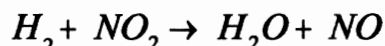


QUÍMICA FÍSICA II

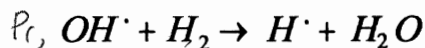
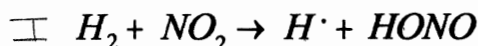
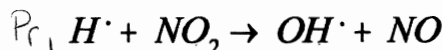
SEGONA CONVOCATÒRIA

(03/07/03)

1. Considereu la reacció en fase gas:



que té lloc segons el mecanisme següent:



a) Senyaleu les etapes d'iniciació, propagació i finalització.

b) Es tracta d'un mecanisme en cadena lineal o ramificada? Justifiqueu la resposta. *lineal*

c) Demostreu que:

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = k'[H_2]^2$$

d) Trobeu l'expressió de l'energia d'activació global a partir de les energies d'activació de les etapes elementals.

2. El 1970 Mei i Moore van analitzar l'efecte de la substitució isotòpica de H per D en la reacció bimolecular:



Els resultats de k a diverses T per la reacció amb H i D es donen a la taula següent:

T (°C)	$k_H \times 10^{11} (\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$k_D \times 10^{11} (\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1})$
-50	10,1	3,8
-33	11,2	5,0
2	13,8	7,2
22	15,5	8,6
127	21,8	16,7

a) Assumint comportament d'Arrhenius trobeu l'energia d'activació de les dues reaccions. $E_{aH} = 777,37 \text{ cal/mol}$ $E_{aD} = 1460,48 \text{ cal/mol}$ b) Sabent que la freqüència de vibració de HI i DI són 2308 cm^{-1} i 1632 cm^{-1} respectivament, trobeu la diferència en energies de punt zero entre HI i DI.

c) Comparant el resultat en b) amb la diferència d'energies d'activació trobades a a), què podries dir respecte el TS de la reacció estudiada?

d) Calculeu els KIEs a les T donades. Com es pot interpretar la seva variació amb la temperatura?

$\rightarrow$ en 1 T disminueix l'efecte isotòpic; es a di
hi ha menys diferència entre H i D

KIEs

885

7'58

5'86

5'19

3'37

$$E_H^0 - E_D^0 = 4,04 \text{ kJ/mol}$$