

TEST (40punts)

- Una reacció $A+B \rightarrow \text{Productes}$, no necessàriament elemental, té una constant de velocitat $k=3\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Quina de les següents afirmacions és, amb tota seguretat, certa:
☒ a) L'ordre total de la reacció és 2
 b) La reacció és d'ordre 1 respecte a cada reactiu
 c) La reacció no pot tenir lloc en una sola etapa elemental
 d) La reacció acabarà en un temps finit
- Una reacció té lloc en dues etapes elementals:
 $A \rightarrow 2B$
 $A+B \rightarrow C$
 Si inicialment $[A]_0=a$ i $[B]_0=[C]_0=0$. Quina de les següents relacions és certa:
☒ a) $[A]+[B]+[C]=a$
 b) $2[A]+[B]+3[C]=2a$
 c) $2[A]+[B]+[C]=a$
 d) $[A]+[B]-[C]=a$
- Una reacció $A+B \rightarrow \text{productes}$ resulta ser d'ordre 1 respecte a cada reactiu. En un experiment es segueix la concentració de A i B al llarg del temps per $[A]_0=0,1$ i $[B]_0=0,1$. Quina de les següents representacions gràfiques s'aproximarà millor a una recta:
 a) $\ln[A]$ vs. t
 b) $\ln[B]$ vs. t
☒ c) $1/[A]$ vs. t
 d) $1/[B]$ vs. t
- idem del cas anterior però amb $[A]_0=0,01$ i $[B]_0=10$
☒ a) $\ln[A]$ vs. t
 b) $\ln[B]$ vs. t
 c) $1/[A]$ vs. t
 d) $1/[B]$ vs. t
- En una reacció $A \rightarrow \text{productes}$ s'observa que en doblar $[A]_0$ el $t_{1/2}$ queda dividit per 2.

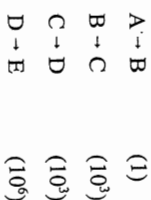
Quin és l'ordre d'aquesta reacció?

- ordre 0
- ordre 1
- ☒ ordre 2
- ordre -1

- En un recipient de 1l s'introdueix 0,02 mols de iòlú i 4 mols d'àcid nítric. Al cap d'una hora s'observa que s'han oberts 0,001 mols de orto-nitrotolú, 0,007 mols de meta-nitrotolú i 0,002 mols de para-nitrotolú. Si la reacció és d'ordre 1 respecte al iòlú i es considera que l'àcid nítric està en excés, quin és el valor de les pseudocostants de velocitat (en h^{-1}) per a la formació dels tres isòmers?

- $k_o = 1$; $k_m = 7$; $k_p = 2$
- $k_o = 0,1$; $k_m = 0,015$; $k_p = 0,05$
- $k_o = 0,1$; $k_m = 0,7$; $k_p = 0,2$
- ☒ $k_o = 0,069$; $k_m = 0,483$; $k_p = 0,13$

- Consideru el mecanisme següent amb les constants cinètiques indicades al costat:



A quines espècies es podrà aplicar la hipòtesi estacionària?

- a B i C
- a B, C i D
- ☒ a B i D
- a C i D

- Consideru el mecanisme $A+B \rightleftharpoons C$ amb $k_1=k_2=1$ i $k_3=k_4=10$. Si es

1M i de $[B]_0=[C]_0=0$, quina serà la concentració de les tres espècies

- $[A]=0\text{ M}$ i $[B]=[C]=0,5\text{ M}$
- $[A]=0\text{ M}$ i $[B]=0,9\text{ M}$ i $[C]=0,09\text{ M}$
- $[A]=[B]=[C]=1/3\text{ M}$
- ☒ $[A]=[B]=0\text{ M}$ i $[C]=1\text{ M}$

9. Una reacció està catalitzada específicament per àcids. Si a $\text{pH}=2$ té una constant de velocitat de $5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ i a $\text{pH}=2,5$ de $2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, quin és el valor de k_{H^+} ?

- a) $0,63 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
 b) $2,5 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
 c) $4,4 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
 d) $3 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

10. Si la velocitat de formació del producte P a partir del reactiu S en una reacció catalitzada es regeix per la següent expressió matemàtica:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [S][HA]}{k_{-1}[A^-] + k_2 [H_2O]} [H_2O]$$

Quin tipus de catalísis té lloc?

- a) Bàsica específica
 b) Àcida específica
 c) Àcida general i específica
 d) Bàsica general i específica

11. Quina de les següents reaccions pot correspondre a la iniciació d'una reacció en cadena?

- a) $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$
 b) $\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
 c) $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$
 d) $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$

12. Una determinada reacció en cadena té una energia d'activació de 40 kJ/mol . Si en el mecanisme intervien tres etapes d'energies d'activació respectives $E_{a1} = 38 \text{ kJ/mol}$; $E_{a2} = 20 \text{ kJ/mol}$ i $E_{a3} = 31 \text{ kJ/mol}$. Quina de les següents expressions de la constant total és compatible amb aquestes dades?

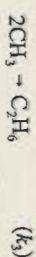
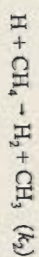
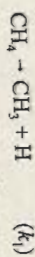
a) $k = \sqrt{\frac{k_1}{k_2} k_3}$

b) $k = \frac{k_1 + k_2}{2} + k_3$

c) $k = 2k_2$

d) $k = \sqrt{\frac{k_1 k_2}{k_3}}$

13. Per a la reacció de descomposició del metà $2 \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ s'ha proposat el següent mecanisme:



Quina d'aquestes expressions per la velocitat de formació de producte és compatible amb aquest mecanisme?

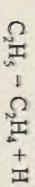
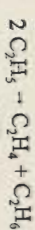
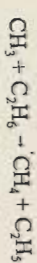
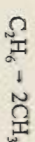
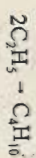
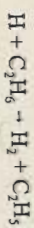
a) $\frac{k_1}{k_2} [\text{CH}_4]^{1/2}$

b) $\sqrt{\frac{k_1}{k_3}} [\text{CH}_4]$

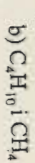
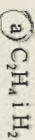
c) $k_1 [\text{CH}_4]^2$

d) $k_1 [\text{CH}_4]$

14. Considereu la següent reacció en cadena (amb les etapes no necessàriament ordenades):



Quins són els productes principals d'aquesta reacció?



- c) C_2H_5 i CH_3
d) C_2H_4 i C_2H_6

15. En quina de les següents reaccions es pot preveure un major valor de $\Delta S^{0\#}$

- a) $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$
b) $CH_3CHO \rightarrow CH_2=CH(OH)$
c) $CH_3CHO + H_2 \rightarrow CH_3CH_2(OH)$
d) $CH_3CHO + 5/2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$

16. A 20° i 30° centígrads, les constants de velocitat d'una determinada reacció bimolecular valen $9,35 \times 10^5 M.s^{-1}$ i $1,27 \times 10^7 M.s^{-1}$ respectivament. Si assumim que $\Delta H^{0\#}$ i $\Delta S^{0\#}$ es mantenen constants en aquest rang de temperatures, quin és el valor de $\Delta S^{0\#}$?

- a) $-43,1 J/(mol.K)$
b) $58,3 J/(mol.K)$
c) $-86,64 J/(mol.K)$
d) $85,10 J/(mol.K)$

17. Una reacció té lloc a temperatura de $300K$ amb una constant de velocitat de $10^5 s^{-1}$. En presència d'un catalitzador la constant de velocitat augmenta en un factor de 50. Quina de les següents afirmacions és, amb tota seguretat, certa,

- a) La diferència d'energies lliures standard d'activació de Gibbs entre la reacció no catalitzada i la catalitzada val $RT \ln 50$
b) La diferència d'energies lliures standard d'activació de Gibbs entre la reacció no catalitzada i catalitzada val $50RT$
c) La diferència d'entalpies standard d'activació entre la reacció no catalitzada i la catalitzada val $RT \ln 50$
d) La diferència d'entalpies standard d'activació entre la reacció no catalitzada i la catalitzada val $50RT$

18. En una reacció reversible $A \rightleftharpoons B$ es mesuren les constants cinètiques per la reacció directa i inversa obtenint a $25^\circ C$ els valors $k_f = 5 \cdot 10^5 s^{-1}$ i $k_r = 2 \cdot 10^5 s^{-1}$. Quan val ΔG^0 per aquesta reacció (assumint que tant la reacció directa com la inversa són etapes elementals)

- a) $-9,49 kJ/mol$

- b) $-2,27 kJ/mol$
c) $2,1 kJ/mol$
d) $10,15 kJ/mol$

19. La constant de velocitat per a la reacció $2CH_3 \rightarrow C_2H_6$ varia amb la temperatura segons l'equació $k = 2,88 \cdot 10^8 M^{-1} s^{-1} \exp(12,5 kJ/mol \cdot 1/RT)$. Quina de les següents magnituds és negativa:

- a) $\Delta H^{0\#}$
b) $\Delta S^{0\#}$
c) $\Delta G^{0\#}$
d) $\Delta H^{0\#}$ i $\Delta S^{0\#}$

20. Quina d'aquestes etapes correspon a la iniciació de la reacció en cadena $H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$?

- a) $H_2 \rightarrow 2H$
b) $D_2 \rightarrow 2D$
c) $H + D \rightarrow HD$
d) $H + D_2 \rightarrow HD + D$

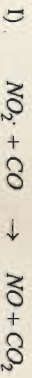
QUÍMICA FÍSICA II. PRIMERA CONVOCATÒRIA (27/01/04)

PROBLEMES

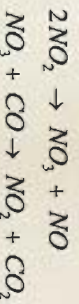
Problema 1. Considereu la reacció següent en fase gas: (30 punts)



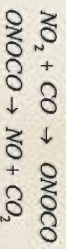
Els mecanismes proposats són els següents:



II)



III)



a) Deduïu l'expressió de les velocitats de desaparició de reactius i de formació de productes segons els mecanismes I, II i III. Detalleu la relació entre les constants de velocitat de les diferents etapes elementals així com totes les aproximacions que realitzeu.

b) La velocitat de la reacció en funció de les pressions parcials inicials de NO_2 i CO pren els valors següents::

A temperatures altes:

$P_0(\text{NO}_2)(\text{Torr})$	$P_0(\text{CO})(\text{Torr})$	Velocitat inicial(Torr/min)
5,0	5,0	1,25
10,2	10,2	5,20
15,4	15,4	11,86
20,3	20,3	20,60
25,7	25,7	33,02

A temperatures baixes:

$P_0(\text{NO}_2)(\text{Torr})$	$P_0(\text{CO})(\text{Torr})$	Velocitat inicial(Torr/min)
4,7	10,0	0,662
11,0	10,0	3,63
15,3	10,0	7,02
20,3	10,0	12,36
26,1	10,0	20,44
34,1	10,0	34,88

Deduïu en cada cas, si és possible, l'ordre total i l'ordre respecte a cada reactiu.

c) Tenint en compte, a més, les següents observacions experimentals:

• Quan $P_{\text{NO}_2} \gg P_{\text{CO}}$ i a temperatures baixes, la velocitat de la reacció NO depèn de la pressió parcial de $\text{CO}(\text{g})$ mentre que el període de semireacció SI que depèn de la pressió parcial de $\text{CO}(\text{g})$.

• Quan $P_{\text{NO}_2} \gg P_{\text{CO}}$ i a temperatures altes, la velocitat de la reacció SI que depèn de la pressió parcial de $\text{CO}(\text{g})$ mentre que el període de semireacció NO depèn de la pressió parcial de $\text{CO}(\text{g})$.

Indiqueu quin o quins mecanismes estan d'acord amb aquestes dades.

Problema 2. Considereu les reaccions consecutives següents: (30 punts)



La primera reacció és de primer ordre i la segona és d'ordre zero (no representen processos elementals).

a) Determineu $[A]_0$, $[B]_0$, $[C]_0$.

b) El procés d'absorció i metabolisme de l'alcohol al cos humà segueix una cinètica

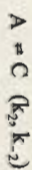
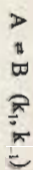
d'acord amb el mecanisme anterior. El primer procés, amb una cinètica de primer ordre, correspondria a l'absorció de l'alcohol en el cos humà mentre que la segona reacció d'ordre zero correspondria al procés d'oxidació de l'etanol que té lloc al fèrge. Si k_1 i k_2 valen $2,89 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ i $4,44 \times 10^{-2} \text{ M s}^{-1}$, respectivament, calculeu a quin temps es dona la màxima concentració d'alcohol absorbit (concentració màxima de B) al cos humà si la concentració inicial d'alcohol ingerit és 1 M.

EXAMEN QÜÍMICA FÍSICA II 2^{on} Convocatòria (2/07/04)

Nom:

Grup:

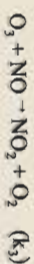
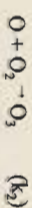
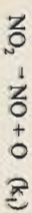
1. Considereu el següent mecanisme:



$$\text{on, a } t=0, [A]_0 = a; [B]_0 = [C]_0 = 0$$

- Escriuiu les equacions de les variacions temporals de A, B i C respecte al temps.
- Resolcu el sistema anterior per a temps molt curts.
- Trobeu les concentracions de A, B i C a temps molt llargs
- Trobeu la relació de concentracions dels dos productes [B]/[C] a temps curts i a temps llargs. Discutiu quina relació de constants fa que les dues relacions siguin iguals. Vol dir això que la relació [B]/[C] es manté constant en tot moment?

2. En ambients urbans contaminats es dona la següent sèrie de reaccions:



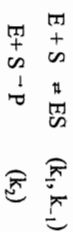
S'han mesurat les concentracions de NO , NO_2 i O_3 a diversos punts d'una ciutat i s'han trobat els següents valors (concentracions en ppb):

O_3	94,0	108,0	129,1
NO_2	74,5	49,1	30,2
NO	18,3	10,5	5,4

- Demostreu que les dades anteriors són consistents amb el mecanisme anterior assumint que les concentracions d'oxigen atòmic i d'ozó assolixen l'estat estacionari.

- b) En aquest cas, ordeneu de major a menor les tres constants de velocitat.
- c) En un lloc on les concentracions en ppb d'ozó i NO són 110,5 i 9,8, respectivament, quina és la concentració esperada de NO₂?

3. Una determinada reacció enzimàtica $S \rightarrow P$ té lloc mitjançant el següent mecanisme abreujat:



- a) Demostreu que, si és aplicable l'aproximació de l'equilibri, aquest mecanisme compleix l'equació següent:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{A[S]}{B + [S]}$$

- b) Quant val la constant B en aquest cas?
- c) Quin límit màxim de velocitat podrà assolir aquesta reacció?

4. S'estudia la variació de la constant de velocitat per a la tautomerització de la piridona entre 20°C i 100°C trobant-se que l'energia d'activació de la reacció val 11,2 kJ/mol i el factor preexponencial $9,3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

Amb aquestes dades trobeu a 50°C el valor de:

- a) La constant de velocitat
- b) $\Delta G^{0\#}$
- c) $\Delta H^{0\#}$
- d) $\Delta S^{0\#}$

- e) En un altre experiment es mesura la velocitat de la mateixa reacció en condicions criogèniques trobant-se una constant de velocitat, a -30°C, de $7,15 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Està aquest valor d'acord amb les dades anteriors? Discutiu el resultat.

5. Es van obtenir les següents dades de velocitat per a la següent reacció a 25°C.



Experiment	[A] (M)	[B] (M)	[C] (M)	v_0 (M/min)
1	0,1	0,2	0,1	$4,0 \cdot 10^{-4}$
2	0,2	0,2	0,3	$1,2 \cdot 10^{-3}$
3	0,3	0,2	0,1	$4,0 \cdot 10^{-4}$
4	0,4	0,6	0,3	$3,6 \cdot 10^{-3}$

- a) Trobeu l'equació de velocitat del procés a aquesta temperatura.
- b) Calculeu la constant de velocitat per a aquesta reacció.

6. Per a la reacció en fase gas:



s'ha proposat el següent mecanisme en cadena:



- a) Deduïu l'expressió per a la velocitat de formació de H₂O segons el mecanisme proposat.
- b) La velocitat de formació de H₂O depèn de la concentració de NO₂? Per què?
- c) Calculeu l'energia d'activació global en funció de les energies d'activació de cada etapa.
- d) Calculeu l'efecte cinètic isotòpic H/D a l'etapa d'iniciació del mecanisme.

$$(V_{H_2} = 4400 \text{ cm}^{-1}).$$