

1. Un compost A dimeritza en presència d'un catalitzador C d'acord amb la relació estequiomètrica: $2A \rightarrow A_2$
 a) S'ha fet un seguiment experimental de la cinètica d'aquesta reacció i s'han recollit les dades següents: (25 punts)

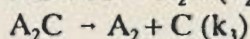
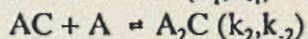
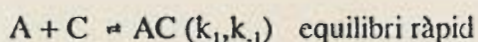
$$y = \frac{x}{[A]_0 - x} \quad \begin{array}{cccccc} 0,14 & 0,48 & 0,63 & 0,84 & 1,12 \end{array}$$

$$t(\text{min}) \quad \begin{array}{cccccc} 25 & 85 & 115 & 150 & 205 \end{array}$$

on x és la concentració de A que ha dimeritzat; $[A]_0 = 0,1 \text{ M}$ i $[C]_0 = 5,00 \times 10^{-4} \text{ M}$. Busqueu l'expressió analítica que relaciona la funció y amb el temps t . Demostreu que d'aquesta expressió analítica es dedueix que la reacció segueix una cinètica de segon ordre.

b) Podria també ser vàlida una cinètica de primer ordre?

c) El mecanisme proposat per a aquesta dimerització és el següent:



Expliqueu les condicions que s'han de complir perquè el mecanisme estigui d'acord amb l'ordre de reacció experimental deduït a l'apartat a).

2. Per a la descomposició del pentòxid de dinitrogen, la constant de velocitat de reacció del procés, ve representada per: (20 punts)

$$k(s^{-1}) = 5,2 \times 10^{13} \exp(-24700 / RT)$$

E_a en cal/K.mol. a) Determineu per a aquesta reacció: ΔG^{0*} (de dues maneres), ΔH^{0*} i ΔS^{0*} a 345 K. b) A quina temperatura es descomposarà el 50% de N_2O_5 en la meitat de temps que a 345 K.

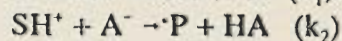
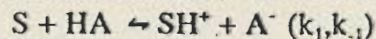
$$\Delta G^{0*} = 23'34 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^{0*} = 24'016 \text{ kcal/mol}$$

$$T = 351 \text{ K}$$

$$\Delta S^{0*} = +1'931 \text{ cal/mol K}$$

3. Una determinada reacció $S \rightarrow P$ està catalitzada per un àcid feble HA segons el mecanisme: (25 punts)



$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [S][HA]$$

- a) Aplicant la hipòtesi de l'estat estacionari, trobeu la velocitat de formació de producte.
 b) Es tracta de catàlisi àcida específica o general? *general*
 c) Quin és l'ordre total de la reacció? *2*

Si la segona etapa del mecanisme fos: $SH^+ \rightarrow P + H^+ \quad (k'_2)$

- d) Escriu en aquest cas la nova expressió per a la velocitat de formació de producte.
 e) Per a quins valors relatius de les constants de velocitat es pot parlar en aquest cas de catàlisi àcida específica o general? Tenir present l'existència d'un equilibri àcid-base ràpid amb constant d'equilibri K_a : $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$