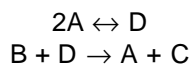


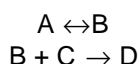
REACCIONS COMPLEXES

Mecanismes de reacció

1. La reacció $A+B \rightarrow C$ té lloc a través de 2 etapes elementals:

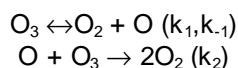


- a) Derivar una expressió per a la variació de concentracions de totes les espècies que intervenen a la reacció.
- b) Suposar que el primer pas arriba ràpidament a l'equilibri: Troba en aquest cas expressions per a les variacions temporals d'A, B i C. *R:* $d[A]/dt = k_1 k_2 / k_{-1} [A]^2 [B]$, $d[B]/dt = -d[A]/dt$ (!?) i $d[C]/dt = d[A]/dt = -d[D]/dt$.
2. Expressar la variació de concentracions de reactius per a una reacció que segueix el mecanisme



Suposa que és aplicable l'aproximació de l'estat estacionari per simplificar l'expressió. Comprova que, en relació al producte D, aquesta reacció pot seguir una cinètica de primer ordre a pressions altes i de segon ordre a pressions baixes. *R:* $d[D]/dt = k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2 [C]) [A][C]$. A altes pressions k_{-1} es fa menyspreable i a baixes pressions el terme $k_2 [C]$ es pot obviar.

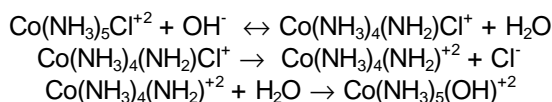
3. El mecanisme de descomposició de l'ozó en oxigen s'expressa per les etapes elementals:



Les energies d'activació a 300K són 103 kJ/mol per la primera reacció (directa) i 21 kJ/mol per la segona reacció mentre que la reacció inversa té lloc sense energia d'activació.

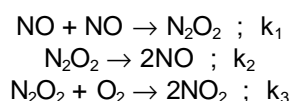
- a) Expressar el sistema d'equacions diferencials que defineixen la cinètica d'aquesta reacció.
- b) A partir de les dades del problema raonar les diferents magnituds entre les diferents constants de velocitat. A partir d'aquestes deduccions emprar els criteris convenients per tal de simplificar l'expressió de $d[O_3]/dt$. *R:* $d[O_3]/dt = -2k_1 k_2 / k_{-1} [O_3]^2 / [O_2]$.
- c) Suposant que el factor preexponencial de l'equació d'Arrhenius és constant per a les reaccions aquí considerades, troba l'energia d'activació del procés global a 300 K. *R:* $E_a = 124 \text{ KJ mol}^{-1}$.

4. Es proposa el següent mecanisme per a l'hidròlisi alcalina del $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{+2}$:



La primera reacció es pot considerar en equilibri mentre que la segona és molt més lenta que no pas la tercera.

- a) Dedueix l'equació de velocitat de formació de productes en funció de les concentracions de reactius. *R.* $d[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})^{+2}]/dt = k_1 k_2 / k_{-1} [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{+2}][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}]$.
- b) Dedueix l'expressió de la constant de reacció de pseudoprimer ordre com a funció del pH. *R.* $\log K' = \log[k_1 k_2 K_w / (k_{-1} [\text{H}_2\text{O}])] + \text{pH}$.
5. Derivar l'equació de la variació de [B] respecte el temps per a la següent reacció "autocatalítica": $\text{A} + \text{B} \rightarrow 2\text{B}$. Veure que per $t \rightarrow \infty$ es compleix que $[\text{B}] = [\text{A}]_0 + [\text{B}]_0$ excepte quan $[\text{B}]_0 = 0$.
6. Per la reacció $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ s'ha suggerit el següent mecanisme:



- a) Aplica l'aproximació de l'estat estacionari per la concentració de N_2O_2 i demostra que la llei de velocitat ve donada per $\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{2k_1 k_3 [\text{NO}][\text{O}_2]}{k_2 + k_3 [\text{O}_2]}$.
- b) Calcula l'energia d'activació del procés global assumint que només una petita fracció del N_2O_2 format en el primer pas es transforma en producte en el tercer i que la majoria es transforma en NO en el segon pas. Les energies d'activació dels tres passos són (en KJ/mol) 82, 205 i 82, respectivament. *R.* $E_a = -41 \text{ KJ/mol}$.
7. La isomerització cis-trans del 1,2-dimetilciclopropà a 453°C és una reacció reversible de primer ordre. La composició de la mescla en funció del temps és la següent:

t / s	0	45	90	225	270	360	495	585	675	
% trans	0	10.8	18.9	37.7	41.8	49.3	56.5	60.1	62.7	70.0

Calcula les constants de velocitat directa i inversa. *R.* $k_1 = 9.974 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_{-1} = 3/7 k_1$.

8. Considerar dues reaccions consecutives de primer ordre $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{C}$. Per temps $t=0$ la concentració inicial d'A és A_0 i les de B i C són zero.
- a) Expressa les concentracions d'A, B i C en funció del temps.
- b) Demostra que la concentració de B arriba a un màxim. Calcula el valor d'aquesta concentració B_m i del temps associat en funció d' A_0 , k_1 i k_2 . *R.* $t_{\max} = \ln(k_1/k_2)/(k_1 - k_2)$, $B_{\max} = \frac{A_0 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t_{\max}} - e^{-k_2 t_{\max}})$.
- c) Estudia com varia la funció B_m/A_0 en funció de k_2/k_1 . Examina els casos límit $k_1 \gg k_2$ i $k_1 \ll k_2$.

9. A temperatures elevades l'àcid d-canfo-3-carboxílic es descompon en càmfora i diòxid de carboni: $C_{10}H_{15}O_2COOH \rightarrow C_{10}H_{16}O + CO_2$ (1). Quan la reacció es fa en medi alcohòlic té lloc la següent reacció simultània: $C_{10}H_{15}O_2COOH + C_2H_5OH \rightarrow C_{10}H_{15}O_2COOC_2H_5 + H_2O$ (2). S'ha fet un estudi de la descomposició de l'àcid d-canfo-3-carboxílic a 48°C en alcohol absolut. S'ha mesurat la quantitat de grams de CO_2 despresos (m) en 200 ml de solució i s'han valorat mostres de 20 ml de mescla reaccionant amb $Ba(OH)_2$ 0.1N. Calcular l'ordre de les reaccions (1) i (2).

t / min	0	10	20	30	40	60	80
$V_{Hidroxid} / ml$	20.00	16.26	13.25	10.68	8.74	5.88	3.99
m / g	-	0.0841	0.1545	0.2095	0.2432	0.3045	0.3556

R: Són d'ordre 1. $k_1=0.010 \text{ min}^{-1}$ i $k_2=0.01 \text{ min}^{-1}$.

10. Una mescla de dos isòmers d'un compost orgànic s'hidrolitza, donant lloc a les següents concentracions de producte de reacció comú (la concentració es dona en unitats arbitràries):

t / h	0.30	0.60	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
c	1.07	2.28	3.37	4.21	4.71	5.18	5.51
t / h	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	
c	5.78	6.03	6.18	6.36	6.48	6.56	7.03

Calcula les constant de velocitat i les concentracions inicials dels dos isòmers. Suposa que una de les dues reaccions és molt més ràpida que l'altra. R: $k=2.56 \text{ h}^{-1}$.

11. Considerar la següent reacció autocatalítica $A \rightarrow P$. Resoldre l'equació tenint en compte $[A]_0$ i $[P]_0$ i calcula el temps en què l'autocatàlisi és màxima. Suposa els dos casos següents d'equació de velocitat obeïda per l'anterior reacció:

$$\text{a) } \frac{d[P]}{dt} = k[A]^2[P] \quad , \quad \text{b) } \frac{d[P]}{dt} = k[A][P]^2$$

12. [De l'examen de febrer de 1997]. Dos dels mètodes més discutits per simplificar la resolució de sistemes cinètics són *l'aproximació de l'estat estacionari* i *l'aproximació a l'equilibri*. Per tal de portar a terme una aproximació o una altra fa falta que les constants de velocitat compleixin una sèrie de condicions. Pel sistema $A \leftrightarrow B \rightarrow C$ (k_1, k_{-1}, k_2)

a) Decidir quina aproximació o aproximacions podem aplicar en cada un dels següents valors de les constants, així com quina serà l'etapa determinant:

- a.1) $k_1 \ll k_{-1} \ll k_2$
 a.2) $k_1 \ll k_2 \ll k_{-1}$
 a.3) $k_2 \ll k_{-1} \ll k_1$

b) Aplicant les diferents aproximacions trobem les següents concentracions:

Aprox. equilibri:

$$k_{pe} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}, \quad [A] = \frac{k_{-1}([A]_0 + [B]_0)}{k_{-1} + k_1} e^{-k_{pe}t}, \quad [B] = \frac{k_1([A]_0 + [B]_0)}{k_{-1} + k_1} e^{-k_{pe}t},$$

$$[C] = [C]_0 + ([A]_0 + [B]_0)(1 - e^{-k_{pe}t}).$$

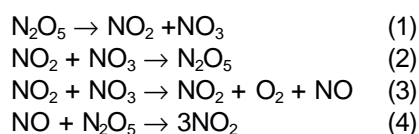
Aprox. estat estacionari:

$$k_{ss} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}, \quad [A] = \left([A]_0 + \frac{k_{-1}[B]_0}{k_{-1} + k_2} \right) e^{-k_{ss}t}, \quad [B] = \left(\frac{k_1[A]_0}{k_{-1} + k_2} + \frac{k_{-1}k_1[B]_0}{k_{-1} + k_2} \right) e^{-k_{ss}t},$$

$$[C] = [C]_0 + \frac{k_2[B]_0}{k_{-1} + k_2} + \left([A]_0 + \frac{k_{-1}[B]_0}{k_{-1} + k_2} \right) (1 - e^{-k_{ss}t}).$$

- b.1) Busqueu les concentracions finals en cada un dels casos, i feu un esquema de com variarà la concentració amb el temps segons els valors de constants, tenint en compte que la concentració inicial de A, B i C seran $[A]_0$, $[B]_0$ i $[C]_0$ respectivament i $[A]_0 > [B]_0 > [C]_0$.
- b.2) Calculeu les concentracions inicials a partir de les expressions anteriors. Coincideixen amb $[A]_0$, $[B]_0$ i $[C]_0$. Si no és així, a què és deguda aquesta diferència?

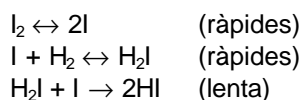
13. El mecanisme per la descomposició del pentòxid de nitrogen va ser proposat per Ogg i és el següent:



Els intermedis NO_3 i NO es troben presents en quantitats més petites que N_2O_5 , a més, la reacció (2) és molt més ràpida que (3).

- a) Troba expressions per a les variacions de les concentracions de totes les espècies que participen en l'anterior mecanisme en funció del temps.
- b) Demostra que la velocitat de reacció del pentòxid de nitrogen segueix una cinètica de primer ordre (Aplica les aproximacions que creguis necessàries).
- c) Suposant que el factor preexponencial de l'equació d'Arrhenius és constant per a les reaccions aquí considerades, troba l'energia d'activació del procés global en funció de l'energia d'activació de les diferents etapes.

14. Considera el següent mecanisme,



- Escriu l'equació de velocitat per a cadascuna de les espècies,
- Demosta que aquest mecanisme porta a una velocitat d'aparició del HI que segueix la següent llei: $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$.

15. [De l'examen de febrer de 1999]. Per a la reacció de Dötz de formació de fenols substituïts a partir de carbens de Fischer (**1**), CO i C_2H_2 , es troba que la velocitat de la reacció experimental segueix l'expressió:

$$\frac{d[\text{Prod}]}{dt} = [\text{1}] \frac{k_1 k_2 [\text{C}_2\text{H}_2]}{k_2 [\text{C}_2\text{H}_2] + k_{-1} [\text{CO}]}$$

on [1] es refereix a la concentració de carbè de Fischer. Es proposen dos mecanismes:

- Mecanisme dissociatiu

$$\begin{array}{ll} \mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{2} + \text{CO} & k_1 \text{ i } k_{-1} \\ \mathbf{2} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{Prod} & k_2 \end{array}$$
- Mecanisme associatiu

$$\begin{array}{ll} \mathbf{1} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \mathbf{3} & k_2 \\ \mathbf{3} \rightleftharpoons \text{Prod} + \text{CO} & k_1 \text{ i } k_{-1} \end{array}$$

on **2** i **3** són dos intermedis de reacció de temps de vida mig curt pels que és possible aplicar la hipòtesi de l'estat estacionari.

- Determina les dues constants de velocitat que es deriven de considerar els dos possibles mecanismes abans esmentats.
- Quin dels dos mecanismes permet explicar l'equació de velocitat experimental? *R*: El dissociatiu.

16. [Dels exàmens de febrer i setembre de 1999]. Per la hidrogenació del catalitzador de Wilkinson $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ per donar $\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3$ s'han proposat dos mecanismes possibles (J. Halpern and C.S. Wong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 629):

- Mecanisme directe

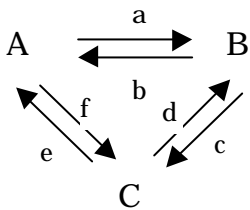
$$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{RhClH}_2(\text{PPh}_3)_3 \quad k_1$$
- Mecanisme a 3 etapes

$$\begin{array}{ll} \text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3 \rightleftharpoons \text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2 + \text{PPh}_3 & k_2 \text{ i } k_{-2} \\ \text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{RhClH}_2(\text{PPh}_3)_2 & k_3 \\ \text{RhClH}_2(\text{PPh}_3)_2 + \text{PPh}_3 \rightleftharpoons \text{RhClH}_2(\text{PPh}_3)_3 & k_4 \text{ i } k_{-4} \end{array}$$

on $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2$ és un intermedi de reacció de temps de vida mig curt per al que és possible aplicar la hipòtesi de l'estat estacionari.

- Determina les equacions de velocitat que es deriven de considerar els dos possibles mecanismes abans esmentats donant $\frac{-d[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]}{dt}$ en funció d'únicament concentracions de reactius i/o productes.
- Dissenya un experiment que et permeti diferenciar entre els dos possibles mecanismes.

17. "Cinètica sense càlculs" de Igor Novak (*J. Chem. Educ.* 75, 1574, 1998). Considera la següent reacció general:



Totes les constants de velocitat corresponents a les reaccions d'interconversió de A, B i C són positives. Les concentracions inicials per a totes les reaccions són de $[A]=10\text{ M}$, $[B]=[C]=0$ per $t=0$.

A continuació es representen l'evolució de cadascuna de les espècies que prenen lloc en les reaccions per a diferents conjunts de constants. Representa l'evolució d' A, representa l'evolució de B i representa la de C amb el temps.

Figura 1:

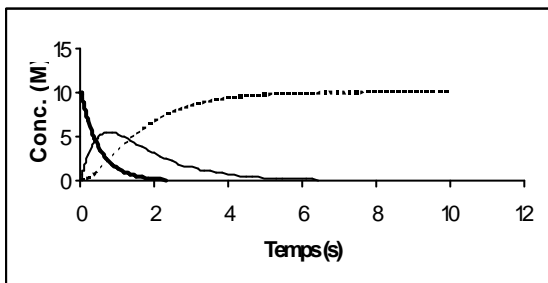


Figura 2:

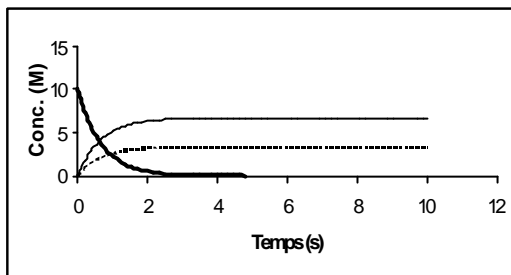


Figura 3:

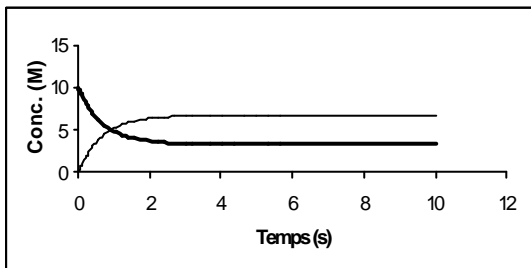


Figura 4:

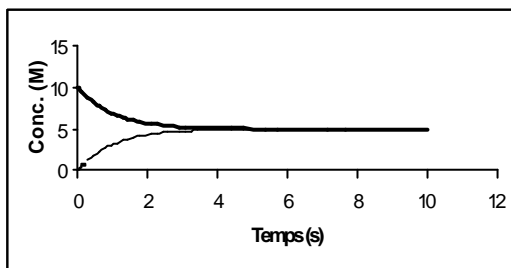


Figura 5:

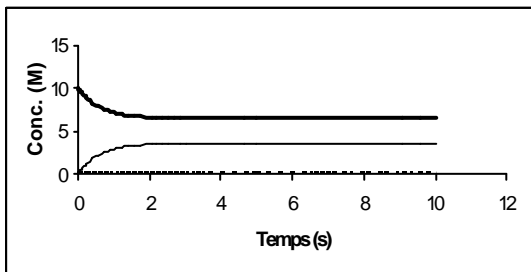
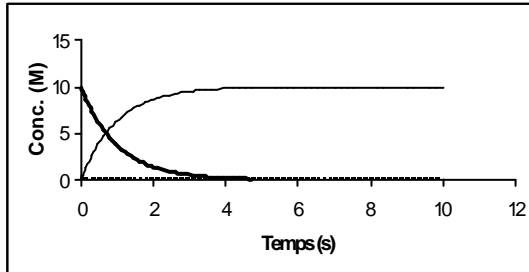


Figura 6:



Cadascuna de les anteriors representacions correspon a un dels següents conjunts de constants: (les constants no especificades són molt petites).

- 1) $a=1 \text{ s}^{-1}$, $b=0.5 \text{ s}^{-1}$
 2) $a=2 \text{ s}^{-1}$, $c=0.8 \text{ s}^{-1}$
 3) $a=1 \text{ s}^{-1}$

- 4) $a=0.6 \text{ s}^{-1}$, $b=1.1 \text{ s}^{-1}$
 5) $a=1 \text{ s}^{-1}$, $f=0.5 \text{ s}^{-1}$
 6) $a=0.5 \text{ s}^{-1}$, $b=0.5 \text{ s}^{-1}$

- a) Escriu l'expressió de la variació de la concentració de cadascuna de les espècies amb el temps.
 b) Troba quin conjunt de constant correspon a cadascun dels gràfics anteriors, raonant la teva resposta.
 c) Escriu l'expressió de la reacció més simple que representa cada cas
 d) Digues, per a cada gràfica si es produeix algun tipus d'equilibri, i escriu-ne la constant.

Suposa que totes sis constants de velocitat són iguals a 1 s^{-1} i que la $[A]_0=10M$:

- a) Troba la concentració de cadascuna de les espècies en funció del temps, aplicant les aproximacions que creguis més adients.
 b) Fes el gràfic corresponent a la variació de cadascuna de les espècies en funció del temps, trobant quina serà la concentració final de A, B i C.

Respostes:

$$a) \frac{d[A]}{dt} = -(a+f)[A] + b[B] + e[C], \quad \frac{d[B]}{dt} = a[A] - (b+c)[B] + d[C], \quad \frac{d[C]}{dt} = f[A] + c[B] - (d+e)[C].$$

- b-d) Figura 1: $a=2 \text{ s}^{-1}$, $c=0.8 \text{ s}^{-1}$ $A \rightarrow B \rightarrow C$ (Consecutives)
 Figura 2: $a=1 \text{ s}^{-1}$, $f=0.5 \text{ s}^{-1}$ $A \rightarrow B$; $A \rightarrow C$ (Paral·leles)
 Figura 3: $a=1 \text{ s}^{-1}$, $b=0.5 \text{ s}^{-1}$ $A \rightleftharpoons B$ (Equilibri)
 Figura 4: $a=0.5 \text{ s}^{-1}$, $b=0.5 \text{ s}^{-1}$ $A \rightleftharpoons B$ (Equilibri)
 Figura 5: $a=0.6 \text{ s}^{-1}$, $b=1.1 \text{ s}^{-1}$ $A \rightleftharpoons B$ (Equilibri)
 Figura 6: $a=1 \text{ s}^{-1}$ $A \rightarrow B$

A les gràfiques 3,4 i 5 es pot veure com s'arriba a un equilibri $A \rightleftharpoons B$.

$$e) \frac{d[A]}{dt} = -2[A] + [B] + [C], \quad \frac{d[B]}{dt} = [A] - 2[B] + [C], \quad \frac{d[C]}{dt} = [A] + [B] - 2[C], \quad [A]_0 = [A] + [B] + [C] = 10M.$$

Es pot aplicar l'aproximació de l'equilibri per cadascuna de les reaccions reversibles, per tant es tindran les següents relacions:

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{a}{b} = 1 \quad [A] = [B]; \quad \frac{[C]}{[B]} = \frac{b}{c} = 1 \quad [B] = [C]; \quad \frac{[A]}{[C]} = \frac{c}{a} = 1 \quad [A] = [C];$$

Comencem buscant la concentració d'A en funció del temps, a partir d'integrar l'expressió de la variació d'A amb el temps: (primerament haurem de posar-ho tot en funció d'[A])

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[A]}{dt} = -2[A] + [B] + [C] \\ [A]_0 = [A] + [B] + [C] = [B] + 2[A], \quad [B] = [A]_0 - 2[A] \\ [A]_0 = [A] + [B] + [C] = [C] + 2[A], \quad [C] = [A]_0 - 2[A] \end{array} \right.$$

$$\frac{d[A]}{dt} = 2[A]_0 - 6[A], \quad \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{2[A]_0 - 6[A]} = \int_0^t dt, \quad \frac{-1}{6} \ln \left(\frac{2[A]_0 - 6[A]}{-4[A]_0} \right) = t, \quad 2[A]_0 - 6[A] = -4[A]_0 e^{-6t},$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{3} (1 + 2e^{-6t}).$$

El procediment per trobar les concentracions de B i C serà el mateix. A més ja es veu que a partir de l'aproximació de l'equilibri la velocitat d'aparició de B i C serà la mateixa:

$$[B] = \frac{[A]_0}{3} (1 - e^{-6t}), \quad [C] = \frac{[A]_0}{3} (1 - e^{-6t}).$$

Sense aplicar cap aproximació:

$$\frac{d[A]}{dt} = -2[A] + [B] + [C], \quad \frac{d[A]}{dt} = [A]_0 - 3[A], \quad \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]_0 - 3[A]} = \int_0^t dt,$$

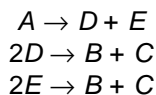
$$[A]_0 = [A] + [B] + [C] = [B] + 2[A] \quad [B] + [C] = [A]_0 - [A]$$

$$\frac{-1}{3} \ln \left(\frac{[A]_0 - 3[A]}{-2[A]_0} \right) = t, \quad [A]_0 - 3[A] = -2[A]_0 e^{-3t}, \quad [A] = \frac{[A]_0}{3} (1 + 2e^{-3t}).$$

El procediment per trobar les concentracions de B i C serà el mateix. A més ja es veu que a partir de l'aproximació de l'equilibri la velocitat d'aparició de B i C serà la mateixa:

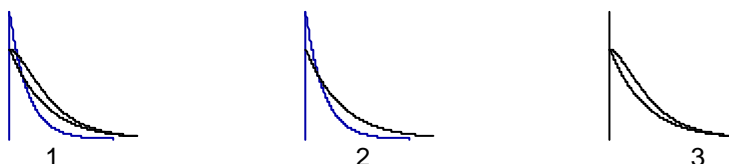
$$[B] = \frac{[A]_0}{3} (1 - e^{-3t}), \quad [C] = \frac{[A]_0}{3} (1 - e^{-3t}).$$

18. [De l'examen de setembre de 1996]. Per la reacció de descomposició del compost A es proposa el mecanisme següent:



on les tres constants de velocitat són iguals a k .

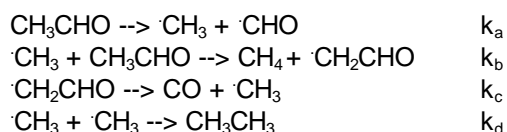
- Demostra que la reacció de descomposició segueix una cinètica de primer ordre respecte la concentració del compost A.
- Escriu les equacions de velocitat corresponents als compostos intermedis.
- Escull una de les següents gràfiques de variació de concentracions d'espècies enfront del temps i etiqueta cada corba amb la lletra A, D o E segons correspongui. Comenta la teva resposta. Aplica la hipòtesi de l'estat estacionari.



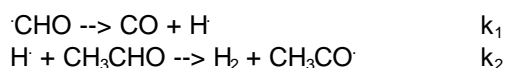
- La gràfica que has triat no és vàlida des del punt de vista experimental quan s'inicia la descomposició només partint de concentració del compost A. Per què? A què creus que és degut que s'ha obtingut aquest resultat?

19. [De l'examen de juny de 1999]. Considera les reaccions $2A \leftarrow B \rightarrow 3C$. Per a cada procés elemental la constant de velocitat k és la mateixa. Inicialment es disposa d'una concentració de B igual a $[B]_0$.
- Estableix el sistema d'equacions diferencials per a les variacions de A, B i C.
 - Troba com evolucionen amb el temps les concentracions de les espècies A, B i C.
 - Fes un esquema de com variarà la concentració de cadascuna de les tres espècies amb el temps.

20. Hom ha proposat per a la descomposició de l'acetaldehid el mecanisme següent, amb les constants de velocitat de reacció corresponents:



A més a més s'esdevenen els processos següents, que no influiran en primera aproximació en els càlculs:



Dedueix les expressions de l'equació de velocitat per al metà i l'acetaldehid.

21. En el cas de la reacció: $\text{Cr}^{2+} + \text{V}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{V}^{2+}$ en dissolució àcida a 298 K, emprant perclorats i ajustant la força iònica amb LiClO_4 , s'ha determinat que és de primer ordre per a cadascun dels reactius. D'altra banda, mitjançant mesures d'absorbància del pic del Cr^{3+} a 575 nm o del pic del Cr^{2+} a 715 nm, s'han obtingut els valors de constant de velocitat en funció de la concentració de l'ió H^+ següents:

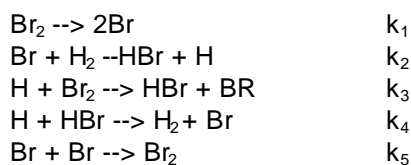
$[\text{H}^+]/\text{mol l}^{-1}$	0.450	0.413	0.360	0.260	0.230	0.167	0.100
$k/\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	0.94	1.00	1.08	1.42	1.57	1.85	2.41

Determineu l'expressió de la constant de velocitat en funció de la concentració d'ió H^+ .

22. Dedueix una expressió per a la velocitat de reacció corresponent al mecanisme $\text{R} \rightleftharpoons \text{P}$, per al qual les constants de velocitat de reacció directa i inversa són respectivament k_d i k_i , si es coneix la concentració inicial del reactiu R_0 i la seva concentració d'equilibri, R_e . Determina les expressions que poden permetre calcular els valors de k_i i K_{eq} .

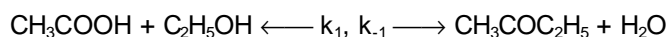
Resposta: $\ln[(R_t - R_e)/(R_0 - R_e)] = -k_d R_0 t / (R_0 - R_e)$, $k_i = k_d R_e / (R_0 - R_e)$, $K_{eq} = (R_0 - R_e) / R_e$.

23. Hom proposa el mecanisme següent per a la reacció tèrmica $H_2 + Br_2$ en fase gasosa:



S'inclouen les constants de velocitat de cada etapa.

- Obtenir les expressions de velocitat de reacció per a HBr, H i Br.
 - Si suposem que H i Br són els mitjancers reactius, determinar l'equació de la velocitat de reacció per a HBr tot aplicant l'aproximació de l'estat estacionari.
 - Quin serà l'ordre de la reacció?
 - Què cal fer per considerar correcte el mecanisme proposat?
24. La cinètica de la reacció de formació de l'acetat d'etil a partir d'àcid acètic i etanol catalitzada per HCl s'ha estudiat valorant alíquotes de 1 cm^3 de la mescla de reacció amb base 0.0612 N a diferents temps. Les concentracions inicials són $[CH_3COOH]_0 = 1.000 \text{ M}$, $[C_2H_5OH]_0 = 12.756 \text{ M}$, $[H_2O]_0 = 12.756 \text{ M}$ i $[CH_3COC_2H_5]_0 = 0$. La reacció global és



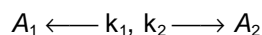
i s'ha trobat que és de primer ordre respecte a cadascun dels quatre reactants. Calcular les constants de velocitat k_1 i k_{-1} en base als resultats experimentals que segueixen:

t / min	0	44	62	108	117	148	313	384	442	∞
$V_{\text{base}} / \text{cm}^3$	24.37	22.20	21.35	19.50	19.26	18.29	15.15	14.50	14.09	12.68

R: $k_1 = 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} \text{ M}^{-1}$, $k_{-1} = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} \text{ M}^{-1}$.

Mètodes matemàtics exactes

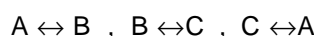
25. Resol el sistema d'equacions cinètiques associades a un equilibri del tipus



emprant el mètode matricial i el de les transformades de Laplace. Considera que es parteix de concentracions inicials $[A_1]_0$ i $[A_2]_0$. Troba també les solucions pel cas $[A_2]_0 = 0$.

$$R: [A_1]_t = \frac{1}{2} \{ (1 + e^{-2t}) [A_1]_0 + (1 - e^{-2t}) [A_2]_0 \}, [A_2]_t = \frac{1}{2} \{ (1 - e^{-2t}) [A_1]_0 + (1 + e^{-2t}) [A_2]_0 \}.$$

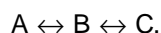
26. Considerar la reacció cíclica de primer ordre:



Suposa inicialment que les concentracions de B i C són nul·les.

- Troba expressions per a les variacions de les concentracions d'A, B i C en funció del temps.
- En quines condicions serà vàlida la hipòtesi de l'equilibri?
- Troba expressions per a les concentracions d'A, B i C en funció del temps en la hipòtesi de l'equilibri i pel cas on, per $t=0$, $[A]=[A]_0$ i $[B]=[C]=0$.

27. Considera el mecanisme d'etapes elementals:

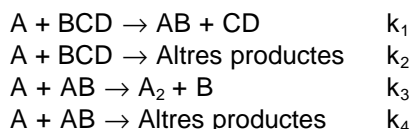


- Estableix les equacions cinètiques per a les variacions de les concentracions de les tres espècies.
- Suposa l'aproximació de l'equilibri i troba les concentracions de les tres espècies en un temps qualsevol. Suposa nul·les les concentracions inicials de B i C.
- Quina és l'expressió de la constant d'equilibri global en aquest cas?
- Si totes les constants cinètiques valen $1s^{-1}$, resol exactament el sistema. És la hipòtesi de l'estat estacionari una bona aproximació en aquest cas?
- Si, a més, $[A]_0 = 0.01M$, representa gràficament l'evolució de les concentracions de les espècies A, B i C amb el temps.

$$R: \text{ Solució de l'apartat d: } [A] = \frac{[A]_0}{6} (2 + 3e^{-t} + e^{-3t}), \quad [B] = \frac{[A]_0}{6} (2 - e^{-3t}),$$

$$[C] = \frac{[A]_0}{6} (2 - 3e^{-t} + e^{-3t}).$$

28. La reacció entre àtoms i radicals dóna com a productes primaris espècies que subsequèntment reaccionen amb els radicals. Un esquema general d'aquest tipus de processos és:



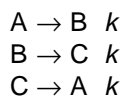
A és una espècie atòmica en excés sobre BCD (i.e. $[A]_0 \gg [BCD]_0$). AB és un intermedi i $[AB]_0 = 0$.

- Establir el sistema d'equacions diferencials per les variacions de les espècies BCD i AB.
- Trobar com evolucionen amb el temps les concentracions de BCD i AB.
- Trobar a quin temps es produeix el màxim de la concentració de AB.

Per resoldre el sistema d'equacions diferencials podeu fer-ho matricialment o tenint en compte que la solució de l'equació diferencial lineal:

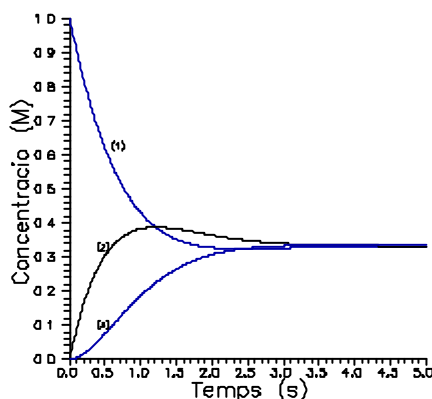
$$\frac{dx}{dt} + f(t)x = g(t) \quad \text{és} \quad x \cdot e^{\int f(t) dt} = \int g(t) e^{\int f(t) dt} dt + C.$$

29. [De l'examen de juny de 1996]. Considera el sistema de reaccions següent:



Per a cada procés elemental la constant de velocitat k és la mateixa. Contesta a les següents preguntes:

- Si s'inicia la reacció amb concentracions inicials de les espècies A, B i C iguals a $[A]_0$, $[B]_0$ i $[C]_0$, respectivament, digues, sense fer cap càlcul, quina és la concentració final de cada espècie quan s'assoleix l'equilibri i s'estabilitza la cinètica. Justifica la teva resposta.
- La gràfica que s'adjunta a continuació s'ha obtingut per $[A]_0 = 1M$ i $[B]_0 = [C]_0 = 0M$ amb $k = 1/s$:



b.1) Identifica les corbes 1, 2 i 3 amb les espècies que intervenen a la reacció. Fes-ho marcant amb una creu una de les següents opcions:

- () 1=B 2=C 3=A
 () 1=A 2=C 3=B
 () 1=B 2=A 3=C
 () 1=C 2=B 3=A
 () Cap de les anteriors

b.2) La corba que comença en el punt (0s,1M) té un petit mínim absolut (encara que no s'aprecii bé). Pots justificar la seva presència?

b.3) Hi ha dues corbes que comencen en el punt (0s,0M). Per què una està per sobre de l'altre ?

b.4) Justifica el màxim que presenta la corba número 2.

b.5) Per què les tres corbes comparteixen la mateixa asymptota horitzontal ?

c) La solució analítica del sistema de reaccions per a l'espècie A ve donada per la següent equació que expressa la variació de la seva concentració en funció del temps:

$$[A](t) = \frac{[A]_0 + [B]_0 + [C]_0}{3} + \left[\frac{2[A]_0 - [B]_0 - [C]_0}{3} \cos \frac{k\sqrt{3}t}{2} + \frac{[C]_0 - [B]_0}{\sqrt{3}} \sin \frac{k\sqrt{3}t}{2} \right] e^{-\frac{3}{2}kt}$$

De fet, la terna de símbols (A,B,C) es pot substituir per (B,C,A) o (C,A,B) per trobar la solució per a les altres espècies.

c.1) Demuestra que en el temps inicial es compleix que $[A](0)=[A]_0$.

c.2) Calcula quan val la concentració de l'espècie A a temps infinit.

c.3) Dedueix la solució analítica només per a l'espècie A que s'expressa al principi d'aquest apartat c plantejant el sistema complet d'equacions diferencials i resolent-lo amb el mètode de la transformada de Laplace. Les següents dades et poden ajudar:

Recorda que es compleix la regla $L\{F'(t)\} = s f(s) - F(0)$

Se sap que la solució del sistema lineal:

$$\left. \begin{aligned} (s+k)x & - kz & = x_0 \\ -kx & + (s+k)y & = y_0 \\ & -ky & + (s+k)z & = z_0 \end{aligned} \right\}$$

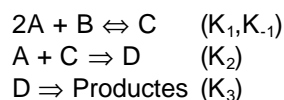
per a la incògnita x és

$$x = \frac{x_0 + y_0 + z_0}{3} \frac{1}{s} + \frac{2x_0 - y_0 - z_0}{3} \frac{s + \frac{3}{2}k}{(s + \frac{3}{2}k)^2 + \frac{3}{4}k^2} + \frac{(z_0 - y_0)k}{2} \frac{1}{(s + \frac{3}{2}k)^2 + \frac{3}{4}k^2}$$

Es coneixen les següents transformades de Laplace:

$$L\{1\} = \frac{1}{s}; \quad L\{e^{-bt} \cos at\} = \frac{s+b}{(s+b)^2 + a^2}; \quad L\left\{ \frac{e^{-bt} \sin at}{a} \right\} = \frac{1}{(s+b)^2 + a^2}$$

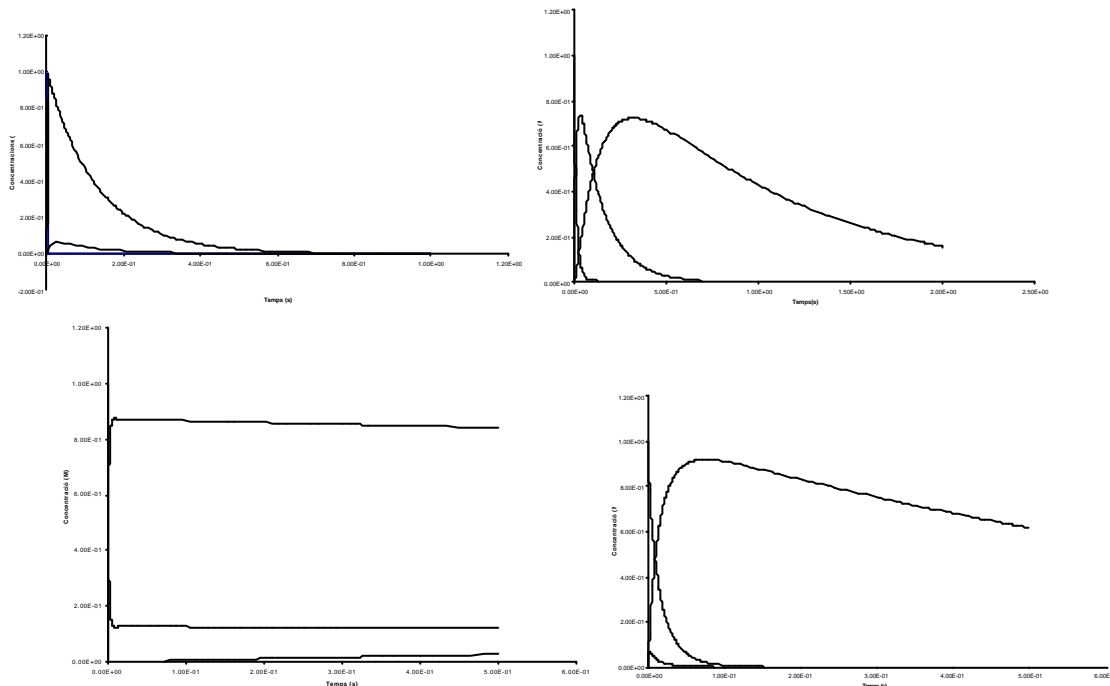
30. [De l'examen de febrer de 1998]. Considera el següent mecanisme:



- a) Escriu la variació de la concentració amb el temps de totes les espècies que hi intervenen.
 b) Es disposa dels següents conjunts de constants de velocitat per valors de $[A]_0=100\text{M}$ i $[B]_0=1\text{M}$:

Conjunt	A	B	C	D
K_1	1	10	1	100
K_{-1}	100	100	1	1
K_2	100	0.01	1	1
K_3	1	1	1	100

Relaciona cada grup de constants amb els gràfics següents, donant una explicació de l'elecció i indicant quin tipus d'aproximació es podria donar en cada cas.



- c) A partir del mecanisme anterior, i suposant que la tercera reacció és molt ràpida (és a dir, no cal tenir-la en compte) i que la concentració de A en qualsevol moment és molt més gran que les altres, demostrar que la concentració de B en funció del temps és:

$$[B](t) = \frac{[B]_0}{3}(e^{-4t} + 2e^{-t})$$

Dades:

$$\begin{aligned}
 [A] &= 100\text{M} & K_1 &= 2 \cdot 10^{-4} \\
 [B](0) &= [B]_0 & K_2 &= 2 \cdot 10^{-2} \\
 [C](0) &= 0 & K_{-1} &= 1
 \end{aligned}$$

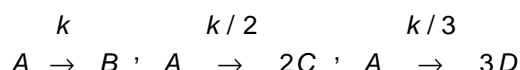
Pots solucionar el sistema d'equacions de la forma que creguis més convenient. Recorda que, en relació al mètode de les transformades de Laplace

$$L(f(t)') = L(f(t)) - f(0), \quad L\left(\frac{e^{bt} - e^{at}}{b-a}\right) = \frac{1}{(p-a)(p-b)}, \quad L\left(\frac{be^{bt} - ae^{at}}{b-a}\right) = \frac{p}{(p-a)(p-b)}$$

i que en el mètode matricial

$$\mathbf{X} = \mathbf{P}e^{\Lambda t}\mathbf{P}^{-1} \text{ on } \Lambda \text{ és una matriu diagonal } \mathbf{P} \text{ la del canvi de base.}$$

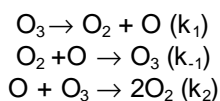
31. [De l'examen de febrer de 2000]. Considera el següent procés cinètic d'etapes unimoleculars elementals:



Se suposa que les concentracions inicials de cada compost són $[A]_0=1\text{M}$ i $[B]_0=[C]_0=[D]_0=0$. Contesta a les preguntes següents:

- Escriu les equacions diferencials cinètiques de cada compost.
- Troba la forma *exacta* de la funció de variació de la concentració de cada reactant amb el temps.

32. S'ha proposat el següent mecanisme per a la descomposició tèrmica de l'ozó:



- Expressa el sistema d'equacions diferencials que defineixen la cinètica d'aquesta reacció.
- Pel mètode de l'estat estacionari obteniu una expressió per a la velocitat de descomposició en funció de les constants de velocitat d'aquestes tres reaccions i de les concentracions de O_2 i O_3 .
- S'ha obtingut experimentalment que la reacció és de segon ordre respecte a O_3 i d'ordre -1 respecte O_2 . Establiu les relacions de magnitud que han de existir entre les concentracions i les constants de velocitat per tal que l'expressió obtinguda estigui d'acord amb els referits resultats experimentals. Dintre d'aquestes aproximacions, i considerant que la concentració de O_2 es manté constant, trobar la concentració de O_3 en funció del temps.
- A partir del mecanisme inicial, suposant que la tercera reacció és molt ràpida (no la tindrem en compte) i que la concentració de O_2 es manté constant al llarg del procés, demostrar que la concentració d'ozó és la següent:

$$[\text{O}_3] = \frac{[\text{O}_3]_0}{k_1 + k_{-1}[\text{O}_2]} (k_{-1}[\text{O}_2] + k_1 \exp(-(k_1 + k_{-1}[\text{O}_2])t))$$

Dades: per $t=0\text{s}$, $[\text{O}_3]=[\text{O}_3]_0$ i $[\text{O}]=0$.

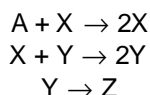
$$L^{-1}\left(\frac{p+a}{p(p+b)}\right) = \frac{a}{b} - \frac{a-b}{b} e^{-bt}, \quad L^{-1}\left(\frac{1}{p(p+a)}\right) = \frac{1}{a}\left(1 - e^{-at}\right), \quad L\{f(t)'\} = L\{f(t)\} - F(0).$$

$\mathbf{X} = \mathbf{P}e^{\Lambda t}\mathbf{P}^{-1}$ on Λ és una matriu diagonal \mathbf{P} la del canvi de base.

Mètodes numèrics: el programa Kintecus

En aquesta secció es presenten problemes que es poden resoldre total o parcialment mitjançant el programa d'ordinador Kintecus. En algun cas també es poden trobar solucions analítiques.

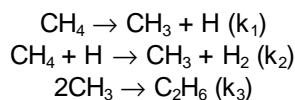
33. Considerar el mecanisme cinètic hipotètic de Lotka:



Aquest mecanisme encara no té equivalent químic que se sàpiga, però té implicacions ecològiques en la teoria d'evolució d'espècies i supervivència. Per exemple, si A són pastanagues, X conills i Y guilles, el mecanisme anterior es llegiria: "Els conills mengen pastanagues i es reproduïxen; les guilles mengen conills i es reproduïxen; les guilles es moren. Els conills no es moren".

- Resol de *forma exacta* el sistema d'equacions diferencials del mecanisme de Lotka. Suposa que les concentracions de A i Z es mantenen constants al llarg del temps i que [X] i [Y] es mantenen molt properes a les concentracions de l'estat estacionari X_0 i Y_0 .
- Comprova que les concentracions de X i Y oscil·len al voltant de la concentració de l'estat estacionari. Quina interpretació ecològica té això?
- Suposa ara que les etapes del mecanisme de Lotka són reversibles (quin garbuix ecològic!). Aplica la hipòtesi de l'equilibri per demostrar que ara no hi ha oscil·lacions sinó una relaxació fins arribar, per $t \rightarrow \infty$, a les concentracions de l'estat estacionari.

34. La reacció $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ té lloc mitjançant les següents etapes elementals:



Inicialment es compleix que $[\text{CH}_4] = [\text{CH}_4]_0$ i $[\text{C}_2\text{H}_6]_0 = [\text{H}_2]_0 = 0$.

- Planteja les equacions cinètiques per a la variació temporal de totes les espècies. Si els valors de k_1 , k_2 i k_3 són 14 s^{-1} , $1.5 \cdot 10^9 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$ i $2 \cdot 10^{10} \text{ l/mol}\cdot\text{s}$, respectivament, justifica si es pot aplicar la hipòtesi de l'estat estacionari per a tots els radicals.
- Demostra que, dins l'aproximació feta a l'apartat anterior, la desaparició de metà segueix una cinètica de primer ordre amb una constant aparent de $2k_1$.
- Suposa ara que les tres etapes anteriors són reversibles i que les constants cinètiques k_{-1} , k_{-2} i k_{-3} són $1.2 \cdot 10^{10} \text{ l/mol}\cdot\text{s}$, $2.9 \cdot 10^7 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$ i $4.5 \cdot 10^4 / \text{s}$, respectivament. Escribeu ara les equacions cinètiques per a la variació temporal de totes les espècies. Aplicar les aproximacions de l'estat estacionari i de l'equilibri de forma adequada i demostrar que ara la cinètica és d'ordre 4/3.