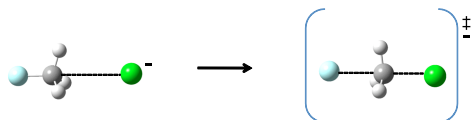


Cognoms.....Nom.....Grup.....

1.- La reacció de substitució nucleofílica en fase gas entre el fluorur de metil i el ió clorur transcorre des d'un complex ió-dipol (un únic reactiu) fins als productes a través d'un estat de transició, tal com ve representat en la següent figura:



Mitjançant càlculs teòrics s'han determinat les següents propietats de reactius i estat de transició a 298 K.

	Complex de reactius	Estat de transició
$M_r(\text{uma})$	69.5	69.5
$q_{\text{rot}}$	$1.393 \cdot 10^4$	$1.082 \cdot 10^4$
$q_{\text{vib}}$	23.51	3.703
Energia potencial (Kcal/mol)	0.	27.01
Energia punt zero (Kcal/mol)	24.93	23.66
Entalpia (Kcal/mol)	0.	25.32

(a) Calculeu, mitjançant la teoria de l'estat de transició, la constant de velocitat a 298 K, expressant-la en unitats del sistema internacional. Suposeu que no existeixen estats electrònics de baixa energia ni en els reactius ni en l'estat de transició,

(b) Calculeu l'entalpia, entropia i energia lliure d'activació, així com el factor pre-exponencial i l'energia d'activació a 298 K.

(c) Quan la reacció se realitza amb  $^{37}\text{Cl}$  en lloc de  $^{35}\text{Cl}$  s'observa que l'energia lliure d'activació a 298 K minva en 5.3 J/mol. (i) Calculeu l'efecto cinètic isotòpic associat amb aquesta substitució a la temperatura indicada i (ii) expliqueu el valor obtingut.

■ (a) Càlcul de la  $k_r$

Aplicant la teoria de l'estat de transició, la constant de velocitat ve donada per l'expressió:

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{q^\ddagger / N_A V}{q(\text{R}) / N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon_0^\ddagger}{kT}\right) \quad (1)$$

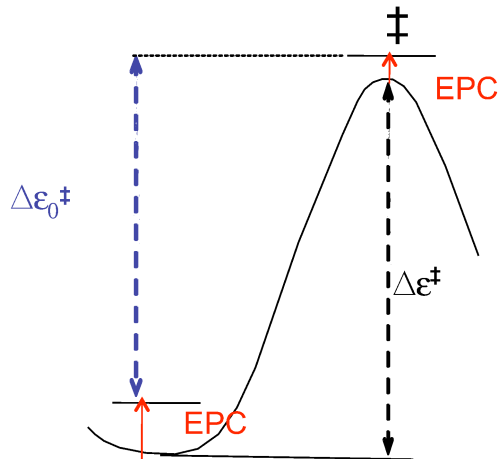
On  $k_r$  és la constant de velocitat de la reacció a calcular,  $k$ , la constant de Boltzmann,  $T$  la temperatura absoluta de 298 K,  $q$  la funció de partició tant de l'estat de transició ( $q^\ddagger$ ), com dels reactius (R).  $N_A$  el número d'Avogadre,  $V$  el volum molar estàndard i  $\Delta \epsilon_0^\ddagger$  l'energia de punt zero entre els reactius i l'estat de transició.

Per a calcular el terme exponencial hem de conèixer el valor de  $\Delta \epsilon_0^\ddagger$  que correspon a la diferència de l'energia entre els estats fonamentals de l'estat de transició i dels reactius (encloent les energies de punt zero, EPC), aleshores i tal i com es pot veure en el figura d'abaix, tindrem que restar:

$$\Delta \epsilon_0^\ddagger = (\text{EnergiaPotencial}_{\text{ET}} + \text{EnergiaPuntoZero}_{\text{ET}}) - (\text{EnergiaPotencial}_{\text{Reactivos}} + \text{EnergiaPuntoZero}_{\text{Reactivos}}) ;$$

$$\Delta \epsilon_0^\ddagger = (27.01 + 23.66) \text{ kcal mol}^{-1} - (0 + 24.93) \text{ kcal mol}^{-1} = 25.74 \text{ kcal mol}^{-1} = 1.78953 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

&lt;&lt; Units`;

SI [25.74 Kilo Calorie Mole<sup>-1</sup>]1.78953 × 10<sup>-19</sup> Joule

El següent pas, serà determinar les funcions de partició per a l'Estat de Transició i per als reactius:

$$(1) q(\text{Reactius}) = q_{\text{trans}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{elec}}$$

$$(2) \bar{q}^\ddagger = q_{\text{trans}}^\ddagger q_{\text{rot}}^\ddagger \bar{q}_{\text{vib}}^\ddagger q_{\text{elec}}^\ddagger$$

**(1) Pels Reactius:**

$$q_{\text{Trans}} = \left( \frac{2 \pi m_R k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

Que no farà falta calcular-la per ser idèntica a la de l'Estat de Transició  $q_{\text{trans}}^\ddagger$

$$q_{\text{Rot}} = 1.393 \times 10^4$$

$$q_{\text{Vib}} = 23.51$$

$$q_{\text{Elec}} = 1$$

**(2) Per l'Estat de Transició ( $\ddagger$ ):**

$$q_{\text{Trans}}^\ddagger = q_{\text{Trans}}$$

$$q_{\text{Rot}}^\ddagger = 1.082 \times 10^4$$

$$\bar{q}_{\text{Vib}}^\ddagger = 3.703$$

$$q_{\text{Elec}}^\ddagger = 1$$

Per calcular el valor de la  $k_r$ , desenvoluparem l'expressió (1) del formulari:

$$k_r = \frac{k_B T}{h} \frac{(q_{\text{Trans}}^\ddagger) (q_{\text{Rot}}^\ddagger) (\bar{q}_{\text{Vib}}^\ddagger) (q_{\text{Elec}}^\ddagger)}{(q_{\text{Trans}}) (q_{\text{Rot}}) (q_{\text{Vib}}) (q_{\text{Elec}})} \frac{N_A V}{N_A V} \text{Exp} \left[ - \frac{\Delta \epsilon_0^\ddagger}{k_B T} \right];$$

Substituint cada terme pel seu valor:

$$k_r = \frac{1.38066 \times 10^{-23} \text{ Joule K}^{-1} 298 \text{ K}}{6.62608 \times 10^{-34} \text{ Joule Second}} \frac{1.082 \times 10^4 3.703}{1.393 \times 10^4 23.51} \text{Exp} \left[ - \frac{1.78953 \times 10^{-19} \text{ Joule}}{1.38066 \times 10^{-23} \text{ Joule K}^{-1} 298 \text{ K}} \right]$$

$$\frac{9.79786 \times 10^{-8}}{\text{Second}}$$

Style["k<sub>r</sub> = " PrecedenceForm[k<sub>r</sub>, 500], "Subsection", FontColor → RGBColor[0, 0, 1]]

$$k_r = \frac{9.79786 \times 10^{-8}}{\text{Second}}$$

- (b) Càlcul dels  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$ , A i  $E_a$

Tot i que podem expressar la  $k_r$  en funció de l'energia lliure d'activació com :

$$k_r = \frac{k_B T}{h} \left( \frac{RT}{p^\circ} \right)^{\Delta \nu - 1} \text{Exp} \left[ - \frac{\Delta G_p^{\ddagger}}{RT} \right] \quad (2)$$

Per a una reacció on  $\Delta \nu = 1$  podem escriure simplement que:

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

L'energia lliure d'activació,  $\Delta G^\ddagger$ , quedarà com:

$$\Delta G_{\text{activacio}} = -RT \text{Log} \left[ \frac{k_r h}{k_B T} \right] /. \{R \rightarrow 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K}, \\ k_r \rightarrow 9.79786 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}, h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}, k_B \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}\}$$

$$\frac{112966. \text{ J}}{\text{mol}}$$

<< Units`

$$\Delta G_{\text{conv}} = \text{Convert} \left[ \frac{112966.36832385136 \text{ Joule}}{\text{Mole}}, \text{Calorie Mole}^{-1} \right] /. \{\text{Calorie} \rightarrow \text{cal}, \text{Mole} \rightarrow \text{mol}\}$$

$$\frac{26981.6 \text{ cal}}{\text{mol}}$$

L'entalpia d'activació s'obindrà de les dades de la taula:  $\Delta H_{\text{activacio}} = H^\ddagger - H_{\text{reactius}}$

$$\Delta H_{\text{activacio}} = H_{\text{EstatTransicio}} - H_{\text{reactius}} /. \{H_{\text{EstatTransicio}} \rightarrow 25.32 \text{ kcal mol}^{-1}, H_{\text{reactius}} \rightarrow 0 \text{ kcal mol}^{-1}\}$$

$$\frac{25.32 \text{ kcal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_{\text{conv}} = \text{Convert} \left[ \frac{25.32 \text{ Kilo Calorie}}{\text{Mole}}, \text{Joule Mole}^{-1} \right] /. \{\text{Joule} \rightarrow \text{J}, \text{Mole} \rightarrow \text{mol}\}$$

$$\frac{106010. \text{ J}}{\text{mol}}$$

L'entropia d'activació se calcularà com:

$$\Delta S_{\text{activacio}} = \frac{\Delta H_{\text{conv}} - \Delta G_{\text{activacio}}}{T} /. T \rightarrow 298 \text{ K}$$

$$\frac{23.3443 \text{ J}}{\text{K mol}}$$

$$\Delta S_{\text{conv}} = \text{Convert} \left[ \% (\text{K mol} / \text{J}) \frac{\text{Joule}}{\text{K Mole}}, \text{Calorie K}^{-1} \text{ Mole}^{-1} \right] /. \{\text{Calorie} \rightarrow \text{cal}, \text{Mole} \rightarrow \text{mol}\}$$

$$\frac{5.57568 \text{ cal}}{\text{K mol}}$$

D'acord amb la teoria de l'Estat de Transició, aquestes magnitud se relacionen amb el factor pre-exponencial i amb l'energia d'activació mitjançant les següents expressions:

$$E_{\text{activacio}} = n R T + \Delta H_{\text{activacio}} / . \{n \rightarrow 1, R \rightarrow 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K}\}$$

$$\frac{108487. \text{ J}}{\text{mol}}$$

$$E_{\text{aconv}} = \text{Convert} \left[ \% (\text{mol} / \text{J}) \frac{\text{Joule}}{\text{Mole}}, \text{Calorie Mole}^{-1} \right] / . \{ \text{Calorie} \rightarrow \text{cal}, \text{Mole} \rightarrow \text{mol} \}$$

$$\frac{25911.8 \text{ cal}}{\text{mol}}$$

$$A = \frac{k_B T}{h} \text{Exp}[n] \text{Exp} \left[ \frac{\Delta S_{\text{activacio}}}{R} \right] / .$$

$$\{n \rightarrow 1, R \rightarrow 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K}, h \rightarrow 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}, k_B \rightarrow 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}\}$$

$$\frac{1.0184 \times 10^{12}}{\text{s}}$$

```

FrameBox[Style[TableForm[{{ΔGactivació, ΔGconv}, {ΔHconv, ΔHactivació},
{ΔSactivació, ΔSconv}, {A, A}, {Eactivació, Eaconv}}, TableHeadings →
{"ΔG‡", "ΔH‡", "ΔS‡", "A", "Ea"}, {"Unitats SI", "altres Unitats"}],
"Subsection", FontColor → RGBColor[0, 0, 1]] // DisplayForm

```

	Unitats SI	altres Unitats
$\Delta G^\ddagger$	$\frac{112966. \text{ J}}{\text{mol}}$	$\frac{26981.6 \text{ cal}}{\text{mol}}$
$\Delta H^\ddagger$	$\frac{106010. \text{ J}}{\text{mol}}$	$\frac{106010. \text{ J}}{\text{mol}}$
$\Delta S^\ddagger$	$-\frac{23.3443 \text{ J}}{\text{K mol}}$	$-\frac{5.57568 \text{ cal}}{\text{K mol}}$
A	$\frac{1.0184 \times 10^{12}}{\text{s}}$	$\frac{1.0184 \times 10^{12}}{\text{s}}$
$E_a$	$\frac{108487. \text{ J}}{\text{mol}}$	$\frac{25911.8 \text{ cal}}{\text{mol}}$

#### ■ (c) Efecte isotòpic.

La relació entre les constants de velocitat d'una reacció portada a cap amb reactius no datats i datats isotòpicament reb el nom de efecte cinètic isotòpic (Kinetic Isotopic Effect, KIE), aleshores es tracta de determinar:

$$\text{KIE} = \frac{k_{r_{\text{lleuger}}}}{k_{r_{\text{pessat}}}};$$

Per calcular-lo farem ús de la expressió (2) que hem utilitzat abans en l'apartat (b):

$$\text{KIE} = \frac{\frac{k_B T}{h} \text{Exp} \left[ -\frac{\Delta G_{\text{lleuger}}^\ddagger}{R T} \right]}{\frac{k_B T}{h} \text{Exp} \left[ -\frac{\Delta G_{\text{pessat}}^\ddagger}{R T} \right]} = \text{Exp} \left[ -\frac{(\Delta G_{\text{lleuger}}^\ddagger - \Delta G_{\text{pessat}}^\ddagger)}{R T} \right] \quad (3)$$

Com en l'apartat (c) ja me diuen que al fer la reacció amb l'isòtop pessat comparada amb fer-la amb l'isòtop lleuger hi ha una reducció de l'energia d'activació de  $5.3 \text{ J mol}^{-1}$ , vol dir que  $\Delta G_{\text{lleuger}}^\ddagger$  està per sobre de la  $\Delta G_{\text{pessat}}^\ddagger$  en eixa quantitat i per tant significa que ja m'estan donant la diferència  $(\Delta G_{\text{lleuger}}^\ddagger - \Delta G_{\text{pessat}}^\ddagger) = 5.3 \text{ J mol}^{-1}$ , per tant:

$$KIE = \text{Exp} \left[ - \frac{5.3 \text{ J mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} \right]$$

0.997863

L'efecte isotòpic en general correspon a un KIE >1 (sol èsser l'efecte normal en les reaccions, és a dir, habitualment les reaccions amb reactius sense datar solen èsser més ràpides que amb els reactius datats, o siga  $k_{r,\text{lleuger}} > k_{r,\text{pessats}}$

Ara bé en aquest cas KIE < 1, que se dona quan l'enllaç compromés (en aquest cas C-Cl), està més enfortit (o més format) en l'estat de transició, ET, que en els reactius.

En general té que veure en les freqüències característiques dels modes normals de vibració dels àtoms implicats en l'ET respecte de les dels reactius.

2.- Justifica raonadament si les següents frases són correctes o no ho són.

(a) La isoterma de Langmuir és sempre vàlida per a descriure l'adsorció de diversos gasos sobre substrats adsorbents sòlids.

La isoterma de Langmuir és vàlida només quan podem considerar que tan sols s'adsorbesca una molècula per posició, que totes les posicions són equivalents i que no hi ha interaccions entre les molècules adsorbides. Segons això tampoc serà vàlida en adsorció sobre superfícies poroses (irregularitats superficials que fan que les posicions d'adsorció no siguin equivalents) en la formació de monocapa.

(b) L'entalpia d'adsorció d'un gas es pot calcular a partir d'un experiment en el qual es varïe la temperatura del sistema.

Sí, a partir de la variació de la temperatura de dues maneres:

(1) determinant la constant d'adsorció,  $\Delta H_{\text{ads}}$  fent ús de la llei de van't Hoff a fracció de superfície coberta constant.

(2) determinant la pressió necessària per assolir un determinat grau de recobriment de la superfície,  $\theta$ , a diferents temperatures (entalpia d'adsorció isostèrica).

(c) En catàlisi heterogènia interessa que la superfície específica del catalitzador siga la més xicoteta possible per tal d'haver-ne menor preu (menor cost econòmic), a pesar que el catalitzador sempre se pot recuperar tot i que no participa en la reacció.

No, al contrari, interessa una gran superfície tot i que es tracta d'un procés heterogeni. A més a més, no sempre es pot recuperar el catalitzador ni tampoc és cert que el catalitzador no participe en la reacció encara que no figure en l'equació estequiomètrica global.

(d) En reaccions de descomposició del HI sobre diferents catalitzadors metàl·lics per a donar  $H_2$  i  $I_2$ , l'ordre aparent respecte al HI pot variar des de zero fins a un per als diferents catalitzadors, depenent dels valors de las respectives constants d'adsorció del HI sobre cada metall, encara que la pressió inicial del HI siga la mateixa en tots els casos i la reacció es produeix en fase gas a través d'un mateix mecanisme cinètic en el qual l'adsorció dels productes siga menyespreable.



La velocitat global del procés en aquestos casos ve donada per:  $v = k_r \theta_{\text{HI}} = \frac{k_r K_{\text{HI}} P_{\text{HI}}}{1 + K_{\text{HI}} P_{\text{HI}}}$

Si  $K \gg \gg$  s'adsorbeix molt sobre el metall aleshores implicarà que  $v \approx k_r$  i l'ordre seria zero respecte de HI.

Si  $K \ll \ll$  no s'adsorbiria massa i aleshores implicaria que 1 fora  $\gg \gg K_{\text{HI}} P_{\text{HI}}$  i ara  $v \approx k_r K_{\text{HI}} P_{\text{HI}} = k_{\text{aparent}} P_{\text{HI}}$  resultant èsser de primer ordre respecte del gas en qüestió, HI.

3.- L'aigua continguda en un recipient d'un  $\text{cm}^3$  es divideix en fines gotes de radi igual a  $10^{-5}$  cm. Si la tensió superficial de l'aigua és  $72.8 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ .

(a) Calculeu l'energia lliure per a formar les gotetes a temperatura i pressió constants.

A aquesta mateixa aigua se li ha afegit  $\text{CaCl}_2$  fins assolir una concentració de 0.01M, i s'ha mesurat la seua tensió superficial,  $\gamma$ , a distints potencials, V, mitjançant un electròmetre capil·lar termostatitzat a  $25^\circ\text{C}$ .

V (Volts)	$\gamma$ (N/m)
-0.1	0.376
-0.2	0.397
-0.3	0.410
-0.4	0.418
-0.5	0.422
-0.6	0.422
-0.7	0.419
-0.8	0.414
-0.9	0.405
-1.0	0.395

(b) Ajusteu les dades experimentals al model de Helmholtz-Perrin.

(c) Calculeu el valor de  $\chi_d$  definit segons la teoria de Gouy-Chapman i compareu-lo amb l'espessor de la capa rígida calculada segons el model de Helmholtz-Perrin.

Dades addicionals:  $\epsilon$  (aigua a  $25^\circ\text{C}$ ) =  $78.5 \epsilon_0$ ;  $\epsilon_0 = 8.541878 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$

■ (a) Càlcul de l'energia lliure per a formar les gotetes:

L'energia lliure associada a cada goteta d'aigua vindrà donada per

$$G_{\text{superfície}} = \gamma \text{ Area}$$

Si suposem que les gotetes tenen forma esfèrica de radi r, la superfície per goteta valdrà:

$$\text{Area} = 4 \pi r^2 / \text{gotes}$$

$$\frac{4 \pi r^2}{\text{gotes}}$$

Aleshores, substituint la tensió superficial,  $\gamma = 72.8 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ ; i el radi per  $r = 10^{-7} \text{ m}$  l'energia per formar cada goteta valdrà :

$$G_{\text{superfície}} = \gamma \text{ Area} / \cdot \{ \gamma \rightarrow 72.8 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}, r \rightarrow 10^{-7} \text{ m} \} / \cdot \text{N m} \rightarrow \text{J}$$

$$\frac{9.14832 \times 10^{-15} \text{ J}}{\text{gotes}}$$

Per calcular el nombre de gotetes que podem fabricar a partir d'1  $\text{cm}^3$  d'aigua farem:

$$\text{NumGotes} = \frac{1.0 \text{ cm}^3}{\frac{4}{3} \pi (10^{-5} \text{ cm})^3} \text{ gotes}$$

$$2.38732 \times 10^{14} \text{ gotes}$$

Així l'energia lliure associada a totes les gotetes fetes amb 1  $\text{cm}^3$  d'aigua valdrà :

$$G_{\text{gotes}} = G_{\text{superfície}} \text{ NumGotes}$$

$$2.184 \text{ J}$$

```
Style["Energialliure = " PrecedenceForm[Ggotas, 500],
"Subsection", FontColor -> RGBColor[0, 0, 1]]
```

Energia<sub>lliure</sub> = 2.184 J

■ (b) Model de Helmholtz-Perrin:

El model de Helmholtz-Perrin de doble capa ens dona la variació de la tensió superficial de la dissolució,  $\gamma$ , amb el potencial de l'elèctrode,  $\phi_e$ , indicant-nos que dita variació és tipus quadràtica:

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

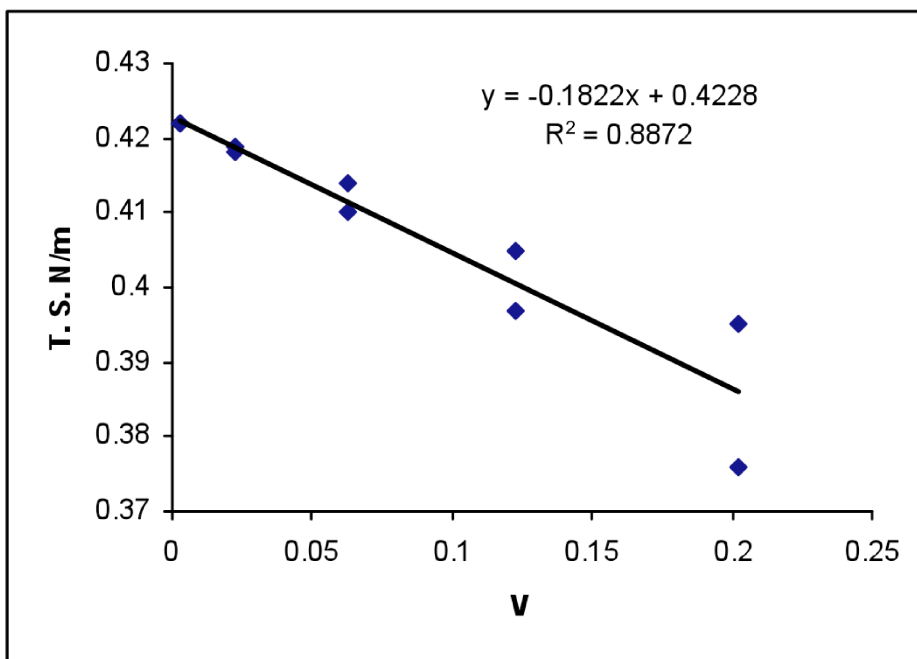
En aquesta equació el màxim de la tensió superficial s'assoleix quan el potencial és nul. El potencial de la taula incorpora altres contribucions, per tant no podem ajustar directament  $\gamma$  vs.  $V^2$ . Caldrà fer-ho com  $\gamma$  vs.  $(V - V_{\text{màx}})^2$ , doncs en el màxim,  $\phi_e = 0$ , i  $V = \phi_{\text{altres contribucions}}$ .

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

El valor màxim l'obtenim observant la taula i se troba simètricament entre -0.5 i -0.6V. Amb això, el potencial de la taula el podem corregir com  $V+0.55$  (hem agafat com a màxim la mijana entre -0.5 i -0.6 V:

V (Volts)	Tens. Sup. (N/m)
0.45	0.376
0.35	0.397
0.25	0.410
0.15	0.418
0.05	0.422
-0.05	0.422
-0.15	0.419
-0.25	0.414
-0.35	0.405
-0.45	0.395

Ara ja podem fer l'adjust



El valor de  $\frac{\epsilon}{2d}$  és igual a la pendent amb el signe canviat. Per a calcular la distància  $d$  usarem el valor del darrer ajust tot i tenint en compte les corresponents unitats de les magnituds adients: tensió superficial en  $N m^{-1}$  vs Volts, aleshores la pendent vindrà donada en  $\frac{N m^{-1}}{Volts^2}$

$$\text{Solve}\left[0.1822 \frac{N m^{-1}}{Volts^2} == \frac{\epsilon}{2d}, d\right] /. \epsilon \rightarrow 78.5 \epsilon_0 /. \epsilon_0 \rightarrow 8.8541878 \times 10^{-12} C^2 N^{-1} m^{-2}$$

$$\left\{\left\{d \rightarrow \frac{1.90739 \times 10^{-9} C^2 Volt^2}{m N^2}\right\}\right\}$$

Podem observar que multiplicant i dividint per  $m$  la darrera solució tenim:

$$d \rightarrow \frac{1.90739 \times 10^{-9} C^2 Volt^2}{m N^2};$$

i com  $C \times Volt = Joule = N m$ ; la distància vindrà en  $m$  si la volem en  $nm$  ( $1m = 10^{-9} nm$ )

`Style["d = 1.91 nm", "Subsection", FontColor -> RGBColor[0, 0, 1]]`

**d = 1.91 nm**

(c) Càlcul de  $\chi_d$  del model de Gouy – Chapman :

En el model de Gouy-Chapman, amb l'aproximació de camp elèctric feble, la corba electrocapil·lar ve donada per:

$$\gamma = \gamma_{\max} - \frac{\epsilon}{2\chi_d} \phi_e^2$$

Siendo  $\chi_d = \sqrt{\frac{\epsilon R T}{2 I F^2}}$ ; on  $R, T, I$  i  $F$ , són respectivament, la constant dels gasos, la temperatura, la força iònica i la constant de Faraday.

Per a calcular la força iònica d'una dissolució 0.01M de  $CaCl_2$  hem de fer:  $forçaIònica = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$

$$forçaIònica = \frac{1}{2} (C z_{Ca}^2 + 2 C z_{Cl}^2);$$

Substituint  $C = 0.01 \cdot 10^3 \text{ mol } m^{-3}$ ;  $z_{Ca} = +2$ ; i  $z_{Cl} = -1$ ; obtindrem:

$$forçaI = forçaIònica /. \{C \rightarrow 0.01 \times 10^3 \text{ mol } m^{-3}, z_{Ca} \rightarrow +2, z_{Cl} \rightarrow -1\}$$

$$\frac{30. \text{ mol}}{m^3}$$

que substituïda en  $\sqrt{\frac{\epsilon R T}{2 I F^2}}$ , amb els valor de les constants conegudes,

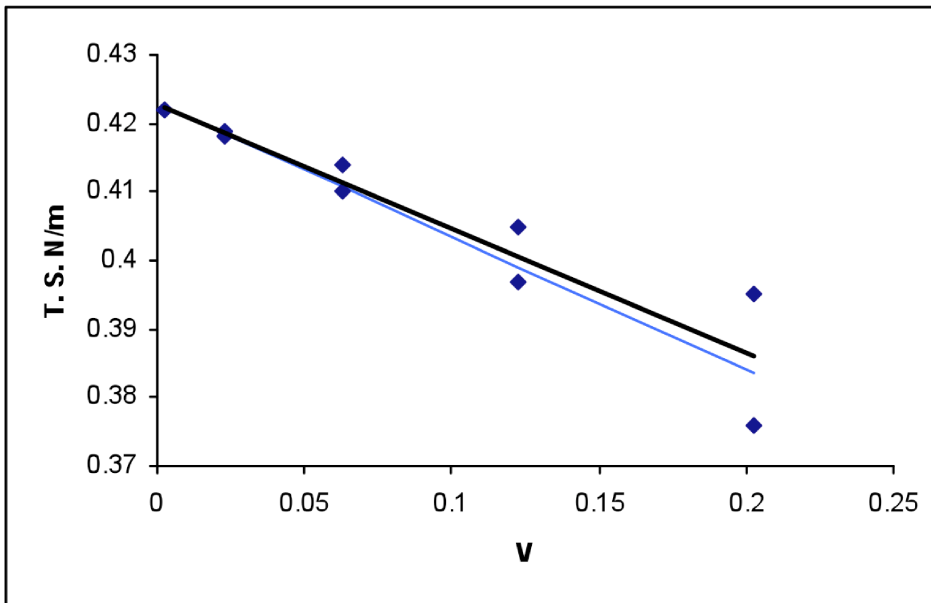
$$\chi_d = \sqrt{\frac{\epsilon R T}{2 forçaI F^2}} /. \{\epsilon \rightarrow 78.5 \epsilon_0, R \rightarrow 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T \rightarrow 298 \text{ K}, F \rightarrow 96485.3 \text{ C mol}^{-1}\} /. \epsilon_0 \rightarrow 8.8541878 \times 10^{-12} C^2 N^{-1} m^{-2}$$

$$1.75584 \times 10^{-9} \sqrt{\frac{J m}{N}}$$

Tenint en compte que Joule = Newton metre ens quedaria  $\sqrt{\text{metre}^2} = \text{metre}$  o també en nm si multipliquem per  $10^9$



Per tanto,  $\chi_a = 1.79 \text{ nm}$  molt paregut al calculat pel model de Helmholtz-Perrin. La pendent ara valdrà  $0.197926 \frac{\text{N m}^{-1}}{\text{Volts}^2}$  i podem superposar la nova recta (en blau per a Gouy-Chapman, en negre per a Helmholtz-Perrin):



4.- Contesteu amb precisió quina és la resposta correcta entre les possibles que s'indiquen en cada apartat. Cada resposta correcta val 2 punts i si ho és, -0.5 punts.

4.1.- Una mostra d'un polímer que es transforma en un material tou (vol dir "blando") i modelable al escalfar-lo per damunt d'una temperatura determinada s'anomena:

- a) elastómer
- b) termoplàstic
- c) termoestable
- d) termofixe

4.2.- La massa molar mitjana en pes d'un polímer és 210000 i el seu índex de polidispersitat és 1.75. Segons això, es complix que:

- a)  $M_n=35000$  y  $M_z=120000$
- b)  $M_n= 90000$  y  $M_z= 534000$
- c)  $M_n=120000$  y  $M_z= 534000$
- d)  $M_n= 120000$  y  $M_z= 100000$

4.3. La temperatura  $\Theta$  és:

- a) la temperatura crítica d'una mescla polímer/dissolvent.
- b) la temperatura amb major efecte de volum exclòs.
- c) la temperatura crítica del polímer de menor pes molecular per a un sistema polímer/dissolvent.
- d) la temperatura per a la qual el paràmetre d'interacció de Flory val 0.50.

4.4.- Se tenen dues mostres del mateix polímer de masses moleculars  $M_1$  i  $M_2$  que mostren un màxim en el diagrama temperatura-fracció en volum,  $\Phi_2$ , de tal forma que  $M_1 \gg M_2$  i a una temperatura de  $75^\circ\text{C}$  estan ambdues dissoltes. Indiqueu quina de les següents afirmacions és la correcta:

- a) a l'augmentar la temperatura precipita primer la mostra  $M_1$ .
- b) a l'augmentar la temperatura precipita primer la mostra  $M_2$ .
- c) al minvar la temperatura precipita primer la mostra  $M_1$ .
- d) al minvar la temperatura precipita primer la mostra  $M_2$ .

4.5.- En un diagrama  $\Delta\mu_1/RT$  front a  $\Phi_2$  a una temperatura donada existeix sols una concentració de polímer,  $\Phi_2$ , per a un valor de  $\Delta\mu_1/RT$ , tal que:

- a) el polímer se troba totalment dissolt.
- b) solament existeix polímer sòlid i dissolvent pur en dues fases diferents.
- c) existeix un equilibri de dues fases, gel i dissolució saturada de polímer.
- d) dita situació és impossible.