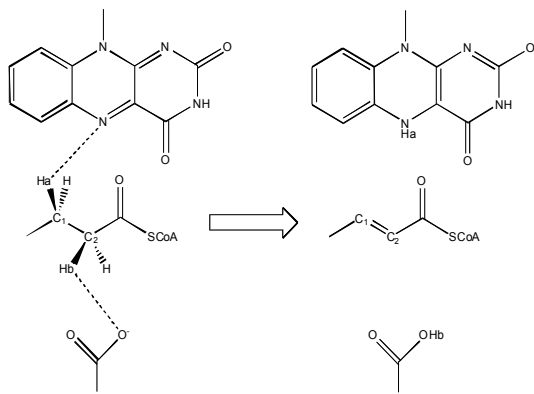


QUÍMICA FÍSICA AVANÇADA Convocatòria Juny 2º Parcial 9-6-2005

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

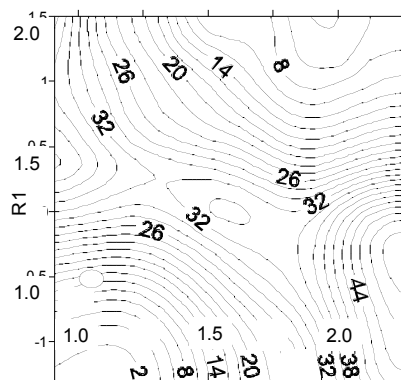
NOTA : No se permet l'ús de llibres, formularis, solucionaris o qualsevol altra documentació.

1.L'enzim acyl-CoA-dehidrogenassa catalitza el primer pas de la β -oxidació dels àcids grassos,tal i com apareix en el següent esquema:



La següent figura mostra la superfície d'energia potencial per aquest procés en funció de la distància entre el carboni 1 i l'hidrogen a(R1) i la distància carboni 2-hidrogen b (R2).Tingueu en compte que les línies isoenergètiques apareixen espaiades cada 2 kcal/mol i les distàncies venen en angstroms.

3.0



1.1 Indiqueu la geometria (R1 i R2) i l'energia de les estructures estacionàries (reactius, productes, intermedis i estructures de transició) que apareixen sobre la superfície d'energia potencial.

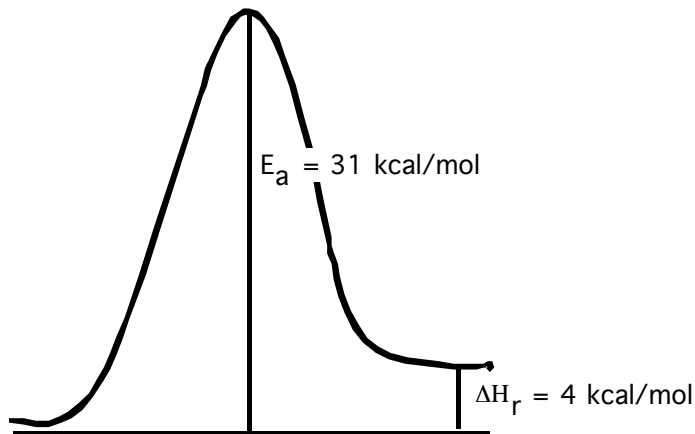
■ Geometria dels reactius, productes i estats de transició:

Del diagrama de Contour podem extraure que la geometria que ens demanen és:

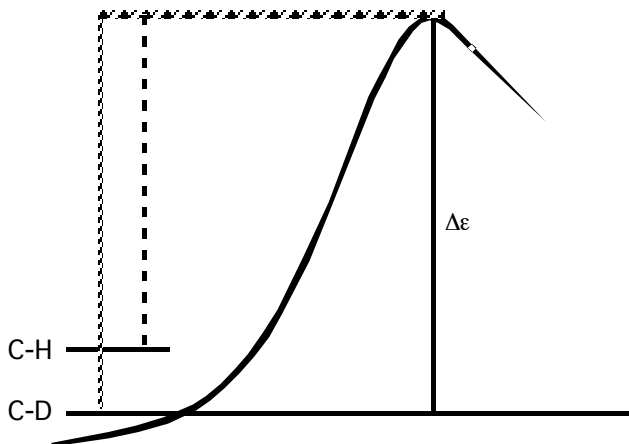
```
StyleForm[FrameBox[TableForm[{{1.1, 1.1}, {1.8, 1.3}, {3.0, 1.9}}, TableHeadings →
  {"Reactius", "Estat de transició", "Producte"}, {"R1/Å", "R2/Å"}]],
  Subsubsection, FontColor → Hue[0.7]] // DisplayForm
```

	R ₁ /Å	R ₂ /Å
Reactius	1.1	1.1
Estat de transició	1.8	1.3
Producte	3.	1.9

1.2 Dibuixeu l'evolució de l'energia amb la coordinada de reacció, mostrant els valors aproximats de l'energia d'activació i de reacció.



1.3. Calcule la magnitud del efecto cinético isotópico a 25° C cuando uno de los hidrógenos transferidos durante la reacción se sustituye por deuterio sabiendo que la frecuencia de vibración del enlace C-H es de 2800 cm^{-1} . (suponga que la masa atómica de la molécula es mucho mayor que la del hidrógeno y/o deuterio).



Les freqüències corresponents al ellaços C-H i C-D venen donades per:

$$\nu_{\text{CH}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{CH}}}} ;$$

$$\nu_{\text{CD}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{CD}}}} ;$$

Per tant la relació que hi ha entre les dues freqüències serà:

$$\frac{\nu_{CD}}{\nu_{CH}} = \frac{\sqrt{\frac{k}{\mu_{CD}}}}{\sqrt{\frac{k}{\mu_{CH}}}} = \left(\frac{\mu_{CH}}{\mu_{CD}}\right)^{1/2} \approx \sqrt{\frac{1}{2}} \Rightarrow \nu_{CD} \approx \sqrt{\frac{1}{2}} \nu_{CH}$$

De la mateixa forma tindrem que:

$$\frac{k_{r,CD}}{k_{r,CH}} = \text{Exp}\left[-\frac{(\Delta \varepsilon_{0,D}^\ddagger - \Delta \varepsilon_{0,H}^\ddagger)}{k_B T}\right] = \text{Exp}\left[-\frac{\frac{1}{2} h \nu_{CD} - \frac{1}{2} h \nu_{CH}}{k_B T}\right] = \text{Exp}\left[-\frac{\frac{1}{2} h \sqrt{\frac{1}{2}} \nu_{CH} - \frac{1}{2} h \nu_{CH}}{k_B T}\right]$$

$$\frac{k_{r,CD}}{k_{r,CH}} = \text{Exp}\left[-\frac{\frac{1}{2} h \nu_{CH} \left(1 - \sqrt{\frac{1}{2}}\right)}{k_B T}\right] = \text{Exp}\left[-\frac{\frac{1}{2} h c \bar{\nu}_{CH} \left(1 - \sqrt{\frac{1}{2}}\right)}{k_B T}\right]$$

Si el valor de l'exponencial és:

$$\text{Exp}\left[-\frac{\frac{1}{2} h c \bar{\nu}_{CH} \left(1 - \sqrt{\frac{1}{2}}\right)}{k_B T}\right] / \{h \rightarrow 6.626608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, \\ c \rightarrow 2.9979 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, \bar{\nu}_{CH} \rightarrow 2800 \text{ cm}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K}, k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}\} \\ 0.138083$$

La relació de les constants cinètiques haurà d'èsser:

$$k_{CH} = \frac{1}{0.138083} k_{CHD} \\ 7.24202 k_{CHD}$$

Conclusió: la velocitat de la reacció no deuterada és aproximadament unes 7 voltes més ràpida que la deuterada.

1.4. Sabent que l'etapa de reacció és monomolecular i que l'entropia d'activació a 25°C és -8.5 cal/mol K⁻¹, determineu el factor preexponencial d'Arrhenius en la constant de velocitat (Nota, $\Delta H^\ddagger = E_a - nRT$, essent n la molecularitat).

Constant de velocitat en funció de l'energia lliure del complex activat TCA:

$$k_r = \frac{k_B T}{h} \text{Exp}\left[-\frac{\Delta G_{TCA}}{R T}\right];$$

Expressió termodinàmica de l'energia lliure en funció de l'entalpia i entropia:

$$\Delta G_{TCA} = \Delta H_{TCA} - T \Delta S_{TCA};$$

Llei d'Arrhenius:

$$k_r = A \text{Exp}\left[-\frac{E_a}{R T}\right];$$

$$\text{Solve}\left[\left\{k_r == \frac{k_B T}{h} \text{Exp}\left[-\frac{\Delta G_{TCA}}{R T}\right], \Delta G_{TCA} == \Delta H_{TCA} - T \Delta S_{TCA},\right.\right.$$

$$\left.\left\{k_r == A \text{Exp}\left[-\frac{E_a}{R T}\right], \Delta H_{TCA} == E_a - n R T, n == 1\right\}, A\right]$$

$$\left\{\left\{A \rightarrow \frac{e^{\frac{E_a}{R T} - \frac{\Delta H_{TCA}}{R T} + \frac{\Delta S_{TCA}}{R}} T k_B}{h}\right\}\right\}$$

Que és el mateix que

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{e \frac{\Delta S_{TCA}}{R}} / . \{ R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, h \rightarrow 6.626608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, \\ T \rightarrow 298 \text{ K}, k_B \rightarrow 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, \Delta S_{TCA} \rightarrow -8.54.184 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \}$$

$$\frac{2.3425 \times 10^{11}}{\text{s}}$$

```
StyleForm["Factor d'Arrhenius = " PrecedenceForm[A],
Subsubsection, FontColor -> RGBColor[0, 0, 1]]
```

$$\text{Factor d'Arrhenius} = \frac{2.3425 \times 10^{11}}{\text{s}}$$

2. Resoleu les següents qüestions:

2.1. Se preparen les següents dissolucions aquoses a) NaCl 1M; b) Àcid oleïc 10^{-3} M; c) aigua pura; d) Acetona 10^{-3} M. Ordeneu dites dissolucions de major a menor concentració superficial d'excés de solut. (Nota: suposeu que la interfase presenta comportament ideal).

Si el comportament és ideal, s'haurà d'acomplir l'equació d'estat superficial ideal:

$$\pi = \Gamma R T$$

Que indica que si augmenta π també ho farà la concentració superficial d'excés, Γ .

Ara bé con es compleix la següent equació: $\pi = \gamma^0 - \gamma$, que vol dir: π minva si augmenta la tensió superficial de la dissolució, γ , aleshores es dedueix que:

Γ augmentarà quan minve la γ , o el que significa el mateix (al contrari), Γ minvarà a mesura que augmente la γ de la dissolució.

Aquesta última és la relació que ens demanen (com minva Γ en aquestes dissolucions), i la resposta serà:

$$(b) > (d) > (c) > (a)$$

2.2. Comente de forma breu però raonada la següent afirmació: "Es possible tenir vapor d'aigua sobresaturat per que en les primeres gotes microscòpiques d'aigua la tensió superficial assoleix valors molt alts".

FALSA. És una afirmació incorrecta, doncs el que passa és que segons l'equació de Laplace:

$$\Delta P = P_{\text{interior}} - P_{\text{exterior}} = \frac{2\gamma}{r}$$

si en les primeres gotes el valor de radi, r , és molt menut, el que es fa gran no és la tensió superficial sino ΔP per tant la P_{interior} .

2.3. Comenteu de forma breu pero raonada la següent afirmació: "Les dispersions de col.loïdes s'inestabilitzen al afegir-les electròlit a causa de l'augment de la repulsió entre les partícules col.loïdals".

FALSA. En afegir un electròlit a les dissolucions col.loïdals, les repulsions electrostàtiques minven (efecte de la doble capa) predominant les forces de dispersió atractives, produint-se la coagulació del col.loïde (la precipitació).

2.4. En un electròmetre capil.lar amb una dissolució de NaCl 1M se determina el màxim electrocapil.lar resultant ésser a -0.5 V. Se porten a cap mesures de tensió superficial a distints potencials a) V=-0.6V; b) V=-0.5V; c)

V=-0.4V d) V=-0.7V. D'acord amb el model de la doble capa difusa ordeneu de major a menor el resultat de la mesura de la densitat de càrrega superficial sobre l'electrode de mercuri.

El model de doble capa difusa ens diu que la relació entre la tensió superficial i el potencial de l'electrode ve donada per:

$$\gamma = \gamma^{\text{màx}} - \frac{\varepsilon}{2\chi_D} \phi_e^2$$

on ε és la permitivitat dielèctrica i χ_D és la longitud de la capa difusa que és funció de la força iònica. Com la dissolució és 1M la força iònica és constant.

En l'electròmetre capil·lar de Lipmann el voltatge és mesura respecte d'un electrode de referència per tant cal tenir present que:

$$V = \phi_e - \phi_{\text{referència}} \quad \Rightarrow \quad \text{essent } V^{\text{màx}} = -\phi_{\text{referència}}, \text{ aleshores } \phi_e = V + \phi_{\text{referència}}$$

$$\text{o el que és el mateix:} \quad \phi_e = V + \phi_{\text{referència}} = V - V^{\text{màx}}$$

Segons tot això, l'expressió de la tensió superficial a l'electròmetre vindrà donada per:

$$\gamma = \gamma^{\text{màx}} - \frac{\varepsilon}{2\chi_D} (V - V^{\text{màx}})^2$$

Com la definició de densitat superficial de càrrega, σ , és:

$$\sigma = - \frac{\partial \gamma}{\partial \phi_e} = - \frac{\varepsilon}{\chi_D} (V - V^{\text{màx}}) = \frac{\varepsilon}{\chi_D} (V + 0.5)$$

La seqüència de major a menor densitat serà la següent: (c) > (b) > (a) > (d) que es corresponen amb l'ordre creixent del valor absolut de les mesures de V.

3. Es va estudiar experimentalment la reacció d'hidrogenació de l'etilè sobre un catalitzador de níquel: $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightleftharpoons C_2H_6(g)$.

Partint de reactius purs es va mesurar la velocitat inicial v_0 (amb unitats d'atm $s^{-1} g^{-1}$) en funció de la pressió inicial d'etilè P_0 (atm), romanent constant la pressió d'hidrogen a 2.5 atm. Els resultats, a dues temperatures distintes, s'ajustaren de la següent forma:

$$\text{T=300 °C} \quad \frac{1}{v_0} = \frac{25,51}{P_0} + 28,57$$

$$\text{T=360 °C} \quad \frac{1}{v_0} = \frac{17,11}{P_0} + 3,20$$

3.1. Considerant que l'hidrogen reacciona sense dissociació ni adsorció i que l'adsorció del producte és menyspreable, determineu les expressions de la velocitat inicial en funció de les pressions de reactius en el cas que l'etapa controlant siga l'adsorció d'etilè o la reacció superficial. Comparant amb les dades experimentals, determineu quina és l'etapa limitant i els valors de les constants que apareixquen en les equacions cinètiques a les dues temperatures de treball.

- (1) $C_2H_4(g) + M \rightleftharpoons C_2H_4(ads)$ Etapa corresponent a l'adsorció.
- (2) $C_2H_4(ads) + H_2(g) \rightleftharpoons C_2H_6(g)$ Etapa corresponent a la reacció.

Per conveniència farem: A = $C_2H_4(g)$; B = $C_2H_6(g)$

■ Que l'etapa controlant siga l'adsorció: (serà l'etapa lenta)

Si aquesta etapa és la lenta, l'equació (1) s'escriuria així: $C_2 H_4(g) + M \rightarrow C_2 H_4(ads)$

$$(a) \quad v = k_1 P_A (1 - \theta_A) - k_{-1} \theta_A$$

$$(b) \quad K_2 = \frac{P_B}{\theta_A P_{H_2}} \implies \theta_A = \frac{P_B}{K_2 P_{H_2}}; \quad \text{substituint en la (a)}$$

$$v = k_1 P_A \left(1 - \frac{P_B}{K_2 P_{H_2}}\right) - k_{-1} \frac{P_B}{K_2 P_{H_2}}$$

Com al inici, $P_A = P_0$, $P_B \approx 0$ doncs encara no s'a produït quasi reacció, aleshores:

$$v_0 = k_1 P_0$$

■ Que l'etapa controlant siga la reacció: (l'etapa lenta seria la (2)).

Si aquesta etapa és la lenta, l'equació (2) s'escriuria així: $C_2 H_4(ads) + H_2 \rightarrow C_2 H_6(g)$

$$(a) \quad v = k_2 \theta_A P_{H_2} - k_{-2} P_B (1 - \theta_A)$$

$$(b) \quad K_1 = \frac{\theta_A}{P_A (1 - \theta_A)} \implies \theta_A = \frac{K_1 P_A}{1 + K_1 P_A}; \quad \text{substituint en la (a)}$$

$$v = \frac{k_2 K_1 P_{H_2} P_A}{1 + K_1 P_A} + k_{-2} P_B (1 - \theta_A)$$

Com al inici, $P_A = P_0$, $P_B \approx 0$ doncs encara no s'a produït quasi reacció, aleshores:

$$v_0 = \frac{k_2 K_1 P_{H_2} P_0}{1 + K_1 P_0}$$

Aquesta equació es pot linearitzar per obtenir els paràmetres adientment:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{k_2 P_{H_2}} + \left(\frac{1}{k_2 K_1 P_{H_2}} \right) \frac{1}{P_0}$$

Comparant amb les dades experimentals, tot i que l'etapa controlant és la de reacció, puixl'estructura de l'expressió de velocitat inicial és més pareguda.

■ A la $T = 573 \text{ K}$

$$\frac{1}{v_0} = 28.57 + 25.51 \frac{1}{P_0} \quad \text{a comparar amb} \quad \frac{1}{v_0} = \frac{1}{k_2 P_{H_2}} + \left(\frac{1}{k_2 K_1 P_{H_2}} \right) \frac{1}{P_0}$$

$$\text{Solve} \left[\left\{ P_{H_2} == 2.5, 28.57 == \frac{1}{k_2 P_{H_2}}, 25.51 == \frac{1}{k_2 K_1 P_{H_2}} \right\}, \{k_2, K_1\} \right]$$

$$\{ \{K_1 \rightarrow 1.11995, k_2 \rightarrow 0.0140007\} \}$$

■ A la $T = 633 \text{ K}$

$$\frac{1}{v_0} = 3.20 + 17.11 \frac{1}{P_0} \quad \text{a comparar amb} \quad \frac{1}{v_0} = \frac{1}{k_2 P_{H_2}} + \left(\frac{1}{k_2 K_1 P_{H_2}} \right) \frac{1}{P_0}$$

$$\text{Solve} \left[\left\{ P_{H_2} == 2.5, 3.20 == \frac{1}{k_2 P_{H_2}}, 17.11 == \frac{1}{k_2 K_1 P_{H_2}} \right\}, \{k_2, K_1\} \right]$$

$$\{ \{K_1 \rightarrow 0.187025, k_2 \rightarrow 0.125\} \}$$

```
StyleForm[FrameBox[TableForm[{{0.014, 1.12}, {0.125, 0.187}},
  TableHeadings -> {"573 K", "633 K"}, {"k2 (s-1g-1)", "K1 (atm-1)"}]],
  Subsubsection, FontColor -> Hue[0.7]] // DisplayForm
```

	$k_2(\text{s}^{-1}\text{g}^{-1})$	$K_1(\text{atm}^{-1})$
573 K	0.014	1.12
633 K	0.125	0.187

3.2. Quina serà l'energia d'activació de la reacció global en els límits de pressions inicials d'etilè molt baixes i molt altes?

■ Límit de pressions inicials, P_0 , BAIXES:

Segons l'expressió a velocitats inicials trobada, $v_0 = \frac{k_2 K_1 P_{H_2} P_0}{1 + K_1 P_0}$, de l'apartat (2), en el límit de P_0 molt BAIXES ($K_1 P_0 \ll 1$), l'expressió de la velocitat queda com:

$$v_0 \approx k_2 K_1 P_{H_2} P_0 = k_c P_{H_2} P_0 \quad \text{on hem fet que} \quad k_c = k_2 K_1$$

L'energia d'activació es defineix com $E_a = RT^2 \frac{\partial \ln k_c}{\partial T}$;

L'entalpia es defineix com $\Delta H = RT^2 \frac{\partial \ln K}{\partial T}$;

Si volem calcular l'energia d'activació, $E_{a,c}$ haurem de fer: $E_{a,c} = E_{a,2} + \Delta H_1$

De la llei d'Arrhenius, $k_2(T) = A \text{Exp}\left[-\frac{E_{a,2}}{RT}\right]$ si tenim dues temperatures i dos valor de k_2

De la llei de van't Hoff tenim la relació entre la constant d'equilibri i la T

$$\text{Solve}\left[\left\{\text{Log}\left[\frac{k_{21}}{k_{22}}\right] == -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right), \text{Log}\left[\frac{K_{11}}{K_{12}}\right] == -\frac{\Delta H_1}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right\}, \{E_a, \Delta H_1\}\right] /. \\ \{k_{21} \rightarrow 0.014, k_{22} \rightarrow 0.125, K_{11} \rightarrow 1.12, K_{12} \rightarrow 0.187, \\ T_1 \rightarrow 573. \text{ K}, T_2 \rightarrow 633. \text{ K}\} /. R \rightarrow 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \left\{\left\{E_a \rightarrow \frac{110037. \text{ J}}{\text{mol}}, \Delta H_1 \rightarrow -\frac{89968.6 \text{ J}}{\text{mol}}\right\}\right\}$$

Així el valor de l'energia d'activació de la reacció en aquestes condicions serà:

$$E_{a,c} = E_{a,2} + \Delta H_1 = 110.037 \text{ kJ mol}^{-1} + (-89.969 \text{ kJ mol}^{-1}) = \mathbf{20.068 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

■ Limit de pressions inicials, P_0 , ALTES:

Segons l'expressió a velocitats inicials trobada, $v_0 = \frac{k_2 K_1 P_{H_2} P_0}{1 + K_1 P_0}$, de l'apartat (2), en el límit de P_0 molt ALTES ($K_1 P_0 \gg 1$), l'expressió de la velocitat queda com:

$$v_0 \approx \frac{k_2 K_1 P_{H_2} P_0}{K_1 P_0} = k_2 P_{H_2} \text{ i com } P_{H_2} = \text{cte} \quad \Rightarrow \quad k_c = k_2 \quad \text{aleshores:}$$

$$E_{a,c} = E_{a,2} = \mathbf{110.037 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

3.3. Què significat té una energia d'activació negativa?

¿Com podria aconseguir-se, per aquesta reacció, una energia d'activació negativa? ¿Com podria interpretar-se una energia d'activació negativa en aquesta reacció a partir del mecanisme de reacció proposat?

(a) Si $E_a < 0$ vol dir que la velocitat minva a l'augmentar la temperatura de la reacció.

La llei d'Arrhenius ens diu que:

$k = A \text{Exp}[-\frac{E_a}{RT}]$ i al representar $\text{Log}[k]$ front a $\frac{1}{T}$ obtenim una recta de pendent negativa on $E_a > 0$ (**positiva**) on la velocitat ($v \propto k$) augmenta al minvar ($\frac{1}{T}$) o siga al augmentar la T.

Si pel contrari, $E_a < 0$ (**negativa**) una representació d'Arrhenius ens donaria una recta de pendent positiva i llavors el $\text{Log}[k]$ creix al augmentar la variable ($\frac{1}{T}$) o que és el mateix al minvar la T. Per tant podem dir que quan $E_a < 0$:
"el valor de la velocitat minva al augmentar la T"

(b) Es pot aconseguir un catalitzador tal que: $E_{a,2} + \Delta H_{\text{ads}} < 0$
i la condició necessària serà que s'acompleixi que: $\Delta H_{\text{ads}} < -E_{a,2}$

(c) Si $E_a < 0$ implica que $v \downarrow$ al augmentar la T. Es causat a la disminució en l'adsorció de l'etilè. L'adsorció és exotèrmica i K_{ads} minva al augmentar al T.

Aleshores si $K \downarrow \Rightarrow \theta \downarrow$ i també $v \downarrow$.

4. Contesteu breument però raonadament a les següents qüestions:

4.1.- En un recipient d'1L a 298 K s'introdueix una certa quantitat d'adsorbent sòlid. Si la constant d'adsorció és 0.8 atm⁻¹, ¿quina pressió de gas serà necessari per a que la fracció de recobriment assoleixi el 50%?. Si el volum necessari per cobrir la monocapa és 250 cm³ (en condicions normals de pressió i temperatura), ¿qué percentatge del gas total es troba adsorbit?.

(a) Suposem que s'acompleixi la isoterma de Langmuir: $\theta = \frac{K P}{1 + K P}$

```
Solve[ $\theta == \frac{K P}{1 + K P}$ , P] /. { $\theta \rightarrow 0.50$ ,  $K \rightarrow 0.80 \text{ atm}$ }
```

```
{ {P  $\rightarrow \frac{1.25}{\text{atm}}$  }
```

(b) Coneguent el volum de gas necessari per formar la monocapa en c.n. ($P_0 = 1 \text{ atm}$, $T_0 = 273.15 \text{ K}$) isi el gas el tractem com un gas perfecte: $P_0 V_{\text{monocapa}} = n_{\text{monocapa}} R T_0$.

Per altra banda si coneguem les condicions inicials de pressió i temperatura podem conèixer la quantitat de gas inicial, aleshores:

```
Solve[{ $P_0 V_m == n_m R T_0$ ,  $P V == n R T$ }, { $n_m$ ,  $n$ }] /. { $P_0 \rightarrow 1. \text{ atm}$ ,  $P \rightarrow 1.25 \text{ atm}$ ,  
 $V_m \rightarrow 0.125 \text{ L}$ ,  $V \rightarrow 1 \text{ L}$ ,  $T_0 \rightarrow 273 \text{ K}$ ,  $T \rightarrow 298 \text{ K}$ ,  $R \rightarrow 0.082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ }
```

```
{ { $n_m \rightarrow 0.00558385 \text{ mol}$ ,  $n \rightarrow 0.051154 \text{ mol}$ } }
```

```
sol = { $n_m$ ,  $n$ } /. First[%]
```

```
{0.00558385 mol, 0.051154 mol}
```

El gas adsorbit formant la monocapa són 0.011677 mols del total de 0.051154 mols que hi havia inicialment en el litre, per tant:

```
StyleForm["Percentatge de gas adsorbit = " PrecedenceForm[ $100 \frac{\text{sol}[[1]]}{\text{sol}[[2]]}$  "%"],
```

```
Subsection, FontColor  $\rightarrow$  Hue[0.7]]
```

Percentatge de gas adsorbit = 10.9158 %

4.2. Determineu el pes molecular terme mitjà en número d'una mostra de poliestiré que presenta un pes molecular terme mitjà en pes igual a 375500 g/mol i un índex de polidispersitat igual a 1.5. Ordeneu de major a menor els pesos moleculars terme mitjà en: pes, viscos, en número, z i z+1.

```
Quit[]
```


`Solve[{IndexPolidispersitat == $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$, $\bar{M}_w == 375500$ }, \bar{M}_n] /. IndexPolidispersitat -> 1.5`

`{ { $\bar{M}_n \rightarrow 250333.$ } }`

`StyleForm[" $\bar{M}_n =$ " PrecedenceForm[250333 g mol-1], Subsubsection, FontColor -> Hue[0.7]]`

$$\bar{M}_n = \frac{250333 \text{ g}}{\text{mol}}$$

$$\bar{M}_{z+1} > \bar{M}_z > \bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$$

Senyaleu sense ambigüitat la resposta correcta (2 punts). En cas d'errada es puntuarà en -0.5 punts:

4.3.-La temperatura de transició vítreua és aquella que:

- (a) és característica dels polímers cristal·lins.
- (b) a una temperatura per baix de la qual les macromolècules estan en estat sòlid rigid.
- (c) la macromolècula presenta llurs dimensions sense pertubar.
- (d) és característica dels polimers termoestables mentre que no existeix en polimers termoplàstics.

4.4.- En general en un procés de quimisorció:

- (a) L'entalpia d'adsorció és negativa i l'energia d'activació és nul·la
- (b) L'energia d'activació és negativa i l'entalpia d'adsorció és positiva.
- (c) L'entalpia d'adsorció és negativa i l'energia d'activació és positiva.
- (d) L'energia d'activació nul·la i l'entalpia d'adsorció és nul·la.

4.5.- En general en un procés de fisisorció

- (a) La velocitat és menor que en un procés de quimisorció.
- (b) Si augmenta la pressió del gas no es produeix la consensació al contrari que la quimisorció.
- (c) Els productes que es desorbeixen son distints dels adsorbts.
- (d) En valor absolut, l'entalpia d'adsorció és menor que en un procés de quimisorció.