

QUÍMICA FÍSICA AVANÇADA

1ª CONVOCATÒRIA 23-06-2004

COGNOMS.....NOM.....GRUP C

=====

NOTA: No es permet l'ús de llibres, formularis, solucionaris de problemes o qualsevol altra documentació.

1.- Raona breument si són vertaderes o falses les següents afirmacions:

1.1.- Un polímer format per dues fraccions: $w_1 = 0.80$, $M_1 = 10^4$, $w_2 = 0.20$, $M_2 = 2 \times 10^4$ presenta un índex de polidispersitat = 1.08.

$$\text{IndexPolidispersitat} := \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n};$$

Càlcul del valor de \bar{M}_w

$$\bar{M}_w := w_1 M_1 + w_2 M_2;$$

$$w_1 = 0.8;$$

$$w_2 = 0.2;$$

$$M_1 = 10^4;$$

$$M_2 = 2 \cdot 10^4;$$

$$\bar{M}_w$$

$$12000.$$

Càlcul del valor de \bar{M}_n

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}}$$

$$\bar{M}_n := \frac{1}{\frac{0.8}{10^4} + \frac{0.2}{2 \cdot 10^4}};$$

$$\bar{M}_n$$

$$11111.1$$

Càlcul de l'índex de polidispersitat, I:

IndexPodispersitat

1.08

VERTADERA

1.2.- Tots els polimers termoplàstics cristal·litzen al refredar.

FALSA. Sols ho fan el polimers cristal·lins, ISOTÀCTICS.

1.3.- Les dissolucions macromoleculares s'allunyen del comportament ideal sols per que el volum de mescla no és nul.FALSA. ΔS major que la ideal. $\Delta V \neq 0$. $\Delta H \neq 0$.**1.4.-** Se tenen dos dissolucions d'un polimer de distint pes molecular i temperatura crítica. Dissolució_1: $M1 = 1500000$, $T_c = 80^\circ\text{C}$; Dissolució_2: $M2 = 150000$, $T_c = 22^\circ\text{C}$. A temperatura de 19°C les dues dissolucions sempre presentaran dues fases.FALSA. Depèn de la composició ϕ del sistema estarem en un punt d'una regió on sols hi haja un a o dos fases.**2.-** S'ha estudiat el mecanisme de la reacció $A(g) \rightleftharpoons B(g)$ catalitzada sobre un sòlid trobant-se tres etapes fonamentals: l'adsorció d'A, la reacció sobre la superfície del sòlid i la desorció de B.**a)** Dibuixeu les corbes que donen la velocitat inicial en funció de la pressió inicial d'A suposant que el mecanisme ve controlat per l'etapa de reacció, o per la desorció. Per a simplificar les expressions suposeu que la constant d'equilibri de l'etapa de reacció és molt gran. ¿En quines condicions experimentals seran indistingibles ambdós casos?

Mecanisme de la reacció	$A(g) \rightleftharpoons B(g)$	
Etapa nº 1	$A(g) + S \rightleftharpoons A-S$	adsorció
Etapa nº 2	$A-S \rightleftharpoons B-S$	reacció
Etapa nº 3	$B-S \rightleftharpoons B(g) + S$	desorció

a1) Si l'etapa que contrala la velocitat de la reacció és l'Etapa nº (reacció sobre la superfície).

Suposem iaotera d'adsorció de Langmuir i a més a més amb competició

$$v := k_2 \theta_A - k_{-2} \theta_B$$

$$K_1 := \frac{\theta_A}{(1 - \theta_A - \theta_B) P_A};$$

$$K_3 := \frac{(1 - \theta_A - \theta_B) P_B}{\theta_B};$$

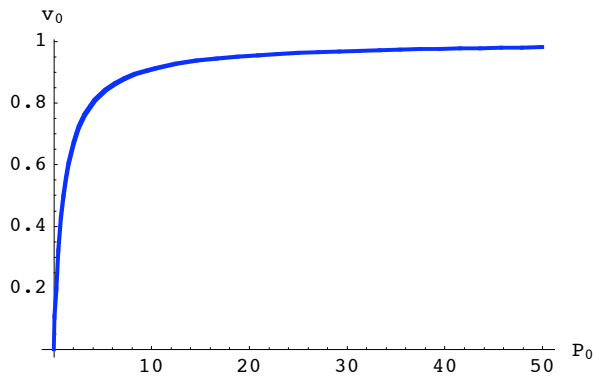
$$\theta_A := \frac{K_1 P_A}{1 + K_1 P_A + \frac{P_B}{K_3}}; \theta_B := \frac{\frac{P_B}{K_3}}{1 + K_1 P_A + \frac{P_B}{K_3}};$$

$$v := \frac{k_2 K_1 P_A}{1 + K_1 P_A + \frac{P_B}{K_3}} - \frac{k_{-2} \frac{P_B}{K_3}}{1 + K_1 P_A + \frac{P_B}{K_3}}$$

Si $P_A = P_0$ (pressió inicial) i $P_B = 0$ (doncs estem a l'inici),

$$v_0 := \frac{k_2 K_1 P_0}{1 + K_1 P_0};$$

```
pt1 = Plot[v0 /. {k2 -> 1, K1 -> 1}, {P0, 0, 50},
  PlotStyle -> {Thickness[0.008], RGBColor[0, 0, 1]}, AxesLabel -> {"P0", "v0"}];
```



a2) Si l'etapa que controla la velocitat de la reacció és la desorció,

$$v := k_3 \theta_3 - k_{-3} (1 - \theta_A - \theta_B) P_B;$$

$$K_1 := \frac{\theta_A}{(1 - \theta_A - \theta_B) P_A};$$

$$K_2 := \frac{\theta_B}{\theta_A};$$

De les equacions d'abans s'obté la relació:

$$K_1 P_A := \frac{\theta_A}{1 - \theta_A - K_2 \theta_A}; \quad \theta_A := \frac{K_1 P_A}{1 + K_1 P_A + K_1 K_2 P_A};$$

Fent les mateixes consideracions de situació inicial per a P_0 s'obté per a la v_0

$$v_0 := \frac{k_3 K_1 K_2 P_0}{1 + (K_1 + K_1 K_2) P_0};$$

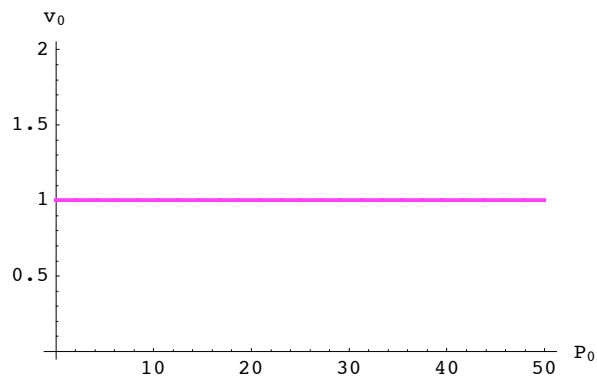
`v0 // ExpandAll`

$$\frac{K_1 K_2 k_3 P_0}{1 + K_1 P_0 + K_1 K_2 P_0}$$

`v3 = % /. 1 + K1 P0 + K1 K2 P0 -> K1 K2 P0`

`k3`

```
pt2 = Plot[v3 /. k3 -> 1., {P0, 0, 50},
  PlotStyle -> {Thickness[0.008], RGBColor[1, 0, 1]}, AxesLabel -> {"P0", "v0"}];
```



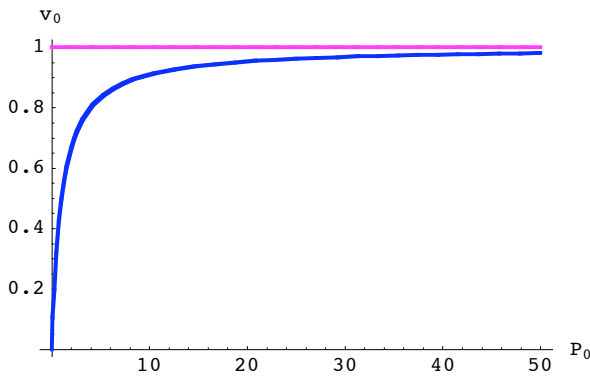
Si K_2 és molt gran, $K_2 \rightarrow \infty$, $\implies v_0 \rightarrow k_3$

Obviament l'estructura de les equacions de v_0 en ambdós casos es semblen a

$$v_0 = \frac{C_1 P_0}{1 + C_2 P_0}$$

però és sols a P_0 molt elevades quan es faran indistingibles

Show[pt1, pt2, PlotRange -> All];



b) Experimentalment s'ha determinat que a temperatures baixes la llei de velocitats inicials ve donada per l'expressió:

$$v_0 = \frac{C_1 \text{Exp}\left(-\frac{1060}{T}\right) P_0}{1 + C_2 \text{Exp}\left(\frac{6330}{T}\right) P_0}$$

on C_1 i C_2 són constants i P_0 és la pressió inicial d'A i T , la temperatura. Determineu l'entalpia d'adsorció d'A i l'energia d'activació del pas de reacció. Comenteu el signe dels valors obtinguts.

Clear[v0]

b1) Càlcul de l'entalpia d'adsorció, ΔH_{ads}

L'expressió de la velocitat inicial quan l'etapa controladora és el pas de la reacció era:

$$v_0 := \frac{k_2 K_1 P_0}{1 + K_1 P_0}$$

Al comparar amb l'expressió que ens donen és fàcil observar que:

$$K_1 := C_2 \text{Exp}\left[\frac{6330}{T}\right]$$

Com per Termodinàmica (Llei de Van't Hoff) sabem que $R T \text{Ln} K = -\Delta G^\circ = -\Delta H^\circ + T \Delta S^\circ$, aleshores és clar que comparant equacions tindrem:

$$K_1 := \text{Exp}\left[-\frac{\Delta G^\circ}{R T}\right] = \text{Exp}\left[\frac{-\Delta H^\circ + T \Delta S^\circ}{R T}\right];$$

$$\text{Expand}[K_1] == C_2 \text{Exp}\left[\frac{6330}{T}\right]$$

$$e^{\frac{-\Delta H^\circ + T \Delta S^\circ}{R T}} == e^{6330/T} C_2$$

$$\text{Solve}\left[\left\{C_2 == \text{Exp}\left[\frac{\Delta S^\circ}{R}\right], \text{Exp}\left[-\frac{\Delta H^\circ}{R T}\right] == \text{Exp}\left[\frac{6330}{T}\right]\right\}, \Delta H^\circ\right]$$

$$\{\{\Delta H^\circ \rightarrow -R T \text{Log}\left[e^{6330/T}\right]\}\}$$

$$\Delta H_{\text{ads}} = \text{PowerExpand}\left[-R T \text{Log}\left[e^{6330/T}\right]\right]$$

$$-6330 R$$

$$\Delta H_{\text{ads}} / . R \rightarrow 8.31447 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$$

$$- \frac{52630.6 \text{ J}}{\text{K mol}}$$

Que és EXOTÈRMICA.

b2) Càlcul de l'energia de la reacció, $E_{a,r}$

segons la llei d'Arrhenius el coeficient de velocitat d'una reacció ve donat per $k_2 = k_0 \text{Exp}[-\frac{E_a}{RT}]$

$$k_2 := k_0 \text{Exp}[-\frac{E_a}{RT}];$$

$$k_2 K_1$$

$$e^{-\frac{E_a}{RT} + \frac{-\Delta H^\circ + T \Delta S^\circ}{RT}} k_0$$

$$\text{Solve}[\{k_0 \text{Exp}[\frac{\Delta S^\circ}{R}] == C_1, \text{Exp}[-\frac{E_a + \Delta H^\circ}{RT}] == \text{Exp}[-\frac{1060}{T}]\}, E_a]$$

$$\{\{E_a \rightarrow -\Delta H^\circ - RT \text{Log}[e^{-1060/T}]\}\}$$

$$E_a = \text{PowerExpand}[-\Delta H^\circ - RT \text{Log}[e^{-1060/T}]] / . \Delta H^\circ \rightarrow \Delta H_{\text{ads}} / . R \rightarrow 8.31447 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$$

$$\frac{61443.9 \text{ J}}{\text{K mol}}$$

c) Obtingueu l'energia d'activació del procés global en els límits d'altres temperatures i baixes pressions inicials d'**A**. ¿Podria aconseguir-se que la velocitat inicial minvaria amb la temperatura en aquest procés? Indiqueu-ne com.

Si P_0 es fa molt baixa, $\implies P_0 \downarrow\downarrow$, aleshores $1 + K_1 P_0 \rightarrow 1$, i la velocitat inicial $\rightarrow k_2 K_1 P_0$ la reacció

Si $T \uparrow\uparrow$, aleshores $k_c = k_1 K_1$ i l'energia d'activació serà: $E_{a,c} = E_a + \Delta H^\circ$

$$E_{ac} := E_a + \Delta H_{\text{ads}} / . R \rightarrow 8.31447 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$$

$$E_{ac}$$

$$\frac{8813.34 \text{ J}}{\text{K mol}}$$

Sols si es donara que a $P_0 \downarrow\downarrow$ el valor absolut de ΔH_{ads} fora MAJOR QUE el valor de $E_{a,r}$ es produiria un valor negatiu per a la E_{ac} , el que voldria dir que la barrera d'energia d'activació quedara per baix del punt de partida.

3.a.- Uns investigadors trobaren que la tensió superficial, γ d'una substància en dissolució aquosa a 20 °C es relaciona amb llur concentració, C , mitjançant l'expressió següent:

$$\gamma = \gamma_0 - 10.5 \text{Exp}[-b/C]$$

on γ_0 , és la tensió superficial de l'aigua pura que a eixa temperatura és 72.8 mN/m, i b és un paràmetre constant que varia segons la substància que s'utilitze. Determineu el valor de la concentració superficial d'excés, Γ_2 , (isoterma d'adsorció de Gibbs), quan la concentració siga 10.5b (el coeficient d'activitat és =1).

Si l'expressió de la Γ_2 és la que ens donen: $\Gamma_2 = -\frac{C}{RT} (\frac{\partial \gamma}{\partial C})$ i tenim l'equació que lliga a γ amb C .

$$\gamma[C_] := 72.8 - 10.5 \text{Exp}[-\frac{b}{C}];$$

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

$$-\frac{10.5 b e^{-\frac{b}{c}}}{c^2}$$

$$r2[C_] := -\frac{C}{R T} \partial_c \gamma[C]; r2[C]$$

$$\frac{10.5 b e^{-\frac{b}{c}}}{C R T}$$

De l'expressió de la tensió superficial, ($N m^{-1}$) es dedueix que el terme 10.5 té dimensions de $N m^{-1}$ i com J equival a $N m$ el resultat vindrà expressat en mol / m^2

$$r2[C] /. \{C \rightarrow 10.5 b, R \rightarrow 8.31451 J K^{-1} mol^{-1}, T \rightarrow 293. K\} /. J \rightarrow m^2$$

$$\frac{0.000373194 mol}{m^2}$$

3.b.- Si sabem que al dispersar el benzè en gotes de determinat radi, r , a la temperatura de 25 °C el canvi en la pressió de vapor del benzè ha sigut d'un 8 per mil, ¿De quin radi de gotes estem parlant?

Dades addicionals:

σ (benzè, 25°C) = 28.5 mN/m; M_r (benzè) = 78.11 g/mol; ρ (densitat del benzè líquid) = 0.88 g/cm³

Equació de Kelvin : $P_v = P^* \text{Exp}[2 \frac{\sigma V_m}{r R T}]$

Si hi ha un canvi en el valor de la pressió de vapor d'un 8 per 1000 vol dir que $\frac{P_v}{P_0} = 1.008$ i com l'equació de Kelvin relaciona les dues pressions:

$$P_v = P_0 \text{Exp}\left[\frac{2 \text{gamma0 } V_m}{r R T}\right];$$

$$\text{Solve}\left[\text{Exp}\left[\frac{2 \text{gamma0 } V_m}{r R T}\right] == 1.008, r\right] /. \{V_m \rightarrow \frac{78.11}{0.88} 10^{-6} m^3 mol^{-1}, \text{gamma0} \rightarrow 28.5 10^{-3} N m^{-1}, R \rightarrow 8.31451 J K^{-1} mol^{-1}, T \rightarrow 298. K\} /. J \rightarrow N m // \text{Simplify};$$

$$\text{Sol} = r /. \%;$$

```
StyleForm["r = " PrecedenceForm[First[First[Sol]]],
  Subsubsection, FontColor -> RGBColor[0, 0, 1]]
```

$$r = 2.56264 \times 10^{-7} \text{ m}$$

4.- Un electròmetre capil·lar està format per un capil·lar de vidre de radi 0.10 mm farcit de mercuri, un elèctrode de referència no polaritzable i una dissolució electrolítica. L'altura màxima que assoleix el mercuri en el capil·lar a 298 K és 6.39 cm quan la diferència de potencial aplicada és -0.8 V. Sabent que la capacitat superficial de l'elèctrode de mercuri és aproximadament constant i igual a 0.32 F m^{-2} :

a) Determineu la densitat superficial de càrrega i l'altura que assolirà el mercuri en el capil·lar quan el potencial aplicat siga igual a -0.5 V. Utilitzeu el model de doble capa difusa.

$$\gamma := \gamma_{\max} - \frac{\epsilon}{2 \chi_D} \phi_e^2$$

$$\phi_e := V - V_{\max}$$

$$\sigma := \partial_V \gamma$$

$$\text{sigma} := \frac{\epsilon}{\chi_D} (V - V_{\max})$$

si ens diuen que la capacitat superficial de l'elèctrode és 0.32 F m^{-2} com $C = \frac{\partial^2 \gamma}{\partial V^2} = \frac{\epsilon}{\chi_D} = 0.32$, tindrem que:

$$\text{sigma C m}^{-2} /. \left(\frac{\epsilon}{\chi_D} \right) \rightarrow 0.32 /. \{V \rightarrow -0.5, V_{\max} \rightarrow -0.8\}$$

$$\frac{0.096 \text{ C}}{\text{m}^2}$$

Càlcul de la tensió superficial al màxim de la corba, γ_{\max}

$$\gamma := \frac{r \rho g h}{2};$$

$$\gamma_{\max} =$$

$$\gamma /. \{r \rightarrow 0.10 \cdot 10^{-3} \text{ m}, \rho \rightarrow 13.579 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}, g \rightarrow 9.80665 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}, h \rightarrow 6.39 \cdot 10^{-2} \text{ m}\} /. \left(\frac{\text{kg}}{\text{s}^2} \right) \rightarrow \text{N / m}$$

$$\frac{0.425461 \text{ N}}{\text{m}}$$

Càlcul de l'altura a que arriba el menisc si el potencial és de -0.5 Volts

$$\text{gamma} := \gamma_{\max} - \frac{\epsilon}{2 \chi_D} \phi_e^2 /. \left(\frac{\epsilon}{\chi_D} \right) \rightarrow 0.32 \frac{\text{F}}{\text{m}^2}$$

$$\text{gamma05} = \text{gamma} /. \{V \rightarrow -0.5 \text{ Volts}, V_{\max} \rightarrow -0.8 \text{ Volts}\} /. \frac{\text{F Volts}^2}{\text{m}^2} \rightarrow \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

$$\frac{0.411061 \text{ N}}{\text{m}}$$

$$\text{Solve}[\text{gamm05} == \frac{r \rho g h}{2}, h] /.$$

$$\{r \rightarrow 0.10 \cdot 10^{-3} \text{ m}, \rho \rightarrow 13.579 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}, g \rightarrow 9.80665 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}\} /. \frac{\text{N s}^2}{\text{kg}} \rightarrow 100 \text{ cm}$$

$$\{\{h \rightarrow 6.17373 \text{ cm}\}\}$$

b) Sabent que la dissolució conté un únic electròlit de tipus 1:2, calculeu la concentració molar de la sal.

Necessitem conèixer el valor de la força iònica.

$$\chi_D := \sqrt{\frac{\epsilon R T}{2 \mu F^2}} ;$$

Per calcular el valor de χ_D de les dades de l'enunciat sabem que $\frac{\epsilon}{\chi_D} = 0.32 \frac{\text{Farad}}{\text{m}^2}$

$$\chi_D := \frac{\epsilon}{0.32} /. \epsilon \rightarrow 78.5 \epsilon_0 /. \epsilon_0 \rightarrow 8.85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1} /. \frac{\text{C}^2}{\text{J m}} \rightarrow \text{m}$$

χ_D

$$2.17204 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$\text{Solve}[\chi_D == \sqrt{\frac{\epsilon R T}{2 \mu F^2}}, \mu] /. \{\epsilon \rightarrow 78.5 \epsilon_0, R \rightarrow 8.31447 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}, T \rightarrow 298 \text{ K}, F \rightarrow 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}\} /. \epsilon_0 \rightarrow 8.85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$$

$$\{\{\mu \rightarrow \frac{19.5996 \text{ mol}}{\text{m}^3}\}\}$$

ForçaIònica = μ / . %

$$\{\frac{19.5996 \text{ mol}}{\text{m}^3}\}$$

Si la sal és 1:2, aleshores $X_2 Y \rightarrow 2 X^+ + Y^{2-}$ la qual cosa significa que:

$$\text{ForçaIònica} = \frac{1}{2} (2 C (+1)^2 + C (-2)^2) = 3 C$$

$$\text{ConcentracioSal} = \frac{\text{First}[\text{ForçaIonica}]}{3} / \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \rightarrow 10^{-3} \text{ M}$$

0.00653321 M

c) Quines són les principals limitacions del model de doble capa difusa?. Indiqueu a qué són degudes així com quines serien les possibles millores.

Dades: $\epsilon = 78.5$ (aigua a 25 °C); $\rho_{\text{Hg}} = 13.579 \text{ g cm}^{-3}$ (a 25 °C); $\rho = 8.854188 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$; $g = 9.81 \text{ ms}^{-2}$.

Prediu capacitats molt altes per a concentracions majors de 10^{-2} M .

Motius:

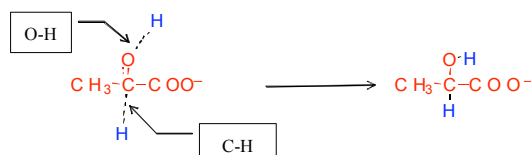
Els ions són tractades com partícules puntuals, i apantallen massa bé.

Podem millorar suposant una distància mínima d'apropament a l'elèctrode tal i com es fa en el model de Stern.

Altres efectes que no es prenen en compte són:

- (1) L'associació iònica (parelles, etc)
- (2) La permitivitat dielèctrica com un continu.
- (3) Sols hem tingut en compte les interaccions càrrega-càrrega i hem perdut les dels dipols, o moments d'ordre superior.

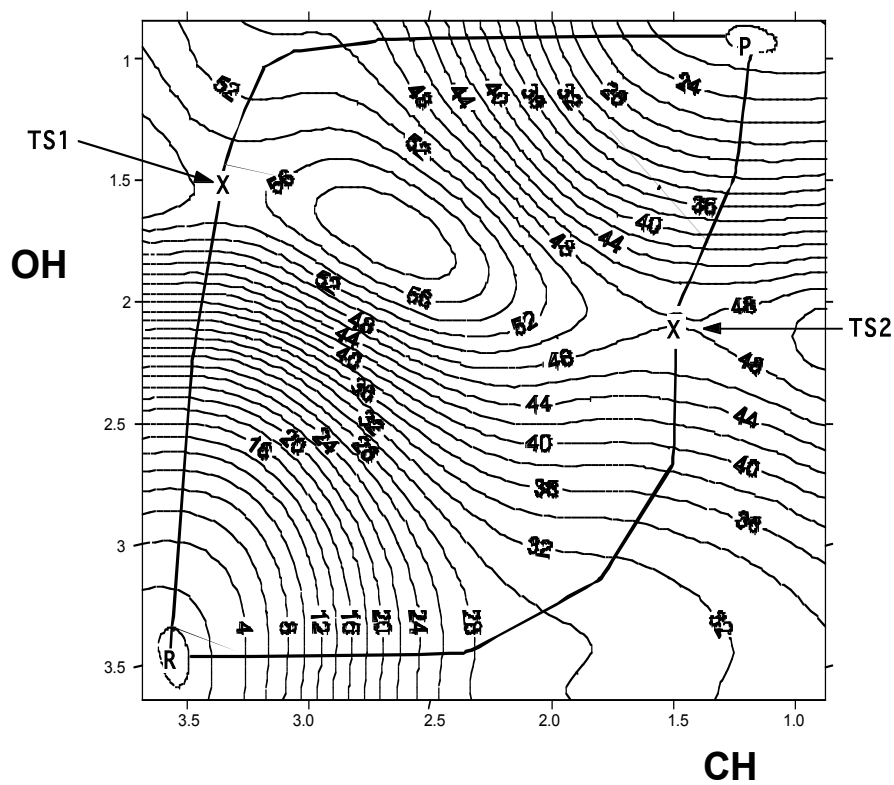
5.- La següent superfície d'energia potencial (SEP) correspon a la reacció de transformació de piruvat en lactat per transferència d'un hidrur a un àtom de carboni i d'un protó a un àtom d'oxigen.



El grau de avanç de dites transferències venen caracteritzades per les distàncies carboni-hidrur (CH) i ò oxigen-protó (OH). En la representació de SEP les corbes isoenergètiques apareixen amb una amplària igual a 2 kcal mol^{-1} i les distàncies s'indiquen en angstroms, Å.

- a) Identifiqueu sobre la SEP els punts estacionaris rellevants per a la reacció indicant-ne si són reactius (R), productes (P), intermedis (I) o estructures de transició (TS).
- b) Dibuixeu esquemàticament els perfils energètics corresponents als possibles mecanismes de reacció, indicant-ne aproximadament els valors de les energies de reacció i d'activació.
- c) Comenteu la següent afirmació: "En la reacció de transformació de piruvat en lactat la substitució dels àtoms d' hidrogen transferits per deuteri implica un notable minvament de la constant de velocitat. La teoria de l'estat de transició subestima aquest minvament".

VERTADERA. Am l'H hi ha efecte túnel que no està contemplat per la teoria de l'estat de transició T.E.T. Amb el deuteri, D, és menys impactant donat que $m_D > m_H$

**Dades addicionals:**

$R=8.31451 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $1\text{bar}=105 \text{ Pa}$; $h=6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$; $c=2.99792458 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$;

$k=1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$; $1 \text{ atm}=101325 \text{ Pa}$;