

Nota.- No es permet l'ús d'informació addicional que no siga el formulari d'expressions matemàtiques (sense cap mena d'escriptura feta per l'usuari).

Examen Final de 19 de Juny de 2009 (Qüestions 1 a 6)

■ Qüestions corresponents al PRIMER PARCIAL (De la 1 a la 3)

1. Contesteu breument, però raonadament, les següents qüestions:

1.1 La capacitat calorífica d'un sòlid simple ve donada per l'expressió:

$$C_{V, \text{vib}} = 3 N k_B \int_0^{v_{\text{màx}}} \frac{\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)^2 e^{\frac{h\nu}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1\right)} g(\nu) d\nu$$

On $g(\nu)$, és la funció de distribució de les freqüències de vibració. Quines són les funcions de distribució proposades per Einstein i Debye?

1.2 Obtingueu una expressió per a calcular, a partir de la funció de distribució radial $g(r)$, sols la contribució repulsiva a l'energia interna molar assumint que les molècules interaccionen amb un potencial de parell de molècules del tipus: $B/r^{12} - C/r^6$.

1.3 Sabent que la funció de partició rotacional d'una molècula diatòmica homonuclear val $4.44 \cdot 10^3$ a 100 K, calcula la funció de partició rotacional i la contribució rotacional a la capacitat calorífica molar (a volum constant) a 200 K.

1.4 La distància d'equilibri entre dues molècules esfèriques que interaccionen mitjançant un potencial de Lennard-Jones és 4.0 Å. Realitza una estimació raonada del radi molecular.

1.1.- La funció de distribució de freqüències proposada per Einstein fou:

$$g(\nu) = 1 \quad \forall \nu = \nu_E$$

$$g(\nu) = 0 \quad \forall \nu \neq \nu_E$$

La funció de distribució de freqüències proposada per Debye fou:

$$g(\nu) = k \nu^2 \quad \forall \nu < \nu_{\text{màx}}$$

$$g(\nu) = 0 \quad \forall \nu > \nu_{\text{màx}}$$

1.2.- Expressió per calcular la contribució repulsiva, B/r^{12}

Haurem de calcular l'energia mitjana de repulsió entre dues molècules si coneguem la funció de distribució par, $g(r)$, que farem:

$$\langle u_{\text{rep}} \rangle = \int_0^\infty \frac{B}{r^{12}} \frac{dN_r}{N} = \int_0^\infty \frac{B}{r^{12}} \frac{\rho(r) dV}{N} = \int_0^\infty \frac{B}{r^{12}} \frac{\rho g(r) 4\pi r^2 dr}{N} = \frac{4\pi\rho B}{N} \int_0^\infty \frac{g(r)}{r^{10}} dr$$

Tot i que si el nombre de molècules és molt gran $N(N-1) \sim N^2$ i tenint present que en el càlcul sols farem la meitat (doncs no hem de contar dues vegades la mateixa interacció, $u_{12} \equiv u_{21}$), aleshores,

$$U_{\text{repulsió}} = \frac{1}{2} N^2 \langle u_{\text{rep}} \rangle = 2\pi \rho B N \int_0^\infty \frac{g(r)}{r^{10}} dr \text{ i si el que volem és la molar tindrem que } N = N_A$$

$$U_{\text{repulsió, m}} = 2\pi \rho B N_A \int_0^\infty \frac{g(r)}{r^{10}} dr$$

1.3.- La funció rotacional per a una molècula diatòmica ve donada per l'expressió: $\sum_{J=0}^\infty g_J e^{-\beta \epsilon_J}$

Si la temperatura a la qual se té la informació no és propera a 0 K podem fer l'aproximació de molts estats rotacionals ocupats (vegem la informació que $q_{\text{rot}}(100 \text{ K}) = 4.44 \times 10^3$. Aleshores la separació entre estats rotacionals és més xicoteta que $k_B T$, o siga que estem fer l'aproximació d'alta temperatura.

Segons això la funció de partició rotacional corresponent a una molècula diatòmica a T alta, ve donada per l'expressió:

$$q_{\text{rot}} = \frac{T}{\theta_{\text{rot}}} \text{ (sempre que } \theta_{\text{rot}} \ll T, \text{ és a dir la funció és proporcional a la Temperatura absoluta), per tant:}$$

$$q_{\text{Rot}}[T] := \frac{T}{\theta_{\text{rot}}};$$

qRot [T]

$$\frac{T}{\Theta_{\text{rot}}}$$

Solve [qRot [100] == 4.44 × 10³]**{ {Θ_{rot} → 0.0225225} }****qRot [200] /. Θ_{rot} → 0.0225225**

8880.01

Observem que la funció de partició rotacional es duplica al duplicar la T

La contribució rotacional al Calor Molar a Volum constant a 200K serà:

$$C_{V, \text{Rot}} = \left(\frac{\partial U_{\text{Rot}}}{\partial T} \right)_{V, N} = \left(\frac{\partial N k_B T}{\partial T} \right)_{V, N} = N k_B \quad i \text{ en el cas que siga molar } N = N_A \text{ per tant per } a \text{ un mol :}$$

$$C_{V, \text{Rot, Molar}} = N_A k_B = R$$

1.4.- Determinació del radi molecular sabent la distància d'equilibri entre dues molècules esfèriques.

La relació que hi ha entre el diàmetre molecular σ , i la distància corresponent al mínim de la interacció entre dues molècules esfèriquesés: $\sigma = r_0 / \sqrt[6]{2}$; la qual es pot saber a partir de:Condicció de mínim: $\frac{\partial V(r)}{\partial r} = 0$ (quan $r = r_0$); Condicció de $V(r) = 0$; (quan $r = \sigma$);

$$\text{sigma [r_]} := \frac{r}{\sqrt[6]{2}};$$

sigma [r]

$$\frac{r}{2^{1/6}}$$

sigma [4.0 Å]

3.56359 Å

Tot i que el radi molecular és la meitat del diàmetre,

$$\text{radi} = \text{sigma [4.0 Å]} / 2;$$

StyleForm["radi=" PrecedenceForm[sigma [4.0 Å] / 2, 400], "Subsection", FontColor → Hue[0.65]]**radi= (1.7818 Å)**

2. Estudiant la teoria cinètica de gasos, uns científics trobaren en un de tants desenvolupaments la següent expressió:

$$\left\langle \frac{1}{v} - \frac{\bar{v}}{2v^2} \right\rangle$$

on v és el mòdul de la velocitat d'un gas de massa m i \bar{v} és la velocitat mitjana.

2.1 Calculeu el valor de dita expressió fent ús de la llei de distribució de Maxwell:

$$f(v) = 4 \pi \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m v^2}{2 k_B T}}$$

2.2 Deducir la llei de distribució d'energies traslacionals, $f(\epsilon)$, a partir de la llei de distribucions de velocitats abans indicada, sabent que:i) la relació entre l'energia traslacional i la velocitat de les molècules ve donada per: $\epsilon_{\text{traslació}} = \frac{1}{2} m v^2$.ii) la probabilitat que una molècula tinga el mòdul de la velocitat entre v i $v+dv$ ve donada per: $\frac{dN_v}{N} = f(v) dv$ iii) la probabilitat queuna molècula tinga l'energia de traslació entre ϵ i $\epsilon+d\epsilon$ ve donada per: $\frac{dN_\epsilon}{N} = f(\epsilon) d\epsilon$

2.3 Deduïu l'expressió corresponent a l'energia traslacional més probable .

2.1.- Valor de l'expressió i dependència amb la T:

$$\left\langle \frac{1}{v} - \frac{\langle v \rangle}{2v^2} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{v} \right\rangle - \left\langle \frac{\langle v \rangle}{2v^2} \right\rangle$$

Terme 1^{er} $\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle = \int_0^\infty \frac{1}{v} f(v) dv = \int_0^\infty \frac{1}{v} 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv$

fent $a = \frac{m}{2k_B T}$, obtenim substituïnt en la integral el següent:

$$\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle = 4\pi \left(\frac{a}{\pi} \right)^{3/2} \int_0^\infty v e^{-av^2} dv \text{ aquesta integral és estàndard i val } \frac{1}{2a}, \text{ aleshores:}$$

$$\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle = 4\pi \left(\frac{a}{\pi} \right)^{3/2} \frac{1}{2a}$$

Terme 2^{on} $\left\langle \frac{\langle v \rangle}{2v^2} \right\rangle = \int_0^\infty \frac{\langle v \rangle}{2v^2} f(v) dv = \frac{\langle v \rangle}{2} \int_0^\infty \frac{1}{v^2} 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv$

fent $a = \frac{m}{2k_B T}$ i simplificant adientment, obtenim substituïnt en la integral el següent:

$$\left\langle \frac{\langle v \rangle}{2v^2} \right\rangle = 4\pi \frac{\langle v \rangle}{2} \left(\frac{a}{\pi} \right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-av^2} dv \text{ aquesta integral és estàndard i val } \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$= 4\pi \frac{\langle v \rangle}{2} \left(\frac{a}{\pi} \right)^{3/2} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} = 4\pi \frac{1}{4} \left(\frac{a}{\pi} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = 4\pi \frac{1}{4} \left(\frac{a}{\pi} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \sqrt{\frac{4}{a\pi}}$$

Terme1 := PowerExpand $\left[4\pi \sqrt{\left(\frac{a}{\pi} \right)^3} \frac{1}{2a} \right]$

$$\frac{2\sqrt{a}}{\sqrt{\pi}}$$

Terme2 := PowerExpand $\left[4\pi \frac{1}{4} \sqrt{\left(\frac{a}{\pi} \right)^3} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \sqrt{\frac{4}{\pi a}} \right]$

$$\frac{2\sqrt{a}}{\sqrt{\pi}}$$

Terme1 - Terme2

0

Resposta l'expressió és nul·la i per tant independent de la massa i de la temperatura del gas.

2.2.- Llei de distribució d'energies traslacionals:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} mv^2 \implies v = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \text{ per tant } dv = \sqrt{\frac{2}{m}} \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}} d\varepsilon$$

substituïnt en la funció de distribució de velocitat tenint en compte aquestes relacions,

$$\frac{dN_v}{N} = f(v) dv; \text{ si } f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \text{ tindrem}$$

$\frac{dN_\varepsilon}{N} = f(\varepsilon) d\varepsilon$, segons això haurem de substituir la tracció entre velocitats per la fracció entre energies, així:

$$f(\varepsilon) d\varepsilon = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{2\varepsilon}{m} e^{-\frac{m\varepsilon}{2k_B T}} \sqrt{\frac{2}{m}} \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}} d\varepsilon$$

$$4 \pi \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{2 \varepsilon}{m} \text{Exp} \left[-\frac{m \frac{2 \varepsilon}{m}}{2 k_B T} \right] \sqrt{\frac{2}{m} \frac{1}{2 \sqrt{\varepsilon}}} // \text{PowerExpand}$$

$$\frac{2 e^{-\frac{\varepsilon}{T k_B}} \sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{\pi} T^{3/2} k_B^{3/2}}$$

que arreglant-la, significa que:

$$f(\varepsilon) = 2 \pi \left(\frac{1}{\pi k_B T} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \text{Exp} \left[-\frac{\varepsilon}{k_B T} \right]$$

2.3.- Expressió corresponent a l'energia més probable, ε_{mp} :

Per calcular l'energia més probable, ε_{mp} , (màxim de la corba funció de distribució d' energies), hem de fer :

$\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} = 0$ (màxim), aleshores:

$$f[\varepsilon_{mp}] := 2 \pi \left(\frac{1}{\pi k_B T} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon_{mp}} \text{Exp} \left[-\frac{\varepsilon_{mp}}{k_B T} \right]$$

(1) Fem la derivada:

$$D[f[\varepsilon_{mp}], \varepsilon_{mp}]$$

$$\frac{e^{-\frac{\varepsilon_{mp}}{T k_B}} \left(\frac{1}{T k_B} \right)^{3/2}}{\sqrt{\pi} \sqrt{\varepsilon_{mp}}} - \frac{2 e^{-\frac{\varepsilon_{mp}}{T k_B}} \left(\frac{1}{T k_B} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon_{mp}}}{\sqrt{\pi} T k_B}$$

Resolguem l'equació de la derivada igualada a zero (condició de màxim)

Fent ús del programa *Mathematica*.

Solve [D[f[ε_{mp}], ε_{mp}] == 0, ε_{mp}];

Energia_{mp} = ε_{mp} /. %

$$\left\{ \frac{T k_B}{2} \right\}$$

3.- Marqueu sense ambigüitat la resposta correcta per a les següents questions. Cadascuna resposta correcta val 2 punts i -0.5 cadascuna resposta incorrecta.

3.1. En general al augmentar la temperatura la viscositat d'un líquid i d'un gas:

- a) En un gas augmenta i en un líquid minva.
- b) En un gas minva i en un líquid augmenta.
- c) En els dos casos minva.
- d) En els dos casos augmenta.

3.2. Supposeu que situem un terròs de sucre suspès en aigua ($D_{\text{sucre, aigua}} = 10^{-9} m^2 s$).

On és més probable trobar una molècula de sucre als 10 dies?

- En qualsevol punt que estiga a 4.16 cm de distància de la posició inicial del terròs.
- En qualsevol punt que estiga a 7.20 cm de distància de la posició inicial del terròs.
- En qualsevol punt que estiga a 5.88 cm de distància de la posició inicial del terròs.
- En qualsevol punt que estiga a 0 cm de distància de la posició inicial del terròs.

3.3 Se tenen dos focus tèrmics units per un material conductor. Què passaria amb la densitat de flux de calor i amb el flux de calor, si augmentàrem al doble la diferència de temperatures entre els dos focus?

- Augmentaria al doble la densitat de flux i no canviaria el flux.
- Augmentaria al doble la densitat de flux i el flux.
- No canviaria la densitat de flux i augmentaria al doble el flux.
- No canviaria la densitat de flux i augmentaria quatre vegades el flux.

3.4 Ordeneu segons la seua conductivitat tèrmica els següents gasos: He, Ne, Ar.

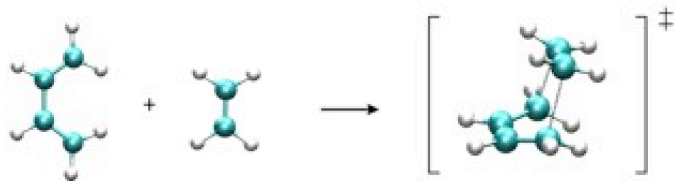
- He > Ne > Ar
- He < Ne < Ar
- He < Ar < Ne
- No hay datos suficientes para saberlo.

3.5. Se tenen dos tubs de diàmetres diferents connectats un a continuació de l'altre. Pel primer, que té un radi de 5 cm circula un cabal de 40 L/min. Quin cabal circularà pel segon tub el qual té un radi de 2.5 cm?

- 20 L/min
- 40 L/min
- 80 L/min
- 160 L/min

■ Qüestions corresponents al SEGON PARCIAL (De la 4 a la 7)

4.- Mitjançant mètodes quàntics s'ha estudiat la reacció de Diels-Alder entre l'etè i el cis-butadiè:



A partir de la localització de les estructures corresponents als reactius i estructura de transició s'han determinat les propietats que apareixen en la següent taula:

□	Cis - butadiè	Etè	E.T.
Mr (g / mol)	54	28	82
q_{rot} (350)	4.65×10^4	3.34×10^3	1.71×10^6
q_{vib} (350)	10.54	1.11	13.92*
Energia Potencial (kcal / mol)	30.62	16.44	70.05
Energia Punt Zero (kcal / mol)	53.87	32.00	88.86*

*Exclosa la coordenada de reacció

Considerant que la mescla reactiva pot tractar-se com un gas ideal i que no existeixen estats electrònics de baixa energia, calculeu:

- La constant de velocitat de la reacció (en $M^{-1} \cdot s^{-1}$) a 350 K utilitzant la teoria de l'estat de transició (TET).
- Calculeu l'energia lliure d'activació estàndard a dita temperatura.
- Utilitzant com a referència la constant de velocitat obtinguda amb la TET estimeu el factor estèric que permetria obtenir el mateix resultat utilitzant la teoria de col.lisions. Empleu com a energia llindar ("umbral") la diferència d'energia entre estats fonamentals de l'estructura de transició i reactius. Els diàmetres de l'etè i del cis-butadiè són 3.7 i 4.4 Å respectivament. Raona el resultat obtingut.
- Estimeu el factor pre-exponencial d'Arrhenius utilitzant la teoria de col.lisions.

■ **4.1.- Càlcul de la constant de velocitat de la reacció a 350 K (TET).**

$$k_r := \frac{k_B T}{h} \frac{\bar{q}^\ddagger}{N_A V} \frac{q_{cis}}{N_A V} \frac{q_{ete}}{N_A V} \text{Exp} \left[- \frac{\Delta E_0^\ddagger}{R T} \right];$$



Càlcul de la diferència d'energia molar a zero Kelvin, ΔE_0^\ddagger , entre els reactius i l'estat de transició:

$$\text{increE}_0 = ((70.05 + 88.86) - (30.62 + 53.87) - (16.44 + 32.00)) \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\frac{25.98 \text{ kcal}}{\text{mol}}$$

$$\% /. \text{kcal} \rightarrow 4.184 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\frac{108700. \text{ J}}{\text{mol}}$$

Càlcul de les funcions de partició de cada reactiu i de la TET:

En general la $q_{\text{molecular}}$ de cadascun de les espècies es calcularà com :

$$q_{\text{Molecular}} = q_{\text{Trans}} q_{\text{Rot}} q_{\text{Vib}} q_{\text{Elec}} q_{\text{Nucl}}$$

Si no existeixen estats electrònics de baixa energia, cal suposar que tant q_{Elec} com q_{Nucl} siguin igual a 1.

Per altra part les funcions de partició Rotacional i Vibracional per a totes les espècies venen donades, aleshores sols necessitem calcular les funcions de partició traslacionals de reactius i estat de transició.

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

$$q_{\text{Trans}} [T, m] /. \{k_B \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}, m \rightarrow Mr 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}\} /. \frac{\text{kg}}{\text{J s}^2} \rightarrow \text{m}^{-2}$$

$$1.87933 \times 10^{26} \left(\frac{Mr T}{K \text{ m}^2} \right)^{3/2} V$$

Aquesta és l'expressió generalitzada per a cada espècie de massa molar relativa, M_r , a la T de treball i com vegeu en l'expressió de la k_r , cada q_m ve dividida per el V aleshores es cancel.larà la V .

$$\% /. \{Mr \rightarrow \{54, 28, 82\}, T \rightarrow 350. \text{ K}\}$$

$$\left\{ 4.88311 \times 10^{32} \left(\frac{1}{\text{m}^2} \right)^{3/2} V, 1.82324 \times 10^{32} \left(\frac{1}{\text{m}^2} \right)^{3/2} V, 9.13749 \times 10^{32} \left(\frac{1}{\text{m}^2} \right)^{3/2} V \right\}$$

$$k_{\text{Reaccio}} [T] := \left(\frac{k_B T}{h} \right) \left(\frac{q_{\text{TET}}}{N_A V} \right) \frac{q_{\text{cis}}}{N_A V} \frac{q_{\text{ete}}}{N_A V} \text{Exp} \left[- \frac{\text{increE}_0}{R T} \right];$$

Substituïm els valors del tres termes:

$$\left(\frac{1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} 350 \text{ K}}{6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}} \right)$$

$$\left(\frac{\frac{9.13749 \times 10^{32} \left(\frac{1}{\text{m}^2} \right)^{3/2} V 1.71 \times 10^6 13.92}{N_A V}}{\frac{4.88311 \times 10^{32} \left(\frac{1}{\text{m}^2} \right)^{3/2} V 4.65 \times 10^4 10.54}{N_A V} \frac{1.82324 \times 10^{32} \left(\frac{1}{\text{m}^2} \right)^{3/2} V 3.34 \times 10^3 1.11}{N_A V}} \right) \left(\text{Exp} \left[- \frac{108700 \text{ J mol}^{-1}}{8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} 350 \text{ K}} \right] \right)$$

El resultat ve d'aquesta forma:

$$\frac{5.87867 \times 10^{-38} \left(\frac{1}{\text{m}^2} \right)^{3/2} \text{ m}^6 N_A}{s}$$

Substituïm el número d'avogadro i racionalitzem unitats:

$$\% /. \mathbf{N_A} \rightarrow 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} /. \left(\frac{1}{\text{m}^2} \right)^{3/2} \text{ m}^6 \rightarrow \text{m}^3$$

$$\frac{3.54022 \times 10^{-14} \text{ m}^3}{\text{mol s}}$$

Si expressem la k_r en les unitats que ens la demanen $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ haurem de simplificar finalment en :

$$\% /. \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \rightarrow 1000. \text{ M}^{-1}$$

$$\frac{3.54022 \times 10^{-11}}{\text{M s}}$$

■ 4.2.- Energia lliure d'activació estàndard, $\Delta G^{\circ\ddagger}$

L'expressió que ens dóna l'energia d'activació estàndard de la reacció ve donada per:

$$\mathbf{kReaccio} = \left(\frac{\mathbf{k_B T}}{\mathbf{h}} \right) \left(\frac{\mathbf{R T}}{\mathbf{P}^\circ} \right)^{-\Delta\nu} \mathbf{Exp} \left[- \frac{\Delta G^{\circ\ddagger}}{\mathbf{R T}} \right];$$

Aleshores l'exponent $\Delta\nu = \sum_{i=1}^n \nu_{\text{productes}} - \sum_{i=1}^n \nu_{\text{reactius}} = 1 - 2 = -1$

Tot i que es tracta de gasos, $P V = n R T$; i també se té que: $P = C R T$; En cas que el sistema el demanen en condicions estàndard, implicarà:

i) $P^\circ = 1 \text{ bar}$ per a la pressió o també

ii) $C^\circ = 1 \text{ M} = 1 \text{ mol/Litre}$ per a les concentracions, per tant si $C^\circ = P^\circ / R T$ tindrem

$$\mathbf{kReaccio} = \left(\frac{\mathbf{k_B T}}{\mathbf{h}} \right) \left(\frac{1}{\mathbf{C}^\circ} \right) \mathbf{Exp} \left[- \frac{\Delta G^{\circ\ddagger}}{\mathbf{R T}} \right];$$

Podrem calcular l'energia lliure molar estàndard com:

$$\mathbf{increGstandMolar} = -\mathbf{R T} \mathbf{Log} \left[\frac{\mathbf{kReaccio Cstandard h}}{\mathbf{k_B T}} \right] /. \{ \mathbf{R} \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \mathbf{T} \rightarrow 350 \text{ K},$$

$$\mathbf{kReaccio} \rightarrow 3.54022 \times 10^{-11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}, \mathbf{Cstandard} \rightarrow 1 \text{ M}, \mathbf{h} \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}, \mathbf{k_B} \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \}$$

$$\frac{156219. \text{ J}}{\text{mol}}$$

$$\mathbf{StyleForm} \left[\text{"}\Delta G^{\circ\ddagger} = \text{PrecedenceForm[increGstandMolar, 500], "Subsection", FontColor} \rightarrow \text{Hue}[0.65] \right]$$

$$\Delta G^{\circ\ddagger} = \frac{156219. \text{ J}}{\text{mol}}$$

■ 4.3.- Estimació del factor estèric:

De la teoria de col.lisions tenim l'expressió per a la constant de velocitat (veure formulari):

$$\mathbf{kTeorCol_r} = \sqrt{\frac{8 \mathbf{k_B T}}{\pi \mu}} \mathbf{N_A} \pi (\mathbf{d_{BC}})^2 \mathbf{Exp} \left[- \frac{\mathbf{E_0}}{\mathbf{k_B T}} \right] = \sqrt{\frac{8 \mathbf{k_B T}}{\pi \mu}} \mathbf{N_A} \pi (\mathbf{d_{BC}})^2 \mathbf{Exp} \left[- \frac{\mathbf{E_0}}{\mathbf{R T}} \right]$$

Les magnituds que necessitem conèixer són:

$$E_0 = 108700 \text{ J mol}^{-1};$$

$$d_{BC} = \frac{3.7+4.4}{2} = 4.05 \text{ \AA} \equiv 4.05 \cdot 10^{-10} \text{ m};$$

$$\mu = \frac{28 \times 54}{28 + 54} = 18.439 \text{ g} \equiv 3.06187 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\mathbf{kReaccio} = \frac{3.54022 \times 10^{-14} \text{ m}^3}{\text{mol s}} \text{ (hem de ficar-la en el S.I.)}$$

$$k_{\text{TeorCol}_r} = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi \mu}} N_A \pi (d_{BC})^2 \text{Exp}\left[-\frac{E_0}{R T}\right] / .$$

$$\{k_B \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 350 \text{ K}, \mu \rightarrow 3.06187 \times 10^{-26} \text{ kg}, N_A \rightarrow 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

$$d_{BC} \rightarrow 4.05 \times 10^{-10} \text{ m}, E_0 \rightarrow 108700 \text{ J mol}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\} / . \sqrt{\frac{\text{J}}{\text{kg}}} \text{ m}^2 \rightarrow \text{m}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{1.17947 \times 10^{-8} \text{ m}^3}{\text{mol s}}$$

$$\text{factorEsteric} = \frac{k_{\text{Reaccio}}}{k_{\text{TeorCol}_r}} / . k_{\text{Reaccio}} \rightarrow 3.54022 \times 10^{-14} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$3.00153 \times 10^{-6}$$

StyleForm["Factor Estèric = Fracció de col.lisions amb orientació adient = $3 \cdot 10^{-6} < 1$ ",
"Subsection", FontColor → Hue[0.65]]

Factor Estèric = Fracció de col.lisions amb orientació adient = $3 \cdot 10^{-6} < 1$

■ 4.4.- Càlcul del factor pre-exponencial d'Arrhenius, A:

De l'expressió corresponent a la llei d'Arrhenius tenim:

$k = A \text{Exp}\left[-\frac{E_a}{R T}\right]$; aleshores es denomina factor pre-exponencial al paràmetre A.

$$A = k \text{Exp}\left[\frac{E_a}{R T}\right];$$

Necesitem conèixer el valor de l'energia d'activació, E_a aleshores

$$E_a = R T^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

Com ens diuen que utilitzem la Teoria de Col.lisions, la k que hem de derivar correspon a la de la TC. Com la derivació es fa respecte de T caldrà agrupar tots els termes en T organitzant l'expressió:

$$k_{\text{TeorCol}_r} = \text{factorEsteric} \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi \mu}} N_A \pi (d_{BC})^2 \text{Exp}\left[-\frac{E_0}{R T}\right];$$

en la següent expressió més agrupada:

$$k_{\text{TC}}[T_] := \text{Cte} \sqrt{T} \text{Exp}\left[-\frac{E_0}{R T}\right]$$

Log[kTC[T]] // PowerExpand

$$-\frac{E_0}{R T} + \text{Log}[\text{Cte}] + \frac{\text{Log}[T]}{2}$$

A efectes de derivació de la constant podem suposar que la Cte val un número arbitrari = 10.

$$D[\%, T] / . \text{Cte} \rightarrow 10.$$

$$\frac{E_0}{R T^2} + \frac{1}{2 T}$$

Si multipliquem aquesta expressió per $R T^2$ tindrem l'Energia d' Activació E_a :

$$\% R T^2;$$

StyleForm["E_a" PrecedenceForm[Simplify[%], 500], "Subsubsection", FontColor → Hue[0.75]]

$$E_a = E_0 + \frac{RT}{2}$$

Per calcular el factor pre-exponencial substituïrem la k_{TeorCol_r} i també el valor de E_a que acabem d'obtenir :

$$k_{\text{TeorCol}_r} = \text{factorEsteric} \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi \mu}} N_{\text{Avog}} \pi (d_{\text{BC}})^2 \text{Exp}\left[-\frac{E_0}{RT}\right]$$

$$0.0000150475 e^{-\frac{E_0}{RT}} d_{\text{BC}}^2 \sqrt{\frac{T k_B}{\mu}} N_{\text{Avog}}$$

factorPreExponencialA =

$$k_{\text{TeorCol}_r} \text{Exp}\left[\frac{E_0 + \frac{RT}{2}}{RT}\right] /. \{k_B \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 350 \text{ K}, \mu \rightarrow 3.06187 \times 10^{-26} \text{ kg}, N_{\text{Avog}} \rightarrow$$

$$6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, d_{\text{BC}} \rightarrow 4.05 \times 10^{-10} \text{ m}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\} /. \sqrt{\frac{\text{J}}{\text{kg}}} \text{ m}^2 \rightarrow \text{m}^3 \text{ s}^{-1} // \text{Simplify}$$

$$\frac{973.543 \text{ m}^3}{\text{mol s}}$$

StyleForm["factorA = " PrecedenceForm[factorPreExponencialA, 500], "Subsection", FontColor → Hue[0.65]]

$$\text{factorA} = \frac{973.543 \text{ m}^3}{\text{mol s}}$$

5.- Indiqueu si les següents afirmacions són veritables o falses justificant llur respostes:

5.1.- Quan s'assoleix l'equilibri mecànic després d'aplicar una diferència de potencial en l'electròmetre de Lipmann, el pes de la columna de mercuri és igual a la força exercida cap amunt per la tensió superficial, resultant que la tensió superficial és directament proporcional a dita altura però independent de la massa total del mercuri.

Com pot apreciar-se en l'equació d'abaix l'affirmació és correcta doncs la tensió interfacial és directament proporcional a l'altura de la columna de mercuri i a la densitat d'aquest però no a la seua massa total.

$$\gamma = \frac{R h \rho g}{2}$$

5.2.- L'electròmetre de Lippmann permet obtenir les corbes electrocapil·lars que relacionen la tensió interfacial de l'elèctrode de mercuri amb el potencial aplicat, trobant-se que la tensió interfacial és màxima quan el potencial de l'elèctrode assoleix el seu valor més alt.

Falsa, doncs la tensió interfacial és màxima quan el potencial aplicat anul·la al potencial de l'elèctrode ϕ_e

$$\gamma = \gamma^{\text{màx}} - \frac{\epsilon}{2d} \phi_e^2$$

5.3.- En el model de la doble capa difusa de Gouy-Chapmann, s'obté la següent expressió per a la capacitat:

$$C = - \frac{\epsilon}{x_D} \text{Cosh}\left[\frac{zF\phi_e}{2RT}\right]$$

on se dedueix que en el límit de camp baix s'obté el mateix resultat que en el cas del model de Helmholtz-Perrin.

Certa, doncs en el límit de camp elèctric baix, s'observa que: $zF\phi_e \ll 2RT$ per tant el $\text{Cosh}[0] = 1$, llavors se tindrà que: $C = -\epsilon/\chi_D$ o en Helmholtz-Perrin $C = -\epsilon/d$

5.4.- Escolliu la/les resposta/es correcta/es

La tensió superficial de l'aigua pura a 20 °C val aproximadament:

- a) $72 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}$;
- b) $72 \cdot 10^{-5} \text{ N/cm}$;
- c) 72 dina/cm^2 ;
- d) $72 \cdot 10^{-4} \text{ erg/m}^2$;
- e) cap de les anteriors

5.5.- Calculeu la pendent (en unitats del SI) de la recta que dona la tensió superficial en funció de la concentració per a una dissolució aquosa de tensioactiu a 25 °C sabent que quan la concentració del tensioactiu és 10^{-4} M la concentració superficial d'excés val 10^{-6} mol/m².

La relació que hi ha entre la concentració superficial d'excés, $\Gamma_{2(1)}$, i la pendent de la tensió superficial vé donada per:

$$\Gamma_{21} = - \frac{C_2^\beta}{R T} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_2^\beta} \right)_T$$

Veure el formulari, la qual esdevé de la isoterma d'adsorció de Gibbs.

Si ens demanen la pendent, $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_2^\beta} \right)_T$ haurem de fer:

$$\text{pendent} = - \frac{\Gamma_{21} R T}{C} / . \{ \Gamma_{21} \rightarrow 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K}, C \rightarrow 10^{-4} \text{ M} \}$$

$$= \frac{24.7772 \text{ J}}{\text{m}^2 \text{ M}}$$

Ara be, aquestes no són unitats del Sistema Internacional (per exemple concentració M \equiv mol/L i hauria d'ésser C (S.I.) = mol m⁻³ per tant:

$$\text{pendentSI} = \% / . \text{ M} \rightarrow 10^3 \text{ mol m}^{-3}$$

$$= \frac{0.0247772 \text{ J m}}{\text{mol}}$$

tot i tenint en compte que la tensió superficial és una energia per unitat d'àrea o una força per unitat de longitud, caldrà reorganitzar la pendent per a que ens quede com:

$$\text{StyleForm} \left[\text{TableForm} \left[\left\{ \left\{ \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_2^\beta} \right) = \text{PrecedenceForm} \left[\text{pendentSI} / . \frac{\text{J m}}{\text{mol}} \rightarrow \frac{(\text{N} / \text{m})}{(\text{mol} / \text{m}^3)}, 500 \right], \right. \right. \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. \left. \text{"} = \text{PrecedenceForm} [\text{pendentSI}, 200] \right\} \right\} \right], \right. \\ \left. \text{TableHeadings} \rightarrow \{\text{None}, \{\text{"força/longitud"}, \text{"energia/àrea"}\}, \text{TableAlignments} \rightarrow \text{Center} \right], \\ \left. \text{"Subsection"}, \text{FontColor} \rightarrow \text{Hue} [0.65] \right]$$

$$\frac{\text{força/longitud}}{\left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_2^\beta} \right) = - \frac{0.0247772 \text{ m}^2 \text{ N}}{\text{mol}} = \left(- \frac{0.0247772 \text{ J m}}{\text{mol}} \right)} \quad \frac{\text{energia/àrea}}$$

6.1.- Una mostra de 0,8 g conté dos tipus de polimers A i B les quals masses moleculars són $M_A = 30000$ g/mol i $M_B = 50000$ g/mol. La massa utilitzada de B triplica a la d'A. Calculeu:

- L'índex de polidispersitat
- Si el grau de polimerització terme mitjà en pes és 500, Quina serà la massa molecular del monomer?
- El Pes molecular terme mitjà viscos en el cas que el paràmetre $a = 0,5$.

■ **a) Índex de Polidispersitat:**

$$\text{polimers} := \{\text{A}, \text{B}\};$$

$$\text{M} := \{30000., 50000.\} \text{ g mol}^{-1};$$

$$\text{Solve} [\{W_A + W_B == 0.8, W_B == 3 W_A\}, \{W_A, W_B\}]$$

$$\{\{W_A \rightarrow 0.2, W_B \rightarrow 0.6\}\}$$

$$\text{W} := \{0.2, 0.6\} \text{ g}$$

$$\omega = \frac{W}{0.8 \text{ g}};$$

Generem totes les sumes que interessa tabular:

```
Last[Accumulate[W / g]];
Last[Accumulate[ω / g]];
Last[Accumulate[M / (g mol-1)]];
Last[Accumulate[ω M / (g mol-1)]];

```

```
Last[Accumulate[ω / M / (mol / g)]]; Last[Accumulate[ω M1/2 / √(g/mol)]];

```

```
StyleForm[FrameBox[

```

```
TableForm[{{Polimers, W / g, ω, M / (g mol-1), ω M / (g mol), (ω / M) / (mol / g), ω M1/2 / √(g/mol)},

```

```
{ "Suma", Last[Accumulate[W / g]], Last[Accumulate[ω]],
Last[Accumulate[M / (g mol-1)]], Last[Accumulate[ω M / (g mol-1)]],

```

```
Last[Accumulate[ω / M / (mol / g)], Last[Accumulate[ω M1/2 / √(g/mol)]]}],

```

```
TableHeadings → {None, {"Polimers", "Wi", "ωi", "Mi", "ωi Mi", "ωi/Mi", "ωi Mi1/2"}}},

```

```
TableAlignments → Center, TableSpacing → {2, 2, 1}]],

```

```
"Subsubsection", FontColor → Hue[0.65]] // DisplayForm

```

Polimers	W _i	ω _i	M _i	ω _i M _i	ω _i /M _i	ω _i M _i ^{1/2}
A	0.2	0.25	30 000.	7500.	8.33333 × 10 ⁻⁶	43.3013
B	0.6	0.75	50 000.	37 500.	0.000015	167.705
Suma	0.8	1.	80 000.	45 000.	0.0000233333	211.006

Per calcular l'índex de polidispersitat necessitem els valor de \bar{M}_w i \bar{M}_n tot i que la definició és $I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ per tant:

$$\bar{M}_w = \sum_{i=1}^2 \omega_i M_i$$

```
MassaMitjanaPes = Last[Accumulate[ω M]]

```

$$\frac{45\,000. \text{ g}}{\text{mol}}$$

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum_{i=1}^2 \omega_i / M_i}$$

```
MassaMitjanaNumero = 1 / Last[Accumulate[ω / M]]

```

$$\frac{42\,857.1 \text{ g}}{\text{mol}}$$

```
StyleForm["Index de Polidispersitat = " PrecedenceForm[MassaMitjanaPes / MassaMitjanaNumero, 500],

```

```
"Subsubsection", FontColor → Hue[0.65]]

```

Index de Polidispersitat = 1.05

■ b) Massa molecular del monomer

Sabent la Massa Molecular Terme Mitjà en Pes, i el grau de polimerització terme mitjà en pes,

se pot conèixer la massa molecular del monomer, doncs: $\bar{M}_w = M_{\text{monomer}} \bar{X}_w$

StyleForm["Massa molecular del monomer =" **PrecedenceForm** [$\frac{\text{MassaMitjanaPes}}{500}$, 500],
"Subsubsection", **FontColor** → Hue[0.65]]

$$\text{Massa molecular del monomer} = \frac{90. \text{ g}}{\text{mol}}$$

■ **c) Pesmolecular terme mitjà viscos, \overline{M}_v**

La definició de massa molecular terme mitjà viscos és:

$$\overline{M}_v = \left(\frac{\sum_{i=1}^2 N_i M_i^{a+1}}{\sum_{i=1}^2 N_i M_i} \right)^{1/a}$$

Tot i que existeix la relació entre $\sum_{i=1}^2 W_i = \sum_{i=1}^2 N_i M_i$ l'expressió d'abans se converteix en la següent:

$\overline{M}_v = \left(\sum_{i=1}^2 \omega_i M_i^{1/2} \right)^2$ que en el nostre cas s'obté fent:

$$\text{MassaMitjanaViscos} = \left(\text{Last} \left[\text{Accumulate} \left[\omega M^{1/2} \right] \right] \right)^2$$

$$\frac{44\,523.7 \text{ g}}{\text{mol}}$$

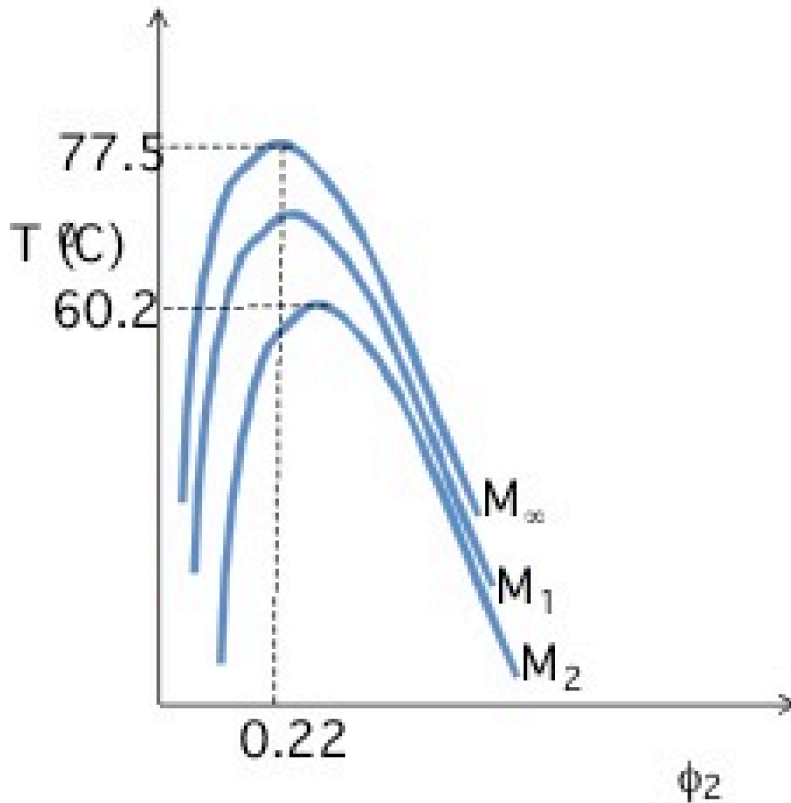
StyleForm["Massa Molecular Terme Mitjà Viscos =" **PrecedenceForm**[MassaMitjanaViscos, 500],
"Subsubsection", **FontColor** → Hue[0.65]]

$$\text{Massa Molecular Terme Mitjà Viscos} = \frac{44\,523.7 \text{ g}}{\text{mol}}$$

6.2.- La següent figura correspon al diagrama de fases de mescles dissolvent-polímer de diferent grau de polimerització ($M_2 < M_1 < M_\infty$).

En base a aquesta figura contesta breu però raonadament a les següents qüestions:

- Quin nom rep la temperatura de 77.5 °C?. Quins significats té?
- És possible tenir una única fase per a qualsevol concentració de polímer a la temperatura de 72 °C?
- Comenteu la següent afirmació: Una mostra de polímer de massa molecular M_2 sempre donarà lloc a un sistema immiscible amb aquest dissolvent a T=55°C.
- Suposeu que tenim una mostra polidispersa del polímer. Expliqueu com separaria les cadenes més pesades ($M > M_2$) utilitzant el dissolvent de la figura. Indiqueu clarament la(s) temperatura/s de treball.



▪ **a) Nom de la $T = 77.5\text{ }^{\circ}\text{C}$**

Rep el nom de temperatura Θ .

Definició: És la temperatura crítica corresponent al polímer de Pes molecular infinit o siga:

$$\text{Límit}[T_C]_{\bar{r}_n \rightarrow \infty} = \Theta$$

▪ **b) Una fase o més:**

Segons la figura adjunta del diagrama de fases, s'observa a simple vista que el màxim de la corba d'equilibri de solubilitat del polímer M_1 es troba a una T_C aproximadament equidistant de les dues temperatures que s'assenyalen 77.5°C i 60.2°C , per tant podem dir que el límit de solubilitat del polímer M_1 s'assolirà a una $T_C \approx 68.85^{\circ}\text{C}$ i una $\phi_2 \approx 0.22$, aleshores:

Tot i que 72°C és una $T > T_C (M_1)$ podem dir que "**És possible tenir una única fase per a qualsevol concentració de polímer M_1 a la temperatura de 72°C** ". L'afirmació serà vertadera.

▪ **c) Inmiscibilitat a 55°C**

Dependrà de la composició doncs la $T = 55^{\circ}\text{C}$, és inferior a la $T_C = 60.2^{\circ}\text{C}$ del polímer M_2 i per tant segons siga la composició ϕ_2 tindrem o no dues fases (una fase \rightarrow miscibilitat total; dues fases \rightarrow zona d'inmiscibilitat, entre composicions dels punts de tallada amb la corba d'equilibri del polímer M_2).

▪ **d) Separació per fraccionament:**

Variant la Temperatura.

Primer pas: a temperatura $> 77.5^{\circ}\text{C}$ aconseguim una única fase dissolta per a qualsevol composició de polímer, doncs estem a T superior a la Θ .

Quan rebaixem la temperatura a poc a poc, començarà a presentar dues fases (sempre que abaixem per $\phi_2 \approx 0.22$).

Separem, i el filtrat el sometem a altra baixada de temperatura, provocant el segon fraccionament corresponent a altres cadenes de polímer de pes molecular menor que l'anterior.

Segon pas: Una vegada separada la fracció, la mesccla homogènia que queda, (única fase dissolta), si refredem un poc, començarem a veure turbidesa a causa de les dues fases. Aquest fraccionament té una distribució de pesos moleculars inferiors a la primera realitzada. El procés d'anar separant el fraccionament i retirant la fase homogènia té de límitació que el refredament no pot ser a un T inferior a la $T_C (M_2) = 60.2$, doncs és el límit de solubilitat per aquest polímer.

Qüestió exclosa per als que facen l'Examen Final.

7.- Una planta d'indústria química desenvolupa un sistema d'obtenció d'età a partir de la hidrogenació catalítica de l'età portada a cap sobre superfície de níquel.

Se sap que el C_2H_4 i l' H_2 , s'adsorbeixen sobre Ni a 280 °C segons la isoterma de Langmuir i l'hidrogen ho fa sense dissociació.

En la següent taula s'arreglen els resultats obtinguts al fer passar C_2H_4 a 280 °C sobre una malla de Ni. També se dona la relació establida a partir de dades d'adsorció d'hidrògen sobre malla de Ni semblant a la utilitzada en la hidrogenació catalítica de l'età:

P/Pa	100	200	400	700	1000	1300	1800
$V_{C_2H_4} / \text{cm}^3$	14.4	25.2	42.0	58.0	69.6	76.8	85.2

Per a l' H_2 sobre Ni a 280 °C: $\frac{P}{V} = 0.2083 + 0.005 P$ (P en Pa i V en cm^3)

Segons aquestes dades, calculeu:

- Les constants d'adsorció, K_i dels dos reactius (età i l'hidrogen) així com els volums de les monocapes dels dos reactius que s'obtenen en malla de Ni a 280 °C.
- La constant de velocitat, k_2 , a 280 °C per a la reacció: $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ portada a cap sobre superfície de Ni sabent que, quan les pressions parcials de C_2H_4 i l' H_2 són 600 Pa i 400 Pa respectivament, la velocitat de formació de l'età és 0.0054 M s^{-1}
- Raoneu si l'adsorció dels reactius serà més o menys forta segons ocorresca que:
 - La velocitat de la reacció resulta ser proporcional a la pressió del C_2H_4 a baixes pressions i inversament proporcional a la pressió del C_2H_4 a pressions altes.
 - Si observarem que la velocitat de la reacció fora proporcional al producte de les pressions dels reactius, qué caldria pensar respecte de la temperatura a la que es porta a cap la reacció.

■ a) Càlcul de les constants d'adsorció i els V_m dels reactius:

■ Càlcul dels paràmetres d'interés de cadascun dels reactius que s'adsorbeixen segons el model de la isoterma de Langmuir

A) Reactiu ETÈ $\theta_{C_2H_4} = \frac{V_{C_2H_4}}{V_{C_2H_4m}} = \frac{K_{C_2H_4} P}{1 + K_{C_2H_4} P} \implies$ podem linearitzar fent ús de:

$$\frac{P}{V_{C_2H_4}} = \frac{1}{K_{C_2H_4} V_{C_2H_4m}} + \frac{1}{V_{C_2H_4m}} P; \quad \text{o també fent: } \frac{1}{V_{C_2H_4}} = \frac{1}{V_{C_2H_4m}} + \frac{1}{K_{C_2H_4} V_{C_2H_4m}} \frac{1}{P}; \text{ aleshores}$$

P := {100, 200, 400, 700, 1000, 1300, 1800} 1. Pa;

Vete := {14.4, 25.2, 42.0, 58.0, 69.6, 76.8, 85.2} cm^3 ;

dadesEtePV = Transpose[{(P / Pa), (P / Pa) / (Vete / cm^3)}];

FrameBox[TableForm[{{P / Pa, Vete / cm^3 , (P / Pa) / (Vete / cm^3)}}, TableHeadings -> {None, {"P/Pa", "V/ cm^3 ", "(P/V) (Pa/ cm^3)"}}, TableAlignments -> Center]] // DisplayForm

P/Pa	V/ cm^3	(P/V) (Pa/ cm^3)
100.	14.4	6.94444
200.	25.2	7.93651
400.	42.	9.52381
700.	58.	12.069
1000.	69.6	14.3678
1300.	76.8	16.9271
1800.	85.2	21.1268

lpPV = ListPlot[dadesEtePV, PlotStyle -> {RGBColor[1, 0, 0], PointSize[0.02]}, Frame -> True, Axes -> None, RotateLabel -> False, FrameLabel -> {"P/V", "P"}];

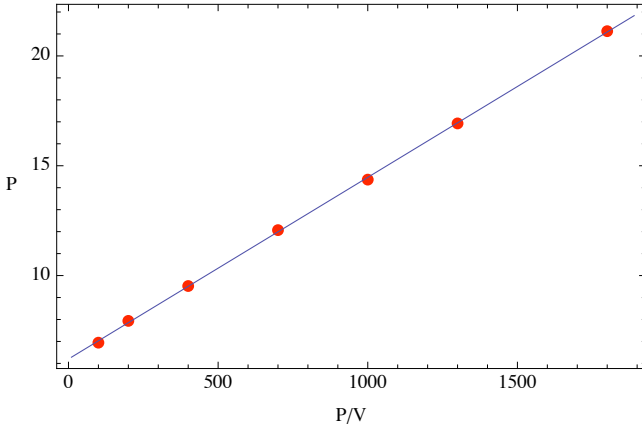
lmPV = LinearModelFit[dadesEtePV, {x}, {x}]

FittedModel[6.20064 + 0.00827107 x **]**

```
lmPV[{"ParameterTable", "AdjustedRSquared"}]
```

	Estimate	Standard Error	t Statistic	P-Value
1	6.20064	0.0519768	119.296	7.84949×10^{-10}
x	0.00827107	0.0000534074	154.867	2.12965×10^{-10}

```
Show[lpPV, Plot[lmPV[x], {x, 0.1 Min[P / Pa], 1.05 Max[P / Pa]}]]
```



```
dadesEteV = Transpose[{1 / (P / Pa), 1 / (Vete / cm³)}];
```

```
FrameBox[TableForm[{{(P / Pa), (Vete / cm³), 1 / (P / Pa), 1 / (Vete / cm³)}}, TableHeadings → {None, {"P/Pa", "V/cm³", "1/(P/Pa)", "1/(V/cm³)"}, TableAlignments → Center}] // DisplayForm
```

P/Pa	V/cm³	1 / (P/Pa)	1 / (V/cm³)
100.	14.4	0.01	0.0694444
200.	25.2	0.005	0.0396825
400.	42.	0.0025	0.0238095
700.	58.	0.00142857	0.0172414
1000.	69.6	0.001	0.0143678
1300.	76.8	0.000769231	0.0130208
1800.	85.2	0.000555556	0.0117371

```
lpV = ListPlot[dadesEteV, PlotStyle → {RGBColor[0, 0, 1], PointSize[0.02]}, Frame → True, Axes → None, RotateLabel → False, FrameLabel → {"1/P", "1/V"}];
```

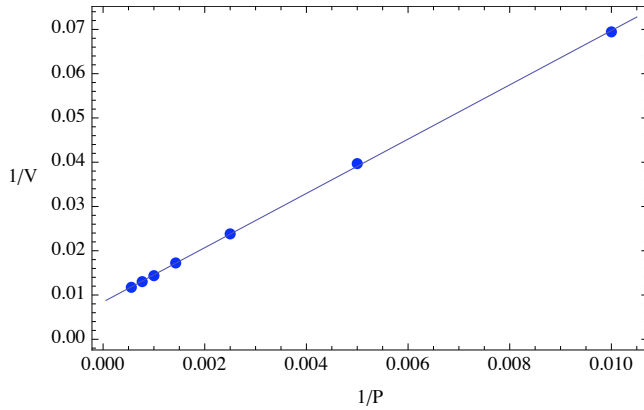
```
lmV = LinearModelFit[dadesEteV, {x}, {x}]
```

```
FittedModel[0.00843167 + 6.12995 x]
```

```
lmV[{"ParameterTable", "AdjustedRSquared"}]
```

	Estimate	Standard Error	t Statistic	P-Value
1	0.00843167	0.000167399	50.3687	5.83×10^{-8}
x	6.12995	0.0380915	160.927	1.75784×10^{-10}

```
Show[lpV, Plot[lmV[x], {x, 0.1 Min[1 / (P / Pa)], 1.05 Max[1 / (P / Pa)]]]
```



De cadascun dels models d'ajust podem traure els valor de K i V_m , així doncs:

```
{Normal[lmPV], Normal[lmV]}
{6.20064 + 0.00827107 x, 0.00843167 + 6.12995 x}
```

Obtenció dels paràmetres:

En la primera la $K = \frac{\text{Pendent}}{O.\text{Origen}}$; → En la segona la $K = \frac{O.\text{Origen}}{\text{Pendent}}$ per tant:

```
StyleForm[FrameBox[TableForm[{{Normal[lmPV][[2, 1]] / Normal[lmPV][[1]], 1 / Normal[lmPV][[2, 1]]},
{Normal[lmV][[1]] / Normal[lmV][[2, 1]], 1 / Normal[lmV][[1]]}},
TableHeadings → {"Regessió P/V → P", "Regressió 1/V → 1/P"}, {"Ketè/Pa-1", "Vetè,m/cm3"},
TableAlignments → Left]], , "Subsection", FontColor → Blue] // DisplayForm
```

	$K_{etè}/Pa^{-1}$	$V_{etè,m}/cm^3$
Regessió P/V → P	0.00133391	120.903
Regressió 1/V → 1/P	0.00137549	118.6

B) Reactiu Hidrogen $\theta_{H_2} = \frac{V_{H_2}}{V_{H_2,m}} = \frac{K_{H_2} P_{H_2}}{1 + K_{H_2} P_{H_2}} \implies$ podem linearitzar fent ús de l'expressió:

$\frac{P}{V_{H_2}} = \frac{1}{K_{H_2} V_{H_2,m}} + \frac{1}{V_{H_2,m}} P$; ens donen l'expressió: $\frac{P}{V} = 0.2083 + 0.005 P$

Segons comparació tindrem per als paràmetres del reactiu H_2

$$V_m = \frac{1}{0.005} \text{ cm}^3$$

$$200. \text{ cm}^3$$

$$K_{hidrogen} = \frac{1}{0.2083 V_m} \text{ Pa}^{-1} \text{ cm}^3$$

$$\frac{0.0240038}{\text{Pa}}$$

```
StyleForm[FrameBox[TableForm[{{Khidrogen Pa, Vm / cm3}},
TableHeadings → {"Regessió P/V → P"}, {"KH2/Pa-1", "VH2,m/cm3"}, TableAlignments → Left]], ,
"Subsection", FontColor → Blue] // DisplayForm
```

	K_{H_2}/Pa^{-1}	$V_{H_2,m}/cm^3$
Regessió P/V → P	0.0240038	200.

Se troben en ela segona columna dels quadres resum del càlcul de paràmetres d'abans.

b) Càlcul de la velocitat de reacció

L'expressió corresponent a la velocitat de reacció d'una reacció bimolecular amb adsorció dels dos reactius, en catàlisi heterogènia ve donada per:

$$v = k_2 \theta_{C_2H_4} \theta_{H_2};$$

Si ens demanen el valor de k_2 , haurem de conèixer, la v per a uns valors concrets de les fraccions de superfície coberta dels reactius. Aleshores:

Ara podem calcular la k_2 en els condicions que ens especifiquen, $v = k_2 \theta_{C_2H_4} \theta_{H_2}$ com sabem que l'etè i l'hidrogen s'adsorbeixen competitivament tindrem per a cada gas:

$$\text{Gas } C_2H_4 \implies \theta_{C_2H_4} = \frac{K_{C_2H_4} P_{C_2H_4}}{(1 + K_{C_2H_4} P_{C_2H_4} + K_{H_2} P_{H_2})};$$

$$\text{Gas } H_2 \implies \theta_{H_2} = \frac{K_{H_2} P_{H_2}}{(1 + K_{C_2H_4} P_{C_2H_4} + K_{H_2} P_{H_2})}; \text{ per tant}$$

$$k_2 = \frac{v}{\theta_{C_2H_4} \theta_{H_2}} = \frac{v}{\frac{K_{C_2H_4} P_{C_2H_4}}{(1 + K_{C_2H_4} P_{C_2H_4} + K_{H_2} P_{H_2})} \frac{K_{H_2} P_{H_2}}{(1 + K_{C_2H_4} P_{C_2H_4} + K_{H_2} P_{H_2})}} = \frac{v (1 + K_{C_2H_4} P_{C_2H_4} + K_{H_2} P_{H_2})^2}{K_{C_2H_4} P_{C_2H_4} K_{H_2} P_{H_2}}$$

On en principi, tot heu coneguem d'abans:

$$k_2 = \frac{v (1 + K_{C_2H_4} P_{C_2H_4} + K_{H_2} P_{H_2})^2}{K_{C_2H_4} P_{C_2H_4} K_{H_2} P_{H_2}}$$

$$\frac{(1 + K_{C_2H_4} P_{C_2H_4} + K_{H_2} P_{H_2})^2 v}{K_{C_2H_4} P_{C_2H_4} K_{H_2} P_{H_2}}$$

$$k_2 /. \{v \rightarrow 5.4 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}, K_{C_2H_4} \rightarrow \{0.00133391 \text{ Pa}^{-1}, 0.00137549 \text{ Pa}^{-1}\}, K_{H_2} \rightarrow 0.024 \text{ Pa}^{-1}, P_{C_2H_4} \rightarrow 600 \text{ Pa}, P_{H_2} \rightarrow 400 \text{ Pa}\}$$

$$\left\{ \frac{0.0913442 \text{ M}}{\text{s}}, \frac{0.088971 \text{ M}}{\text{s}} \right\}$$

Que són valors molt pareguts obtinguts per qualsevol de les linearitzacions utilitzades.

```
StyleForm[FrameBox[TableForm[{0.0913 M s-1, 0.0889 M s-1},
TableHeadings -> {"Linearització 1ª", "Linearització 2ª"}, {"k2"}]],
"Subsection", FontColor -> Blue] // DisplayForm
```

Linearització 1ª	$\frac{0.0913 \text{ M}}{\text{s}}$
Linearització 2ª	$\frac{0.0889 \text{ M}}{\text{s}}$

c) Raoneu si l'adsorció dels reactius serà més o menys forta segons ocurren que:

- (i) La velocitat de la reacció resulta ser proporcional a la pressió del C_2H_4 a baixes pressions d'ell i inversament proporcional a la pressió del C_2H_4 a pressions altes de l'etè.
- (ii) Si observarem que la velocitat de la reacció fora proporcional al producte de les pressions dels reactius, qué caldria pensar respecte de la temperatura a la que es porta a cap la reacció.

■ (i) Mecanisme bimolecular

La velocitat de reacció en aquest mecanisme:

$$v = k_2 \frac{K_{C_2H_4} P_{C_2H_4} K_{H_2} P_{H_2}}{(1 + \sum_{i=1}^n K_i P_i)^2}$$

Si estem a baixes pressions de l'eté, tindrem que $K_{H_2} P_{H_2} \gg 1 + K_{C_2H_4} P_{C_2H_4}$ implicant que en el denominador podrem anular com a summand els termes menyspreables, aleshores se té una correspondència

$$v \propto \frac{P_{C_2H_4}}{K_{H_2} P_{H_2}} \quad \text{doncs} \quad v \approx k_2 \frac{K_{C_2H_4} P_{C_2H_4} K_{H_2} P_{H_2}}{(K_{H_2} P_{H_2})^2} \quad (\text{l'eté s' adsorbeix amb menor intensitat que l' } H_2 \text{ si la seua pressió és baixa}).$$

Si estem a altes pressions de l'eté, tindrem que $1 + K_{H_2} P_{H_2} \ll K_{C_2H_4} P_{C_2H_4}$ implicant que en el denominador podrem anular com a summand els termes menyspreables, aleshores se té una correspondència

$$v \propto \frac{K_{H_2} P_{H_2}}{K_{C_2H_4} P_{C_2H_4}} \quad \text{doncs} \quad v \approx k_2 \frac{K_{C_2H_4} P_{C_2H_4} K_{H_2} P_{H_2}}{(K_{C_2H_4} P_{C_2H_4})^2} \quad (\text{l'eté s' adsorbeix fortament sobre el catalitzador si la seua pressió és alta})$$

■ (iii)

Si la velocitat fora de segon ordre respecte dels reactius voldria dir que la T a la que es porta a cap la reacció serà molt alta per que es complexca que:

A T ↑↑ les K_i són suficientment baixes per a que el denominador siga semblant a la unitat, o siga que $(1 + \sum_{i=1}^n K_i P_i)^2 \approx 1^2$ i així tindrem:

$$v = k_2 \frac{K_{C_2H_4} P_{C_2H_4} K_{H_2} P_{H_2}}{(1 + K_{C_2H_4} P_{C_2H_4} + K_{H_2} P_{H_2})^2} \approx k_{ap} P_{C_2H_4} P_{H_2}$$