1400}{2250} \quad [9]$$

$$(1 + 95 K_{O_2}) \ln \frac{65}{95} 2250 + 30 \cdot 2250 K_{O_2} = (1 + 95 K_{O_2}) \ln \frac{55}{95} 1400 + 40 \cdot 1400 K_{O_2}$$

$$(1 + 95 K_{O_2}) \ln \frac{65}{95} 2250 - (1 + 95 K_{O_2}) \ln \frac{55}{95} 1400 = -11500 K_{O_2}$$

$$-88.69046 (1 + 95 K_{O_2}) = -11500 K_{O_2}$$

$$(1 + 95 K_{O_2}) = 129.6644533 K_{O_2}$$

$$K_{O_2} = 2.8848 \times 10^{-2} \text{ Torr}^{-1}$$

(Si volem donar el valor de la constant per al procés de desorció, només caldria fer la inversa però això no ens ho demana l'enunciat.)

Substituint el valor obtingut de  $K_{O_2}$  en l'equació [8a] (o [8b]), obtindrem el valor de  $k_c$ :

$$k_c = - \frac{(1 + 95 \times 2.8848 \times 10^{-2}) \ln \frac{65}{95} + 2.8848 \times 10^{-2} \times 30}{1400} = \boxed{3.96 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}}$$

Com que ens demanen la constant cinètica de la reacció de descomposició (i no la constant aparent), per a ser estrictes hauríem de recordar que havíem definit  $kK_{A_2O_2} = k_c$  i donar el valor de  $k$  tenint en compte el valor de  $K_{A_2O_2}$  calculat a l'apartat b):

$$k = \frac{k_c}{K_{A_2O_2}} = \frac{5.896 \times 10^{-4}}{1.17 \times 10^{-3}} = 3.4 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot \text{Torr}$$

6. 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. **(10 Punts)**

6.1. Considerem una superfície porosa sòlida sobre la qual s'adsorbeix vapor d'aigua a 30 °C. En l'interior dels capil·lars, el gas pot condensar:

- a) Només quan la pressió del gas tendeix a infinit.
- b) Només si la pressió del gas és igual a la pressió de vapor del gas.
- c) A pressions menors que la pressió de vapor, depenent del radi del capil·lar.
- d) A pressions majors que la pressió de vapor, depenent del radi del capil·lar.

6.2. Un gas A reacciona amb un altre gas B per formar productes gasosos utilitzant un catalitzador sòlid segons el mecanisme d'Eley-Rideal:

- a) L'ordre global de la reacció sempre és dos quan hi ha adsorció forta del gas sobre el catalitzador.
- b) L'etapa determinant de la velocitat té lloc entre les espècies adsorbides a la superfície del catalitzador.
- c) L'energia d'activació de la reacció catalitzada sempre és positiva.
- d) L'ordre global de la reacció sempre és 1 quan hi ha adsorció forta del gas sobre el catalitzador.

6.3. Per a un poliestirè ens donen dos valors del pes molecular mitjà: 455000 i 325000. Indiqueu quina és la resposta correcta:

- a)  $M_w=325000$ ;  $M_v=675000$ ;  $M_n=455000$ ;  $M_z=385000$
- b)  $M_w=455000$ ;  $M_v=385000$ ;  $M_n=325000$ ;  $M_z=675000$
- c)  $M_w=325000$ ;  $M_v=385000$ ;  $M_n=455000$ ;  $M_z=675000$
- d)  $M_w=455000$ ;  $M_v=675000$ ;  $M_n=325000$ ;  $M_z=385000$

6.4. Sabem que per a una dissolució de polimetilmetacrilat en propanol la temperatura theta és 85 °C. Disposem de dues mostres de 1790000 i 790000 g mol<sup>-1</sup> de massa molar i una dissolució amb una fracció en volum de propanol de 0.10:

- a) A 75 °C trobem una fase per a la mostra de 790000 g mol<sup>-1</sup> i dues fases per a la de 1790000 g mol<sup>-1</sup>.
- b) A 85 °C ambdues mostres estan precipitades.
- c) A 75 °C trobem una fase per a la mostra de 1790000 g mol<sup>-1</sup> i dues fases per a la de

790000 g mol<sup>-1</sup>.

d) A 85 °C la mostra de 1790000 g mol<sup>-1</sup> es troba en una fase y la de 790000 g mol<sup>-1</sup> en dues fases.

6.5. En cinètica electròdica, el conveni de la IUPAC estableix que el signe de la densitat de corrent que circula per unitat de temps és:

- a) Positiu tant en la catòdica com en l'anòdica.
- b) Positiu en la catòdica i negatiu en l'anòdica.
- c) Negatiu tant en la catòdica com en l'anòdica.
- d) Positiu en l'anòdica i negatiu en la catòdica.