

EXAMEN DE QUÍMICA FÍSICA III

26 de juny de 2024 (2a convocatòria)

COGMOMS:

NOM:

Punts totals per blocs				
Bloc I TEST	Bloc II QÜESTIONS	Bloc III PROBLEMES	TOTAL	NOTA
/20	/20	/20	/60	/10

Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	P1	P2
/3	/3	/4	/3	/4	/3	/10	/10

BLOC I: QÜESTIONS D'OPCIÓ MÚLTIPLE [20 PUNTS]

Marqueu **sense ambigüitat** en aquest mateix quadernet d'examen la resposta correcta de cada apartat. Cada resposta correcta val 2 punts i cadascuna d'incorrecta descompta 0.5 punts.

- En referència a l'expressió obtinguda per a les funcions de partició sense necessitat de resoldre el sumatori,
 - és més correcta la funció de partició translacional quan es treballa a temperatures baixes.
 - és més correcta la funció de partició rotacional quan es treballa a temperatures baixes.
 - és més correcta la funció de partició vibracional quan es treballa a temperatures baixes.
 - és més correcta la funció de partició vibracional quan es treballa a temperatures altes.
- El recorregut lliure mitjà a 300 K per al H_2 (g), amb un diàmetre de col·lisió de $2.7 \text{ \AA}$, és:
 - $1280 \text{ \AA}$ a 1 bar de pressió, que implica més col·lisions amb el recipient que amb les pròpies molècules.
 - $1280 \text{ \AA}$ a 1 bar de pressió, que implica més col·lisions amb les pròpies molècules que amb el recipient.
 - 96 m a pressió de buit (10^{-6} Torr), que implica més col·lisions amb les pròpies molècules que amb el recipient.
 - 96 m a pressió de buit (10^{-6} Torr), que implica que no hi ha cap col·lisió ni amb les pròpies molècules ni amb el recipient.

3. La funció de distribució del mòdul de velocitat

- (a) és una funció gaussiana centrada en $v = 0$, punt en què es troba el màxim o el valor més probable.
- (b) està formada per el producte d'un terme lineal i d'un terme exponencial.
- (c) evoluciona amb un augment de temperatura mentre disminueix la probabilitat de trobar molècules amb major mòdul de velocitat.
- (d) està formada pel producte d'un terme quadràtic i d'un terme exponencial.

4. El coeficient de difusió de níquel en coure és $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, mentre que el de coure en níquel és $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. El temps necessari perquè els àtoms de níquel es difonguen en coure una distància igual a la dels àtoms de coure en níquel és:

- (a) 10 vegades menor
- (b) 10 vegades major
- (c) 100 vegades major
- (d) 100 vegades menor

5. Es tenen quatre dissolucions de clorurs amb cations diferents, totes amb la mateixa concentració. Ordeneu els cations de major a menor en funció de la resistència de les dissolucions: Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ .

- | | |
|--|--|
| (a) $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ | (c) $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ |
| (b) $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ | (d) $\text{Na}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$ |

6. Imaginem que una civilització extraterrestre ha tractat l'atmosfera de la Terra per eliminar totes les partícules en suspensió. En aquesta atmosfera imaginària, es podrien formar núvols?

- (a) Sí, a causa de l'evaporació de l'aigua superficial.
- (b) No, perquè no hi hauria partícules en suspensió.
- (c) Sí, perquè la radiació solar seria molt intensa.
- (d) No, a causa de l'elevada humitat relativa.

7. El mecanisme d'Eley-Rideal és un model important en catàlisi heterogènia. Quina de les descripcions següents representa millor aquest mecanisme en un sistema en el qual les pressions parcials inicials d'ambdós reactius són elevades?

- (a) A temps molt curts, la velocitat de reacció no depèn de les pressions parcials dels reactius.
- (b) A temps molt curts, la velocitat de reacció depèn gairebé exclusivament de la pressió del reactiu que reacciona sense necessitat de ser adsorbit.
- (c) A temps molt llargs, la velocitat de reacció depèn gairebé exclusivament de la pressió del reactiu que s'adsorbeix a la superfície del catalitzador.
- (d) A temps molt llargs, la velocitat de reacció no depèn de les pressions parcials dels reactius.

8. Es tenen dues dissolucions de poliestirè en ciclohexà i en ciclohexanol amb temperatures θ de 34.8 °C i 83.5 °C, respectivament. Col·loquem les dues mostres a 50 °C.

- (a) Les dues dissolucions presenten dues fases en equilibri a qualsevol composició.
- (b) El poliestirè es troba dissolt en ciclohexanol a qualsevol composició.
- (c) La separació de fases dependrà del pes molecular del poliestirè.
- (d) El poliestirè es troba dissolt en ciclohexà a qualsevol composició.

9. La teoria de Flory-Huggins

- (a) es pot aplicar a dissolucions diluïdes reals per a les quals $\Delta H = 0$.
- (b) es pot aplicar a totes les dissolucions polímer-dissolvent.
- (c) depèn d'un paràmetre d'interacció que és adimensional.
- (d) no necessita considerar l'entropia per calcular l'energia lliure.

10. En una escuma (o bromera), els estats d'agregació de la fase dispersa i del medi dispersant són

- (a) gas i líquid, respectivament.
- (b) sòlid i líquid, respectivament.
- (c) líquid i gas, respectivament.
- (d) líquid i líquid, respectivament.

BLOC II: QÜESTIONS [20 PUNTS]

■ **Qüestió 1.** El moment d'inèrcia del O_2 al voltant d'un eix perpendicular a la línia que uneix els dos àtoms és $1.95 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$. El mode normal de vibració de la molècula de O_2 és 1580 cm^{-1} . Calculeu:

- a) La proporció de molècules de O_2 que es troben en els dos primers estats excitats vibracionals a la temperatura de 1000 K [1.5 punts]
- b) La contribució rotacional a 1000 K a l'entropia molar per a la molècula de O_2 [1.5 punts]

■ **Qüestió 2.** Una esfera de vidre hermètica de 10 cm de radi conté 0.17 mols d'un gas desconegut a 25 °C. S'ha determinat que es produeixen 6.11×10^9 col·lisions entre molècules del gas en un segon i que aquest valor és 5.58×10^{16} vegades més petit que el nombre de col·lisions amb la superfície total de l'esfera en el mateix període. Esbrineu de quin gas es tracta. [3 punts]

- **Qüestió 3.** El radi mitjà de les bombolles en una pinta de cervesa Guinness és de $60\ \mu\text{m}$.
- Establiu les forces que actuen sobre una bombolla esfèrica en funció de la mida i el balanç de forces quan s'assoleix l'estat estacionari. [1.5 punts]
 - Un got de Guinness té una altura de $15\ \text{cm}$. Calculeu el temps que tarda una bombolla de mida mitjana a arribar a la superfície de la cervesa des del fons del got, suposant que s'assoleix l'estat estacionari molt ràpidament. Considereu menyspreable la densitat de la bombolla respecte la de la cervesa. [1.5 punts]
 - Si a l'exterior de la bombolla la pressió és de $760\ \text{mmHg}$, quina és la pressió a l'interior expressada en mmHg ? [1 punt]

Dades sobre la cervesa Guinness a la temperatura de l'experiment:

- | | |
|---|---|
| ■ Densitat: $1\ 006\ \text{kg m}^{-3}$ | ■ Tensió superficial: $44.0 \times 10^{-3}\ \text{J m}^{-2}$ |
| ■ Viscositat: $2.1 \times 10^{-2}\ \text{poises}$ | ■ Aceleració a causa de la gravetat:
$g = 9.81\ \text{m s}^{-2}$ |
| ■ Percentatge d'alcohol: $4.2\ \%$ | |

- **Qüestió 4.** Es mesuren les tensions superficials, γ , de dissolucions aqueoses de dues substàncies A i B i s'observa que les dades experimentals en funció de la concentració de solut, c , s'ajusten a equacions empíriques del tipus

$$\gamma = 0.0728 - a \ln(1 + bc)$$

amb γ i c en unitats del SI.

Per a la substància A se sap que $a = -0.12186$ i $b = 1.0011$, mentre que per a la substància B s'ha determinat que l'àrea ocupada per una molècula en la interfície dissolució-aire és de $30\ \text{\AA}^2$.

- Considerant en ambdós casos que les concentracions de solut són suficientment elevades, calculeu el valor de la concentració superficial d'excés per a les dues substàncies a la temperatura de treball, $20\ ^\circ\text{C}$. [2 punts]
- Si les substàncies A i B són una sal inorgànica i un tensioactiu orgànic, respectivament, justifiqueu matemàticament el signe de les concentracions superficials d'excés i raoneu-ne el significat fisicoquímic. [1 punt]

- **Qüestió 5.** L'oxidació del monòxid de carboni a diòxid de carboni sobre un catalitzador metàl·lic té lloc mitjançant un mecanisme de Langmuir-Hinshelwood en el qual l'oxigen molecular s'adsorbeix de manera dissociativa.

- Suposant que l'etapa de reacció és lenta, elemental i irreversible i que el producte no s'adsorbeix significativament, dedueu l'expressió de la llei de velocitat en funció de les pressions parcials dels reactius. [2 punts]
- Es treballa en condicions d'adsorció molt forta de monòxid de carboni. Dedueu com afectarà a la velocitat de la reacció un augment de la temperatura, tot sabent que l'energia d'activació de l'etapa de reacció és de $6\ \text{kcal mol}^{-1}$ i que les entalpies d'adsorció del monòxid de carboni i de l'oxigen són $-2\ \text{kcal mol}^{-1}$ i $-18\ \text{kcal mol}^{-1}$, respectivament. [2 punts]

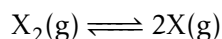
■ **Qüestió 6.** Una empresa que produeix lents òptiques de poli(metacrilat de metil) (PMMA), $(C_5O_2H_8)_n$, ha rebut un sac de 10 kg i ha tingut problemes per obtenir lents de qualitat suficient a causa de la dispersitat de la mostra. Segons la fitxa tècnica, el pes molecular mitjà en nombre és $750\,000\text{ g mol}^{-1}$ i està format per tres fraccions equimolars, de les quals només se'n coneixen dues, amb masses molars $M_1 = 675\,000\text{ g mol}^{-1}$ i $M_2 = 950\,000\text{ g/mol}$.

- Determineu la dispersitat del polímer, D . [2 punts]
- Quin serà el grau de polimerització mitjà en nombre? [1 punt]

Dades: $A_r(C) = 12.0$, $A_r(O) = 16.0$, $A_r(H) = 1.0$

BLOC III: PROBLEMES [20 PUNTS]

■ **Problema 1.** S'estudia la reacció de dissociació d'un gas X_2 ($M_r = 253.81$) a 1000 K ,



i s'obtenen els valors següents per a les funcions de partició molar estàndard:

	X_2	X
$q_{\text{trans}, m}^0 (\text{mol}^{-1})$	1.9979×10^{33}	7.0636×10^{32}
q_{rot}	9.316×10^3	—
q_{vib}	3.765	—
q_{elec}	1	?

- Els àtoms de X tenen un nivell fonamental $^2P_{3/2}$ i un nivell electrònic excitat $^2P_{1/2}$ accessible a 232 cm^{-1} . Calculeu la funció de partició electrònica dels àtoms de X a 1000 K i la probabilitat poblacional en ambdós nivells electrònics. [2 punts]
- Calculeu la constant d'equilibri estadística a partir de l'energia lliure i l'energia de dissociació del procés. [3 punts]
- Calculeu l'entropia molar estàndard del procés de dissociació assumint les condicions del col·lectiu canònic. Expliqueu el sentit del valor obtingut. [2 punts]
- En un altre experiment posterior a la mateixa temperatura, el gas X_2 del reactor, que està a pressió estàndard, es passa a través d'un capil·lar de 9.8 cm de longitud i radi r , fins a una bomba de buit amb una pressió constant de 10 Torr . El pas del gas es realitza en estat estacionari i el flux es manté constant a $0.2\text{ mols de } X_2 \text{ per minut}$. Amb aquest experiment s'obté un diàmetre molecular per al gas X_2 de 5.4 Å . Calculeu el radi del capil·lar pel que ha passat el gas. [3 punts]

■ **Problema 2.** Per a una dissolució de CaCl_2 de concentració 0.01 M a 25 °C, es van mesurar les altures següents en funció del potencial aplicat mitjançant un electròmetre capil·lar de mercuri (radi del capil·lar: 2 mm):

V / volts	Altura / mm
-0.1	2.835
-0.3	3.091
-0.5	3.182
-0.6	3.182
-0.8	3.121
-1.0	2.978

- Ajusteu les dades experimentals al model de doble capa rígida i calculeu el valor de la distància del pla de Helmholtz. **[4 punts]**
- Calculeu el gruix de la capa difusa definida segons el model de Gouy-Chapman i compareu-lo amb el gruix de la capa rígida obtingut mitjançant el model de Helmholtz-Perrin. **[3 punts]**
- Aquest mateix tipus d'elèctrode, amb una àrea de 0.125 cm^2 , s'utilitza per estudiar la reacció catòdica $\text{Ox} + e^- \rightarrow \text{R}$ a 25 °C. Calculeu la resistència de transferència de càrrega a sobrepotencials baixos quan la densitat de corrent d'intercanvi val 0.001 A cm^{-2} . **[3 punts]**

Dades: ϵ (aigua a 25 °C) = $78.5\epsilon_0$; $\epsilon_0 = 8.8541878 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$; $\rho_{\text{Hg}} = 13.534 \text{ g cm}^{-3}$; $g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$.

EXAMEN DE QUÍMICA FÍSICA III

26 de juny de 2024 (2a convocatòria)

EXAMEN RESOLT

BLOC I: QÜESTIONS D'OPCIÓ MÚLTIPLE [20 PUNTS]

Marqueu sense ambigüitat en aquest mateix quadernet d'examen la resposta correcta de cada apartat. Cada resposta correcta val 2 punts i cadascuna d'incorrecta descompta 0.5 punts.

- En referència a l'expressió obtinguda per a les funcions de partició sense necessitat de resoldre el sumatori,
 - és més correcta la funció de partició translacional quan es treballa a temperatures baixes.
 - és més correcta la funció de partició rotacional quan es treballa a temperatures baixes.
 - és més correcta la funció de partició vibracional quan es treballa a temperatures baixes.**
 - és més correcta la funció de partició vibracional quan es treballa a temperatures altes.
- El recorregut lliure mitjà a 300 K per al H_2 (g), amb un diàmetre de col·lisió de $2.7 \text{ \AA}$, és:
 - $1280 \text{ \AA}$ a 1 bar de pressió, que implica més col·lisions amb el recipient que amb les pròpies molècules.
 - $1280 \text{ \AA}$ a 1 bar de pressió, que implica més col·lisions amb les pròpies molècules que amb el recipient.**
 - 96 m a pressió de buit (10^{-6} Torr), que implica més col·lisions amb les pròpies molècules que amb el recipient.
 - 96 m a pressió de buit (10^{-6} Torr), que implica que no hi ha cap col·lisió ni amb les pròpies molècules ni amb el recipient.
- La funció de distribució del mòdul de velocitat
 - és una funció gaussiana centrada en $v = 0$, punt en què es troba el màxim o el valor més probable.
 - està formada per el producte d'un terme lineal i d'un terme exponencial.
 - evoluciona amb un augment de temperatura mentre disminueix la probabilitat de trobar molècules amb major mòdul de velocitat.
 - està formada pel producte d'un terme quadràtic i d'un terme exponencial.**
- El coeficient de difusió de níquel en coure és $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, mentre que el de coure en níquel és $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. El temps necessari perquè els àtoms de níquel es difonguen en coure una distància igual a la dels àtoms de coure en níquel és:

(a) 10 vegades menor	(c) 100 vegades major
(b) 10 vegades major	(d) 100 vegades menor

5. Es tenen quatre dissolucions de clorurs amb cations diferents, totes amb la mateixa concentració. Ordeneu els cations de major a menor en funció de la resistència de les dissolucions: Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ .
 - (a) $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$
 - (b) $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$
 - (c) $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$
 - (d) $\text{Na}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$
6. Imaginem que una civilització extraterrestre ha tractat l'atmosfera de la Terra per eliminar totes les partícules en suspensió. En aquesta atmosfera imaginària, es podrien formar núvols?
 - (a) Sí, a causa de l'evaporació de l'aigua superficial.
 - (b) No, perquè no hi hauria partícules en suspensió.
 - (c) Sí, perquè la radiació solar seria molt intensa.
 - (d) No, a causa de l'elevada humitat relativa.
7. El mecanisme d'Eley-Rideal és un model important en catàlisi heterogènia. Quina de les descripcions següents representa millor aquest mecanisme en un sistema en el qual les pressions parcials inicials d'ambdós reactius són elevades?
 - (a) A temps molt curts, la velocitat de reacció no depèn de les pressions parcials dels reactius.
 - (b) A temps molt curts, la velocitat de reacció depèn gairebé exclusivament de la pressió del reactiu que reacciona sense necessitat de ser adsorbit.
 - (c) A temps molt llargs, la velocitat de reacció depèn gairebé exclusivament de la pressió del reactiu que s'adsorbeix a la superfície del catalitzador.
 - (d) A temps molt llargs, la velocitat de reacció no depèn de les pressions parcials dels reactius.
8. Es tenen dues dissolucions de poliestirè en ciclohexà i en ciclohexanol amb temperatures theta de 34.8 °C i 83.5 °C, respectivament. Col·loquem les dues mostres a 50 °C.
 - (a) Les dues dissolucions presenten dues fases en equilibri a qualsevol composició.
 - (b) El poliestirè es troba dissolt en ciclohexanol a qualsevol composició.
 - (c) La separació de fases dependrà del pes molecular del poliestirè.
 - (d) El poliestirè es troba dissolt en ciclohexà a qualsevol composició.
9. La teoria de Flory-Huggins
 - (a) es pot aplicar a dissolucions diluïdes reals per a les quals $\Delta H = 0$.
 - (b) es pot aplicar a totes les dissolucions polímer-dissolvent.
 - (c) depèn d'un paràmetre d'interacció que és adimensional.
 - (d) no necessita considerar l'entropia per calcular l'energia lliure.
10. En una escuma (o bromera), els estats d'agregació de la fase dispersa i del medi dispersant són
 - (a) gas i líquid, respectivament.
 - (b) sòlid i líquid, respectivament.
 - (c) líquid i gas, respectivament.
 - (d) líquid i líquid, respectivament.

BLOC II: QÜESTIONS [20 PUNTS]

Qüestió 1. El moment d'inèrcia del O_2 al voltant d'un eix perpendicular a la línia que uneix els dos àtoms és $1.95 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$. El mode normal de vibració de la molècula de O_2 és 1580 cm^{-1} . Calculeu:

- La proporció de molècules de O_2 que es troben en els dos primers estats excitats vibracionals a la temperatura de 1000 K [1.5 punts]
- La contribució rotacional a 1000 K a l'entropia molar per a la molècula de O_2 [1.5 punts]

SOLUCIÓ

a)

$$\theta_{\text{vib}} = \frac{hc\bar{\nu}_e}{k} = 2274.9 \text{ K} \quad (1)$$

$$q_{\text{vib}}(T) = \frac{1}{1 - e^{-\theta_{\text{vib}}/T}} = 1.1146 \quad (2)$$

$$p_v = \frac{\langle N_v \rangle}{N} = \frac{e^{-v\theta_{\text{vib}}/T}}{q_{\text{vib}}} \quad (3)$$

$$p_1 = \frac{\langle N_1 \rangle}{N} = e^{-2274.9/1000}/q_{\text{vib}} = 9.22\%$$

$$p_2 = \frac{\langle N_2 \rangle}{N} = e^{-2 \times 2274.9/1000}/q_{\text{vib}} = 0.95\%$$

b)

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I} = 4.304 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} \quad (4)$$

$$S_{\text{rot,m}} = R + R \ln kT/\sigma hB = 53.955 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (5)$$

Qüestió 2. Una esfera de vidre hermètica de 10 cm de radi conté 0.17 mols d'un gas desconegut a 25 ° C. S'ha determinat que es produeixen 6.11×10^9 col·lisions entre molècules del gas en un segon i que aquest valor és 5.58×10^{16} vegades més petit que el nombre de col·lisions amb la superfície total de l'esfera en el mateix període. Esbrineu de quin gas es tracta. [3 punts]

SOLUCIÓ

Les col·lisions que es produeixen entre molècules de gas en un segon (z_{11}) i les col·lisions amb la paret per segon i per unitat d'àrea (Z_p) venen donades per les expressions:

$$z_{11} = \sqrt{2} \pi d^2 \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \frac{N_1}{V} \quad (6)$$

$$Z_p = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (7)$$

L'enunciat ens dona la relació:

$$Z_p \cdot A_{\text{esfera}} = 5.58 \times 10^{16} \cdot z_{11} \quad (8)$$

Substituint les equacions 6 i 7 en 8, podem aïllar d , el diàmetre de col·lisió del gas:

$$\left[\frac{1}{4} \frac{N}{V} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \right] \cdot 4\pi r^2 = 5.58 \times 10^{16} \times \sqrt{2} \pi d^2 \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \frac{N}{V}$$

$$r^2 = 5.58 \times 10^{16} \sqrt{2} d^2$$

$$d = \left(\frac{(0.1)^2}{5.58 \times 10^{16} \sqrt{2}} \right)^{1/2} = \boxed{3.56 \times 10^{-10} \text{ m}}$$

Calculem el terme N/V tenint en compte el nombre de mols del gas (0.17 mol) i el volum de l'esfera de radi 0.1 m:

$$\frac{N}{V} = \frac{n \cdot N_A}{\frac{4}{3} \pi r^3} = \frac{0.17 \cdot N_A}{\frac{4}{3} \pi (0.1)^3} = 2.444 \times 10^{25} \text{ m}^{-3} \quad (9)$$

Finalment, substituïm els valors coneguts en l'expressió de z_{11} i aïllem M per poder esbrinar de quin gas es tracta:

$$z_{11} = \sqrt{2} \pi (3.56 \times 10^{-10})^2 \left(\frac{8 \times 8.314 \times 298}{\pi M} \right)^{1/2} (2.444 \times 10^{25}) = 6.11 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

$$M = 0.0318 \approx 0.032 \text{ kg mol}^{-1}$$

Així doncs, d'acord amb aquesta massa molar, el gas és l'**oxigen**, O_2 .

Qüestió 3. El radi mitjà de les bombolles en una pinta de cervesa Guinness és de $60\ \mu\text{m}$.

- Establiu les forces que actuen sobre una bombolla esfèrica en funció de la mida i el balanç de forces quan s'assoleix l'estat estacionari. [1.5 punts]
- Un got de Guinness té una altura de 15 cm. Calculeu el temps que tarda una bombolla de mida mitjana a arribar a la superfície de la cervesa des del fons del got, suposant que s'assoleix l'estat estacionari molt ràpidament. Considereu menyspreable la densitat de la bombolla respecte la de la cervesa. [1.5 punts]
- Si a l'exterior de la bombolla la pressió és de 760 mmHg, quina és la pressió a l'interior expressada en mmHg? [1 punt]

Dades sobre la cervesa Guinness a la temperatura de l'experiment:

- Densitat: $1006\ \text{kg m}^{-3}$
- Viscositat: 2.1×10^{-2} poises
- Percentatge d'alcohol: 4.2%
- Tensió superficial: $44.0 \times 10^{-3}\ \text{J m}^{-2}$
- Aceleració a causa de la gravetat: $g = 9.81\ \text{m s}^{-2}$

SOLUCIÓ

a)

$$E = m_{\text{cerv}} \cdot g = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_{\text{cerv}} g \quad (10)$$

$$P = m_{\text{bomb}} \cdot g = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_{\text{bomb}} g \quad (11)$$

$$F_{\text{freg}} = 6\pi r \eta v \quad (12)$$

En l'estat estacionari:

$$E = P + F_{\text{freg}} \implies \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_{\text{cerv}} g = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_{\text{bomb}} g + 6\pi r \eta v \quad (13)$$

b) La velocitat d'ascens serà:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_{\text{cerv}} g = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_{\text{bomb}} g + 6\pi r \eta v \quad (14)$$

$$v = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 g (\rho_{\text{cerv}} - \rho_{\text{bomb}})}{6\pi r \eta} = \frac{2r^2 g (\rho_{\text{cerv}} - \rho_{\text{bomb}})}{9\eta} \approx \frac{2r^2 g \rho_{\text{cerv}}}{9\eta} = 3.76 \times 10^{-3}\ \text{m/s} \quad (15)$$

$$t = \frac{d}{v} = \frac{0.15}{3.76 \times 10^{-3}} = 39.8\ \text{s} \quad (16)$$

c)

$$P_{\text{in}} = P_{\text{ext}} + \frac{2\gamma}{r} = 101325 + \frac{2 \cdot 44 \cdot 10^{-3}}{60 \cdot 10^{-6}} = 101325 + 1467 = 102792\ \text{Pa} = 771\ \text{mmHg} \quad (17)$$

Qüestió 4. Es mesuren les tensions superficials, γ , de dissolucions aqueoses de dues substàncies A i B i s'observa que les dades experimentals en funció de la concentració de solut, c , s'ajusten a equacions empíriques del tipus

$$\gamma = 0.0728 - a \ln(1 + bc)$$

amb γ i c en unitats del SI.

Per a la substància A se sap que $a = -0.12186$ i $b = 1.0011$, mentre que per a la substància B s'ha determinat que l'àrea ocupada per una molècula en la interfície dissolució-aire és de 30 Å^2 .

- Considerant en ambdós casos que les concentracions de solut són suficientment elevades, calculeu el valor de la concentració superficial d'excés per a les dues substàncies a la temperatura de treball, 20 °C . [2 punts]
- Si les substàncies A i B són una sal inorgànica i un tensioactiu orgànic, respectivament, justifiqueu matemàticament el signe de les concentracions superficials d'excés i raoneu-ne el significat fisicoquímic. [1 punt]

SOLUCIÓ

a) Per a la **substància A**, per a calcular $\Gamma_{2(1)}$ utilitzarem la isoterma de Gibbs:

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{c_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_2} \right)_{T,P} \quad (18)$$

Obtindrem primer la derivada de γ respecte de c_2 a partir de l'expressió de l'enunciat. Per a concentracions de solut suficientment elevades, $bc \gg 1$.

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_2} \right)_{T,P} = -\frac{ab}{1+bc} = -\frac{ab}{bc} \approx -\frac{a}{c_2} \quad (19)$$

Així, doncs:

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{c_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_2} \right)_{T,P} = -\frac{c_2}{RT} \left(-\frac{a}{c_2} \right) = \frac{a}{RT} = \frac{-0.12186}{8.314 \times 293} = \boxed{-5.00 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2}}$$

Per a la substància B se'ns dona l'àrea d'una molècula en la interfície, A_s . Podem fer l'aproximació que totes les molècules de la substància es troben a la interfície (això és raonable si es tracta d'un tensioactiu, com ens confirma després l'apartat b):

$$\Gamma_{2(1)} = \frac{n_2^\sigma}{A} \approx \frac{N_2}{N_A A_s} = \frac{1}{N_A A_s} = \frac{1}{30 \times 10^{-20} \times 6.022 \times 10^{23}} = \boxed{5.53 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}} \quad (20)$$

b) La substància A (sal inorgànica) té un valor de $\Gamma_{2(1)}$ negatiu, mentre que per a la substància B (tensioactiu) el valor és positiu. D'acord amb l'expressió de la isoterma de Gibbs (eq. 18), **que $\Gamma_{2(1)}$ siga negativa implica matemàticament que $\partial\gamma/\partial c_2$ siga positiu**, de manera que la tensió superficial augmenta amb la concentració (pendent positiu). En canvi, **que $\Gamma_{2(1)}$ siga positiu implica que $\partial\gamma/\partial c_2$ siga negatiu**, açò és, que γ disminueix amb c_2 .

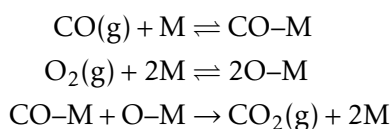
Com podem entendre que una *concentració* superficial siga negativa si, teòricament, el nombre de mols no pot ser negatiu? Això s'explica fisicoquímicament a partir del fet que el model d'interfície de Gibbs és precisament això: un model en què la interfície es infinitesimal i té volum zero. Les molècules de substàncies com les **sals inorgàniques, molt polars, tindran molt poca tendència a ocupar la interfície**, de manera que la "concentració" relativa serà *menor* que a la dissolució; d'ací, el signe negatiu. En canvi, **les molècules de tensioactiu, amb cadenes llargues apolars, tindran tendència a col·locar-se primer a la interfície** (on la concentració relativa serà més gran que en el "gruix" de la dissolució); per això, el signe positiu.

Qüestió 5. L'oxidació del monòxid de carboni a diòxid de carboni sobre un catalitzador metàl·lic té lloc mitjançant un mecanisme de Langmuir-Hinshelwood en el qual l'oxigen molecular s'adsorbeix de manera dissociativa.

- a) Suposant que l'etapa de reacció és lenta, elemental i irreversible i que el producte no s'adsorbeix significativament, dedueix l'expressió de la llei de velocitat en funció de les pressions parcials dels reactius. [2 punts]
- b) Es treballa en condicions d'adsorció molt forta de monòxid de carboni. Dedueix com afectarà a la velocitat de la reacció un augment de la temperatura, tot sabent que l'energia d'activació de l'etapa de reacció és de 6 kcal mol⁻¹ i que les entalpies d'adsorció del monòxid de carboni i de l'oxigen són -2 kcal mol⁻¹ i -18 kcal mol⁻¹, respectivament. [2 punts]

SOLUCIÓ

a) Mecanisme



$$v = k_3 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}} \quad (21)$$

Si les adsorpcions estan en equilibri:

$$\theta_{\text{CO}} = \frac{K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}}{1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + (K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2})^{1/2}} \quad (22)$$

$$\theta_{\text{O}} = \frac{(K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2})^{1/2}}{1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + (K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2})^{1/2}} \quad (23)$$

Per tant, la velocitat queda:

$$v = k_3 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}} = \frac{k_3 K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} (K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2})^{1/2}}{[1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + (K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2})^{1/2}]^2} \quad (24)$$

b)

En condicions d'adsorció molt forta de CO, la llei de velocitat queda:

$$v = \frac{k_3 K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} (K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2})^{1/2}}{[1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + (K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2})^{1/2}]^2} \approx \frac{k_3 K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} (K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2})^{1/2}}{[K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}]^2} = \frac{k_3 (K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2})^{1/2}}{K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}} \quad (25)$$

La constant de velocitat del procés catalitzat queda:

$$k_{\text{cat}} = \frac{k_3 K_{\text{O}}^{1/2}}{K_{\text{CO}}} \quad (26)$$

Per tant, l'energia d'activació és:

$$E_{a,\text{cat}} = E_{a,3} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{ads},\text{O}_2} - \Delta H_{\text{ads},\text{CO}} = 6 + \frac{-18}{2} - (-2) = -1 \text{ kcal/mol} \quad (27)$$

Com que l'energia d'activació és negativa, implica que a mesura que augmenta la T disminuirà la velocitat de la reacció.

Qüestió 6. Una empresa que produeix lents òptiques de poli(metacrilat de metil) (PMMA), $(C_5O_2H_8)_n$, ha rebut un sac de 10 kg i ha tingut problemes per obtenir lents de qualitat suficient a causa de la dispersitat de la mostra. Segons la fitxa tècnica, el pes molecular mitjà en nombre és $750\,000\text{ g mol}^{-1}$ i està format per tres fraccions equimolars, de les quals només se'n coneixen dues, amb masses molars $M_1 = 675\,000\text{ g mol}^{-1}$ i $M_2 = 950\,000\text{ g/mol}$.

- Determineu la dispersitat del polímer, D . [2 punts]
- Quin serà el grau de polimerització mitjà en nombre? [1 punt]

Dades: $A_r(C) = 12.0$, $A_r(O) = 16.0$, $A_r(H) = 1.0$

SOLUCIÓ

(a)

$$\overline{M}_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} = \frac{675\,000 \cdot n + 950\,000 \cdot n + M_3 \cdot n}{n + n + n} = 750\,000\text{ g mol}^{-1} \quad (28)$$

$$M_3 = 625\,000\text{ g mol}^{-1}$$

(Ací n representa del nombre de mols de cada fracció, que és sempre el mateix. També es pot resoldre amb fraccions en nombre, n_i , tenint en compte que $n_1 = n_2 = n_3 = 1/3$)

$$\overline{M}_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i} = 777\,000\text{ g mol}^{-1} \quad (29)$$

$$D = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \frac{777\,000}{750\,000} = 1.036 \quad (30)$$

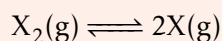
(b)

$$M_0 = 5 \times 12 + 8 \times 1 + 2 \times 16 = 100$$

$$\overline{M}_n = \bar{x}_n \cdot M_0; \quad \bar{x}_n = \frac{750\,000}{100} = 7500$$

BLOC III: PROBLEMES [20 PUNTS]

■ Problema 1. S'estudia la reacció de dissociació d'un gas X_2 ($M_r = 253.81$) a 1000 K,



i s'obtenen els valors següents per a les funcions de partició molar estàndard:

	X_2	X
$q_{\text{trans}, m}^0$ (mol^{-1})	1.9979×10^{33}	7.0636×10^{32}
q_{rot}	9.316×10^3	—
q_{vib}	3.765	—
q_{elec}	1	?

- Els àtoms de X tenen un nivell fonamental $^2P_{3/2}$ i un nivell electrònic excitat $^2P_{1/2}$ accessible a 232 cm^{-1} . Calculeu la funció de partició electrònica dels àtoms de X a 1000 K i la probabilitat poblacional en ambdós nivells electrònics. [2 punts]
- Calculeu la constant d'equilibri estadística a partir de l'energia lliure i l'energia de dissociació del procés. [3 punts]
- Calculeu l'entropia molar estàndard del procés de dissociació assumint les condicions del col·lectiu canònic. Expliqueu el sentit del valor obtingut. [2 punts]
- En un altre experiment posterior a la mateixa temperatura, el gas X_2 del reactor, que està a pressió estàndard, es passa a través d'un capil·lar de 9.8 cm de longitud i radi r , fins a una bomba de buit amb una pressió constant de 10 Torr. El pas del gas es realitza en estat estacionari i el flux es manté constant a 0.2 mols de X_2 per minut. Amb aquest experiment s'obté un diàmetre molecular per al gas X_2 de 5.4 Å . Calculeu el radi del capil·lar pel que ha passat el gas. [3 punts]

SOLUCIÓ

(a)

$$q_{\text{elec}}(X) = g_0 + g_1 e^{-\frac{hc\omega}{kT}} = (2J+1) + (2J+1) \cdot e^{-\frac{6.6262 \times 10^{-34} \times 2.99 \times 10^{10} \times 232}{1.3807 \times 10^{-23} \times 1000}} =$$

$$= \left(2 \cdot \frac{3}{2} + 1\right) + \left(2 \cdot \frac{1}{2} + 1\right) \times 0.717 = \boxed{5.434} \quad (31)$$

$$p_1(X) = \frac{g_1 e^{-\frac{hc\omega}{kT}}}{q_{\text{elec}}(I)} = \frac{(2J+1) \cdot e^{-\frac{hc\omega}{kT}}}{q_{\text{elec}}(I)} \approx \frac{(2 \cdot \frac{1}{2} + 1) \cdot 0.996}{6} = \frac{1.992}{5.434} = 0.264 = \boxed{26.4\%} \quad (32)$$

$$p_0(X) = \frac{g_0}{q_{\text{elec}}(I)} \approx \frac{(2 \cdot \frac{3}{2} + 1)}{5.434} = 0.736 = \boxed{73.6\%} \quad (33)$$

(b)

La constant d'equilibri es pot calcular a partir de les energies lliures de productes i reactius.

$$G_m^0 - G(0) = G_{\text{trans}} + G_{\text{rot}} + G_{\text{vib}} + G_{\text{elec}} \quad (34)$$

$$G_m^0 - G(0)_{X_2} = -RT \ln \left(\frac{q_{\text{trans},m}^0 \cdot q_{\text{rot}} \cdot q_{\text{vib}} \cdot q_{\text{elec}}}{N_A} \right) = -269.29 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (35)$$

$$G_m^0 - G(0)_X = -RT \ln \left(\frac{q_{\text{trans},m}^0 \cdot q_{\text{elec}}}{N_A} \right) = -187.70 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (36)$$

$$\Delta_r G_m^0 = (-187.70) - (-269.29) = 81.58 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (37)$$

$$K_p = e^{-\frac{\Delta_r G_m^0}{RT}} = 5.477 \times 10^{-5} \quad (38)$$

I per a l'energia de dissociació:

$$K_p = \frac{\left(\frac{q_{A,m}^0}{N_A} \right)^2}{\left(\frac{q_{A_2,m}^0}{N_A} \right)} e^{-\frac{\Delta U_0}{RT}} = 5.477 \times 10^{-5} = \frac{(7.0636 \times 10^{32} \times 5.434)^2}{(1.9979 \times 10^{33} \times 9316 \times 3.765)/N_A} \cdot e^{-\frac{\Delta U_0}{RT}} \quad (39)$$

$$\Delta U_0 = D_0 = 187.70 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(c)

Ja tenim l'energia lliure i l'energia interna (energia de dissociació). En el col·lectiu canònic, N , V i T són constants, per la qual cosa $\Delta V = 0$.

$$H - H(0) = U - U(0) + P \cdot \Delta V \rightarrow \Delta H_0 \cong \Delta U_0 \quad (40)$$

$$\Delta_r G_m^0 = \Delta_r H_m^0 - T \cdot \Delta_r S_m^0 \quad (41)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^0 &= \frac{\Delta_r H_m^0 - \Delta_r G_m^0}{T} = \frac{187.70 \text{ kJ mol}^{-1} - 80.76 \text{ kJ mol}^{-1}}{1000} = \\ &= 106.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cong 25.4 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

L'entropia augmenta en augmentar el nombre de mols gasosos, $\Delta n = 1$.

(d)

S'utilitza la llei de Poiseuille per a fluids compressibles i la relació entre viscositat i diàmetre molecular de gasos:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\pi r^4}{16\eta RT} \frac{P_1^2 - P_2^2}{l} \quad (42)$$

$$\eta = \frac{5}{16\sqrt{\pi}} \left(\frac{MRT}{N_A d^2} \right)^{1/2} \quad (43)$$

$$\eta = \frac{5}{16\sqrt{\pi}} \left(\frac{253.81 \times 10^{-3} \times 8.314 \times 1000}{N_A (5.4 \times 10^{-10})^2} \right)^{1/2}$$

$$\eta = 4.61 \times 10^{-5} \text{ Pa s}$$

$$3.33 \times 10^{-3} = \frac{\pi r^4}{16 \times 4.61 \times 10^{-5} \times 8.314 \times 1000} \cdot \frac{(100000^2 - (1333.22)^2)}{0.098}$$

$$r = 0.50 \text{ mm}$$

■ **Problema 2.** Per a una dissolució de CaCl_2 de concentració 0.01 M a 25 °C, es van mesurar les altures següents en funció del potencial aplicat mitjançant un electròmetre capil·lar de mercuri (radi del capil·lar: 2 mm):

V / volts	Altura / mm
-0.1	2.835
-0.3	3.091
-0.5	3.182
-0.6	3.182
-0.8	3.121
-1.0	2.978

- Ajusteu les dades experimentals al model de doble capa rígida i calculeu el valor de la distància del pla de Helmholtz. [4 punts]
- Calculeu el gruix de la capa difusa definida segons el model de Gouy-Chapman i compareu-lo amb el gruix de la capa rígida obtingut mitjançant el model de Helmholtz-Perrin. [3 punts]
- Aquest mateix tipus d'elèctrode, amb una àrea de 0.125 cm^2 , s'utilitza per estudiar la reacció catòdica $\text{Ox} + e^- \rightarrow \text{R}$ a 25 °C. Calculeu la resistència de transferència de càrrega a sobrepotencials baixos quan la densitat de corrent d'intercanvi val 0.001 A cm^{-2} . [3 punts]

Dades: ϵ (aigua a 25 °C) = $78.5\epsilon_0$; $\epsilon_0 = 8.8541878 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$; $\rho_{\text{Hg}} = 13.534 \text{ g cm}^{-3}$; $g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$.

SOLUCIÓ

(a)

En el model de la doble capa rígida, les corbes electrocapil·lars venen donades per l'expressió

$$\gamma = \gamma^{\text{màx}} - \frac{\epsilon}{2d} \phi_e^2 \quad (44)$$

on γ és la tensió superficial, $\gamma^{\text{màx}}$ representa el màxim de la corba electrocapil·lar, d és la distància del pla de Helmholtz i ϕ_e és el potencial de l'elèctrode.

La taula de l'enunciat ens dona els potencials aplicats, V , i valors d'altura, h . D'una banda, el potencial d'elèctrode ϕ_e es relaciona amb les dades de potencial donades d'acord amb:

$$V = \phi_e - \phi_{\text{ref}}; \quad V_{\text{màx}} = -\phi_{\text{ref}} \quad (45)$$

$$V = \phi_e + V_{\text{màx}} \rightarrow \phi_e = V - V_{\text{màx}} \quad (46)$$

Així doncs, l'expressió 44 queda:

$$\gamma = \gamma^{\text{màx}} - \frac{\epsilon}{2d} (V - V_{\text{màx}})^2 \quad (47)$$

D'altra banda, les dades d'altura de l'enunciat es relacionen amb la tensió superficial mitjançant l'expressió

$$\gamma = \frac{\rho_{\text{Hg}} g h R}{2} \quad (48)$$

Si s'observen les dades de potencial a la taula, $V_{\max}$ estaria entre els valors de -0.5 V i -0.6 V, de manera que es pot prendre un valor intermedi de -0.55 V. A partir de les dades s'obtenen els valors següents:

V (Volts)	Altura en (mm)	Altura (m)	γ (N/m)	$V - V_{\max}$ (V)	$(V - V_{\max})^2$ (V ²)
-0.1	2.835	0.00283489	0.376	0.45	0.2025
-0.3	3.091	0.00309123	0.41	0.25	0.0625
-0.5	3.182	0.00318171	0.422	0.05	0.0025
-0.6	3.182	0.00318171	0.422	-0.05	0.0025
-0.8	3.121	0.00312139	0.414	-0.25	0.0625
-1.0	2.978	0.00297814	0.395	-0.45	0.2025

Es poden plantejar dos tipus d'ajust: o bé parabòlic, amb γ en funció de $(V - V_{\max})$; o bé lineal, amb γ en funció $(V - V_{\max})^2$.

Dades per l'ajust:

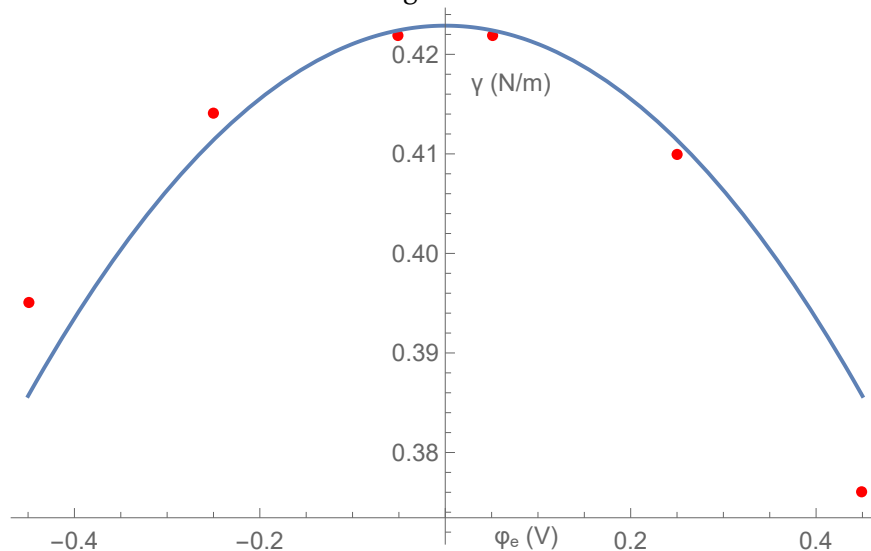
data1 = {{0.45, 0.376}, {0.25, 0.41}, {0.05, 0.422}, {-0.05, 0.422}, {-0.25, 0.414}, {-0.45, 0.395}}

data2 = {{0.2025, 0.376}, {0.0625, 0.41}, {0.0025, 0.422}, {0.0025, 0.422}, {0.0625, 0.414}, {0.2025, 0.395}}

Ajust parabòlic

$$y = 0.42288 - 0.183703x^2 \quad (49)$$

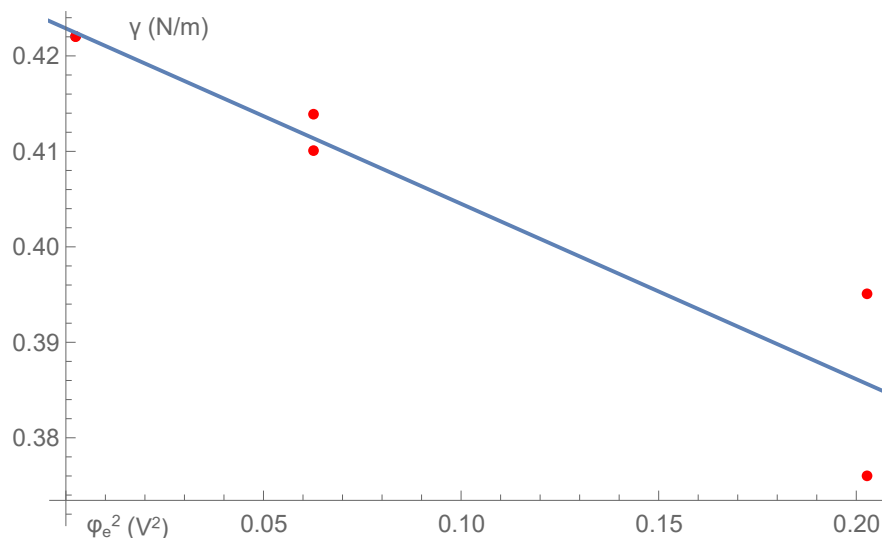
Coefficient de regressió: $R^2 = 0.999809$



Ajust lineal

$$y = 0.42288 - 0.183703x \quad (50)$$

Coefficient de regressió: $R^2 = 0.88232$



En qualsevol cas, a partir d'ambdós ajustos els valors obtinguts dels paràmetres són els mateixos:

$$\gamma^{\max} = 0.4228 \text{ N/m}$$

$$\frac{\epsilon}{2d} = 0.1822 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{V}^{-2}$$

La permitivitat del medi a 25°C és:

$$\epsilon = 78.5 \epsilon_0$$

$$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$$

Així doncs, el valor de d serà:

$$d = \frac{\epsilon}{2 \times 0.1822} = \frac{78.5 \times 8.854 \times 10^{-12}}{2 \times 0.1822} = 1.906 \times 10^{-9} \text{ m} \equiv \boxed{1.906 \text{ nm}}$$

(b)

El gruix de la capa difusa es calcula a partir de l'expressió:

$$x_D = \left(\frac{\epsilon RT}{2F^2 I} \right)^{1/2} \quad (51)$$

Primer calculem la força iònica tenint en compte que la concentració de Ca^{2+} és 10 mol/m^3 i la de Cl^- és 20 mol/m^3 :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (52)$$

$$I = \frac{1}{2} (0.01 \times 1000 \times 2^2 + 0.02 \times 1000 \times 1^2) = 30 \text{ mol m}^{-3}$$

Calculem el gruix de la capa difusa a partir de l'eq. 51:

$$x_D = \sqrt{\left(\frac{78.5 \times 8.8541878 \times 10^{-12} \times 298 \times 8.314}{2 \times 30 \times 96485^2} \right)} = 1.75585 \times 10^{-9} \text{ m} \approx \boxed{1.756 \text{ nm}}$$

(c)

A sobrepotencials baixos, la resistència de transferència de càrrega es calcula mitjançant l'expressió:

$$R_{ct} = \frac{RT}{i_0 n F} \quad (53)$$

Calculem el corrent d'intercanvi a partir de la densitat de corrent d'intercanvi tenint en compte la superfície de l'elèctrode:

$$i_0 = j_0 \cdot A = 0.001 \text{ A cm}^{-2} \times 0.125 \text{ cm}^2 = 1.25 \times 10^{-4} \text{ A} \quad (54)$$

La resistència de transferència de càrrega és:

$$R_{ct} = \frac{8.314 \times 298}{1.25 \times 10^{-4} \times 1 \times 96485} \approx \boxed{205.43 \Omega}$$