

COGNOMS _____ NOM _____ GRUP: C

EXERCICI 1. Marqueu sense ambigüitat en aquest mateix full 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]

1.1. Una molècula diatòmica té temperatures característiques rotacionals i vibracionals iguals a 4 i 400 K, respectivament. Si la temperatura augmenta de 400 a 800 K,

- (a) les funcions de partició rotacional i vibracional es dupliquen.
- (b) la funció de partició rotacional només es duplica si la molècula és heteronuclear.
- (c) només es duplica la funció de partició rotacional.
- (d) cap de les funcions de partició es duplica.

1.2. L'estat de transició és:

- (a) un punt de sella sobre la superfície d'energia potencial.
- (b) el conjunt d'estructures que apareixen sobre la superfície divisòria en el transcurs d'una reacció.
- (c) un màxim en $3N - 1$ direccions sobre la superfície d'energia potencial.
- (d) un estat termodinàmic estable intermedi de la reacció.

1.3. L'espectre de RMN ^{-1}H d'una substància s'obté primer en un aparell de 600 MHz i després en un altre de 800 MHz, amb representacions en l'escala de desplaçament químic.

- (a) Els senyals dels segon són de menor intensitat i apareixen a desplaçament químic majors.
- (b) Els senyals dels segon són de major intensitat i apareixen a desplaçament químic majors.
- (c) Els senyals dels segon són de major intensitat i els senyals de cada multiplet apareixen més comprimits.
- (d) Els senyals dels segon són de major intensitat i es desplacen a freqüències menors.

1.4. Quan s'assoleix el règim estacionari, la velocitat de desplaçament dels ions d'una dissolució sota l'efecte d'un camp elèctric

- (a) és constant i independent del camp elèctric
- (b) és proporcional a la càrrega de l'ió i al seu radi.
- (c) assoleix un valor tal que la força de fregament iguala la resultant de l'empenyiment i la força deguda al camp elèctric.
- (d) és proporcional a la càrrega de l'ió inversament proporcional a la viscositat del medi.

1.5. La capacitat calorífica molar a volum constant del CO_2 gasós a una temperatura de 300 K, suposant

comportament ideal, val aproximadament:

- (a) 4.97 cal mol $^{-1}$ K $^{-1}$
- (b) 6.24 kJ mol $^{-1}$
- (c) 12.47 J mol $^{-1}$ K $^{-1}$

(d) 1.79 kcal mol⁻¹

EXERCICI 2.

2.1.- Per a Ne i Kr a 300 K, dibuixeu qualitativament en tres gràfiques diferents les funcions de distribució:

- (a) de la component x de la velocitat
- (b) del mòdul de la velocitat
- (c) de l'energia translacional

Indiqueu les magnituds que es representen en els eixos i marqueu amb claredat els valors de les magnituds

mitjanes i més probables. [3 punts]

2.2.- S'estudia l'espectre RMN ⁻¹H de la molècula CHOCH₂CH(CH₃)₂. Respongueu raonadament les

preguntes següents, sabent que I = 0 per al nucli de l'àtom X (i, doncs, no presenta acoblaments ni desdoblaments de senyals amb els nuclis de H) i que δ(CHO)=9.70, δ(CH)=2.5 i δ(CH₃)=1.10 i que J_{HH}= 6.0 Hz:

- (a) Quants senyals i amb quina intensitat relativa apareixeran en un espectre de baixa resolució? I si l'espectre fos d'alta resolució? [1 punt]
- (b) Quina és la diferència en freqüències entre els senyals obtinguts amb un espectròmetre d'alta resolució que treballa a 200 MHz? I entre els senyals obtinguts en un aparell que treballa a 600 MHz? [2 punts]
- (c) Quins canvis s'observaran entre els espectres obtinguts amb ambdós aparells si es treballa en l'escala de desplaçament químic? [1 punt]

2.3.- Un sistema presenta nivells amb energia E = (2n+1) C, on n és un número enter comprés entre 0 i ∞ i C és una constant positiva amb unitats d'energia i el valor numèric de la qual coincideix amb el de la constant de Boltzmann. La degeneració dels nivells obeeix la llei 2n²+1. Calculeu a quina temperatura s'obindrà la mateixa probabilitat d'ocupació del primer nivell excitat que la del tercer nivell ocupat. [3 punts]

2.1.-

Del formulari podem veure el tipus de les funcions a representar:

$$\text{funcio}v_x[M_-, T_-, v_{x-}] := \sqrt{\frac{M}{2\pi R T}} \text{Exp}\left[-\frac{M v_x^2}{2 R T}\right];$$

$$\text{funcio}v[M_-, T_-, v_-] := 4\pi \left(\frac{M}{2\pi R T}\right)^{3/2} v^2 \text{Exp}\left[-\frac{M v^2}{2 R T}\right];$$

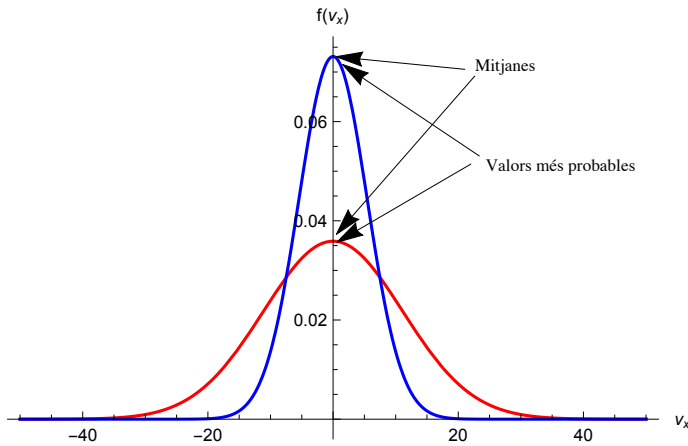
$$\text{funcio}E[T_-, \epsilon_-] := 2\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T}\right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \text{Exp}\left[-\frac{\epsilon}{k_B T}\right];$$

{Ne, Kr} := {20.18, 83.80};

{R, kB} := {8.314, 1};

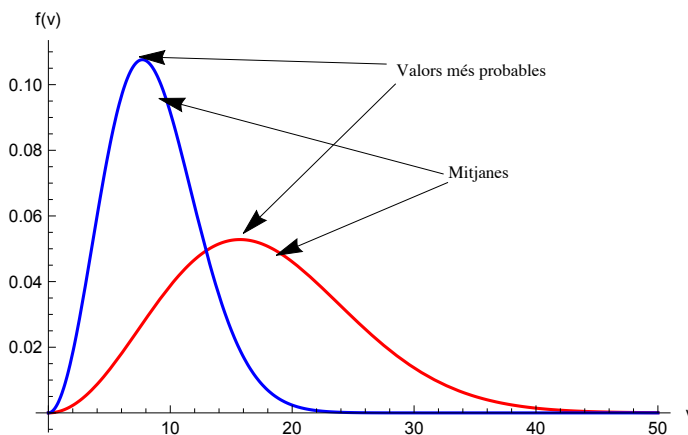
(a) Component x de la velocitat, v_x:

```
Plot[Evaluate[{funciovx[Ne, 300, vx], funciovx[Kr, 300, vx]}, {vx, -50, 50},
  _repr... _evalúa
  PlotRange → All, AxesLabel → {"vx", "f(vx)"}, Prolog → {Thickness[0.03]},
  _rango de repr... _todo _etiqueta de ejes _prólogo _grosor
  PlotStyle → {{RGBColor[1, 0, 0]}, {RGBColor[0, 0, 1]}}]
  _estilo de represen... _color RGB _color RGB
```



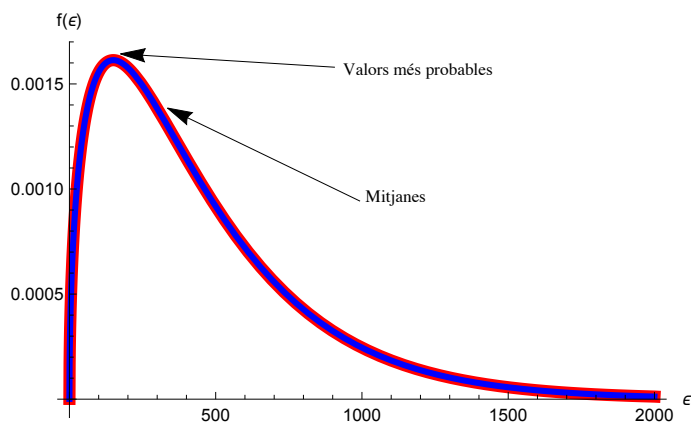
(b) del mòdul de la velocitat, v:

```
Plot[Evaluate[{funciov[Ne, 300, v], funciov[Kr, 300, v]}, {v, 0, 50},
  _repr... _evalúa
  PlotRange → All, AxesLabel → {"v", "f(v)"}, Prolog → {Thickness[0.03]},
  _rango de repr... _todo _etiqueta de ejes _prólogo _grosor
  PlotStyle → {{RGBColor[1, 0, 0]}, {RGBColor[0, 0, 1]}}]
  _estilo de represen... _color RGB _color RGB
```

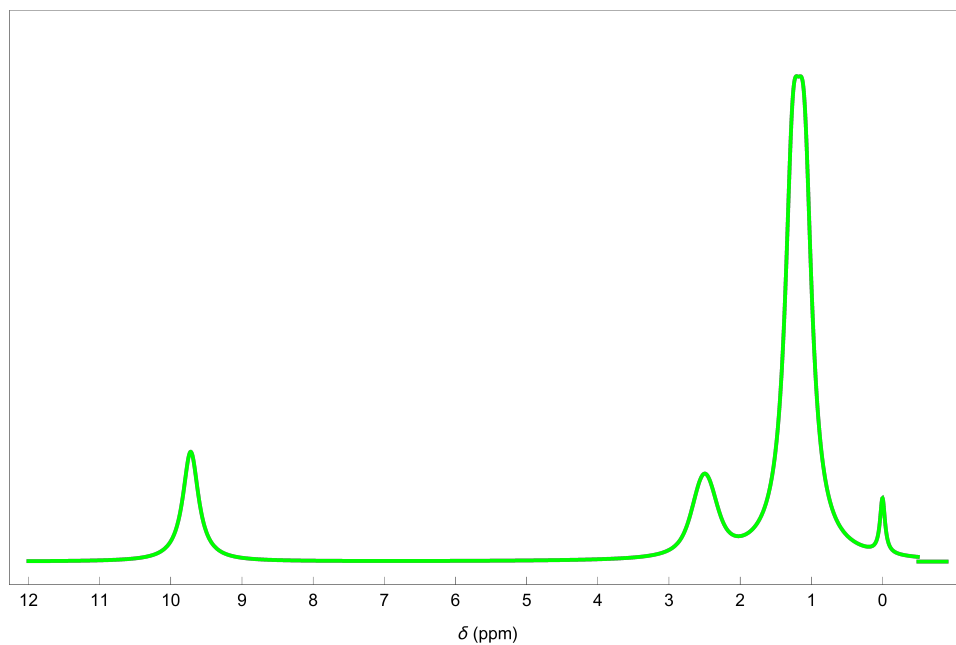


(c) de l'energia translacional

```
Plot[Evaluate[{funcioE[300, e], funcioE[300, e]},
  _repr... _evalúa
  {e, 0, 2000}, PlotRange → All, AxesLabel → {"e", "f(e)"}, PlotStyle →
  _rango de repr... _todo _etiqueta de ejes _estilo de representació
  {{RGBColor[1, 0, 0], Thickness[0.02]}, {RGBColor[0, 0, 1], Thickness[0.01]}}]
  _color RGB _grosor _color RGB _grosor
```

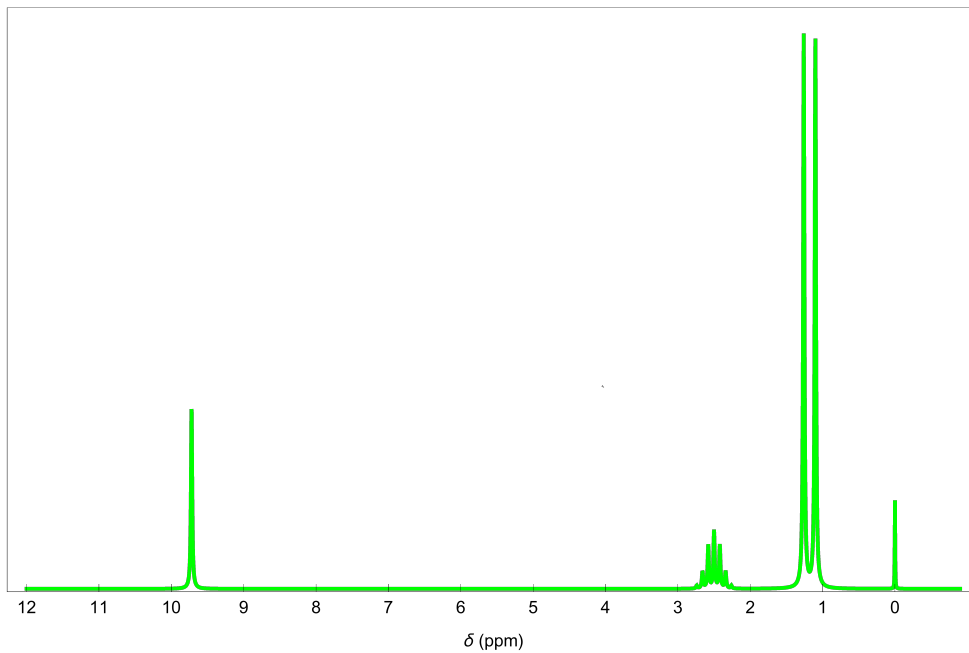


2.2.- RMN Com per exemple l'àtom X podria ser l'àtom de Cl (ús del ChemDraw)



N'apareixen 3 senyals que corresponen al CH_3 (regió del $\delta=1.10$) altra per la regió del $\delta=2.50$ que correspon al CH connectat amb els 2 CH_3 , i una per la regió del $\delta=9.70$ que correspon al CH del grup CHO de la molècula. La relació entre àrees es de 1:1:6 tal i com correspon al nombre d'H implicat-s/senyal.

A alta resolució tindrem un espectre com el següent:



N'apareixerà un singlet en la regió $\delta=9.70$ a causa del CH del grup CHO (al qui no s'acobla ningú). N'apareixerà un doblet en la regió $\delta=1.10$ a causa de ll'acoblament del CH més pròxim (regla del $n+1$) sobre els 2 metils CH_3 equivalents.

Tot i que amb el CH central ($\delta=2.5$) s'acoblen els hidrogens dels 2 grups CH_3 (tots ells equivalents), el resultat d'aplicar la regla del $n+1$ serà l'aparició d'un heptuplet seguint la regla del triangle de Pascal, amb la seqüència de: 1:6:15:20:15:6:1.

$$1a+6a+15a+20a+15a+6a+1a=64a;$$

Si el valor d'a equival a una àrea unitat tindrem $a=1/64 \rightarrow a=1$;

Si agafem el doblet (el corresponents als 2 grups metils) tindrem:

2b senyals amb una àrea total equivalent a $6 \times 64=384$ l'àrea de cada b haurà de valer $b = \frac{384}{2} = 192$

normalitzada al valor unitari d'abans (el corresponent a l'àrea $a = 1$), $b = 192$ unitats d'àrea a . És per això que $\frac{192}{64}$ ha de donar 3 doncs es tracta de 3 CH del metil.

Si agafem el singlet que correspon a una àrea tipus: $1c = 1$ i normalitzem a l'àrea unitària $a=1$ li correspondrà $c = 64$.

b) Separació de senyals

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

En l'equip de 200MHz tindrem:

$$\text{Entre el protó CHO i el CH} \rightarrow \Delta\nu = 200 \cdot 10^6 (9.7 - 2.5) \cdot 10^{-6} = 1440 \text{ Hz};$$

$$\text{Entre el protó CHO i el CH}_3 \rightarrow \Delta\nu = 200 \cdot 10^6 (9.7 - 1.10) \cdot 10^{-6} = 1720 \text{ Hz};$$

$$\text{Entre el protó CH i el CH}_3 \rightarrow \Delta\nu = 200 \cdot 10^6 (2.5 - 1.10) \cdot 10^{-6} = 280 \text{ Hz};$$

En l'equip de 600MHz tindrem:

$$\text{Entre el protó CHO i el CH} \rightarrow \Delta\nu = 600 \cdot 10^6 (9.7 - 2.5) \cdot 10^{-6} = 4320 \text{ Hz};$$

$$\text{Entre el protó CHO i el CH}_3 \rightarrow \Delta\nu = 600 \cdot 10^6 (9.7 - 1.10) \cdot 10^{-6} = 5160 \text{ Hz};$$

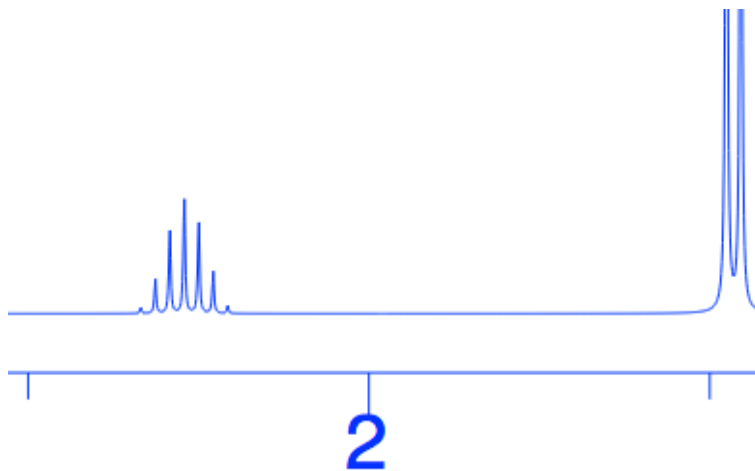
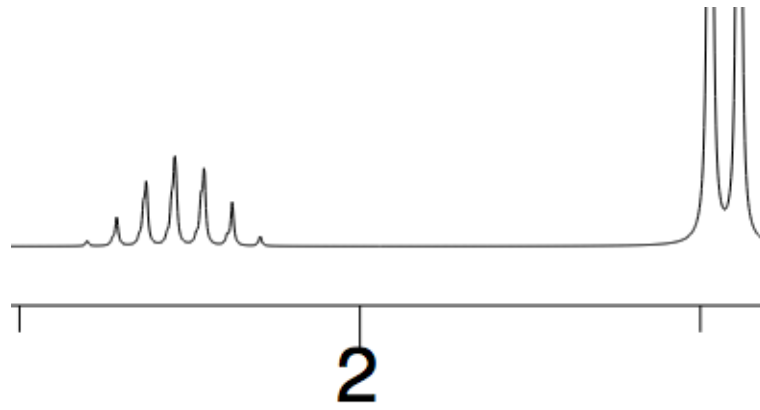
$$\text{Entre el protó CH i el CH}_3 \rightarrow \Delta\nu = 600 \cdot 10^6 (2.5 - 1.10) \cdot 10^{-6} = 840 \text{ Hz};$$

c) Escala de desplaçament químic

La intensitat augmentarà al passar de 200MHz a 600MHz

La separació entre senyals dels multiplets es comprimirà de 200MHz al passar a 600MHz

Se pot afegir 2 espectres significatius del ChemDraw.



2.3.- Sobre Sistema de TE

Solució

Per definició de probabilitat d'ocupació dels nivells d'un sistema se té que:

$$p_i := \frac{g_i \text{Exp}[-\beta E_i]}{Q}$$

On p_i representa la probabilitat d'ocupació del nivell i amb degeneració g_i a la temperatura T . Q representa la funció de partició del sistema, β és l'expressió: $\beta = \frac{1}{k_B T}$ i E_i l'energia corresponent al nivell i .

Per al primer nivell excitat tindrem:

$$p_1 := \frac{g_1 \text{Exp}[-\beta E_1]}{Q} \rightarrow \frac{(2 n_1^2 + 1) \text{Exp}[-\beta E_1]}{Q} \rightarrow \frac{(2 n_1^2 + 1) \text{Exp}[-\beta (2 n_1 + 1) C]}{Q};$$

Per al tercer nivell excitat tindrem:

$$p_3 := \frac{g_3 \text{Exp}[-\beta E_3]}{Q} \rightarrow \frac{(2 n_3^2 + 1) \text{Exp}[-\beta E_3]}{Q} \rightarrow \frac{(2 n_3^2 + 1) \text{Exp}[-\beta (2 n_3 + 1) C]}{Q};$$

Tot i tenint en compte el que s'ha dit abans, se té: $n_1=1$; $n_3=3$; per tant si les probabilitats d'ocupació han de ser iguals a una determinada temperatura T , s'haurà de complir que:

$$\frac{(2 n_1^2 + 1) \text{Exp}[-\beta (2 n_1 + 1) C]}{Q} = \frac{(2 n_3^2 + 1) \text{Exp}[-\beta (2 n_3 + 1) C]}{Q};$$

Aleshores:

$$\text{Solve}\left[\frac{(2+1)}{(2 \times 9 + 1)} == \frac{\text{Exp}[-\beta (2 \times 3 + 1) C]}{\text{Exp}[-\beta (2 + 1) C]}, T\right]$$

$$\text{Solve}\left[\text{Log}\left[\frac{(2+1) 1.}{(2 \times 9 + 1)}\right] == -\frac{4 \cdot C}{T k_B}, T\right] /. C \rightarrow k_B$$

$$\{\{T \rightarrow 2.16705\}\}$$

Els alumnes poden fer-ho així:

$\frac{2n_1^2+1}{2n_3^2+1} = \frac{\text{Exp}[-\beta(2n_1+1)C]}{\text{Exp}[-\beta(2n_3+1)C]}$; Substituint $n_1=1$ i $n_3=3$ i aplicant l'operador Log ambdòs membres tindrem:

$$\text{Log}\left[\frac{(2+1)}{(2 \times 9 + 1)}\right] = -\beta \cdot (2 \times 3 + 1) \cdot C + -\beta \cdot (2 + 1) \cdot C = -16\beta C$$

Com $\beta = \frac{1}{k_B T}$, i el valor numèric de la constant C coincideix amb el valor de k_B se tindrà la següent expressió:

$$\text{Log}\left[\frac{(2+1)}{(2 \times 9 + 1)}\right]$$

$$-\text{Log}\left[\frac{19}{3}\right] // N$$

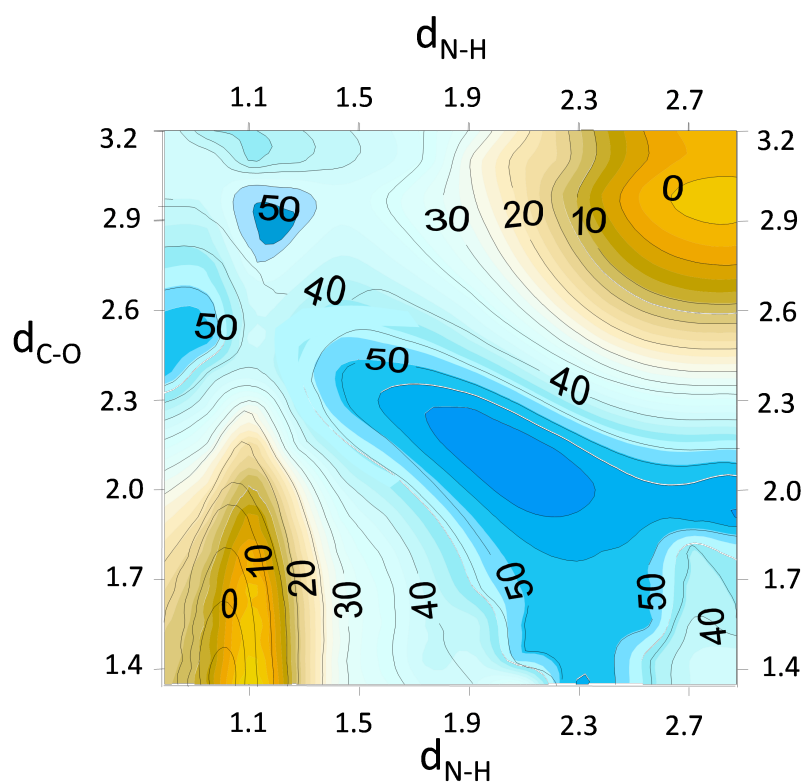
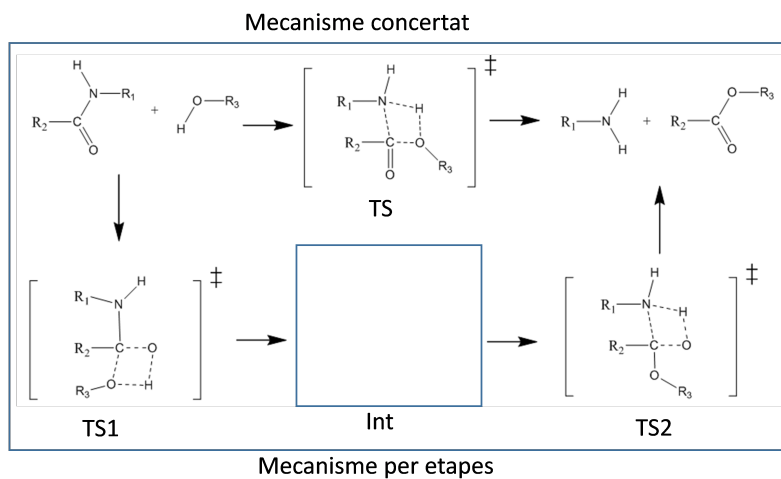
$$-1.84583$$

$$\text{Solve}\left[-\text{Log}\left[\frac{19}{3}\right] == -\frac{4 K}{T}, T\right] // N$$

$$\{\{T \rightarrow 2.16705 K\}\}$$

La Temperatura a la que s'igualarien les dos probabilitats serà $T = 2.167 K$

EXERCICI 3.- La hidròlisi de l'enllaç peptídic té lloc per mitjà de dos mecanismes distints que apareixen reflectits en la superfície d'energia potencial obtinguda en funció de les distàncies C-O i N-H. En la figura de sota, les línies d'isopotencial es representen espaiades cada 5 kcal mol⁻¹.



3.1. Representeu clarament sobre la superfície els camins de reacció corresponents als dos mecanismes possibles. Identifiqueu els diferents punts estacionaris, tot indicant si són reactius, productes, intermedis o estructures de transició, i donant el valor de les distàncies C-O i N-H corresponents.

Col·loqueu l'estructura de l'intermedi en el mecanisme per etapes. [3 punts]

3.2. Dibuixeu els perfils d'energia potencial al llarg del camí de reacció i indiqueu els valors aproximats de les energies d'activació i de reacció per a cada mecanisme. Quin mecanisme estarà

afavorit cinèticament i quin termodinàmicament? [3 punts]

Apartats 3.1 i 3.2 conjuntament:

Des del punt de vista **termodinàmic** ambdós mecanismes són idèntics, doncs porten als mateixos productes des dels mateixos reactius. El punt de partida i el punt d'arribada són idèntics.

Des del punt de vista **cinètic**, el mecanisme més afavorit és el que tinga una constant de velocitat major, la qual cosa generalment se tradueix en una energia d'activació menor. En aquest cas el mecanisme concertat (en color blau) tindria una energia d'activació menor que el mecanisme per etapes (en color roig) i aleshores seria el que se donaria en major proporció.

La Figura está al final del pdf

3.3. Calculeu l'energia lliure, l'entalpia i l'entropia d'activació per al mecanisme concertat a 298 K, sabent que el factor preexponencial té un valor $A = 1.84106 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i que l'energia d'activació és $E_a = 175.5 \text{ kJ mol}^{-1}$. [4 punts]

La TET permet relacionar el factor pre-

exponencial i l'energia d'activació amb l'entropia i entalpies d'activació, respectivament. Aleshores:

$$A = \frac{kT}{h} \left(\frac{RT}{P^\theta} \right)^{n-1} \exp(n) \exp\left(\frac{\Delta S_P^{0\dagger}}{R} \right)$$

$$E_a = \Delta H_P^{0\dagger} + nRT$$

Substituïm els valors proporcionats en l'enunciat del problema i:

Solve[$\Delta H == E_a - 2 R T$, ΔH] /. { $E_a \rightarrow 175.5 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$, $R \rightarrow 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $T \rightarrow 298 \text{ K}$ }

[resuelve

$$\left\{ \left\{ \Delta H \rightarrow \frac{170545. \text{ J}}{\text{mol}} \right\} \right\}$$

Solve[$\Delta S == R \text{ Log} \left[\frac{A h P^0}{k R T^2 \text{ Exp}[2]} \right]$, ΔS] /.

[resuelve

[logaritmo

$$\left\{ R \rightarrow 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, A \rightarrow 1.84106 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, h \rightarrow 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}, \right. \\ \left. P^0 \rightarrow 10^5 \text{ Pa}, k \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K} \right\} /. \text{ Pa} \rightarrow \frac{\text{ J}}{\text{ m}^3}$$

$$\left\{ \left\{ \Delta S \rightarrow - \frac{283.147 \text{ J}}{\text{ K mol}} \right\} \right\}$$

Ens dona per a l'entropia d'activació un valor negatiu que indica que l'ET està "més ordenat que els reactius, amb concordança amb el fet que passem de 2 molècules separades a un complex amb la corresponent pèrdua de graus de llibertats translacionals i molts nivells d'energia accessibles. Minvarà doncs el nombre de possibles conformacions per al nostre sistema.

Conegudes l'entalpia i entropia d'activació podem calcular l'energia lliure d'activació segons:

Solve[$\Delta G == \Delta H - T \Delta S$, ΔG] /.

[resuelve

$$\left\{ \Delta H \rightarrow \frac{170544.856 \text{ J}}{\text{ mol}}, T \rightarrow 298 \text{ K}, \Delta S \rightarrow - \frac{283.1466763242961 \text{ J}}{\text{ K mol}} \right\}$$

$$\left\{ \left\{ \Delta G \rightarrow \frac{254923. \text{ J}}{\text{ mol}} \right\} \right\}$$

Aquesta energia lliure es relaciona amb la constant de velocitat d'acord amb l'expressió proporcionada per la TET:

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

EXERCICI 4. La reacció d'un compost A per donar un compost B sobre la superfície d'un determinat catalitzador metàl·lic es produeix d'acord amb el mecanisme següent, amb una etapa inicial d'adsorció dissociativa del dímer A_2 , una etapa de reacció sobre el catalitzador i un procés final de desorció del producte:



4.1. En un experiment d'adsorció del dímer A_2 en fase gas sobre el catalitzador a 273 K es van obtenir les dades contingudes en la taula següent. Comproveu que, efectivament, els resultats experimentals s'ajusten millor a un mecanisme d'adsorció dissociativa i determineu la constant d'adsorció. Suposeu que es compleix la isoterma d'adsorció de Langmuir. [4 punts]

P_{A_2} / hPa	0.92	1.98	3.9	7.1	10.1	13.2	17.9
V / cm^3	0.602	0.684	0.741	0.790	0.810	0.829	0.840

Per a una adsorció dissociativa que compleix el model de Langmuir, tindrem l'expressió següent del grau de recobriments θ_{A_2} i la corresponent linearització:

$$\theta_{A_2} = \frac{V_{A_2}}{V_\infty} = \frac{(K_{A_2} P_{A_2})^{1/2}}{1 + (K_{A_2} P_{A_2})^{1/2}} \implies \frac{1}{V_{A_2}} = \frac{1}{V_\infty} + \frac{1}{V_\infty K_{A_2}^{1/2}} \cdot \frac{1}{P_{A_2}^{1/2}}$$

```
valorsV := {0.602, 0.684, 0.741, 0.790, 0.810, 0.829, 0.840};
```

```
valorsP := {0.92, 1.98, 3.90, 7.10, 10.1, 13.2, 17.9};
```

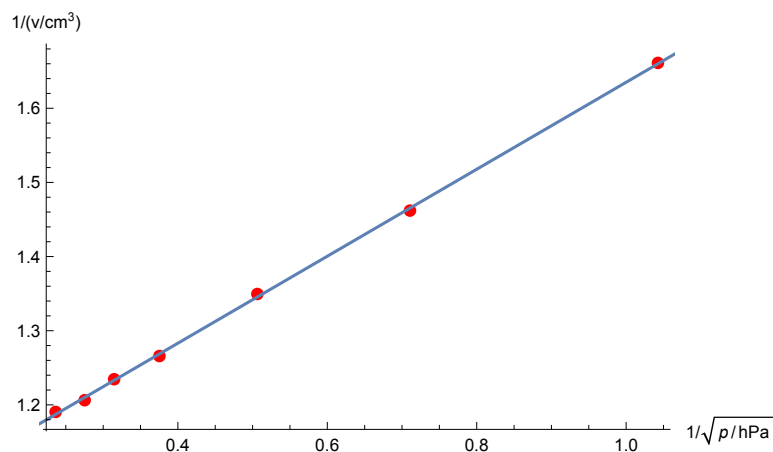
```
dades1 := Transpose[{1/Sqrt[valorsP], 1/valorsV}];
```

```
lp1 = ListPlot[dades1, PlotStyle -> {Red, PointSize[0.02]}];
```

```
lmf1 = LinearModelFit[dades1, {1, x}, x];
```

```
pt1 = Plot[lmf1[x], {x, 0, 1.2}];
```

```
Show[lp1, pt1, AxesLabel -> {"1/Sqrt[p/hPa]", "1/(v/cm³)"}]
```



```
lmf1[{"ParameterTable", "AdjustedRSquared"}] // TableForm
```

	Estimate	Standard Error	t-Statistic	P-Value
1	1.04858	0.0028112	373.002	2.62854×10^{-12}
x	0.586426	0.00499199	117.473	8.47757×10^{-10}

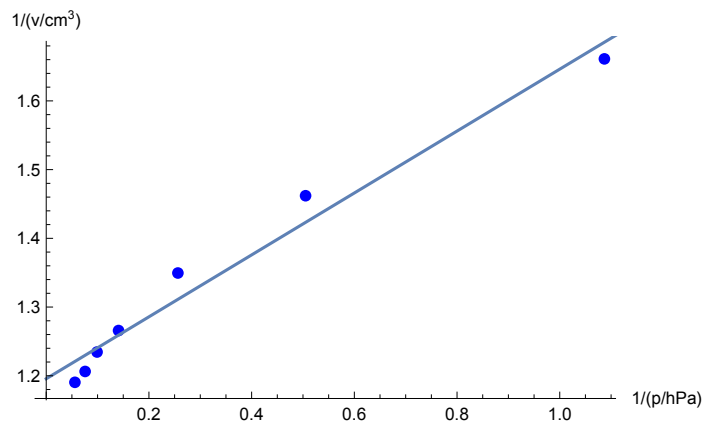
0.999565

Si l'adsorció fos no dissociativa, representaríem $\frac{1}{V_{A_2}}$ en funció de $\frac{1}{P_{A_2}}$ (sense l'arrel quadrada):

```

dades2 := Transpose[{1/valorsP, 1/valorsV}];
lp2 = ListPlot[dades2, PlotStyle -> {Blue, PointSize[0.02]}];
lmf2 = LinearModelFit[dades2, {1, x}, x];
pt2 = Plot[lmf2[x], {x, 0, 1.2}];
Show[lp2, pt2, AxesLabel -> {"1/(p/hPa)", "1/(v/cm³)"}]

```



```

lmf2[{"ParameterTable", "AdjustedRSquared"}] // TableForm

```

	Estimate	Standard Error	t-Statistic	P-Value
1	1.19568	0.0164029	72.8942	9.20374×10^{-9}
x	0.450494	0.0349621	12.8852	0.000050144

0.964918

Veiem que les dades s'ajusten molt millor al model dissociatiu. Així doncs, els valors obtinguts per a l'ordenada en l'origen i per al pendent en la regressió lineal ens permeten determinar la constant d'adsorció K_{A_2} :

```
Normal[lmf1]
```

[normal]

1.04858 + 0.586426 x

```
Solve[{1 cm³ / V∞ == First[Normal[lmf1]],
```

$$\frac{(1 \text{ cm}^3 / \sqrt{\text{hPa}})}{V_\infty * K^{1/2}} = \text{First}[\text{Last}[\text{Normal}[\text{l mf1}]]], \{V_\infty, K\}$$

$$\{\{V_\infty \rightarrow 0.953669 \text{ cm}^3, K \rightarrow \frac{3.19727}{\text{hPa}}\}\}$$

4.2. S'ha determinat que l'entalpia del procés d'adsorció de A_2 val 15.0 kJ mol^{-1} . Quin canvi es produirà en la constant d'adsorció quan passem dels 273 K de l'apartat anterior a una temperatura de 305 K? [3 punts]

Aplicuem la llei de Van't Hoff amb els valors de les temperatures i de l'entalpia donats:

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\left(\frac{K_{A_2(305\text{ K})}}{K_{A_2(273\text{ K})}}\right) = 0.69333418$$

$$\frac{K_{A_2(305\text{ K})}}{K_{A_2(273\text{ K})}} = e^{0.69333418} = 2.0004$$

Així doncs obtindrem:

$$\text{Solve}\left[\text{Log}\left[\frac{K_{305}}{K_{273}}\right] = \frac{15.0 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{273 \text{ K}} - \frac{1}{305 \text{ K}}\right), K_{305}\right] /. K_{273} \rightarrow 1$$

{ {K305 → 2.00037} }

On veiem que la K_{305} aproximadament se duplica.

4.3. S'ha observat que l'etapa determinant és la de reacció superficial, que és lenta i reversible. Calculeu el valor de la constant de la reacció directa, k_2 , sabent que la velocitat en el moment inicial (és a dir, quan encara no s'ha format producte), v_0 , per a una pressió de A_2 de 0.902 hPa té un valor de $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol h}^{-1}$ (per gram de catalitzador). Considereu el valor de la constant d'adsorció obtingut en el primer apartat. [3 punts]

En el moment inicial, quan encara no s'ha format el producte B l'expressió per a la velocitat inicial vindrà donada per $v_0 = k_2\theta_A$

i si se compleix la llei de Langmuir per a θ_A se tindrà:

$$v_0 = k_2\theta_A = k_2 \frac{\sqrt{K_A P_A}}{1 + \sqrt{K_A P_A}}$$

D'on podrem deduir el valor de k_2

$$k_2 = v_0 \frac{1 + \sqrt{K_A P_A}}{\sqrt{K_A P_A}} = 2 \times 10^{-3} \left(\frac{1 + \sqrt{3.1975 \times 0.902}}{\sqrt{3.1975 \times 0.902}} \right) = \underline{\underline{3.18 \times 10^{-3} \text{ mol h}^{-1} (\text{per gram de catalitzador})}}$$

5.1. La viscositat de l'oxigen gas es pot determinar mitjançant la llei de Poiseuille per a fluids compressibles. S'empra un tub cilíndric de diàmetre intern de 0.5 mm i de longitud d'1.50 m. Si es mantenen les pressions dels extrems a 780 Torr (entrada) i 760 Torr (eixida), s'observa que en 90 s passen 100 cm³ d'oxigen a través del tub, mesurats a l'eixida. Calculeu la viscositat del gas. [3 punts]

5.2. (a) Determineu la densitat de corrent d'intercanvi per a un procés anòdic $R \rightarrow Ox + 1 e$ que transcorre a 25 °C en un elèctrode d'1.5 cm² en el qual les concentracions de l'espècie reduïda i oxidada són iguals a la de la dissolució, $c = 2 \times 10^{-3}$ M, i la constant de velocitat estàndard és $k_0 = 10^{-6}$ cm s⁻¹. [2 punts]

(b) Si s'aplica un sobrepotencial de 250 mV a la reacció anòdica amb $\alpha = 0.3$, calculeu la densitat de corrent. [2 punts]

5.3. Es caracteritza una mostra d'1.8 g d'un polímer per determinar-ne l'índex de polidispersitat i s'obtenen tres fraccions de masses molars $M_1 = 500\,000$ g mol⁻¹, $M_2 = 700\,000$ g mol⁻¹ i $M_3 = 850\,000$ g mol⁻¹. Les quantitats de mostra amb masses M_1 i M_2 són iguals i la quantitat de mostra amb massa M_3 és quatre vegades major que la quantitat de mostra amb massa M_1 . Determineu l'índex de polidispersitat. [3 punts]

Apartat 5.1- Viscositat de l'O₂

La llei de Poiseuille en forma diferencial per a fluids incompressibles la teniu expressada en el formulari com a Cabal Volumètric:

$$\Phi = \frac{dV}{dt} = - \frac{\pi r^4}{8 \eta} \frac{dP}{dz}$$

On Φ és el cabal volumètric, V el volum t el temps, r el radi de la canonada cilíndrica, η la viscositat, P la pressió i z la longitud de la canonada, tot i tenint en compte que V , t , P i z venen amb l'operador diferencial simbolitzat per d .

Si el fluid a estudiar és compressible (un gas el volum del qual pot variar segons la pressió que suporta, aquesta expressió s'ha de transformar segon la llei de gasos (que si no ens diuen el contrari), utilitzarem $P V = n R T$. Sabent que $V = m/\rho$ i que $n = \frac{m}{M_r} \rightarrow P = \rho \frac{R T}{M_r}$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{d(m/\rho)}{dt} = \frac{R T dm / (P M_r)}{dt} = - \frac{\pi r^4}{8 \eta} \frac{dP}{dz};$$

$$\text{Aleshores: } \frac{dm}{dt} = - \frac{\pi r^4}{8 \eta} \frac{P M_r}{R T} \left(\frac{dP}{dz} \right); \text{ equivalent a } \frac{dm}{dt} = - \frac{\pi r^4}{8 \eta} \frac{P M_r}{R T} \left(\frac{dP}{dz} \right);$$

Aleshores en massa:

$$\frac{dm}{dt} = - \frac{\pi r^4}{8 \eta} \frac{P M_r}{R T} \left(\frac{dP}{dz} \right);$$

O el que és equivalent en mols:

$$\frac{dn}{dt} = - \frac{\pi r^4}{8 \eta} \frac{P}{R T} \left(\frac{dP}{dz} \right);$$

Tot i tenint en compte la compressibilitat del gas en realitzar la integració entre les pressions inicial i final tindrem l'expressió:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\pi r^4}{16 \eta R T} \frac{(P_1^2 - P_2^2)}{(z_2 - z_1)};$$

Tot i que el volum al que es refereix l'enunciat correspondrà a les mols a l'eixida del tub (condicions d'eixida del fluid), tindrem:

$$\eta := \frac{\pi r^4}{16} \frac{(P_1^2 - P_2^2)}{(z_2 - z_1) P_f \Delta V} \Delta t;$$

Substituint adientment tots els valors que ens donen tindrem:

$$\eta := \frac{\pi (0.25 \times 10^{-3} \text{ m})^4}{16} \frac{(780^2 - 760^2) \text{ Torr}^2}{1.50 \text{ m}} \frac{90 \text{ s}}{760 \text{ Torr} \cdot 100 \text{ cm}^3 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{cm}^3}} \frac{1}{760 \frac{\text{Torr}}{\text{atm}}} \cdot 101325 \frac{\text{Pa}}{\text{atm}};$$

StyleForm["η = " PrecedenceForm[η, 500], "Subsection", FontColor -> Hue[0.65]]
[forma de estil] [forma de precedencia] [color de tipo de ...] [tonalidad]

$$\eta = 2.48646 \times 10^{-6} \text{ Pa s}$$

Apartat 5.2 (a) Densitat de corrent d'intercanvi j_0 :

Tot i que és un procés anòdic ($i < 0$) els valors de $C_R^0 = C_O^0 = C = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

$$j_a = n F k_a C_R^0;$$

$$j_c = -n F k_a C_O^0;$$

El que vol dir que: $j = j_a + j_c = 0$; En el potencial d'equilibri, es complirà que: $j_a = j_c = j_0$;

Així la densitat de corrent d'intercanvi s'obtidrà com:

$$j_0 = n F k_0 C / . \{n \rightarrow 1, F \rightarrow 96485 \text{ Coulomb mol}^{-1},$$

$$k_0 \rightarrow 10^{-8} \text{ m s}^{-1}, C \rightarrow 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \cdot 1000 \frac{\text{m}^{-3}}{\text{dm}^{-3}} \} / . \frac{\text{Coulomb}}{\text{s}} \rightarrow \text{Amper} // \text{N}$$

$$\frac{0.0019297 \text{ Amper}}{\text{m}^2}$$

(b) Densitat de corrent en aplicar un sobrepotencial $\eta = 250 \text{ mV}$

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

En aplicació de grans potencials de sobretensió només es registraria que corrent anòdica.

Aleshores:

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

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

$$\{j_0 \rightarrow \frac{0.0019297 \text{ Amper}}{\text{m}^2}, \alpha \rightarrow 0.3, n \rightarrow 1, F \rightarrow 96485 \text{ Coulomb mol}^{-1},$$

$$\eta \rightarrow 250 \times 10^{-3} \text{ Volts}, R \rightarrow 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K} \} / . \text{Coulomb Volts} \rightarrow \text{J}$$

$$\frac{1.75892 \text{ Amper}}{\text{m}^2}$$

Apartat 5.3.- Índex polidispersitat, I:

Ens donen les masses molars de les 3 fraccions ω_i que utilitzarem per calcular l'Índex de polidispersitat

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

$$M_1 := 500\,000;$$

$$M_2 := 700\,000;$$

$$M_3 := 850\,000;$$

Condicionants entre les fraccions màssiques ω_i :

$$\text{Solve}\left[\left\{\omega_1 == \frac{W_1}{W_1 + W_2 + W_3}, \omega_2 == \frac{W_2}{W_1 + W_2 + W_3}, \omega_3 == \frac{W_3}{W_1 + W_2 + W_3}\right\}, \{\omega_1, \omega_2, \omega_3\}\right] /. \text{resuelve}$$

$$\{W_2 \rightarrow W_1, W_3 \rightarrow 4 W_1\}$$

$$\left\{\left\{\omega_1 \rightarrow \frac{1}{6}, \omega_2 \rightarrow \frac{1}{6}, \omega_3 \rightarrow \frac{2}{3}\right\}\right\}$$

Càlcul de \overline{M}_w (en massa)

$$M\omega\text{Mitjana} := \sum_{i=1}^3 \omega_i M_i;$$

$$M\omega\text{Mitjana} /. \left\{\omega_1 \rightarrow \frac{1}{6}, \omega_2 \rightarrow \frac{1}{6}, \omega_3 \rightarrow \frac{2}{3}, M_1 \rightarrow 500\,000., M_2 \rightarrow 700\,000., M_3 \rightarrow 850\,000.\right\}$$

766 667.

Càlcul de \overline{M}_n (en número)

$$Mn\text{Mitjana} := \frac{1}{\sum_{i=1}^3 \frac{\omega_i}{M_i}};$$

$$Mn\text{Mitjana} /. \left\{\omega_1 \rightarrow \frac{1}{6}, \omega_2 \rightarrow \frac{1}{6}, \omega_3 \rightarrow \frac{2}{3}, M_1 \rightarrow 500\,000., M_2 \rightarrow 700\,000., M_3 \rightarrow 850\,000.\right\}$$

737 603.

Índex de Polidispersitat I

$$I\text{polidispersitat} := \frac{M\omega\text{Mitjana}}{Mn\text{Mitjana}};$$

Ipolidispersitat /.

$$\left\{\omega_1 \rightarrow \frac{1}{6}, \omega_2 \rightarrow \frac{1}{6}, \omega_3 \rightarrow \frac{2}{3}, M_1 \rightarrow 500\,000., M_2 \rightarrow 700\,000., M_3 \rightarrow 850\,000.\right\}$$

1.0394

EXERCICI 6. Marqueu sense ambigüitat en aquest mateix full 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. Disposem d'aigua a 25 °C i volem incrementar-ne la tensió superficial líquid-vapor. Quina acció seria més adequada: escalfar-la o dissoldre-hi un petita quantitat d'àcid acètic?

- (a) Escalfar-la.
- (b) Dissoldre-hi una petita quantitat d'àcid acètic.
- (c) Qualsevol de les dues accions ho seria.
- (d) Cap de les dues accions.

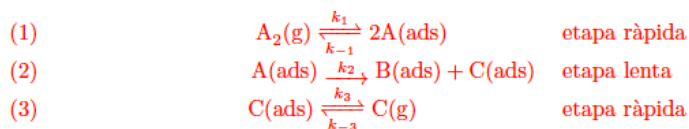
6.2. En el màxim electrocapil·lar, la capacitat per unitat d'àrea de la interfície electritzada

- (a) és 0
- (b) és positiva.
- (c) és negativa.
- (d) no es pot calcular, ja que seria infinita.

6.3. Si s'hagués de triar un elèctrode per a utilitzar-lo com a elèctrode de referència, quina de les opcions següents seria millor?

- (a) Un elèctrode amb un valor gran de la resistència de transferència de càrrega.
- (b) Un elèctrode idealment polaritzable.
- (c) Un elèctrode amb una intensitat de corrent d'intercanvi elevada.
- (d) Un elèctrode en què no es produeix transferència de càrrega al seu través quan s'hi aplique una diferència de potencial.

6.4. La llei de velocitat d'una reacció catalitzada que segueix el mecanisme següent



seria:

- (a)
$$v = \frac{k_2 K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C}$$
- (b)
$$v = \frac{k_2 \sqrt{K_A P_A}}{1 + K_C P_C + \sqrt{K_A P_A}}$$
- (c)
$$v = \frac{k_2 K_A P_A}{1 + K_A P_A - K_B P_B - K_C P_C}$$
- (d)
$$v = \frac{k_2 K_C P_C \sqrt{K_A P_A}}{(1 + K_C P_C + \sqrt{K_A P_A})^2}$$

6.5. Un sistema col·loidal en què la fase dispersa és sòlida i la fase dispersant és líquida és

- (a) un sol.
- (b) un gel.
- (c) una emulsió.
- (d) una escuma

De la Qüestió 3.1 Figures que falten al pdf !!!!!

