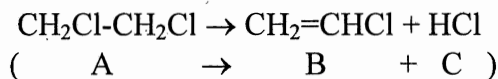


Analia Monge Marcet
Grup 2.

Química física II. Curs 2004-05. Primera convocatòria. Febrer de 2005

PROBLEMES

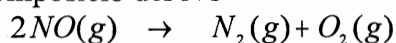
1. S'ha estudiat la descomposició en fase gas del 1,2-dicloroetà a 780 K partint del reactiu pur i seguint la variació de la pressió total



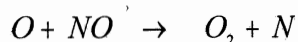
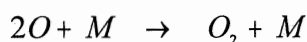
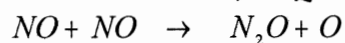
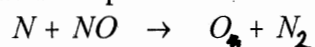
t (s)	0	45	90	135	180	225	270
p (torr)	150	176,8	198,8	216,8	231,7	243,9	253,9

- Determinar la pressió parcial d'A en cada moment
- Sabent que la reacció segueix una cinètica de primer ordre, determinar la constant de velocitat a 780 K
- Determinar el temps necessari perquè es consumeixi el 90% del reactiu inicial

2. La reacció de descomposició del NO



té lloc segons un mecanisme que consta de les etapes següents (ordenades a l'atzar)



- Identifiquen les etapes d'iniciació, propagació i terminació i escriviu el mecanisme amb les etapes de manera ordenada.
- Determineu la velocitat de descomposició del NO(g) a partir del mecanisme proposat. Considereu el valor relatiu de les constants de velocitat de les diferents etapes a l'hora de fer aproximacions.
- Determineu la relació de l'energia d'activació aparent del procés de descomposició del NO(g) amb les energies d'activació de les etapes del mecanisme

TEST (30 punts)

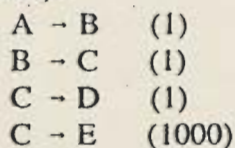
1. Per a la reacció $2A + B \rightarrow 2C + D$ es sap que $-d[A]/dt = k_A[A]^2[B]$ i $d[D]/dt = k_D[A]^2[B]$ amb $k_A = 2,2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Quant val k_D ?
- $-2,2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
 - $2,2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
 - $1,1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
 - $4,4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

2. En una reacció en medi àcid $A + B \rightarrow C + D$ s'obté la llei de velocitat $d[C]/dt = k[A]^2[B]$ amb $k = \frac{k_1}{k_2 + [H^+]}$. Quines són les unitats de k_1 i k_2 (concentracions en $\text{mol/l} = \text{M}$ i

temps en segons)?

- $k_1 = \text{M} \cdot \text{s}^{-1}$; $k_2 = \text{M}^{-1}$
 - $k_1 = \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $k_2 = \text{M}$
 - $k_1 = \text{M}$; $k_2 = \text{M} \cdot \text{s}^{-1}$
 - $k_1 = \text{M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; $k_2 = \text{M}$
3. L'estranci ^{90}Sr és radiactiu emetent una partícula β amb un període de semireacció de 28 anys. Si una mostra de 100 gr. de ^{90}Sr es col·loca en un recipient, quina quantitat de ^{90}Sr tindrem al cap de 56 anys?
- 25 gr.
 - 0 gr.
 - 13,53 gr.
 - 36,79 gr.

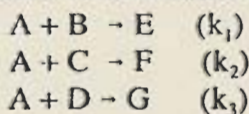
4. Sigui el mecanisme següent amb les constants cinètiques indicades al cantó (en unitats arbitràries):



A quines espècies es pot aplicar la hipòtesi de l'estat estacionari?

- només a B
- només a C
- a B i a C
- a cap

5. Considereu el mecanisme de tres etapes elementals bimoleculars:



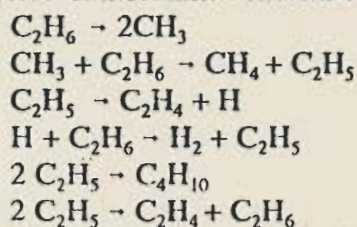
Si $k_1 = k_2 = k_3$ i les concentracions inicials són: $[A]_0 = 10$; $[B]_0 = 10$; $[C]_0 = 5$; $[D]_0 = 0$ (en unitats arbitràries), quina de les següents relacions NO es compleix a qualsevol temps?

- $[A]/[B] = 1$
- $[B]/[C] = 2$
- $[E]/[F] = 2$
- $[G]/[E] = 0$

6. Una reacció $A + B \rightleftharpoons C + D$ reversible té una constant d'equilibri igual a dos. Quina d'aquestes parelles de valors de k_1 i k_{-1} és compatible amb aquesta dada? (Unitats arbitràries)

- a) $k_1 = 10^4$; $k_{-1} = 10^2$
- b) $k_1 = e^4$; $k_{-1} = e^2$
- ☒ c) $k_1 = 4$; $k_{-1} = 2$
- d) $k_1 = 100$; $k_{-1} = 200$

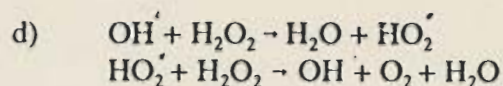
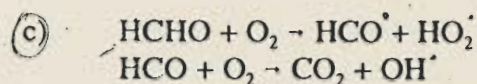
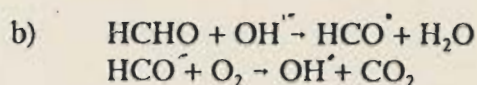
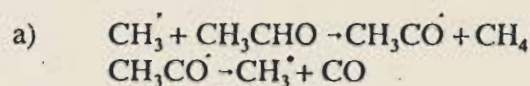
7. Considereu el mecanisme radicalari de piròlisi de l'età:



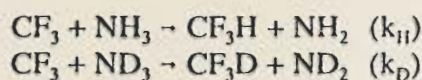
A quina de les espècies següents NO es pot aplicar la hipòtesi de l'estat estacionari?

- a) CH_3
- b) H
- ☒ c) CH_4
- d) C_2H_5

8. Quina de les següents sèries de reaccions de propagació correspon a una reacció en cadena ramificada?



9. La diferència d'energia de punt zero entre un enllaç N-H i un enllaç N-D és de 5,4 kJ/mol. Quin és el valor màxim que es pot esperar de l'efecte cinètic isotòpic k_H/k_D per a la reacció a 423K?



- a) $k_H/k_D = 2$
- ☒ b) $k_H/k_D = 4,6$
- c) $k_H/k_D = 0,5$
- d) $k_H/k_D = 1$

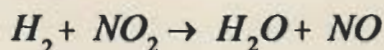
10. Per a quina de les reaccions següents es pot preveure un valor més gran de l'entropia d'activació?
- $2 \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$
 - $\text{trans-CHCl=CHCl} \rightarrow \text{cis-CHCl=CHCl}$
 - $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$
 - $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$
11. Una reacció bimolecular en fase gas té energia d'activació negativa. Quina de les següents afirmacions és, amb tota seguretat, falsa:
- Disminueix de velocitat en augmentar la temperatura
 - Té una entalpia d'activació positiva
 - Té un factor preexponencial positiu
 - Té entropia d'activació negativa
12. Per a quina de les següents reaccions en dissolució i, a temperatures no massa altes, és d'esperar que augmenti més la velocitat en augmentar la polaritat?
- $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{FCH}_3 + \text{Cl}^-$
 - $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3$
 - $\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
13. Una reacció bimolecular, força lenta en fase gas, augmenta de velocitat en un determinat dissolvent. Què es pot afirmar d'aquesta reacció?
- Es tracta d'una reacció controlada per difusió en dissolució.
 - L'energia de Gibbs d'activació disminueix en fase líquida.
 - L'entropia d'activació és més gran en dissolució.
 - Té energia d'activació negativa. *no té perquè*
14. Una reacció en fase aquosa presenta una constant de velocitat que depen de la concentració de protons a través de l'expressió: $k = k_1 + k_2[\text{H}^+] + \frac{k_3}{[\text{H}^+]}$. Quin tipus de catàlisi presenta?
- àcid-base
 - només àcida
 - només bàsica
 - No està catalitzada
15. Quina de les següents afirmacions sobre els catalitzadors és falsa?
- En presència d'un catalitzador l'ordre respecte el temps és més petit que l'ordre respecte la concentració.
 - El mecanisme de la reacció es modifica quan s'introdueix el catalitzador.
 - Una mateixa substància pot catalitzar dues reaccions diferents
 - La velocitat de la reacció augmenta en presència del catalitzador però no depen de la concentració amb que es trobi.

QUÍMICA FÍSICA II

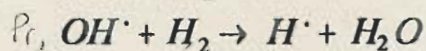
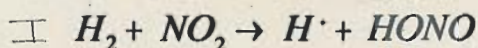
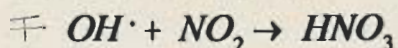
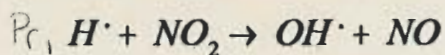
SEGONA CONVOCATÒRIA

(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)	$k_H \times 10^{11} \text{ (cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$	$k_D \times 10^{11} \text{ (cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$
-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?

$\rightarrow$ a 1 T disminueix l'efecte isotòpic, és a dir
 hi ha menys diferència entre H i D

KIEs

8'85

7'58

5'86

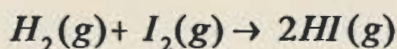
5'19

3'37

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

e) Trobeu les magnituds quasitermodinàmiques a 22°C: ΔH° , ΔS° i ΔG°

3. L'equació cinètica experimental de la reacció:

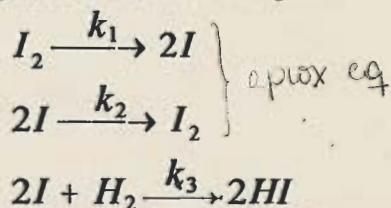


és la següent:

$$\frac{d[HI]}{dt} = k'[I_2][H_2]$$

a) Justifiqueu (sense fer càlculs) si aquesta equació cinètica està d'acord amb un mecanisme d'una sola etapa elemental. I amb un mecanisme de cadena lineal?

b) Donat el següent mecanisme complexe:



Quina ha de ser l'etapa determinant de la velocitat de formació de HI (g) perquè aquest mecanisme estigui d'acord amb l'equació cinètica experimental.

4. Donat el mecanisme reversible següent:



es realitzaren dos experiments cinètics:

1) $t = 0, [A]_0 = 150$ i $[B]_0 = 0$ a $T = 200K$ amb $K_{eq} = 2$

2) $t = 0, [A]_0 = 75$ i $[B]_0 = 75$ a $T = 600K$ amb $K_{eq} = 0,01$

a) Descriviu l'evolució temporal de les concentracions de A i B i de les seves respectives velocitats de canvi.

b) Calculeu el temps necessari perquè la reacció arribi a l'equilibri en l'experiment 1). Supposeu que $k_1 = 2 \text{ hr}^{-1}$ i que fem servir una tècnica experimental que no detecta variacions de les concentracions inferiors o iguals al 0,1 % de les concentracions finals.

5. Una reacció amb catàlisi àcida específica té una velocitat pràcticament nula a $pH \geq 7$. Si la reacció té lloc en medi àcid, en quantes unitats cal disminuir el pH per fer augmentar la velocitat de reacció en un factor de 100?

$$\Delta G^{\circ}_{\mu} = 2'44 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^{\circ}_{\mu} = 2'79 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\mu} = -0'39 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\mu} = 0'29 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\mu} = -8'40 \text{ cal/molK}$$

$$\Delta S^{\circ}_{\mu} = -8'40 \text{ cal/molK}$$

etapa elemental
si, si $k' = \frac{k}{2}$ no si
 $k' + \frac{k}{2}$

tampoc amb
dues lineals.

la tercera

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

$$I) \frac{1}{2} \ln \left(\frac{300}{300-3x} \right) = k_1 t$$

$$II) \frac{1}{2} \ln \left(\frac{75}{75-x} \right) = k_1 t$$

$$t_{eq} = 0'46 \text{ h}$$

(obé xq no
basta $t_{eq} = 0'03 \text{ h}$)

$$\Delta pH = -2$$

2216