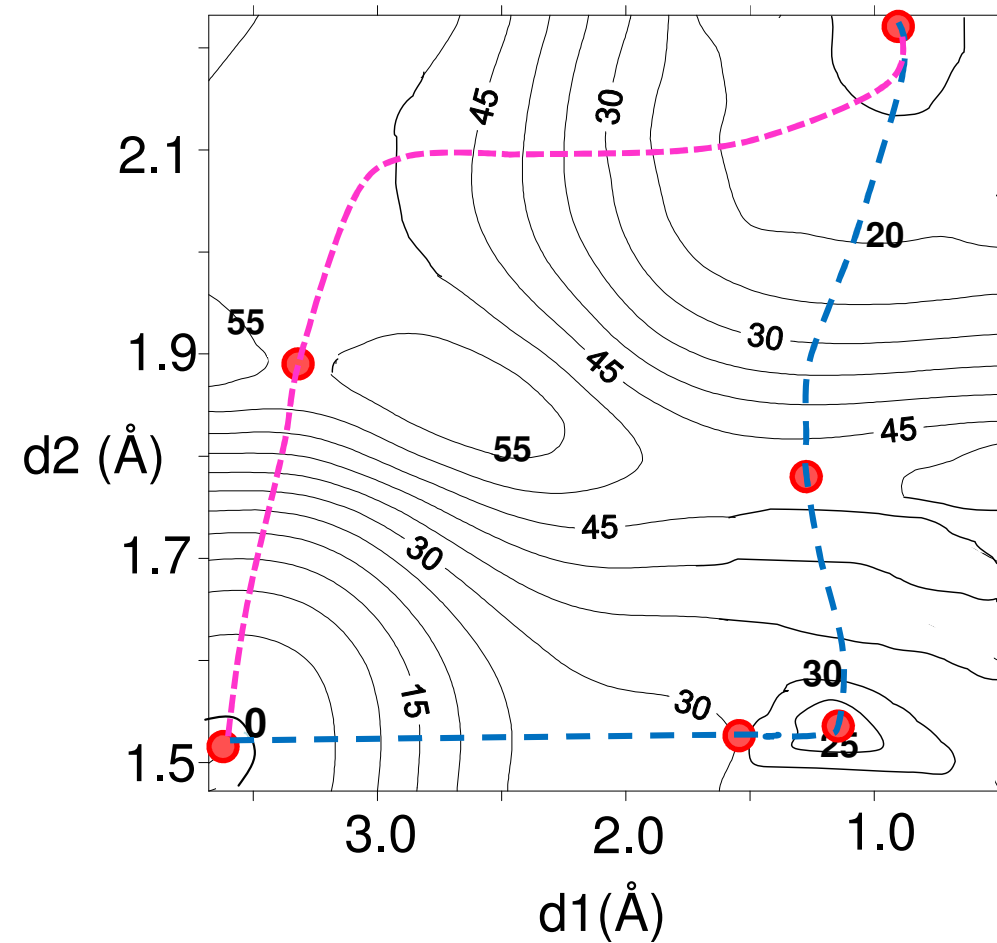
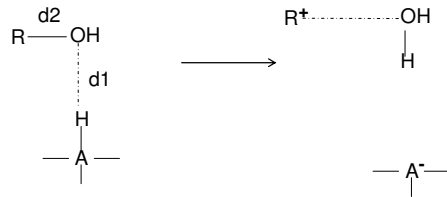
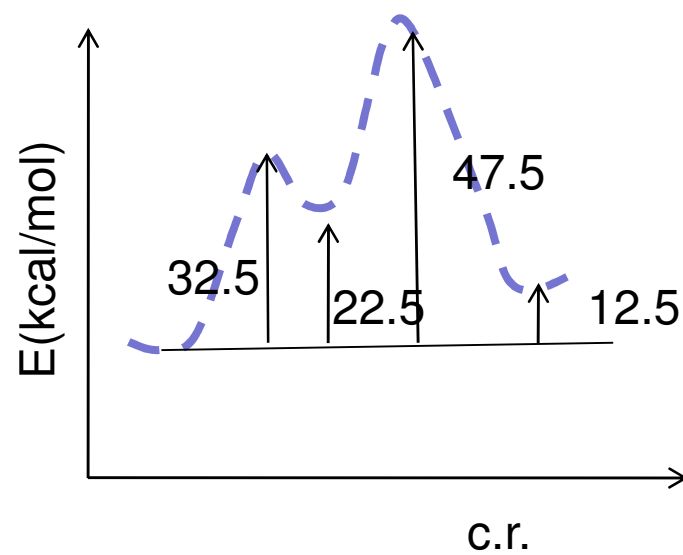
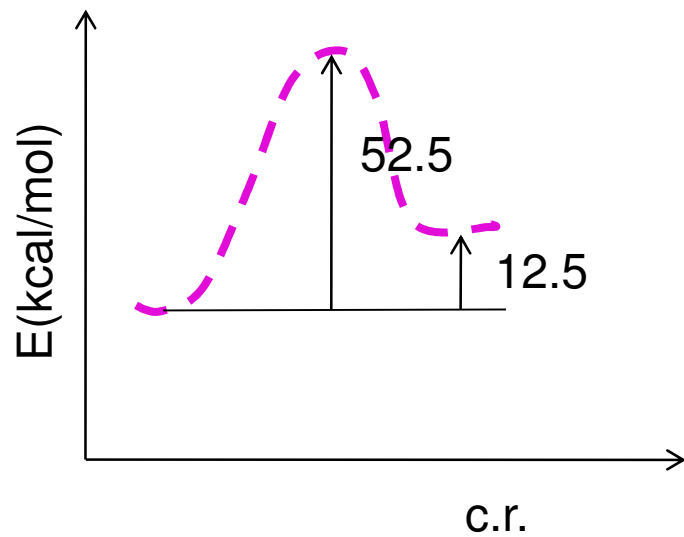


1.- La deshidratación de algunos alcoholes sobre interfases que contienen grupos ácido (A-H). tiene lugar por transferencia de un protón desde el grupo ácido al oxígeno del alcohol y la rotura del enlace entre el oxígeno del grupo alcohol y carbono al que está unido. La siguiente figura muestra la superficie de energía potencial para este proceso en función de la distancia entre el protón y el oxígeno ( $d_1$ ) y la distancia oxígeno-carbono ( $d_2$ ). Tenga en cuenta que las líneas isoenergéticas aparecen espaciadas cada 5 kcal/mol.



a) Indique la geometría ( $d_1$  y  $d_2$ ) y la energía de las estructuras estacionarias (reactivos, productos, intermedios y estructuras de transición) que aparecen sobre la superficie de energía potencial).

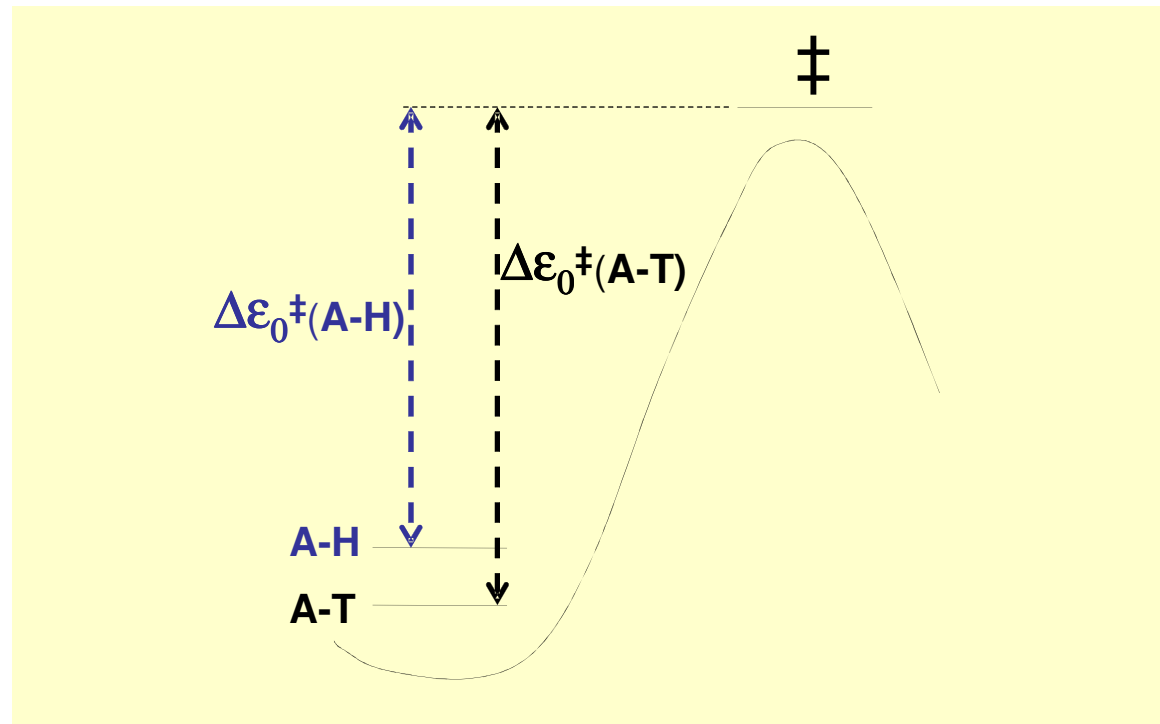
b) Dibuje la evolución de la energía con la coordenada de reacción para los posibles mecanismos de reacción, mostrando los valores aproximados de la energía de activación y de reacción para cada uno de ellos. Indique la diferencia entre ellos así como cuál será el más favorable desde el punto de vista termodinámico y cinético.



c) Para un determinado alcohol, la etapa limitante es la rotura del enlace A-H. Calcule la magnitud del efecto cinético isotópico a 80°C cuando este protio se sustituye por tritio sabiendo que la frecuencia de vibración del enlace A-H es de 3400 cm<sup>-1</sup>. (suponga que la masa atómica de A es mucho mayor que la del protio y/o tritio).

$$\text{KIE} = \frac{k_{r, \text{AH}}}{k_{r, \text{AT}}} \approx \frac{e^{\left( \frac{-\Delta \epsilon_0^\ddagger(\text{A-H})}{kT} \right)}}{e^{\left( \frac{-\Delta \epsilon_0^\ddagger(\text{A-T})}{kT} \right)}} = e^{\left( \frac{\Delta \epsilon_0^\ddagger(\text{A-T}) - \Delta \epsilon_0^\ddagger(\text{A-H})}{kT} \right)}$$

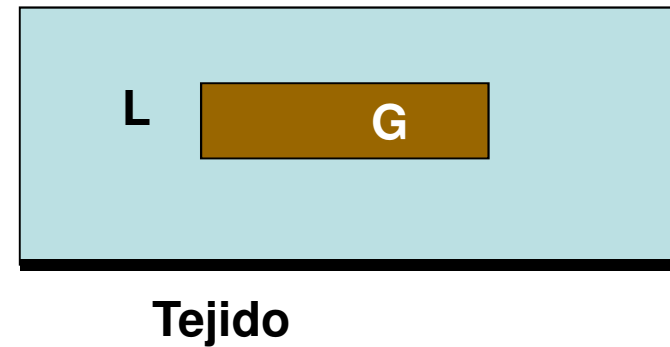
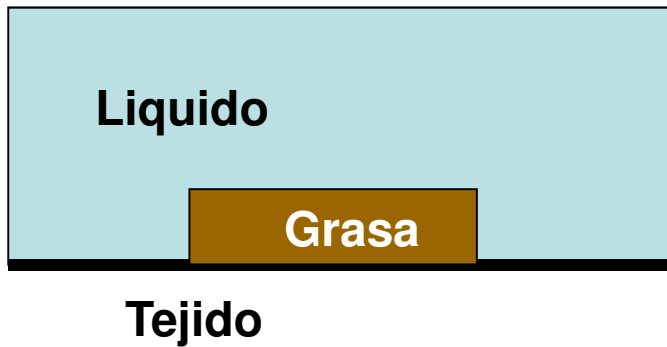
$$\frac{v_{\text{AH}}}{v_{\text{AT}}} = \left( \frac{\mu_{\text{AT}}}{\mu_{\text{AH}}} \right)^{1/2} \approx \left( \frac{m_{\text{T}}}{m_{\text{H}}} \right)^{1/2} \approx \sqrt{3}$$



$$\Delta \epsilon_0 = \frac{1}{2} h(v_{\text{AH}} - v_{\text{AT}}) = \frac{1}{2} h \left( v_{\text{AH}} - \frac{v_{\text{AH}}}{\sqrt{3}} \right) = \frac{1}{2} h v_{\text{AH}} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \right) = 0.211 \cdot h v_{\text{AH}}$$

$$\text{KIE} = e^{\left( \frac{0.211 h v_{\text{AH}}}{kT} \right)} = e^{\left( \frac{0.211 h c v_{\text{AH}}}{kT} \right)} = 18.7$$

2. El componente fundamental de los detergentes son los tensioactivos.
- a) ¿Cómo permiten eliminar las manchas de grasas de un tejido? Intenta hacer primero una descripción molecular de lo que ocurre y luego termodinámica (utilizando las tensiones superficiales de las diferentes interfases implicadas: agua, tejido y grasa). Ten en cuenta que la grasa inicialmente tiene una superficie de contacto con el tejido de área 'A' y que finalmente esta área estará en contacto con el agua.

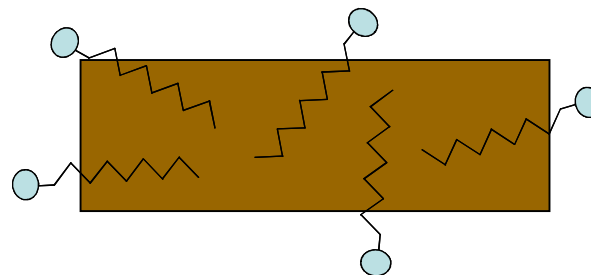


$$dG = VdP - SdT + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i$$

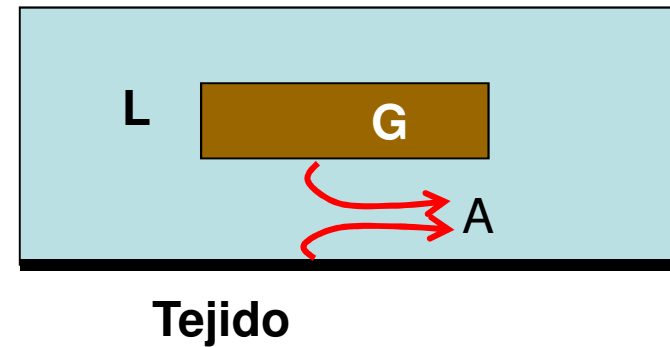
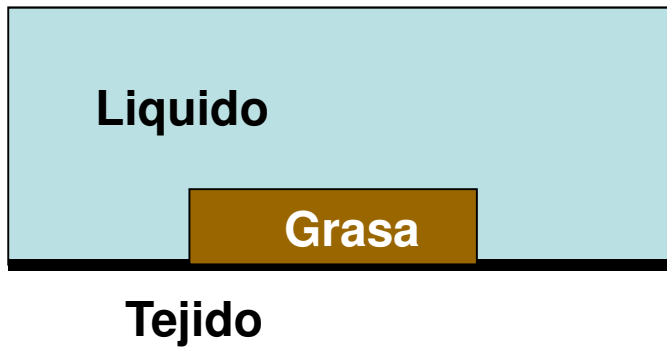
A P, T y composición constantes

$$dG = \gamma dA$$

$$\Delta G = \gamma \cdot \Delta A$$



2. El componente fundamental de los detergentes son los tensioactivos.
- a) ¿Cómo permiten eliminar las manchas de grasas de un tejido? Intenta hacer primero una descripción molecular de lo que ocurre y luego termodinámica (utilizando las tensiones superficiales de las diferentes interfaces implicadas: agua, tejido y grasa). Ten en cuenta que la grasa inicialmente tiene una superficie de contacto con el tejido de área 'A' y que finalmente esta área estará en contacto con el agua.



$$\Delta G = \gamma \cdot \Delta A$$

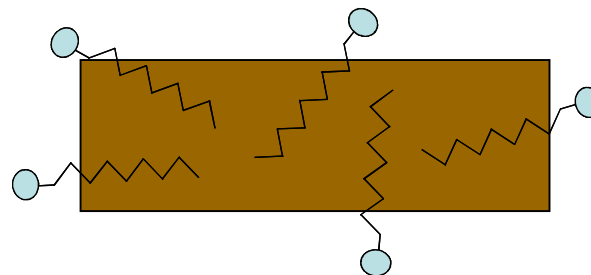
$$\Delta G = \gamma_{LG} A + \gamma_{LT} A - \gamma_{TG} A$$

$$\Delta G = (\gamma_{LG} + \gamma_{LT} - \gamma_{TG}) A$$

$$\Delta G < 0$$

$$\gamma_{LG} + \gamma_{LT} < \gamma_{TG}$$

$$\gamma_{LG} \downarrow$$



4. Al añadir un tensioactivo al agua a 25°C la tensión superficial cambia de acuerdo con la expresión:

$$\gamma = \gamma_0 - a(1 - e^{-C/b})$$

Donde C es la concentración del tensioactivo,  $\gamma_0 = 0.725 \text{ Nm}^{-1}$ ,  $a = 0.45 \text{ Nm}^{-1}$  y  $b = 2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ .

a) ¿Cuál es el área promedio ocupada por una molécula de tensioactivo en la superficie cuando la concentración del mismo es de  $2 \times 10^{-7} \text{ M}$ ?

b) La expresión anterior puede simplificarse para concentraciones muy pequeñas de tensioactivo teniendo en cuenta que  $\exp(-x) \sim 1 - x$  (si  $x \ll 1$ ). Obtenga, bajo este supuesto, la ecuación de estado correspondiente a la película superficial de tensioactivo.

$$A_S = \frac{1}{\Gamma_{2(1)} N_A}$$

$$A_S = \frac{bRT}{aCN_A} e^{C/b} = 1.15 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$$



$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{C}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial C} \right)_T$$

$$\Gamma_{2(1)} = \frac{aC}{bRT} e^{-C/b}$$



$$\gamma = \gamma_0 - a(1 - e^{-C/b}) \quad \Rightarrow \quad \frac{d\gamma}{dC} = -a \frac{1}{b} e^{-C/b}$$

Si  $C/b \ll 1$

$$\gamma = \gamma_0 - a(1 - e^{-C/b}) \quad \Rightarrow \quad \gamma \approx \gamma_0 - a \left[ 1 - \left[ 1 - \frac{C}{b} \right] \right] = \gamma_0 - \frac{a}{b} C$$

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \approx \frac{a}{b} C$$

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{C}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial C} \right)_T \quad \Rightarrow \quad \frac{d\gamma}{dC} \approx -\frac{a}{b} \quad \Rightarrow \quad \Gamma_{2(1)} = \frac{aC}{bRT}$$
$$\Gamma_{2(1)} = \frac{\pi}{RT}$$

$$\pi = RT\Gamma_{2(1)}$$