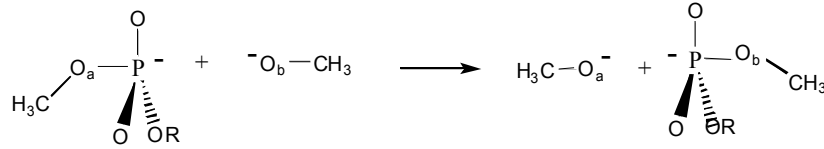
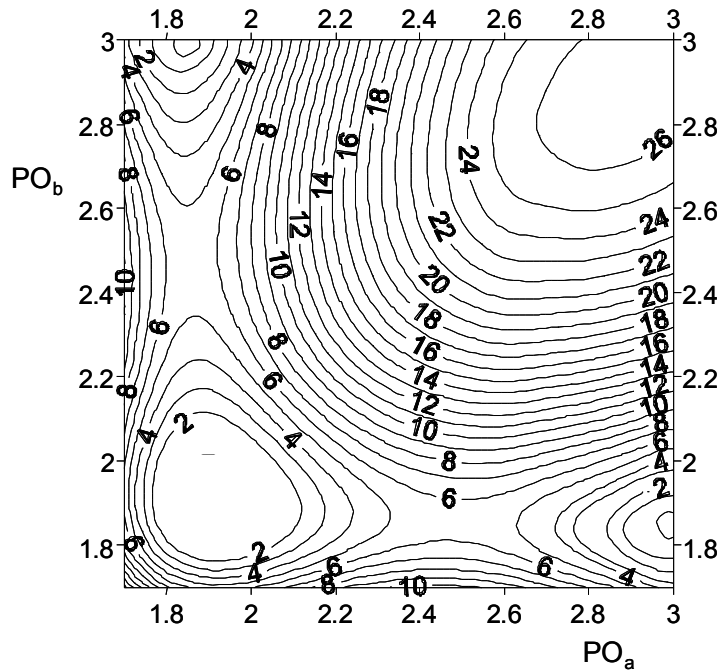


NOTA : No es permet l'ús de llibres, formularis, solucionaris o qualsevol altra documentació.

1. La següent superfície d'energia potencial correspon a la reacció en dissolució aquosa:



Les distàncies PO_a y PO_b venen donades en angstroms i les línies isoenergètiques apareixen separades cada 1 kcal/mol.

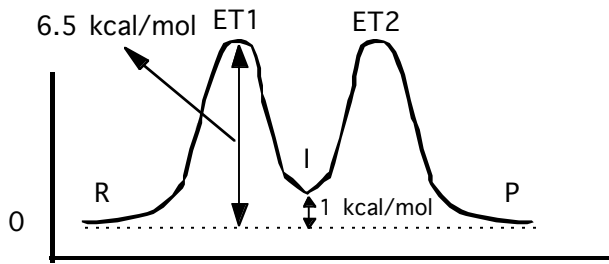


a) Donar els valors de les distàncies PO_a i PO_b per als distints punts estacionaris que apareixen, indicant llur naturalesa (reactius, productes, estructures de transició...). Dibuixar, aproximadament, un diagrama d'energia potencial-coordinada de reacció.

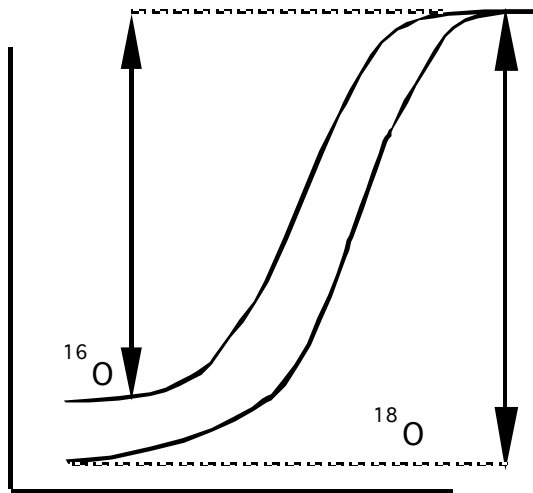
b) Quan se treballa amb l'isòtop ¹⁶O la freqüència de vibració associada a l'enllaç PO és 1050 cm⁻¹ mentre que amb l'isòtop ¹⁸O la freqüència minva fins a 1010 cm⁻¹. Calculeu, aproximadament, l'efecte cinètic isotòpic en la reacció estudiada a 25°C.

(a) Distàncies de PO_a i PO_b en cada punt important seleccionat.

Naruralesa	PO _a	PO _b
Reactius	1.8 Å	3.0 Å
ET1	1.85 Å	2.5 Å
Intermedi	1.9 Å	1.9 Å
ET2	2.5 Å	1.85 Å
Productes	3.0 Å	1.8 Å

Diagrama energètic:**■ (b) Efecte cinètic isotòpic en dita reacció a 25 °C**

La presència d'efecte isotòpic afecta a l'energia de punt de partida del reactiu en qüestió i se tradueix en una relentització de la velocitat de la reacció. en un diagrama energètic observariem el següent:



$$\text{RatioConstantVelocitat} = \frac{k_r(^{18}\text{O})}{k_r(^{16}\text{O})} \approx \frac{\text{Exp}\left[-\frac{\Delta\epsilon_0^\ddagger(^{18}\text{O})}{k_B T}\right]}{\text{Exp}\left[-\frac{\Delta\epsilon_0^\ddagger(^{16}\text{O})}{k_B T}\right]} = \text{Exp}\left[-\frac{\Delta\epsilon_0^\ddagger(^{18}\text{O}) - \Delta\epsilon_0^\ddagger(^{16}\text{O})}{k_B T}\right]$$

$$\Delta\epsilon_0^\ddagger(^{18}\text{O}) - \Delta\epsilon_0^\ddagger(^{16}\text{O}) = \frac{1}{2} h c \bar{\nu}(^{16}\text{O}) - \frac{1}{2} h c \bar{\nu}(^{18}\text{O}) = \frac{1}{2} h c (1050 - 1010)$$

$$\text{ctes} = \{h \rightarrow 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, c \rightarrow 2.9979 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, k \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}\};$$

$$\text{IncrementEnergiaPuntZero} = \frac{1}{2} h c (\bar{\nu}_{016} - \bar{\nu}_{018}) / \{ \bar{\nu}_{016} \rightarrow 1050 \text{ cm}^{-1}, \bar{\nu}_{018} \rightarrow 1010 \text{ cm}^{-1} \} / \text{ctes}$$

$$3.97287 \times 10^{-22} \text{ J}$$

$$\text{RatioConstantsVelocitat} = \text{Exp}\left[-\frac{\frac{1}{2} h c (\bar{\nu}_{016} - \bar{\nu}_{018})}{k T}\right];$$

$$\text{ratioCV} = \text{RatioConstantsVelocitat} / \text{ctes} / \{ \bar{\nu}_{016} \rightarrow 1050 \text{ cm}^{-1}, \bar{\nu}_{018} \rightarrow 1010 \text{ cm}^{-1}, T \rightarrow 298.15 \text{ K} \}$$

$$0.907999$$

$$\text{StyleForm}\left[\frac{k_r(^{18}\text{O})}{k_r(^{16}\text{O})} = \text{PrecedenceForm}[\text{ratioCV}], \text{Subsection}, \text{FontColor} \rightarrow \text{RGBColor}[0, 0, 1]\right]$$

$$\frac{k_r(^{18}\text{O})}{k_r(^{16}\text{O})} = 0.907999$$

2.- (a) Suposeu dues bombolles d'aire (cavitats) submergides en un líquid de densitat 0.845 g/cm³ a distinta altura, tal que una tinga un diàmetre doble que l'altra.

Si les pressions internes de les esmentades cavitats foren exactament iguals, quina seria la diferència de profunditat a la que

es trobaran sabent que la tensió superficial del líquid és $5.75 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ i que l'acceleració de la gravetat en dit lloc és, $g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$

(b) Sabent que l'ascens o descens d'un líquid en un capil·lar ve donat per la següent expressió:

$$\gamma \cos \theta = \frac{1}{2} (\rho_\beta - \rho_\alpha) g h R$$

- Indiqueu el significat de cada símbol de l'esmentada expressió així com les unitats en el SI.
- Quina conclusió física caldria esperar si el diàmetre del capil·lar es redueix 10 voltes.
- Què passaria en un planeta d'acció gravitatòria 10 voltes major que la de la Terra.

c) Donada la següent expressió:

$$\gamma = \gamma_0 - \frac{\epsilon}{2a} \phi_e^2$$

Expliqueu el significat i forma d'obtenir el valor de a en els models d'Helmholtz-Perrin i Gouy-Chapman.

■ (a) Increment de profunditat, Δh :

Quan tenim una cavitat de radi r plena d'aire de densitat ρ_α submergida al fons d'un líquid de densitat ρ_β i tensió superficial γ , la pressió en l'interior de dita cavitat, P_{int} , serà igual a:

$$P_{\text{int}} = \rho_\beta g h + P_{\text{atm}} + \frac{2\gamma}{r}$$

$$\text{Cavitat n}^\circ 1 \quad P_{\text{int}_1} = \rho g h_1 + P_{\text{atm}} + \frac{2\gamma}{r_1}$$

$$\text{Cavitat n}^\circ 2 \quad P_{\text{int}_2} = \rho g h_2 + P_{\text{atm}} + \frac{2\gamma}{r_2}$$

Si $P_{\text{int}_1} = P_{\text{int}_2}$; i també se dona que $d_2 = 2 d_1 \implies 2 r_2 = 2 (2 r_1)$, aleshores:

$$\rho g h_1 + P_{\text{atm}} + \frac{2\gamma}{r_1} = \rho g h_2 + P_{\text{atm}} + \frac{2\gamma}{2r_1} \text{ per tant:}$$

$$\Delta h = h_1 - h_2 = \frac{\frac{2\gamma}{r_1} (\frac{1}{2} - 1)}{\rho g}$$

$$\Delta h = \frac{\frac{2\gamma}{r_1} (\frac{1}{2} - 1)}{\rho g} /. \{ \gamma \rightarrow 5.75 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}, \rho \rightarrow 0.845 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}, g \rightarrow 9.81 \text{ m s}^{-2} \} /. \text{N} \rightarrow \text{kg m s}^{-2}$$

$$- \frac{6.93653 \times 10^{-7} \text{ m}^2}{r_1}$$

Que el resultat de $h_1 - h_2$, eixca negatiu ($\Delta h < 0$) vol dir que la profunditat de la que té el radi major (o siga de la cavitat 2) haurà dèsser més gran que de la que el té menor. Si donem a r_1 un valor unitat, per exemple $r_1 = 1 \text{ mm} = 10^{-3} \text{ m}$

$$\Delta h /. \{ \gamma \rightarrow 5.75 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}, \rho \rightarrow 0.845 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}, g \rightarrow 9.81 \text{ m s}^{-2}, r_1 \rightarrow 10^{-3} \text{ m} \} /. \text{N} \rightarrow \text{kg m s}^{-2}$$

$$-0.000693653 \text{ m}$$

$$\text{StyleForm}["\Delta h = 0.693653 \text{ mm}", \text{Subsection}, \text{FontColor} \rightarrow \text{Hue}[0.65]]$$

$$\Delta h = 0.693653 \text{ mm}$$

■ (b) De l'expressió

$$\gamma \cos \theta = \frac{1}{2} (\rho_\beta - \rho_\alpha) g h R$$

(i)

símbol en equació	Significat	Unitats en el S.I.
γ	Tensió superficial líquid	N m^{-1}
θ	Angle de contacte sòlid - líquid	radians
ρ_α	densitat de aire	kg m^{-3}
ρ_β	densitat del líquid	kg m^{-3}
g	acceleració gravetat	m s^{-2}
h	altura de líquid en el capil.lar	m
R	radi del capil.lar	m

(ii)

Com $h = \frac{2\gamma \cos[\theta]}{(\rho_\beta - \rho_\alpha) g R}$ una reducció del diàmetre del capil.lar en 10 vegades, $\Rightarrow d' = \frac{d}{10}$, i com (tot i que $R = \frac{d}{2}$), aleshores $R' = \frac{d'}{2} = \frac{d}{20}$, per tant el denominador minvarà en 10 vegades, o siga

Conclusió (ii): L'altura del líquid en el capil.lar, h' , augmentarà en 10 vegades.

(iii)

Com $h = \frac{2\gamma \cos[\theta]}{(\rho_\beta - \rho_\alpha) g R}$ un augment en l'acceleració de la gravetat del planeta en 10 vegades, o siga $g' = 10g \Rightarrow$ augmentarà el denominador 10 vegades el que farà minvar l'altura del capil.lar.

Conclusió (iii): L'altura del líquid en el capil.lar, h' , minvarà en 10 vegades.

■ (c) Significat i forma de calcular

$$\gamma = \gamma_0 - \frac{\varepsilon}{2a} \phi_e^2$$

Model de Helmholtz-Perrin:

En aquest model de *dobla capa rígida* el valor de a és una **quantitat constant** que significa la distància dels ions solvatats a la superfície de l'electrode fent l'efecte d'un condensador, doncs constitueixen el que s'anomena **Plànol extern d'Helmholtz**. Ignora que l'agitació tèrmica pugui trencar i dispersar dita capa rígida.

Per a determinar el valor del paràmetre a donada una dissolució iònica, mesurem l'altura en l'electrometre capil.lar al variar la tensió (voltatge) del dispositiu i obtindrem diverses altures (relacionables amb la γ) per a diversos V. Un ajust als mínims quadrats, $y = f(V)^2$ ens proporcionarà el valor del paràmetre ajustable a (de la pendent) així com el valor del màxim, γ_0 .

Model de Gouy-Chapman:

En aquest model nomenat de *dobla capa difusa* l'efecte de l'agitació tèrmica es té en compte i així el valor de a deixa d'ésser un paràmetre ajustable. Per a determinar a hem de fer un càlcul semblant al fet per a determinar l'atmosfera iònica d'un ió en la teoria de Debye-Hückel, però en el que l'únic ió central es substitueix per un electrode plànol infinit. En aquest cas es substitueix a per χ_D que segons es dedueix de la teoria es relaciona amb la concentració iònica, I, (força iònica), temperatura del medi, tal que té en compte la distribució iònica de la dissolució:

$$\chi_D = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{2IF^2}}$$

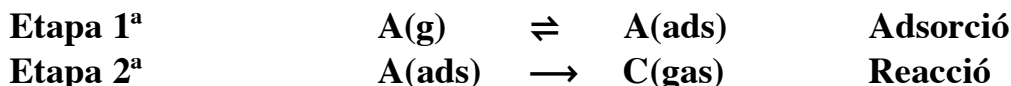
3.- Es va estudiar experimentalment la reacció $A(g) \rightleftharpoons C(g)$ sobre un catalitzador sòlid a 750 °C. El reactiu A s'adorbeix sobre el catalitzador seguint una isoterma de Langmuir i la velocitat ve determinada per l'etapa de reacció.

3.1.- Demostreu que a altes temperatures la velocitat és proporcional a la pressió del gas A. A partir de les següents dades experimentals determineu el valor de la constant implicada en aquesta equació de velocitat.

t (s)	0	315	740	950	1150
P_A (torr)	120	105	88	81	74

3.2.- Considerant que per a una pressió del gas A de 38.5 Torr s'arriba a una fracció de recobriment del 55 % , obtenir la constant cinètica, k_r , i la constant d'adsorció, K .

3.3.- Quina serà l'energia d'activació del procés catalitzat a altes temperatures si l'entalpia d'adsorció val $\Delta H_{ads} = - 91.3$ kJ/mol i l'energia d'activació de l'etapa de reacció és 39 kJ/mol?. Si suposem que la variació d'aquests valors amb la temperatura és menyspreable, quant valdrà l'energia d'activació del procés catalitzat a baixes temperatures?



■ 3.1.- (a) Demostrar que a $T \gg$ velocitat $\propto P_A$

La primera etapa ha d'èsser un procés ràpid i d'equilibri segons la isoterma de Langmuir.

La segona etapa és l'etapa controlant de la velocitat de la reacció i per tant:

$$v = k_r \theta = k_r \frac{K_{ads} P_A}{1 + K_{ads} P_A} = \frac{k_{aparent} P_A}{1 + K_{ads} P_A}; \quad \text{on hem fet } k_{aparent} = k_r K_{ads};$$

Si la T és **alta** $\implies K_{ads}$ serà **baixa** doncs l'agitació tèrmica farà l'efecte contrari a la fixació de molècules de la substància **A(gas)** sobre la superfície del catalitzador. Conclusió, si $K_{ads} \downarrow \implies K_{ads} P_A \ll 1$ i així el denominador de l'expressió es redueix a la unitat:

$$v = \frac{k_{aparent} P_A}{1 + K_{ads} P_A} \approx \frac{k_{aparent} P_A}{1} \approx k_{aparent} P_A$$

(b) Si treballem a $T \uparrow \uparrow$ com la veocitat d'una reacció química es pren com la variació de la concentració de *producte* (**aparició** per tant **positiva**) o del *reactiu* (**desaparició** i per tant **negativa**) respecte del temps.

Tot i que es tracta de reaccions a $T = cte$ (**isotermes**) en gasos ($P = cRT$), concentracions o pressions són variables adients per seguir l'evolució de la cinètica. Aleshores tindrem:

$$v = - \frac{dP_A}{dt} = k_{aparent} P_A \quad (\text{que és una equació diferencial de primer ordre que integrada})$$

```
DSolve[P'[t] == -k_arent P[t], P[t], t];
```

```
solucio = P[t] /. First[%]
```

```
e-t k_arent C[1]
```

```
StyleForm["Log[PA,t] = - k_arent t + Log[PA,0]", Subsubsection, FontColor -> Hue[0.65]]
```

```
Log[PA,t] = - k_arent t + Log[PA,0]
```

```
PA := {120, 105, 88, 81, 74} Torr;
```

```
t := {0, 315, 740, 950, 1150} s;
```

```
dades = Transpose[{t / s, N[Log[PA / Torr]]}];
```

```
TableForm[Transpose[{t / s, PA / Torr, N[Log[PA / Torr]]}],  
TableHeadings -> {None, {"t/s", "PA/Torr", "Ln PA"}}]
```

t/s	P_A /Torr	Ln P_A
0	120	4.78749
315	105	4.65396
740	88	4.47734
950	81	4.39445
1150	74	4.30407

```
<< Statistics`LinearRegression`
```

```
regres = Regress[dades, {1, x}, x]
```

		Estimate	SE	TStat	PValue
{ParameterTable →	1	4.78695	0.00244572	1957.28	2.94113×10^{-10}
	x	-0.000417573	3.2271×10^{-6}	-129.396	1.0177×10^{-6}

RSquared → 0.999821, AdjustedRSquared → 0.999761, EstimatedVariance → 9.17512×10^{-6} ,

		DF	SumOfSq	MeanSq	FRatio	PValue
ANOVA Table →	Model	1	0.153621	0.153621	16743.2	1.0177×10^{-6}
	Error	3	0.0000275254	9.17512×10^{-6}		
	Total	4	0.153648			

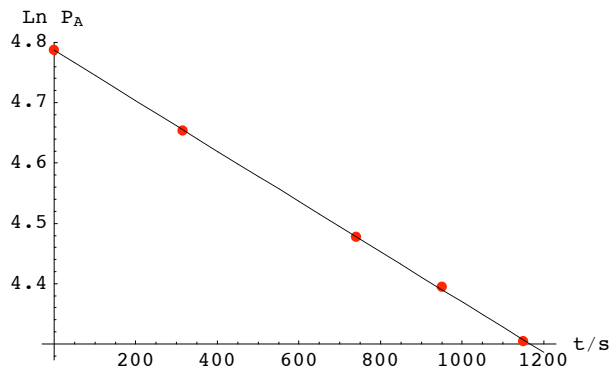
```
fit = Fit[dades, {1, x}, x]
```

```
4.78695 - 0.000417573 x
```

```
lp1 = ListPlot[dades, PlotStyle → {RGBColor[1, 0, 0], PointSize[0.02]},  
  AxesLabel → {"t/s", "Ln PA"}, DisplayFunction → Identity];
```

```
ft1 = Plot[fit, {x, 0, 1200}, DisplayFunction → Identity];
```

```
Show[lp1, ft1, DisplayFunction → $DisplayFunction];
```



De la **pendent = $-4.17573 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$** obtindrem el valor de la **k_{aparent}**

■ 3.2.- Càlcul dels valors de k_r i K_{ads}

Si $\theta = 0.55$ per a un valor conegut de la pressió del gas **A** se tindrà de la isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{K_{\text{ads}} P_A}{1 + K_{\text{ads}} P_A} \text{ substituint } P_A \text{ pel seu valor a } \theta$$

$$\text{Solve}[\theta == \frac{K_{\text{ads}} P}{1 + K_{\text{ads}} P}, K_{\text{ads}}] /. \{\theta \rightarrow 0.55, P \rightarrow 38.5 \text{ Torr}\}$$

$$\left\{ \left\{ K_{\text{ads}} \rightarrow \frac{0.031746}{\text{Torr}} \right\} \right\}$$

```
Kads = Kads /. First[%];
```

Com tenim d'abans el valor del producte de la constant d'adsorció amb la constant cinètica, podem deduir aquesta.

$$k_r = \frac{k_{\text{aparent}}}{K_{\text{ads}}} /. \{k_{\text{aparent}} \rightarrow 4.17573 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}, K_{\text{ads}} \rightarrow \text{Kads}\}$$

$$\frac{0.0131535 \text{ Torr}}{\text{s}}$$

```
StyleForm[TableForm[{{kr, Kads}}, TableHeadings → {None, {"kr", "kads"}}],
Subsection, FontColor → Hue[0.65]]
```

k_r	K_{ads}
$\frac{0.0131535 \text{ Torr}}{s}$	$\frac{0.031746}{\text{Torr}}$

■ 3.3.- (a) Càlcul de l'energia d'activació del procés T ↑↑.

De la teoria es dedueix que:

$$E_{a,c} = \Delta H_{ads} + E_{a,r} \text{ per tant}$$

$$E_{ac} = \Delta H_{ads} + E_{ar} / \cdot \{ \Delta H_{ads} \rightarrow -91.3 \text{ kJ mol}^{-1}, E_{ar} \rightarrow 39 \text{ kJ mol}^{-1} \}$$

$$- \frac{52.3 \text{ kJ}}{\text{mol}}$$

(b) Si T és baixa, ara l'agitació tèrmica no actuarà com abans i cal pensar que la K_{ads} serà **alta** i aleshores en l'equació de Langmuir el denominador, $1 + K_{ads} P_A \approx K_{ads} P_A \Rightarrow$ la velocitat de la reacció a T ↓↓,

$$v = \frac{k_{aparent} P_A}{1 + K_{ads} P_A} \approx \frac{k_r K_{ads} P_A}{K_{ads} P_A} \approx k_r \quad \Rightarrow \quad E_{a,c} \simeq E_{a,r} = 39 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4.- Indiqueu si els següents enunciats són veritables o falsos, raonant la resposta.

4.1.- El pes molecular terme mitjà en nombre d'una mostra de poliestiré que presenta un pes molecular terme mitjà en pes de 393 750 g/mol i un índex de polidispersitat de 1.75 és 225 000 g/mol i el seu terme mitjà viscosós és 495 000 g/mol.

La primera part és VERTADERA doncs

$$I_{\text{polidispersitat}} = \frac{M_w}{M_n};$$

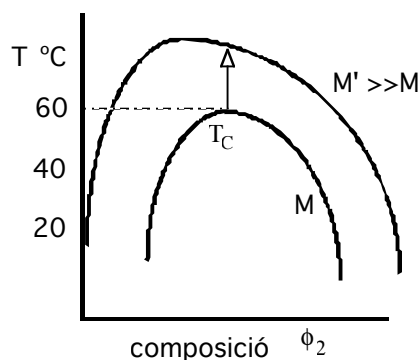
$$\frac{393750}{1.75}$$

$$225000.$$

La segona proposició és FALSA doncs s'ha de complir sempre que $M_n < M_{\text{viscosós}} < M_w$ i en aquest cas ens diuen un valor de $M_{\text{viscosós}} > M_w$

4.2.- Es té una dissolució homogènia de poliestiré ($M_n = 100.000 \text{ g/mol}$) en tolué a la temperatura crítica de 60 °C i 12 % de poliestiré. Si augmentem cinc vegades el pes molecular és necessari augmentar la temperatura per a tornar a obtenir una única fase.

VERTADERA, doncs a l'augmentar el valor de \bar{M} augmenta la temperatura de separació de fases



4.3.- Disposem d'una barreja polímer-dissolvent amb una temperatura theta $\Theta = 50$ °C, per tant dit polímer es pot modelar amb facilitat a 60 C.

La temperatura Θ és aquella a la qual el polímer està sense pertorbar. Per poder modelar un polímer hem d'assolir la **temperatura T_g de transició vítrica.**

4.4.- Generalment per a que un procés de quimiadsorció sigua espontani ha d'èsser exotèrmic.

VERTADER (si exceptuem certs casos especials, H_2 en vidre, etc ...). Per a que el procés sigua espontani ha d'ocórrer que $\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$. Tot i que en general el procés d'adsorció comporta la pèrdua de graus de llibertat dels reactius que passen a la superfície de l'adsorbent, això implicarà uns valors de $\Delta S < 0$; la qual cosa comportaria un terme $- T \Delta S > 0$, aleshores ha d'èsser $\Delta H < 0$ (**Exotèrmica**) per a que el resultat siga $\Delta G < 0$ (**Espontani**).

4.5.- A l'augmentar la força iònica del mitjà es produïx la precipitació d'una dispersió col·loïdal com a conseqüència de l'augment de l'atracció electrostàtica entre partícules col·loïdals.

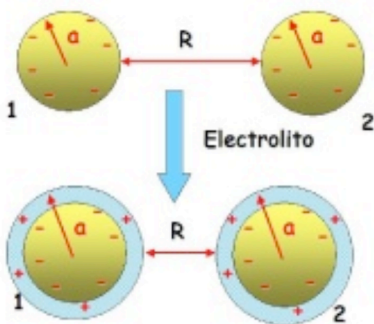
FALSA.

S'anomena *Floculació*, al procés mitjançant el qual, al afegir un electròlit a una dispersió col·loïdal provoca la *sedimentació*.

La formació d'una *doble capa* elèctrica al voltant de les partícules col·loïdals estabilitza les dispersions. Una partícula col·loïdal està sotmesa a interaccions atractives i repulsives com les demés molècules. No s'atrauen entre les de la mateixa classe i així no sedimenten perquè al tenir la mateixa càrrega la repulsió (+)'(+) o (-)' (-) ho impedeix.

Al afegir un electròlit es forma una *doble capa neutralitzant i apantallant* en part el potencial original del col·loïde, apropant-se més, agrupant-se i finalment *sedimentant*, (*floculació*).

L'augment de la força iònica es pot prendre com l'addició d'un electròlit que no provoca un augment en les atraccions electrostàtiques si no que les apantalla i per això s'apropen més (efecte de *doble capa*) i al associar-se sedimenten.



Constants i factors de conversió.

$$1 \text{ Debye} = 3.335 \ 64 \ 10^{-30} \text{ Cm}$$

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

$$R = 8.31451 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\epsilon_0 = 8.8541878 \ 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$$

$$N_A = 6,02214 \ 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$h = 6.62608 \ 10^{-34} \text{ Js}$$

$$k = 1.38066 \ 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

$$c = 2,9979 \ 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$$

$$P^0 = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$