

Cognoms.....Nom.....GRUP: .....C

1.- Calculeu el valor aproximat de la constant  $K_p$  d'equilibri de la següent reacció:

1.1.- L'intercanvi isotòpic a 298 K:



Aquestes molècules tenen estats fonamentals electrònics sense nivells superiors pròxims.

Suposeu que llurs moments d'inèrcia són idèntics així com també ho són llurs freqüències fonamentals de vibració.

1.2.- Calculeu la diferència d'entropia rotacional molar entre el  $^{79}\text{Br } ^{81}\text{Br (g)}$  i el  $^{79}\text{Br } ^{79}\text{Br (g)}$ .

■ 1.1.- Càlcul de la  $K_p$  corresponent a l'intercanvi isotòpic descrit en la reacció d'abans.

L'expressió per a calcular la  $K_p$  d'una reacció a partir de les dades de la Termodinàmica Estadística ve donada per:

$$K_p = \text{Exp}\left[-\frac{\Delta U_m(0)}{RT}\right] \prod_i \left(\frac{q_{m,i}^\theta}{N_A}\right)^{\nu_i}$$

En aquest cas per tractar-se d'intercanvi isotòpic, la variació de l'energia molar interna de punt zero és nul·la doncs totes aquestes molècules parteixen amb la mateixa  $U_m(0)$ . Aleshores:  $\Delta U_m(0) = 0$

La funció de partició molar estàndard de cadascuna de les  $i$  espècies serà:

$$q_{m,i}^\theta = \prod_i q_i = q_T q_R q_V q_E q_N$$

Ara bé, com ens diuen que els moments d'inèrcia són idèntics,  $I = \mu r^2$ , i les freqüències de vibració també, cal pensar que les masses reduïdes de cada molècula seran iguals, aleshores les funcions de partició Translacional, Vibracional, Electrònica i Nuclear també ho seran. Per tant sols la funció de partició Rotacional les diferenciarà tot i que el reactiu és heteronuclear  $\sigma = 1$ , i els productes homonuclears  $\sigma = 2$ . Aleshores:

$$K_p = \frac{(q_{^{79}\text{Br } ^{79}\text{Br}}^{\text{Rot}})(q_{^{81}\text{Br } ^{81}\text{Br}}^{\text{Rot}})}{(q_{^{79}\text{Br } ^{81}\text{Br}}^{\text{Rot}})^2} = \frac{\left(\frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma_{^{79}\text{Br } ^{79}\text{Br}} h^2}\right) \left(\frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma_{^{81}\text{Br } ^{81}\text{Br}} h^2}\right)}{\left(\frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma_{^{79}\text{Br } ^{81}\text{Br}} h^2}\right)^2} = \frac{\frac{1}{2} \frac{1}{2}}{1^2} = \frac{1}{4}$$

$$\text{StyleForm}\left["K_p = \frac{1}{4}", \text{Subsubsection}, \text{FontColor} \rightarrow \text{RGBColor}[0, 0, 1]\right]$$

$$K_p = \frac{1}{4}$$

■ 1.2.- Entropia rotacional molar entre el  $^{79}\text{Br } ^{81}\text{Br (g)}$  i el  $^{79}\text{Br } ^{79}\text{Br (g)}$ .

Per a calcular l'entropia d'un sistema de partícules usarem l'expressió:

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + k_B \ln Q \quad \text{tenint en compte que } \frac{U - U(0)}{T} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,T}$$

On  $S$  és l'entropia,  $U$  l'energia interna,  $T$  la temperatura absoluta,  $k_B$  la constant de Boltzmann i  $Q$  la funció de partició total del sistema. Si sols hem de calcular la contribució rotacional per a un mol,  $S_m^{\text{Rot}}$ ,

$$S_m^{\text{Rot}} = RT \left(\frac{d \ln q^{\text{Rot}}}{dT}\right) + R \ln q^{\text{Rot}}; \quad \text{on obviamt, } q^{\text{Rot}} = \frac{k_B T}{\sigma h B} = \frac{8\pi^2 I}{\sigma h^2}$$

Si nomenem  $a = {}^{79}\text{Br}$  i  $b = {}^{81}\text{Br}$  calculem cadascuna de les entropies molars com:

$$S_{m,a}^{\text{Rot}} = R T \left( \frac{d \ln \left( \frac{k_B T}{\sigma h B_a} \right)}{dT} \right) + R \ln \left( \frac{k_B T}{\sigma h B_a} \right) = R T \frac{d}{dT} \ln \left( \frac{k_B T}{\sigma h B_a} \right) + R \ln \left( \frac{k_B T}{\sigma h B_a} \right)$$

$$\ln \left( \frac{k_B T}{\sigma h B_a} \right) = \ln \left( \frac{k_B}{\sigma h B_a} \right) + \ln T \quad \text{i al derivar respecte de } T \Rightarrow \frac{d}{dT} \ln \left( \frac{k_B T}{\sigma h B_a} \right) = 0 + \frac{1}{T}, \text{ aleshores}$$

$$S_{m,a}^{\text{Rot}} = R + R \ln \left( \frac{k_B T}{\sigma h B_a} \right) \quad \text{per a les molècules de espècie } a \text{ les quals tenen } \sigma = 2 \quad ({}^{79}\text{Br } {}^{79}\text{Br})$$

$$S_{m,b}^{\text{Rot}} = R + R \ln \left( \frac{k_B T}{\sigma h B_b} \right) \quad \text{per a les molècules de espècie } b \text{ les quals tenen } \sigma = 1 \quad ({}^{79}\text{Br } {}^{81}\text{Br})$$

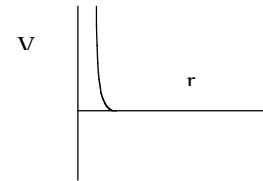
$$\text{El que ens demanen és } \Delta S_m^{\text{Rot}} = S_{m,a}^{\text{Rot}} - S_{m,b}^{\text{Rot}} = R \ln \frac{\frac{8\pi^2 I_a}{2 h^2}}{\frac{8\pi^2 I_b}{2 h^2}} = R \ln \frac{I_a}{2 I_b} = R \ln \frac{\mu_a}{2 \mu_b} = \frac{m_{79} m_{79}}{2 \frac{m_{79} m_{81}}{m_{79} + m_{81}}} = R \ln \frac{1}{2}$$

**StyleForm[" $\Delta S_m^{\text{Rot}} = -R \ln 2$ ", Subsubsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]**

$$\Delta S_m^{\text{Rot}} = -R \ln 2$$

## 2. Justifiqueu adientment les respostes.

**2.1.** - Se tenen dos dipòsits d'un litre de capacitat, un amb aigua (gas, radi molecular = 1.4 Å) i altre amb Xe (gas, radi molecular = 2.16 Å), a temperatura de 300 K i una pressió de 0.03 atm. En quin d'ells hauran més molècules, considerant que es tracta de sistemes reals?.



**2.2.** - Si el potencial d'interacció entre dues molècules sols té component repulsiva, representar gràficament i justificar l'aspecte que tindria la funció de distribució radial per a un líquid format per aquest tipus de molècules.

**2.3.** - L'atmosfera interior d'una nau espacial està a 300 K, 1 atm de pressió i té una composició igual a 79% N<sub>2</sub> i 21% O<sub>2</sub>. Una partícula de pols espacial col·lisiona amb la aquesta nau produint un orifici de 0.1 mm. Haurà variat la composició al cap d'una hora?

**2.4.** - L'atmosfera interior d'una nau espacial està a 300 K, 1 atm de pressió i té una composició igual a 79% N<sub>2</sub> i 21% O<sub>2</sub>. Quin compost tindrà un major valor del promedi de la component x de la velocitat,  $\langle v_x \rangle$ ?

### ■ 2.1.-

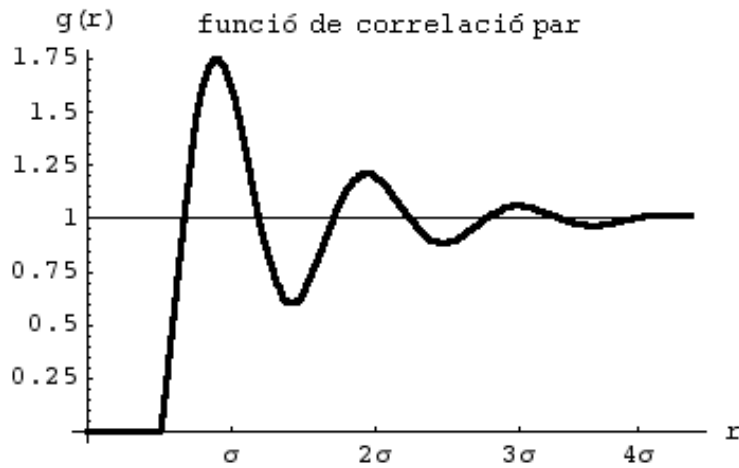
- (1) Les molècules d' $H_2O$  per ser polar i per posseir la capacitat de formar ponts d'hidrogen té forces atractives majors que les corresponents a les del Xenon.
- (2) Les molècules d' $H_2O$  al tindre menor radi molecular seran més xicotetes i per tant les forces repulsives seran menors que en el cas del Xenon (per exemple: per a una distància donada de 1.9Å).
- (3) El balanç de forces atractives i repulsives sempre serà més "atractiu" en l' $H_2O$  que en el Xenon.

### CONCLUSIÓ:

A una mateixa temperatura i pressió, les molècules d' $H_2O$  tendiran a estar més juntes unes d'altres que les molècules de Xenon i per tant la densitat serà major. Doncs en un litre de capacitat, hauran més molècules d'aigua que de Xenon.

### ■ 2.2.-

Les forces repulsives i la densitat pròpia dels líquids són els causants de la forma habitual que presenta la funció de distribució radial  $g(r)$  amb llurs màxims i mínims.



■ 2.3.-

**Alternativa\_1:**

Si es practica un orifici en la nau, suposarem que fora hi ha un determinat buit i dins de la nau l'aire estarà a una determinada pressió i temperatura, aleshores començarà l'efusió dels gasos seguint la llei de Graham que diu:

"a  $P$  i  $T$  constants les velocitats de pèrdua de gas són inversament proporcionals a la  $\sqrt{M_i}$  de cadascun dels gasos".

**CONCLUSIÓ:**

Aleshores, el gas de menys pes molecular (el  $N_2$ ) escaparà més depressa i dins de la nau s'observarà un augment de la composició relativa del gas més pesat que és l'  $O_2$ .

**Alternativa\_2:**

$$Z_p = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle = \frac{1}{4} \frac{P}{k_B T} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \text{ o siga que observem una proporcionalitat entre: } Z_p \propto \frac{P_i}{\sqrt{M_i}}$$

Com en el cas dels gasos del problema la composició del  $N_2$  és superior a la del gas  $O_2$ , es presenten dues circumstàncies afegides que són:

(a) Una major pressió parcial del  $N_2$  que de l'  $O_2 \implies P_{N_2} > P_{O_2}$

(b) La massa molecular del  $N_2$  és menor que la de l'  $O_2 \implies \sqrt{M_{N_2}} < \sqrt{M_{O_2}}$

**CONCLUSIÓ:**

Conseqüència la  $(Z_p)_{N_2} > (Z_p)_{O_2}$  i per això escaparà més  $N_2$  que  $O_2$  canviant la composició.

■ 2.4.-

Per a calcular el valor mitjà de la component  $x$  de la velocitat,  $v_x$ , d'un gas en un recinte tancat, necessitem realitzar un determinat càlcul a partir de la funció de distribució de component  $v_x$ :

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x f(v_x) dv_x \quad \text{tal i com es veu de l'estructura de la funció de distribució, } f(v_x), \text{ dita}$$

integral és nul·la per que l'integrand és una funció IMPAR = IMPAR×PAR, aleshores  $\langle v_x \rangle = 0$

**CONCLUSIÓ:**

Tenen el mateix valor promedi que és:  $\langle v_x \rangle = 0$ .

3. Marqueu sense ambigüitat sobre el full de l'enunciat d'aquesta qüestió la única resposta correcta per a cadascun dels següents apartats, tot i tenint en compte que cada resposta correcta val 2 punts i si és incorrecta descomptarà 0.5 punts.

Dada addicional: tingueu en compte que la densitat és:  $\rho = N/V$

3.1.- Al minvar la temperatura, el coeficient de conductivitat tèrmica d'un gas diluït:

- No varia per que no depèn de la temperatura.
- Augmenta amb relació inversa amb la temperatura.
- Minva proporcionalment a l'arrel quadrada de la temperatura.

3.2.- El coeficient d'autodifusió en un gas diluït:

- a) Depèn de la pressió i de la temperatura.
- b) Depèn de la temperatura però no de la pressió.
- c) Depèn de la pressió però no de la temperatura.

3.3.- El coeficient de viscositat d'un gas diluït:

- a) No depèn de la pressió ni de la temperatura.
- b) No depèn de la pressió ni del número de molècules per unitat de volum.
- c) No depèn de la temperatura ni del número de molècules per unitat de volum.

3.4.- La conductivitat tèrmica d'ungas diluït:

- a) És una funció creixent de la temperatura.
- b) És un funció ceixent tant de la temperatura com de la pressió.
- c) És una propietat constant intrínseca de cada gas.

3.5.- El cabal d'un gas que circula per una canonada augmenta

- a) si augmenta la viscositat del gas.
- b) si minva el gradient de pressió en la canonada.
- c) Al minvar la temperatura en l'interior de la canonada

4. - S'ha mesurat a 298 K la tensió superficial dels següents sistemes:

4.1.- Per mesures electrocapil.lars de la interfase Hg/CsCl 1M, colorant de ftalocianina  $10^{-3}$  M en aigua, a diferents potencials aplicats respecte a un elèctrode de referència. La tensió superficial, expressada en dines  $\text{cm}^{-1}$  se ajusta a l'equació:

$$\gamma = 347.3 - 0.306 E - 3.53 \cdot 10^{-4} E^2 - 9.41 \cdot 10^{-8} E^3,$$

en la qual el potencial,  $E$ , ve donat en mV i pot prendre valors entre 0 mV i -1200 mV.

- a) Expressau aquesta funció en unitats del Sistema Internacional.
- b) Calculeu el potencial de càrrega zero.
- c) Calculeu la densitat de càrrega a -1 V.
- d) Calculeu la capacitat diferencial a aquest mateix potencial.

4.2.- Del colorant dissolt en aigua, que és un tint per a la fusta, mitjançant la mesura d'altures arribades en un capil.lar de diàmetre intern  $\Phi = 0.40$  mm col.locat verticalment a la superfície del líquid en repòs es va mesurar la tensió superficial a vàries temperatures.

$t/^\circ\text{C}$	10	20	30
$h/\text{cm}$	7.56	7.43	7.29
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	0.9997	0.9982	0.9957

- a) Calculeu la tensió superficial a aquestes temperatures.
- b) Calculeu les pressions que cal aplicar des de fora a l'interior del capil.lar per a que es forme bombolles d'aire de 0.20 mm de radi, a les mateixes temperatures.

#### ■ 4.1.- a) Unitats en SI:

Per a passar de dines  $\text{cm}^{-1}$  a  $\text{N m}^{-1}$  (SI) haurem de multiplicar per  $10^{-3}$  o siga que establim la següent relació:  $10^{-3} \gamma(\text{din/cm}) \equiv \gamma(\text{N/m})$  i de la mateixa forma tindrem per al potencial:  $10^{-3} E(\text{mVolts}) \equiv E(\text{Volts})$ , aleshores Per a realitzar el canvi d'unitats d'una fórmula original a una nova procedirem de la manera següent:

L'original:  $\gamma(\text{din/cm}) = 347.3 - 0.306 E(\text{mV}) - 3.53 \cdot 10^{-4} E(\text{mV})^2 - 9.41 \cdot 10^{-8} E(\text{mV})^3$

Pas 1<sup>er</sup>:  $\gamma(\text{din/cm}) \frac{10^{-3}}{10^{-3}} = 347.3 - 0.306 E(\text{mV}) \frac{10^{-3}}{10^{-3}} - 3.53 \cdot 10^{-4} E(\text{mV})^2 \frac{10^{-6}}{10^{-6}} - 9.41 \cdot 10^{-8} E(\text{mV})^3 \frac{10^{-9}}{10^{-9}}$

cada grupet de termes que tinguem amb les unitats adients el transformem:

$$\text{Pas 2}^{\text{on}} \quad \gamma(\text{N/m}) \frac{1}{10^{-3}} = 347.3 - 0.306 E(V) \frac{1}{10^{-3}} - 3.53 \cdot 10^{-4} E(V)^2 \frac{1}{10^{-6}} - 9.41 \cdot 10^{-8} E(V)^3 \frac{1}{10^{-9}}$$

$$\text{Pas 3}^{\text{er}} \quad \gamma(\text{N/m}) = 347.3 \cdot 10^{-3} - 0.306 E(V) \frac{10^{-3}}{10^{-3}} - 3.53 \cdot 10^{-4} E(V)^2 \frac{10^{-3}}{10^{-6}} - 9.41 \cdot 10^{-8} E(V)^3 \frac{10^{-3}}{10^{-9}}$$

$$\text{Finalment} \quad \gamma(\text{N/m}) = 0.3473 - 0.306 E(V) - 0.353 E(V)^2 - 9.41 \cdot 10^{-2} E(V)^3$$

### ■ b) Càlcul del potencial de càrrega zero:

$$\gamma[\text{Epot}] := 0.3473 - 0.306 \text{Epot} - 0.353 \text{Epot}^2 - 9.41 \cdot 10^{-2} \text{Epot}^3$$

$$\gamma[\text{Epot}]$$

$$0.3473 - 0.306 \text{Epot} - 0.353 \text{Epot}^2 - 0.0941 \text{Epot}^3$$

El potencial de càrrega zero s'assoleix quan la  $\sigma = -\frac{\partial \gamma}{\partial E} = 0$  per tant, derivant la funció respecte del potencial i igualant a zero tindrem en el màxim  $\frac{\partial \gamma}{\partial E} = 0$

$$\mathbf{D}[\gamma[\text{Epot}], \text{Epot}]$$

$$-0.306 - 0.706 \text{Epot} - 0.2823 \text{Epot}^2$$

$$\mathbf{Solve}[\mathbf{D}[\gamma[\text{Epot}], \text{Epot}] == 0, \text{Epot}]$$

$$\{\{\text{Epot} \rightarrow -1.94301\}, \{\text{Epot} \rightarrow -0.557872\}\}$$

Tot i que l'electrocapilar està dissenyat per que es compleixca l'equació entre 0 mVolts i - 1200mVolts (-1.2V) s'ols serà vàlida la segona solució de l'equació de l'electrocapilar.

$$\mathbf{StyleForm}["E_{\sigma=0} = -0.55787 \text{ Volts}", \mathbf{Subsubsection}, \mathbf{FontColor} \rightarrow \mathbf{RGBColor}[0, 0, 1]]$$

$$E_{\sigma=0} = -0.55787 \text{ Volts}$$

### ■ c) Densitat de càrrega a -1 Volt

La densitat de càrrega,  $\sigma = -\frac{d\gamma}{dE}$  per tant si tenim l'expressió corresponent a  $\frac{d\gamma}{dE}$ , canviem el signe i fem  $\text{Epot} = -1\text{Volt}$   
Tot i que l'expressió està en unitats del S.I. les unitats corresponent a  $\sigma$  es devindran com:

$$|\sigma| = \left| -\frac{d\gamma}{dE} \right| = \frac{N/m}{V} = \frac{N \cdot m}{m^2 \cdot V} = \frac{J}{m^2 \cdot V} = \frac{C \cdot V}{m^2 \cdot V} = \frac{C}{m^2}$$

$$-\mathbf{D}[\gamma[\text{Epot}], \text{Epot}] \frac{C}{m^2} /. \text{Epot} \rightarrow -1$$

$$-\frac{0.1177 C}{m^2}$$

$$\mathbf{StyleForm}["\sigma = -\frac{0.1177 C}{m^2}", \mathbf{Subsubsection}, \mathbf{FontColor} \rightarrow \mathbf{RGBColor}[0, 0, 1]]$$

$$\sigma = -\frac{0.1177 C}{m^2}$$

### ■ d) Càlcul de la capacitat diferencial a potencial de -1 Volt

La capacitat, C, es defineix com la variació de la  $\sigma$  respecte del potencial, per tant derivant de nou:

$$\mathbf{C} = \mathbf{D}[\sigma[\text{Epot}], \text{Epot}] = -\mathbf{D}[\gamma[\text{Epot}], \{\text{Epot}, 2\}];$$

$$-\mathbf{D}[\gamma[\text{Epot}], \{\text{Epot}, 2\}]$$

$$0.706 + 0.5646 \text{Epot}$$

Les unitats de la capacitat al S.I. s'obtenen de l'expressió:  $|C| = \left| \frac{d\sigma}{dE} \right| = \frac{C/m^2}{V} = \frac{F}{m^2} = \frac{\text{Faradi}}{m^2}$

$$-D[\gamma[\text{Epot}], \{\text{Epot}, 2\}] \frac{F}{m^2} /. \text{Epot} \rightarrow -1$$

$$\frac{0.1414 F}{m^2}$$

$$\text{StyleForm}\left["C = \frac{0.1414 F}{m^2}", \text{Subsubsection}, \text{FontColor} \rightarrow \text{RGBColor}[0, 0, 1]\right]$$

$$C = \frac{0.1414 F}{m^2}$$

■ 4.2.- a) Tenció superficial a aquestes temperatures.

La tensió superficial s'estableix a partir de l'equació que iguala les forces:  $2 \pi R \gamma = \pi R^2 \rho g h$

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

On  $\gamma$  es la tensió superficial,  $R$ , és el radi del capilar d'ascens del líquid,  $h$ , és l'altura assolida en la columna,  $\rho$ , la densitat del líquid, i  $g$ , l'acceleració de la gravetat.

$$R := \frac{0.40}{2} 10^{-3} \text{ m};$$

$$h := \{7.56, 7.43, 7.29\} 10^{-2} \text{ m};$$

$$\rho := \{0.9997, 0.9982, 0.9957\} 10^3 \text{ (kg / m}^3\text{)};$$

$$\text{gamma} = \gamma /. g \rightarrow 9.81 \text{ (m / s}^2\text{)} /. \frac{\text{kg}}{\text{s}^2} \rightarrow \text{N m}^{-1}$$

$$\left\{ \frac{0.0741414 \text{ N}}{\text{m}}, \frac{0.0727571 \text{ N}}{\text{m}}, \frac{0.0712074 \text{ N}}{\text{m}} \right\}$$

$$\text{StyleForm}\left[\text{FrameBox}\left[\text{TableForm}\left[\left\{\text{gamma} \frac{\text{m}}{\text{N}}\right\}, \text{TableHeadings} \rightarrow \left\{\left\{\gamma \text{ (N m}^{-1}\text{)}\right\}, \left\{10 \text{ }^\circ\text{C}, 20 \text{ }^\circ\text{C}, 30 \text{ }^\circ\text{C}\right\}\right\}\right], \text{Subsubsection}, \text{FontColor} \rightarrow \text{RGBColor}[0, 0, 1]\right] // \text{DisplayForm}$$

	10 °C	20 °C	30 °C
$\gamma(\text{N m}^{-1})$	0.0741414	0.0727571	0.0712074

■ b) Càlcul de les pressions que cal fer per provocar bombolles esfèriques de 0.2 mm de radi.

Segos l'equació de Young-Laplace, la diferència de pressions,  $\Delta P = P_{\text{int}} - P_{\text{ext}}$ , en una superfície esfèrica és igual a  $\frac{2\gamma}{R}$

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

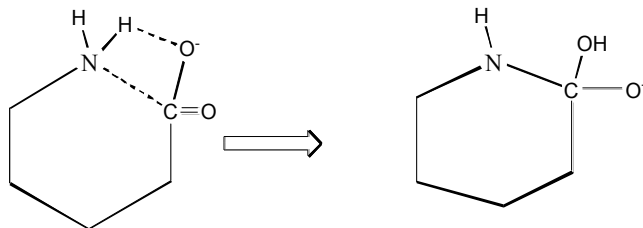
$$\text{increP} = 2 \text{ gamma} / R$$

$$\left\{ \frac{741.414 \text{ N}}{\text{m}^2}, \frac{727.571 \text{ N}}{\text{m}^2}, \frac{712.074 \text{ N}}{\text{m}^2} \right\}$$

$$\text{StyleForm}\left[\text{FrameBox}\left[\text{TableForm}\left[\left\{\text{increP} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}\right\}, \text{TableHeadings} \rightarrow \left\{\left\{\Delta P \text{ (N m}^{-2}\text{)}\right\}, \left\{10 \text{ }^\circ\text{C}, 20 \text{ }^\circ\text{C}, 30 \text{ }^\circ\text{C}\right\}\right\}\right], \text{Subsubsection}, \text{FontColor} \rightarrow \text{RGBColor}[0, 0, 1]\right] // \text{DisplayForm}$$

	10 °C	20 °C	30 °C
$\Delta P \text{ (N m}^{-2}\text{)}$	741.414	727.571	712.074

5. - S'ha estudiat la següent reacció traçant la superfície d'energia potencial (SEP) en funció de les dues distàncies que apareixen amb línia de punts en el dibuix. La superfície d'energia potencial se representa mitjançant corbes isotències traçades cada 1 kcal/mol.

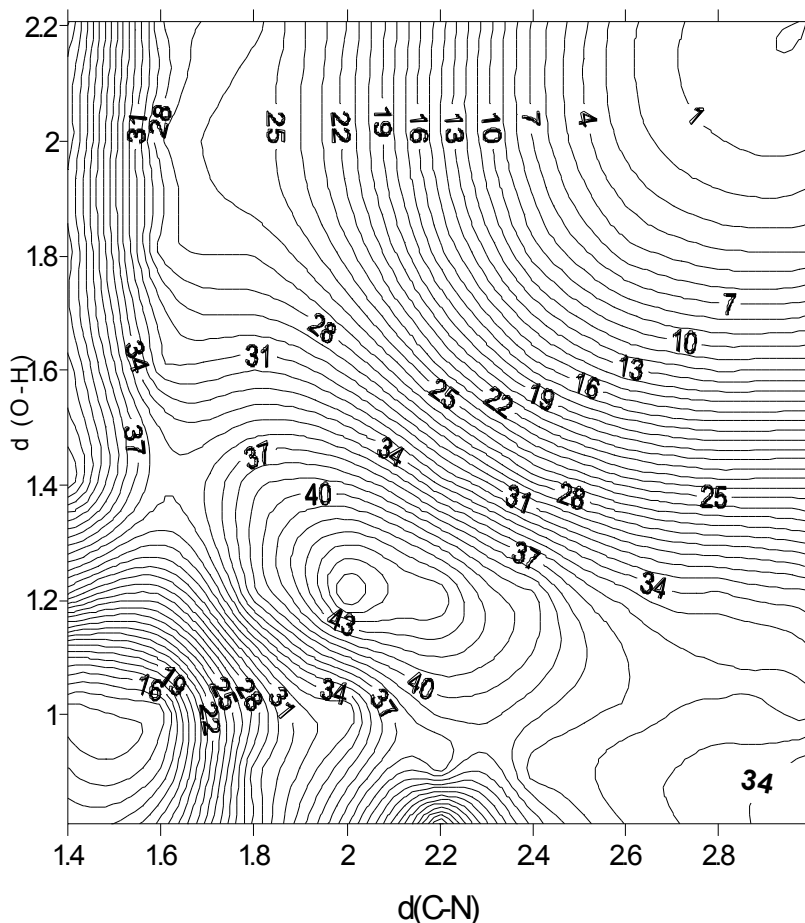


5.1.- Descriu tots els punts estacionaris rellevants des del punt de vista de la reactivitat que apareixen sobre la SEP indicant la seua naturalesa (reactius, productes, estructures de transició, intermedis), el valor de les distàncies seleccionades així com llur energia.

5.2.- Representeu la variació de l'energia potencial amb la coordinada de reacció per als possibles mecanismes de reacció, indicant els valors aproximats de les energies d'activació i de reacció. Descriu els mecanismes indicant quin es donarà preferentment.

5.3.- S'ha mesurat experimentalment la constant de velocitat d'aquesta reacció en fase gas a 125 °C i 135 °C essent els seus valors,  $2.35 \times 10^{-7} s^{-1}$  i  $6.32 \times 10^{-7} s^{-1}$  respectivament.

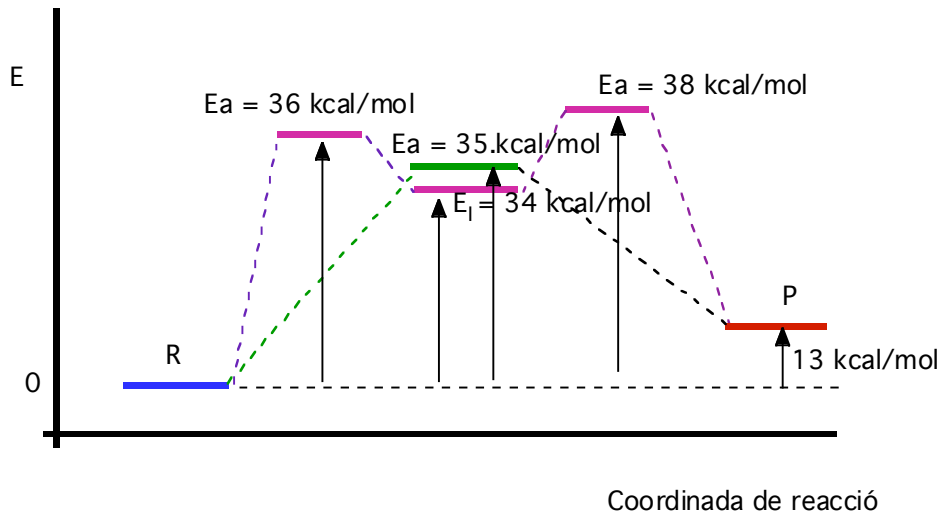
Calculeu l'entropia i l'entalpia d'activació a 125 °C.



■ 5.1.- descripció de totes les espècies rellevants:

Espècies	d (O - H) / Å	d (C - N) / Å	Energia (kcal / mol)
Reactius	2.2	2.9	0
Productes	0.85	1.5	13
Intermedi1	0.9	2.9	34
TS1	1.1	2.9	36
TS2	0.95	2.3	38
TS3	1.4	1.65	35

■ 5.2.- Representar gràficament la variació d'energia



Hi ha un mecanisme per etapes (color magenta) on primer es porta a cap la transferència protònica i després el tancament de l'anell i altre mecanisme concertat (el vert) que és cinèticament més favorable (menor barrera d'energia d'activació)

■ 5.3.- Càlcul de l'entropia i l'entalpia d'activació.

En una reacció unimolecular la constant de velocitat ve donada per:

$$k_r = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \text{ i com } \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \text{ tindrem la següent expressió:}$$

$$k_r = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ ara bé com en una reacció unimolecular}$$

$$E_a = RT + \Delta H^\ddagger, \text{ substituint en la exponencial de l'entalpia es tindrà:}$$

$$A e^{-\frac{E_a}{RT}} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{E_a}{RT}} e^{\frac{RT}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \text{ i si igualem terme a terme se tindrà que:}$$

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \text{ per tant l'entropia d'activació serà } \Delta S^\ddagger = \ln\left(\frac{A h}{k_B T e}\right)$$

Si donen les  $k_r$  per a dues temperatures, podrem obtenir A i  $E_a$

$$\text{Eliminate} \left[ \left\{ k1 == A \text{Exp} \left[ -\frac{Ea}{R T1} \right], k2 == A \text{Exp} \left[ -\frac{Ea}{R T2} \right] \right\}, A \right] / .$$

$$\{k1 \rightarrow 2.35 \cdot 10^{-7}, k2 \rightarrow 6.32 \cdot 10^{-7}, T1 \rightarrow 398.15, T2 \rightarrow 408.15, R \rightarrow 8.314\} // \text{FullSimplify}$$

$$2.68936 e^{-7.40156 \times 10^{-6} Ea} == 1.$$

$$\text{Solve}[\text{Log}[2.68936170212766 \cdot e^{-7.401563321255398 \cdot 10^{-6} Ea}] == 0, Ea]$$

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

$$\{\{Ea \rightarrow 133661.\}\}$$



El valor de l'energia d'activació serà  $E_a = 133661.47 \text{ J mol}^{-1}$

```
Eliminate[{k1 == A Exp[-Ea/(R T1)], k2 == A Exp[-Ea/(R T2)]}, Ea] /.
{k1 -> 2.35 10^-7, k2 -> 6.32 10^-7, T1 -> 398.15, T2 -> 408.15, R -> 8.314} // FullSimplify
```

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

1. Log[A] == 25.1148

**A = Exp[25.1148] s<sup>-1</sup>**

$$\frac{8.07642 \times 10^{10}}{\text{s}}$$

Utilitzarem doncs els valors obtingut de  $E_a$  i  $A$  per a calcular el que ens demanen:

$\Delta H_{\text{activació}} = E_a - R T /. \{E_a \rightarrow 133661.47 \text{ J mol}^{-1}, R \rightarrow 8.314 \text{ J / (K mol)}, T \rightarrow 408.15 \text{ K}\}$

$$\frac{130268. \text{ J}}{\text{mol}}$$

$\% 10^{-3} / 4.18 \text{ kcal / J}$

$$\frac{31.1646 \text{ kcal}}{\text{mol}}$$

$\Delta S_{\text{activació}} = (\text{J / (K mol)}) \text{Log}\left[\frac{A h}{k_B T E}\right] /.$

$\{A \rightarrow 8.07642 10^{10} \text{ s}^{-1}, h \rightarrow 6.62608 10^{-34} \text{ J s}, k_B \rightarrow 1.38066 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 408.15 \text{ K}\}$

$$- \frac{5.65682 \text{ J}}{\text{K mol}}$$

Que vindrà amb les unitats adients d'una entropia molar, o siga J/(K mol)

```
StyleForm[FrameBox[TableForm[{ΔH_activació, ΔS_activació}, TableHeadings -> {"ΔH‡", "ΔS‡"}]],
Subsubsection, FontColor -> RGBColor[0, 0, 1]] // DisplayForm
```

$\Delta H^\ddagger$	$\frac{130268. \text{ J}}{\text{mol}}$
$\Delta S^\ddagger$	$-\frac{5.65682 \text{ J}}{\text{K mol}}$

6.- Marqueu sense ambigüitat sobre el full de l'enunciat d'aquesta qüestió la resposta correcta per a cadascun dels següents apartats, tot i tenint en compte que cada resposta correcta val 1.25 punts i si és incorrecta descomptarà 0.3 punts:

6.1.- En un sistema en el qual es forma una monocapa ideal:

- l'àrea ocupada per cada molècula augmenta amb la pressió superficial.
- la tensió superficial minva de forma lineal amb la concentració de tensioactiu.
- les isoterms d'adsorció mostren un tram horitzontal corresponent al canvi d'estat superficial.
- la concentració superficial d'excés del tensioactiu és dependent de l'àrea de la interfase.

6.2- En general, en un procés de quimisorció:

- l'energia d'activació és negativa i l'entalpia d'adsorció és positiva.
- l'entalpia d'adsorció és positiva i l'energia d'activació és nul.la.
- l'energia d'activació és nul.la i l'entalpia d'adsorció és nul.la.
- l'entalpia d'adsorció és negativa i l'energia d'activació és positiva.

6.3- En una reacció gasosa amb catàlisi heterogènia:

- l'energia d'activació may és negativa.
- l'energia d'activació sempre és negativa.
- l'energia d'activació sempre és positiva.

d) l'energia d'activació pot ésser negativa.

6.4.- En catàlisi heterogènia amb un únic reactiu, on l'etapa d'adsorció controla la velocitat de la reacció:

- a) la velocitat inicial és proporcional a la pressió inicial.
- b) la velocitat inicial és proporcional a la pressió dels productes.
- c) la velocitat inicial minva amb la pressió inicial.
- d) la velocitat inicial és independent de la pressió.

6.5.- Tots els polímers estan caracteritzats per una temperatura de transició vítreia,  $T_g$ , tal que:

- a) tots els polímers a  $T_{\text{ambient}} > T_g$  presenten propietats plàstiques i cert grau d'elasticitat.
- b) sols els termoplàstics i els elastòmers a  $T_{\text{ambient}} < T_g$  són plàstics, flexibles i deformables.
- c) els polímers termoestables a  $T_{\text{ambient}} > T_g$  poden modificar la seua forma.
- d) a  $T_{\text{ambient}} > T_g$  els termoplàstics poden modificar la seua forma i els termoestables no.

6.6.- El pes molecular terme mitjà en pes ( $M_w$ ) d'un polímer és 100000 i el seu índex de polisipersitat  $I = 2$

- a)  $M_n = 50000$  i  $M_z = 120000$
- b)  $M_n = 50000$  i  $M_z = 90000$
- c)  $M_n = 35000$  i  $M_z = 120000$
- d)  $M_n = 200000$  i  $M_z = 220000$

6.7.- La temperatura  $\Theta$  és:

- a) la temperatura a la que  $\chi_1 = 1/2$
- b) temperatura a la qual l'efecte de volum exclòs es nul.la.
- c) és la temperatura crítica d'un polímer de  $M \rightarrow \infty$
- d) les tres respostes anteriors són correctes.

6.8.- Una mostra polimèrica és soluble en un dissolvent:

- a) a qualsevol temperatura.
- b) exclusivament per damunt de la temperatura crítica superior i per de baix de la temperatura crítica inferior.
- c) exclusivament per de baix de la temperatura crítica superior i per damunt de la temperatura crítica inferior.
- d) Sols per damunt de la temperatura crítica superior.