

QUÍMICA FÍSICA AVANÇADA

Convocatòria Avançada

28 - 1 - 2009

COGNOMS.....NOM.....GRUP: .....

1.1.-Indiqueu si és vertadera o falsa la següent afirmació, i justifiqueu, breu pero raonadament, llur resposta. Sempre, el nivell de menor energia és el més probable.

$$q = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}}$$

1.2.- A que correspon l'expressió:  $\frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}}$ . Justifiqueu en quin interval de temperatures és vàlida.

1.3. Quant val segons la mecànica clàssica la capacitat calorífica molar a volum constant per a un gas ideal format per molècules de  $C_6H_6$ ? ¿Quin valor s'obté amb la mecànica quàntica a temperatures baixes?

Justifiqueu la resposta.

1.4. Calculeu la funció de partició molecular, a  $T = 0$  K y  $T = \infty$ , per a una molècula diatòmica heteronuclear, suposant:

Tipus	Número de nivells	Degeneració nivell 1	Degeneració nivell 2	Degeneració nivell 3	Degeneració nivell 4
translació	4	1	3	5	7
rotació	4	1	2	3	4
vibració	2	1	1	-	-
electrònica	2	2	1	-	-

1.1.- La probabilitat de població/ocupació d'un nivell depèn de la degeneració,  $g_i$ , i de l'energia del nivell,  $\epsilon_i$ . Aleshores:

$$p_i = \frac{g_i \text{Exp} \left[ -\frac{\epsilon_i}{k_B T} \right]}{q} ;$$

Si  $\epsilon_i \uparrow \Rightarrow p_i \downarrow$  (un augment de l'energia, fa minvar la probabilitat d'ocupació).

Si  $g_i \uparrow \Rightarrow p_i \uparrow$  (un augment de la degeneració fa augmentar la probabilitat d'ocupació del nivell)

**Resposta FALSA, doncs hi ha que avaluar la degeneració del nivell i l'energia.**

$$q = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}}$$

1.2.- L'expressió  $\frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}}$  correspon a la funció de partició vibracional d'una molècula diatòmica dins de l'aproximació de l'oscil.lador harmònic que suposa:

(1) Potencial quadràtic de la distància.

(2) La molècula no es dissocia tot i tenint infinits nivells vibracionals.

(3) Aquesta aproximació és vàlida si sols estan poblats els primers nivells vibracionals, o siga a temperatures baixes.

1.3.-(i) Mecànica Clàssica  $\Rightarrow$  Principi d'equipartició de l'energia:

Translació	$C_{V,m}^T = \frac{3}{2} R$
Rotació (molècula NoLineal)	$C_{V,m}^R = \frac{3}{2} R$
Vibració (3N-6) modes normals	$C_{V,m}^V = (3N - 6)R = 30 R$
<hr/>	
Total	$C_{V,m} = 33 R$

(ii) Mecànica Quàntica a baixa temperatura:

Translació	$C_{V,m}^T = \frac{3}{2} R$
Rotació (molècula NoLineal)	$C_{V,m}^R = \frac{3}{2} R$
Vibració	$C_{V,m}^V = 0$
<hr/>	
Total	$C_{V,m} = 3R$

1.4.-

Tipus	$q (T = 0 \text{ K})$ nombre d' estats del nivell fonamental	$q (T = \infty)$ Nombre total de possibles estats
translació	1	16
rotació	1	10
vibració	1	2
electrònic	2	3
Molecular $q = q_t q_r q_v q_e$	2	960

2.- Marqueu sense ambigüitat la resposta correcta d'entre les següents qüestions, tot i sabent que: (cada apartat val 2.0 punts si la resposta és correcte, però -0.6 punts si és incorrecta).

2.1.- Donada una mescla de dos gasos monoatòmics ideals de diferent massa molecular en l'equilibri coincideix:

- a) les velocitats mitjanes de les molècules d'ambdós gasos.
- b) les energies cinètiques mitjanes de translació de les molècules.
- c) les pressions parcials mitjanes exercides per cada gas.

2.2.- Per a un gas ideal contingut en un recipient de volum constant, al augmentar la temperatura també augmenta:

- a) el nombre de col·lisions per unitat d'àrea i temps.
- b) el recorregut lliure mitjà.
- c) la secció eficaç de col·lisió de les molècules.

2.3.- La descripció clàssica d'un sistema de partícules és una bona aproximació, quan:

- a) la temperatura absoluta és suficientment baixa per a que els efectes quàntics siguin menyspreables.
- b) l'energia tèrmica típica,  $kBT$ , és molt menor que l'espaiat,  $\Delta E$ , (grandària) entre els estats energètics accessibles a cada partícula.
- c) la temperatura absoluta és suficientment elevada.

2.4.- Se té una mescla de gasos de distinta massa molecular tancada en un recinte, la qual surt per efusió per un orifici. Al cap d'un temps,  $t$ ,

- a) la mescla en l'interior del recinte s'enriqueix en el gas més pesat.
- b) la mescla en l'interior del recinte s'enriqueix en el gas més lleuger.
- c) la mescla en l'interior del recinte roman a composició constant.

2.5.- En un recinte en equilibri, la probabilitat de trobar molècules amb mòdul de velocitat que siga mayor que la velocitat mitjana,  $\langle v \rangle$ , és:

- a) major que 0.5
- b) menor que 0.5
- c) igual a 0.5

3.1 En una doble paret en la qual els panells estan separats 5.0 cm, suposant que s'ha assolit l'estat estacionari, calculeu la velocitat de transferència de calor per conducció des del panell interior a 25°C al panell exterior a -10°C si l'àrea de la paret es de 10.0 m<sup>2</sup>, en els casos en els que l'espai entre els panells estiga ocupat:

- (1) per aire i
- (2) per escuma de poliestiré.

Quina potència haurà de tenir una caldera de calefacció per a compensar la pèrdua de calor en ambdós casos?

(Dades: la conductivitat tèrmica de l'aire a 25°C és  $0.0241 \text{ JK}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  i la corresponent a l'escuma de poliestiré és  $0.01 \text{ JK}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

**3.2** En un experiment de flux de Poiseuille per a mesurar la viscositat de l'aire a 298 K, la mostra se deixa passar a través d'un tub de 100 cm de longitud i un diàmetre intern de 1.00 mm. Un dels extrems se troba a 765 Torr i l'altre a 760 Torr. En 100 s, passen 90.2 cm<sup>3</sup> d'aire a través del tub (el volum se mesura en l'extrem de menor pressió). Calculeu la viscositat de l'aire.

### ■ 3.1.-

La velocitat de transferència de calor es defineix com  $\dot{Q} = \frac{dQ}{dt}$ ;

la llei de Fourier en diu que:

$J_z = -\kappa \frac{dT}{dz}$  (en una transmissió de calor en la direcció z. També sabem que per definició,  $J_z = \frac{dQ}{A dt}$ , per tant tenim que:

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} = - \text{Area} \kappa \frac{\Delta T}{\Delta z};$$

$$\Delta T = (T_{\text{ext}} - T_{\text{int}}) /. \{T_{\text{ext}} \rightarrow (-10 + 273) \text{ K}, T_{\text{int}} \rightarrow (25 + 273) \text{ K}\}$$

$$-35 \text{ K}$$

$$\Delta z = (z_{\text{fora}} - z_{\text{dins}}) /. \{z_{\text{fora}} \rightarrow 0.05 \text{ m}, z_{\text{dins}} \rightarrow 0 \text{ m}\}$$

$$0.05 \text{ m}$$

$$\text{velocitatTransferenciaCalor} = -A \kappa \frac{\Delta T}{\Delta z} /. \{A \rightarrow 10 \text{ m}^2, \kappa \rightarrow \{0.0241, 0.01\} \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}\}$$

$$\left\{ \frac{168.7 \text{ J}}{\text{s}}, \frac{70. \text{ J}}{\text{s}} \right\}$$

```
StyleForm[TableForm[velocitatTransferenciaCalor,
  TableHeadings -> {"Aire", "EscumaPoliestiré"}, None]], Subsection, FontC
lor -> RGBColor[0, 0, 1]]
```

Aire	$\frac{168.7 \text{ J}}{\text{s}}$
EscumaPoliestiré	$\frac{70. \text{ J}}{\text{s}}$

La potència que cal suministrar a la caldera haurà d'èsser com a mínim igual al flux de calor obtingut tot i que la definició de Potència Watts =  $\text{J s}^{-1}$ . L'aportació de dites potències compensarà les pèrdues de calor per conducció calculades.

### ■ 3.2.-

La llei de Poiseuille en forma diferencials ens relaciona el cabal del fluid amb el gradient de pressions. Però tot i que un gas (aire) és un fluid *compressible* haurem d'utilitzar la llei de Poiseuille per a fluids compressibles, transformant el cabal volumètric en cabal màssic que és invariant.

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = - \frac{\pi r^4}{8 \eta} \frac{\partial P}{\partial z}$$

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{\frac{\Delta n R T}{P}}{\Delta t} = \frac{R T}{P} \frac{\Delta m}{M_r \Delta t};$$

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = M_r \frac{P}{R T} \frac{\Delta V}{\Delta t} = - \frac{\pi r^4}{8 \eta} \frac{M_r}{R T} \frac{P dP}{dz}$$

Integrant l'equació de Poiseuille per a Pressions entre  $P_{\text{inicial}}$  i  $P_{\text{finals}}$  i les distàncies inicial i final obtenim:

$$\int_{z_i}^{z_f} dz = z_f - z_i = \text{LongitudTub}$$

$$\int_{P_i}^{P_f} P dP = \frac{P_f^2 - P_i^2}{2} < 0 \quad (* \text{ doncs } P_f < P_i *)$$

Podem obtenir el valor de la viscositat de l'aire en aquestes condicions com:

$$\eta = - \frac{\pi r^4}{16} \frac{M_r}{RT} \frac{\Delta t}{\Delta m} \frac{P_f^2 - P_i^2}{L}$$

Tot i que la informació que ens donen correspon a un cabal volumètric, podem calcular el valor de  $\Delta m$  a partir de les condicions que ens indiquen o retornar a la relació de gasos ideals per la qual  $\Delta m = \frac{P_f \Delta V M_r}{RT}$  amb la qual cosa tindriem:

$$\eta := - \frac{\pi r^4}{16} \frac{\Delta t}{P_f \Delta V} \frac{P_f^2 - P_i^2}{L};$$

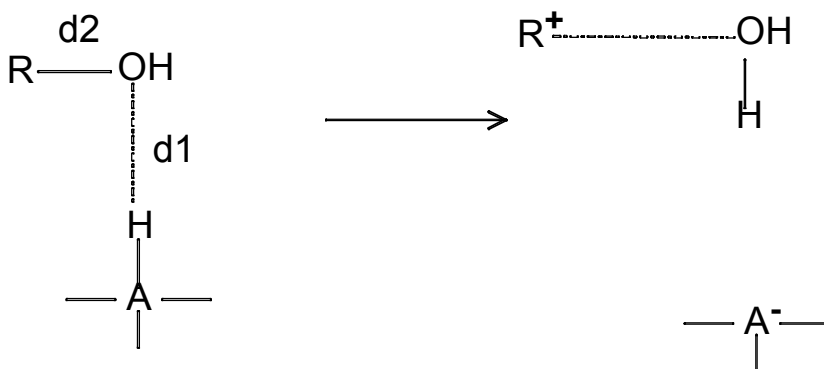
$$\text{eta}\eta = \eta /. \{r \rightarrow 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}, P_i \rightarrow 101991.33 \text{ Pa}, P_f \rightarrow 101325 \text{ Pa}, L \rightarrow 1 \text{ m}, \Delta V \rightarrow 90.2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3, \Delta t \rightarrow 100 \text{ s}\}$$

0.0000181907 Pa s

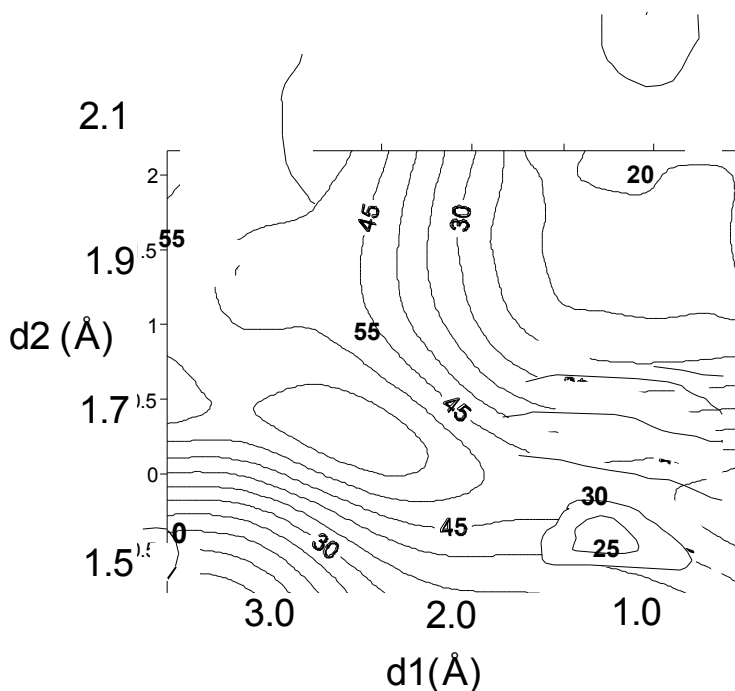
```
StyleForm["η = " PrecedenceForm[ScientificForm[etaη], 500],
  Subsection, FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]
```

$$\eta = (1.81907 \times 10^{-5}) \text{ Pa s}$$

**4. La deshidratació d'alguns alcohols sobre interfases que contenen grups àcids (A-H) té lloc per transferència d'un protó des del grup àcid a l'oxigen de l'alcohol i la ruptura de l'enllaç entre l'oxigen del grup alcohol i el carboni al qual està unit.**



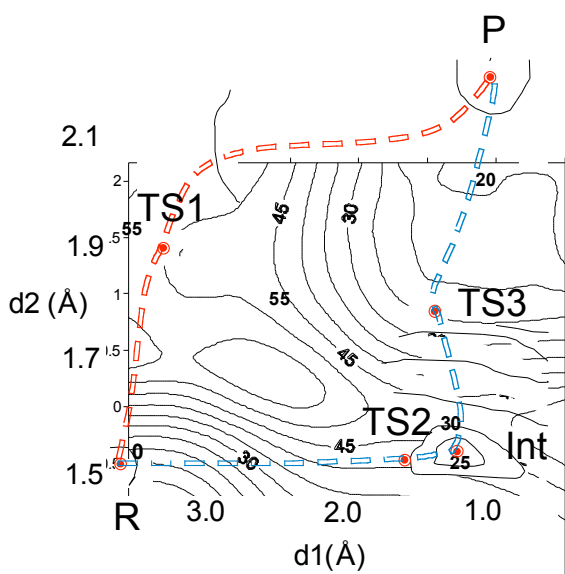
**La següent figura mostra la superfície d'energia potencial per aquest procés en funció de la distància entre el protó i l'oxigen (R1) i la distància oxigen-carboni (R2). Tingueu en compte que les línies isoenergètiques apareixen espaiades cada 5 kcal/mol.**



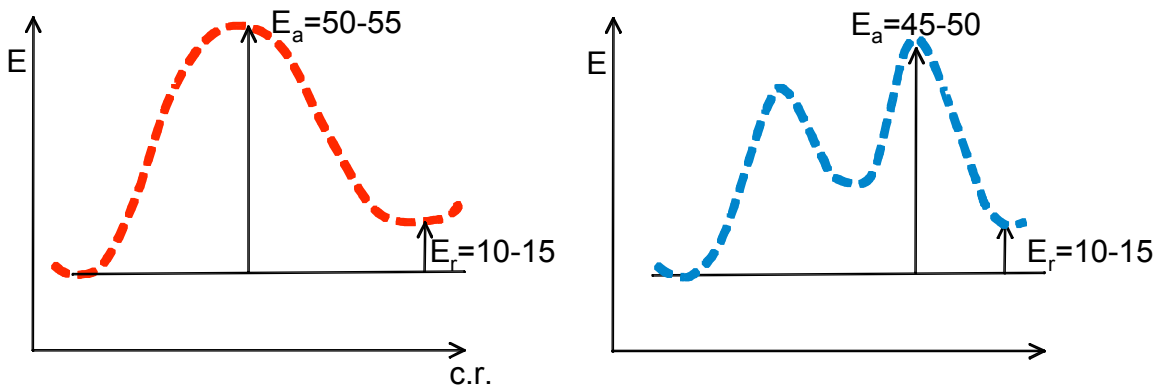
4.1.- Indiqueu la geometria ( $d1$  i  $d2$ ) així com l'energia de les estructures estacionàries (reactius, productes, intermedis i estructures de transició) que apareixen sobre la superfície d'energia potencial.

4.2.- Dibuixeu l'evolució de l'energia amb la coordinada de reacció per als possibles mecanismes de reacció, mostrant els valors aproximats de l'energia d'activació i de reacció per a cadascun d'ells.. Indiqueu la diferència entre ells així com també quin serà el més favorable des del punt de vista termodinàmic i cinètic.

4.3.- Per a un determinat alcohol, l'etapa limitant és la ruptura de l'enllaç A-H. Calculeu la magnitud de l'efecte cinètic isotòpic a  $25^\circ\text{C}$  quan aquest hidrogen es substitueix per deuteri sabent que la freqüència de vibració d'aquest enllaç és  $3500\text{ cm}^{-1}$ . (suposeu que la massa atòmica de l'àtom A és molt major que la de l'hidrogen i/o deuteri).



R (3.6;1.5)	0
TS1 (3.3;1.9)	50-55
P (1.0;2.2)	15-10
TS2 (1.5;1.5)	30-35
Int (1.2;1.5)	20-25
TS3 (1.2;1.8)	45-50



$$\frac{k_{r,AH}}{k_{r,AD}} \approx \frac{\exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_0^\ddagger(A-H)}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_0^\ddagger(A-D)}{kT}\right)} = \exp\left(\frac{\Delta\epsilon_0^\ddagger(A-D) - \Delta\epsilon_0^\ddagger(A-H)}{kT}\right) =$$

$$= \exp\left(\frac{\frac{1}{2}h\nu_{AH}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\right)}{kT}\right) = \exp\left(\frac{0.146hc\nu_{AH}}{kT}\right) = 11.8$$

5.- (a) L'adsorció del butà sobre pols de NiO es va mesurar a 0 C. Els volums de butà a 0 C i 1 atm adsorbits per gram de NiO són:

P(kPa)	7,543	11,852	16,448	20,260	22,959
V (cm <sup>3</sup> /g)	16,46	20,72	24,38	27,13	29,08

i) Utilitzant la isoterma de BET, calculeu el volum a STP adsorbit per gram de pols quan està cubert per una monocapa; p\* = 103.24 kPa.

ii) Si l'àrea de la secció transversal d'una molècula de butà és 44.6 10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup>, Quina serà l'àrea per gram de dit pols?.

b) La reacció d'hidrogenació de 'etilè: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> → C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> es porta a cap utilitzant catalitzadors metàl·lics como el coure. A baixes temperatures es troba que la velocitat de reacció ve donada per la següent expressio:

$$v = k \frac{P_{H_2}}{P_{C_2H_4}}$$

mentre que a temperatures més elevades la llei de velocitat observada és:  $v = k' P_{H_2} P_{C_2H_4}$

Demostreu si els següents mecanismes són compatibles amb les observacions experimentals i obtenir una expressió per a les constants k i k':

- (i) mecanisme de Langmuir-Hilshenwood
- (ii) mecanisme de Eley-Rideal.

(a) La isoterma de BET ve donada per l'expressió:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C x}{(1-x)(1-x+C x)} \text{ on } x = \frac{P}{P^*} \text{ i } C \text{ un pàmetre que lliga les constants } K \text{ i } K'$$

que pot èsser modificada de la forma següent:

- (1) Fer la inversa:  $\implies \frac{V_m}{V} = \frac{(1-x)(1-x+C x)}{C x}$
- (2) Multiplicar pel terme  $\frac{x}{(1-x)V_m}$ :  $\implies \frac{V_m}{V} \frac{x}{(1-x)V_m} = \frac{(1-x)(1-x+C x)}{C x} \frac{x}{(1-x)V_m}$
- (3) Simplificar i reorganitzar:  $\implies \frac{x}{(1-x)V_m} = \frac{(1-x+C x)}{C V_m} = \frac{1}{C V_m} + \frac{(C-1)}{C V_m} x$
- (4) tenint en compte qu  $x = \frac{P}{P^*}$  queda finalment:

$$\frac{P}{(P^*-P)V} = \frac{1}{C V_m} + \frac{(C-1)}{C V_m} \frac{P}{P^*}$$

que correspon a l'equació d'una recta  $y = m x + b$  on  $y = \frac{P}{(P^* - P)V}$ ;  $m = \frac{(C - 1)}{C V_m} \frac{1}{P^*}$ ;  $b = \frac{1}{C V_m}$   
 que ajustada adientment donarà:

**P := {7.543, 11.852, 16.448, 20.260, 22.959} kPa;**

**V := {16.46, 20.72, 24.38, 27.13, 29.08} cm<sup>3</sup>;**

**Pvap = 103.24 kPa;**

**TableForm**[{{ $\frac{P}{(P_{\text{vap}} - P)V}$  cm<sup>3</sup>, P kPa<sup>-1</sup>}},

**TableHeadings** → {None, {" $\frac{P}{(P_{\text{vap}} - P)V}$  (cm<sup>-3</sup>)", "P (kPa) "}}

$\frac{P}{(P_{\text{vap}} - P)V}$ (cm <sup>-3</sup> )	P (kPa)
0.00478868	7.543
0.00625911	11.852
0.0077732	16.448
0.00899946	20.26
0.00983435	22.959

**dades := Transpose**[{P kPa<sup>-1</sup>,  $\frac{P}{(P_{\text{vap}} - P)V}$  cm<sup>3</sup>}]

**dades**

{{7.543, 0.00478868}, {11.852, 0.00625911},  
 {16.448, 0.0077732}, {20.26, 0.00899946}, {22.959, 0.00983435}}

<< **Statistics`LinearRegression`**

**fit = Fit**[dades, {1, x}, x]

0.0023533 + 0.000327443 x

**Regress**[dades, {1, x}, x]

	Estimate	SE	TStat	PValue
{ParameterTable → 1	0.0023533	0.0000519506	45.2987	0.0000236838,
x	0.000327443	3.09858 × 10 <sup>-6</sup>	105.675	1.86814 × 10 <sup>-6</sup>

RSquared → 0.999731, AdjustedRSquared → 0.999642, EstimatedVariance → 1.49132 × 10<sup>-9</sup>,

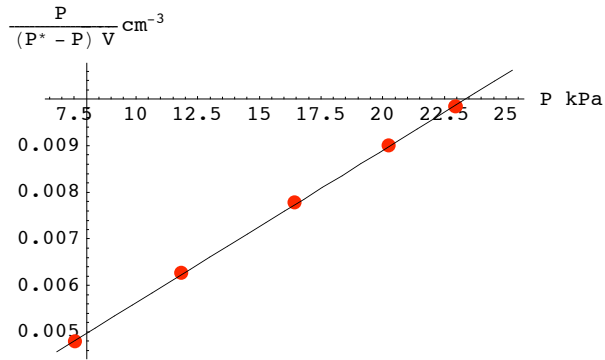
	DF	SumOfSq	MeanSq	FRatio	PValue
ANOVA Table → Model	1	0.000016654	0.000016654	11167.3	1.86814 × 10 <sup>-6</sup>
Error	3	4.47396 × 10 <sup>-9</sup>	1.49132 × 10 <sup>-9</sup>		
Total	4	0.0000166585			

**lp1 = ListPlot**[dades, AxesLabel → {"P kPa", " $\frac{P}{(P^* - P)V}$  cm<sup>-3</sup>"},

**Prolog** → PointSize[0.03], PlotStyle → RGBColor[1, 0, 0], DisplayFunction → Identity];

**pl1 = Plot**[fit, {x, 0.9 Min[P / kPa], 1.1 Max[P / kPa]}, DisplayFunction → Identity];

Show[lp1, pl1, DisplayFunction -> \$DisplayFunction];



pendent = fit[[2, 1]]; ordOrigen = fit[[1]];

i) Càlcul dels paràmetres C i  $V_m$ : recordant que  $m = \frac{(C-1)}{C V_m} \frac{1}{P^*}$ ;  $b = \frac{1}{C V_m}$

$$\text{constantC} = \frac{(\text{Pvap} / \text{kPa}) \text{pendent}}{\text{ordOrigen}} + 1$$

15.3651

$$V_m = \frac{1}{\text{constantC} \text{ordOrigen} \text{cm}^{-3}}$$

27.656 cm<sup>3</sup>

(ii) Càlcul de l'àrea per gram de pols.

$$\text{numN} := \frac{P_0 V_m}{R T} N_A$$

Nmolecules =

$$\text{numN (molècules / g)} / \{P_0 \rightarrow 1 \text{ atm}, R \rightarrow 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 273.15 \text{ K}, N_A \rightarrow 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}\} / \{ \text{atm} \rightarrow 1.01325 \cdot 10^5 \text{ J m}^{-3}, \text{cm}^3 \rightarrow 10^{-6} \text{ m}^3 \}$$

$$\frac{7.4308 \times 10^{20} \text{ molècules}}{\text{g}}$$

$$\text{AreaUnaMolecula} = 44.6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 / \text{molècules}$$

$$\frac{4.46 \times 10^{-19} \text{ m}^2}{\text{molècules}}$$

$$\text{AreaTotal} = \text{Nmolecules} \text{AreaUnaMolecula}$$

$$\frac{331.413 \text{ m}^2}{\text{g}}$$

(b) Mecanismes compatibles:

(b1) Langmuir-Hilshenwood

$$v = k \theta_{C_2 H_2} \theta_{H_2} = k \frac{K_{C_2 H_2} P_{C_2 H_2} K_{H_2} P_{H_2}}{(1 + K_{C_2 H_2} P_{C_2 H_2} + K_{H_2} P_{H_2})^2}$$

$$A T \downarrow \downarrow \Rightarrow K_i \uparrow \uparrow \text{ per tant } 1 \ll \sum_{i=1}^2 K_i P_i \Rightarrow v = k \frac{K_{C_2 H_2} P_{C_2 H_2} K_{H_2} P_{H_2}}{(K_{C_2 H_2} P_{C_2 H_2} + K_{H_2} P_{H_2})^2}$$

$$\text{i) Si } C_2 H_2 \text{ ho fa més fortament que } H_2 \Rightarrow v = k \frac{K_{H_2} P_{H_2}}{K_{C_2 H_2} P_{C_2 H_2}} = k' \frac{P_{H_2}}{P_{C_2 H_2}}$$

$$\text{ii) Si és } H_2 \text{ la que ho fa més fortament que } C_2 H_2 \Rightarrow v = k \frac{K_{C_2 H_2} P_{C_2 H_2}}{K_{H_2} P_{H_2}} = k'' \frac{P_{C_2 H_2}}{P_{H_2}}$$



$$A T \uparrow \uparrow \Rightarrow K_i \downarrow \downarrow \text{ per tant } 1 \gg \sum_{i=1}^2 K_i P_i \Rightarrow v = k' P_{C_2 H_2} P_{H_2}$$

**(b2) Eley-Rideal**

$$v = k \theta_A P_B = k \frac{K_A P_A K_B P_B}{(1 + K_A P_A)}$$

$$A T \downarrow \downarrow \Rightarrow K_A \uparrow \uparrow \text{ per tant } 1 \ll K_A P_A \Rightarrow v = k K_B P_B = k' P_B$$

$$A T \uparrow \uparrow \Rightarrow K_A \downarrow \downarrow \text{ per tant } 1 \gg K_A P_A \Rightarrow v = k' P_A P_B$$

Solució:

El mecanisme de **Langmuir-Hilshenwood** s'acompleix a baixes temperatures si l'etilè s'adsorbeix fortament, i a temperatures altes, sempre.

El mecanisme de **Eley-Rideal** sols s'acompleix a altes temperatures.

**3.- Marqueu 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.**

**3.1. Una mostra polimèrica està constituïda per tres fraccions de pes  $M_1 = 1.000.000$ ;  $M_2 = 500.00$  i  $M_3 = 100.000$  en proporcions equivalents:**

- a) l'índex de polidispersitat, I, és menor que la unitat, doncs  $M_n > M_w$
- b)  $I=1$  doncs  $M_n = M_w = M_v$
- c)  $I > 1$  doncs  $M_v > M_w > M_n$
- d)  $I > 1$  doncs  $M_n < M_v < M_w$

**3.2. La temperatura  $\Theta$  és:**

- a) la temperatura a la qual  $\chi_1 < 1/2$
- b) la temperatura a la qual l'efecte de volumen excluït és positiu.
- c) És la temperatura crítica d'un polímer de  $M \rightarrow \infty$
- d) cap de les anteriors resposta es correcta.

**3.3. Tenim dues mostres d'un polímer ( $M_1$  i  $M_2$ ) a una temperatura de 60 C. Si al minvar la temperatura precipita en primer lloc  $M_1$ , indiqueu quina de les següents afirmacions és la correcta:**

- a)  $M_1 = 6.000.000$  i  $M_2 = 22.000$
- b)  $M_2 = 6.000.000$  i  $M_1 = 22.000$
- c)  $M_1 = M_2$
- d) Ninguna de les tres és correcta.

**3.4. La teoria de Flory-Huggins per a dissolucions polimèriques:**

- a) l'expressió de  $\Delta G$  té una component energètica i altra configuracional.
- b) el paràmetre d'interacció polímer-dissolvent té unitats d'energia i s'expressa en Joules.
- c) És possible calcular *a priori* el paràmetre d'interacció que sempre coincideix amb el predit per la teoria.
- d) defineix un paràmetre d'interacció polímer-dissolvent que està associat a la part configuracional.

**3.5. En un diagrama  $\Delta\mu_1/RT$  versus a  $\phi_2$  a una temperatura donada, observem que existeix més d'una concentració de polímer amb el mateix valor de  $\Delta\mu_1$ . Açò vol dir que:**

- a) el polímer se troba totalment dissolt.
- b) el polímer se troba totalment precipitat.
- c) existeix un equilibri de dues fases amb distinta concentració de polímer.

**d) dita situació és impossible que es done.**