

QUÍMICA FÍSICA AVANÇADA 1ª CONVOCATÒRIA (Temes 5 al 10) 9 - 6 - 2003
COGNOMS.....NOMS.....GRUP: C

=====

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

1.- Senyaleu sobre el full d'enunciats sense ambigüitat l'única resposta correcta per a cadascun dels següents apartats. Cada resposta correcta val 2 punts i cada resposta incorrecta descompta 0.5 punts.

- 1.1. El pes molecular terme mitjà en pes (M_w) d'un polímer és 75 000 i el seu índex de polidispersitat és 1.5,
- $M_n = 50\ 000$ i $M_z = 200\ 000$
 - $M_n = 112\ 500$ i $M_z = 120\ 000$
 - $M_n = 50\ 000$ i $M_z = 60\ 000$
 - $M_n = 25\ 000$ i $M_z = 100\ 000$
- 1.2. La temperatura de transició vítreja és aquella que:
- és característica dels polímers cristal·lins
 - la macromolècula presenta llurs dimensions sense pertorbar
 - a una temperatura per baix de la qual les macromolècules estan en l'estat vítric, és a dir, sòlid rígid
 - és característica dels polímers termoplàstics mentre que no existeix en polímers termoestables.
- 1.3. Les interaccions entre unitats d'una cadena polimèrica se poden classificar en interaccions de curt i llarg abast. Quina afirmació és la correcta.?
- Les de llarg abast tenen lloc entre unitats properes i les de curt abast se donen entre unitats separades per moltes intermèdies i estan lluny en l'espai.
 - Les de curt abast ocorren quan la molècula està en l'estat sense pertorbar; mentre que les de llarg abast donen lloc l'efecte del volum excluït.
 - les interaccions de llarg abast estan caracteritzades per la distància i l'angle d'enllaç
 - En qualsevol circumstància de dissolvent i temperatura ambdues estan sempre presents.
- 1.4. Les dissolucions macromoleculares se desvien de la idealitat a causa de:
- El calor i volum de mescla són nuls i l'entropia configuracional coincideix amb la ideal.
 - El calor i volum de mescla no són nuls i l'entropia configuracional coincideix amb la ideal.
 - El calor i volum de mescla són nuls i l'entropia configuracional no coincideix amb la ideal.
 - Cap de les darreres és certa.
- 1.5. Se tenen dues mostres d'un polímer amb les següents característiques:
Mostra_1: $M = 6000000$ i $T_c = 55\ ^\circ\text{C}$; i
Mostra_2: $M = 22000$ i $T_c = 20\ ^\circ\text{C}$.
Senyaleu l'afirmació correcta:
- A $T > 55\ ^\circ\text{C}$ ambdues mostres estaran precipitades.
 - A $T < 20\ ^\circ\text{C}$ ambdues mostres estaran en dissolució.
 - A $T < 55\ ^\circ\text{C}$ començarà a precipitar la mostra_1, mentre que la mostra_2 romandrà en dissolució.
 - A $T < 22\ ^\circ\text{C}$ començarà a dissoldre's la mostra_1, i a $T < 55\ ^\circ\text{C}$ començarà a dissoldre's la mostra_2
- 2.- Les dades següents corresponen a les pressions de CO sobre carboni vegetal a 273 K.
- Confirmeu que s'ajusten a la isoterma de Langmuir i determineu la constant K i el volum que correspon a la superfície completament coberta.
 - Els volums de CO adsorbit han sigut corregits a 1 atm i $0\ ^\circ\text{C}$ i es refereixen a 1.0 g de substrat.

Estimeu l'àrea superficial de la mostra sabent que l'àrea molecular del CO és 0.242 nm²

P (mm Hg)	100	200	300	400	500	600	700
V (cm ³)	10.2	18.6	25.5	31.4	36.9	41.6	46.1

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

Off[General::spell, General::spell1, Set::"write"];

optListPlot = {RotateLabel -> False, PlotRange -> All,
  PlotStyle -> RGBColor[1, 0, 0], Prolog -> PointSize[0.03]};

optPlot = {PlotStyle -> {Thickness[0.01], RGBColor[.5, 0, .5]}};
```

■ (a) Isoterma de Langmuir sense dissociació linearitzant P/V vs P:

$$\text{Si } \theta = \frac{V}{V_{\infty}}, \text{ aleshores } \frac{V}{V_{\infty}} = \frac{KP}{1+KP}$$

Fent la inversa s'obté: $\frac{V_{\infty}}{V} = \frac{1+KP}{KP}$ que transformem en $\frac{P}{V} = \frac{1}{KV_{\infty}} + \frac{P}{V_{\infty}}$

Representat gràficament els valors de P/V vs P s'obtindrà una recta de: pendent = 1/V_∞ i Ordenada a l'origen = 1/(KV_∞), per tant, Solució:

$$K = \text{pendent}/\text{OrdenadaOrigen}$$

$$V_{\infty} = 1/\text{pendent}$$

(1) Introducció de les dades:

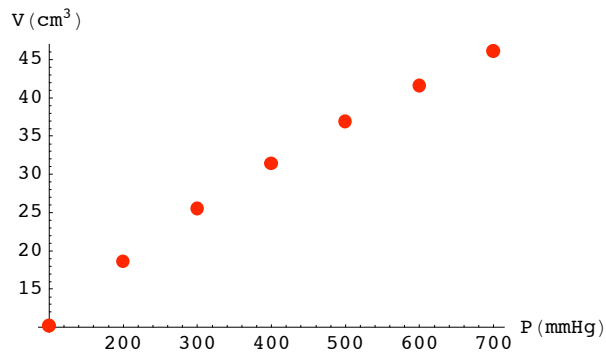
```
P := Table[i, {i, 100, 700, 100}] mmHg;
V := {10.2, 18.6, 25.5, 31.4, 36.9, 41.6, 46.1} cm3;
```

(2) Representació de les dades P, V originals per veure l'evolució:

```
dades := Transpose[{P / mmHg, V / cm3}] ;
TableForm[dades, TableHeadings -> {None, {"P(mmHg)", "V(cm3)"}}]
```

P (mmHg)	V (cm ³)
100	10.2
200	18.6
300	25.5
400	31.4
500	36.9
600	41.6
700	46.1

```
ListPlot[dades, optListPlot, AxesLabel → {"P (mmHg)", "V (cm3)"}];
```



(3) Transformació de les dades per a l'equació de Langmuir:

```
dadesLangmuir := Transpose[{P / mmHg, (P / mmHg) / (V / cm3)}];
```

```
TableForm[dadesLangmuir, TableHeadings → {None, {"P (mmHg)", "P (mmHg) / V (cm3)"}}]
```

P (mmHg)	P (mmHg) / V (cm ³)
100	9.80392
200	10.7527
300	11.7647
400	12.7389
500	13.5501
600	14.4231
700	15.1844

(4) Ajust de dades representació gràfica i resultats obtinguts:

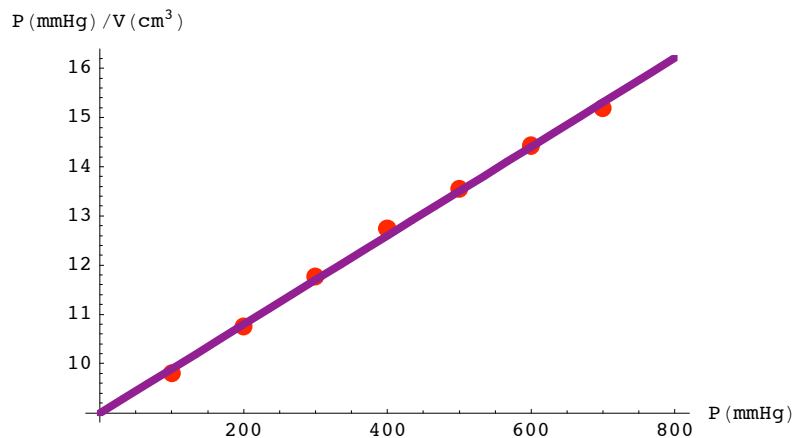
```
lp = ListPlot[dadesLangmuir, Evaluate[optListPlot],  
  AxesLabel → {"P (mmHg)", "P (mmHg) / V (cm3)"}, DisplayFunction → Identity];
```

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

```
8.99288 + 0.00902414 x
```

```
pt = Plot[fit, {x, 0, 800}, Evaluate[optPlot], DisplayFunction → Identity];
```

```
Show[lp, pt, DisplayFunction → $DisplayFunction];
```



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

      Estimate      SE      TStat      PValue
{ParameterTable → 1      8.99288      0.0854752      105.21      1.47092 × 10-9,
                  x      0.00902414      0.000191128      47.2151      8.05037 × 10-8

RSquared → 0.997762, AdjustedRSquared → 0.997315,
EstimatedVariance → 0.0102284, ANOVATable →

      DF      SumOfSq      MeanSq      FRatio      PValue
Model      1      22.8018      22.8018      2229.26      8.05037 × 10-8 }
Error      5      0.0511421      0.0102284
Total      6      22.853
```

```
fit
```

```
8.99288 + 0.00902414 x
```

```
pendent = fit[[2, 1]] cm-3
```

```
 $\frac{0.00902414}{\text{cm}^3}$ 
```

```
OrdenadaOrigin = fit[[1]] mmHg / cm3
```

```
 $\frac{8.99288 \text{ mmHg}}{\text{cm}^3}$ 
```

```
 $K_L := \frac{\text{pendent}}{\text{OrdenadaOrigin}} ; V_\infty := \frac{1}{\text{pendent}} ;$ 
```

(6) Presentació de resultats:

```
StyleForm[TableForm[{KL, V∞}, TableHeadings → {"KLangmuir", "V∞"}],
Subsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]
```

```
 $K_{\text{Langmuir}} \quad \frac{0.00100348}{\text{mmHg}}$ 
 $V_\infty \quad 110.814 \text{ cm}^3$ 
```

- (b) Càlcul de l'àrea superficial de la mostra: Hipòtesi (gas perfecte)
- (c) Isoterma de Langmuir sense dissociació linearitzant 1/V vs 1/P

Si $\theta = \frac{V}{V_\infty}$, aleshores $\frac{V}{V_\infty} = \frac{KP}{1+KP}$

Fent la inversa s'obté: $\frac{V_\infty}{V} = \frac{1+KP}{KP}$ que transformem en $\frac{1}{V} = \frac{1}{KV_\infty P} + \frac{1}{V_\infty}$

Representat gràficament els valors de 1/V vs 1/P s'obindrà una recta de:
pendent = 1 / KV_∞ i Ordenada a l'origen = 1/(V_∞), per tant, Solució:

```
 $K = \text{OrdenadaOrigen} / \text{pendent}$ 
 $V_\infty = 1 / \text{OrdenadaOrigen}$ 
```

(1) Introducció de les dades:

```
P := Table[i, {i, 100, 700, 100}] mmHg;
```

```
V := {10.2, 18.6, 25.5, 31.4, 36.9, 41.6, 46.1} cm3;
```

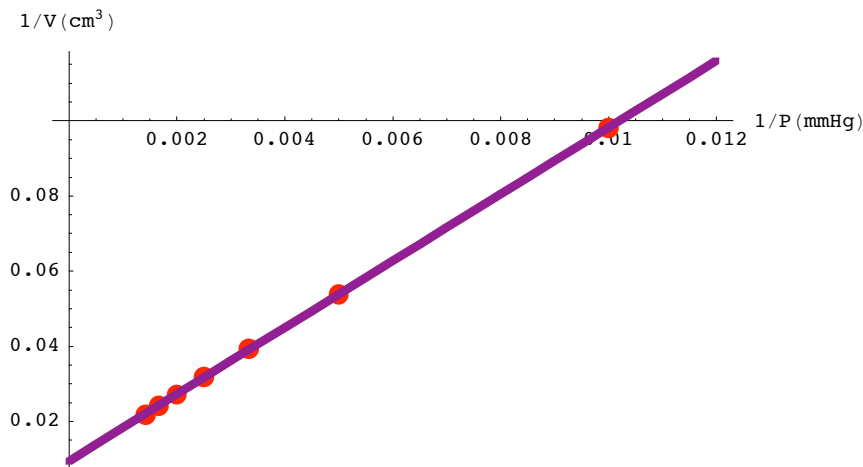
(2) Transformació de les dades per a l'equació de Langmuir:

```
dadesLangmuirC := Transpose[{1. / (P / mmHg), 1 / (V / cm3)}];
TableForm[dadesLangmuirC, TableHeadings → {None, {"1/P (mmHg)", "1/V (cm3)"}}]
```

1/P (mmHg)	1/V (cm ³)
0.01	0.0980392
0.005	0.0537634
0.00333333	0.0392157
0.0025	0.0318471
0.002	0.0271003
0.00166667	0.0240385
0.00142857	0.021692

(3) Ajust de dades representació gràfica i resultats obtinguts:

```
lpC = ListPlot[dadesLangmuirC, Evaluate[optListPlot],
  AxesLabel → {"1/P (mmHg)", "1/V (cm3)"}, DisplayFunction → Identity];
fitC = Fit[dadesLangmuirC, {1, x}, x]
0.00935748 + 8.878 x
ptC = Plot[fitC, {x, 0, 0.012}, Evaluate[optPlot], DisplayFunction → Identity];
Show[lpC, ptC, DisplayFunction → $DisplayFunction];
```



```
regresC = Regress[dadesLangmuirC, {1, x}, x]
```

	Estimate	SE	TStat	PValue
{ParameterTable → 1	0.00935748	0.000153762	60.8569	2.26724×10^{-8}
x	8.878	0.0330865	268.327	1.36433×10^{-11}

RSquared → 0.999931, AdjustedRSquared → 0.999917,
 EstimatedVariance → 6.03607×10^{-8} , ANOVATable →

	DF	SumOfSq	MeanSq	FRatio	PValue
Model	1	0.00434593	0.00434593	71999.3	1.36433×10^{-11}
Error	5	3.01804×10^{-7}	6.03607×10^{-8}		
Total	6	0.00434623			

fitC

$$0.00935748 + 8.878 x$$

pendent = fitC[[2, 1]] mmHg / cm³

$$\frac{8.878 \text{ mmHg}}{\text{cm}^3}$$

OrdenadaOrigin = fitC[[1]] 1 / cm³

$$\frac{0.00935748}{\text{cm}^3}$$

K_{LangmuirC} = OrdenadaOrigin / pendent

$$\frac{0.00105401}{\text{mmHg}}$$

V_{monoc} = 1 / OrdenadaOrigin

$$106.866 \text{ cm}^3$$

(5)Presentació de resultats:

StyleForm[TableForm[{K_{LangmuirC}, V_{monoc}}, TableHeadings → {"K_{Langmuir}", "V_∞"}, Subsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]],

K_{Langmuir}	$\frac{0.00105401}{\text{mmHg}}$
V_∞	106.866 cm³

■ (d) Càlcul de l'àrea superficial de la mostra: Hipòtesi (gas perfecte)

Equació de gas perfecte: $P V = n R T \rightarrow P_0 V_\infty = \frac{N_\infty}{N_A} R T_0$

$P_0 =$ pressió corresponent a 1 atm = $101.325 \cdot 10^3$ Pa

$N_A =$ Número d'Avogadro = $6.02214 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹

$R = 8.31451$ J K⁻¹ mol⁻¹

$T_0 = 273.15$ K

$P_0 = 101.325 \cdot 10^3$ Pa; $N_{\text{avog}} = 6.02214 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹;

$R = 8.31451$ J K⁻¹ mol⁻¹; $T_0 = 273.15$ K; $J = \text{Pa m}^3$;

$N_{\text{monoc}} := \frac{P_0 V_{\text{monoc}}}{R T_0} N_{\text{avog}}$; **NumC = $N_{\text{monoc}} / . \text{cm}^3 \rightarrow (10^{-6} \text{ m}^3)$**

2.87125×10^{21}

$S := \text{NumC } \sigma$; **SuperfícieC = $S / . \sigma \rightarrow 0.242 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$**

694.842 m^2

```
StyleForm[TableForm[{NumC molècules, SuperfícieC}, TableHeadings → {"N∞", "S"}],
  Subsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]
```

N_{∞} 2.87125×10^{21} molècules

S 694.842 m^2

■ Alternativa model no lineal.

■ (e) Isoterma de Langmuir sense dissociació.

```
dades := Transpose[{P / mmHg, (V / cm3) }];
```

```
TableForm[dades, TableHeadings → {None, {"P (mmHg)", "V (cm3) "}}]
```

P (mmHg)	V (cm ³)
100	10.2
200	18.6
300	25.5
400	31.4
500	36.9
600	41.6
700	46.1

```
lpNonL = ListPlot[dades, optListPlot,
  AxesLabel → {"P (mmHg)", "V (cm3)"}, DisplayFunction → Identity];
```

```
model =  $\frac{\text{Kaparent } x}{1 + \text{KLangmuir } x}$ ;
```

```
solucio = NonlinearFit[dades, model, {x}, {Kaparent, KLangmuir}]
```

```
 $\frac{0.109595 x}{1 + 0.000961342 x}$ 
```

El volum de la Monocapa coincideix amb el valor: $V_{\infty} = \frac{\text{Kaparent}}{\text{KLangmuir}}$, per tant

```
Kaparent = solucio[[1]] cm3 mmHg-1;
```

```
KLangmuir = solucio[[2, 1]] [[2, 1]] mmHg-1
```

```
 $\frac{0.000961342}{\text{mmHg}}$ 
```

```
Vmonocapa =  $\frac{\text{Kaparent}}{\text{KLangmuir}}$ 
```

```
114.002 cm3
```

L'error que cometem en l'ajust lineal respecte al no lineal (més correcte és

```
ErrorV∞ = Ceiling[Abs[ $\frac{V_{\infty} - V_{\text{monocapa}}}{V_{\text{monocapa}}}$ ] 100];
```

```
ErrorKLangmuir = Ceiling[Abs[ $\frac{K_L - \text{KLangmuir}}{\text{KLangmuir}}$ ] 100];
```

```
StyleForm[TableForm[{KLangmuir mmHg " mmHg-1",
  Vmonocapa, KL mmHg " mmHg-1", V∞, ErrorKLangmuir "%", ErrorV∞ "%"},
  TableHeadings → {"KLangmuir", "Vmonocapa", "KL", "V∞", "Error_KL", "Error_V∞"}],
  Subsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]
```

K_{Langmuir}	0.000961342 mmHg ⁻¹
V_{monocapa}	114.002 cm ³
K_L	0.00100348 mmHg ⁻¹
V_{∞}	110.814 cm ³
Error_K _L	5 %
Error_V _∞	3 %

■ (f) Càlcul de l'àrea superficial de la mostra: Hipòtesi (gas perfecte)

$$N_{\text{monocapa}} := \frac{P_0 V_{\text{monocapa}}}{R T_0} \text{ Navog}; N_{\text{monocapa}} = N_{\text{monocapa}} /. \text{cm}^3 \rightarrow (10^{-6} \text{ m}^3)$$

$$3.06298 \times 10^{21}$$

$$\text{Superf} := \text{sigma } N_{\text{monocapa}}; \text{Area} = \text{Superf} /. \text{sigma} \rightarrow 0.242 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$$

$$741.24 \text{ m}^2$$

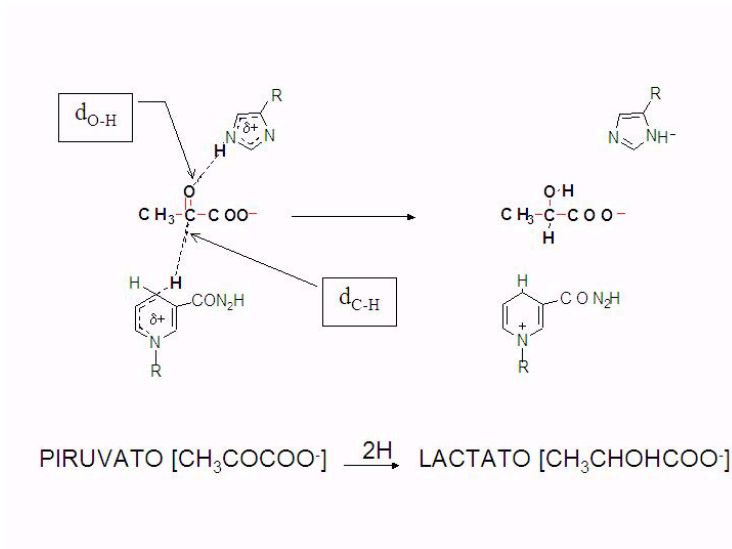
$$\text{ErrorArea} = \text{Ceiling}\left[\text{Abs}\left[\frac{\text{Superfície} - \text{Area}}{\text{Area}}\right] 100\right]$$

3

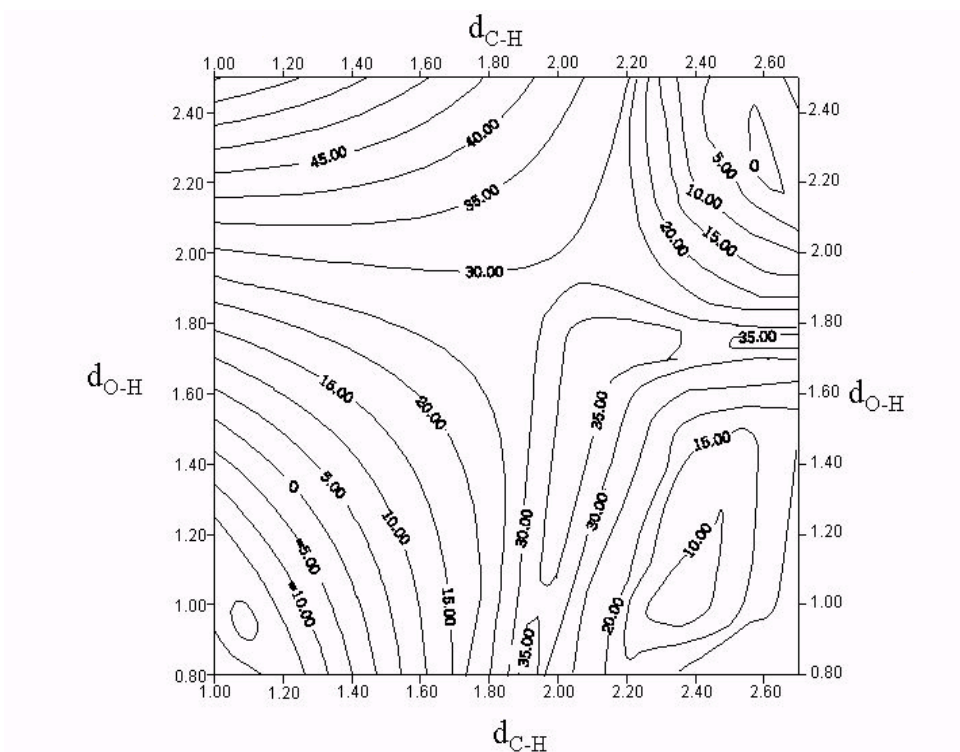
```
StyleForm[
  TableForm[{Num molècules, Nmonocapa molècules, Superfície, Area, ErrorArea " %"},
  TableHeadings → {"N∞", "Nmonocapa", "S", "Area", "ErrorArea"}],
  Subsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]
```

N_{∞}	2.97731×10^{21} molècules
N_{monocapa}	3.06298×10^{21} molècules
S	720.509 m ²
Area	741.24 m ²
ErrorArea	3 %

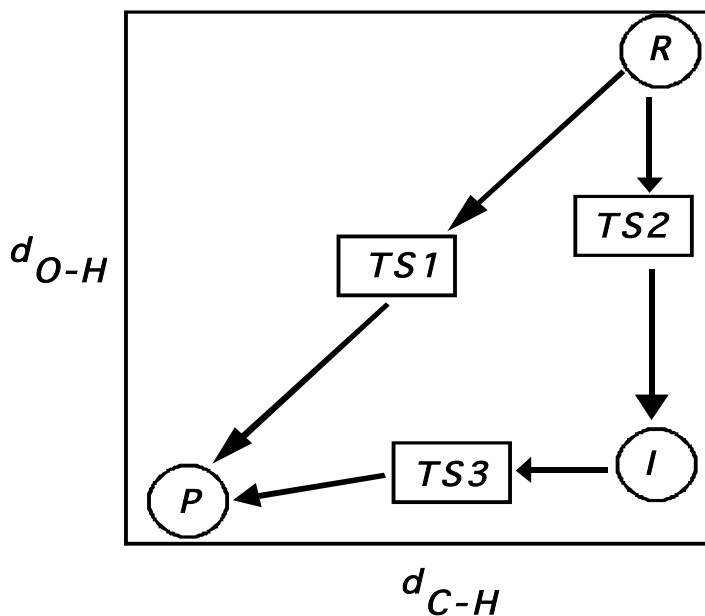
3.- La reducció enzimàtica de piruvat a lactat es porta a cap mitjançant la transferència de dos àtoms d'hidrogen tal i com apareix representat en el següent esquema:



La transferència pot tindre lloc mitjançant dos mecanismes diferents els quals apareixen reflectits en la superfície d'energia potencial obtinguda en funció de les distàncies C-H i O-H-. En la figura, les línies d'isopotencial se representen espaiades cada 5 kcal/mol.



a) Representeu clarament sobre la superfície els camins de reacció corresponents als dos possibles mecanismes. Identifiqueu els diferents punts estacionaris indicant-ne si són reactius, productes, intermedis o estructures de transició i donant-ne el valor de les distàncies C-H i O-H corresponent a cadascuna d'elles. Expliqueu breument en què se diferencien ambdós mecanismes.



Mecanisme I: $R \rightarrow TS1 \rightarrow P$

$$d_{C-H}(\text{\AA}) \quad 2.6 \quad 2.0 \quad 1.1$$

$$d_{O-H}(\text{\AA}) \quad 2.3 \quad 1.9 \quad 0.9$$

Es tracta d'un mecanisme concertat.

Mecanisme II: $R \rightarrow TS2 \rightarrow I \rightarrow TS3 \rightarrow P$

$$d_{C-H}(\text{\AA}) \quad 2.6 \quad 2.4 \quad 2.4 \quad 1.9 \quad 1.1$$

$$d_{O-H}(\text{\AA}) \quad 2.3 \quad 1.7 \quad 1.1 \quad 1.0 \quad 0.9$$

Es tracta d'un mecanisme per etapes:

La 1^a és la transferència al Oxigen,

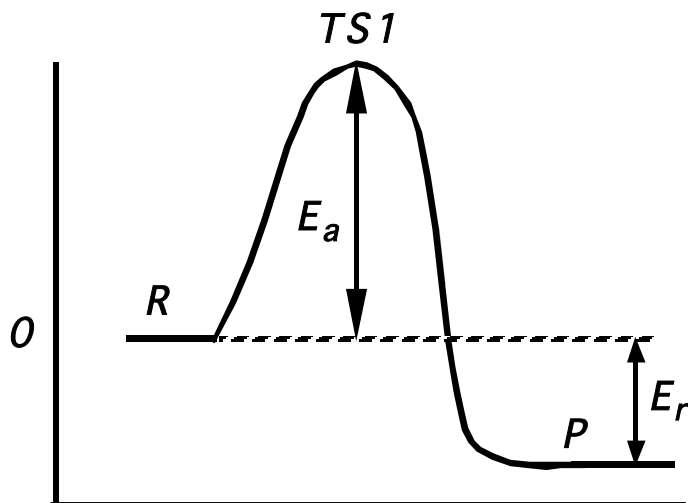
La 2^a és la transferència al Carboni.

b) Dibuixeu els perfils d'energia potencial al llarg del camí de reacció indicant els valors aproximats de les energies d'activació i de reacció per a cada mecanisme. ¿Què mecanisme estarà afavorit cinèticament quin termodinàmicament?.

■ Mecanisme I: $R \rightarrow TS1 \rightarrow P$

$E_a \sim$ de 25 a 30 kcal / mol

$E_r \sim$ -20 kcal / mol



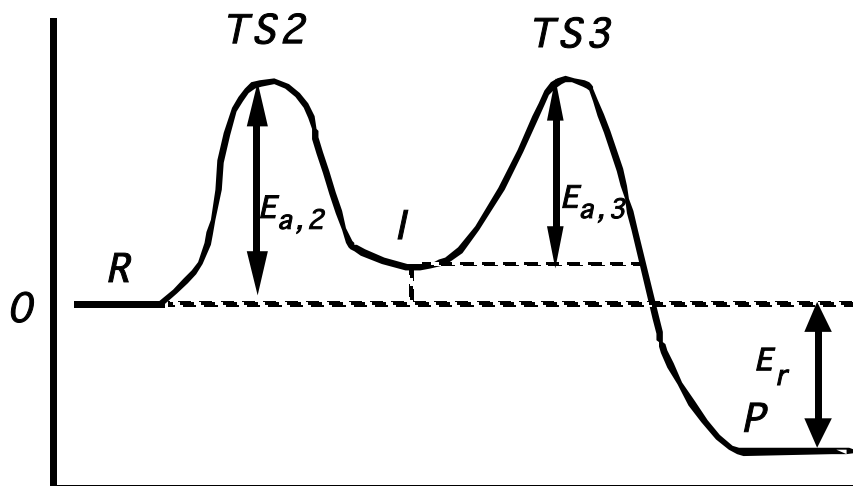
■ Mecanisme II: $R \rightarrow TS2 \rightarrow I \rightarrow TS3 \rightarrow P$

$E_{a2} \sim$ de 30 a 35 kcal / mol

Intermedi \approx 10 kcal / mol

$E_{a3} \sim$ 20 a 25 kcal / mol

$E_r \approx$ -20 kcal / mol



$$k_{\text{mec,I}} > k_{\text{mec,II}}$$

$$K_{\text{equilibri,I}} = K_{\text{equilibri,II}}$$

E_r és \sim -20 kcal / mol en ambdós casos

c) La determinació experimental de l'efecte cinètic isotòpic, com el quocient entre la constant de velocitat original i l'obtinguda quan els hidrògens transferits se substitueixen per deuteri, va produir un valor molt major que el predit mitjançant la Teoria de l'Estat de Transició. Expliqueu el possible origen d'aquesta discrepància.

$$K_{\text{efecteIsotòpic}} = \frac{k_{\text{C-H}}}{k_{\text{C-D}}}$$

Si $K_{\text{efecIsot}}(\text{exp}) > K_{\text{efecIsot}}(\text{TET})$, vol dir que hi ha Efecte Túnel.
Amb l'H la velocitat és major que la predita.

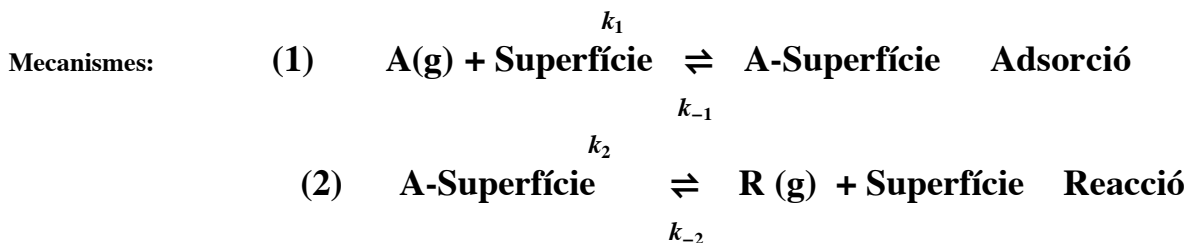
4.- S'estudià experimentalment, a distintes temperatures, la reacció $A(g) \rightleftharpoons R(g)$ catalitzada per un catalitzador sòlid. Partint de reactius purs s'obtingué la següent taula de velocitats inicials de reacció per a un gram de catalitzador:

T (°C)	P (atm)	v_0 (mol/h)
380	0.5	$1.70 \cdot 10^{-3}$
	1.0	$2.60 \cdot 10^{-3}$
	2.0	$3.55 \cdot 10^{-3}$
	5.0	$4.50 \cdot 10^{-3}$
825	0.5	2.10
	1.0	4.20
	2.0	8.40
	5.0	21.0

Sabent que R no s'adsorbeix sobre aquest catalitzador i que l'etapa de reacció cal considerar-se reversible:

a) Determineu la dependència de la velocitat inicial amb la pressió ($v_0 = f(P)$) considerant que cadascun dels passos (adsorció d'A i reacció superficial) poden ésser els controlants de la reacció.

■ a) Corbes teòriques $v_0 = f(P_0)$ per a cadascuna de les situacions:



θ_A és la fracció de centres ocupats per A.

$(1 - \theta_A)$ és la fracció de centres lliures.

Constants d'equilibri:

$$\text{Solve}[\{k_1 N P_A (1 - \theta_A) == k_{-1} N \theta_A, K_1 == k_1 / k_{-1}\}, K_1, \{k_1, k_{-1}\}]$$

$$\left\{ \left\{ K_1 \rightarrow -\frac{\theta_A}{P_A (-1 + \theta_A)} \right\} \right\}$$

$$\text{Solve}[\{k_2 \theta_A N == k_{-2} N P_R (1 - \theta_A), K_2 == k_2 / k_{-2}\}, K_2, \{k_2, k_{-2}\}]$$

$$\left\{ \left\{ K_2 \rightarrow -\frac{P_R (-1 + \theta_A)}{\theta_A} \right\} \right\}$$

$$K_2 = \%[[1, 1]][[2]]; K_1 = \%[[1, 1]][[2]];$$

$$\{K_1, K_2\}$$

$$\left\{ -\frac{\theta_A}{P_A (-1 + \theta_A)}, -\frac{P_R (-1 + \theta_A)}{\theta_A} \right\}$$

Casuística:

(A) Si l'adsorció controla la velocitat de la reacció, l'etapa (1) serà la lenta i la (2) serà d'equilibri (ràpida), aleshores:

$$\text{Solve}[\{v_A == k_1 P_A (1 - \theta_A) - k_{-1} \theta_A, K_2 == P_R (1 - \theta_A) / \theta_A\}, v_A, \theta_A]$$

$$\left\{ \left\{ v_A \rightarrow \frac{K_2 k_1 P_A - k_{-1} P_R}{K_2 + P_R} \right\} \right\}$$

Condicció inicial: $P_A = P_0$; i $P_R = 0$

La funció obtinguda per a la velocitat inicial, v_0 , segons les condicions restrictives serà:

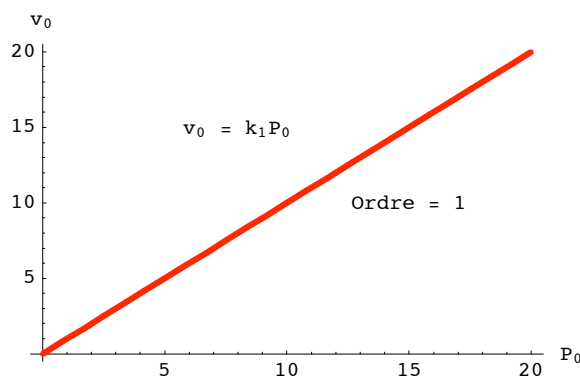
$$v_A = \%[[1, 1]][[2]];$$

$$v_0 = v_A /. \{P_A \rightarrow P_0, P_R \rightarrow 0\}$$

$$k_1 P_0$$

Representació gràfica de les funcions $v_0 = f(P_0)$:

```
opts := {PlotStyle -> {Thickness[0.01], RGBColor[1, 0, 0], PointSize[0.03]},
  AxesLabel -> {"P0", "v0"}};
plotA = Plot[v0 /. k1 -> 1, {P0, 0, 20}, Evaluate[opts], DisplayFunction -> Identity];
grafA = Graphics[{Text["v0 = k1 P0", {8, 15}], Text["Ordre = 1", {15, 10}]}];
Show[plotA, grafA, DisplayFunction -> $DisplayFunction];
```



(B) Si l'etapa de reacció superficial és la que controla la velocitat de la reacció, l'etapa (2) serà la lenta i la (1) serà etapa d'equilibri (ràpida), aleshores:

$$\text{Solve}[\{v_B == k_2 \theta_A - k_{-2} P_R (1 - \theta_A), K_1 == \theta_A / (P_A (1 - \theta_A))\}, v_B, \theta_A]$$

$$\left\{ \left\{ v_B \rightarrow \frac{K_1 k_2 P_A - k_{-2} P_R}{1 + K_1 P_A} \right\} \right\}$$

La funció obtinguda per a la velocitat inicial, v_0 , segons les condicions restrictives serà:

$$v_B = \%[[1, 1]][[2]];$$

$$v_0 = v_B /. \{P_A \rightarrow P_0, P_R \rightarrow 0\}$$

$$\frac{K_1 k_2 P_0}{1 + K_1 P_0}$$

Representació gràfica de les funcions $v_0 = f(P_0)$:

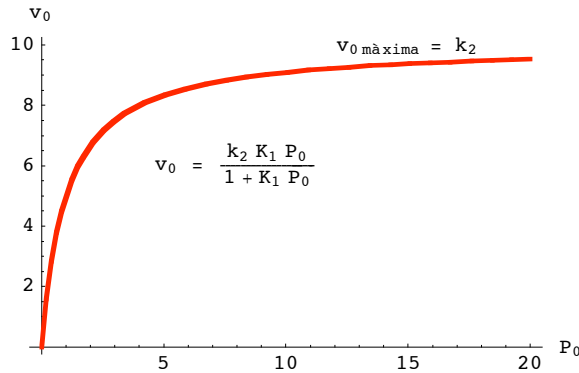
```

plotB =
  Plot[v0 /. {k2 -> 10, K1 -> 1}, {P0, 0, 20}, Evaluate[opts], DisplayFunction -> Identity];

grafB = Graphics[{Text["v0 =  $\frac{k_2 K_1 P_0}{1 + K_1 P_0}$ ", {8, 6}], Text["v0 m\u00e0xima = k2", {15, 10}]}];

Show[plotB, grafB, DisplayFunction -> $DisplayFunction];

```



Que tamb\u00e9 una representaci\u00f3 de $1/v_0$ vs $1/P_0$ hauria de donar una recta d'ordenada a l'Origen $1/k_2$ i pendent = $1/(k_2 K_1)$

b) \u00bfQuina \u00e9s l'etapa controlant a cadascuna de les dues temperatures que apareixen en la taula?.

b1) Si representem les dades a cada temperatura tindrem: $T = 380 + 273.15 \text{ K}$

```

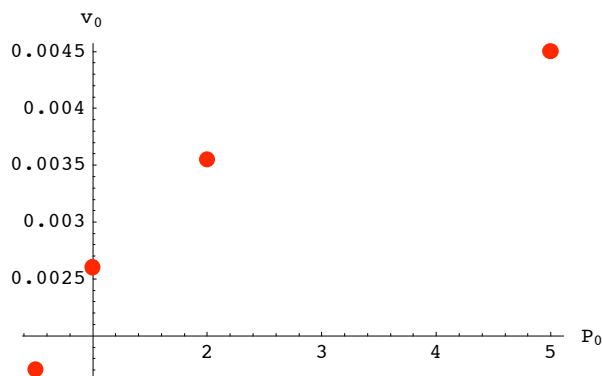
v0 := {1.7, 2.6, 3.55, 4.5} 10^-3 mol / h

P := {0.5, 1., 2., 5.} atm;

dades1 := Transpose[{P / atm, v0 / (mol / h)}];

lp1 = ListPlot[dades1, opts];

```



Conclusi\u00f3 L'etapa que controla la reacci\u00f3 \u00e9s la reacci\u00f3 superficial.

Podem linearitzar l'equaci\u00f3

```

opts11 := {PlotStyle -> {Thickness[0.01], RGBColor[1, 0, 0], PointSize[0.03]},
  AxesLabel -> {"1/P0", "1/v0"}};

dades11 := Transpose[{1 / (P / atm), 1 / (v0 / (mol / h))}];

```

```
dades11 // TableForm
```

```
2.      588.235
1.      384.615
0.5     281.69
0.2     222.222
```

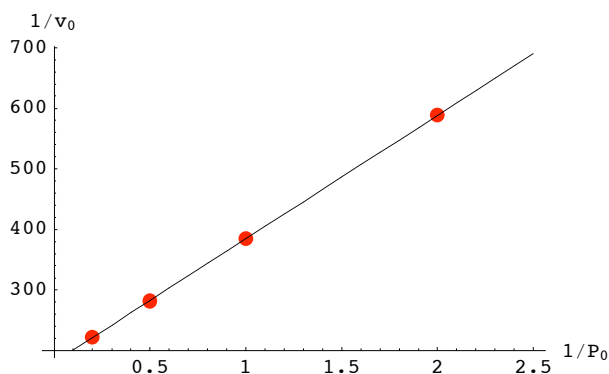
```
lp11 = ListPlot[dades11, opts11, DisplayFunction -> Identity];
```

```
fit11 = Fit[dades11, {1, x}, x]
```

```
180.788 + 203.679 x
```

```
pt11 = Plot[fit11, {x, 0.1, 2.5}, DisplayFunction -> Identity];
```

```
Show[lp11, pt11, DisplayFunction -> $DisplayFunction];
```



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

```
regres11 = Regress[dades11, {1, x}, x]
```

		Estimate	SE	TStat	PValue	
{ParameterTable ->	1	180.788	0.703172	257.104	0.0000151277,	
	x	203.679	0.611454	333.105	9.0122×10^{-6}	
RSquared -> 0.999982, AdjustedRSquared -> 0.999973, EstimatedVariance -> 0.698213,						
ANOVA Table ->	Model	1	77473.1	77473.1	110959.	9.0122×10^{-6}
	Error	2	1.39643	0.698213		
	Total	3	77474.5			

```
OrdenadaOrigen := fit11[[1]]; pendent = fit11[[2, 1]];
```

```
k2 = (1 / OrdenadaOrigen) mol / h
```

$$\frac{0.00553134 \text{ mol}}{\text{h}}$$

```
K1 = (OrdenadaOrigen / pendent) atm-1
```

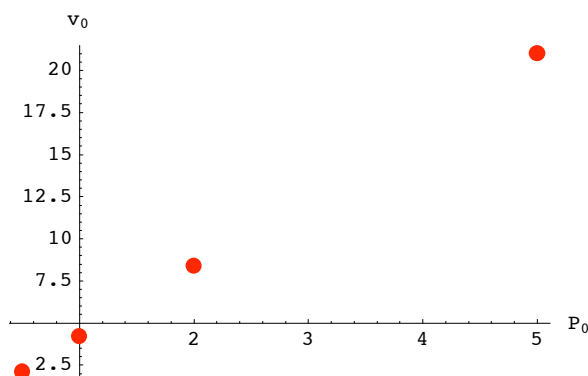
$$\frac{0.887615}{\text{atm}}$$

b2) Si representem les dades per a la temperatura: $T = 825 + 273.15 \text{ K}$

```
v20 := {2.1, 4.2, 8.4, 21.} mol / h
```

```
dades2 := Transpose[{P / atm, v20 / (mol / h)}]
```

```
lp2 = ListPlot[dades2, opts];
```



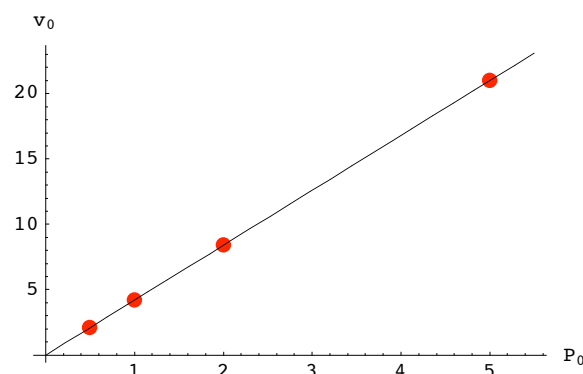
Conclusió L'etapa que controla la reacció és l'Adsorció Superficial. (la primera)

```
fit2 = Fit[dades2, {x}, x]
```

```
4.2 x
```

```
pt2 = Plot[fit2, {x, 0, 5.5}, DisplayFunction -> Identity];
```

```
Show[lp2, pt2, DisplayFunction -> $DisplayFunction];
```



```
k1 = fit2[[1]] mol/h
```

$$\frac{4.2 \text{ mol}}{\text{h}}$$

c) Expliqueu per qué poden produir-se alteracions en l'etapa controlant al variar la temperatura.

L'equació d'Arrhenius indica que:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

A $T \gg$ l'exponencial $\rightarrow 1$ i la k la determina el factor preexponencial

A $T \ll$ l'exponencial és prou significativa i és E_a qui determina la constant de velocitat

S'observa entre T_1 i la T_2 una variació molt gran de les constants de velocitat, $k_2 \ll k_1$

5.- S'introdueix un capil·lar de 0.1 mm de diàmetre farcit de mercuri en l'interior d'una dissolució aquosa que conté 0.01 M de CaCl_2 a la temperatura de 25° C. Se connecta aquest capil·lar, junt amb un elèctrode de referència, a una font de alimentació.

a) ¿Quina serà l'altura del mercuri en el capil·lar en equilibri quan el potencial aplicat siga nul?. Utilitza el model de doble capa difusa sabent que quan el potencial aplicat és -0.45 V , la càrrega superficial en la interfase mercuri/dissolució s'anul·la i la tensió superficial val 0.428 N m^{-1}

Segons el model de doble capa difusa la tensió superficial ve donada per l'equació:

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

En aquesta equació el màxim de la tensió superficial s'assoleix quan el potencial és nul.

A causa de les distintes contribucions (com el potencial del contra-elèctrode), aleshores, $\phi_e = V - V_{\max}$, i en aquest cas ens diuen que el potencial en el màxim és $V_{\max} = -0.45V$.

Per poder determinar l'altura que en demanen necessite calcular la tensió superficial quan $V = 0$, per tant:

(1) Si $V = -0.45V \rightarrow \sigma = -\frac{\partial\gamma}{\partial\phi_e} = 0$ doncs s'assoleix el màxim i per tant $\gamma^{\max} = 0.428 \text{ N m}^{-1}$

(2) Per a una dissolució de CaCl_2 de concentració 0.01 M se tindrà:

$$\mathbf{z} := \{-1, 2\};$$

$$\mathbf{c} := \{0.02, 0.01\} \text{ M};$$

$$\text{forçaIonica} := \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 z[[i]]^2 c[[i]]; \text{forçaIonica} / . \text{M} \rightarrow 1000 \text{ mol} / \text{m}^3$$

$$\frac{30. \text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$\epsilon_0 = 8.85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1};$$

$$\epsilon = 78.5 \epsilon_0$$

$$\frac{6.95054 \times 10^{-10} \text{ C}^2}{\text{J m}}$$

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

$$\chi_D / . \{ \text{R} \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \text{T} \rightarrow 298.15 \text{ K}, \text{F} \rightarrow \frac{96485.3 \text{ C}}{\text{mol}}, \text{M} \rightarrow 1000 \text{ mol} / \text{m}^3 \} / . \sqrt{\text{m}^2} \rightarrow \text{m}$$

$$1.75634 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$\text{gamma}[V_] := \text{gammaMax} - \frac{\epsilon}{2 \chi_D} (V + 0.45)^2 \text{ Volt}^2;$$

$$\gamma_0 = \text{gamma}[0] / . \{ \text{gammaMax} \rightarrow 0.428 \text{ N m}^{-1}, \text{J} \rightarrow \text{C Volt} \} / . \text{C Volt} \rightarrow \text{N m}$$

$$\frac{0.387931 \text{ N}}{\text{m}}$$

$$\mathbf{h} := \frac{2 \gamma_0}{r \rho g};$$

$$\mathbf{h} / . \{ r \rightarrow \frac{0.1}{2} 10^{-3} \text{ m}, \rho \rightarrow 13579. \text{ kg m}^{-3}, g \rightarrow 9.81 \text{ m s}^{-2} \} / . \{ \text{N} \rightarrow \text{kg m s}^{-2} \} / . \text{m} \rightarrow 100 \text{ cm}$$

$$11.6487 \text{ cm}$$

b) Si ara es treballa romanent el potencial aplicat constant e igual a -0.45 V . i s'afegeix un solut neutre del qual la concentració superficial d'excés se pot expressar, en el sistema internacional com $\Gamma = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ c}$ (per a $c < 1 \text{ mol} / \text{m}^3$). ¿Quina serà l'altura del mercuri en el capil·lar si s'afegeix una concentració de solut igual a $0.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$?

$$\text{CsupExcés} := \mathbf{b} \text{ conc};$$

La $\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc}$, aleshores $\rightarrow d\gamma = -\frac{RT}{c} \Gamma dc$ que si integrem l'equació diferencial:

$\int_{\gamma_0}^{\gamma} d\gamma = -RTb \int_0^c dc$ obtenim l'equació $\rightarrow \gamma = \gamma_0 - RTbc$, aleshores:

$$\text{gammaC}[c_] := \text{gammaMax} - R T b c M;$$

$$\gamma_2 = \text{gammaC}[0.5 \cdot 10^{-3}] /. \{\text{gammaMax} \rightarrow 0.428 \text{ N m}^{-1}, \\ R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 298.15 \text{ K}, b \rightarrow 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ m}, M \rightarrow 1000 \text{ mol} / \text{m}^3\} /. \text{J} \rightarrow \text{N m} \\ \frac{0.408168 \text{ N}}{\text{m}}$$

$$h := \frac{2 \gamma_2}{r \rho g};$$

$$h /. \{r \rightarrow \frac{0.1}{2} \cdot 10^{-3} \text{ m}, \rho \rightarrow 13579. \text{ kg m}^{-3}, g \rightarrow 9.81 \text{ m s}^{-2}\} /. \{\text{N} \rightarrow \text{kg m s}^{-2}\} /. \text{m} \rightarrow 100 \text{ cm}$$

$$12.2564 \text{ cm}$$

Dades addicionals

$$\sigma = 78.5 \text{ mN}$$

$$\rho_{\text{Hg}} = 13.579 \text{ g cm}^{-3}$$

$$\sigma = 8.854188 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$$

$$g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$$

$$\sigma = \frac{r \rho g h}{2} \text{ si } \cos \theta = 1 \text{ (ascens capil·lar)}$$

$$\sigma = \sigma^{\text{max}} \sigma \frac{\sigma}{2 \sigma_D} \sigma_e^2 \text{ (Doble capa difusa on } \sigma_D = \left(\frac{\sigma R T}{2 I F^2} \right)^{1/2} \text{)}$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c} \right) = \sigma R T \text{ (Isoterma de Gibbs per a dissolucions ideals)}$$