Examen Segona Convocatòria Juny (Parcial 2on) 03-06-2011

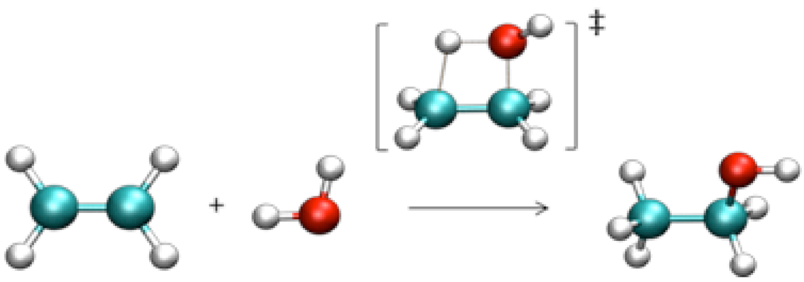
Cognoms...Nom...Grup..........

===

1.-

Mitjançant càlculs mecànic-quàntics s'ha estudiat la reacció d'addició d'aigua sobre el doble enllaç de l'etè per a donar lloc a l'etanol.

```
Import["                                    imagenReaccio.png "]
```



A partir de dades espectroscòpiques, i dels resultats obtinguts després de localitzar i caracteritzar els punts estacionaris, s'ha construït la Taula 1. Calcular:

(a) La constant de velocitat de la reacció a 25 ºC utilitzant la teoria de l'estat de transició.

(b) L'energia lliure d'activació estàndard a 25 ºC i l'energia d'activació sabent que l'entropia d'activació estàndard a dita temperatura és -37.07 $\mathrm{cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$

(c) En aquest tipus de reaccions la teoria de l'estat de transició prediu constants de velocitat inferiors a las constants de velocitat obtingudes experimentalment. Explicar el possible origen d'aquesta discrepància.

Taula 1

	Etè	Aigua	TS*
q_R(T=25ºC)	$1.32 \cdot 10^3$	43.125	$1.64 \cdot 10^4$
q_V (T=25ºC)	1.05	1	1.70**
Energia potencial (kcal/mol)	16.44	-39.26	9.98
Energia de punt zero (kcal/mol)	32.01	12.83	46.18

*Estat de Transició (TS, de les seues sigles en anglès)

** Calculada sense comptar amb el mode normal de freqüència imaginària

Dades: AWH = 1.008 g/mol; AWC = 12.011 g/mol; AWO = 15.999 g/mol.

- **(a) Constant de velocitat a 25 °C utilitzant la teoria del TS**

La constant de velocitat ve donada per la següent expressió del quadernet:

$$k_r = \frac{k_B T}{h} \frac{\frac{\bar{q}^{\ddagger}}{N_A V}}{\frac{q_{ete}}{N_A V} \frac{q_{aigua}}{N_A V}} \mathrm{Exp}\left[-\frac{\Delta\varepsilon_0^{\ddagger}}{k_B T}\right] \qquad (1)$$

On totes les variable i constants són conegudes, k_B constant de Boltzmann, T temperatura absoluta, h constant de Planck, N_A Número d' Avogadre, V volum molar estàndard, q, les funcions de particions molars estàndard del TS i dels reactius segons estructura de les molècules. L'exponencial correspon a la diferència d'energia de punt zero entre el TS i els reactius.

Si observem la Taula **1**, ens donen informació de quines són les energies potencials a la temperatura indicada de l'estat de transició i dels reacius així com les seues energies de punt zero, per tant per trobar el valor del paràmetre $\Delta\varepsilon_0^\ddagger$ haurem de procedir de la forma següent:

(1) Anivellar l'energia potencial entre el **TS** i els reactius etè i aigua:

$$\Delta energiaPotencial := energiaPotencialTS - \sum_{i=1}^{2} energiaPotencialReactius[[i]];$$

```
energiaPotencialTS = 9.98 kcal / mol;
reactius = {"etè", "aigua"};
energiaPotencialReactius = {16.44, -39.26} kcal / mol;
```

```
ΔenergiaPotencial
```

$$\frac{32.8\ \text{kcal}}{\text{mol}}$$

(2) Pero ara cal situar l'anterior tenint en compte el nivell a que es troba la diferència de l'energia de punt zero (**TS** menys **reactius**), per a la qual cosa primer farem l'increment entre **TS** i **reactius** corresponent a l'energia de punt zero :

$$\Delta energiaPotencialPuntZero := energiaPotencialPuntZeroTS - \sum_{i=1}^{2} energiaPotencialPuntZeroReactius[[i]];$$

```
energiaPotencialPuntZeroTS = 46.18 kcal / mol;
energiaPotencialPuntZeroReactius = {32.01, 12.83} kcal / mol;
```

```
ΔenergiaPotencialPuntZero
```

$$\frac{1.34\ \text{kcal}}{\text{mol}}$$

(3) Aquesta diferència hem de sumar-la a **ΔenergiaPotencial** = 32.8 kcal/mol per significar que $\Delta\varepsilon_0^\ddagger$ en aquesta reacció val 34.14 kcal/mol, és a dir, que l'energia potencial referida a punt zero a la que es troben el TS i reactius és aquesta.

```
Δε‡0 = ΔenergiaPotencial + ΔenergiaPotencialPuntZero
```

$$\frac{34.14\ \text{kcal}}{\text{mol}}$$

Si la transformem en unitats del SI tindrem:

$$\Delta\varepsilon\ddagger 0J = \frac{34.14\ \text{kcal}}{\text{mol}} \frac{1000\ \text{cal}}{1\ \text{kcal}} \frac{4.184\ \text{J}}{1\ \text{cal}} \frac{1}{N_A} \text{ /. } N_A \to 6.02214 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$$

$$2.37194 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

Càlcul de l'exponencial:

$$\text{Exp}\left[-\frac{\Delta\varepsilon\ddagger 0J}{k_B\ T}\right] \text{ /. } \left\{k_B \to 1.38066 \times 10^{-23}\ \text{J K}^{-1},\ T \to 298\ \text{K}\right\}$$

$$9.17923 \times 10^{-26}$$

Sols ens faltarà calcular les funcions de partició que no tinguem en la Taula 1. Per a cadascun dels reactius i TS haurem de calcular la funció de partició molar estàndard que esdevé de fer:

```
qStandard = qT qR qV qE
```

On obviament, qT, qR, qV, i qE, són les funcions de partició de Translació, de Rotació de Vibració i Electrònica. Tot i que ens donen en la Taula 1 la funció de rotació i la de vibració, sols calcularem les de Translació i les Electròniques. La més senzilla és l'electrònica que correspon a molècules poliatòmiques de capa tancada (Spin Total = 0) per tant per a totes aquestes coincideix amb la degeneració de l'estat fonamental, g0 = 2S+1:

```
qE = g0 /. g0 -> 2 S + 1 /. S → 0
```

```
1
```

Càlcul de la funció de partició Translacional:

$$\text{qTranslacio[m\_]} := \left(\frac{2\,\pi\,m\,k_B\,T}{h^2}\right)^{3/2} V;$$

Tot i tenint en compte que:

$$k_B = 1.38066 \times 10^{-23}\,J\,K^{-1};\ T = 298\,K;\ h = 6.62608 \times 10^{-34}\,J\,s;$$

```
qTranslacio[m]
```

$$1.42874 \times 10^{70} \left(\frac{m}{J\,s^2}\right)^{3/2} V$$

Per a determinar les masses dels reactius i del TS, partim dels valors que ens donen, corresponents a les masses atòmiques, AW_i (Atomic Weight), dels element $i =$ *H, C, O;* expressades gr/mol, i la massa, ***m***, de la molècula ha d'estar expressada en ***kg*** i el volum en ***metres***^{3} per a que la funció de partició, ***qTranslacio***, siga adimensional.
Convertirem adientment aquestes AW_i *a* masses en kg, doncs:
J = Newton × metre;
Newton = kg metre s^{-2}; Se tindrà que:

$$\frac{\text{massa}}{J\,s^2} = \frac{\text{massa}}{\text{Newton metre } s^2} = \frac{\text{massa}}{\left(\text{kg metre } s^{-2}\right)\text{ metre } s^2} = \frac{\text{massa}}{\text{kg metre}^2}$$

Però al elevar a l'exponent de 3/2 tindrem metre^{3}en el denominador i un volum V en metre^3 multiplicant.

Conversió de les masses:

```
MassaMolecular[nH_, nC_, nO_] := (nH 1.008 + nC 12.011 + nO 15.999) gr / mol;

molecules = {"etè", "aigua", "TS"}; codi = {{4, 2, 0}, {2, 0, 1}, {6, 2, 1}};
```

Segons això tindrem per a les tres molècules els següents valor de la Massa Molecular i de la massa en kg

```
Framed[TableForm[
  {{MassaMolecular[4, 2, 0], MassaMolecular[2, 0, 1], MassaMolecular[6, 2, 1]} / (gr / mol),
   {MassaMolecular[4, 2, 0], MassaMolecular[2, 0, 1], MassaMolecular[6, 2, 1]}
    10^-3 / (gr N_A)}, TableAlignments → Center,
  TableHeadings → {{"Mr /(gr mol^-1)", "m /kg"}, molecules}]] /. N_A → 6.02214 × 10^23 mol^-1
```

	etè	aigua	TS
Mr /(gr mol^{-1})	28.054	18.015	46.069
m /kg	4.65848×10^{-26}	2.99146×10^{-26}	7.64994×10^{-26}

Tenint en compte l'expressió de la funció de partició translacional d'abans,

$$\text{qTranslacio[m\_]} := \left(\frac{2\,\pi\,m\,k_B\,T}{h^2}\right)^{3/2} V;$$

```
Framed[TableForm[
  {qT = qTranslacio[{MassaMolecular[4, 2, 0], MassaMolecular[2, 0, 1], MassaMolecular[
         6, 2, 1]} (10^-3 kg / (gr N_A))] / (kg/(J s^2))^(3/2)} /. N_A → 6.02214 × 10^23 mol^-1,
  TableAlignments → Center, TableHeadings → {{"qT "}, molecules }]]
```

	etè	aigua	TS
qT	1.43655×10^{32} V	7.3923×10^{31} V	3.02302×10^{32} V

```
qT /. N_A -> 6.02214 × 10^23 mol^-1
```

$\{1.43655 \times 10^{32}\, \mathrm{V},\ 7.3923 \times 10^{31}\, \mathrm{V},\ 3.02302 \times 10^{32}\, \mathrm{V}\}$

Si incorporem a la taula les dades que sabem de les funcions de particions restants tindrem:

```
qR = {1.32 × 10^3, 43.125, 1.64 × 10^4};
qV = {1.05, 1, 1.70};
qE  = {1, 1, 1};
qTotal = qT qR qV qE;
```

```
Framed[
 TableForm[{qT, qR, qV, qE, qTotal} /. N_A -> 6.02214 × 10^23 mol^-1, TableAlignments → Center,
  TableHeadings → {{"qT", "qR", "qV", "qE", "qTotal"}, molecules }]]
```

	etè	aigua	TS
qT	1.43655×10^{32} V	7.3923×10^{31} V	3.02302×10^{32} V
qR	1320.	43.125	16 400.
qV	1.05	1	1.7
qE	1	1	1
qTotal	1.99106×10^{35} V	3.18793×10^{33} V	8.42818×10^{36} V

Per a calcular la k_r d' aquesta reacció, ens fa falta aplicar l' expressió inicial **(1)** a partir de tota la informació coneguda:

$$k_r = \frac{k_B T}{h} \frac{\frac{\bar{q}^{\ddagger}}{N_A V}}{\frac{q_{ete}}{N_A V} \frac{q_{aigua}}{N_A V}} \mathrm{Exp}\left[-\frac{\Delta\varepsilon_0^{\ddagger}}{k_B T}\right] \tag{1}$$

```
kr = (k_B T / h) (((8.42818 × 10^36 V) / (N_A V)) / (((1.99106 × 10^35 V) / (N_A V)) ((3.18793 × 10^33 V) / (N_A V))) m^3) 9.17923 × 10^-26 /.
  N_A -> 6.02214 × 10^23 mol^-1
```

$$\frac{4.55768 \times 10^{-21}\, \mathrm{m}^3}{\mathrm{mol\ s}}$$

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

$$k_r = \frac{4.55768 \times 10^{-21}\, \mathrm{m}^3}{\mathrm{mol\ s}}$$

Tot i que el volum estandard ha de venir en metre^3 i el valor de V era en metre^3 per a que les funcions de partició translacionals foren adimensionals.

- **(b1) Càlcul de l'energia lliure d'activació estàndard, $\Delta G_p^{0\ddagger}$**

Si sabem que:

$$k_r = \left(\frac{k_B T}{h}\right)\left(\frac{R\,T}{P^0}\right)^{n-1} \text{Exp}\left[-\frac{\Delta G_p^{0\ddagger}}{k_B T}\right] \qquad (2)$$

On el valor de n = 2, per tant n-1 = 1 si apliquem l'operador log per a obtenir el valor de $\Delta G_p^{0\ddagger}$, tindrem:

```
ClearAll[kr, T, h, R]; kB =.; P0 =.;
```

```
energyLliureActivacio =
 Solve[kr == (kB T / h) (R T / P0)^(n-1) Exp[- energiaLibre‡ / (kB T)] /. n → 2, energiaLibre‡] /. N m → J
```

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

$$\left\{\left\{\text{energiaLibre}\ddagger \to -T \,\text{Log}\left[\frac{h\,kr\,P_0}{R\,T^2\,k_B}\right] k_B\right\}\right\}$$

```
kB = 1.38066 × 10^-23 J K^-1; T = 298 K; h = 6.62608 × 10^-34 J s; NA = 6.02214 × 10^23 mol^-1;
kr = 4.55768 × 10^-21 m^3 mol^-1 s^-1; P0 = 100 kPa; R = 8.31451 J K^-1 mol^-1; P0 = 10^5 N m^-2;
```

```
energyLliureActivacio /. N m → J
```

$$\{\{\text{energiaLibre}\ddagger \to 2.9869 \times 10^{-19}\ \text{J}\}\}$$

Que seria l'energia lliure d'activació per molècula si la volem per mol haurem de multilplicar pel N_A per tant

```
ΔG0‡ = 2.9869 × 10^-19 J NA
```

$$\frac{179\,875.\ \text{J}}{\text{mol}}$$

```
Style["ΔGp0‡= " PrecedenceForm[ΔG0‡, 500], "Subsection", Blue]
```

$$\Delta G_p^{0\ddagger} = \frac{179\,875.\ \text{J}}{\text{mol}}$$

- **(b2) Càlcul de l'energia d'activació a 25 °C**

Hem de calcular $E_a = \Delta H_p^{0\ddagger} + n\,R\,T$ essent n = 2.

Per a calcular $\Delta H_p^{0\ddagger}$ farem ús de: $\Delta G_p^{0\ddagger} = \Delta H_p^{0\ddagger} - T\,\Delta S_p^{0\ddagger}$

```
ΔH0‡ = ΔG0‡ + T ΔS0‡ /. ΔS0‡ → -37.07 (cal/(mol K)) ((4.18 J)/cal)
```

$$\frac{133\,699.\ \text{J}}{\text{mol}}$$

```
EnergiaActivacio = ΔH0‡ + n R T /. n → 2
```

$$\frac{138\,655.\ \text{J}}{\text{mol}}$$

```
Style["Ea = " PrecedenceForm[EnergiaActivacio, 500], "Subsection", Blue]
```

$$E_a = \frac{138\,655.\ \text{J}}{\text{mol}}$$

(c)

En aquesta reacció, la formació i trencament d'enllaços està participant un àtom lleuger com és l'hidrogen, la qual probabilitat d'efecte túnnel és elevada. Aquest efecte consisteix en que és possible trobar trajectòries de reactius que sense disposar de l'energia cinètica necessària siguen capaços d'atravessar la barrera d'energia potencial i transformar-se en productes. Aquest efecte no se té en compte en la TET per tant, a través de la TET s'obtenen constants de velocitat inferiors a les observades experimentalment.

2.-
Un gas (**A**) s'adsorbeix sobre un gram de catalitzador sòlid, determinant-se els següents volums de gas adsorbit (en C. N.) en funció de la pressió del mateix a 298K:

P (atm)	0.1	0.125	0.15	0.2
V(cm^3)	19.8	25.0	28.9	37.4

(a) Determinar el nombre de posicions (llocs actius) d'adsorció per unitat de massa del catalitzador empleat si suposem el model d'isoterma de Langmuir.

(b) Sabent que la constante d'adsorció del gas (A) es duplica al reduir la temperatura en 7.7 K determinar l'entalpia d'adsorció corresponent al gas (A).

(c) A continuació s'afegeix un gas (B) que reacciona amb (A) per a donar altre gas (C). Sabent que B no s'adsorbeix, que el procés és reversible i que l'etapa lenta és la desorció del producte, obtenir l'expressió de la velocitat inicial en funció de les pressions dels reactius.

(d) Es mesura la velocitat inicial de reacció en condicions de pressiones de B molt altes, observant-se que la velocitat se duplica al passar de 298 K a 303.5 K. Determinar l'energia d'activació per a la desorció del gas (**C**). Sabent que l'entalpia d'adsorció de **C** val -80 kJ/mol Quant valdrà l'energia d'activació per a l'adsorció del gas (**C**)?

- **(a) Posicions actives**

```
P = {0.1, 0.125, 0.15, 0.2} atm; V = {19.8, 25.0, 28.9, 37.4} cm^3;
```

En la isoterma de Langmuir la fracció de centres ocupats pel gas A ve donada en funció de la Pressió i el volum corregits:

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}; \text{ la qual podem rectificar si fem: } \quad \frac{1}{V} = \frac{1}{V_{\text{mon}}} + \frac{1}{V_{\text{mon}} K_A} \frac{1}{P}$$

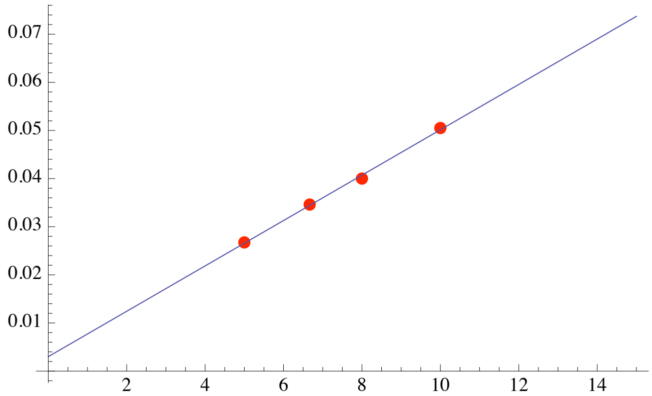
```
dades = Transpose[{1 / (P / atm), 1 / (V / cm^3)}];

Framed[TableForm[{{P / atm, V / cm^3, 1 / (P / atm), 1 / (V / cm^3)}},
  TableHeadings → {None, {"P/atm", "V/cm^3", "1/(P/atm)", "1/V/cm^3"}}]]
```

P/atm	V/cm³	1/(P/atm)	1/V/cm³
0.1	19.8	10.	0.0505051
0.125	25.	8.	0.04
0.15	28.9	6.66667	0.0346021
0.2	37.4	5.	0.026738

```
lp = ListPlot[dades, PlotStyle → {Red, PointSize[0.02]}];
ft = Fit[dades, {1, x}, x]; pt = Plot[ft, {x, 0, 15}];
```

```
Show[lp, pt]
```




```
lm = LinearModelFit[dades, {1, x}, x]; data = Normal[lm]
```

0.00300451 + 0.00471327 x

Comparant l'ajust amb la isoterma de Langmuir rectificada tindrem:

$$\texttt{OrdenadaOrigen = data[[1]] cm}^{-3}$$

$$\frac{0.00300451}{\text{cm}^3}$$

$$\texttt{pendent = data[[2]][[1]] atm cm}^{-3}$$

$$\frac{0.00471327\ \text{atm}}{\text{cm}^3}$$

K_A es calcula dividint OO per la pendent :

$$K_A = \frac{\text{OrdenadaOrigen}}{\text{pendent}}$$

$$\frac{0.637456}{\text{atm}}$$

De la inversa de la OO s'obté el V_{monocapa}

$$V_{mon} = \frac{1}{\text{OrdenadaOrigen}}$$

$332.833\ \text{cm}^3$

El número de posicions d'adsorció heu calcularem a partir del número de molècules necessàries per a cobrir la monocapa, tenint en compt que el volum s'ha determinat en C.N. (P = 1 atm, T= 273.15K).

```
ClearAll[R, T, P, V]
```

$$N_{mon} = N_A \frac{P\ Vmon}{R\ T} \ /. \ \{P \to 1\ \text{atm},\ Vmon \to 333.3 \times 10^{-3}\ L,\ R \to 0.082\ \text{atm}\ L\ K^{-1}\ \text{mol}^{-1},\ T \to 273.15\ K\}$$

8.9613×10^{21}

$$\texttt{Style}\left[\text{"}N_{monocapa}\ = \text{" PrecedenceForm}[N_{mon}, 500], \text{"Subsection"}, \text{Blue}\right]$$

$N_{monocapa} = 8.9613 \times 10^{21}$

- **(b) Càlcul de l'entalpia d'adsorció:**

Utilitzarem l'equació de van't Hoff tenint en compte que:

```
T1 = 298 K;
KA1 = KA;
T2 = T1 - 7.7 K
```

290.3 K

```
KA2 = 2 KA1
```

$\frac{1.27491}{\text{atm}}$

Apliquem la llei de van't Hoff (els logaritmes són els neperians)

$$\Delta\text{Hads} = \text{Solve}\left[\text{Log}\left[\frac{K_{A1}}{K_{A2}}\right] == -\frac{\Delta H_{ads}}{R}\left(\frac{1}{T1}-\frac{1}{T2}\right), \Delta H_{ads}\right] \text{ /. } R \to 8.314\ \text{J}\ \text{K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$$

$$\left\{\left\{\Delta H_{ads} \to -\frac{64\,745.3\ \text{J}}{\text{mol}}\right\}\right\}$$

```
sol = ΔHads /. First[ΔHads]
```

$$-\frac{64\,745.3\ \text{J}}{\text{mol}}$$

```
Style["ΔHads =" PrecedenceForm[sol, 500], "Subsection", Blue]
```

$$\Delta H_{ads} = -\frac{64\,745.3\ \text{J}}{\text{mol}}$$

- **(c) Expressió de la velocitat en les condicions dites:**

$$A_{(g)} + M_{(sup)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A-M_{(sup)} \qquad K_1 = K_A = \frac{\theta_A}{P_A(1-\theta_A-\theta_C)}$$

$$A-M_{(sup)} + B_{(g)} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} C-M_{(sup)} \qquad K_2 = \frac{\theta_C}{\theta_A \cdot P_B}$$

$$C-M_{(sup)} \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} C_{(g)} + M_{(sup)} \qquad K_3 = \frac{1}{K_C} = \frac{P_C(1-\theta_A-\theta_C)}{\theta_C}$$

Si l'etapa 3 és la lenta, podrem escriure per a la velocitat d'aquest pas:

$$v = k_3 \cdot \theta_C - k_{-3} \cdot P_C \cdot (1-\theta_A-\theta_C)$$

Ens demanen la velocitat inicial, és a dir quan P_C=0. El segon termini de l'expressió anterior s'annula. Ens falta obtenir la fracció de centres ocupats per C en funció de les pressions d'A i B. Ho podem fer utilitzant la condició que les etapes (1) i (2) estan en equilibri:

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

$$K_2 = \frac{\theta_C}{\theta_A \cdot P_B}$$

$$\theta_C = \frac{K_2 K_A P_A P_B}{1+K_A P_A + K_2 K_A P_A P_B}$$

Y substituïnt la velocitat inicial quedaría:

$$v_0 = \frac{k_3 K_2 K_A P_{A,0} P_{B,0}}{1+K_A P_{A,0} + K_2 K_A P_{A,0} P_{B,0}}$$

- **(d) Energia d'activació en les condicions**

En condicions de pressions de B molt altes la llei de velocitat queda:

$$v_0 = \frac{k_3 K_2 K_A P_{A,0} P_{B,0}}{1+K_A P_{A,0} + K_2 K_A P_{A,0} P_{B,0}} \approx \frac{k_3 K_2 K_A P_{A,0} P_{B,0}}{K_2 K_A P_{A,0} P_{B,0}} = k_3$$

Si es duplica la velocitat vol dir que se duplica k_3. Utilitzant Arrhenius podem calcular l'energia d'activació d'aquesta etapa que és justament l'etapa de desorció de C:

```
T1 = 298 K; T2 = 303.5 K;
```

Passarem d'un valor de k_3 en T1 *a* un valor de 2 k_3 per *a* T2, aleshores :

```
EnerActiv = Solve[Log[k3/(2 k3)] == -Ea3/R (1/T1 - 1/T2), Ea3] /. R → 8.314 J K^-1 mol^-1
```

$$\left\{\left\{\text{Ea3} \to \frac{94765.\ \text{J}}{\text{mol}}\right\}\right\}$$

```
sol2 = Ea3 /. First[EnerActiv]
```

$$\frac{94765.\ \text{J}}{\text{mol}}$$

```
Style["Ea,3 =" PrecedenceForm[sol2, 500], "Subsection", Blue]
```

$$E_{a,3} = \frac{94765.\ \text{J}}{\text{mol}}$$

Les energies d'activació de l'adsorció i de la desorció estan relacionades:

```
ΔH0ads = EactivAdsorcio - EactivDessorcio;

ΔH0ads = -80 kJ / mol;
EactivDessorcio = 94.765 kJ / mol;

EaAds = Solve[ΔH0ads == EactivAdsorcio - EactivDessorcio, EactivAdsorcio]
```

$$\left\{\left\{\text{EactivAdsorcio} \to \frac{14.765\ \text{kJ}}{\text{mol}}\right\}\right\}$$

```
sol3 = EactivAdsorcio /. First[EaAds]
```

$$\frac{14.765\ \text{kJ}}{\text{mol}}$$

```
Style["Ea,Ads =" PrecedenceForm[sol3, 500], "Subsection", Blue]
```

$E_{a,Ads} = \frac{14.765\ \text{kJ}}{\text{mol}}$

3.-

Assenyalar sense ambigüitat la resposta correcta. Una resposta errònia puntuarà amb (- 0.5) punts

(1) Indiqueu l'enunciat correcte en el cas d'interfases líquid-vapor:
(a) l'efecte de la tensió superficial és augmentar l'àrea interfacial.
(b) la tensió superficial depèn de les interaccions intermoleculars i té unitats d'energia/longitud o força/àrea.
(c) la tensió superficial augmenta a mesura que la temperatura minva.
(d) la tensió superficial és major en l'interior d'una superfície corba que en l'exterior.

(2) La tensió superficial d'una dissolució aquosa d'un solut orgànic se pot representar mitjançant l'expressió:
$\gamma = 72.8 - 1.28\ 10^{-2}\ \ln(1+ 2.5\ C)$, essent **C** la concentració de solut. Indiqueu quina de les següents afirmacions és la correcta:
(a) la tensió superficial sempre minva amb la concentració de solut.
(b) la tensió superficial sempre augmenta amb la concentració de solut.
(c) la concentració superficial d'excés és sempre negativa i independent de la concentració de solut.
(d) la concentració superficial d'excés no depèn de la concentració de solut.

(3) A l'introduir un tub capil.lar en un líquid:
(a) el líquid puja a major altura pel tub capil.lar quan més ho introduïm en el líquid.
(b) quan l'angle de contact líquid/capil.lar (θ) siga igual a 125º, el líquid pujarà pel capil.lar fins a una altura h.
(c) quan l'angle de contacte líquid/ capil.lar (θ) siga igual a 45º el líquid pujarà pel capil.lar fins a una altura h'.
(d) quant menor siga la densitat del líquid, menor serà l'altura que assolirà en el capil.lar.

(4) Les corbes electrocapil.lares relacionen la tensió superficial amb el potencial aplicat:
(a) el valor màxim de la tensió superficial se correspon amb el màxim valor de la densitat de càrrega superficial.
(b) el valor màxim de la tensió superficial se correspon amb el màxim valor del potencial aplicat.
(c) la densitat de càrrega superficial és independent del potencial aplicat.
(d) el valor màxim de la tensió superficial s'assoleix quan la densitat de càrrega és zero.

(5) En l'estudi teòric de la interfase electritzada:
(a) el model de Gouy-Chapman, en el límit de camp baix, coincideix amb el model de Helmholtz-Perrin
(b) en el model de Gouy-Chapman l'amplària de la doble capa minva al minvar la força iònica de la dissolució.
(c) en el model de Gouy-Chapman l'amplària de la doble capa augmenta al minvar la força iònica de la dissolució.
(d) la quantitat de ions no influeix en l'amplària de la doble capa, però sí heu fa el tipus d'electròlit.

4.-
(a) Un investigador coneix que una mostra de polímer, formada per 0.25 mols de polímer monodispers de massa molecular 75000 g mol-1 i un nombre de mols desconegut d'altre polímer monodispers de massa molecular 125000 g mol-1, té como a massa molecular terme mitjà en pes = 110000 g mol-1. Quina quantitat en mols se varen prendre del segon polímer?

(b) Explicar breument la propietat tacticitat en un polímer de vinil i dir en base a ella com podem clasificar-los.

(c) Quins paràmetres conformacionals, defineixen la posició en l'espai d'una cadena macromolecular?. Per mitjà de què paràmetres establim les dimensions d'una macromolècula? Explicar-los o definir-los breument.

(d) Justifiqueu la següent expressió: "En la determinació de la variació d'entropia de mescla configuracional d'una dissolució binària polimèrica es fa ús de la mateixa expressió termodinàmica que se té per a una dissolució binària ideal es a dir en funció de les fraccions molars de llurs components".

(e) Es disposa d'una mostra de poliisobutilè polidispers i de la taula adjunta:

Polímer	Dissolvent	Temperatura Θ (°C)
Poliisobutilè	Toluè	**-13**
Poliisobutilè	Benzè	**24**

Hem de fraccionar la mostra, treballant a temperatura constant d'uns 17'5 °C. Explicar com procediria i quina seqüència de dissolvents elegiria per a realitzar dit fraccionament.

- **(a) Càlcul del nombre de mols del segon polímer:**

L'expressió per a calcular $\overline{M}_w$ a partir del nombre de mols N_i és : $\overline{\mathbf{M}}_\mathbf{w} = \frac{\sum_{i=1}^{n} N_i\ (M_i)^2}{\sum_{i=1}^{n} N_i\ M_i}$

Aleshores, per calcular el nombre de mols del segón polímer farem:

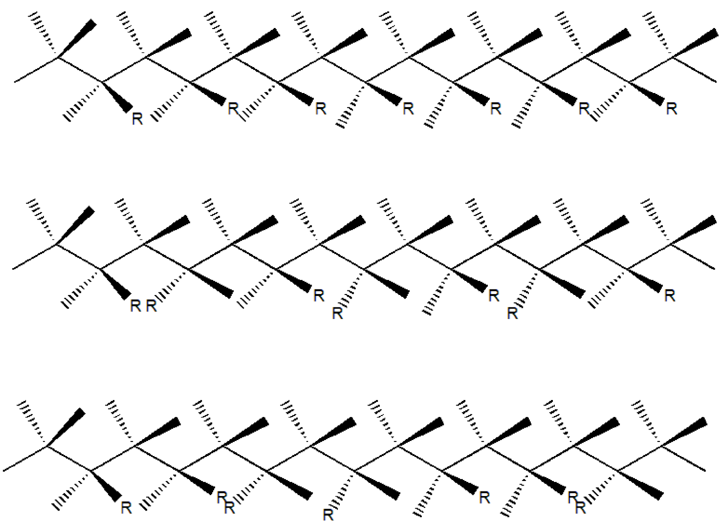
$$\texttt{nombreMolecules} = \texttt{Solve}\left[110\,000 == \frac{0.250 \times 75\,000^2 + x\ 125\,000^2}{0.250 \times 75\,000 + x\ 125\,000},\ x\right]$$

```
{{x → 0.35}}
```

El nombre correcte de mols és 0.35.

- **(b) Explicar *tacticitat***

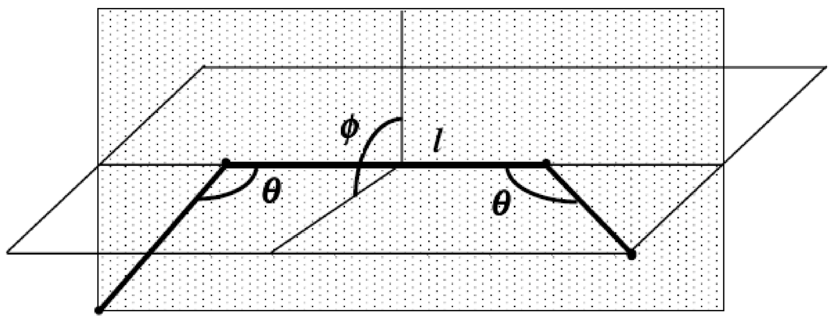
En un polímer de vinil, **-H2C-CH(R)-** en el qual cada substituent **'R'** de cada unitat repetitiva en la cadena principal del polímer, pot trobar-se distribuït :
(i) Al mateix costat, i el polímer s'anomena ***isotàctic,***
(ii) En alternància ambdós costats de la cadena principal, i el polímer s'anomena ***sindiotàctic*** i
(iii) A l'atzar entre els costats, i el polímer s'anomena ***atàrtic.***



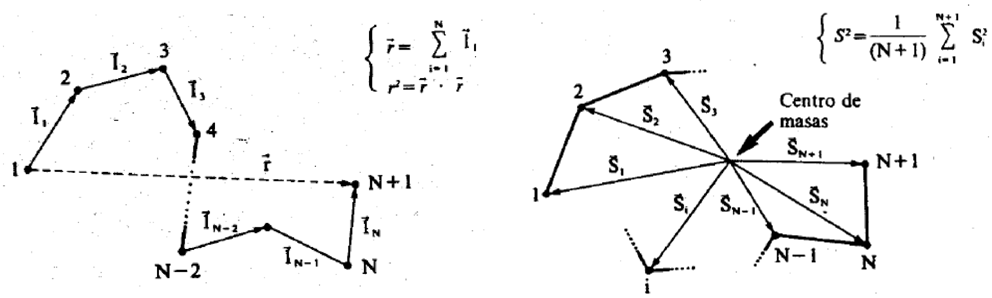
Tacticitat d'un polímer on **R** representa un substituent: la molècula superior és ***isotàctica sindiotàctica***, la central és ***sindiotàctica***, i la inferior és ***atàrtica***.

- **(c) Paràmetres de posició en l'espai i mesura de la grandària macromolecular.**

La posició en l'espai per a una macromolècula està definida per els següents paràmetres:
(i) ***La longitud de l'enllaç, l,*** o distància d'enllç entre els nuclis dels àtoms C de la cadena principal.
(ii) ***L'angle d'enllaç, θ,*** que cada branca lateral forma amb la cadena principal en l'àtom de contacte i
(iii) ***L'angle de rotació interna, ϕ.*** (o angle diedre dels dos plànols que poden definir la rotació d'un grup lateral respect d'altre. Podem veure-los en el dibuix adjunt:



Les dimensions d'una macromolècula s'estableixen mitjançant:
(i) ***Distància d'extrem a extrem quadràtica mitjana*** $<r^2> = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle$ en base a la summa quadràtica de les distàncies d'enllaç, $\vec{l}$, i
(ii) ***Radi de gir quadràtic mitjà***, $<s^2> = \frac{1}{N+1} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \langle r_{ij}^2 \rangle$ al voltant del centre de masses.



(d) Sobre l'ús o no de les fraccions molars en les dissolucions binàries de macromolècules:

És **FALSA**, per que no se fa ús de ***la fracció molar*** de llurs components (la qual té en compte el número de participació de cada component), sinó que es fa ús de ***les fraccions en volum*** dels mateixos, per causa de la diferència entre les grandàries d'ambdos components, doncs en referència al volum ocupat, no compta **el mateix** una macromolècula que una molècula de dissolvent (que sol èsser sempre moltíssim més menuda).

- **(e) Procediment del fraccionament.**

(1) Treballant a 17'5 °C, hem de dissoldre la mostra polimèrica de poliisobutilè amb el dissolvent Toluè de menor Θ = -13 °C
(2) Afegir a la dissolució anterior el dissolvent Benzè (de major Θ = 24 °C) i així el Benzè començarà a precipitar els pesos moleculars polidispersos més alts.
(3) Recollir la fracció precipitada que estarà enriquida de polímer d'alt pes molecular.
(4) Repetir el procés succesivament obtenint-ne una distribució ordenada de major a menor pes molecular.