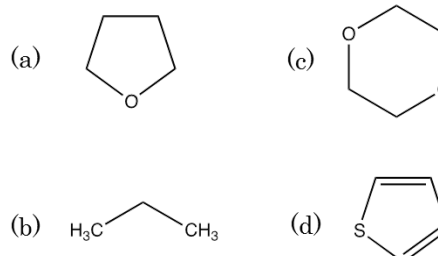
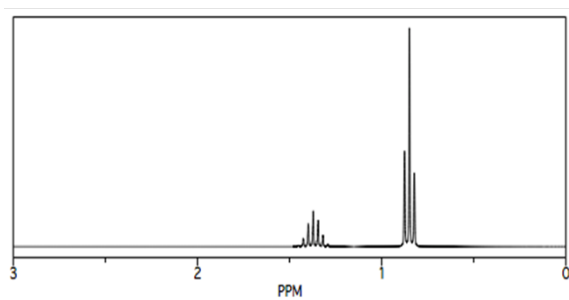


COGNOMS _____ NOM _____ GRUP _____

EXERCICI 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: 2 * 5 = 10 punts**

1.1. Indiqueu a quina molècula pertany l'espectre de RMN -¹H de la figura.



Solució: (b)

1.2. Habitualment podem utilitzar l'estadística de Maxwell-Boltzmann

(a) perquè sempre es vàlida per a sistemes macroscòpics.

(b) perquè és vàlida per a qualsevol sistema molecular en qualsevol condició.

(c) perquè el moviment translacional assegura l'accessibilitat d'un gran nombre d'estats en condicions

habituals.

(d) de manera exclusiva per a sistemes clàssics.

1.3. Per a un sistema amb dos nivells energètics electrònics possibles, el fonamental no degenerat i

l'excitat doblement degenerat, la funció de partició electrònica val:

(a) 1 quan la temperatura tendeix a zero i 2 quan tendeix a infinit.

(b) 0 quan la temperatura tendeix a zero i 1 quan tendeix a infinit.

(c) 1 quan la temperatura tendeix a zero i infinit quan tendeix a infinit.

(d) 1 quan la temperatura tendeix a zero i 3 quan tendeix a infinit.

1.4. En catàlisi heterogènia amb un reactiu únic, sent l'etapa d'adsorció la que controla la velocitat de

la reacció,

(a) la velocitat inicial és proporcional a la pressió inicial.

(b) la velocitat inicial és proporcional a la pressió dels productes.

(c) la velocitat inicial disminueix amb la pressió inicial.

(d) la velocitat inicial és independent de la pressió.

1.5. Quan en la resolució de problemes de cinètica electròica apliquem la relació: $-nFAv_{total}$, estem

calculant el valor de:

(a) sobrepotencial.

(b) densitat de corrent anòdic.

(c) intensitat de corrent total.

(d) diferència de potencial entre l'elèctrode i el si de la dissolució.

EXERCICI 2. La combustió de sofre allibera a l'atmosfera grans quantitats de SO₂.

2.1. L'anàlisi de l'espectre de microones del SO₂ condueix als valors següents de les constants

rotacionals

(en cm^{-1}): $A = 1.093$, $B = 0.324$ i $C = 0.250$. Calculeu la funció de partició rotacional del SO_2 a 300 K. [3 punts]

2.2. Calculeu la contribució vibracional a l'energia interna a 300 K per a la molècula de SO_2 , els modes

normals de vibració de la qual tenen els nombres d'ona següents: 1370, 1149 i 518 cm^{-1} . [4 punts]

2.3. Calculeu la freqüència de col·lisió d'una determinada molècula de N_2 ($M = 28 \text{ g mol}^{-1}$) amb molècules de SO_2 ($M = 64 \text{ g mol}^{-1}$) suposant una composició d'una mescla de reacció de $x(\text{SO}_2) \approx 0.17$ $x(\text{N}_2) \approx 0.83$, a una temperatura de 300 K i a una pressió d'1.5 atm. Supposeu diàmetres de col·lisió de 4.7 Å per al SO_2 i de 3.7 Å per al N_2 . [3 punts]

Solució 2.1.-

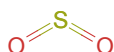
La funció de partició rotacional d'una molècula poliàtomica (SO_2) se calcula mitjançant la següent expressió:

$$q_{\text{Rotacional}}[T] := \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \frac{T^{3/2}}{\sqrt{\theta_A \theta_B \theta_C}};$$

On σ és el nombre de simetria que per aquesta molècula angular (no lineal) serà 2, doncs són el nombre de configuracions indistingibles obtingudes per rotació de la molècula:

ChemicalData["SO2"]

[datos químicos]



T representa la Temperatura en K i cada terme θ_i representa la temperatura característica de rotació respecte de l'eix inèrcia i . Aleshores i tot tenint en compte les unitats en que venen les constants rotacionals (cm^{-1}),

$$\theta[\text{constantRotacional}_i] := \frac{h c \text{constantRotacional}_i}{k_B};$$

constantRotacional = {1.093, 0.324, 0.250} cm^{-1} ;

$\theta[\text{constantRotacional}] /. \{h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s},$
 $c \rightarrow 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, k_B \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}\} /. m \rightarrow 100 \text{ cm}$

{1.57257 K, 0.466161 K, 0.359692 K}

$q_{\text{Rotacional}}[300 \text{ K}] /.$

$$\{\sigma \rightarrow 2, \theta_A \rightarrow 1.57257 \text{ K}, \theta_B \rightarrow 0.466161 \text{ K}, \theta_C \rightarrow 0.359692 \text{ K}\} /. K^{3/2} \rightarrow \sqrt{K^3}$$

8967.85

StyleForm["qRotacional = " PrecedenceForm[8967.85, 500],

[forma de estilo

[forma de precedencia

"Subsection", FontColor \rightarrow Hue[0.65]]

[color de tipo de·[tonalidad

qRotacional = 8967.85

Solució 2.2.-

La contribució vibracional a l'energia interna a 300K per a dita molècula amb modes normals de vibració donats, s'obté a partir de la següent expressió:

$$U_{\text{vib}} = N k_B T^2 \left(\frac{d \text{Log}[q_{\text{vib}}]}{dT} \right)$$

On k_B , la constant de Boltzmann, T la temperatura absoluta en K, q_{vib} és la funció de partició vibracional.

Per poder calcular dita contribució a l'energia interna, hem de calcular la funció de partició vibracional de la molècula:

La funció de partició vibracional d'una molècula amb i modes normals de vibració es calcula com si cada mode fora independent dels altres i la forma que fem servir és:

$$q_{\text{Vibracional}}[T] := \prod_{i=1}^3 \frac{1}{1 - \text{Exp}\left[-\frac{\theta_i}{T}\right]}$$

On $\bar{\nu}$ és el número d'ones per a cada freqüència expressat en cm^{-1} , θ_i és la temperatura característica de cada mode de vibració i T és la temperatura absoluta.

$$\theta[\text{numeroOnes}] := \frac{h c \text{ numeroOnes}}{k_B};$$

$$\text{numeroOnes} = \{1370, 1149, 518\} \text{ cm}^{-1};$$

$$\theta[\text{numeroOnes}] /. \{h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}, \\ c \rightarrow 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, k_B \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}\} /. m \rightarrow 100 \text{ cm} \\ \{1971.11 \text{ K}, 1653.14 \text{ K}, 745.282 \text{ K}\}$$

$$q_{\text{Vibracional}}[300 \text{ K}] /. \{\theta_1 \rightarrow 1971.11 \text{ K}, \theta_2 \rightarrow 1653.14 \text{ K}, \theta_3 \rightarrow 745.282 \text{ K}\} \\ 1.09694$$

$$q_{\text{Vibracional}}[T] \\ \frac{1}{\left(1 - e^{-\frac{\theta_1}{T}}\right) \left(1 - e^{-\frac{\theta_2}{T}}\right) \left(1 - e^{-\frac{\theta_3}{T}}\right)}$$

$$\text{Log}[q_{\text{Vibracional}}[T]]$$

[logaritmo

$$\text{Log}\left[\frac{1}{\left(1 - e^{-\frac{\theta_1}{T}}\right) \left(1 - e^{-\frac{\theta_2}{T}}\right) \left(1 - e^{-\frac{\theta_3}{T}}\right)}\right]$$

L'expressió de la contribució vibracional a l'energia Interna donada més amunt es pot ficar de la forma següent:

$$U_{\text{vibracional}} = N k_B T^2 \left(D[\text{Log}[q_{\text{Vibracional}}[T]], T] \right) // \text{FullSimplify} \\ \text{[valor n... [logaritmo [simplifica completa]$$

$$N k_B \left(\frac{\theta_1}{-1 + e^{\frac{\theta_1}{T}}} + \frac{\theta_2}{-1 + e^{\frac{\theta_2}{T}}} + \frac{\theta_3}{-1 + e^{\frac{\theta_3}{T}}} \right)$$

$$\left\{ \frac{\theta_1}{-1 + e^{\frac{\theta_1}{T}}}, \frac{\theta_2}{-1 + e^{\frac{\theta_2}{T}}}, \frac{\theta_3}{-1 + e^{\frac{\theta_3}{T}}} \right\} /. \\ \{\theta_1 \rightarrow 1971.11 \text{ K}, \theta_2 \rightarrow 1653.14 \text{ K}, \theta_3 \rightarrow 745.282 \text{ K}\} /. T \rightarrow 300 \text{ K}$$

$$\{2.76596 \text{ K}, 6.71281 \text{ K}, 3.02632 \text{ K}\}$$

Quedant l'expressió de la contribució vibracional a l'energia interna i si la volem per mol:

$$U_{\text{vibracional}}[300 \text{ K}] = R (2.76596 \text{ K} + 6.71281 \text{ K} + 3.02632 \text{ K}) = 642.533 \text{ J mol}^{-1}$$

Uvibracional / . $N k_B \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ / .

[valor numérico]

$\{\theta_1 \rightarrow 1971.11 \text{ K}, \theta_2 \rightarrow 1653.14 \text{ K}, \theta_3 \rightarrow 745.282 \text{ K}\}$ / . $T \rightarrow 300 \text{ K}$

642.533 J

mol

Solució 2.3.-

Com ens demanen la freqüència de col·lisió d'una determinada molècula de N_2 amb les de SO_2 que estiguen en una atmosfera (sistema que té un contingut definit), composició en fracció molar, temperatura i pressió. L'expressió per a calcular el valor de z_{12} és la següent:

$$z_{12} := \pi (d_{12})^2 \sqrt{\frac{8 R T}{\pi} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \frac{N_2}{V}$$

$$z_{12} := \pi (d_{12})^2 \sqrt{\frac{8 R T}{\pi} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \frac{P_2 N_A}{R T};$$

On d_{12} representa el diàmetre de col·lisió, R constant dels gasos, T la temperatura absoluta i M_i les masses moleculars de les molècules, i , expressades en el S.I., kg mol^{-1} , P_2 és la pressió del component 2 en la mescla.

$$d_{12} = \frac{1}{2} (d_1 + d_2) / . \{d_1 \rightarrow 4.7 \text{ \AA}, d_2 \rightarrow 3.7 \text{ \AA}\} / . \text{\AA} \rightarrow 10^{-10} \text{ m}$$

$$4.2 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$P = 1.5 \text{ atm} / . \text{atm} \rightarrow 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$151988. \text{ Pa}$$

Com es tracta d'una composició de dos gasos la pressió total P se reparteix entre P_1 i P_2 segons la composició en fracció molar

$$P_2 = x_2 P = 0.17 P$$

Set: Tag Times in (151988. Pa) x_2 is Protected.

$$25837.9 \text{ Pa}$$

$$z_{12} / . \{M_1 \rightarrow 28 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}, M_2 \rightarrow 64 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

$$T \rightarrow 300 \text{ K}, N_A \rightarrow 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}\} / . \text{Pa} \rightarrow \frac{\text{J}}{\text{m}^3} / . \sqrt{\frac{\text{J}}{\text{kg}}} \rightarrow \text{m s}^{-1}$$

$$\frac{1.97411 \times 10^9}{\text{s}}$$

s

$$\text{StyleForm}["z_{12} = " \text{PrecedenceForm}[1.974 \times 10^9 \text{ s}^{-1}, 500],$$

[forma de estilo

[forma de precedencia

"Subsection", FontColor \rightarrow Hue[0.65]

[color de tipo de·[tonalidad

$$z_{12} = \frac{1.974 \times 10^9}{\text{s}}$$

EXERCICI 3.

3.1. L'espectre de RMN ^{-1}H a baixa resolució de l'etanoat d'etil mostra tres bandes amb valors de $\delta = 1.2, 2.0$ i 4.0 . Les dues primeres tenen la mateixa àrea, mentre que l'àrea de la tercera és inferior.

(a) Identiqueu quins àtoms són responsables de cada banda i justiqueu-ho. [1 punt]

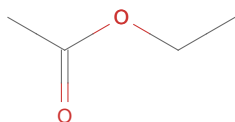
(b) En un espectre d'alta resolució, quants senyals formaran cada banda? Quina serà la intensitat relativa de tots els senyals? [1 punt]

(c) Quina és la diferència del camp magnètic local experimentat pels hidrògens dels dos grups metil si s'aplica un camp de 9 T? [1 punt]

```
ChemicalData["EthylAcetate"]
```

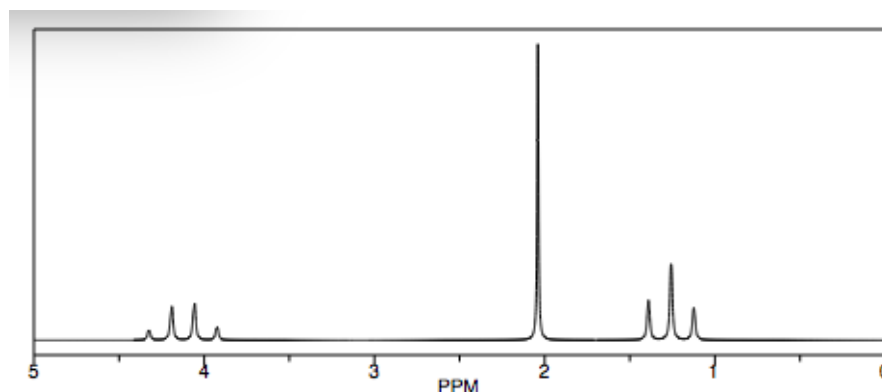
[datos químicos]

(a)



```
Import["/Users/monzo/Desktop/RMN_1.tiff"]
```

[importa]



Com l'àrea és proporcional al nombre d'hidrògens de cada tipus, les senyals de 1.2 i 2.0 de la mateixa àrea hauran d'ésser dels metils i el senyal de 4.0 haurà d'ésser del CH_2 (que ne té menys hidrògens).

El CH_3 de l'esquerra que estarà més desapantallat (proximitat dels 2 oxigens) eixirà a δ major (senyal de 2.0 mentre que el de la dreta eixirà a δ menor (a 1.2)

(b)

Si apliquem la regla del $n+1$ farem:

La banda del metil que eix a 1.2 té adjacent el CH_2 que implicarà un triplet.

La banda de 2.0 no té H veïns per tant ha d'eixir una única i serà un singlet.

La banda del 4.0 té adjacent un CH_3 per tant ha d'eixir un quadruplet.

Intensitats relatives:

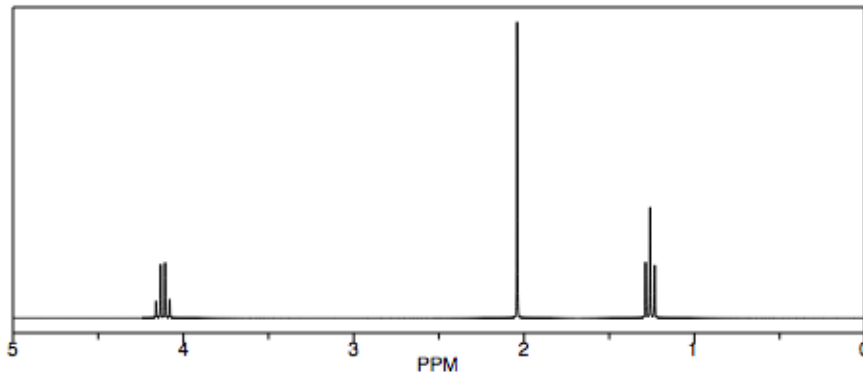
Banda 1.2 -> $1a+2a+1a = 4a$

Banda 4.0 -> $1b+3b+3b+1b = 8b$

$4a/8b=3/2$ -> $a=3b$

La banda 2.0 la mateixa intensitat total que la 1.2

```
Import["/Users/monzo/Desktop/RMN_2.tiff"]
|importa
```



Conclusió:

Banda 4.0
1:3:3:1

Banda 2.0
12

Banda 1.2
3:6:3

(c)

$$\Delta B_{\text{loc}} = \Delta \delta \cdot 10^{-6} \cdot B = (2.0 - 1.2) \cdot 10^{-6} \cdot 9 \text{ T} = 7.2 \cdot 10^{-6} \text{ T}$$

3.2. Una cambra a 20 °C té una única finestra de vidre de 26700 cm² de superfície i 8 mm de gruix. La

temperatura de l'aire exterior és 3 °C. La conductivitat tèrmica del vidre és 0.9 J s⁻¹ m⁻¹ K⁻¹.

(a) Tot suposant que s'ha arribat a una situació d'estat estacionari, quantes calories es perden per la finestra durant un minut? [2 punts]

(b) Per compensar aquesta pèrdua i mantenir la cambra a 20 °C, s'hi encén un calefactor de 4.5 kW.

Resultarà suficient? En cas negatiu, a quina temperatura hauria d'estar la cambra perquè l'esmentat

calefactor fos capaç de mantenir-la constant? [2 punts]

Solució 3.2.- (a)

Llei de Fourier: $dq/dt = -A \kappa dT/dz$

En estat estacionari se tindrà que : $dq/dt = -2.67 \text{ m}^2 \cdot 0.9 \text{ J s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ K}^{-1} (276 \text{ K} - 293 \text{ K}) / (8 \cdot 10^{-3} \text{ m}) =$

$$\text{perduaEnergia} = - \frac{2.67 \text{ m}^2 \cdot 0.9 \text{ J s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ K}^{-1} (276 \text{ K} - 293 \text{ K})}{8 \cdot 10^{-3} \text{ m}}$$

$$\frac{5106.38 \text{ J}}{\text{s}}$$

perduaEnergia /. {J → cal/4.184, s → minut/60.}

$$\frac{73227.2 \text{ cal}}{\text{minut}}$$

(b)

4.5 kW equival a 4500J/s que és inferior a les 5106.38 J/s que se perden per la finestra, per tant seria insuficient. Si volguerem mantenir constant la temperatura de l'habitacle, el gradient de pèrdua no hauria de ser tan gran i per això, el termostat de l'habitació hauria d'estar a una temperatura inferior, concretament per a eixe termostat:

$$4500 = -2.67 \cdot 0.9 (276 - T_{\text{habit}}) / 0.008;$$

$$\text{Solve}\left[4500. == \frac{-2.67 \times 0.9 (276 - T_{\text{habit}})}{0.008}, T_{\text{habit}}\right]$$

```
{{T_habit -> 290.981}}
```

```
Style["T_habitació= 18°C ", "Subsection", FontColor -> Hue[0.65]]
```

T_{habitació} = 18°C

3.3. Quan a un elèctrode de platí de 2 cm² de superfície en contacte amb una dissolució de Fe²⁺ i Fe³⁺

a 25 °C se li apliquen diversos sobrepotencials, s'obtenen les intensitats de corrent anòdic següents:

η / mV	100	150	200	250
i / mA	25	58	131	298

Calculeu la densitat de corrent d'intercanvi i el coeficient de transferència de càrrega per a aquest procés. [3 punts]

Aproximació de sobrepotencials alts -> equació de Tafel (anòdic) $\text{Log}[i] = \text{Log}[i_0] + (1-\alpha)n F \eta / (R T)$

```
valorsI := {25., 58., 131., 298.} 10-3 A;
```

```
valorsη := {100., 150., 200., 250.} 10-3 V;
```

```
valorsY = Log[valorsI / A]
```

```
{-3.68888, -2.84731, -2.03256, -1.21066}
```

```
dades = Transpose[{valorsη / V, valorsY}]
```

```
{{0.1, -3.68888}, {0.15, -2.84731}, {0.2, -2.03256}, {0.25, -1.21066}}
```

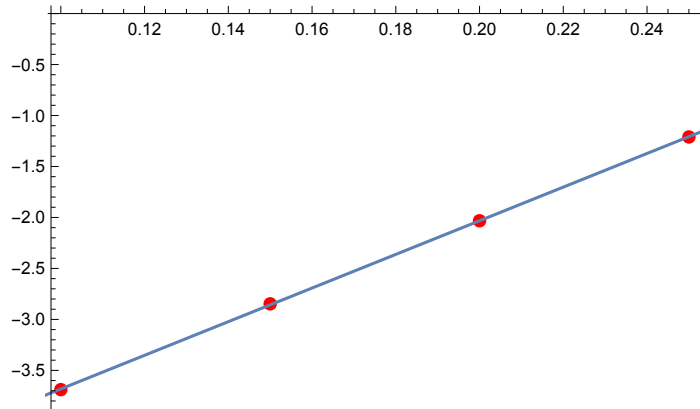
```
ListPlot[dades, PlotStyle -> {Red, PointSize[Large]}];
```

```
[representación de lista [estilo de represe... [rojo [tamaño de ... [grande
```

```
line = Fit[dades, {1, x}, x]
```

```
-5.33215 + 16.4988 x
```

```
Show[ListPlot[dades, PlotStyle -> {Red, PointSize[Large]}],
[mues- [representación de lista [estilo de represe- [rojo [tamaño de ... [grande
Plot[line, {x, 0, 0.4}]]
[representación gráfica
```



```
OrdenadaOrigen = First[line]
[primero
```

```
- 5.33215
```

El valor de i_0 coincidirà amb l'antilogaritme neperià de l'ordenada a l'Origen però en Amperes.:

```
i_0 = Exp[OrdenadaOrigen]
[exponencial
```

```
0.00483369
```

```
densitatCorrentIntercanvi :=  $\frac{i_0 \text{ Amperes}}{A} / . A \rightarrow 2 \times 10^{-4} \text{ m}^2;$ 
```

```
densitatCorrentIntercanvi
```

```
 $\frac{24.1684 \text{ Amperes}}{\text{m}^2}$ 
```

```
Style["densitat de corrent d'intercanvi =",
[estilo
```

```
{PrecedenceForm[24.1684 A m-2, 500], PrecedenceForm[2.4168 mA cm-2, 500]},
[forma de precedència [forma de precedència
```

```
"Subsection", FontColor -> Hue[0.65]]
[color de tipo de- [tonalidad
```

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{densitat de corrent d'intercanvi} = \frac{24.1684 \text{ A}}{\text{m}^2}, \\ \text{densitat de corrent d'intercanvi} = \frac{2.4168 \text{ mA}}{\text{cm}^2} \end{array} \right\}$$

Per aquest procés el valor del coeficient de transferència α valdrà:

```
Solve[ $\frac{16.4988}{V} = \frac{(1 - \alpha) n F}{R T}, \alpha] / .$ 
[resuelve
```

```
{n -> 1, F -> 96485.3 C mol-1, R -> 8.31451 J K-1 mol-1, T -> 298 K} / . J -> C V
[constante [con
```

```
{{alpha -> 0.576314}}
```


Style["coeficient de transferència de càrrega $\alpha = 0.58$ ",
 Lestilo

"Subsection", FontColor → Hue[0.65]
 [color de tipo de · [tonalidad

coeficient de transferència de càrrega $\alpha = 0.58$

EXERCICI 4. Uns investigadors van preparar unes nanopartícules de TiO_2 per a ser utilitzades en la reacció catalítica de formació d'un gas A_2B a partir de A_2 i de B, també en estat gas.

4.1. Després de la síntesi de les nanopartícules es va determinar la superfície específica, ja que és molt

important en catàlisi heterogènia. Això es va fer mitjançant experiments d'adsorció de N_2 a 77 K.

Per a 1 g de catalitzador es van obtenir els volums de N_2 següents:

P_{N_2}/kPa	4	8.5	15	24.1	31.5	38.2	47	55
V/cm^3 (*)	82	106	125	140	156	169	198	227

(*) Valors recalculats per a condicions de temperatura de 273.15 K i de pressió d'1 atm.

Comproveu que les dades s'ajusten a la isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET) i calculeu els valor dels paràmetres d'adsorció (V_{mon} i C). Tingueu en compte que la pressió de vapor a 273.15 K i 1 atm per al nitrogen és 101.3 kPa. **[4 punts]**

4.2. Sabent que una molècula de N_2 ocupa aproximadament 0.16 nm^2 de superfície de catalitzador,

calculeu l'àrea efectiva per gram de TiO_2 . **[3 punts]**

4.3. En els experiments de catàlisi heterogènia d' A_2 i B per donar A_2B es va veure que ambdós reactius

s'adsorbien sobre la superfície de TiO_2 i després reaccionaven per donar el producte. Suposant que l'etapa de reacció és la determinant i que l'adsorció dels gasos segueix isoterms de Langmuir, escrigueu la llei de velocitat en funció de les pressions dels gasos per a les tres possibilitats de mecanisme següents:

(a) Adsorció dissociativa d' A_2 i no dissociativa de B, sense adsorció del producte. **[1 punt]**

(b) Adsorció no dissociativa d' A_2 i no dissociativa de B, sense adsorció del producte. **[1 punt]**

(c) Adsorció dissociativa d' A_2 i no dissociativa de B, amb una adsorció molt forta del producte (i molt més forta que les adsorccions dels reactius). **[1 punt]**

Solució 4.1.-

La isoterma de BET ve donada per l'expressió:

$$\frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{C x}{(1-x)(1-x+Cx)}$$

on V_{mon} és el volum corresponent a la monocapa, C és la constant de BET i $x = P/P^*$, siguent P^* la pressió de vapor de l'adsorbat. Aquesta expressió es pot manipular adientment per obtenir una altra expressió equivalent però més funcional. Farem per passos:

(1) Invertir-la multiplicant cada terme per l'expressió $x/(1-x)$ quedarà com:

$$\frac{V_{\text{mon}} x}{V(1-x)} = \frac{(1-x)(1-x+Cx)}{C x} \frac{x}{(1-x)}$$

2on terme.

(2) Si passem V_{mon} al segon membre tindrem l'expressió:

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{(1-x+Cx)}{C V_{\text{mon}}} = \frac{1}{C V_{\text{mon}}} - \frac{C-1}{C V_{\text{mon}}}x$$

que aleshores ya podem representar gràficament com una recta tal que Y siga equivalent al primer nombre i les abcises siguin els valors de x. Per tant les dades se transformaran adientment en:

P := {4, 8.5, 15, 24.1, 31.5, 38.2, 47., 55.} 10³ Pa;

V := {82., 106, 125, 140, 156, 169, 198, 227} cm³;

VariableX = P / (101.3 × 10³ Pa)

{0.0394867, 0.0839092, 0.148075, 0.237907, 0.310958, 0.377098, 0.463968, 0.542942}

$$\text{variableY} = \frac{x}{V(1-x)}$$

{ $\frac{0.000501341}{\text{cm}^3}$, $\frac{0.000864102}{\text{cm}^3}$, $\frac{0.0013905}{\text{cm}^3}$, $\frac{0.00222983}{\text{cm}^3}$,
 $\frac{0.00289288}{\text{cm}^3}$, $\frac{0.00358218}{\text{cm}^3}$, $\frac{0.00437152}{\text{cm}^3}$, $\frac{0.00523306}{\text{cm}^3}$ }

data = Transpose[{VariableX, variableY * cm³}] ; TableForm[dades]
[transposición] [forma de tabla]

0.0394867	0.000501341
0.0839092	0.000864102
0.148075	0.0013905
0.237907	0.00222983
0.310958	0.00289288
0.377098	0.00358218
0.463968	0.00437152
0.542942	0.00523306

ListPlot[data, PlotStyle → {Red, PointSize[Large]};]
[representación de li... [estilo de represe... [rojo [tamaño de ... [grande]

ClearAll[x, y];
[borra todo]

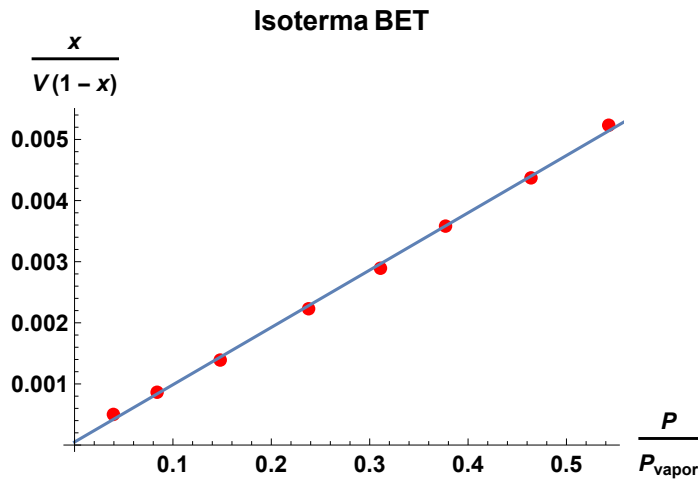
line = Fit[data, {1, x}, x]
[ajusta]

0.0000496717 + 0.00937605 x

```
Show[%50, AxesLabel -> {HoldForm[ $\frac{P}{P_{\text{vapor}}}$ ], HoldForm[ $\frac{x}{V(1-x)}$ ]},
```

```
PlotLabel -> HoldForm[Isoterma BET],
```

```
LabelStyle -> {FontFamily -> "Arial", 12, GrayLevel[0], Bold}]
```



Dels paràmetres d'ajust calcularem els valors corresponents a C i V_{mon}

```
{OrdenadaOrigen, pendent} = {First[line], First[Last[line]]}
```

```
{0.0000496717, 0.00937605}
```

```
Solve[{OrdenadaOrigen ==  $\frac{1}{C V_{\text{mon}}}$ , pendent ==  $\frac{C-1}{C V_{\text{mon}}}$ }, {C, Vmon}]
```

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

```
{{C -> 189.761, Vmon -> 106.093}}
```

```
Style[TableForm[{{189.76, 106.093}},
```

```
TableHeadings -> {None, {"C", "Vmonocapa/cm3"}}],
```

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

C	V _{monocapa} /cm ³
189.76	106.093

Solució 4.2.- Càlcul de la superfície total del catalitzador.

Multiplicarem l'àrea d'una molècula, σ pel nombre de molècules existents en una monocapa, N_{mon}

$$S := \sigma N_{\text{mon}};$$

Per conèixer el N_{mon} hem de saber quantes molècules d'adsorbat caben per gram de catalitzador, a partir del valor V_{mon} calculat abans.

$$N_{\text{mon}} = N_A n_{\text{mon}}$$

on N_A és el número d'Avogadre i n_{mon} el nombre de mols d'adsorbat corresponent a la monocapa:

$$\text{Solve}[n_{\text{mon}} == \frac{P V_{\text{mon}}}{R T}, n_{\text{mon}}] /. \text{resuelve}$$

$$\{P \rightarrow 1.01325 \times 10^5 \text{ J m}^{-3}, V_{\text{mon}} \rightarrow 106.093 \times 10^{-6} \text{ m}^3, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 273.15 \text{ K}\}$$

$$\{\{n_{\text{mon}} \rightarrow 0.00473332 \text{ mol}\}\}$$

$$N_{\text{mon}} =$$

$$N_A * n_{\text{mon}} /. \{N_A \rightarrow 6.02214 \times 10^{23} \text{ molecules mol}^{-1}, n_{\text{mon}} \rightarrow 0.0047333215765215544 \text{ mol}\}$$

$$2.85047 \times 10^{21} \text{ molecules}$$

la superfície total que ens donen serà:

$$\text{Superfície} = N_{\text{mon}} \text{ g}^{-1} * 0.16 \times 10^{-18} \text{ m}^2 / \text{molecules}$$

$$\frac{456.075 \text{ m}^2}{\text{g}}$$

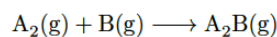
$$\text{Style}["\text{Superfície Catalitzador} = \text{PrecedenceForm}[456.075 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}, 500], \text{estilo} \text{ forma de precedencia}]$$

$$\text{"Subsection", FontColor} \rightarrow \text{Hue}[0.65] \text{ color de tipo de } \text{tonalidad}]$$

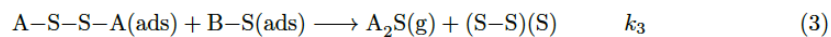
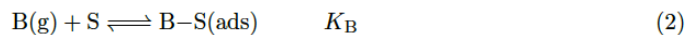
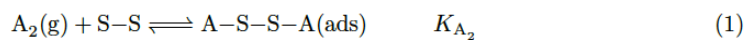
$$\text{Superfície Catalitzador} = \frac{456.075 \text{ m}^2}{\text{g}}$$

Solució 4.3.-

c) Té lloc la reacció catalitzada següent:



(i) Si l'adsorció de A_2 és dissociativa i la de B no ho és, tindrem el mecanisme següent, on S representa la superfície del catalitzador:



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

$$v = k_3 \theta_{A_2} \theta_B$$

Com que l'adsorció de A_2 és dissociativa, tindrem:

$$v = k_3 \frac{\sqrt{K_{A_2} P_{A_2}} \cdot K_B P_B}{(1 + \sqrt{K_{A_2} P_{A_2}} + K_B P_B)^2}$$

(ii) Si ambdós reactius s'adsorbeixen sense dissociació, l'equació de velocitat quedarà:

$$v = k_3 \frac{K_{A_2} P_{A_2} \cdot K_B P_B}{(1 + K_{A_2} P_{A_2} + K_B P_B)^2}$$

- (iii) Per últim, si el producte s'adsorbeix molt fortament i més fortament que els reactius (és a dir, $K_{A_2B}P_{A_2B} \gg 1 + \sqrt{K_{A_2}P_{A_2} + K_B P_B}$), tindrem una equació anàloga a la del primer apartat, però afegint el terme corresponent a l'adsorció de producte en el denominador:

$$v = k_3 \frac{\sqrt{K_{A_2}P_{A_2}} \cdot K_B P_B}{\left(1 + \sqrt{K_{A_2}P_{A_2} + K_B P_B} + K_{A_2B}P_{A_2B}\right)^2} \approx k_3 \frac{\sqrt{K_{A_2}P_{A_2}} \cdot K_B P_B}{\left(K_{A_2B}P_{A_2B}\right)^2}$$

EXERCICI 5.

5.1. Es disposa de dues mostres monodisperses d'un mateix homopolímer. El grau de polimerització de la segona és el doble que el de la primera.

(a) Calculeu l'índex de polidispersitat d'una mescla equimolecular. **[1.5 punts]**

(b) Per al cas de PVC, la massa molar del monòmer és 62.5 g mol^{-1} . Tot sabent que el grau de polimerització del polímer més petit és 750, calculeu la massa molar mitjana en nombre de la mescla equimolecular. **[1.5 punts]**

5.2. Per a dissolucions aquoses d'un determinat solut orgànic, la tensió superficial (en unitats del SI) es

funció de la concentració molar (C) de solut d'acord amb l'expressió:

$$\gamma = \gamma^* - a \ln(1 + b C)$$

on a val $15 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ a 298 K.

(a) Calculeu la concentració superficial d'excés del solut quan en la superfície hi ha una molècula per cada 100 \AA^2 . **[1.5 punts]**

(b) Calculeu la concentració del solut en la dissolució en aquestes mateixes condicions tot sabent que $b = 20 \text{ M}^{-1}$. **[1.5 punts]**

5.3. La constant de velocitat de la reacció unimolecular d'isomerització cis-trans del 2-butè a 740 K és

$$1.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

(a) Determineu l'energia lliure d'activació a 740 K. **[1 punt]**

(b) Sabent que la constant de velocitat es duplica si la temperatura augmenta 12 K, determineu l'entalpia i l'entropia d'activació a 740 K. **[3 punts]**

Solució 5.1.-

$$\begin{aligned}
 \text{a)} \quad I &= \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \\
 \bar{M}_n &= \frac{M_1 N_1 + M_2 N_2}{N_1 + N_2} = \frac{M_0 x N + M_0 2x N}{2N} = \frac{3}{2} M_0 x \\
 \bar{M}_w &= \frac{M_1 W_1 + M_2 W_2}{W_1 + W_2} = \frac{M_1^2 N_1 + M_2^2 N_2}{M_1 N_1 + M_2 N_2} = \frac{(M_0 x)^2 N + (M_0 2x)^2 N}{M_0 x N + M_0 2x N} = \frac{5M_0^2 x^2 N}{3M_0 x N} = \frac{5}{3} M_0 x \\
 I &= \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{5/3}{3/2} = \frac{10}{9} = 1.11
 \end{aligned}$$

$$\text{b)} \quad \bar{M}_n = \frac{M_1 N_1 + M_2 N_2}{N_1 + N_2} = \frac{M_0 x N + M_0 2x N}{2N} = \frac{3}{2} M_0 x = 70312 \text{ g/mol}$$

Solució 5.2.-

a)

$$\Gamma = \frac{1}{A_s \cdot N_A} = \frac{1}{100 \cdot 10^{-20} (\text{m}^2) \cdot 6.022 \cdot 10^{23} (\text{mol}^{-1})} = 1.66 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$$

La tensió superficial en funció de la concentració d'un solut en aquest problema ve donada per l'expressió:

$$\gamma[C] := \gamma_{\max} - a \text{Log}[1 + b \cdot C]; \quad \gamma[C]$$

$$-a \text{Log}[1 + b C] + \gamma_{\max}$$

De la isoterma d'adsorció de Gibbs per la qual es relaciona la concentració superficial d'excés amb la concentració del solut a una temperatura donada tenim:

$\Gamma = -\frac{C}{RT} (\partial \gamma / \partial C)_T$ haurem de ficar l'expressió $\frac{\partial \gamma}{\partial C}$ en funció de les dades conegudes per tal de calcular el que ens demanen:

$$D[\gamma[C], C]$$

$$-\frac{a b}{1 + b C}$$

$$\text{Solve}[\Gamma = \left(-\frac{C}{RT}\right) \left(-\frac{a b}{1 + b C}\right), C] /. \{a \rightarrow 15 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2},$$

$$b \rightarrow 20 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K}, \Gamma \rightarrow 1.66 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}\}$$

$$\left\{ \left\{ C \rightarrow \frac{0.0000188896 \text{ m}^3}{\text{mol}} \right\} \right\}$$

Style["Concentració = 0.0189 M", "Subsection", FontColor → Hue[0.65]]
[estilo] [color de tipo de·[tonalidad]

Concentració = 0.0189 M

Solució 5.3.- (a) Càlcul de l'energia lliure d'activació a 740K

Solve[kr == $\frac{k T}{h} \text{Exp}\left[-\frac{\Delta\text{Gactivacio}}{R T}\right]$, ΔGactivacio] /. {kr -> $1.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$,
[resuelve] [exponencial] [R T]

h → $6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}$, k → $1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, R → $8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, T → 740 K}
 {{ΔGactivacio →

ConditionalExpression[$\frac{6152.74 \text{ J} (41.2377 + 2 \ln C[1])}{\text{mol}}$, C[1] ∈ Integers]}}

ΔGactivacio → $\frac{6152.7374 \text{ J} (41.2377605618488)}{\text{mol}}$

ΔGactivacio → $\frac{253725. \text{ J}}{\text{mol}}$

Style["ΔG‡ = $\frac{253725.11170113215 \text{ J}}{\text{mol}}$ = 253.7 kJ mol⁻¹",
[estilo] [mol]

"Subsection", FontColor → Hue[0.65]]
[color de tipo de·[tonalidad]

ΔG‡ = $\frac{253725. \text{ J}}{\text{mol}}$ = 253.7 kJ mol⁻¹

(b)

Per a calcular l'entalpia necessitem conèixer l'Energia d'activació E_a .

Aplicant la llei d'arrhenius per a dues temperatures tindrem: $\text{Log} [k_1(T_1)] = \text{Log} [A] - \frac{E_a}{R T_1}$;

$\text{Log} [k_2(T_2)] = \text{Log} [A] - \frac{E_a}{R T_2}$;

Si restem membre a membre tindrem:

Solve[$\text{Log}\left[\frac{k_1}{k_2}\right] == \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$, E_a] /. { $k_1 \rightarrow 1.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$,
[resuelve] [logaritme]

$k_2 \rightarrow 2 (1.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1})$, R → $8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $T_1 \rightarrow 740 \text{ K}$, $T_2 \rightarrow (740 \text{ K} + 12 \text{ K})$
 {{ $E_a \rightarrow \frac{267258. \text{ J}}{\text{mol}}$ }}

Solve[$\Delta H_{\text{activacio}} == E_a - R T$, $\Delta H_{\text{activacio}}$] /.
[resuelve]

{ $E_a \rightarrow \frac{267257.8284429056 \text{ J}}{\text{mol}}$, R → $8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, T → 740 K}
 {{ $\Delta H_{\text{activacio}} \rightarrow \frac{261105. \text{ J}}{\text{mol}}$ }}

Solve[$\Delta S_{\text{activacio}} == \frac{\Delta H_{\text{activacio}} - \Delta G_{\text{activacio}}}{T}$, $\Delta S_{\text{activacio}}$] /.
[resuelve]

{ $\Delta H_{\text{activacio}} \rightarrow \frac{261105.0910429056 \text{ J}}{\text{mol}}$, $\Delta G_{\text{activacio}} \rightarrow \frac{253725.11170113215 \text{ J}}{\text{mol}}$, $T \rightarrow 740 \text{ K}$ }
 {{ $\Delta S_{\text{activacio}} \rightarrow \frac{9.97295 \text{ J}}{\text{K mol}}$ }}}

Style[TableForm[{{267.258, 261.1, 9.973}},
[estilo [forma de tabla]

TableHeadings \rightarrow {None, {"E_a/kJ mol⁻¹", "ΔH[‡]/kJ mol⁻¹", "ΔS[‡]/J mol⁻¹K⁻¹"}}},
[cabeceras de tabla [ninguno]

"Subsection", FontColor \rightarrow Hue[0.65]
[color de tipo de...[tonalidad]

E _a /kJ mol ⁻¹	ΔH [‡] /kJ mol ⁻¹	ΔS [‡] /J mol ⁻¹ K ⁻¹
267.258	261.1	9.973

EXERCICI 6. Marqueu sense ambigüitat en el full d'examen la resposta correcta de cada apartat. Cada

resposta correcta val 2 punts i cada una d'incorrecta descompta 0.5 punts. **[2 × 5 = 10 punts]**

6.1. Per a un fluid que circula en règim laminar per una conducció cilíndrica, en triplicar el radi i disminuir un terç la variació de pressió entre dos punts, què li ocorre al cabdal (volum d'aigua que flueix per unitat de temps)?

- (a) Es multiplica per 27.
- (b) Es divideix per 27.
- (c) Es triplica.
- (d) Es redueix un terç.

6.2. Si es redueix 1/6 el radi d'una gota, la pressió de vapor final es multiplica per un factor:

- (a) exp(6).
- (b) exp(1/6)
- (c) ln 6.
- (d) ln(1/6)

6.3. En augmentar la temperatura, l'ascens capil·lar d'un líquid pur de densitat aproximadament constant

- (a) no varia.
- (b) augmenta.
- (c) disminueix.
- (d) es duplica.

6.4. El pes molecular mitjà en pes d'un polímer és M_n = 450 000 i l'índex de polidispersitat és 1.50

- (a) M_w = 675 000, M_v = 350 000 i M_z = 195 000.
- (b) M_w = 256 000, M_v = 350 000 i M_z = 195 000.
- (c) M_w = 256 000, M_v = 595 000 i M_z = 950 000.
- (d) M_w = 675 000, M_v = 595 000 i M_z = 950 000.

6.5. Tenim dues mostres de polímer de pesos moleculars M₁ i M₂ en un dissolvent a una determinada

temperatura T₁ i observem una dissolució opaca. En augmentar la temperatura, la dissolució es

torna transparent. Indiqueu quina de les afirmacions següents és correcta.

(a) Han precipitat les dues mostres.

(b) El comportament de la mescla polímer-dissolvent es pot descriure mitjançant la teoria de Flory-Huggins.

(c) Només ha precipitat una de les mostres.

(d) Només s'ha dissolt una de les mostres.