

EXAMEN DE QUÍMICA FÍSICA III

21 de maig de 2019 (1a 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. [ $5 \times 2 = 10$  punts]

1.1. Dels nuclis  $^{15}_7\text{N}$ ,  $^{34}_{16}\text{S}$  i  $^6_3\text{Li}$ , quins poden donar un espectre de ressonància magnètica nuclear?

- (a) Els tres. (c)  $^{15}_7\text{N}$  i  $^6_3\text{Li}$ .  
(b) Només  $^{15}_7\text{N}$ . (d) Cap dels tres.

1.2. Quina de les accions següents permet d'augmentar la intensitat dels senyals de RMN?

- (a) Augmentar la intensitat del camp magnètic extern.  
(b) Augmentar la temperatura.  
(c) Treballar amb nuclis amb un factor  $g$  nuclear com més petit millor.  
(d) Totes les respostes anteriors són correctes.

1.3. En el collectiu canònic

- (a) tots els microestats tenen la mateixa probabilitat, pel principi d'igualtat de probabilitat.  
(b) tots els microestats tenen la mateixa probabilitat, perquè corresponen al mateix macroestat.  
(c) tots els microestats tenen la mateixa probabilitat, perquè tots tenen valors idèntics de  $N$ ,  $V$  i  $E$ .  
(d) no tots els microestats tenen la mateixa probabilitat.

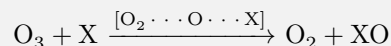
1.4. A temperatura ambient, quina capacitat calorífica molar a volum constant serà major: la del diòxid de carboni, la del metà o la de l'heli?

- (a) La del diòxid de carboni. (c) La de l'heli.  
(b) La del metà. (d) Si la temperatura és la mateixa, totes seran iguals.

1.5. Quan en una reacció la constant de velocitat calculada mitjançant la TET és superior al valor experimental, una possible explicació és

- (a) l'existència de recreuaments.  
(b) l'efecte túnel.  
(c) no haver tingut en compte el factor estèric.  
(d) La  $k$  calculada no pot ser mai superior a la  $k$  experimental.

**EXERCICI 2.** Els CFC han estat uns dels compostos responsables de l'afebliment de la capa d'ozó en l'estratosfera. No obstant això, en la troposfera, el  $O_3$  és un contaminant secundari. S'estan desenvolupant nous compostos per descompondre aquest ozó troposfèric en  $O_2$  sense que trascendesca a l'estratosfera. S'ha determinat que el mecanisme d'un d'aquests compostos (X) és el següent:



Els resultats apareixen recollits en les taules següents ( $P = 1$  bar,  $T = 298$  K). Supposeu que no hi ha estats excitats accessibles per a cap de les molècules estudiades. L'espècie X té tots els electrons aparellats. Per al  $O_2$ , la massa molar és  $32 \text{ g mol}^{-1}$ , la  $\theta_{\text{rot}} = 2.5694044$  K i la freqüència de vibració és  $\bar{\nu} = 2061 \text{ cm}^{-1}$ ):

	$O_3$	$O_2$	X	XO
$q_{\text{trans}}$	$7.9643 \times 10^{30}$	?	$4.8954 \times 10^{30}$	$8.61313 \times 10^{30}$
$q_{\text{rot}}$	7682.72	?	1.000	409.882
$q_{\text{vib}}$	1.012	?	1.000	1.013
$q_{\text{ele}}$	1	3	1	1

	Reactius	Estat de transició	Productes
Energia potencial ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )	0.00	15.05	-2.61
Energia de punt zero ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )	6.1716	5.209	4.285
Entropia ( $\text{cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )	98.2	96.8	98.4

- 2.1. Calculeu les funcions de partició molar estàndard translacional, rotacional i vibracional del  $O_2$ . Supposeu vàlida l'aproximació de l'oscil·lador harmònic per al càlcul de la funció de partició vibracional. [3 punts]
- 2.2. Calculeu la constant d'equilibri a 298 K. [4 punts]
- 2.3. La constant de velocitat a 298 K del procés directe és  $1.6275 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . Calculeu l'energia d'activació a 298 K. [3 punts]

2.1.

Per al  $O_2$ :

$$q_{\text{trans}}^0 = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V_m^0 = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{P^0} = 4.335 \times 10^{30} \text{ mol}^{-1} \quad (1)$$

$$q_{\text{rot}, O_2}^0 = \frac{T}{\sigma \theta_{\text{rot}}} = \frac{298}{2 \times 2.5694044} = 57.99009 \quad (2)$$

$$\theta_1 = \frac{hc\bar{\nu}}{k} = \frac{(6.62618 \times 10^{-34})(3 \times 10^{10})(2061)}{1.38066 \times 10^{23}} = 2.967 \times 10^3 \text{ K} \quad (3)$$

$$q_{\text{vib}, O_2}^0 = \prod_{i=1}^1 \frac{1}{1 - e^{-\theta_i/T}} = 1.0000312 \quad (4)$$

2.2.

Se'ns demana calcular la constant d'equilibri:

$$K_P = e^{-\frac{\Delta U_r(0)}{RT}} \prod_J \left( \frac{q_{J,m}^0}{N_A} \right)^{\nu_J} \quad (5)$$

$$K_P = \frac{[q_{\text{trans},\text{O}_2}(V, T)q_{\text{rot},\text{O}_2}(T)q_{\text{vib},\text{O}_2}(T)q_{\text{ele},\text{O}_2}(T)][q_{\text{trans},\text{XO}}(V, T)q_{\text{rot},\text{XO}}(T)q_{\text{vib},\text{XO}}(T)q_{\text{ele},\text{XO}}(T)]}{[q_{\text{trans},\text{O}_3}(V, T)q_{\text{rot},\text{O}_3}(T)q_{\text{vib},\text{O}_3}(T)q_{\text{ele},\text{O}_3}(T)][q_{\text{trans},\text{X}}(V, T)q_{\text{rot},\text{X}}(T)q_{\text{vib},\text{X}}(T)q_{\text{ele},\text{X}}(T)]} e^{-\frac{\Delta U_0^\ddagger}{RT}} \quad (6)$$

Calcularem el valor de  $\Delta U_0^\ddagger$  a partir dels valors d'energies de la taula i substituïrem tots els valors en l'eq. 6:

$$\Delta U_0^\ddagger = (-2.61 + 4.285) - (0 + 6.1716) = -4.5 \text{ kcal mol}^{-1} \equiv -18813.7 \text{ J mol}^{-1} \quad (7)$$

$$K_P = \frac{(4.335 \times 10^{30} \times 57.99009 \times 1.0000312 \times 3)(8.613131 \times 10^{30} \times 409.882 \times 1.013 \times 1)}{(7.9643 \times 10^{30} \times 7682.72 \times 1.012 \times 1)(4.895422 \times 10^{30} \times 1 \times 1 \times 1)} e^{-\frac{(-18813.7)}{8.314 \times 298}} \quad (8)$$

$$K_P = \underline{17668}$$

2.3.

La constant de velocitat ve donada per l'expressió

$$k_r = \frac{kT}{h} \left( \frac{RT}{p^0} \right)^{n-1} e^{-\frac{\Delta G_p^{0,\ddagger}}{RT}} \quad (9)$$

Per a  $n = 2$ , tenim

$$k_r = \frac{kT}{h} \left( \frac{RT}{p^0} \right) e^{-\frac{\Delta G_p^{0,\ddagger}}{RT}} \quad (10)$$

$$k_r = \left( \frac{1.38065 \times 10^{-23} \times 298}{6.626068 \times 10^{-34}} \right) \left( \frac{8.314 \times 298}{10^5} \right) e^{-\frac{\Delta G_p^{0,\ddagger}}{8.314 \times 298}} = 1.6275 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \quad (11)$$

$$\Delta G_p^{0,\ddagger} = -8.314 \times 298 \ln \left( \frac{1.6275 \times 10^{-3}}{1.60188^{11}} \right) = 79833 \text{ J mol}^{-1} \equiv 19.25 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Amb les dades de l'enunciat podem calcular l'entropia d'activació:

$$\Delta S_p^{0,\ddagger} = 96.8 - 98.2 = -1.4 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

A continuació podem calcular l'entalpia d'activació:

$$\Delta H_p^{0,\ddagger} = \Delta G_p^{0,\ddagger} + T\Delta S_p^{0,\ddagger} = 19.25 - 298 \frac{1.4}{1000} = 18.8328 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (12)$$

A partir de les dades obtingudes podem calcular l'energia d'activació:

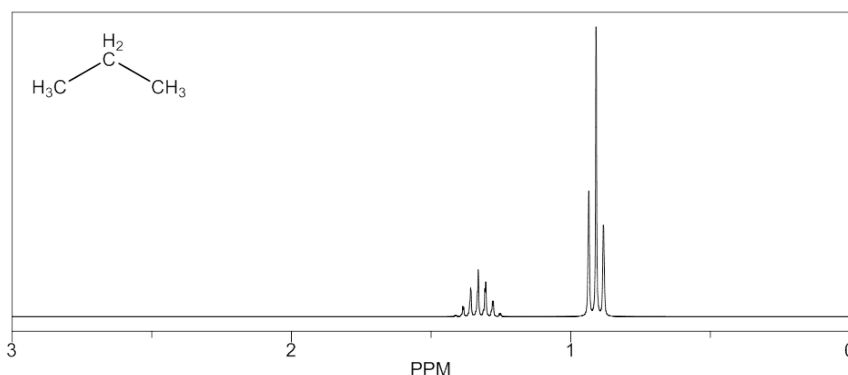
$$E_a = nRT + \Delta H_p^{0,\ddagger} = 2RT + \Delta H_p^{0,\ddagger} \quad (13)$$

$$E_a = \frac{2 \times 8.314}{4 \times 184 \times 1000} 298 + 18.8328 = 20.017 \text{ kcal mol}^{-1} \equiv \underline{83752 \text{ J mol}^{-1}}$$

**EXERCICI 3.**

- 3.1.** S'ha determinat l'espectre de RMN-<sup>1</sup>H del propà en un equip de 600 MHz i hi apareixen dues bandes. Se sap que  $\delta(\text{CH}_3) = 0.91$  i que  $\delta(\text{CH}_2) = 1.37$ . Indiqueu quants senyals formen cada banda i les intensitats relatives respectives. Calculeu també la separació en freqüència entre les bandes. [4 punts]
- 3.2.** Sabent que la pressió de vapor del tungstè és 0.032 Torr a 3407 °C, calculeu els grams de tungstè que col·lideixen per unitat d'àrea i de temps amb les parets d'una bombeta incandescent, abans d'ennegrir-se el vidre per la deposició. [Dada:  $M(\text{W}) = 183.84 \text{ g mol}^{-1}$ ] [3 punts]
- 3.3.** Una vareta cilíndrica de níquel de 4.4 cm de diàmetre es troba unida a dos tancs de calor de temperatures de 300 i 340 K. Suposant que no hi ha pèrdues de calor, calculeu la longitud de la vareta si es transporten 8 kJ per hora quan el sistema ha assolit el règim estacionari. La conductivitat tèrmica del níquel,  $\kappa$ , és  $0.523 \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . [3 punts]

3.1.



- Els protons del  $\text{CH}_2$  interaccionen amb 6 protons veïns dels dos grups  $\text{CH}_3$ , de manera que el senyal es desdobra en 7 línies d'intensitats  $1a : 6a : 15a : 20a : 15a : 6a : 1a$  (triangle de Pascal).
- Els protons del  $\text{CH}_3$  interaccionen amb dos protons del  $\text{CH}_2$ . Així doncs, el senyal del  $\text{CH}_3$  es desdobra en 3 línies (regla  $N + 1$ ) amb intensitats  $1b : 2b : 1b$ .

$$1a : 6a : 15a : 20a : 15a : 6a : 1a = 64a \rightarrow 2 \text{ protons}$$

$$1b : 2b : 1b = 4b \rightarrow 6 \text{ protons}$$

Així doncs,

$$\frac{64a}{4b} = \frac{2}{6} \rightarrow \boxed{b = 48a} \quad (14)$$

de manera que les intensitats relatives seran:

$$\text{CH}_2 \rightarrow \mathbf{1:6:15:20:15:6:1}$$

$$\text{CH}_3 \rightarrow \mathbf{48:96:48}$$

El desplaçament químic es pot expressar com

$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \times 10^6 \approx (\sigma_{\text{ref}} - \sigma_i) \times 10^6 \quad (15)$$

De manera que

$$\Delta\delta = \delta_{\text{CH}_2} - \delta_{\text{CH}_3} = (\sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{CH}_2}) \times 10^6 - (\sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{CH}_3}) \times 10^6 = (\sigma_{\text{CH}_3} - \sigma_{\text{CH}_2}) \times 10^6 \quad (16)$$

$$(\sigma_{\text{CH}_3} - \sigma_{\text{CH}_2}) = \Delta\delta \times 10^{-6} \quad (17)$$

I, per tant,

$$\nu_{\text{CH}_2} - \nu_{\text{CH}_3} = \nu_{\text{equip}} \Delta\delta \times 10^{-6} = 600 \times 10^6 (1.37 - 0.91) \times 10^{-6} = \underline{276 \text{ Hz}} \quad (18)$$

### 3.2.

El nombre de partícules que col·lideixen per  $\text{m}^2$  i per segon ve donat per l'expressió

$$Z_p = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle \quad (19)$$

on

$$\frac{N}{V} = \frac{n N_A}{RT} = \frac{p}{kT} \quad (20)$$

Així doncs,

$$Z_p = \frac{1}{4} \frac{p}{kT} \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (21)$$

Coneixem els valors de  $T = 3680 \text{ K}$ ,  $P = 4.27 \text{ Pa}$  i  $M = 183.84 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$ . Substituint en l'eq. 21 obtindrem el nombre de col·lisions amb la paret per unitat d'àrea i de temps:

$$Z_p = 1.3678 \times 10^{22} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Finalment podem calcular la massa de tungstè:

$$m_w = Z_p \frac{M}{N_A} = \underline{4.17 \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}}$$

### 3.3.

En assolir l'estat estacionari tindrem un perfil lineal. A partir de la llei de Fourier,

$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa A \frac{dT}{dz} \quad (22)$$

L'enunciat ens indica les informacions següents, a partir de les quals podrem calcular la longitud de la vareta:

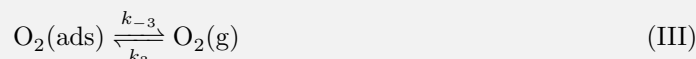
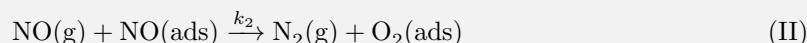
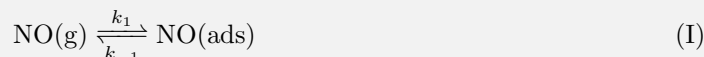
$$A = \pi r^2 = \pi \left( \frac{4.4}{2} \right)^2 = 15.205 \text{ cm}^2$$

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{8 \times 10^3}{60 \times 60} = 2.22 \text{ J s}^{-1}$$

$$\Delta T = 40 \text{ K}$$

$$\Delta z = \frac{0.523 \times 15.205 \times 40}{2.22} = \underline{143.3 \text{ cm}} \quad (23)$$

**EXERCICI 4.** Teraoka i col·laboradors (*J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 1887–1891) van estudiar la descomposició del monòxid de nitrogen sobre una perovskita de fórmula  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ . Tot i que el mecanisme proposat pels autors és lleugerament més complex, de manera simplificada es pot descriure mitjançant les etapes següents:



La segona etapa englobaria en realitat més d'un pas, però podeu suposar-la formalment com apareix escrita. Aquesta etapa és irreversible i determinant per a la cinètica de reacció.

**4.1.** En un experiment cinètic es mesura la pressió parcial de NO en funció del temps i s'obtenen les dades següents:

$t / \text{min}$	0	5	15	50	150
$P_{\text{NO}} / \text{Torr}$	500	494	483	443	331

Deduïu la llei integrada de velocitat i calculeu el valor de  $k_2$  a partir de les dades. Considereu que formalment l'adsorció de l'oxigen es produeix sense dissociació i que l'adsorció de NO és molt forta. [5 punts]

**4.2.** En un segon experiment s'augmenta la temperatura de reacció de 298 a 420 K. Es comprova que amb l'augment de la temperatura  $k_2$  es duplica, mentre que la constant del procés d'adsorció de l'oxigen es redueix un terç.

(a) Calculeu l'energia d'activació del procés catalitzat,  $E_{a,2}$ . [2.5 punts]

(b) Calculeu l'entalpia del procés d'adsorció del  $\text{O}_2$ . [2.5 punts]

4.1.

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

$$v = -\frac{dP_{\text{NO}}}{dt} = k_2 P_{\text{NO}} \theta_{\text{NO}} = k_2 P_{\text{NO}} \frac{K_1 P_{\text{NO}}}{1 + K_1 P_{\text{NO}} + K_3 P_{\text{O}_2}} = k_2 \frac{K_1 P_{\text{NO}}^2}{1 + K_1 P_{\text{NO}} + K_3 P_{\text{O}_2}} \quad (24)$$

Si l'adsorció del NO és molt forta,  $K_1 P_{\text{NO}} \gg 1 + K_3 P_{\text{O}_2}$ , i l'equació anterior es pot simplificar,

$$v = k_2 \frac{K_1 P_{\text{NO}}^2}{K_1 P_{\text{NO}} + K_3 P_{\text{O}_2}} \approx k_2 P_{\text{NO}} \quad (25)$$

de manera que:

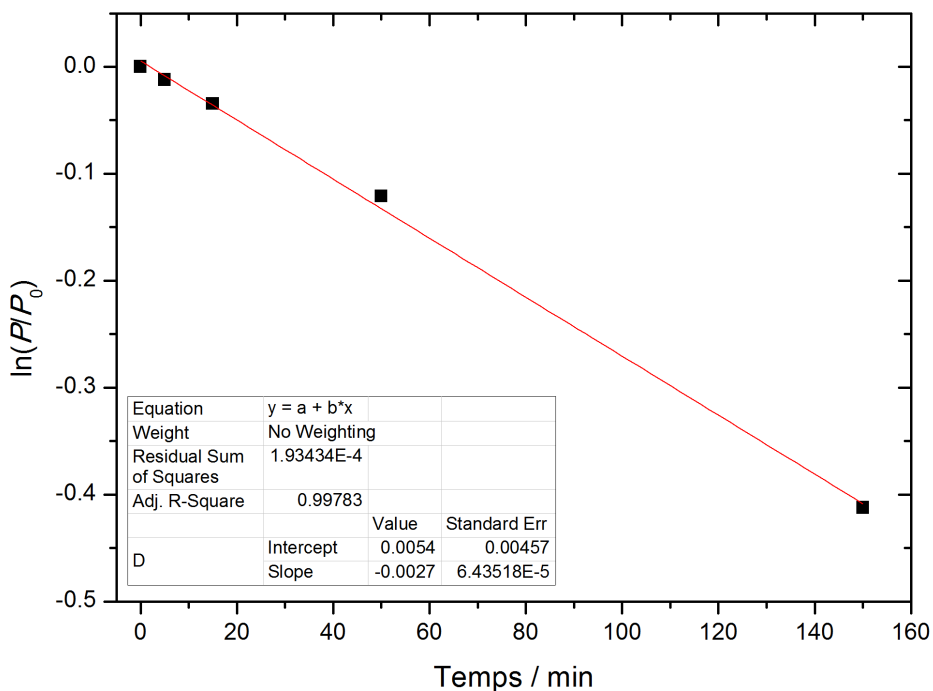
$$-\frac{dP_{\text{NO}}}{dt} \approx k_2 P_{\text{NO}} \quad (26)$$

Separant variables i integrant obtindrem la llei integrada de velocitat:

$$\int_{P_0}^P \frac{dP_{\text{NO}}}{P_{\text{NO}}} = -k_2 \int_0^t dt \quad (27)$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = -k_2 t \quad (28)$$

La representació de l'eq. 28 amb les dades de l'enunciat donarà una recta amb pendent  $-k_2$ .



La recta obtinguda en la regressió lineal de les dades és  $y = (5.41 \times 10^{-3}) - (2.76 \times 10^{-3})x$ . Així doncs, el valor de  $k_2$  serà:

$$k_2 = 2.76 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

4.2.

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

$$\ln \left( \frac{k_2(T_2)}{k_2(T_1)} \right) = \frac{E_{a,2}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (29)$$

$$\ln \left( \frac{k_2(420 \text{ K})}{k_2(298 \text{ K})} \right) = \frac{E_{a,2}}{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left( \frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{420 \text{ K}} \right) \quad (30)$$

L'enunciat ens diu que quan augmenta la temperatura la constant  $k_2$  es duplica, de manera que  $k_2(420 \text{ K}) = 2 \cdot k_2(298 \text{ K})$ . Així doncs,

$$\ln \left( \frac{2k_2(298 \text{ K})}{k_2(298 \text{ K})} \right) = \frac{E_{a,2}}{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left( \frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{420 \text{ K}} \right) \quad (31)$$

A partir d'aquesta expressió podem obtenir el valor de l'energia d'activació demanat:

$$E_{a,2} = 5912.45 \text{ J mol}^{-1}$$

**4.2. (b)** En el cas del càlcul de l'entalpia d'adsorció de l'oxigen, utilitzarem l'equació de van't Hoff per a les temperatures donades:

$$\ln \left( \frac{K_{3(T_2)}}{K_{3(T_1)}} \right) = \frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (32)$$

$$\ln \left( \frac{K_{3(420 \text{ K})}}{K_{3(298 \text{ K})}} \right) = \frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}}{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left( \frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{420 \text{ K}} \right) \quad (33)$$

L'enunciat ens diu que quan augmenta la temperatura la constant es redueix un terç, de manera que  $K_{3(420 \text{ K})} = (2/3) \cdot K_{3(298 \text{ K})}$ .

Així doncs, l'eq. 33 queda

$$\ln \left( \frac{2K_{3(298 \text{ K})}}{3 \cdot K_{3(298 \text{ K})}} \right) = \ln \left( \frac{2}{3} \right) = \frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}}{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left( \frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{420 \text{ K}} \right) \quad (34)$$

d'on podem obtenir el valor de l'entalpia demanat:

$$\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = -3458.56 \text{ J mol}^{-1}$$



**EXERCICI 5.**

**5.1.** S'estudia un procés electròdic  $O + 2e^- \rightleftharpoons R$  sobre un elèctrode de  $10 \text{ cm}^2$  a  $298 \text{ K}$ . S'observa que quan el sobrepotencial ( $\eta$ ) tendeix a zero, el pendent de la representació de la intensitat en funció de  $\eta$  és igual a  $3.5 \times 10^{-5} \text{ A V}^{-1}$ , mentre que quan es treballa en condicions de sobrepotencials molt negatius, la representació del logaritme neperià de la intensitat en funció de  $\eta$  dona un pendent igual a  $-31.15 \text{ V}^{-1}$ . Determineu la intensitat de corrent anòdic i catòdic que s'obté quan el sobrepotencial aplicat siga de  $15 \text{ mV}$ . [4 punts]

**5.2.** Quan s'afegeix un determinat tensioactiu a aigua a  $293 \text{ K}$  fins que s'assoleix la concentració micel·lar crítica (CMC), la tensió superficial disminueix de  $72.8 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$  a  $22.8 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ . L'àrea ocupada per molècula de tensioactiu en la interfície és de  $32 \text{ \AA}^2$  quan la concentració de tensioactiu és de  $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ . Suposant una dependència lineal de la tensió superficial amb la concentració de tensioactiu, determineu el valor de la CMC (en unitats molars). [3 punts]

Ajut: equació de la recta que passa per  $(x_1, y_1)$  i  $(x_2, y_2)$ :  $(x-x_1)/(x_2-x_1) = (y-y_1)/(y_2-y_1)$ .

**5.3.** Hom disposa d'una mostra d'homopolímer format per una mescla equimolecular de dos tipus de cadenes, amb el grau de polimerització d'una el doble que el de l'altra.

(a) Calculeu l'índex de polidispersitat de la mostra. [1.5 punts]

(b) Calculeu la fracció en pes de cadascun dels tipus de cadenes. [1.5 punts]

**5.1.**

Per a sobrepotencials petits:

$$i = \frac{i_0 n F}{RT} \eta \quad (35)$$

Tenint en compte que el pendent és  $i_0 n F / RT = 3.5 \times 10^{-5} \text{ A V}^{-1}$ , podem calcular el valor de  $i_0$ :

$$i_0 = 4.5 \times 10^{-7} \text{ A}$$

Per a sobrepotencials molt negatius

$$\ln |i| = \ln i_0 - \frac{\alpha n F \eta}{RT} \quad (36)$$

L'enunciat ens indica el valor del pendent,  $-\frac{\alpha n F \eta}{RT} = -31.15$ . Així doncs, podem calcular el valor de  $\alpha$ :

$$\alpha = 0.4$$

I a partir de l'equació de Butler-Volmer podem calcular els valors demants de la intensitat de corrent anòdic i catòdic:

$$i = i_0 \left( e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha n F \eta}{RT}} \right) \quad (37)$$

$$i = 4.5 \times 10^{-7} e^{47.73\eta} - 4.5 \times 10^{-7} e^{-31.15\eta}$$

$$i_a = 4.5 \times 10^{-7} e^{47.73\eta} = \underline{9.07 \times 10^{-7} \text{ A}}$$

$$i_c = 4.5 \times 10^{-7} e^{-31.15\eta} = \underline{-2.82 \times 10^{-7} \text{ A}}$$

5.2.

La tensió superficial ve donada per la recta:

$$\gamma = 72.8 \times 10^{-3} - 50 \times 10^{-3} \frac{c}{c_{(\text{CMC})}} \quad (38)$$

L'àrea ocupada per molècula es relaciona amb la concentració superficial d'excés,

$$A_s = \frac{1}{N_A \Gamma} = 3.2 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \quad (39)$$

i aquesta es relaciona amb la tensió superficial a través de la isoterma d'adsorció de Gibbs:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_T \quad (40)$$

Mitjançant la derivada de la tensió superficial obtenim:

$$\left( \frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_T = -\frac{50.0 \times 10^{-3}}{c_{(\text{CMC})}} \quad (41)$$

Substituint en l'eq. 40 obtenim

$$\Gamma = \frac{50.0 \times 10^{-3} c}{RT c_{(\text{CMC})}} \quad (42)$$

que podem substituir seguidament en l'eq. 39 per obtenir la CMC:

$$A_s = \frac{1}{N_A \Gamma} = \frac{kT c_{(\text{CMC})}}{50.0 \times 10^{-3} \times 2.5 \times 10^{-3}} = 3.2 \times 10^{-19}$$

$$c_{(\text{CMC})} = 9.9 \times 10^{-3} \text{ M}$$

5.3.

5.3. (a)

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i x_i M_0}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i x_i}{\sum N_i} M_0 \quad (43)$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i x_i}{\sum N_i} M_0 = \frac{NxM_0 + N(2x)M_0}{N + N} = \frac{3xM_0}{2}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum N_i (x_i M_0)^2}{\sum N_i x_i M_0} = \frac{\sum N_i x_i^2}{\sum N_i x_i} M_0 \quad (44)$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i x_i^2}{\sum N_i x_i} M_0 = \frac{Nx^2M_0 + N(2x)^2M_0}{Nx + N(2x)} = \frac{5xM_0}{3}$$

$$D = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{5/3}{3/2} = \frac{10}{9} = 1.11 \quad (45)$$

5.3. (b)

$$w_1 = \frac{W_1}{\sum W_i} = \frac{NxM_0}{NxM_0 + N(2x)M_0} = \frac{1}{3} \quad (46)$$

I, doncs, com que les fraccions en pes han de sumar la unitat:  $w_2 = \frac{2}{3}$

**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. [ $5 \times 2 = 10$  punts]

**6.1.** Hom disposa d'agulles diferents per a ser utilitzades amb una xeringa. Quina d'aquestes agulles serà capaç d'administrar una quantitat de líquid major?

- (a) Una agulla de 6 cm de longitud i 0.75 mm de radi.
- (b) Una agulla de 8 cm de longitud i 0.75 mm de radi.
- (c) Una agulla de 8 cm de longitud i 1.75 mm de radi.
- (d) Una agulla de 6 cm de longitud i 1.75 mm de radi.

**6.2.** Sobre una superfície porosa sòlida s'adsorbeix vapor d'aigua a 35 °C. En l'interior dels capil·lars,

- (a) l'aigua no pot condensar mai.
- (b) el gas pot condensar en variar el radi del capil·lar a pressions més grans que la pressió de vapor.
- (c) el gas pot condensar només si té una pressió en l'interior igual a la pressió de vapor del gas.
- (d) el gas pot condensar en variar el radi del capil·lar a pressions més petites que la pressió de vapor.

**6.3.** En cinètica electròdica, el conveni de la IUPAC estableix que el signe de la densitat de corrent que circula per unitat de temps és

- (a) positiu tant per al corrent catòdic como per a l'anòdic.
- (b) negatiu tant per al corrent catòdic como per a l'anòdic.
- (c) negatiu per al corrent anòdic i positiu per al catòdic.
- (d) negatiu per al corrent catòdic i positiu per a l'anòdic.

**6.4.** Considerem una mostra de poli(metacrilat de metil) amb  $M_n = 360\,000 \text{ g mol}^{-1}$  i dispersitat  $D = 1.8$ . Indiqueu quina de les llistes següents de valors (en  $\text{g mol}^{-1}$ ) és possible per a aquesta mostra.

- (a)  $M_w = 360\,000$ ;  $M_v = 875\,000$ ;  $M_z = 420\,000$
- (b)  $M_w = 648\,000$ ;  $M_v = 420\,000$ ;  $M_z = 875\,000$
- (c)  $M_w = 360\,000$ ;  $M_v = 420\,000$ ;  $M_z = 875\,000$
- (d)  $M_w = 648\,000$ ;  $M_v = 875\,000$ ;  $M_z = 420\,000$

**6.5.** Sabem que per a una dissolució de poliestirè en ciclohexanol la temperatura theta és 84.4 °C. Si disposem de dues mostres de  $1\,890\,000 \text{ g mol}^{-1}$  i  $250\,000 \text{ g mol}^{-1}$  de massa molar i obtenim dissolucions amb una fracció en volumen de toluè de 0.95,

- (a) a 130 °C trobem una fase en la mostra de  $1\,890\,000 \text{ g mol}^{-1}$  i dues fases en la de  $250\,000 \text{ g mol}^{-1}$ .
- (b) a 84.4 °C ambdues mostres estan precipitades.
- (c) a 30 °C ambdues mostres estan precipitades.
- (d) a 130 °C la mostra de  $250\,000 \text{ g mol}^{-1}$  presenta una fase i la de  $1\,890\,000 \text{ g mol}^{-1}$  presenta dues fases.