

EXAMEN DE QUÍMICA FÍSICA III

25 de maig de 2022 (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 cadascuna d'incorrecta descompta 0.5 punts. [$5 \times 2 = 10$ punts]

1.1. Es té un sistema format pel nombre d'Avogadro d'àtoms d'argó. Quan la temperatura és 298 K, la capacitat calorífica molar a volum constant del sistema

- (a) és $5/2R$. (b) és zero. (c) és $3/2R$. (d) tendeix a infinit.

1.2. Es té un sistema format per N partícules idèntiques amb quatre estats energètics possibles ($i = 1, 2, 3$ i 4) i degeneració igual a $2i$ per a cadascun. La funció de partició de les partícules val

- (a) $4^N/N!$ quan la temperatura tendeix a infinit i $1/N!$ quan tendeix a zero.
(b) 4 quan la temperatura tendeix a infinit i 1 quan tendeix a zero.
(c) 20 quan la temperatura tendeix a infinit i 2 quan tendeix a zero.
(d) $N^{2i}/N!$ quan la temperatura tendeix a infinit i $1/N!$ quan tendeix a zero.

1.3. Tenim dues mostres A i B de gas a pressió i temperatura constants. La massa molar de A és major que la de B.

- (a) La velocitat mitjana de A és major que la velocitat mitjana de B.
(b) La velocitat mitjana de A és menor que la velocitat mitjana de B.
(c) La velocitat mitjana de A és igual a la velocitat mitjana de B.
(d) La velocitat mitjana no depèn de la temperatura ni de la pressió.

1.4. Es tenen dues mostres de poliestirè en toluè, PS1 i PS2. A una temperatura de 350 K i una composició $\phi_2 = 0.1$ totes dues mostres es troben dissoltes i formen una dissolució homogènia. Disminuïm la temperatura fins que precipita la mostra PS2.

- (a) La massa molar de PS1 és major que la de PS2.
(b) La massa molar de PS2 és major que la de PS1.
(c) Les masses molars de PS1 i PS2 són iguals.
(d) L'afirmació de l'enunciat és falsa, ja que a aquesta composició no es pot obtenir una mescla homogènia.

1.5. El grau de polimerització mitjà en pes ($\bar{x}_w$) d'un polímer és 1750 i la seua dispersitat és 2.0.

- (a) $\bar{x}_n = 875$ i $\bar{x}_z = 1500$ (c) $\bar{x}_n = 875$ i $\bar{x}_z = 2600$
(b) $\bar{x}_n = 1125$ i $\bar{x}_z = 1200$ (d) $\bar{x}_n = 250$ i $\bar{x}_z = 260$

EXERCICI 2. Qüestions numèriques

- 2.1. Calculeu la contribució vibracional a 420 K a l'energia interna molar per a la molècula de SO₂, els modes de vibració de la qual tenen els nombres d'ona següents: 1362, 1152 i 518 cm⁻¹. En el mode normal menys energètic, quina probabilitat hi ha de trobar el sistema en el primer estat vibracional excitat (v_1)? [3 punts]

SOLUCIÓ

$$\theta_{\text{vib}} = \frac{h\nu_e}{k} = \frac{hc\omega}{k} \quad (1)$$

$$\theta_1 = 1954 \text{ K} \quad \theta_2 = 1653 \text{ K} \quad \theta_3 = 743 \text{ K}$$

$$q_{\text{vib}} = \frac{1}{1 - e^{-\theta_{\text{vib}}/T}} \quad (2)$$

$$q_v(420 \text{ K}) = q_{\text{mn}1} \cdot q_{\text{mn}2} \cdot q_{\text{mn}3} = 1.00963 \times 1.01992 \times 1.205539 = 1.241 \quad (3)$$

(mn = mode normal)

$$R \sum_i \frac{\theta_{i,\text{vib}}}{e^{\theta_{i,\text{vib}}/T} - 1} \quad (4)$$

$$U_{\text{m, vib}} = 8.81451 (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (18.80 + 31.92 + 152.64) (\text{K}) = 1699.22 \text{ J mol}^{-1}$$

$$q_{v, \text{mn}3}(420 \text{ K}) = 1.205539$$

$$p_{v1, \text{mn}3} = \frac{e^{-\left(\frac{1 \cdot h \cdot 2.99 \times 10^{10} \cdot 518}{k \cdot 420}\right)}}{1.205539} = 0.14 \Rightarrow \boxed{14\%} \quad (5)$$

- 2.2. Es té una mostra equimolar de Rn i Xe en estat gasós a 300 K. Per al Rn, el radi atòmic és d'1.5 Å i per al Xe és d'1.4 Å. La freqüència total de col·lisions Xe-Rn per unitat de volum és de $9.892 \times 10^{27} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ i la freqüència de col·lisió d'un àtom de Rn amb la resta d'àtoms de Xe és de $8.5157 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Sabent que el pes molecular del Xe és 131.3 g mol^{-1} , determineu la pressió total del sistema i el pes molecular del Rn. [4 punts]

SOLUCIÓ

Xe $\rightarrow$ 1; Rn $\rightarrow$ 2

$$Z_{21} = Z_{12} = \frac{N_1}{V} z_{12} = \frac{N_2}{V} z_{21} = \frac{P_2 N_A}{RT} z_{21} = z_{21} \frac{P \cdot x_2 \cdot N_A}{RT} \quad (6)$$

$$9.8920 \times 10^{33} = 8.5157 \times 10^8 \times \frac{P \times 0.5 \times N_A}{8.31451 \times 300}$$

$$P = 96230 \text{ Pa}$$

$$z_{21} = \pi d_{12}^2 \left(\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right)^{1/2} \frac{Px_1 N_A}{RT} \quad (7)$$

$$z_{21} = \pi (1.5 \times 10^{-10} + 1.4 \times 10^{-10})^2 \left(\frac{8 \times 8.3145 \times 300}{\pi} \left(\frac{1}{131.3 \times 10^{-3}} + \frac{1}{M_2} \right) \right)^{1/2} \frac{96230 \times 0.5 \times N_A}{8.31451 \times 300}$$

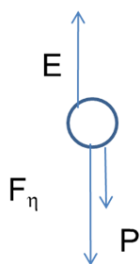
$$\left(\frac{3.408 \times 10^9}{1.057 \times 10^{-18} \times 1.162 \times 10^{25}} \right)^2 = \frac{8 \times 8.3145 \times 300}{\pi} \left(\frac{1}{131 \times 10^{-3}} + \frac{1}{M_2} \right)$$

$$M_2 = M(\text{Rn}) = 222 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} = 222 \text{ g mol}^{-1}$$

2.3. S'estudia la viscositat d'un fluid bombollejant aire a través d'un tub de 5 cm de diàmetre i 2 metres de longitud ple d'aquest fluid. S'observa que les bombolles ascendeixen a una velocitat de 0.5 m s^{-1} i es determina que la viscositat del fluid és de 0.081 Pa s i la densitat és 0.916 g cm^{-3} . Determineu el diàmetre de les bombolles d'aire. [3 punts]

Dada: densitat de l'aire = 1.25 kg m^{-3}

SOLUCIÓ



$$\sum F = 0 = E - P - F_{\eta} = 0$$

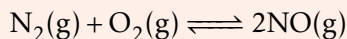
$$\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_{\text{fluid}} g - \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_{\text{aire}} g - 6 \pi r \eta v = 0$$

$$\frac{4}{3} \pi r^3 \times (916 \text{ kg m}^{-3}) \times (9.81 \text{ m s}^{-2}) - \frac{4}{3} \pi r^3 (1.25 \text{ kg m}^{-3}) (9.81 \text{ m s}^{-2}) - 6 \pi r (0.081 \text{ Pa s}) (0.5 \text{ m s}^{-1}) = 0$$

$$r = \left(\frac{6 \pi (0.081 \text{ Pa s}) (0.5 \text{ m s}^{-1})}{\frac{4}{3} \pi (9.81 \text{ m s}^{-2}) (916 - 1.25) (\text{kg m}^{-3})} \right)^{1/2} = 4.5 \text{ mm}$$

$$d = 9 \text{ mm} = 9 \times 10^{-3} \text{ m}$$

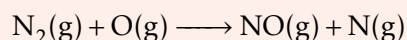
EXERCICI 3. El monòxid de nitrogen, un dels agents contaminants responsables de l'smog fotoquímic i de la pluja àcida, es produeix a partir del nitrogen i de l'oxigen de l'aire mitjançant l'equilibri següent:



- a) Calculeu la constant d'aquest equilibri a 298 K a partir de les dades següents, sabent que la diferència d'energia entre productes i reactius (incloent-hi les energies de punt zero) és de +43.1 kcal mol⁻¹. [4 punts]

	N ₂ (g)	O ₂ (g)	NO(g)
M _r	28	32	30
B / GHz	59.94	43.14	50.16
$\bar{\nu}_e$ / cm ⁻¹	2359	1580	1904
Estat electrònic fonamental	¹ Σ _g ⁺	³ Σ _g ⁻	² Π
Estat electrònic excitat de baixa energia	No posseeix	No posseeix	² Π, situat 1.486 × 10 ⁻² eV per sobre del fonamental

Si bé a temperatura ambient és un equilibri molt desplaçat cap als reactius, la quantitat de NO generat a l'interior d'un motor de combustió, en el qual les temperatures són molt més altes, pot arribar a ser significativa. En aquestes condicions, el mecanisme proposat per a la reacció directa presenta l'etapa determinant de la velocitat següent:



La variació de la constant cinètica d'aquesta etapa amb la temperatura va ser determinada per Abian, Alzueta i Glarborg en 2015, que van obtenir la dependència següent:

$$k = 1.4 \times 10^{14} \exp\left(\frac{-38300}{T}\right)$$

on k està expressada en cm³ mol⁻¹ s⁻¹ i T en K.

- b) Calculeu l'energia lliure de Gibbs d'activació i l'entalpia d'activació d'aquest procés elemental a 1700 K. [3 punts]
- c) Calculeu l'entropia de l'estat de transició a aquesta temperatura. L'entropia de la resta d'espècies participants és: [3 punts]

	N ₂ (g)	O(g)	NO(g)	N(g)
S ₁₇₀₀ ^o / cal mol ⁻¹ K ⁻¹	50.09	47.39	64.01	45.28

SOLUCIÓ

(a)

$$K_P = e^{-\frac{\Delta U_r(0)}{RT}} \prod_j \left(\frac{q_{j,m}^0}{N_A} \right)^{\nu_j} \quad (8)$$

Molècula de N₂:

$$q_{\text{trans,m}}^0 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V_m^0 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{P^0} = 3.5494 \times 10^{30} \text{ mol}^{-1} \quad (9)$$

$$q_{\text{rot}} = \frac{kT}{\sigma hB} = \frac{k \cdot 298}{2h \cdot 59.94 \times 10^9} = 51.80 \quad (10)$$

$$q_{\text{vib}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{hc\bar{\nu}}{kT}}} = 1.000011 \quad (11)$$

$$q_{\text{elec}} = g_{\text{elec},0} = 1 \quad (12)$$

$$q_{\text{N}_2,\text{m}}^0 = q_{\text{trans,m}}^0 \cdot q_{\text{rot}} \cdot q_{\text{vib}} \cdot q_{\text{elec}} = 1.839 \times 10^{32} \text{ mol}^{-1}$$

Molècula de O₂:

$$q_{\text{trans,m}}^0 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V_m^0 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{P^0} = 4.3365 \times 10^{30} \text{ mol}^{-1} \quad (13)$$

$$q_{\text{rot}} = \frac{kT}{\sigma hB} = \frac{k \cdot 298}{2h \cdot 43.14 \times 10^9} = 71.97 \quad (14)$$

$$q_{\text{vib}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{hc\bar{\nu}}{kT}}} = 1.00048 \quad (15)$$

$$q_{\text{elec}} = g_{\text{elec},0} = 3 \quad (16)$$

$$q_{\text{O}_2,\text{m}}^0 = q_{\text{trans,m}}^0 \cdot q_{\text{rot}} \cdot q_{\text{vib}} \cdot q_{\text{elec}} = 9.367 \times 10^{32} \text{ mol}^{-1}$$

Molècula de NO:

$$q_{\text{trans,m}}^0 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V_m^0 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{P^0} = 3.9364 \times 10^{30} \text{ mol}^{-1} \quad (17)$$

$$q_{\text{rot}} = \frac{kT}{\sigma hB} = \frac{k \cdot 298}{h \cdot 50.16 \times 10^9} = 123.79 \quad (18)$$

$$q_{\text{vib}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{hc\bar{\nu}}{kT}}} = 1.000101 \quad (19)$$

$$q_{\text{elec}} = g_{\text{elec},0} + g_{\text{elec},1} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} = 2 + 2 \cdot e^{-2.38 \times 10^{-21} / k \cdot 298} = 3.121 \quad (20)$$

$$q_{\text{O}_2,\text{m}}^0 = q_{\text{trans,m}}^0 \cdot q_{\text{rot}} \cdot q_{\text{vib}} \cdot q_{\text{elec}} = 9.367 \times 10^{32} \text{ mol}^{-1}$$

Així doncs:

$$\Delta U_r(0) = 43.1 \text{ kcal mol}^{-1} = 180.33 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K_P = e^{-\frac{\Delta U_r(0)}{RT}} \prod_J \left(\frac{q_{J,m}^0}{N_A} \right)^{\nu_J} = e^{-\frac{\Delta U_r(0)}{RT}} \cdot \left(\frac{(1.521 \times 10^{33})^2}{1.838 \times 10^{32} \times 9.367 \times 10^{32}} \right) = (13.434)(2.4647 \times 10^{-32})$$

$$K_P = 3.31 \times 10^{-31}$$

(b)

La dependència observada segueix l'equació d'Arrhenius, de manera que:

$$A = 1.4 \times 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 1.4 \times 10^8 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$E_a/R = 38300 \text{ K}$$

$$E_a = 318.4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

El valor de k a 1700 K valdrà:

$$k = 1.4 \times 10^{14} \exp(-38300/1700) = 23000 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 0.023 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

D'acord amb la TET:

$$k_r = \frac{kT}{h} \left(\frac{RT}{P^0} \right)^{n-1} \exp \left(-\frac{\Delta G_p^{0,\ddagger}}{RT} \right) \quad (21)$$

$$E_a = nRT + \Delta H_p^{0,\ddagger} \quad (22)$$

Substituint en aquestes expressions els valors de la constant cinètica i de l'energia d'activació, i tenint en compte que en aquesta equació elemental $n = 2$, obtenim:

$$\Delta G_p^{0,\ddagger} = 466.6 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta H_p^{0,\ddagger} = 290.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(c)

L'entropia d'activació la podem calcular de la fórmula de la TET a partir del factor de freqüència,

$$A = \frac{kT}{h} \left(\frac{RT}{P^0} \right)^{n-1} e^n e^{\frac{\Delta S_p^{0,\ddagger}}{R}} \quad (23)$$

o, alternativament, amb l'energia lliure de Gibbs d'activació i l'entalpia d'activació calculades abans utilitzant l'equació de Gibbs.

$$\Delta S_p^{0,\ddagger} = -103.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Com que $\Delta S_p^{0,\ddagger} = S^{0,\ddagger} - S_{\text{react}}^0$, l'entropia de l'estat de transició serà:

$$S_p^{0,\ddagger} = -103.8 + (50.09 + 47.39) \times 4.184 = 304.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

EXERCICI 4. Qüestions numèriques

4.1. La tensió superficial d'una sèrie de dissolucions aquoses d'un tensioactiu a 20 °C en un determinat rang de concentració respon a l'equació

$$\gamma = -0.02c^2 + 0.0728$$

en la qual c està expressada en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ i γ en $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$.

- (a) Tenint en compte la isoterma d'adsorció de Gibbs, calculeu per a quina concentració de tensioactiu la concentració superficial d'excés tindrà un valor d' $1.5 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$. [2 punts]
- (b) Calculeu l'àrea que ocupa una molècula de tensioactiu en la interfície aire-líquid per a aquest mateix valor de concentració superficial d'excés. Doneu el resultat en $\text{\AA}^2$. [1 punt]

SOLUCIÓ

(a)

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{c_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_2} \right)_T \quad (24)$$

Derivant l'expressió donada en l'enunciat respecte de c_2 obtindrem el valor de $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_2} \right)_T$:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_2} \right)_T = -0.02 \times 2 \times c = -0.04c \quad (25)$$

Substituint (25) en (24) i aïllant c , obtenim:

$$\Gamma_{2(1)} = \frac{0.04c_2^2}{8.314 \times 293} = 1.5 \times 10^{-6} \quad (26)$$

$$c = \sqrt{\frac{1.5 \times 10^{-6} \times 8.314 \times 293}{0.04}} \approx \underline{\underline{0.3 \text{ mol L}^{-1}}}$$

De les dues solucions possibles, només la positiva té sentit físic. Com que la concentració en l'expressió donada ve en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, la concentració calculada tindrà també aquestes unitats (i no del SI).

(b)

$$A = \frac{1}{\Gamma_{2(1)} N_A} = \frac{1}{1.5 \times 10^{-6} \times 6.022 \times 10^{23}} = 110.7 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \equiv \boxed{110.7 \text{\AA}^2} \quad (27)$$

4.2. La densitat de corrent d'intercanvi per a un elèctrode estàndard d'hidrogen ($\text{Pt} / \text{H}_2 \longrightarrow \frac{1}{2}\text{H}^+ + \text{e}^-$) és 0.79 mA cm^{-2} a 25°C . El coeficient de transferència de càrrega té un valor de 0.5.

- Calculeu mitjançant l'aproximació de l'equació de Tafel el corrent que travessa una superfície de 2 cm^2 de l'elèctrode quan el sobrepotencial és de -200 mV . [2 punts]
- Quin corrent travessaria aquesta mateixa àrea de l'elèctrode si el potencial fos de $+200 \text{ mV}$? [1 punt]

SOLUCIÓ

(a)

El potencial és gran i negatiu (-0.2 V), de manera que, d'acord amb l'aproximació de Tafel, podem considerar només la branca catòdica de l'equació de Butler-Volmer:

$$j = j_0 \left(-e^{\frac{-\alpha n F \eta}{RT}} \right) \quad (28)$$

$$j = -0.79 \left(e^{\frac{0.5 \times 1 \times 96485 \times 0.2}{8.3145 \times 298.15}} \right) = -38.73 \text{ mA cm}^{-2}$$

$$j = \frac{i}{A} \longrightarrow i = jA = -38.73 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \times 2 \text{ cm}^2 = -77.46 \text{ mA}$$

(b)

Si el sobrepotencial és igual però de signe contrari, el corrent serà també d'igual magnitud, però de signe contrari, és a dir $+77.46 \text{ mA}$.

4.3. A un poliestirè $[-(\text{C}_8\text{H}_8)_x-]$ pràcticament monodispers de grau de polimerització 3000 se li afegeix una quantitat equimolar d'un altre poliestirè també pràcticament monodispers, però de grau de polimerització desconegut.

- Sabent que el grau de polimerització mitjà en nombre per a la mescla resultant és de 6500, calculeu-ne la dispersitat (o índex de polidispersitat, $\bar{D}$). [2 punts]
- Calculeu el pes molecular mitjà viscos si el valor de a és de 0.6. [2 punts]

Dades: $A_r(\text{C}) = 12.01$, $A_r(\text{H}) = 1.01$

SOLUCIÓ

(a)

$$x_1 = 3000 \longrightarrow n_1 = 0.5$$

$$x_2 = ? \longrightarrow n_2 = 0.5$$

A partir del valor del grau de polimerització mitjà en nombre que ens donen podem calcular el grau de polimerització desconegut x_2 :

$$\bar{x}_n = \sum_i x_i n_i = 3000 \cdot 0.5 + 0.5 x_2 = 6500 \quad (29)$$

$$x_2 = 10000$$

A partir d'aquest valor podem calcular el grau de polimerització mitjà en pes i la dispersitat:

$$\bar{x}_w = \frac{\sum x_i^2 n_i}{\sum x_i n_i} = \frac{(3000^2 \times 0.5 + 10000^2 \times 0.5)}{(3000 \times 0.5 + 10000 \times 0.5)} = 8384.6 \quad (30)$$

$$D = \frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_n} = \frac{8384.6}{6500} = 1.29 \quad (31)$$

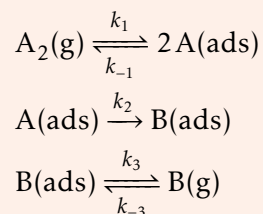
(b)

$$\bar{x}_v = \left(\frac{\sum x_i^{1+a} n_i}{\sum x_i n_i} \right)^{1/a} = \left(\frac{(3000)^{1.6} \times 0.5 + (10000)^{1.6} \times 0.5}{3000 \times 0.5 + 10000 \times 0.5} \right)^{1/0.6} = 8100.9 \quad (32)$$

$$M_0 = 8 \times 12.01 + 8 \times 1.01 = 104.16$$

$$\bar{M}_v = \bar{x}_v M_0 = 8100.9 \times 104.16 \approx 843790 \quad (33)$$

EXERCICI 5. La reacció d'un compost A_2 per a donar un compost B sobre la superfície d'un determinat catalitzador metàl·lic es produeix d'acord amb el mecanisme següent:



on, en les condicions experimentals de treball, el compost A_2 s'adsorbeix més fortament que l'altre gas present en el reactor.

- a) En un experiment d'adsorció del compost B en fase gas sobre el catalitzador a 273 K es van obtenir les dades de la taula següent:

P_B / hPa	55.8	43.7	39	34.9
V/cm^3	0.1	0.08	0.072	0.065

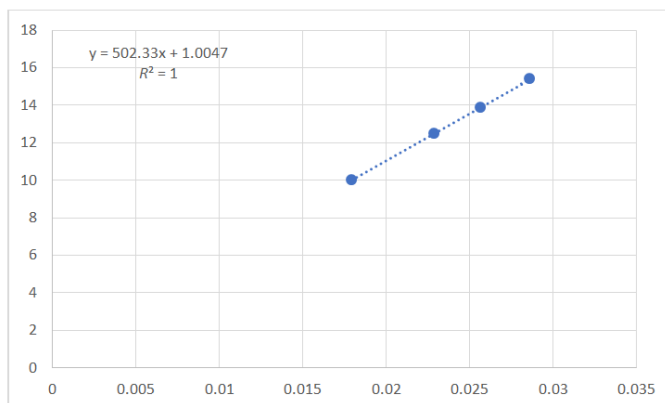
Determineu la constant d'adsorció de B. [5 punts]

- b) Calculeu la llei integrada de velocitat del mecanisme de reacció proposat sabent que l'etapa controlant de la velocitat és l'etapa de reacció sobre el catalitzador. [2.5 punts]
- c) Calculeu el valor de la constant d'adsorció de A_2 a partir de les dades de l'evolució temporal de la pressió de A_2 en presència del catalitzador estudiat: [2.5 punts]

P_A / hPa	0.92	0.558	0.243	0.024
t / h	0	1	2	3

SOLUCIÓ

(a)



$$K_3 = 0.002 \text{ hPa}^{-1}$$

(b)

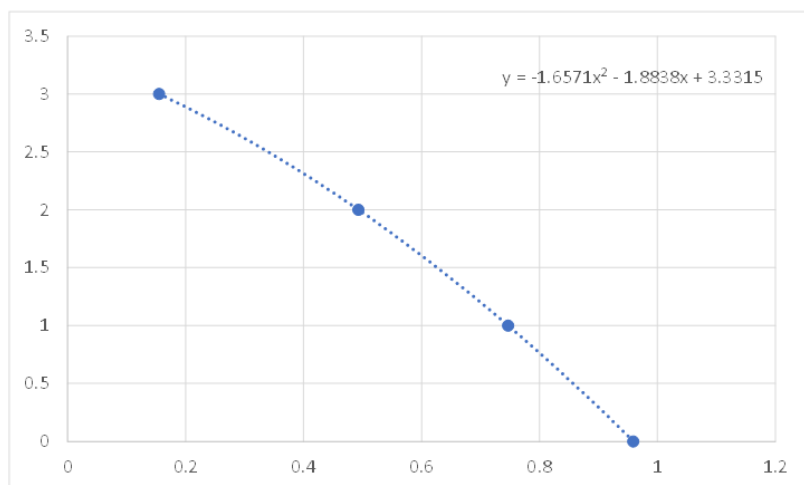
$$-2 \frac{dP_{A_2}}{dt} = k_2 \frac{\sqrt{K_1 P_{A_2}}}{1 + \sqrt{K_1 P_{A_2}} + K_3 P_B} \approx \frac{\sqrt{K_1 P_{A_2}}}{1 + \sqrt{K_1 P_{A_2}}} \quad (34)$$

$$-\left(1 + \frac{1}{\sqrt{K_1 P_{A_2}}}\right) dP_{A_2} = \frac{k_2}{2} dt$$

$$\left(-P_{A_2} - \frac{\sqrt{P_{A_2}}}{\sqrt{K_1}}\right) = \frac{k_2}{2} t + C$$

(c)

$$t = -\frac{2}{k_2} P_{A_2} - \frac{2}{k_2} \frac{\sqrt{P_{A_2}}}{\sqrt{K_1}} + C$$



$$\frac{2}{k_2} = 1.657$$

$$k_2 = 1.2 \text{ hPa h}^{-1}$$

$$\frac{2}{k_2} \frac{1}{\sqrt{K_1}} = 1.8838$$

$$K_1 = 0.77 \text{ hPa}^{-1}$$

EXERCICI 6. Marqueu sense ambigüitat en aquest mateix full la resposta correcta de cada apartat. Cada resposta correcta val 2 punts i cadascuna d'incorrecta descompta 0.5 punts. [$5 \times 2 = 10$ punts]

6.1. Sabent que el coeficient de difusió del coure en níquel és $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 1025°C , el temps necessari perquè els àtoms de coure es difonguen una distància d'1 cm en el níquel serà:

- (a) $5 \times 10^{10} \text{ s}$ (c) 10^{11} s
(b) $5 \times 10^{11} \text{ s}$ (d) 10^{10} s

6.2. En un fil conductor pel qual flueix el corrent elèctric, una vegada s'haja aconseguit l'estat estacionari i tenint en compte la llei d'Ohm, quina propietat serà diferent en dos punts diferents del fil?

- (a) La densitat de flux de càrrega
(b) El potencial elèctric
(c) La intensitat de corrent
(d) El gradient del potencial elèctric

6.3. A una determinada temperatura es tenen dues bombolles de vapor d'aigua esfèriques, la segona d'una grandària major que la primera. Si la pressió interior és la mateixa, en quina de les dues és menor la pressió exterior?

- (a) En la primera.
(b) En la segona.
(c) Dependrà de la temperatura.
(d) La pressió exterior és igual per a ambdues.

6.4. Indiqueu l'ordre de la tensió superficial de les dissolucions aquoses següents:

1) àcid butanoic , 2) CaCl_2 , 3) aigua pura, 4) estearat de sodi

- (a) $3 > 2 > 1 > 4$ (c) $4 > 1 > 3 > 2$
(b) $2 > 3 > 4 > 1$ (d) $2 > 3 > 1 > 4$

6.5. L'efecte d'un canvi en el potencial aplicat sobre l'energia lliure d'activació per als processos de reducció

- (a) fa que la posició corresponent als productes es desplaci respecte de la inicial en una quantitat igual a $-nF \cdot (E - E'_0)$.
(b) fa que la posició corresponent als reactius es desplaci respecte de la inicial en una quantitat igual a $-nF \cdot (E - E'_0)$.
(c) fa que es produïska una estabilització dels productes.
(d) fa que la constant de la velocitat de reacció anòdica i catòdica tinguin el mateix valor.