



Cognoms.....Nom.....Grup.....

1.1.- Un sistema tancat en equilibri tèrmic està format por N partícules no interactuants. Cada una de elles pot ocupar qualsevol dels dos únics nivells no degenerats, essent la probabilitat d'ocupar el primer nivell P1 = 0.9 i la del segon P2 = 0.1.

- (a) Obtenir l'expressió de l'energia total del sistema en funció de N i de las energies d'ambdos nivells.
(b) Si el sistema reb una xicoteta quantitat de calor, delta Q, com evolucionaran els valores de P1 i P2?

Solució (a)

Inicialment en els nivells 1 i 2 se tenen el següent número de partícules segons les segües probabilitats:

P1 inicial = 0.9; P2 inicial = 0.1;
Num1 = Num P1 inicial;
Num2 = Num P2 inicial;

Per a calcular l'energia total del sistema fem ús de l'expressió ET = sum_{i=1}^2 Num_i epsilon_i doncs, per definició:

En un sistema aïllat l'energia total del sistema és igual a la summa de les energies de totes les partícules que el formen.

ET = sum_{i=1}^2 Num_i epsilon_i
0.9 Num epsilon_1 + 0.1 Num epsilon_2

Collect [ET, Num]

Num (0.9 epsilon_1 + 0.1 epsilon_2)

Tot i que el sistema està aïllat de l'exterior, l'energia total romandrà constant doncs les úniques transformacions que poden produir-se en l'interior d'un sistema aïllat és que les partícules intercanvien llurs posicions entre nivells de forma que si una partícula passa del nivell 1 al 2 ha d'haver-ne altra que passe del nivell 2 al 1, mantenint-se constant el número de partícules en cada nivell i per això ET no varia.

StyleForm["Energia_Total = N (0.9 epsilon_1 + 0.1 epsilon_2)", "Subsection", FontColor -> RGBColor[0, 0, 1]]

Energia_Total = N (0.9 epsilon_1 + 0.1 epsilon_2)

Solució (b)

Quan el sistema deixa d'estar aïllat, i realitza una interacció energètica purament tèrmica, no variaran els nivells d'energia epsilon_1 i epsilon_2 (per exemple d'amplària doncs això sols ho fa quan intercanvia treball), sinó únicament les probabilitats d'ocupació de cada nivell.

Com l'energia del sistema ha augmentat en una quantitat delta Q, l'energia total del sistema ara serà:

ET_observada + DeltaEnergia = Num (P_final_1 epsilon_1 + P_final_2 epsilon_2);

Com s'acompleix per definició que:

P_final_1 + P_final_2 = 1

1

Aleshores tindrem:

```
Num (Pfinal1 ε1 + (1 - Pfinal1) ε2) // Simplify
```

```
Num (Pfinal1 (ε1 - ε2) + ε2)
```

Que haurà d'èsser idèntica a la quantitat d'energia d'abans més δQ , o siga:

```
% == Collect[ET, Num] + δQ
```

```
Num (Pfinal1 (ε1 - ε2) + ε2) == δQ + Num (0.9 ε1 + 0.1 ε2)
```

De la que podem obtenir el valor de P_{final1} mitjançant una simple manipulació algebraica:

```
(Num (Pfinal1 (ε1 - ε2) + ε2) - Num (0.9 ε1 + 0.1 ε2)) // Simplify
```

```
Num ((-0.9 + Pfinal1) ε1 + (0.9 - 1. Pfinal1) ε2)
```

```
Num * Collect[(-0.9 + Pfinal1) ε1 + (0.9 - 1. Pfinal1) ε2, Pfinal1]
```

```
Num (-0.9 ε1 + Pfinal1 (ε1 - 1. ε2) + 0.9 ε2)
```

Que pot expressar-se de forma que ens done la P_{final1} en funció del que ens demanen: N , ε_1 , ε_2 i δQ , atenent que $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$, la diferència $\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ serà major que zero:

```
soll = Solve[(-0.9 ε1 - Pfinal1 (ε2 - ε1) + 0.9 ε2) ==  $\frac{\delta Q}{\text{Num}}$ , Pfinal1] /.
```

```
{1. δQ → δQ, 0. Num ε1 → 0} // FullSimplify;
```

```
P1final = Pfinal1 /. soll
```

```
{0.9 +  $\frac{1. \delta Q}{1. \text{Num } \varepsilon_1 - 1. \text{Num } \varepsilon_2}$ }
```

Obtenint per a la probabilitat $P_{\text{final2}} = 1 - P_{\text{final1}}$ el valor corresponent.

```
P2final = 1 - P1final
```

```
{0.1 -  $\frac{1. \delta Q}{1. \text{Num } \varepsilon_1 - 1. \text{Num } \varepsilon_2}$ }
```

```
FrameBox[Style[TableForm[{P1final, P2final}, TableHeadings → {"Pfinal1", "Pfinal2"}, None]],  
"Subsection", FontColor → RGBColor[0, 0, 1]] // DisplayForm
```

P_{final1}	$0.9 + \frac{1. \delta Q}{1. \text{Num } \varepsilon_1 - 1. \text{Num } \varepsilon_2}$
P_{final2}	$0.1 - \frac{1. \delta Q}{1. \text{Num } \varepsilon_1 - 1. \text{Num } \varepsilon_2}$

Pot observar-se que tot i que $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$ hi haurà una des població del nivell 1 enriquint en molècules el nivell 2 i aleshores la $P_{\text{final2}} > P_{\text{inicial2}}$ així com $P_{\text{final1}} < P_{\text{inicial1}}$

1.2.- Siga un gas monoatòmic ideal distribuït en dos recipients de volums 1V i 3V sotmesos a la mateixa temperatura i pressió. En un moment determinat, se mesclen en un únic recipient de volum 4V mantenint la temperatura constant.

Calculeu la variació de l'energia interna en el procés de mescla abans descrit (energia interna de mescla igual a la final menys la inicial), utilitzant l'aproximació d'alta temperatura.

$$U - U(0) = k_B T^2 \left(\frac{\partial \text{Ln} Q}{\partial T} \right)_{N,V}; \quad S = \frac{U - U(0)}{T} + k_B \text{Ln} Q; \quad q_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V;$$

■ **Solució (a): Variació de l'energia interna de la mescla.**

Segons l'aproximació d'alta temperatura, per a un sistema format per molècules d'un gas monoatòmic (sols translació) i suposant nivells electrònic molt separats:

$$U = U(0) + \frac{3}{2} N k_B T \quad \text{per tant}$$

$$\Delta U = U_f - U_i = U_{4V} - (U_V + U_{3V})$$

Com

$$N = \frac{PN_A V}{RT}$$

i com ens diuen que P i T són les mateixes en tots dos recipients

$$U_{4V} = U_{4V}(0) + \frac{3}{2} k_B T 4N$$

$$U_{3V} = U_{3V}(0) + \frac{3}{2} k_B T 3N$$

$$U_V = U_V(0) + \frac{3}{2} k_B T N$$

Per tant

$$\Delta U = U_{4V}(0) - (U_V(0) + U_{3V}(0))$$

Ara bé, en relació a les energies dels recipients $U_{nV}(0)$ podem dir que :

$$U_{4V}(0) = E_0^{4V} = 4N\epsilon_{4V,0}$$

$$U_{3V}(0) = E_0^{3V} = 3N\epsilon_{3V,0}$$

$$U_V(0) = E_0^V = N\epsilon_{V,0}$$

$$\Delta U = N[4\epsilon_{4V,0} - 3\epsilon_{3V,0} - \epsilon_{V,0}]$$

On:

E_0^{4V} implica l'energia del microestat de més baixa energia per al sistema 4V

ϵ_0^{4V} implica l'energia de l'estat molecular de més baixa energia per al sistema 4V

ΔU seria 0 si $\epsilon_{4V,0} = \epsilon_{3V,0} = \epsilon_{V,0}$

Això estrictament no és cert per que el valor d' ϵ representa el nivell de més baixa energia d'una partícula en una caixa cúbica i val:

$$\epsilon = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2} \right)$$

que depèn de les dimensions de la caixa i per tant del volum.

Ara bé l'error comés al obtenir l'expressió:

$$U = U(0) + \frac{3}{2} N k_B T$$

pot ésser major que l'error al considerar els valors: $\epsilon_{4V,0} = \epsilon_{3V,0} = \epsilon_{V,0}$

Per tant dintre de l'aproximació d'alta temperatura se pot considerar correcte que: $\Delta U=0$.

1.3.- El coeficient de viscositat d'un gas ve donat per la següent expressió:

$$\eta = \frac{5\pi}{32} \rho \lambda \langle v \rangle \frac{M}{N_A}$$

(a) Indiqueu quina magnitud està associada a cada símbol de la fórmula i en quines unitats del Sistema Internacional s'expressa.

(b) Discutiu els límits de validesa d'aquesta expressió i expresseu el coeficient de viscositat en funció de la massa i del diàmetre de les molècules així com de les variables termodinàmiques pressió i temperatura.

■ Solució (a)

η és el coeficient de viscositat, s'expressa en les següents unitats: $\text{N s m}^{-2} = \text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1}$.

ρ és la densitat de molècules com $= \frac{\text{n}^\circ \text{ de molècules}}{\text{Volum}} = \frac{N}{V}$; i llur unitats són: **molècules m^{-3}** .

λ és el recorregut lliure mitjà i s'expressa en metres, **m** .

$\langle v \rangle$ és la velocitat mitjana de la molècula del gas, expressada en **m s^{-1}** .

M és la massa molecular del gas expressada en **kg mol^{-1}**

N_A és el Número d'Avogadre expressat en **mol^{-1}**

■ Solució (b)

Representa l'expressió més exacta que la deduïda mitjançant la TCG per a un gas d'esferes rígides. tot i que es fonamenta en la teoria de col.lisions es suposa que no hi ha forces intermolecular, aleshores té validesa per a gasos diluïts en un interval de pressions tal que les molècules col.lisionen entre sí predominantment en col.lisions binàries. Deixa d'èsser vàlida a pressions:

(i) Molt altes, quan són més freqüents les col.lision ternàries i de ordre superior.

(ii) Molt baixes, quan el recorregut lliure mitjà és de l'ordre de les dimensions macroscòpiques del recipient, i les molècules col.lisionen més amb les parets que entre sí.

Si utilitzem els valors de ρ , $\langle v \rangle$ i de λ podem obtenir la següent expressió

$$\begin{aligned} v_{\text{media}} &= \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}; \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{V}{\pi d^2 \text{Num}}; \\ \eta &= \frac{5\pi}{32} \frac{\text{Num}}{V} \lambda v_{\text{media}} \frac{M}{N_A} / \cdot \left\{ M \sqrt{\frac{RT}{M}} \rightarrow \sqrt{MRT} \right\} \\ &= \frac{5 \sqrt{MRT}}{16 d^2 \sqrt{\pi} N_A} \end{aligned}$$

En la que s'observa que és independent de la pressió .

`Style[" $\eta =$ " PrecedenceForm[η , 500], "Subsection", FontColor \rightarrow RGBColor[0, 0, 1]]`

$$\eta = \frac{5 \sqrt{MRT}}{16 d^2 \sqrt{\pi} N_A}$$

1.4.- Un químic necessita fer una cromatografia d'una substància B sobre un disc fi circular de radi r d'altra substància A. Per a tal fi, procedeix a dipositar en l'instant inicial ($t = 0$) una quantitat de n_0 mols de B en el centre del disc d'A. A partir d'aquest moment comença a difondre's radialment la substància B en el disc d'A, per la qual cosa la concentració superficial $C(r, t)$ de la substància B, que se expressa en número de mols de B per unitat d'àrea d'A, depèn de la distància al centre, r , i del temps, t , transcorregut.

Suposant que es difundeix complint-se la segona llei de Fick, aquesta concentració

$C(r, t)$ se pot expressar com:

$$C(r, t) = \beta t^{-1} \text{Exp}\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right);$$

On D és el coeficient de difusió i β és un paràmetre constant que depèn de n_0 i D .

Per a que el químic faci un anàlisi estadístic del cromatograma (distàncies i temps del moviment de les molècules de B) necessita conèixer el valor del paràmetre β .

Expresseu el valor de β en funció de n_0 i D , tot i tenint en compte que cal complir-se en tot moment la relació:

$$n_0 = \int_0^{\infty} dn(r)$$

i que també per a resoldre el problema pot ésser útil la integral estàndard del tipus:

$$\int_0^{\infty} r e^{-ar^2} dr = \frac{1}{2a}; \quad a = \frac{1}{4Dt}$$

El problema que es presenta és una difusió bidimensional en la que la geometria del problema correspon a la d'un cercle de radi r . Per tant, si volem conèixer el paràmetre β partirem de la definició de la concentració superficial que ens indica el problema:

Per definició ens han dit que $C(r, t) = \frac{dn}{dS} = \frac{n^\circ \text{ de mols de B}}{\text{unitat d'àrea}}$; aleshores, per a conèixer la quantitat de substància **B**, es pot difondre's en la superfície on se fa la difusió farem:

(1) Identificar la geometria de la superfície: el cercle,

$$\mathbf{S}[\mathbf{r}_-] := \pi r^2; \quad \mathbf{S}[\mathbf{r}] \\ \pi r^2$$

(2) Càlcul de la derivada de la superfície en funció de la variable r :

$$\mathbf{D}[\mathbf{S}[\mathbf{r}], \mathbf{r}] \\ 2\pi r$$

(3) Càlcul de les mols de **B** poden difondre's:

$$n_0 = \int_0^{\infty} dn = \int_0^{\infty} \text{Conc}[\mathbf{r}, \mathbf{t}] 2\pi r dr$$

Si tenim en compte la relació que ens han donat per a la $C[r, t]$

$$\text{Conc}[\mathbf{r}_-, \mathbf{t}_-] := \beta t^{-1} \text{Exp}\left[-\frac{r^2}{4Dt}\right];$$

L'expressió per a les mols de **B** quedarà com:

$$n_0 = \int_0^{\infty} dn = 2\pi\beta t^{-1} \int_0^{\infty} r \text{Exp}\left[-\frac{r^2}{4Dt}\right] dr$$

On observem que la integral és idèntica a la que ens donen e igual per tant a $\frac{1}{2a} = \frac{4Dt}{2} = 2Dt$, aleshores:

```
sol = Solve[n0 == 2 π β t-1 2 D t, β]
```

$$\left\{ \left\{ \beta \rightarrow \frac{n_0}{4 D \pi t} \right\} \right\}$$

```
beta = β /. sol
```

$$\left\{ \frac{n_0}{4 D \pi t} \right\}$$

Coneguda la dependència de β amb n_0 i D veiem que coincideix amb l'enunciat del problema, una vegada obtés el resultat al substituir en la concentració s'obté l'expressió que necessita el químic orgànic:

$$\text{Conc}[r, t] /. \beta \rightarrow \frac{n_0}{4 D \pi t}$$

$$\frac{e^{-\frac{r^2}{4 D t}} n_0}{4 D \pi t}$$

```
Style["C(r,t) = " PrecedenceForm["\frac{n_0}{4 \pi D t} Exp[-\frac{r^2}{4 D t}]", 500],  
"Subsection", FontColor -> RGBColor[0, 0, 1]]
```

$$C(r,t) = \frac{n_0}{4 \pi D t} \text{Exp}\left[-\frac{r^2}{4 D t}\right]$$

2.- Marqueu sense ambigüitat la resposta correcta de cada apartat, sabent que cada resposta correcta val 2 punts i que se descomptarà 0.6 punts de la qualificació d'aquesta qüestió per cada resposta incorrecta.

2.1. El mínim de la corba del potencial de Lennard Jones:

- a) Ens indica a quina distància la força entre dues molècules és mínima.
- b) Ens indica a quina distància l'energia potencial entre dues molècules és zero.
- c) Ens indica a quina distància la força entre dues molècules és zero.**

2.2. Si el factor de compressibilitat és menor que la unitat, podem dir que:

- a) Les forces atractives dominen.**
- b) Caldria saber la temperatura del sistema per a saber quina domina.
- c) Les forces repulsives dominen.

2.3. A quin estat de la matèria és aplicable la següent frase: L'energia cinètica de les molècules és comparable a llur energia potencial.

- a) Sòlido
- b) Líquido**
- c) Gas.

2.4. La funció de distribució radial pot prendre valors entre:

- a) **0 i ∞.**
- b) -∞ i ∞
- c) 0 i 1.

2.5. Referent a la capacitat calorífica dels sòlids:

- a) Segons el model d'Einstein, la capacitat calorífica dels sòlids no depèn de la temperatura.
- b) Segons el model de Debye, la capacitat calorífica dels sòlids no depèn de la temperatura.
- c) Segons la mecànica clàssica, la capacitat calorífica dels sòlids no depèn de la temperatura.**

3.- A un recipient d'1L ple d'Ar a 298 K i una pressió inicial de 0.01atm se li permet una efusió a través d'una obertura d'àrea igual a $0.001 \mu\text{m}^2$.

(a) Deducir l'expressió per a la pressió del recipient en funció del temps.

(b) Se reduirà significativament la pressió dintre del recipient després d'1 hora d'efusió?. Data adicional: $\text{Ar}(\text{Ar}) = 40 \text{ g mol}^{-1}$.

■ (a) Deducir l'expressió de la variació de la P amb el temps:

El canvi de lapresión està relacionat amb el canvi del número de partícules del recipient com segueix:

$$P = \frac{Nk_B T}{V};$$

Per tant, si considerem el sistema a T cte:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{k_B T}{V} \frac{dN}{dt} = \frac{k_B T}{V} (-Z_p A) = \frac{k_B T}{V} \left(-\frac{P}{(2\pi m k_B T)^{\frac{1}{2}}} A \right)$$

$$\frac{dP}{P} = -\frac{k_B T}{V (2\pi m k_B T)^{\frac{1}{2}}} A dt$$

Si integrem entre condicions inicials P_0 a $t = 0$ i a qualsevol instant $t=t$ que la pressió valdrà P se tindrà:

$$P = P_0 \text{Exp}\left[-\frac{A}{V} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} t\right]$$

■ (b) Aplicació a cas concret d'una hora:

El factor exponencial es pot calcular perquè tenim tots els valors coneguts:

$$\text{Area} = 10^{-3} (\text{micrometres})^2 = 10^{-3} (10^{-6} \text{ m})^2 = 10^{-15} \text{ m}^2 ;$$

$$\frac{A}{V} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} t = \frac{10^{-15} \text{ m}^2}{10^{-3} \text{ m}^3} \sqrt{\frac{1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} 298 \text{ K}}{2\pi \left(\frac{0.04 \text{ kg mol}^{-1}}{N_A}\right)}} 3600 \text{ s} / N_A \rightarrow 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\frac{3.5736 \times 10^{-7} \sqrt{\frac{\text{J}}{\text{kg}}} \text{ s}}{\text{m}}$$

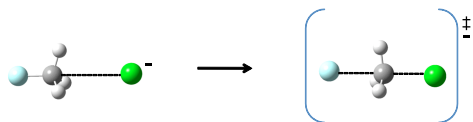
Atenent a les unitats tindrem: $\frac{\sqrt{\frac{\text{J}}{\text{kg}}} \text{ s}}{\text{m}} = \frac{\sqrt{\frac{\text{Nm}}{\text{kg}}} \text{ s}}{\text{m}} = \frac{\sqrt{\frac{\text{kg m s}^{-2}}{\text{kg}}} \text{ s}}{\text{m}} = \frac{\sqrt{\text{m}^2 \text{ s}^{-2}} \text{ s}}{\text{m}} = \text{Adimensional}$ (com correspon a un exponent).

$$P = P_0 \text{Exp}\left[-3.5736 \cdot 10^{-7}\right] / P_0 \rightarrow 0.01 \text{ atm}$$

$$0.01 \text{ atm}$$

Donat el gran volum del recipient i la relativament xicoteta obertura, la pressió en l'interior del contenidor no s'altera apreciablement.

4.- La reacció de substitució nucleofílica en fase gas entre el fluorur de metil i el ió clorur transcorre des d'un complex ió-dipol (un únic reactiu) fins als productes a través d'un estat de transició, tal com ve representat en la següent figura:



Mitjançant càlculs teòrics s'han determinat les següents propietats de reactius i estat de transició a 298 K.

	Complex de reactius	Estat de transició
$M_r(\text{uma})$	69.5	69.5
q_{rot}	$1.393 \cdot 10^4$	$1.082 \cdot 10^4$
q_{vib}	23.51	3.703
Energia potencial (Kcal/mol)	0.	27.01
Energia punt zero (Kcal/mol)	24.93	23.66
Entalpia (Kcal/mol)	0.	25.32

(a) Calculeu, mitjançant la teoria de l'estat de transició, la constant de velocitat a 298 K, expressant-la en unitats del sistema internacional. Suposeu que no existeixen estats electrònics de baixa energia ni en els reactius ni en l'estat de transició,

(b) Calculeu l'entalpia, entropia i energia lliure d'activació, així com el factor pre-exponencial i l'energia d'activació a 298 K.

(c) Quan la reacció se realitza amb ^{37}Cl en lloc de ^{35}Cl s'observa que l'energia lliure d'activació a 298 K minva en 5.3 J/mol. (i) Calculeu l'efecto cinètic isotòpic associat amb aquesta substitució a la temperatura indicada i (ii) expliqueu el valor obtingut.

■ (a) Càlcul de la k_r

Aplicant la teoria de l'estat de transició, la constant de velocitat ve donada per l'expressió:

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{\bar{q}^\ddagger / N_A V}{q(\text{R}) / N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon_0^\ddagger}{kT}\right) \quad (1)$$

On k_r és la constant de velocitat de la reacció a calcular, k , la constant de Boltzmann, T la temperatura absoluta de 298 K, q la funció de partició tant de l'estat de transició (‡), com dels reactius (R). N_A el número d'Avogadre, V el volum molar estandard i $\Delta \epsilon_0^\ddagger$ l'energia de punt zero entre els reactius i l'estat de transició.

Per a calcular el terme exponencial hem de conèixer el valor de $\Delta \epsilon_0^\ddagger$ que correspon a la diferència de l'energia entre els estats fonamentals de l'estat de transició i dels reactius (encloent les energies de punt zero, EPC), aleshores i tal i com es pot veure en el figura d'abaix, tindrem que restar:

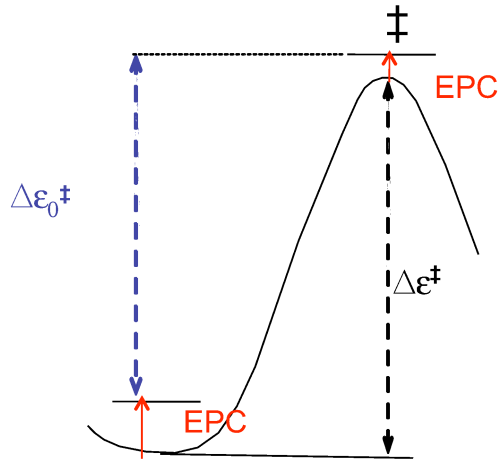
$$\Delta \epsilon_0^\ddagger = (\text{EnergiaPotencial}_{\text{ET}} + \text{EnergiaPuntoZero}_{\text{ET}}) - (\text{EnergiaPotencial}_{\text{Reactivos}} + \text{EnergiaPuntoZero}_{\text{Reactivos}});$$

$$\Delta \epsilon_0^\ddagger = (27.01 + 23.66) \text{ kcal mol}^{-1} - (0 + 24.93) \text{ kcal mol}^{-1} = 25.74 \text{ kcal mol}^{-1} = 1.78953 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

<< Units` ;

SI [25.74 Kilo Calorie Mole⁻¹]

1.78953×10^{-19} Joule



El següent pas, serà determinar les funcions de partició per a l'Estat de Transició i per als reactius:

$$(1) q(\text{Reactius}) = q_{\text{trans}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{elec}}$$

$$(2) \bar{q}^{\ddagger} = q_{\text{trans}}^{\ddagger} q_{\text{rot}}^{\ddagger} \bar{q}_{\text{vib}}^{\ddagger} q_{\text{elec}}^{\ddagger}$$

(1) Pels Reactius:

$$q_{\text{Trans}} = \left(\frac{2 \pi m_R k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

Que no farà falta calcular-la per ser idèntica a la de l'Estat de Transició $q_{\text{trans}}^{\ddagger}$

$$q_{\text{Rot}} = 1.393 \times 10^4$$

$$q_{\text{Vib}} = 23.51$$

$$q_{\text{Elec}} = 1$$

(2) Per l'Estat de Transició (‡):

$$q_{\text{Trans}}^{\ddagger} = q_{\text{Trans}}$$

$$q_{\text{Rot}}^{\ddagger} = 1.082 \times 10^4$$

$$\bar{q}_{\text{Vib}}^{\ddagger} = 3.703$$

$$q_{\text{Elec}}^{\ddagger} = 1$$

Per calcular el valor de la k_r desenvoluparem l'expressió (1) del formulari:

$$k_r = \frac{k_B T}{h} \frac{(q_{\text{Trans}}^{\ddagger}) (q_{\text{Rot}}^{\ddagger}) (\bar{q}_{\text{Vib}}^{\ddagger}) (q_{\text{Elec}}^{\ddagger})}{(q_{\text{Trans}}) (q_{\text{Rot}}) (q_{\text{Vib}}) (q_{\text{Elec}})} \frac{N_A V}{N_A V} \text{Exp} \left[- \frac{\Delta \epsilon_0^{\ddagger}}{k_B T} \right];$$

Substituint cada terme pel seu valor:

$$k_r = \frac{1.38066 \times 10^{-23} \text{ Joule K}^{-1} 298 \text{ K}}{6.62608 \times 10^{-34} \text{ Joule Second}} \frac{1.082 \times 10^4 3.703}{1.393 \times 10^4 23.51} \text{Exp} \left[- \frac{1.78953 \times 10^{-19} \text{ Joule}}{1.38066 \times 10^{-23} \text{ Joule K}^{-1} 298 \text{ K}} \right]$$

$$\frac{9.79786 \times 10^{-8}}{\text{Second}}$$

Style["k_r = " PrecedenceForm[k_r, 500], "Subsection", FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]

$$k_r = \frac{9.79786 \times 10^{-8}}{\text{Second}}$$

(b) Càlcul dels ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger , A i E_a

Tot i que podem expressar la k_r en funció de l'energia lliure d'activació com :

$$k_r = \frac{k_B T}{h} \left(\frac{RT}{P^\ominus} \right)^{\Delta\nu-1} \text{Exp} \left[- \frac{\Delta G_p^{\ddagger}}{RT} \right] \quad (2)$$

Per a una reacció on $\Delta\nu=1$ podem escriure simplement que:

$$k_r = \frac{k_B T}{h} \text{Exp} \left[- \frac{\Delta G_{\text{activació}}}{RT} \right];$$

L'energia lliure d'activació, ΔG^\ddagger , quedarà com:

$$\Delta G_{\text{activació}} = -RT \text{Log} \left[\frac{k_r h}{k_B T} \right] / . \{ R \rightarrow 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K}, \\ k_r \rightarrow 9.79786 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}, h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}, k_B \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \}$$

$$\frac{112966. \text{ J}}{\text{mol}}$$

<< Units`

$$\Delta G_{\text{conv}} = \text{Convert} \left[\frac{112966.36832385136 \text{ Joule}}{\text{Mole}}, \text{ Calorie Mole}^{-1} \right] / . \{ \text{Calorie} \rightarrow \text{cal}, \text{ Mole} \rightarrow \text{mol} \}$$

$$\frac{26981.6 \text{ cal}}{\text{mol}}$$

L'entalpia d'activació s'obindrà de les dades de la taula: $\Delta H_{\text{activació}} = H^\ddagger - H_{\text{reactius}}$

$$\Delta H_{\text{activació}} = H_{\text{EstatTransició}} - H_{\text{reactius}} / . \{ H_{\text{EstatTransició}} \rightarrow 25.32 \text{ kcal mol}^{-1}, H_{\text{reactius}} \rightarrow 0 \text{ kcal mol}^{-1} \}$$

$$\frac{25.32 \text{ kcal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_{\text{conv}} = \text{Convert} \left[\frac{25.32 \text{ Kilo Calorie}}{\text{Mole}}, \text{ Joule Mole}^{-1} \right] / . \{ \text{Joule} \rightarrow \text{J}, \text{ Mole} \rightarrow \text{mol} \}$$

$$\frac{106010. \text{ J}}{\text{mol}}$$

L'entropia d'activació se calcularà com:

$$\Delta S_{\text{activació}} = \frac{\Delta H_{\text{conv}} - \Delta G_{\text{activació}}}{T} / . T \rightarrow 298 \text{ K}$$

$$\frac{23.3443 \text{ J}}{\text{K mol}}$$

$$\Delta S_{\text{conv}} = \text{Convert} \left[\% (\text{K mol} / \text{J}) \frac{\text{Joule}}{\text{K Mole}}, \text{ Calorie K}^{-1} \text{ Mole}^{-1} \right] / . \{ \text{Calorie} \rightarrow \text{cal}, \text{ Mole} \rightarrow \text{mol} \}$$

$$\frac{5.57568 \text{ cal}}{\text{K mol}}$$

D'acord amb la teoria de l'Estat de Transició, aquestes magnitud se relacionen amb el factor pre-exponencial i amb l'energia d'activació mitjançant les següents expressions:

$$E_{\text{activacio}} = n R T + \Delta H_{\text{activacio}} /. \{n \rightarrow 1, R \rightarrow 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K}\}$$

$$\frac{108487. \text{ J}}{\text{mol}}$$

$$E_{\text{aconv}} = \text{Convert} \left[\% (\text{mol} / \text{J}) \frac{\text{Joule}}{\text{Mole}}, \text{Calorie Mole}^{-1} \right] /. \{\text{Calorie} \rightarrow \text{cal}, \text{Mole} \rightarrow \text{mol}\}$$

$$\frac{25911.8 \text{ cal}}{\text{mol}}$$

$$A = \frac{k_B T}{h} \text{Exp}[n] \text{Exp} \left[\frac{\Delta S_{\text{activacio}}}{R} \right] /.$$

$$\{n \rightarrow 1, R \rightarrow 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K}, h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}, k_B \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}\}$$

$$\frac{1.0184 \times 10^{12}}{\text{s}}$$

```

FrameBox[Style[TableForm[{{ΔGactivació, ΔGconv}, {ΔHconv, ΔHactivació},
{ΔSactivació, ΔSconv}, {A, A}, {Eactivació, Eaconv}}, TableHeadings →
{"ΔG‡", "ΔH‡", "ΔS‡", "A", "Ea"}, {"Unitats SI", "altres Unitats"}],
"Subsection", FontColor → RGBColor[0, 0, 1]] // DisplayForm

```

	Unitats SI	altres Unitats
ΔG^\ddagger	$\frac{112966. \text{ J}}{\text{mol}}$	$\frac{26981.6 \text{ cal}}{\text{mol}}$
ΔH^\ddagger	$\frac{106010. \text{ J}}{\text{mol}}$	$\frac{106010. \text{ J}}{\text{mol}}$
ΔS^\ddagger	$-\frac{23.3443 \text{ J}}{\text{K mol}}$	$-\frac{5.57568 \text{ cal}}{\text{K mol}}$
A	$\frac{1.0184 \times 10^{12}}{\text{s}}$	$\frac{1.0184 \times 10^{12}}{\text{s}}$
E_a	$\frac{108487. \text{ J}}{\text{mol}}$	$\frac{25911.8 \text{ cal}}{\text{mol}}$

■ (c) Efecte isotòpic.

La relació entre les constants de velocitat d'una reacció portada a cap amb reactius no datats i datats isotòpicament reb el nom de efecte cinètic isotòpic (Kinetic Isotopic Effect, KIE), aleshores es tracta de determinar:

$$\text{KIE} = \frac{k_{r_{\text{lleuger}}}}{k_{r_{\text{pessat}}}};$$

Per calcular-lo farem ús de la expressió (2) que hem utilitzat abans en l'apartat (b):

$$\text{KIE} = \frac{\frac{k_B T}{h} \text{Exp} \left[-\frac{\Delta G_{\text{lleuger}}^\ddagger}{R T} \right]}{\frac{k_B T}{h} \text{Exp} \left[-\frac{\Delta G_{\text{pessat}}^\ddagger}{R T} \right]} = \text{Exp} \left[-\frac{(\Delta G_{\text{lleuger}}^\ddagger - \Delta G_{\text{pessat}}^\ddagger)}{R T} \right] \quad (3)$$

Com en l'apartat (c) ja me diuen que al fer la reacció amb l'isòtop pessat comparada amb fer-la amb l'isòtop lleuger hi ha una reducció de l'energia d'activació de 5.3 J mol^{-1} , vol dir que $\Delta G_{\text{lleuger}}^\ddagger$ està per sobre de la $\Delta G_{\text{pessat}}^\ddagger$ en eixa quantitat i per tant significa que ja m'estan donant la diferència $(\Delta G_{\text{lleuger}}^\ddagger - \Delta G_{\text{pessat}}^\ddagger) = 5.3 \text{ J mol}^{-1}$, per tant:

$$\text{KIE} = \text{Exp} \left[-\frac{5.3 \text{ J mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} 298 \text{ K}} \right]$$

$$0.997863$$

L'efecte isotòpic en general correspon a un KIE >1 (sol ésser l'efecte normal en les reaccions, és a dir, habitualment les reaccions amb reactius sense datar solen ésser més ràpides que amb els reactius datats, o siga $k_{r, lleuger} > k_{r, pesats}$

Ara bé en aquest cas KIE < 1, que se dona quan l'enllaç compromés (en aquest cas C-Cl), està més enfortit (o més format) en l'estat de transició, ET, que en els reactius.

En general té que veure en les freqüències característiques dels modes normals de vibració dels àtoms implicats en l'ET respecte de les dels reactius.

5.- Justifica raonadament si les següents frases són correctes o no ho són.

5.1.- La isoterma de Langmuir és sempre vàlida per a descriure l'adsorció de diversos gasos sobre substrats adsorbents sòlids.

La isoterma de Langmuir és vàlida només quan podem considerar que tan sols s'adsorbesca una molècula per posició, que totes les posicions són equivalents i que no hi ha interaccions entre les molècules adsorbides. Segons això tampoc serà vàlida en adsorció sobre superfícies poroses (irregularitats superficials que fan que les posicions d'adsorció no siguin equivalents) en la formació de monocapa.

5.2.- L'entalpia d'adsorció d'un gas es pot calcular a partir d'un experiment en el qual es varíe la temperatura del sistema.

Sí, a partir de la variació de la temperatura de dues maneres:

(1) determinant la constant d'adsorció, ΔH_{ads} fent ús de la llei de van't Hoff a fracció de superfície coberta constant.

(2) determinant la pressió necessària per assolir un determinat grau de recobriment de la superfície, θ , a diferents temperatures (entalpia d'adsorció isostèrica).

5.3.- En catàlisi heterogènia interessa que la superfície específica del catalitzador siga la més xicoteta possible per tal d'haver-ne menor preu (menor cost econòmic), a pesar que el catalitzador sempre se pot recuperar tot i que no participa en la reacció.

No, al contrari, interessa una gran superfície tot i que es tracta d'un procés heterogeni. A més a més, no sempre es pot recuperar el catalitzador ni tampoc és cert que el catalitzador no participe en la reacció encara que no figure en l'equació estequiomètrica global.

5.4.- En reaccions de descomposició del HI sobre diferents catalitzadors metàl·lics per a donar H_2 i I_2 , l'ordre aparent respecte al HI pot variar des de zero fins a un per als diferents catalitzadors, depenent dels valors de les respectives constants d'adsorció del HI sobre cada metall, encara que la pressió inicial del HI siga la mateixa en tots els casos i la reacció es produeix en fase gas a través d'un mateix mecanisme cinètic en el qual l'adsorció dels productes siga menyspreable.



La velocitat global del procés en aquests casos ve donada per: $v = k_r \theta_{HI} = \frac{k_r K_{HI} P_{HI}}{1 + K_{HI} P_{HI}}$

Si $K \gg \gg$ s'adsorbirà molt sobre el metall ileshores implicarà que $v \approx k_r$ i l'ordre seria zero respecte de HI.

Si $K \ll \ll$ no s'adsorbirà massa i aleshores implicaria que $1 \text{ fora } \gg \gg K_{HI} P_{HI}$ i ara $v \approx k_r K_{HI} P_{HI} = k_{aparent} P_{HI}$ resultant ésser de primer ordre respecte del gas en qüestió, HI.

6.- Contesteu amb precisió quina és la resposta correcta entre les possibles que s'indiquen en cada apartat. Cada resposta correcta val 2 punts i si ho és, -0.5 punts.

6.1.- Una mostra d'un polímer que es transforma en un material tou (vol dir "blando") i modelable al escalfar-lo per damunt d'una temperatura determinada s'anomena:

- a) elastómer
- b) termoplàstic
- c) termoestable
- d) termofixe

6.2.- La massa molar mitjana en pes d'un polímer és 210000 i el seu índex de polidispersitat és 1.75. Segons això, es compleix que:

- a) $M_n=35000$ y $M_z=120000$
- b) $M_n= 90000$ y $M_z= 534000$
- c) $M_n=120000$ y $M_z= 534000$
- d) $M_n= 120000$ y $M_z= 100000$

6.3. La temperatura Θ és:

- a) la temperatura crítica d'una mescla polímer/dissolvent.
- b) la temperatura amb major efecte de volum exclòs.
- c) la temperatura crítica del polímer de menor pes molecular per a un sistema polímer/dissolvent.
- d) la temperatura per a la qual el paràmetre d'interacció de Flory val 0.50.

6.4.- Se tenen dues mostres del mateix polímer de masses moleculars M_1 i M_2 que mostren un màxim en el diagrama temperatura-fracció en volum, Φ_2 , de tal forma que $M_1 \gg M_2$ i a una temperatura de 75°C estan ambdues dissoltes. Indiqueu quina de les següents afirmacions és la correcta:

- a) a l'augmentar la temperatura precipita primer la mostra M_1 .
- b) a l'augmentar la temperatura precipita primer la mostra M_2 .
- c) al minvar la temperatura precipita primer la mostra M_1 .
- d) al minvar la temperatura precipita primer la mostra M_2 .

6.5.- En un diagrama $\Delta\mu_1/RT$ front a Φ_2 a una temperatura donada existeix sols una concentració de polímer, Φ_2 , per a un valor de $\Delta\mu_1/RT$, tal que:

- a) el polímer se troba totalment dissolt.
- b) solament existeix polímer sòlid i dissolvent pur en dues fases diferents.
- c) existeix un equilibri de dues fases, gel i dissolució saturada de polímer.
- d) dita situació és impossible.