

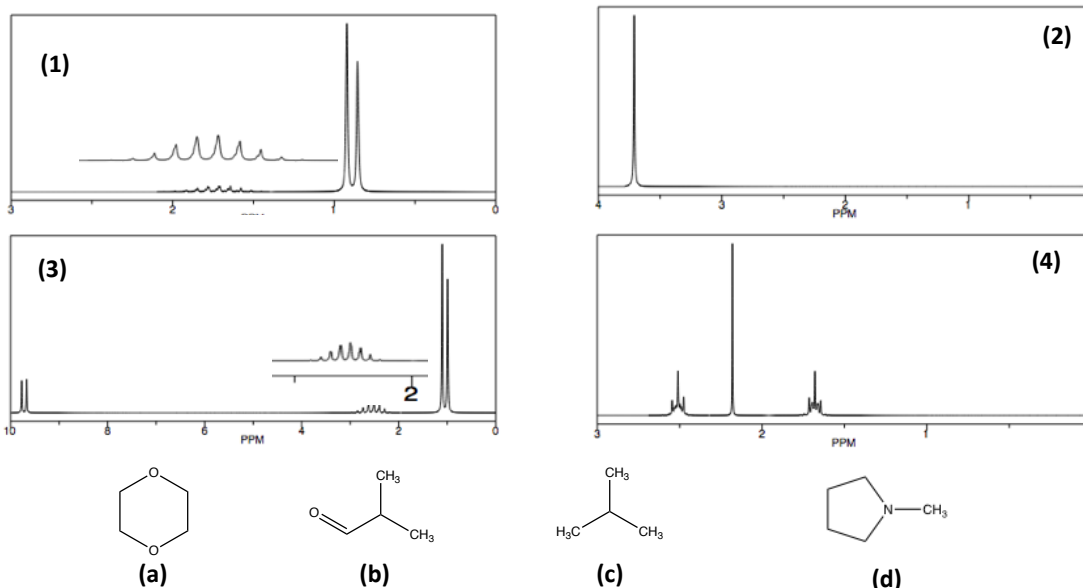
EXAMEN DE QUÍMICA FÍSICA III

21 de juny de 2018 (2^a Convocatòria)

EXERCICI 1.- Marqueu sense ambigüitat en aquest mateix full la resposta correcta de cada apartat.

Cada resposta correcta val 2 punts i cada una d'incorrecta descompta 0.5 punts. Excepcionalment, en l'apartat 1.1 els errors no descomptent i cada encert val 0.5 punts. [2 × 5 = 10 punts].

1.1.- Assigneu a quina substància de les indicades més avall correspon cadascun dels següents espectres de RMN- ¹H



(1)	(2)	(3)	(4)
(c)	(a)	(b)	(d)

1.2.- Per a un sistema format per N partícules idèntiques, cadascuna de les quals té tres possibles nivells energètics

($i=1, 2, 3$), amb degeneració igual a i^2 , la funció de partició de les partícules val:

- (a) 1 quan la temperatura tendeix a zero i 3 quan tendeix a infinit.
- (b) $1/N!$ quan la temperatura tendeix a zero i $3N/N!$ quan tendeix a infinit.
- (c) 1 quan la temperatura tendeix a zero i 14 quan tendeix a infinit.
- (d) $1/N!$ quan la temperatura tendeix a zero i $14^N/N!$ quan tendeix a infinit.

1.3.- L'energia d'un microestat:

- (a) És independent de la temperatura.
- (b) Depèn de la temperatura i el volum.
- (c) Depèn del nombre de partícules, el volum que ocupen i la temperatura.
- (d) És tota la informació disponible sobre el mateix.

1.4.- Si en una mostra de gas augmentem la pressió mantenint la temperatura constant:

- (a) La velocitat mitjana en mòdul augmenta.
- (b) La velocitat mitjana en mòdul disminueix.
- (c) La velocitat mitjana en mòdul no canvia.
- (d) El gas deixa de ser ideal i les funcions de distribució de velocitats de Maxwell-Boltzmann deixen de ser vàlides.

1.5.- Es tenen dues mostres de gas (1 mol de CO_2 i 1 mol de N_2) a la mateixa temperatura:

- (a) Les dues presenten la mateixa energia mitjana de translació però el nitrogen té una velocitat mitjana en mòdul major .
- (b) Les dues presenten la mateixa energia mitjana de translació però el nitrogen té una velocitat mitjana en mòdul menor .
- (c) Les dues presenten la mateixa velocitat mitjana en mòdul però el nitrogen té una energia cinètica de translació mitjana major .
- (d) Les dues presenten la mateixa velocitat mitjana en mòdul però el nitrogen té una energia cinètica de translació mitjana menor.

EXERCICI 2. Els àtoms de liti ($M = 13.88 \text{ g mol}^{-1}$) tenen termes electrònics fonamentals dobles. La molècula Li_2 té una energia de dissociació $D_0 = 101 \text{ kJ mol}^{-1}$, una constant rotacional de 0.4628 cm^{-1} i una vibració amb $\nu = 201.68 \text{ cm}^{-1}$.

2.1.- Calculeu la contribució vibracional a l'energia interna molar a 300 K. [4 punts]

2.2.- Calculeu la constant d'equilibri a $T = 300 \text{ K}$ per a la reacció $\text{Li}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ Li} (\text{g})$. [6 punts]

Apartat 2.1.-

La contribució vibracional a l'energia interna molar per a molècules diatòmiques gasoses ve donada en funció de la temperatura característica vibracional per:

$$U_{m,vib} = N_A k \frac{\theta_{vib}}{e^{\frac{\theta_{vib}}{T}} - 1} = R \frac{\theta_{vib}}{e^{\frac{\theta_{vib}}{T}} - 1}$$

Sabent que l'expressió per a la temperatura característica vibracional és

$$\theta_{vib} := \frac{h c \bar{\nu}}{k_B};$$

$$\theta_{vib} / . \{ h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}, c \rightarrow 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \\ \bar{\nu} \rightarrow 201.68 \text{ cm}^{-1}, k_B \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \} / . m \rightarrow 100 \text{ cm}$$

$$\text{Out}[113]= 290.171 \text{ K}$$

Substituint en l'energia els valors corresponents tindrem:

$$\text{UmVib}[T_, \theta_{vib}_] := R \frac{\theta_{vib}}{\text{Exp}\left[\frac{\theta_{vib}}{T}\right] - 1};$$

$$\text{UmVib}[T, \theta_{vib}] / . \{ R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 300 \text{ K}, \theta_{vib} \rightarrow 290.171 \text{ K} \}$$

$$\text{Out}[115]= \frac{1479.54 \text{ J}}{\text{mol}}$$

```
In[116]:= Style["Um, vib = " PrecedenceForm[ $\frac{1479.5372920729665 \text{ J}}{\text{mol}}$ , 500],
  [estilo [forma de precedencia mol],
  "Subsubsection", FontColor → Hue[0.65] ]
  [color de tipo de [tonalidad]
```

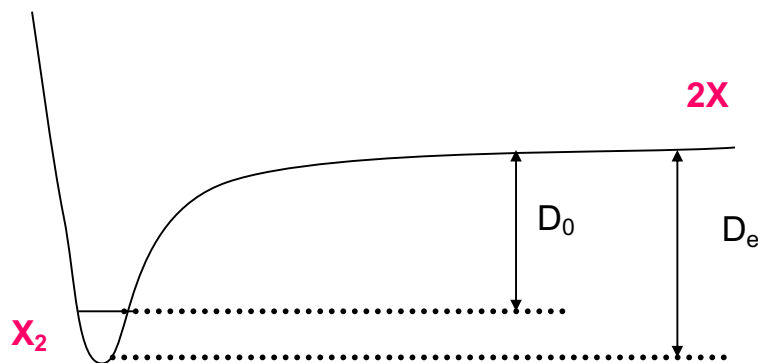
```
Out[116]= Um, vib =  $\frac{1479.54 \text{ J}}{\text{mol}}$ 
```

Apartat 2.2.- Càlcul de la constant d'equilibri de la reacció $\text{Li}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{Li}(\text{g})$

L'expressió per calcular la constant d'equilibri d'una reacció en fase gas segons la Termodinàmica Estadística ve donada per:

$$K_P = \left[\prod_J \left(\frac{q_{J,m}^0}{N_A} \right)^{\nu_J} \right] e^{-\frac{\Delta U_r(0)}{RT}}$$

Per al nostre cas que és una molècula diatòmica homonuclear que es dissocia en dos àtoms de Li fem servir:



$$K_P = \frac{\left(\frac{q_{X,m}^0}{N_A} \right)^2}{\left(\frac{q_{X_2,m}^0}{N_A} \right)} e^{-\frac{\Delta U_r(0)}{RT}} \quad \rightarrow$$

$$K_P = \frac{\left(\frac{q_{X,\text{tras},m}^0 q_{X,\text{ele}}}{N_A} \right)^2}{\frac{q_{X_2,\text{tras},m}^0 q_{X_2,\text{rot}} q_{X_2,\text{vib}} q_{X_2,\text{ele}}}{N_A}} e^{-\frac{D_0(X_2)}{RT}}$$

Per tant haurem de calcular cadascun dels termes de l'expressió tant per als àtoms com per a la molècula reactiu.

Per als àtoms de Li $m_{\text{Li}} = 6.94 \text{ g mol}^{-1}$:

$$q(V_m^0, T) = q_{\text{tras}}(V_m^0, T) q_{\text{ele}}(T)$$

$$q_{\text{tras},m}^0 = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V_m^0 = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{P^0}$$

$$q_{\text{ele}} \approx g_{\text{ele},0} = 2$$

$$q_{\text{trasStandard}} := \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{RT}{P_0} \right);$$

$$\begin{aligned} \text{In[128]} := & q_{\text{trasStandard}} /. \{m \rightarrow 6.94 \times 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}, \\ & k_B \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 300 \text{ K}, h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}, \\ & R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, P_0 \rightarrow 10^5 \text{ J m}^{-3}\} /. \text{J} \rightarrow \text{kg m}^2 \text{ s}^{-2} /. \left(\frac{1}{\text{m}^2} \right)^{3/2} \text{ m}^3 \rightarrow 1 \end{aligned}$$

$$\text{Out[128]} = \frac{4.45331 \times 10^{29}}{\text{mol}}$$

$$\text{In[136]} := \text{qmolarStandardLi} :=$$

$$q_{\text{trasStandard}} * q_{\text{ele}} /. q_{\text{trasStandard}} \rightarrow \frac{4.453309780200837 \cdot *^{29}}{\text{mol}} /. q_{\text{ele}} \rightarrow 2;$$

$$\text{qmolarStandardLi}$$

$$\text{Out[136]} = \frac{8.90662 \times 10^{29}}{\text{mol}}$$

Per a les molècules de Li_2 $m = 13.88 \text{ g mol}^{-1}$ i $\sigma=2$:

$$\text{In[138]} := q_{\text{trasStandardLi2}} := \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{RT}{P_0} \right);$$

$$\begin{aligned} q_{\text{trasStandardLi2}} /. \{m \rightarrow 13.88 \times 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}, \\ k_B \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 300 \text{ K}, h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}, \\ R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, P_0 \rightarrow 10^5 \text{ J m}^{-3}\} /. \text{J} \rightarrow \text{kg m}^2 \text{ s}^{-2} /. \left(\frac{1}{\text{m}^2} \right)^{3/2} \text{ m}^3 \rightarrow 1 \end{aligned}$$

$$\text{Out[138]} = \frac{1.25959 \times 10^{30}}{\text{mol}}$$

$$\text{In[140]} := q_{\text{rotLi2}} := \frac{k_B T}{\sigma h c \bar{B}};$$

$$\text{In[142]} := q_{\text{rotLi2}} /. \{k_B \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 300 \text{ K}, \sigma \rightarrow 2, \\ h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}, c \rightarrow 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \bar{B} \rightarrow 0.4628 \text{ cm}^{-1}\} /. m \rightarrow 100 \text{ cm}$$

$$\text{Out[142]} = 225.272$$

$$\text{In[143]} := q_{\text{vibLi2}} := \frac{1}{1 - \text{Exp}\left[-\frac{h c \bar{\nu}}{k_B T}\right]};$$

$$\text{In[144]} := q_{\text{vibLi2}} /. \{k_B \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 300 \text{ K}, h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}, \\ c \rightarrow 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \bar{\nu} \rightarrow 201.68 \text{ cm}^{-1}\} /. m \rightarrow 100 \text{ cm}$$

$$\text{Out[144]} = 1.61325$$

$$q_{\text{eleLi}_2} = 1$$

Aleshores per a calcular la K_p de la reacció, aplicant l'equació anterior:

$$K_p = \frac{\left(\frac{q_{X,\text{tras,m}}^0 q_{X,\text{ele}}}{N_A} \right)^2}{\frac{q_{X_2,\text{tras,m}}^0 q_{X_2,\text{rot}} q_{X_2,\text{vib}} q_{X_2,\text{ele}}}{N_A}} e^{-\frac{D_0(X_2)}{RT}}$$

On el terme exponencial si coneguem D_0 valdrà:

$$\text{In[145]:= Exp}\left[-\frac{D_0}{RT}\right] /. \{D_0 \rightarrow 101 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 300 \text{ K}\}$$

$$\text{Out[145]= } 2.59885 \times 10^{-18}$$

$$\text{In[151]:= } K_p := \frac{1}{N_A} \left(\left(\frac{4.453309780200837 \cdot 10^{29}}{\text{mol}} * 2 \right)^2 / \left(\frac{1.2595862177217542 \cdot 10^{30}}{\text{mol}} * 1 \right) \right) \text{Exp}\left[-\frac{D_0}{RT}\right];$$

$$K_p /. \{N_A \rightarrow 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}, D_0 \rightarrow 101 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 300 \text{ K}\}$$

$$\text{Out[151]= } 7.4786 \times 10^{-15}$$

$$\text{In[152]:= Style}\left["K_p = " \text{PrecedenceForm}\left[7.478596575381407 \cdot 10^{-15}, 500\right], \text{estilo} \left[\text{forma de precedencia} \right], \text{Subsubsection}], \text{FontColor} \rightarrow \text{Hue}\left[0.65\right] \left[\text{color de tipo de: } \left[\text{tonalidad} \right] \right]$$

$$\text{Out[152]= } K_p = 7.4786 \times 10^{-15}$$

EXERCICI 3.-

3.1.- S'obté l'espectre de RMN ^1H d'alta resolució del 1-iodo-2cloretà en un aparell de 800 MHz.

(a) De quantes senyals i amb quina intensitat estarà format l'espectre? [1 Punt].

(b) Se sap que les senyals apareixen separades de la del TMS (tetrametilsilà) per 2570 i 3160 Hz. Quin és el valor del desplaçament químic dels diferents tipus de protons de la mostra? [2 Punts].

3.2.- Es disposa d'una mostra d'un mol de cianur d'hidrogen gasos a 298K. S'assumeix un comportament ideal.

(a) Calculeu el nombre de molècules en els nivells rotacionals $J=0$ i $J=1$, tot sabent que la temperatura característica rotacional val 2.13K. Quin nivell rotacional està més poblat el $J=0$ o el $J=1$? Per què? [1 Punt].

(b) Calculeu la contribució rotacional a l'energia interna i entropia molars [2 Punts].

3.3.- S'ha estudiat la reacció unimolecular en fase gas $A \rightarrow B$ utilitzant mètodes de la química quàntica i s'han determinat les següents propietats dels reactius, productes i de l'estat de transició (E.T.) a 400K.

	A	B	E. T.
$q_{\text{rot}} (400 \text{ K})$	5.65×10^3	4.34×10^3	2.71×10^4
$q_{\text{vib}}^* (400 \text{ K})$	3.53	4.67	5.78*
$q_{\text{ele}} (400 \text{ K})$	1	1	1
Energia potencial relativa (kcal mol ⁻¹)	0	-3.0	16.5
Energia de punt zero (kcal mol ⁻¹)	16.2	15.7	15.2

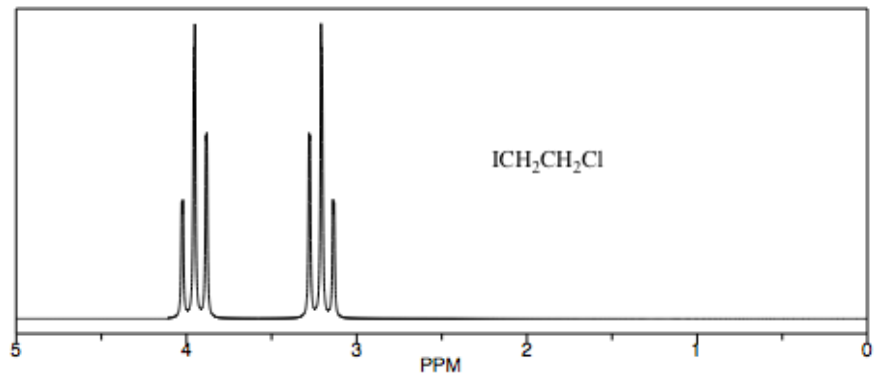
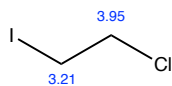
* Excloent-hi la contribució de la coordenada de reacció.

La massa molecular d'A és 132.2 g mol⁻¹. Totes les espècies implicades en la reacció són de capa tancada sense estats electrònics excitats de baixa energia.

(a) Si el reactor de reacció té un volum d'1 dm³ i conté 1 mol d'A, calculeu els grams d'aquesta substància que col·lisionen per cada cm² de les parets del reactor en 1 s a 400K [2Punts].

(b) calcular la constant de velocitat a 400K en unitats del SI [2Punts].

Apartat 3.1.- (a)



Protocol of the H-1 NMR Prediction (Lib=SU Solvent=DMSO 100 MHz):

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
CH2 3.21		1.37	methylene
		1.60	1 alpha -I
		0.24	1 beta -Cl
CH2 3.95		1.37	methylene
		2.05	1 alpha -Cl
		0.53	1 beta -I

1H NMR Coupling Constant Prediction

shift atom index coupling partner

L'estructura de la molècula 1-iodo-2-Cloretà conté 2 grups CH₂ que poden acoblar-se entre ells seguint la regla del "n+1" provocant l'aparició de dues senyals que **seran triplets amb intensitats : 1:2:1**

3.1.- (b) desplaçament δ dels dos tipus d'H

L'expressió que relaciona les freqüències d'aparició de les senyals respecte del TMS (que es fixa en $\delta_{\text{TMS}} = 0$ com a referència de mesura ve donada per la següent relació:

$$\Delta\nu = \nu_{\text{eq}} * \Delta\delta \cdot 10^{-6};$$

On si se coneix a quina $\Delta\nu$ apareix un grup CH_n podem calcular a quin $\Delta\delta$ del TMS (referència) el trobarem en l'espectre de RMN:

$$\text{In[5]:= } \Delta\delta := \frac{\Delta\nu}{\nu_{\text{eq}}} * 10^6;$$

$$\text{In[6]:= } \Delta\delta /. \{\Delta\nu \rightarrow \{3160 \text{ Hz}, 2570 \text{ Hz}\}, \nu_{\text{eq}} \rightarrow 800 \times 10^6 \text{ Hz}\} // \text{N}$$

[valor numérico]

Out[6]= {3.95, 3.2125}

Axí doncs, tindrem $\Delta\delta = 3.95$ per al cas del grup CH_2Cl i $\Delta\delta = 3.21$ per al cas del grup CH_2 :

$$\Delta\delta_{\text{HCCl}} = 3.95$$

$$\Delta\delta_{\text{HCl}} = 3.21$$

(els H's units al C substituït pel Clor estan més desapantallats que els H's units al C substituïts pel lode).

Apartat 2.2.- (a)

Per a calcular la proporció de molècules en un nivell rotacional o en un altre necessitem calcular la funció de partició, que en aquest cas és la **funció de partició rotacional** a eixa temperatura tenint en compte que la molècula de HCN és linial i el seu $\sigma = 1$:

$$\text{In[9]:= } q_{\text{rot}}[T_] := \frac{T}{\sigma \theta_{\text{rot}}};$$

$$\text{In[10]:= } q_{\text{rot}}[298 \text{ K}] /. \{\theta_{\text{rot}} \rightarrow 2.13 \text{ K}, \sigma \rightarrow 1\}$$

Out[10]= 139.906

Tot i que es tracta de calcular el nombre de molècules en un **nivell** (degeneració g_i) tindrem l'expressió:

$$\frac{\langle N_j \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{g_j e^{-\frac{\epsilon_j}{k_B T}}}{q_{\text{rot}}}$$

aleshores:

Proporció de molècules en el nivell rotacional $J=0$ amb degeneració $g_0=1$:

$$\text{In[11]:= } \text{Solve}\left[\text{proporcioNivell}J_0 == \frac{g_0 \text{Exp}\left[-\frac{\epsilon_0}{k_B T}\right]}{q_{\text{rot}}}, \text{proporcioNivell}J_0\right] /. \text{[resuelve]}$$

$$\{g_0 \rightarrow 1, \epsilon_0 \rightarrow 0, k_B \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, q_{\text{rot}} \rightarrow 139.906\}$$

Out[11]= {{proporcioNivell}J_0 -> 0.00714766}}

Com la mostra és d'un mol el valor de la $N = N_A = 6.02214 \times 10^{23}$ molècules, per tant

$$\text{In[16]:= } \text{Solve}\left[\frac{N_0}{N_A} == 0.00714766, N_0\right] /. N_A \rightarrow 6.02214 \times 10^{23} \text{ molècules}$$

[resuelve]

Out[16]= {{N_0 -> 4.30442 \times 10^{21} molècules}}

Proporció de molècules en el nivell rotacional $J=1$ amb degeneració $g_1=2J+1$:

```
In[27]:= Solve[proporcioNivellJ1 ==  $\frac{g_1 \text{Exp}\left[-\frac{\epsilon_1}{k_B T}\right]}{q_{\text{rot}}}$ , porporcioNivellJ1] /.
```

```
{g1 -> (2 J + 1), ε1 -> k_B θ_rot J (J + 1), q_rot -> 139.906, T -> 298 K} /. J -> 1 /. θ_rot -> 2.13 K
```

```
Out[27]:= {{porporcioNivellJ1 -> 0.0211386}}
```

```
In[68]:= Solve[ $\frac{N_1}{N_A} == 0.0211386$ , N1] /. NA -> 6.02214 1023 molècules
```

```
Out[68]:= {{N1 -> 1.273 × 1022 molècules}}
```

Com se pot observar el nivell J=1 està més poblat que el nivell J=0 a causa de la seua degeneració (hi ha que comptar amb 3 estats degenerats mentre que el J=0 només ne té un.

Apartat 3.2- (b) Càlcul de la contribució rotacional a l'energia interna i a l'entropia molars.

L'energia interna per a un gas suposat comportament ideal ve donada per la següent expressió:

$$U - U(0) = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}$$

On com Q representa la funció de partició canònica estan incloses tots els moviments interns i externs dels elements del sistema.

Si només ens interessa la contribució rotacional a l'energia interna, només necessitem la funció de partició rotacional, aleshores l'expressió serà:

$$U_{\text{rot}} = NkT^2 \frac{d \ln q_{\text{rot}}(T)}{dT} = NkT^2 \frac{d \ln \frac{kT}{\sigma hB}}{dT} = NkT^2 \frac{1}{T} = NkT = nRT$$

Com es tracta de n=1 mol i la molècula de HCN és lineal amb $\sigma = 1$ (assimètrica).

```
In[66]:= Solve[U_rot == R T, U_rot] /. {R -> 8.31451 J K-1 mol-1, T -> 298 K}
```

```
Out[66]:= {{U_rot ->  $\frac{2477.72 \text{ J}}{\text{mol}}$ }}
```

```
In[67]:= StyleForm["U_m,rot = " PrecedenceForm[ $\frac{2477.72398 \text{ J}}{\text{mol}}$ , 500],
```

```
"Subsubsection", FontColor -> Hue[.65]]
```

```
Out[67]//StyleForm=
```

$$U_{m,\text{rot}} = \frac{2477.72 \text{ J}}{\text{mol}}$$

Respecte de l'entropia, l'expressió a utilitzar per a un gas comportament ideal serà:

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln Q$$

On se compten totes les contribucions com abans, però si només volem la contribució rotacional

necessitem la q_{rot} :

$$S_{rot} = NkT \left(\frac{d \ln q_{rot}}{dT} \right) + Nk \ln q_{rot} =$$

$$= NkT \frac{d \ln \frac{kT}{\sigma h B}}{dT} + Nk \ln \frac{kT}{\sigma h B} = NkT \frac{1}{T} + Nk \ln \frac{kT}{\sigma h B}$$

Que per a $n=1$ i $\sigma=1$, tenint en compte que $\theta_{rot} = \frac{hB}{k}$ tindrem:

```
In[46]:= S_molar_rot := R + R Log[ $\frac{T}{\theta_{rot}}$ ] /. {R -> 8.31451 J K-1 mol-1, T -> 298 K,  $\theta_{rot}$  -> 2.13 K};
```

```
Out[46]:=  $\frac{S_{molar,rot}}{K mol}$ 
```

```
In[47]:= StyleForm["S_m,rot = " PrecedenceForm[S_molar_rot, 500],
[forma de estilo] [forma de precedencia]
"Subsubsection", FontColor -> Hue[.65]]
[color de tipo de: [tonalidad]
```

Out[47]//StyleForm=

$$S_{m,rot} = \frac{49.3963 \text{ J}}{\text{K mol}}$$

Apartat 3.3.- (a) Calcular la Z_p i després el nombre de grams de substància que colpegen.

Per a calcular el nombre de grams que colpegen amb la paret en unes condicions hem de fer ús de l'expressió i definició de Z_p

o nombre de molècules que per unitat d'àrea A i unitat de temps s col·lisionen amb la paret:

```
In[86]:= Zp[T_, M_] :=  $\frac{1}{4} \frac{P N_A}{R T} \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M}}$  ;
```

En comportament ideal sempre podem fer ús de la fórmula : $P V = n R T$ essent $n = N/N_A$ així:

```
In[87]:= Zp[T, M] /. {P / (R T) -> n / V}
```

```
Out[87]:=  $\frac{n \sqrt{\frac{R T}{M}} N_A}{\sqrt{2 \pi} V}$ 
```

Aleshores el nombre de col·lisions amb la paret seran:

In[92]:= $Z_p[T, M] \text{ col. lisions} /. \{P / (RT) \rightarrow n / V\} /. \{T \rightarrow 400 \text{ K}, M \rightarrow 132.2 \text{ g mol}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, N_A \rightarrow 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1},$

$$V \rightarrow 1000 \text{ cm}^3, n \rightarrow 1. \text{ mol}\} /. \sqrt{\frac{J}{g}} \rightarrow \sqrt{100000000.} \text{ cm s}^{-1}$$

Out[92]= $\frac{3.8106 \times 10^{24} \text{ col. lisions}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$

Per calcular els grams només hem de fer la transformació:

In[93]:= $\text{nombreGrams} = Z_p \frac{M}{N_A} /. \left\{ Z_p \rightarrow \frac{3.810601301700901 \cdot 10^{24} \text{ col. lisions}}{\text{cm}^2 \text{ s}}, M \rightarrow 132.2 \text{ g mol}^{-1}, N_A \rightarrow 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \right\}$

Out[93]= $\frac{836.516 \text{ g col. lisions}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$

In[95]:= `Style["Zp" PrecedenceForm[nombreGrams, 500],
[estilo [forma de precedencia
"Subsubsection", FontColor → Hue[0.65]
[color de tipo de· [tonalidad`

Out[95]= $Z_p = \frac{836.516 \text{ g col. lisions}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$

3.3.- (b) Càlcul de l constant de velocitat de reacció:

	A	B	E. T.
$q_{\text{rot}} (400 \text{ K})$	5.65×10^3	4.34×10^3	2.71×10^4
$q_{\text{vib}} (400 \text{ K})$	3.53	4.67	5.78*
$q_{\text{ele}} (400 \text{ K})$	1	1	1
Energia potencial relativa (kcal mol ⁻¹)	0	-3.0	16.5
Energia de punt zero (kcal mol ⁻¹)	16.2	15.7	15.2

* Excloent-hi la contribució de la coordenada de reacció.

Per a calcular la constant de velocitat de la reacció fem ús de l'expressió de la Cinètica Molecular:

In[98]:= $k_r := \left(\frac{k_B T}{h} \right) \left(\frac{\bar{q}^\ddagger}{N_A V} \right) \text{Exp} \left[- \frac{\Delta E_0^\ddagger}{R T} \right];$

Out[99]= $\frac{k_r}{h q_A} = \frac{e^{-\frac{\Delta E_0^\ddagger}{R T}} T \bar{q}^\ddagger k_B}{h q_A}$

Substituint cadascun dels valors que ens donen al problema i tot tenint en compte que la q_i del reactiu A i del ET correspon al producte de les $q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{ele}}$, que també $q_{\text{ele}} = 1$ tant per a l'ET (‡) com per a (A) tindrem:

Per a Calcular \bar{q}^\ddagger :

In[107]:= $q_{ET} := q_{rotET} * q_{vibET}; q_{ET} /. \{q_{rotET} \rightarrow 2.71 \times 10^4, q_{vibET} \rightarrow 5.78\}$

Out[107]= 156 638.

Per a Calcular q_A :

In[108]:= $q_A := q_{rotA} * q_{vibA}; q_A /. \{q_{rotA} \rightarrow 5.65 \times 10^3, q_{vibA} \rightarrow 3.53\}$

Out[108]= 19 944.5

Per a calcular ΔE_0^\ddagger : $\Delta E_0^\ddagger = \text{EnergiaET} - \text{EnergiaA}$

In[109]:= $\text{energiaET} := \text{EnergiapuntZeroET} + \text{energiapotencialrelativaET};$
 $\text{energiaET} /. \{ \text{EnergiapuntZeroET} \rightarrow 15.2 \text{ kcal mol}^{-1}, \text{energiapotencialrelativaET} \rightarrow 16.5 \text{ kcal mol}^{-1} \}$

Out[109]= $\frac{31.7 \text{ kcal}}{\text{mol}}$

In[110]:= $\text{energiaA} := \text{EnergiapuntZeroA} + \text{energiapotencialrelativaA};$
 $\text{energiaA} /. \{ \text{EnergiapuntZeroA} \rightarrow 16.2 \text{ kcal mol}^{-1}, \text{energiapotencialrelativaA} \rightarrow 0.0 \text{ kcal mol}^{-1} \}$

Out[110]= $0. + \frac{16.2 \text{ kcal}}{\text{mol}}$

In[103]:= $k_r /. \{ k_B \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, T \rightarrow 400 \text{ K},$
 $h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}, \bar{q}^\ddagger \rightarrow 2.71 \times 10^4 * 5.78, q_A \rightarrow 5.65 \times 10^3 * 3.53,$
 $\Delta E_0^\ddagger \rightarrow ((15.2 + 16.5) - (16.2 + 0.0)) 4.184 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}, R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \}$

Out[103]= $\frac{222 523.}{s}$

In[111]:= $\text{Style}["k_r = " \text{PrecedenceForm}[\frac{222523.28634227838}{s}, 500],$

$\text{"Subsubsection", FontColor} \rightarrow \text{Hue}[0.65]$

Out[111]= $k_r = \frac{222 523.}{s}$

EXERCICI 4.-

4.1.- Els coeficients de difusió de l'hidrogen gas a través de ferro i níquel en estat sòlid són 2.6×10^{-13} i

$1.2 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivament. En un experiment es fa passar hidrogen a través d'una làmina de ferro de 10 cm^2 d'àrea i mesurem el flux i el gradient de concentració. Quina àrea hauria de tenir una làmina de níquel del mateix gruix perquè, per a un mateix gradient de concentració, el flux siga idèntic al mesurat per a la làmina de ferro? [3 punts]

4.2.- Teòricament, la recombinació d'àtoms d'H per donar H_2 catalitzada sobre una superfície metàl·lica pot produir-se o bé mitjançant un mecanisme de Langmuir-Hinshelwood (per reacció d'àtoms d'H adsorbits), o bé mitjançant un mecanisme d'Eley-Rideal (amb reacció d'un àtom d'H adsorbit amb un altre no adsorbit). Experimentalment s'observa que sobre una superfície de platí la reacció és d'ordre 1 a baixes temperatures i d'ordre 2 a temperatures molt altes. Tenint en compte la forta dependència de la constant d'adsorció amb la temperatura i sabent que l'etapa de reacció és lenta i irreversible, plantegeu les lleis de velocitat per als dos mecanismes

possibles i raoneu amb quin dels dos són coherents els ordres de reacció obtinguts experimentalment. [4 punts]

4.3. Al prestatge d'un laboratori hi havia tres mostres de poliestirè, amb graus de polimerització amb valors x , $2x$ i $3x$. Per error, pensant que es tractava del mateix polímer en tots els casos, un estudiant de TFG que treballava al laboratori va mesclar les tres mostres i les va posar en el mateix recipient.

Si la quantitat del polímer més petit en la mescla resultant és d'un 40% en pes i els altres dos polímers estan en proporcions de 30% cadascun, calculeu el valor de la dispersitat (o índex de polidispersitat). [3 punts]

Apartat 4.1.- Àrea de la làmina.

Considerem la primera llei de Fick de la difusió,

$$\Phi := J A; \quad \Phi := A D \Delta c;$$

on Φ es el flux, J és la densitat de flux i Δc es el gradient de concentració. Escrivim la 1^a llei de Fick

per a cadascuna de les làmines:

$$\left. \begin{aligned} \Phi_{\text{Fe}} &= A_{\text{Fe}} \cdot D_{\text{Fe}} \cdot \Delta c_{\text{Fe}} \\ \Phi_{\text{Ni}} &= A_{\text{Ni}} \cdot D_{\text{Ni}} \cdot \Delta c_{\text{Ni}} \end{aligned} \right\}$$

Se'ns diu que s'ha de complir: $\Phi_{\text{Fe}} = \Phi_{\text{Ni}} = i \nabla c_{\text{Fe}} = \nabla c_{\text{Ni}} = \nabla c$. Així doncs, podem expressar les dues equacions en funció d'aquests valors i resoldre el sistema per aïllar A_{Ni} :

$$\left. \begin{aligned} \Phi &= A_{\text{Fe}} \cdot D_{\text{Fe}} \cdot \nabla c \\ \Phi &= A_{\text{Ni}} \cdot D_{\text{Ni}} \cdot \nabla c \end{aligned} \right\} \quad \frac{\Phi}{\Phi} = \frac{A_{\text{Fe}} \cdot D_{\text{Fe}} \cdot \nabla c}{A_{\text{Ni}} \cdot D_{\text{Ni}} \cdot \nabla c}$$

$$A_{\text{Ni}} = A_{\text{Fe}} \frac{D_{\text{Fe}}}{D_{\text{Ni}}} = (10 \times 10^{-4} \text{ m}^2) \frac{2.6 \times 10^{-13}}{1.2 \times 10^{-12}} = 2.17 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \equiv \underline{\underline{2.17 \text{ cm}^2}}$$

Style["Àrea_làmina_Ni =" PrecedenceForm[2.17 cm², 500],

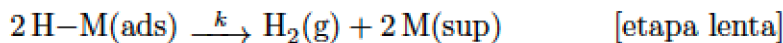
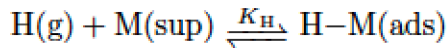
"Subsubsection", FontColor → Hue[0.65]

Àrea_làmina_Ni = 2.17 cm²

Apartat 4.2.- Ordres i Mecanismes.

Reacció de recombinació: $\text{H(g)} + \text{H(g)} \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$

Admetent el Mecanisme de Langmuir-Hinshelwood:



$$\theta_H = \frac{K_H P_H}{1 + K_H P_H} \quad v = k(\theta_H)^2 = k \left(\frac{K_H P_H}{1 + K_H P_H} \right)^2$$

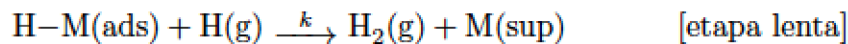
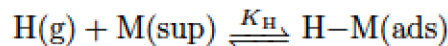
A temperatures baixes, K_H ser a molt gran, de manera que $K_H P_H \gg 1$:

$$v = k \left(\frac{K_H P_H}{1 + K_H P_H} \right)^2 \approx k \left(\frac{K_H P_H}{K_H P_H} \right)^2 = k \rightarrow \text{ordre zero}$$

A temperatures altes, K_H ser a molt petita, de manera que $K_H P_H \ll 1$:

$$v = k \left(\frac{K_H P_H}{1 + K_H P_H} \right)^2 \approx k \left(\frac{K_H P_H}{1} \right)^2 = k'(P_H)^2 \rightarrow \text{ordre 2}$$

Admetent el Mecanisme d'Eley-Rideal:



$$\theta_H = \frac{K_H P_H}{1 + K_H P_H} \quad v = k\theta_H P_H = k \frac{K_H P_H}{1 + K_H P_H} P_H = \frac{k K_H (P_H)^2}{1 + K_H P_H}$$

A temperatures baixes, K_H ser a molt gran, de manera que $K_H P_H \gg 1$:

$$v = \frac{k K_H (P_H)^2}{1 + K_H P_H} \approx \frac{k K_H (P_H)^2}{K_H P_H} = k P_H \rightarrow \text{ordre 1}$$

A temperatures altes, K_H ser a molt petita, de manera que $K_H P_H \ll 1$:

$$v = \frac{k K_H (P_H)^2}{1 + K_H P_H} \approx \frac{k K_H (P_H)^2}{1} = k'(P_H)^2 \rightarrow \text{ordre 2}$$

El mecanisme coherent amb els resultats experimentals donats a l'enunciat es el d'Eley-Rideal (ordre 1 a baixa temperatura i ordre 2 a altes temperatures).

Apartat 4.3.- Càlcul de l'Índex de polidispersitat.

Calculem les masses molars mitjanes en nombre i en pes i les deixem en funció de la massa molar del

monòmer, M_0 , i del grau de polimerització del primer polímer, x . El quocient dels dos valors és la dispersitat (antigament anomenada índex de polidispersitat”).

$$\begin{aligned}\bar{M}_n &= \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum \frac{W_i}{M_i} M_i}{\sum \frac{W_i}{M_i}} = \frac{\sum W_i}{\sum \frac{W_i}{x_i M_0}} \\ &= \frac{1}{\sum \frac{w_i}{x_i M_0}} = \frac{1}{\frac{0.4}{x M_0} + \frac{0.3}{2x M_0} + \frac{0.3}{3x M_0}} = \frac{1}{\frac{0.65}{x M_0}} = \frac{x_1 M_0}{0.65} \quad (1)\end{aligned}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \sum w_i M_i = \sum w_i x_i M_0 = 0.4 \times x M_0 + 0.3 \times 2x M_0 + 0.3 \times 3x M_0 = 1.9(x_1 M_0) \quad (2)$$

$$D = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{1.9(x_1 M_0)}{\frac{x_1 M_0}{0.65}} = 1.9 \times 0.65 = \underline{\underline{1.235}} \quad (3)$$

```
In[88]:= StyleForm["Índex de Polidispersitat = " PrecedenceForm[1.235, 500],
[forma de estil] [forma de precedencia]
"Subsubsection", FontColor -> Hue[0.65]]
[color de tipo de [tonalidad]
```

Out[88]//StyleForm=

Índex de Polidispersitat = 1.235

EXERCICI 5.

5.1. Se sap que la tensió superficial d'una dissolució aquosa d'un tensioactiu a 40 C es relaciona amb la concentració de solut mitjançant l'expressió:

$$\gamma = 72.8 - a \ln(1 + b C) \quad (\text{dynes cm}^{-1})$$

on $a = 33.6 \text{ dyn cm}^{-1}$ i $b = 16.46 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Es realitzen dues experiències d'ascens-descens capil·lar, la primera amb aigua pura i la segona amb una dissolució de concentració de tensioactiu 0.25 M. S'observa que la diferència d'altures aconseguides en utilitzar la primera i la segona dissolució és 35 mm. Suposeu que el canvi de densitat amb la concentració de solut és menyspreable.

(a) Determineu l'altura que s'assoleix en el capil·lar quan s'utilitza aigua pura, així com el radi del capil·lar. [3 punts]

(b) Assumint un comportament ideal, determineu el valor de l'àrea ocupada per una molècula de tensioactiu en el límit a altes concentracions. [2 punts]

5.2.- A continuació, es realitza un altre experiment amb el mateix capil·lar en un electròmetre i es determina l'altura que assoleix la columna de mercuri a 25 °C en funció del potencial aplicat. S'obté l'equació següent que s'ajusta als resultats experimentals:

$$\gamma = -0.1794 V^2 - 0.2094 V + 0.3492$$

on γ és la tensió superficial en N/m i V és el potencial en volts.

(a) A quin valor de potencial s'aconsegueix el màxim electrocapil·lar? Calculeu l'altura que aconseguix la columna de Hg a l'interior del capil·lar. Quant val la tensió superficial en el màxim

electrocapil·lar? [3 punts]

(b) Utilitzant el model de doble capa difusa, determineu el gruix de la capa iònica. [2 punts]

Dades addicionals:

- Densitat de l'aigua pura a 40 °C: $\rho = 0.9982 \text{ g cm}^{-3}$
- Densitat del mercuri a 25 °C: $\rho_{\text{Hg}} = 13.597 \text{ g cm}^{-3}$
- Permittivitat dielèctrica - $\epsilon = 78.5 \cdot \epsilon_0$

Apartat 5.1.- (a) Determineu l'altura i radi del capil·lar

```
In[14]:= gamma[C_] := 72.8 dinas cm-1 - a Log[(1. + b * C)];
           |logaritmo      |consta
```

```
In[15]:= gammas =
           gamma[C] /. C -> {0.00, 0.25} * mol dm-3 /. {a -> 33.6 dinas cm-1, b -> 16.46 dm3 mol-1}
           |cons...|constante
```

```
Out[15]= {0. +  $\frac{72.8 \text{ dinas}}{\text{cm}}$ ,  $\frac{17.9588 \text{ dinas}}{\text{cm}}$ }
```

L'expressió per a l'altura assolida pel líquid en un capil·lar ve donada per:

```
In[16]:= h[gammas_] :=  $\frac{2 * gammas}{\rho * R * g}$ ;
```

On ρ , R i g, són respectivament la densitat del líquid, el radi del capil·lar i l'acceleració de la gravetat.

```
In[19]:= Solve[3.5 cm == h[gammas[[1]]] - h[gammas[[2]]], R] /.
           |resuelve
```

```
{ $\rho \rightarrow 998.2 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $g \rightarrow 9.81 \text{ m s}^{-2}$ } /. dinas -> 10-5 kg m s-2 /. cm -> 0.01 m
```

```
Out[19]= {{R -> 0.000320024 m}}
```

```
In[22]:= h[gammas[[1]]] /. { $\rho \rightarrow 998.2 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $g \rightarrow 9.81 \text{ m s}^{-2}$ , R -> 0.0003200236069016883` m} /.
           dinas -> 10-5 kg m s-2 /. cm -> 0.01 m // Simplify
           |simplifica
```

```
Out[22]= 0. + 0.0464615 m
```

```
In[24]:= StyleForm[TableForm[{{0.04646 m, 3.2 * 10-4 m}},
           |forma de estilo|forma de tabla
```

```
TableHeadings -> {None, {"altura", "radi del capil·lar"}},
           |cabeceras de tabla |ninguno
```

```
TableAlignments -> Center], "Subsubsection", FontColor -> Hue[0.65]]
           |centro |color de tipo de...|tonalidad
```

```
Out[24]//StyleForm=
```

altura	radi del capil·lar
0.04646 m	0.00032 m

Apartat 5.2.- (b) Àrea de la molècula

Per a calcular l'àrea de la molècula al Punt de Pockels (limit de concentració) ve donada per: $A =$

$\frac{1}{\Gamma N_A}$ necessitem calcular el valor de Γ

$$\Gamma := - \frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C} \right)$$

In[25]:= `gamma[C]`
[constante]

Out[25]= $\frac{72.8 \text{ dinas}}{\text{cm}} - a \text{ Log}[1. + b C]$

In[26]:= `D[gamma[C], C]`
[deriva [C] cor]

Out[26]= $-\frac{a b}{1. + b C}$

Quan C se fa molt gran aleshores $b C \gggg 1$ i llavors se té que $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial C}\right) \rightarrow \frac{a}{C}$ amb la qual cosa:

$$\Gamma \rightarrow -\frac{C}{R T} \left(-\frac{a}{C}\right)$$

In[28]:= `concentracioSuperficialExces := \frac{a}{R T};`

In[29]:= `area = \frac{1}{concentracioSuperficialExces N_A}`

Out[29]= $\frac{R T}{a N_A}$

In[31]:= `area /. {R -> 8.31451 J K^-1 mol^-1, T -> (40 + 273) K, N_A -> 6.02214 10^23 mol^-1, a -> 33.6 dinas cm^-1} /. dinas -> 10^-5 J / m /. cm -> 0.01 m`

Out[31]= $1.28615 \times 10^{-19} \text{ m}^2$

In[33]:= `StyleForm["area = " PrecedenceForm[1.2861477803650564`*^-19 m^2, 500], "Subsubsection", FontColor -> Hue[0.65]]`
[forma de estilo [forma de precedencia [color de tipo de [tonalidad]

Out[33]//StyleForm=

area = $1.28615 \times 10^{-19} \text{ m}^2$

Apartat 5.2.- (a)

In[34]:= `\gamma[V_] := -0.1794 V^2 - 0.2094 V + 0.3492;`

En el màxim la primera derivada de la tensió superficial val zero, aleshores:

In[36]:= `D[\gamma[V], V]`
[deriva]

Out[36]= $-0.2094 - 0.3588 V$

In[40]:= `V_maxim = Solve[D[\gamma[V], V] == 0, V]`
[resuelve [deriva]

Out[40]= $\{\{V \rightarrow -0.583612\}\}$

In[43]:= `\gamma_maxim := \gamma[-0.5836]; \gamma_maxim Nw m^-1`

Out[43]= $\frac{0.410304 \text{ Nw}}{\text{m}}$


```
In[51]:= alturaMaxima :=  $\frac{2 \gamma_{\text{maxima}}}{\rho_{\text{Hg}} g r}$ ;
alturaMaxima /.
{  $\rho_{\text{Hg}} \rightarrow 13.597 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $g \rightarrow 9.81 \text{ m s}^{-2}$ ,  $r \rightarrow 0.00032 \text{ m}$ ,  $\gamma_{\text{maxima}} \rightarrow 0.41 \text{ kg s}^{-2}$  }
Out[51]= 0.0192111 m
```

```
Style["altura =" PrecedenceForm[0.0192 m, 500],
[estilo [forma de precedencia]
"Subsubsection", FontColor → Hue[0.65]]
[tonalidad]
```

```
Out[52]= altura = 0.0192 m
```

Apartat 5.2.- (b) Gruix de la capa iònica.

baix el model de capa difusa tenim que el gruix de la capa iònica ens la dona el valor de χ_D :

```
In[55]:= gama := gamaMaxima -  $\frac{\epsilon}{2 \chi_D} \phi_e^2$ ;
In[56]:=  $\phi_e = V - V_{\text{maxim}} / V_{\text{maxim}} \rightarrow -0.5836 \text{ volts}$ 
Out[56]= V + 0.5836 volts
```

En l'equació de la tensió superficial el terme quadràtic, -0.1794 V^2 ha d'ésser equivalent al obtingut per a ϕ_e^2 és a dir:

```
In[85]:= Solve[-  $\frac{\epsilon}{2 \chi_D} V^2 = -0.1794 \text{ V}^2 \text{ Volts}^{-2} \text{ Nw m}^{-1}$ ,  $\chi_D$ ] /.  $\epsilon \rightarrow 78.5 \epsilon_0$  /.
[resuelve]
```

$$\epsilon_0 \rightarrow 8.85419 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} / . \frac{\text{C}^2 \text{ Volts}^2}{\text{J Nw}} \rightarrow \text{m}^{-1}$$

⋯ Solve: Solve was unable to solve the system with inexact coefficients. The answer was obtained by solving a corresponding exact system and numericizing the result.

```
Out[85]= { {  $\chi_D \rightarrow \frac{1.93716 \times 10^{-9}}{\text{m}}$  } }
```

El terme -0.1794 ha de tenir unitats de $\text{Nw m}^{-1} \text{ volts}^{-2}$ per a que al ser multiplicat per $(V \text{ volts})^2$ ens done unitats de Nw m^{-1} aleshores al resultat d'abans ve donat per $\text{Volt}^2 \text{ Nw}^{-1} \text{ m}$ per la qual cosa tindrem:

```
In[86]:= Style[" $\chi_D =$ " PrecedenceForm[1.937 nm, 500], "Subsubsection", FontColor → Hue[0.65]]
[estilo [forma de precedencia] [color de tipo de· [tonalidad]
```

```
Out[86]=  $\chi_D = 1.937 \text{ nm}$ 
```

EXERCICI 6. Marqueu sense ambigüitat en aquest mateix full la resposta correcta de cada apartat. Cada resposta correcta val 2 punts i cada una d'incorrecta descompta 0.5 punts. [2 × 5 = 10 punts]

6.1. Dos focus connectats per una barra metàl·lica es mantenen a temperatura constant, amb la temperatura d'un major que la de l'altre. Si el radi d'aquesta barra es redueix a la meitat,

- (a) el flux de calor d'un focus a un altre es redueix a la meitat.
(b) la densitat de flux de calor d'un focus a un altre es manté constant.
(c) la densitat de flux de calor d'un focus a un altre es redueix a la quarta part.
(d) cap de les respostes anteriors és correcta.
- 6.2. La isoterma de BET es redueix a la isoterma de Langmuir quan el valor de c
- (a) tendeix a infinit.
(b) s'anul·la.
(c) és igual a 1.
(d) coincideix amb el volum de la monocapa (V_{mon}).
- 6.3. Si la densitat de corrent d'intercanvi és negativa...
- (a) predomina la contribució catòdica a la densitat de corrent.
(b) predomina la contribució anòdica a la densitat de corrent.
(c) la resistència de transferència de càrrega és imaginària.
(d) La densitat de corrent d'intercanvi no pot ser mai negativa.
- 6.4. Un polímer vinílic es denomina sindiotàtic quan els grups laterals units al carboni
- (a) es troben tots en el mateix costat de la cadena.
(b) es troben alternats, en un costat de la cadena i en l'altre.
(c) es troben amb una conformació de cabdell estadístic.
(d) es disposen a l'atzar
- 6.5. La temperatura Θ per a un determinat sistema polímer-dissolvent és $71\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dues mostres mono-disperses del polímer en el dissolvent presenten masses molars de 20000 i 50000 g mol^{-1} (M_1 i M_2 , respectivament). A continuació es proporcionen valors possibles per a la temperatura crítica superior de cada mostra. Quina de les respostes és possible?
- (a) $M_1: 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $M_2: 55\text{ }^{\circ}\text{C}$
(b) $M_1: 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $M_2: 85\text{ }^{\circ}\text{C}$
(c) $M_1: 55\text{ }^{\circ}\text{C}$, $M_2: 60\text{ }^{\circ}\text{C}$
(d) $M_1: 85\text{ }^{\circ}\text{C}$, $M_2: 80\text{ }^{\circ}\text{C}$