

EXAMEN DE QUÍMICA FÍSICA III

25 de juny de 2019 (2a convocatòria)

EXAMEN RESOLT

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. **Una puntuació total negativa en aquest exercici descomptarà sobre la puntuació obtinguda en l'exercici 6. [5 × 2 = 10 punts]**

1.1. El nucli de ^{15}N té una relació giromagnètica negativa. Així doncs, si fem un espectre de RMN d'aquest nucli...

- (a) el seu nombre quàntic de spin nuclear I serà negatiu. (c) el seu desplaçament químic serà negatiu.
(b) la freqüència de Larmor serà negativa. (d) **Cap de les altres respostes és correcta.**

1.2. La hipòtesi ergòdica estableix

- (a) la relació que hi ha entre l'entropia i el nombre de microestats que pot visitar un sistema. (c) la igualtat de probabilitat entre tots els microestats que tenen la mateixa energia en el col·lectiu canònic.
(b) **la igualtat entre la mitjana temporal d'una propietat del sistema i la mitjana sobre el col·lectiu.** (d) que el nombre d'estats accessibles a les partícules del sistema és molt major que el nombre total de partícules.

1.3. La contribució electrònica a l'energia interna molar d'un gas ideal de molècules amb un estat fonamental doblet i sense estats excitats de baixa energia serà:

- (a) **0** (b) 2 (c) $\ln 2$ (d) $2.5RT$

1.4. Una mostra d'heli i una altra d'argó es troben a 298 K. Quina de les magnituds següents serà igual en ambdues mostres?

- (a) La velocitat mitjana (en mòdul) dels seus àtoms. (c) **El valor mitjà de la component x de la velocitat dels seus àtoms.**
(b) La velocitat més probable (en mòdul) dels seus àtoms. (d) Cap de les altres respostes és correcta.

1.5. D'acord amb la TET, el factor preexponencial està relacionat amb

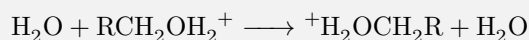
- (a) **el diferent grau de desordre que es produirà en passar dels reactius a l'estat de transició.**
(b) el diferent grau de desordre que es produirà en passar dels reactius als productes.
(c) l'energia necessària per a arribar des dels reactius al punt de sella de la SEP.
(d) la freqüència de vibració de l'estat de transició al llarg de la coordenada de reacció.

EXERCICI 2.

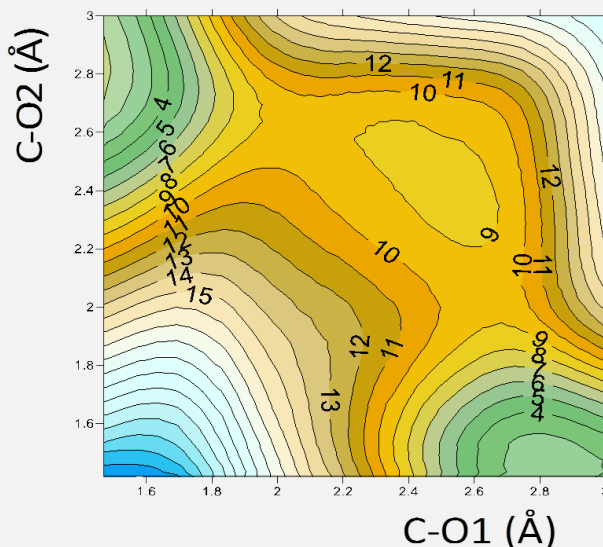
2.1. La molècula de iode és una de les molècules diatòmiques amb menor valor de la freqüència de vibració d'enllaç. Utilitzant l'aproximació harmònica, la temperatura característica vibracional val 307 K. Calculeu:

- (a) La proporció de molècules en el primer estat vibracional excitat a 298 K. [1.5 punts]
- (b) La contribució vibracional a l'energia interna molar, així com l'error relatiu (en %) comès en suposar que la vibració està completament activada i pot tractar-se com un moviment clàssic a 298 K. [1.5 punts]

2.2. La superfície d'energia potencial següent correspon a la reacció simètrica



Les coordenades utilitzades corresponen a les distàncies C–O de l'enllaç que es trenca (C–O1) i de l'enllaç que es forma (C–O2) en Å. L'energia es dona en kcal mol⁻¹.



Representeu de forma esquemàtica la variació d'energia potencial del sistema al llarg del camí de reacció. Proporcioneu un valor aproximat de l'energia potencial i de les coordenades de totes les estructures estacionàries. [4 punts]

2.3. Calculeu la relació entre les poblacions dels dos estats de spin d'àtoms d'hidrogen ¹H (*I* = 1/2), *N*_β/*N*_α, quan una mostra no apantallada s'introdueix en un aparell de RMN de 800 MHz a 150 K.

Quina seria la relació entre les poblacions dels dos estats de spin relatives al fonamental per a una mostra d'àtoms de deuteri ²H (*I* = 1) en les mateixes condicions? [3 punts]

Dades: $\gamma({}^1\text{H}) = 26.7522 \times 10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $\gamma({}^2\text{H}) = 4.1066 \times 10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$

2.1.

(a) Proporció de molècules en el primer estat vibracional excitat a 298 K

$$q_{\text{vib}}(T = 298 \text{ K}) = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}} = 1.555 \quad (1)$$

$$\frac{N_1}{N}(T = 298 \text{ K}) = \frac{e^{-\frac{\Delta \epsilon}{T}}}{q_{\text{vib}}} = \frac{e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}}{q_{\text{vib}}} = \frac{0.357}{1.555} = 0.23 \quad (2)$$

(b) Contribució vibracional a l'energia interna molar

$$U_{\text{m,vib}} = N_A k \frac{\theta_{\text{vib}}}{e^{\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}} - 1} \quad (3)$$

A $T = 298 \text{ K}$:

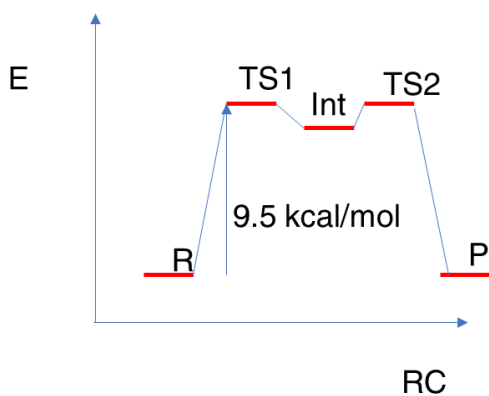
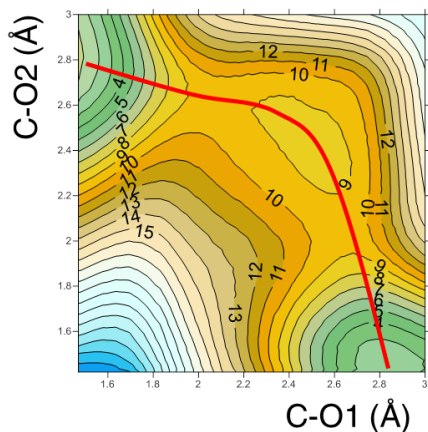
$$U_{\text{m,vib}} = 1416.8 \text{ J mol}^{-1}$$

El principi d'equipartició prediu $2 \times \frac{1}{2} RT$. Així doncs, a $T = 298 \text{ K}$:

$$U_{\text{m,vib}} = 2477.7 \text{ J mol}^{-1}$$

L'error serà, doncs, del **74.9%**.

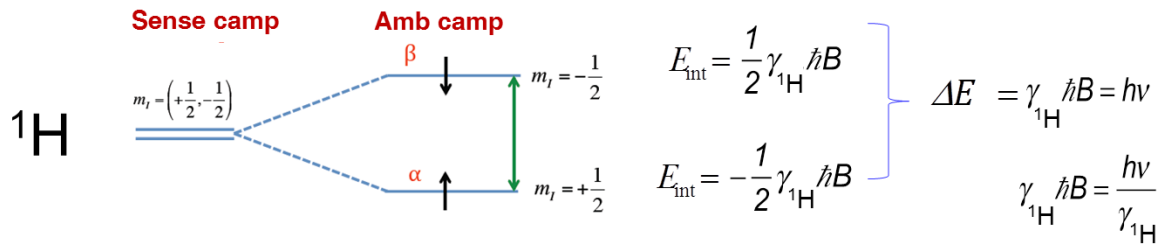
2.2.



	R	TS1	Int.	TS2	P
C-O1 (Å)	1.4	2.1	2.4	2.6	2.8
C-O2 (Å)	2.8	2.6	2.4	2.1	1.4

2.3.

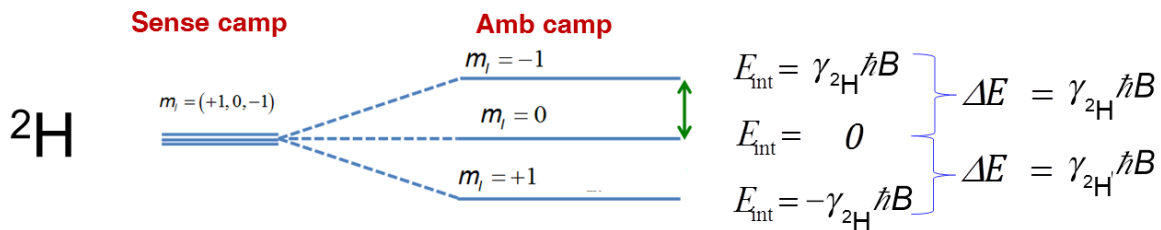
Per a la mostra de protó:



$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{\gamma_{1H} \hbar B}{kT}} = e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (4)$$

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s } 800 \times 10^6 \text{ s}^{-1}}{1.38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} 150 \text{ K}}} = \mathbf{0.99974}$$

Per a la mostra de deuteri:



$$\frac{N_0}{N_{+1}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{\gamma_{2H} \hbar B}{kT}} = e^{-\frac{\gamma_{2H} h\nu}{kT \gamma_{1H}}} = \mathbf{0.99996} \quad (5)$$

$$\frac{N_{-1}}{N_{+1}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{2\gamma_{2H} \hbar B}{kT}} = e^{-\frac{2\gamma_{2H} h\nu}{kT \gamma_{1H}}} = \mathbf{0.99992} \quad (6)$$

EXERCICI 3. L'òxid nítrós ($N=N=O$, lineal) és un gas lleugerament tòxic, utilitzat en medicina per les seues propietats anestèsiques. Per estudiar en profunditat aquest gas, se'n determina la funció de partició molecular molar a 298 K, que té un valor de $4.489 \times 10^{33} \text{ mol}^{-1}$; la funció de partició translacional molar és $6.9098 \times 10^{30} \text{ mol}^{-1}$ i la funció de partició vibracional és 1.29227. A més a més, se sap que l'òxid nítrós té tots els electrons aparellats i que el seu estat electrònic fonamental és un singlet, sense estats excitats accessibles a aquesta temperatura. Tots els experiments es duen a terme a $P = 1 \text{ bar}$.

3.1. Calculeu la funció de partició rotacional, la constant rotacional a 298 K, la temperatura característica de rotació (θ_{rot}) i la contribució a l'energia interna molar del N_2O en unitats del S.I. Feu ús de l'aproximació d'alta temperatura. [4 punts]

3.2. A 110 K, es determina que la funció de partició rotacional té un valor de $q_{\text{rot}} = 185.5$. Calculeu l'estat i el nivell de rotació més probables a 110 K. Calculeu la proporció de molècules en l'estat $J = 8$. [4 punts]

3.3. Un dels factors que s'ha estudiat és el comportament del N_2O en relació als seus precursors. Per a això, es determinen les característiques de l'òxid nítrós en una atmosfera de N_2 . L'estudi es fa a una temperatura de 300 K i es mesura una pressió d'1.4 bar. Calculeu la freqüència de col·lisió d'una determinada molècula de N_2O ($M = 44.0 \text{ g mol}^{-1}$) amb molècules de N_2 ($M = 28.0 \text{ g mol}^{-1}$) suposant una composició de l'atmosfera del reactor de $x(N_2O) \approx 0.19$ i $x(N_2) \approx 0.81$. [2 punts]

Dades: el diàmetre de col·lisió per al N_2O és 4.58 Å i per al N_2 és 3.74 Å.

3.1.

Funció de partició rotacional:

$$q_{\text{molecular}}^{\circ}(V, T) = q_{\text{trans}}^{\circ}(V, T) \cdot q_{\text{rot}}^{\circ}(T) \cdot q_{\text{vib}}^{\circ}(T) \cdot q_{\text{ele}}^{\circ}(T) \quad (7)$$

$$q_{\text{rot}}^{\circ} = \frac{q_{\text{molecular}}^{\circ}(V, T)}{q_{\text{trans}}^{\circ}(V, T) \cdot q_{\text{vib}}^{\circ}(T) \cdot q_{\text{ele}}^{\circ}(T)} = \frac{4.4893 \times 10^{33} \text{ mol}^{-1}}{6.9098 \times 10^{30} \text{ mol}^{-1} \times 1.29227 \times 1} = \underline{502.7}$$

Constant rotacional:

$$B = \frac{kT}{hq_{\text{rot}}^{\circ}} = \frac{1.3806 \times 10^{-23} \times 298}{6.626 \times 10^{-34} \times 502.7} = \underline{1.235 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}} \quad (8)$$

Temperatura característica de rotació:

$$\theta_{\text{rot}} = \frac{hB}{k} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 1.235 \times 10^{10}}{1.3806 \times 10^{-23}} = \underline{0.593 \text{ K}} \quad (9)$$

Contribució a U_{rot} :

$$U_{\text{rot}} = nRT \quad \implies \quad U_{\text{rot, molar}} = RT \quad (10)$$

$$U_{\text{rot, molar}} = 8.3145 \times 298 = \underline{2477.7 \text{ J mol}^{-1}} \equiv \underline{0.592 \text{ kcal mol}^{-1}}$$

3.2.

Probabilitat d'ocupació d'un nivell J :

$$p_J = \frac{g_J \exp\left(-\frac{\varepsilon_J}{kT}\right)}{q_{\text{rot}}} = \frac{(2J+1) \exp\left(-\frac{hBJ(J+1)}{kT}\right)}{q_{\text{rot}}} \quad (11)$$

La proporció de molècules en l'estat $J = 8$ serà:

$$p_J = \frac{g_J \exp\left(-\frac{\varepsilon_J}{kT}\right)}{q_{\text{rot}}} = \frac{(2 \times 8 + 1) \exp\left(-\frac{6.626 \times 10^{-34} \times 1.235 \times 10^{10} \times 8(8+1)}{1.38 \times 10^{-23} \times 110}\right)}{185.5} = 0.06218 \cong \underline{6.2\%}$$

L'estat més probable serà sempre el de menor energia: $J = 0, M_J = 0$.

El nivell més probable cal calcular-lo a partir de $\frac{dp}{dJ} = 0$ (màxima probabilitat):

$$\frac{dp}{dJ} = \frac{d}{dJ} \left(\frac{(2J+1) \exp\left(-\frac{hBJ(J+1)}{kT}\right)}{q} \right) = 0 \quad (12)$$

Tenint en compte la derivada d'un producte ($f(x) = u \cdot v \longrightarrow f'(x) = u' \cdot v + u \cdot v'$), obtenim que

$$\frac{dp}{dJ} = \frac{1}{q} \left[2 \exp\left(-\frac{hBJ(J+1)}{kT}\right) - (2J+1)(2J+1) \frac{hB}{kT} \exp\left(-\frac{hBJ(J+1)}{kT}\right) \right] = 0 \quad (13)$$

$$\exp\left(-\frac{hBJ(J+1)}{kT}\right) \left[2 - (2J+1)^2 \frac{hB}{kT} \right] = 0 \quad (14)$$

Perquè la part esquerra de la darrera equació s'anul·le per a J diferent d'infinít, el terme entre claudàtors ha de ser nul:

$$\left[2 - (2J+1)^2 \frac{hB}{kT} \right] = 0 \quad (15)$$

Aïllant J , obtenim

$$J_{\text{màx}} = \left(\frac{kT}{2hB} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} \quad (16)$$

$$J_{\text{màx}} = \left(\frac{1.3806 \times 10^{-23} \times 110}{2 \times 6.626 \times 10^{-34} \times 1.235 \times 10^{10}} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2}$$

$$J_{\text{màx}} = 9.13 \approx 9$$

Així doncs, aproximant al valor enter més pròxim, tenim que $J_{\text{màx}} = 9$.

3.3.

Dades:

$$P = 101325 \times 1.4 \text{ Pa}$$

$$d_{12} = \frac{1}{2}(3.74 + 4.58) = 4.16 \text{ \AA}$$

$$M_{N_2} = 28.0 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$$

$$M_{N_2O} = 44.0 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$$

$$\frac{N_2}{V} = \frac{P_2 N_A}{RT} = \frac{x_2 P N_A}{RT}$$

El nombre de col·lisions d'una molècula de N_2O amb molècules de N_2 ve donat per l'expressió

$$z_{12} = \pi d_{12}^2 \left(\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P_2 N_A}{RT} \quad (17)$$

Substituint els valors corresponents, obtenim:

$$z_{12} = 9.070 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

EXERCICI 4. La reacció d'una molècula diatòmica $A_2(g)$ amb $B(g)$ per obtenir un producte $A_2B(g)$ es produeix en la superfície d'un catalitzador metàl·lic.

4.1. Suposant una primera etapa d'adsorció de A_2 , s'ha mesurat el volum de A_2 adsorbit a $0\text{ }^\circ\text{C}$ per a diferents valors de pressió.

P_{A_2} / Pa	100	200	400	700	1000
V_{A_2} / cm^3	0.165	0.220	0.322	0.415	0.470

Comproveu si els valors s'ajusten o no a una isoterma de Langmuir i determineu si el procés d'adsorció és o no dissociatiu. Calculeu també el volum de la monocapa i la constant d'adsorció. [4 punts]

4.2. Deduïu la llei de velocitat del procés per als dos casos següents, tenint en compte que l'etapa lenta és la de la reacció per a formar el producte $A_2B(g)$, el qual no s'adsorbeix:

- (a) Suposant un mecanisme de tipus Langmuir-Hinshelwood, en el qual tant B com A_2 pateixen quimisorció (dissociativa en el cas de A_2). [2 punts]
- (b) En el límits de temperatures molt altes i molt baixes suposant un mecanisme de tipus Eley-Rideal en el qual només s'adsorbeix B. [2 punts]

4.3. Els valors de la constant de velocitat a dues temperatures, $380\text{ }^\circ\text{C}$ i $400\text{ }^\circ\text{C}$, són $5.52 \times 10^{-3} \text{ mol h}^{-1}\text{g}^{-1}(\text{cat.})$ i $1.199 \times 10^{-2} \text{ mol h}^{-1}\text{g}^{-1}(\text{cat.})$, respectivament. Calculeu l'energia d'activació del procés. [2 punts]

4.1.

La isoterma d'adsorció de Langmuir **sense** dissociació ve donada per l'expressió

$$\theta = \frac{V}{V_\infty} = \frac{KP}{1 + KP} \implies \frac{1}{V} = \frac{1}{V_\infty} + \frac{1}{V_\infty K} \cdot \frac{1}{P} \quad (18)$$

I per al cas d'adsorció **amb** dissociació queda

$$\theta = \frac{V}{V_\infty} = \frac{(KP_{H_2})^{1/2}}{1 + (KP_{H_2})^{1/2}} \implies \frac{1}{V} = \frac{1}{V_\infty} + \frac{1}{V_\infty K^{1/2}} \cdot \frac{1}{P^{1/2}} \quad (19)$$

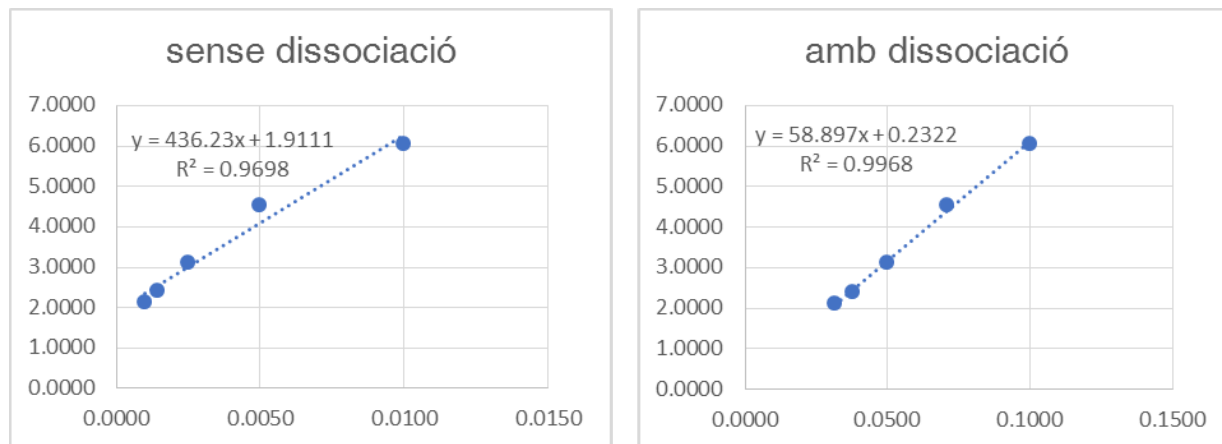
Per saber si es tracta d'una adsorció sense o amb dissociació, representarem $\frac{1}{V}$ en funció de $\frac{1}{P}$ i en funció de $\frac{1}{P^{1/2}}$ i veurem quin ajust lineal té un millor coeficient de regressió.

Obtenim les rectes següents:

$$\text{sense dissociació} \implies y = 436.23x + 1.9111 (R^2 = 0.9698)$$

$$\text{amb dissociació} \implies y = 58.897x + 0.2322 (R^2 = 9.9968)$$

Les dades experimentals s'ajusten millor a una **adsorció dissociativa**.



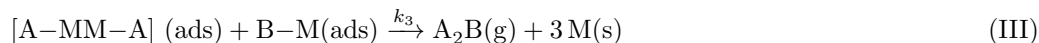
El volum de la monocapa (V_∞) i la constant d'adsorció es poden determinar a partir de l'ajust corresponent:

$$0.2322 \text{ cm}^{-3} = \frac{1}{V_\infty} \Rightarrow V_\infty = 4.3066 \text{ cm}^3$$

$$58.897 \text{ Pa}^{1/2} \text{ cm}^{-3} = \frac{1}{K^{1/2}V_\infty} \Rightarrow K = 1.554 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$$

4.2.

(a) En el primer cas, el mecanisme és del tipus Langmuir-Hinshelwood. A_2 i B s'adsorbeixen, l'etapa de reacció és lenta i A_2B no s'adsorbeix. Així doncs, el mecanisme serà:



Si l'etapa III és la lenta i determinant, la velocitat de reacció ve donada per l'expressió:

$$v = k_3 \theta_{A_2} \theta_B \quad (20)$$

Plantegem els graus de recobriment, θ_{A_2} i θ_B , tenint en compte que l'adsorció de A_2 és dissociativa:

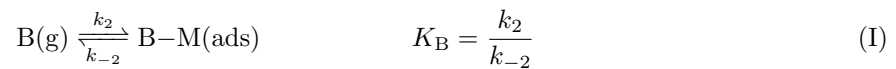
$$\theta_{A_2} = \frac{(K_{A_2} P_{A_2})^{1/2}}{1 + (K_{A_2} P_{A_2})^{1/2} + K_B P_B} \quad (21)$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + (K_{A_2} P_{A_2})^{1/2} + K_B P_B} \quad (22)$$

Substituint en l'eq. 20, obtenim:

$$v = \frac{k_3 K_B P_B (K_{A_2} P_{A_2})^{1/2}}{(1 + (K_{A_2} P_{A_2})^{1/2} + K_B P_B)^2} \quad (23)$$

(b) Si només s'adsorbeix B, el mecanisme seria com segueix (mantenim la numeració dels subíndexs de l'apartat anterior per evitar confusions):



La llei de velocitat ara quedaria:

$$v = k_3 P_{A_2} \theta_B = \frac{k_3 P_{A_2} K_B P_B}{1 + K_B P_B} \quad (24)$$

En el límit de temperatures molt baixes, K_B és gran i $K_B P_B \gg 1$, de manera que l'eq. 24 queda

$$v = \frac{k_3 P_{A_2} K_B P_B}{1 + K_B P_B} \approx \frac{k_3 P_{A_2} K_B P_B}{K_B P_B} = k_3 P_{A_2} \quad (25)$$

En canvi, en el límit de temperatures molt altes, K_B és molt petita i $K_B P_B \ll 1$, de manera que l'eq. 24 quedaria

$$v = \frac{k_3 P_{A_2} K_B P_B}{1 + K_B P_B} \approx \frac{k_3 P_{A_2} K_B P_B}{1} = k_3 K_B P_{A_2} P_B = k' P_{A_2} P_B \quad (26)$$

4.3.

Per obtenir l'energia d'activació del procés catalitzat utilitzarem l'equació d'Arrhenius per a dues temperatures:

$$\ln \left(\frac{k(T_2)}{k(T_1)} \right) = \frac{E_{a,2}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (27)$$

Substituint els valors donats, obtindrem el valor demanat:

$$E_a = \frac{R \ln \left(\frac{k(T_2)}{k(T_1)} \right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = \frac{R \ln \left(\frac{1.199 \times 10^{-2}}{5.52 \times 10^{-3}} \right)}{\left(\frac{1}{653} - \frac{1}{673} \right)} = \underline{141718.3 \text{ J mol}^{-1}}$$

EXERCICI 5.

5.1 En un experiment d'electroforesi s'estudia la difusió superficial d'un homopèptid d'àcid glutàmic en un gel d'agarosa a 293.15 K sota un camp elèctric de 200 V m^{-1} . En el medi bàsic de treball, els grups carboxílics de l'àcid glutàmic es troben completament desprotonats i el pèptid té una càrrega neta negativa de $-4.5 \times 10^{-19} \text{ C}$. Considerant el pèptid de manera ideal com una esfera de radi r i sabent que el coeficient de difusió del pèptid en el gel és de $1.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, calculeu a quina velocitat es desplaçarà el pèptid quan s'assolesca l'estat estacionari. **[3 punts]**

5.2. Amb un electròmetre capil·lar de mercuri es determinen els valors de tensió superficial d'una dissolució d'un electròlit en funció del potencial aplicat. La corba obtinguda s'ajusta a la paràbola

$$\gamma = 0.42 - 0.11 V^2$$

on V és el potencial aplicat en volts i γ ve donada en N m^{-1} .

- (a) Quin serà el valor màxim de la tensió superficial i a quin potencial s'assolirà? Quan valdrà la capacitat superficial en el màxim electrocapil·lar? Raoneu les respostes. **[1 punt]**
- (b) La densitat del mercuri a 293.15 K és 13.546 g cm^{-3} . Calculeu l'altura en la columna de mercuri que s'assoleix en el màxim electrocapil·lar si el radi del capil·lar és 0.3 mm. **[1 punt]**
- (c) Utilitzant el model de la doble capa difusa, determineu el gruix de la capa iònica. Quin valor tindria el pla de Helmholtz, si en lloc d'utilitzar-se el model de la doble capa difusa s'utilitzés el model de la doble capa rígida? **[2 punts]**

Dades: $\epsilon(\text{H}_2\text{O}, 293.15 \text{ K}) = 78.5\epsilon_0$; $\epsilon_0 = 8.8541878 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

5.3. Mitjançant el mètode de síntesi peptídica en fase sòlida (SPPS), en un laboratori s'han sintetitzat dos homooligopèptids d'àcid glutàmic totalment monodispersos, però amb distinta llargària de cadena. Sabem que les cadenes del primer pèptid tenen 10 unitats de monòmer, però del segon pèptid només sabem que és més llarg que el primer. Quan s'homogeneïtzen quantitats molars iguals dels dos oligopèptids, la dispersitat (o índex de polidispersitat) de la mescla resultant és $D = 1.04$. Calculeu de quantes unitats de monòmer estan formades les cadenes del segon pèptid. (Ajuda: recordeu que la dispersitat pot expressar-se tant en funció dels pesos moleculars mitjans com en funció dels graus de polimerització mitjans.) **[3 punts]**

5.1.

Quan s'assoleix l'estat estacionari en el moviment del pèptid en el gel, la força de fricció és igual a la força elèctrica (en valor absolut):

$$\begin{aligned} F_{\text{ele}} &= F_{\text{fr}} \\ qE &= fv \\ qE &= 6\pi r\eta v \end{aligned} \tag{28}$$

De l'eq. 28 podem aïllar la velocitat:

$$v = \frac{qE}{6\pi r\eta} \tag{29}$$

D'altra banda, d'acord amb la llei de Stokes-Einstein, podem escriure:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

$$\eta r = \frac{kT}{6\pi D} \quad (30)$$

Substituint l'eq. 30 i els valors donats en l'enunciat en l'eq. 28, obtindrem el valor de la velocitat:

$$v = \frac{qE}{6\pi r\eta} = \frac{qE}{-6\pi \frac{kT}{6\pi D}} = \frac{qED}{kT} = \frac{-3.335 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}}{1} \quad (31)$$

Que la velocitatisca negativa està simplement relacionat amb la càrrega negativa neta del pèptid i amb la direcció del moviment.

5.2.

- a) Sense fer cap càlcul podem adonar-nos ja d'entrada que, per a una paràbola com la donada, el vèrtex (és a dir, el màxim) haurà de ser el punt (0, 0.42), de manera que el potencial en el màxim és 0 V i la tensió superficial és 0.42 N m⁻¹. No obstant això, podem fer també la primera derivada de la funció i igualar a zero:

$$\frac{d\gamma}{dV} = -2 \times 0.11 V = 0 \quad (32)$$

Aïllant V, obtenim que V_{màx} = 0 V. Substituint el valor V = 0 en la paràbola, obtenim que γ_{màx} = 0.42 N m⁻¹.

La capacitat ve donada per la segona derivada de la paràbola donada, canviada de signe. És a dir, tornem a derivar l'eq. 32:

$$C = -\frac{d^2\gamma}{dV^2} = 2 \times 0.11 = \underline{0.22 \text{ F}} \quad (33)$$

- b) Per calcular l'ascensió del mercuri en el capil·lar, considerem l'expressió:

$$h = \frac{2\gamma}{\rho Rg} \quad (34)$$

$$h = \frac{2 \times 0.42}{13546 \times 0.3 \times 10^{-3} \times 9.81} = \underline{0.021 \text{ m}} \rightarrow \underline{2.1 \text{ cm}}$$

- c) El model de la doble capa difusa ve descrit per la paràbola

$$\gamma = \gamma_{\text{màx}} - \frac{\varepsilon}{2x_D} \phi_e^2 \quad (35)$$

Comparant aquesta expressió amb la donada a l'enunciat, tenim que

$$\frac{\varepsilon}{2x_D} = 0.11 \quad (36)$$

d'on podem calcular el gruix de la doble capa difusa:

$$x_D = \frac{\varepsilon}{2 \times 0.11} = \underline{3.16 \times 10^{-9} \text{ m}} \rightarrow \underline{3.16 \text{ nm}}$$

Per al model de la doble capa rígida de Helmholtz-Perrin, la paràbola tindria la forma

$$\gamma = \gamma_{\text{màx}} - \frac{\varepsilon}{2d} \phi_e^2 \quad (37)$$

Veiem que l'expressió és completament anàloga a la del model de la capa difusa, de manera que d (pla de Helmholtz) tindria exactament el mateix valor que x_D , és a dir, 3.16 nm.

5.3.

L'enunciat ens diu que $x_1 = 10$ i que $x_2 > x_1$. També sabem que $n_1 = n_2 = 0.5$, ja que la mescla és equimolar. Plantegem en primer lloc els graus de polimerització mitjans en nombre i en pes:

$$\bar{x}_n = \sum_i x_i n_i = 0.5 \times 10 + 0.5x_2 = 5 + 0.5x_2 \quad (38)$$

$$\bar{x}_w = \frac{\sum_i W_i x_i}{\sum_i W_i} = \frac{\sum_i N_i x_i^2}{\sum_i N_i x_i} = \frac{\sum_i n_i x_i^2}{\sum_i n_i x_i} = \frac{0.5 \times 10^2 + 0.5x_2^2}{5 + 0.5x_2} = \frac{50 + 0.5x_2^2}{5 + 0.5x_2} \quad (39)$$

Sabem que la dispersitat és $D = 1.04$, de manera que

$$D = \frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_n} = \frac{50 + 0.5x_2^2}{5 + 0.5x_2} = \frac{50 + 0.5x_2^2}{(5 + 0.5x_2)^2} = 1.04 \quad (40)$$

D'ací podem plantejar l'equació de segon grau següent:

$$\begin{aligned} 50 + 0.5x_2^2 &= 1.04(25 + 5x_2 + 0.25x_2^2) \\ 50 + 0.5x_2^2 &= 26 + 5.2x_2 + 0.26x_2^2 \\ 0.24x_2^2 - 5.2x_2 + 24 &= 0 \end{aligned} \quad (41)$$

Les dues solucions possibles de l'eq. 41 són $x_2 = 15$ i $x_2 = 6.67$. Com que l'enunciat ens diu que el segon pèptid és més llarg que el primer, **el nombre d'unitats de monòmer del segon pèptid és 15.**

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. **Una puntuació total negativa en aquest exercici descomptarà sobre la puntuació obtinguda en l'exercici 1.** [$5 \times 2 = 10$ punts]

6.1. Avui dia, molts productes s'envasen en pel·lícules de plàstic, ja que poden ser sensibles a una llarga exposició a l'oxigen. Estimeu la concentració d'oxigen a l'interior d'un producte alimentari (composició de l'aire: 78% de nitrogen, 20% d'oxigen, 0.9% d'argó i 0.17% d'altres gasos). Considereu que tenim un paquet amb una pel·lícula de plàstic de 0.15 mm de gruix i que les condicions ambientals són 30 °C i 1 atm. Les mesures experimentals van ser $J = 2.2 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ i $D_{\text{O}_2} = 4.2 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

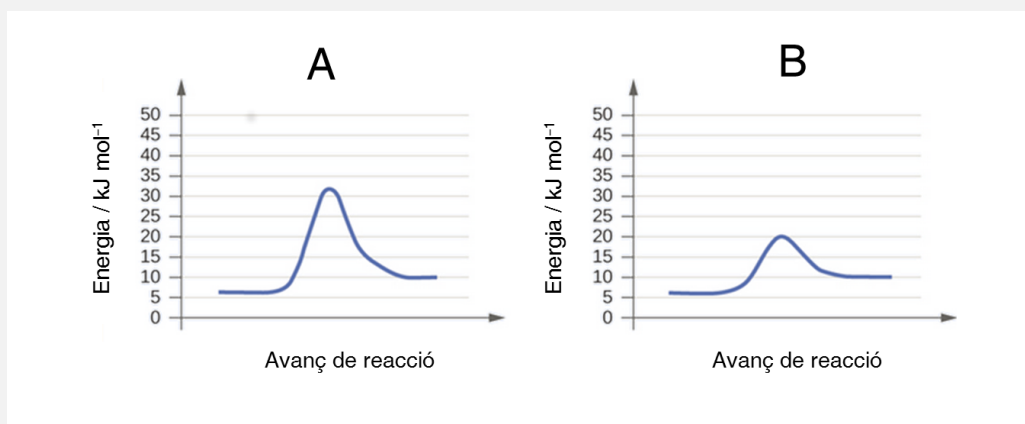
- (a) 0.19 mM
- (b) 20 M
- (c) 8 mM
- (d) L'enunciat està incomplet.

6.2. Es tenen dues gotes d'aigua esfèriques de la mateixa grandària, la primera a 65 °C i la segona a 25 °C. Si la pressió exterior és la mateixa, en quina de les dues és major la pressió interior?

- (a) Dependrà del radi.
- (b) En la que està a 65 °C.
- (c) En les dues igual.
- (d) En la que està a 25 °C.

6.3. Els diagrames de reacció següents representen la mateixa reacció, però amb catalitzador en un cas i sense catalitzador en l'altre cas. Quin diagrama suggereix la presència d'un catalitzador i quina energia d'activació posseeix la reacció catalitzada?

- (a) Diagrama A i 20 kJ
- (b) Diagrama A i 30 kJ
- (c) Diagrama B i 20 kJ
- (d) Diagrama B i 15 kJ



6.4. Un gas A reacciona per formar productes gasosos en presència d'un catalitzador sòlid.

- (a) L'ordre global de la reacció sempre és 1 quan hi ha adsorció forta del gas sobre el catalitzador.
- (b) L'etapa determinant de la velocitat és l'adsorció del gas A sobre la superfície del catalitzador.
- (c) L'energia d'activació de la reacció catalitzada sempre és positiva.
- (d) L'ordre global de la reacció sempre és 1 quan hi ha adsorció feble del gas sobre el catalitzador.

6.5. Es tenen dues mostres de poliestirè de diferents pesos moleculars mitjans en nombre ($M_{n,1}$ i $M_{n,2}$) en ciclohexà a una temperatura de 19 °C i s'observen dues fases. En augmentar la temperatura a 54 °C es dissol el polímer que té pes molecular $M_{n,2}$.

- (a) Mai pot donar-se aquesta situació, les dues mostres es dissolen alhora.
- (b) $M_{n,1} < M_{n,2}$
- (c) $M_{n,1} = M_{n,2}$
- (d) $M_{n,1} > M_{n,2}$