

NOTA : No se permite el uso de libros, formularios, solucionarios o cualquier otra documentación.

1.- Marcar sobre la hoja de enunciados, sin ambigüedad, la única respuesta correcta para cada uno de los siguientes apartados. **Cada respuesta correcta vale 2 puntos y cada respuesta incorrecta descuenta 0.5 puntos.**

1.1. El peso molecular promedio en peso (M_w) de un polímero es 75 000 y su índice de polidispersidad es 1,5::

- a) $M_n = 50\ 000$ y $M_z = 200\ 000$
- b) $M_n = 112\ 500$ y $M_z = 120\ 000$
- c) $M_n = 50\ 000$ y $M_z = 60\ 000$
- d) $M_n = 25\ 000$ y $M_z = 100\ 000$

1.2. La temperatura de transición vítrea es aquella que:

- a) es característica de los polímeros cristalinos
- b) la macromolécula presenta sus dimensiones sin perturbar
- c) a una temperatura por debajo de ella las macromoléculas están en el estado vítreo, es decir, sólido rígido
- d) es característica de los polímeros termoplásticos mientras que no existe en polímeros termoestables

1.3. Las interacciones entre unidades de una cadena polimérica se pueden clasificar en interacciones de corto y largo alcance. ¿Cuál es la afirmación correcta?.

- a) Las de largo alcance tienen lugar entre unidades próximas y las de corto alcance se dan entre unidades separadas por muchas intermedias y están distantes en el espacio.
- b) Las de corto alcance ocurren cuando la molécula está en el estado sin perturbar; mientras que las de largo alcance dan lugar al efecto del volumen excluido.
- c) las interacciones de largo alcance están caracterizadas por la distancia y ángulo de enlace.
- d) Bajo cualquier circunstancia de disolvente y temperatura ambas están siempre presentes.

1.4. Las disoluciones macromoleculares se desvían de la idealidad debido a:

- a) El calor y volumen de mezcla son nulos y la entropía configuracional coincide con la ideal.
- b) El calor y volumen de mezcla no son nulos y la entropía configuracional coincide con la ideal.
- c) El calor y volumen de mezcla son nulos y la entropía configuracional no coincide con la ideal.
- d) Ninguna de las anteriores es cierta.

1.5. Se tienen dos muestras de un polímero con las siguientes características: Muestra 1 : $M = 6.000.000$ y $T_c = 55\ ^\circ\text{C}$; y Muestra 2: $M = 22.000$ y $T_c = 20\ ^\circ\text{C}$. Señalar la afirmación correcta:

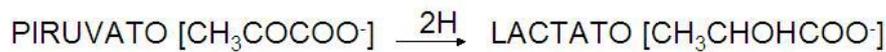
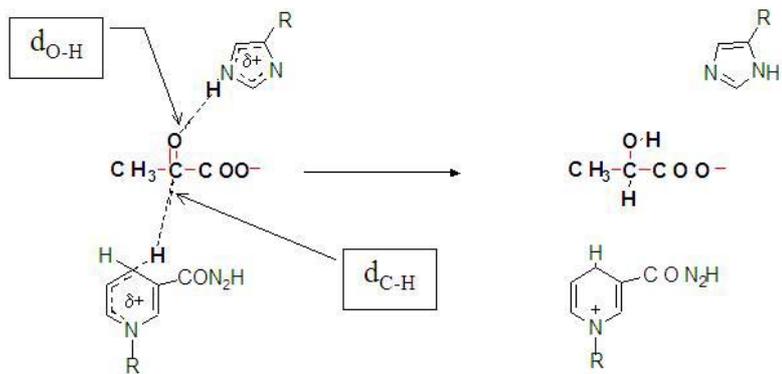
- a) A $T > 55\ ^\circ\text{C}$ ambas muestras estarán precipitadas.
- b) A $T < 20\ ^\circ\text{C}$ ambas muestras estarán en disolución.
- c) A $T < 55\ ^\circ\text{C}$ comenzará a precipitar la muestra 1, mientras que la 2 permanecerá en disolución.
- d) A $T < 22\ ^\circ\text{C}$ comenzará a disolverse la muestra 1, y a $T < 55\ ^\circ\text{C}$ empezará a disolverse la muestra 2.

2.- Los datos que se dan a continuación corresponden a las presiones de CO sobre carbono vegetal a 273 K.

- a) Comprobar que los datos se ajustan a la isoterma de Langmuir y determinar la constante K y el volumen que corresponde a la superficie completamente cubierta.
- b) Los volúmenes de CO adsorbidos se han corregido a 1 atm y $0\ ^\circ\text{C}$ y se refieren a 1 g de sustrato. Estimar el área superficial de la muestra sabiendo que el área molecular del CO es $0,242\ \text{nm}^2$.

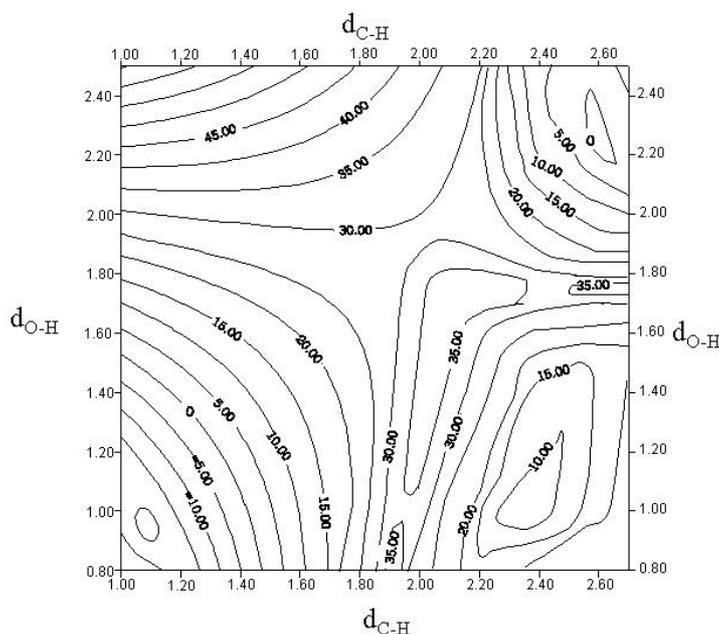
| | | | | | | | |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| P(mm Hg) | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 |
| V (cm ³) | 10,2 | 18,6 | 25,5 | 31,4 | 36,9 | 41,6 | 46,1 |

3.- La reducción enzimática de piruvato a lactato tiene lugar por la transferencia de dos átomos de hidrógeno tal y como aparece representado en el siguiente esquema:



La transferencia puede tener lugar por medio de dos mecanismos distintos que aparecen reflejados en la superficie de energía potencial obtenida en función de las distancias C-H y O-H- En la figura las líneas de isotopencia se representan espaciadas cada 5 kcal/mol.

- Representa claramente sobre la superficie los caminos de reacción correspondientes a los dos posibles mecanismos. Identifica los diferentes puntos estacionarios indicando si son reactivos, productos, intermedios o estructuras de transición y dando el valor de las distancias C-H y O-H correspondiente a cada una de ellas. Explica brevemente en qué se diferencian ambos mecanismos.
- Dibuja los perfiles de energía potencial a lo largo del camino de reacción indicando los valores aproximados de las energías de activación y de reacción para cada mecanismo. ¿Qué mecanismo estará favorecido cinéticamente y cuál termodinámicamente?.
- La determinación experimental del efecto cinético isotópico, como cociente entre la constante de velocidad original y la obtenida cuando los hidrógenos transferidos se substituyen por deuterio, condujo a un valor mucho mayor del predicho mediante la Teoría del Estado de Transición. Explica el posible origen de esta discrepancia.



4.- Se estudió experimentalmente, a distintas temperaturas, la reacción $A(g) \rightarrow R(g)$ catalizada por un catalizador sólido. Partiendo de reactivos puros se obtuvo la siguiente tabla de velocidades iniciales de reacción para un gramo de catalizador:

| T (°C) | P (atm) | v_0 (mol/h) |
|--------|---------|----------------------|
| 380 | 0.5 | $1.70 \cdot 10^{-3}$ |
| | 1.0 | $2.60 \cdot 10^{-3}$ |
| | 2.0 | $3.55 \cdot 10^{-3}$ |
| | 5.0 | $4.50 \cdot 10^{-3}$ |
| 825 | 0.5 | 2.10 |
| | 1.0 | 4.20 |
| | 2.0 | 8.40 |
| | 5.0 | 21.0 |

Sabiendo que R no se adsorbe sobre este catalizador y que la etapa de reacción debe considerarse reversible:

- Determine la dependencia de la velocidad inicial con la presión ($v_0=f(P)$) considerando que cada uno de los pasos (adsorción de A y reacción superficial) pueden ser los controlantes de la reacción
- ¿Cuál es la etapa controlante a cada una de las dos temperaturas que aparece en la tabla?
- Explique por qué pueden producirse alteraciones en la etapa controlante al variar la temperatura.

5.- Se introduce un capilar de 0,1 mm de diámetro relleno de mercurio en el interior de una disolución acuosa que contiene 0,01 M de $CaCl_2$ a la temperatura de 25° C. Se conecta este capilar, junto con un electrodo de referencia, a una fuente de alimentación.

- ¿Cuál será la altura del mercurio en el capilar en equilibrio cuando el potencial aplicado sea nulo?. Utiliza el modelo de doble capa difusa sabiendo que cuando el potencial aplicado es de $-0,45$ V, la carga superficial en la interfase mercurio/disolución se anula y la tensión superficial vale $0,428 \text{ Nm}^{-1}$
- Se trabaja ahora manteniendo el potencial aplicado constante e igual a $-0,45$ V. Se añade un soluto neutro cuya concentración superficial de exceso se puede expresar, en el sistema internacional, como $\Gamma=1,6 \cdot 10^{-5} \text{ c}$ (para $c < 1 \text{ mol/m}^3$). ¿Cuál será la altura del mercurio en el capilar si se añade una concentración de soluto igual a $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$?

Datos y relaciones útiles

$$\varepsilon = 78,5 \varepsilon_0 \quad (\text{agua a } 25 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$\varepsilon_0 = 8,854188 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$$

$$\rho_{\text{Hg}} = 13,579 \text{ g cm}^{-3} \quad (\text{a } 25 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$g = 9,81 \text{ ms}^{-2}$$

$$\gamma = \frac{r\rho gh}{2} \quad \text{si } \cos\theta \approx 1 \quad (\text{ascenso capilar})$$

$$\gamma = \gamma^{\text{max}} - \frac{\varepsilon}{2x_D} \phi_e^2 \quad (\text{Doble capa difusa, siendo } x_D = \left(\frac{\varepsilon RT}{2IF^2} \right)^{1/2})$$

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c} \right) = -RT\Gamma \quad (\text{Isoterma de Gibbs para disoluciones ideales})$$