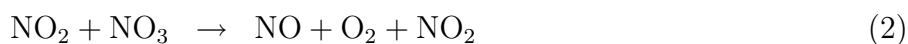
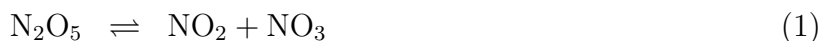


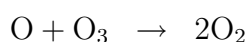
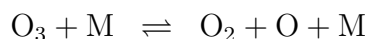
QUÍMICA FÍSICA II. CURSO 2003-2004. SERIE 11.

Mecanismos de las reacciones químicas.

1. Está comprobado que la descomposición en fase gaseosa del N_2O_5 con la reacción global $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ ocurre por el siguiente mecanismo:



- (a) Aplica la aproximación del estado estacionario a los dos intermedios de la descomposición de N_2O_5 y demuestra que $r = k[\text{N}_2\text{O}_5]$, donde $k = k_1k_2/(k_{-1} + 2k_2)$.
- (b) Aplica la aproximación de la etapa limitante a este mecanismo, suponiendo que la etapa 2 es la limitante de la velocidad y que la etapa 1 está en equilibrio.
- (c) ¿En qué condiciones la ecuación cinética en (a) se reduce a la de (b)?
2. La descomposición en fase gaseosa del ozono, $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$, se cree que sigue el mecanismo:



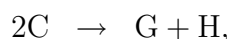
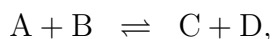
siendo M cualquier molécula. Usando la aproximación de estado estacionario para $[\text{O}]$, demuestra:

$$r = \frac{k_1k_2[\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3][\text{M}]^{-1}}$$

3. En la reacción en fase gaseosa $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$, la constante cinética resulta ser $k = 2.05 \times 10^{13} \exp(-103136/RT) \text{ s}^{-1}$ donde RT debe expresarse en J mol^{-1} . (a) Da los valores de A y E_a . (b) Calcula $k(0^\circ\text{C})$. (c) Calcula $t_{1/2}$ a -50°C , 0°C y 50°C .
4. El valor de la constante cinética para la reacción en fase gaseosa $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ se ha medido a varias temperaturas obteniéndose los valores de la tabla siguiente. Determina A y E_a .

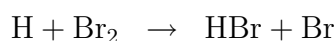
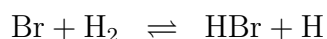
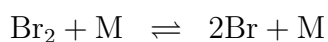
k ($10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	0.54	2.5	14	25	64
T (K)	599	629	666	683	700

5. En el mecanismo



la segunda etapa es limitante y la primera etapa está en equilibrio. Dadas las energías de activación $E_{a,1} = 30 \text{ kcal/mol}$, $E_{a,-1} = 24 \text{ kcal/mol}$ para las reacciones directa e inversa de la primera etapa, y $E_{a,2} = 49 \text{ kcal/mol}$ para la segunda etapa, calcula E_a para la reacción global.

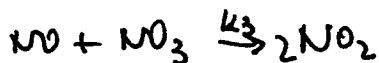
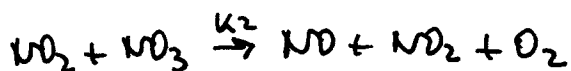
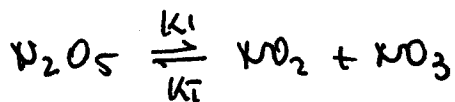
6. En 1906, M. Bodenstein y S. C. Lind estudiaron la cinética de la reacción $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$, proponiendo el siguiente mecanismo de reacción en cadena:



- (a) Identifica las etapas de iniciación, propagación, terminación e inhibición.
- (b) Aplica la hipótesis de estado estacionario a las concentraciones de los radicales libres H y Br, encuentra la ecuación cinética para la reacción global.

SERIE 11 DE PROBLEMAS

1. Descomposición del N_2O_5 según el mecanismo:



para dar la reacción global: $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$.

La inspección del mecanismo revela que para tener la reacción global con $\nu(N_2O_5) = 2$, la primera etapa debe ocurrir 2 veces por cada vez que ocurren la 2ª y la 3ª. Así, los coeficientes estequiométricos son 2, 1, 1, para la 1ª, 2ª, 3ª, respectivamente.

(a) el estado estacionario se supone para los intermedios NO y NO_3 , que no aparecen en la reacción global.

$$\frac{d[NO]}{dt} = 0 = k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO][NO_3]$$

y por tanto $k_2[NO_2] = k_3[NO]$, ligadura entre los k_2, k_3 ,

$$\text{o también } [NO]_{EE} = \frac{k_2}{k_3}[NO_2].$$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = 0 = k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3] - k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO][NO_3]$$

$$\Rightarrow [NO_3]_{EE} = \frac{k_1[N_2O_5]}{k_{-1}[NO_2] + 2k_2[NO_2]}$$

utilizando la condición de la ecuación $\frac{d[NO]}{dt} = 0$, $k_2[NO_2] = k_3[NO]$

Ahora, escribiendo la velocidad como obtención de NO_2 en la etapa 3:

$$v = k_3 [\text{NO}] [\text{NO}_3] = k_2 [\text{NO}_2] [\text{NO}_3]$$

y aproximando $[\text{NO}_3]$ por la expresión de estado estacionario

$$v_{EE} = k_2 [\text{NO}_2] [\text{NO}_3]_{EE} = \frac{k_1 k_2 [\text{N}_2\text{O}_5]}{k_T + 2k_2} = k [\text{N}_2\text{O}_5],$$

$$\text{con } k = \frac{k_1 k_2}{k_T + 2k_2}.$$

Resulta una ecuación de primer orden en N_2O_5 , con una constante cinética dada en términos de k_1, k_2 y k_T pero no de k_3 .

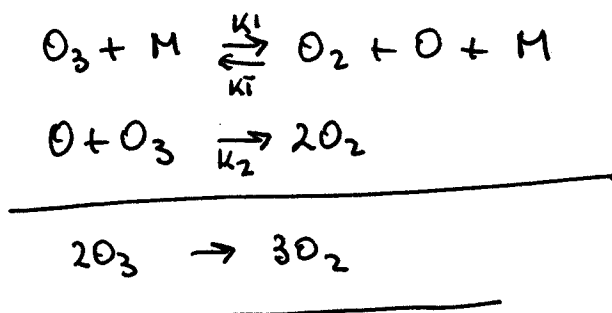
(b) La aproximación de la etapa limitante por la etapa 2, precedida por el equilibrio de la etapa 1 es:

$$k_1 = \frac{k_1}{k_T} = \frac{[\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3]}{[\text{N}_2\text{O}_5]}$$

$$v_{EL} = k_2 [\text{NO}_2] [\text{NO}_3] = k_2 k_1 [\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{k_2 k_1}{k_T} [\text{N}_2\text{O}_5].$$

(c) En esta aproximación tenemos también primer orden en N_2O_5 , pero la constante cinética no es la obtenida en la aproximación de estado estacionario, sino la obtenida en esta aproximación EE en el límite de $k_T \gg k_2$; este límite es el núcleo de la aproximación EL, pues permite establecer el equilibrio k_1 mucho antes de que se produzca la etapa lenta k_2 . Es claro que la etapa posterior a la lenta (etapa 3) no interviene en esta descripción.

2. Descomposición del ozono según el mecanismo:



Aplicando la aproximación EE al intermediario O:

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = 0 = k_1 [\text{O}_3][\text{M}] - k_{-1} [\text{O}_2][\text{O}][\text{M}] - k_2 [\text{O}][\text{O}_3]$$

$$[\text{O}]_{EE} = \frac{k_1 [\text{O}_3][\text{M}]}{k_{-1} [\text{O}_2][\text{M}] + k_2 [\text{O}_3]}$$

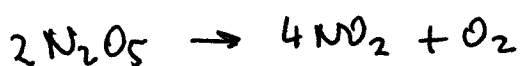
y definiendo la velocidad de reacción como la dada en la etapa 2:

$$v = k_2 [\text{O}][\text{O}_3] \Rightarrow v_{EE} = k_2 [\text{O}]_{EE} [\text{O}_3]$$

$$v_{EE} = \frac{k_1 k_2 [\text{O}_3]^2 [\text{M}]}{k_{-1} [\text{O}_2][\text{M}] + k_2 [\text{O}_3]} = \frac{k_1 k_2 [\text{O}_3]^2}{k_{-1} [\text{O}_2] + k_2 \frac{[\text{O}_3]}{[\text{M}]}}$$

expresión compleja que revela la competencia entre los especies O_3 y M por el intermediario O (o k_{-1} contra k_2) y el papel inhibitor del O_2 , cuya concentración creciente reduce la velocidad de descomposición del ozono. Si el proceso k_2 es muy rápido, la ecuación EE tiende a $v = k_1 [\text{O}_3][\text{M}]$, lo que indica que la ruta k_1 es la determinante de la ecuación cinética (etapa lenta). Si k_{-1} es muy grande, $v_{EE} \rightarrow \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$ y el O_2 es inhibitor.

3. Descomposición de N_2O_5 en NO_2 y O_2 :



$$k = 2.05 \times 10^{13} e^{-103136/RT} \text{ s}^{-1}$$

Las unidades de k revelan que se trata de una reacción de primer orden.

(a) De la ecuación de k deducimos que $A = 2.05 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$
(notar que las dimensiones de A son las de k).

La energía de activación es $E_a = 103136 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 103,136 \text{ kJ mol}^{-1}$.

(b) El valor de la constante a $0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$ es:

$$k = 2.05 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{103136}{8.3145 \times 273.15}\right) = 3.885 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

(c) En las reacciones de 1^{er} orden, como esta, $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.

Debemos calcular k a $-50^\circ\text{C} = 223.15 \text{ K}$ y a $+50^\circ\text{C} = 323.15 \text{ K}$.

$$k(223.15) = 2.05 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{103136}{8.3145 \times 223.15}\right) = 1.480 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$$

$$k(323.15) = 2.05 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{103136}{8.3145 \times 323.15}\right) = 4.375 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$t_{1/2}(-50^\circ) = \frac{\ln 2}{1.480 \times 10^{-11}} = 4.68 \times 10^{10} \text{ s}$$

$$t_{1/2}(0^\circ\text{C}) = \frac{\ln 2}{3.885 \times 10^{-7}} = 1.784 \times 10^6 \text{ s}$$

$$t_{1/2}(+50^\circ\text{C}) = \frac{\ln 2}{4.375 \times 10^{-4}} = 1.584 \times 10^3 \text{ s}$$

Vemos que al pasar de 0°C a $+50^\circ\text{C}$, la vida media se reduce de unos 20 días a unos 26 minutos.

4. La reacción en fase gas $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ tiene los siguientes valores de constante cinética frente a la temperatura:

k ($10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$):	0.54	2.5	14	25	64
T (K):	599	629	666	683	700

que podemos escribir como $\ln k$ frente a $\frac{1}{T}$

$\ln(k / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$:	-7.524	-5.991	-4.269	-3.689	-2.749
--	--------	--------	--------	--------	--------

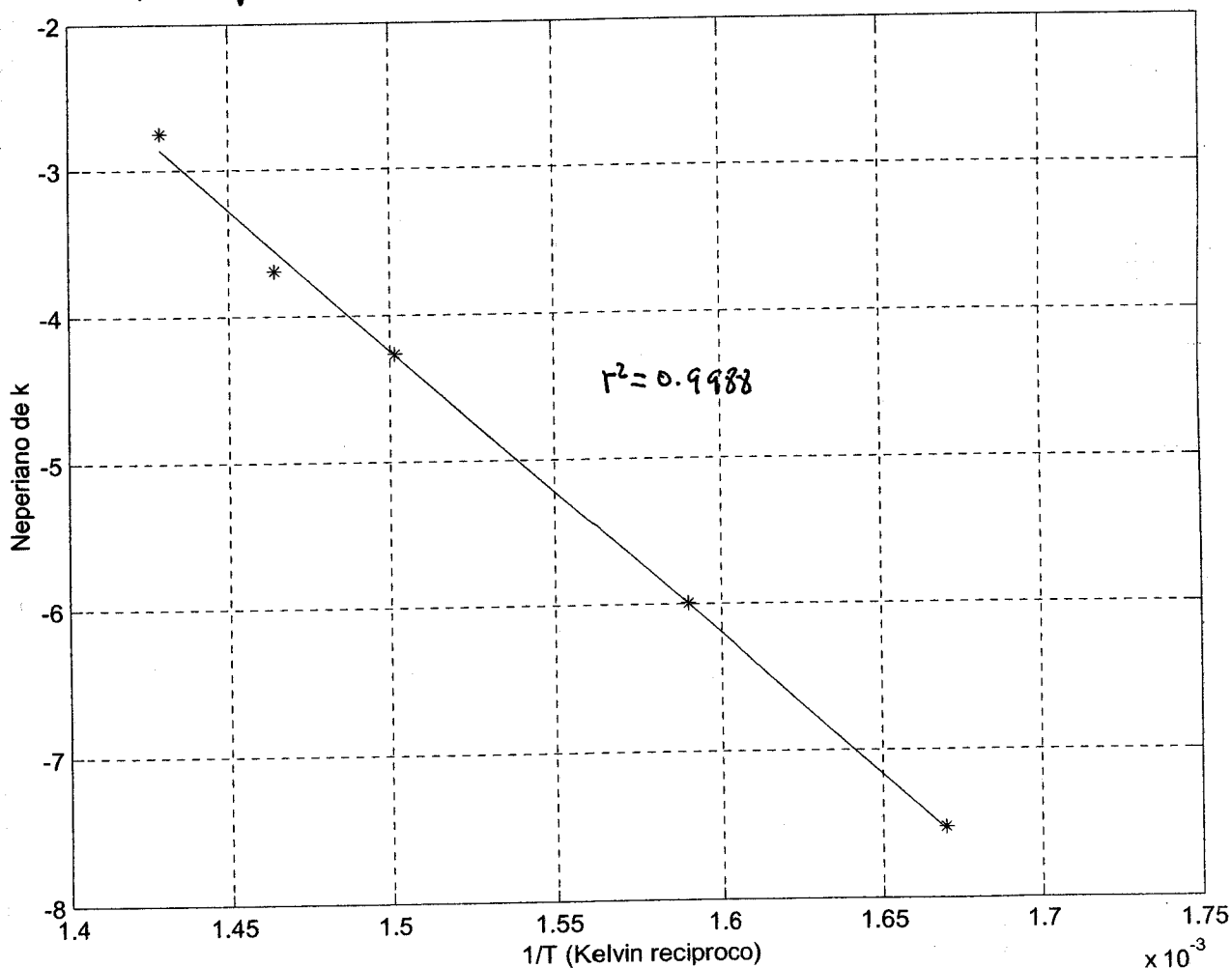
T^{-1} (K^{-1}):	0.001669	0.001590	0.001502	0.001464	0.001429
-------------------------------	----------	----------	----------	----------	----------

Y la mejor recta es:

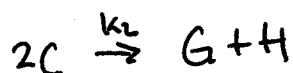
$$\ln k = 24.977 - \frac{19481}{T}$$

lo que conduce a $E_a = 19481 R = 161,97 \text{ kJ mol}^{-1}$

Y factor preexponencial $A = e^{24.977} = 7.03 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$



5. En el mecanismo:



la 2ª etapa es limitante y la primera es un equilibrio.
La ecuación cinética podrá aproximarse por la etapa limitante:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[G]}{dt} = \frac{d[H]}{dt} = k_2 [C]^2$$

y la concentración de C la obtenemos del equilibrio:

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \rightarrow [C] = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[A][B]}{[D]}$$

por lo que:

$$v_{EL} = \frac{k_2 k_1^2}{k_{-1}^2} \frac{[A]^2 [B]^2}{[C]^2} = k \frac{[A]^2 [B]^2}{[C]^2}$$

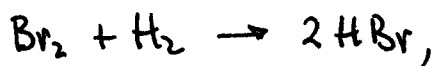
con $k = \frac{k_2 k_1^2}{k_{-1}^2}$. Si los pasos elementales son de Arrhenius:

$$k = \frac{A_2 A_1^2}{A_{-1}^2} e^{-[E_{a2} + 2E_{a1} - 2E_{a-1}]/RT} = A e^{-E_a/RT}$$

$$\begin{aligned} \text{con } A &= A_2 A_1^2 / A_{-1}^2 \quad \text{y} \quad E_a = E_{a2} + 2E_{a1} - 2E_{a-1} \\ &= 205 + 2 \cdot 125 - 2 \cdot 100 \\ &= \underline{\underline{255 \text{ kJ mol}^{-1}}} \end{aligned}$$

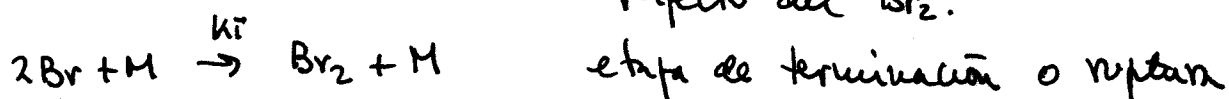
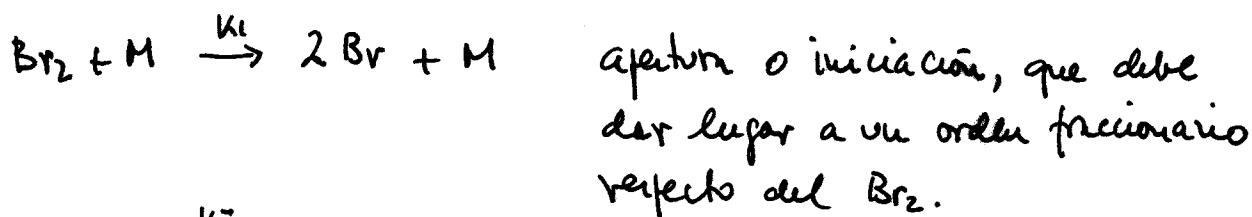
[6] Este problema trata de encontrar una ecuación cinética

(a) para la reacción de hidrogenación del Br_2 :



en fase gas, a partir del mecanismo de Bodenstein y la aproximación del estado estacionario para los propagadores H y Br .

El mecanismo consta de las siguientes etapas:



La especie inerte M es necesaria para retirar energía de la disociación y que pueda estabilizarse.

Las dos etapas siguientes:



son de propagación o cadena lineal. Cada una pierde un propagador y genera otro, es decir, conserva el número de propagadores. Sumados dan la reacción global.

La etapa k_2 es también relevante:



es una etapa de inhibición porque dificulta la formación del producto HBr . La etapa k_5 no es relevante en el mecanismo porque es demasiado lenta.

(b) La velocidad de reacción podemos definirla como la pérdida de HBr:

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt}$$

Y la aproximación del estado estacionario podemos aplicarla a los intermedios H y Br:

$$\frac{d[H]}{dt} = k_2 [Br] [H_2] - k_3 [H] [Br_2] - k_2 [H] [HBr] = 0$$

Y por tanto

$$[H]_{EE} = \frac{k_2 [Br] [H_2]}{k_3 [Br_2] + k_2 [HBr]}$$

Para el Br:

$$0 = \frac{d[Br]}{dt} = 2 k_1 [Br_2] [M] - 2 k_{-1} [Br]^2 [M] - k_2 [Br] [H_2] + k_3 [H] [Br_2] + k_2 [H] [HBr]$$

Los tres últimos términos de esta expresión son iguales a $-\frac{d[H]}{dt}$, por lo que forman cero. Por tanto, los dos primeros también deben formar cero, es decir:

$$k_1 [Br_2] [M] = k_{-1} [Br]^2 [M] \Rightarrow [Br]_{EE} = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} [Br_2]^{1/2}$$

lo que conduce a la expresión para $[H]_{EE}$:

$$[H]_{EE} = \frac{k_2 (k_1/k_{-1})^{1/2} [Br_2]^{1/2} [H_2]}{k_3 [Br_2] + k_2 [HBr]}$$

Y estas expresiones las llevamos a la velocidad de reacción:

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{1}{2} k_2 [Br] [H_2] + \frac{1}{2} k_3 [H] [Br_2] - \frac{1}{2} k_2 [H] [HBr]$$

$$v = \frac{1}{2} k_2 (k_1/k_T)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2] + \frac{1}{2} \frac{k_2 (k_1/k_T)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2]}{k_3 [\text{Br}_2] + k_2 [\text{HBr}]} (k_3 [\text{Br}_2] - k_2 [\text{HBr}])$$

$$v = \frac{1}{2} k_2 (k_1/k_T)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2] \left(\frac{2k_3 [\text{Br}_2]}{k_3 [\text{Br}_2] + k_2 [\text{HBr}]} \right)$$

$$v = \frac{k_3 k_2 (k_1/k_T)^{1/2} [\text{Br}_2]^{3/2} [\text{H}_2]}{k_3 [\text{Br}_2] + k_2 [\text{HBr}]} = \frac{k_2 (k_1/k_T)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2]}{1 + \frac{k_2 [\text{HBr}]}{k_3 [\text{Br}_2]}}$$

que muestra una competencia entre el HBr y el Br₂ por la captura del propagador H (o k₂ frente a k₃), un orden uno respecto al H₂ y un orden fraccionario respecto del Br₂ de acuerdo con la segmentación en dos átomos de Br en la etapa k₁.

Al principio de la reacción, la concentración de HBr es mucho menor que la de Br₂ por lo que el denominador es esencialmente k₃ [Br₂] y $v \rightarrow k_2 (k_1/k_T)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2]$, de acuerdo con los datos de laboratorio. A medida que avanza la reacción [HBr] crece y actúa en la ecuación cinética de modo que cuando [HBr] crece se reduce la velocidad global de producción de HBr.

Además, si la presión parcial del Br₂ es pequeña, el término k₃ [Br₂] del denominador es despreciable y la cinética es de orden 3/2 en [Br₂], mientras que si esta presión es alta, el orden tiende a 1/2. La cinética es en todas las circunstancias de orden 1 respecto del H₂. Todos estas características deducibles de la ecuación cinética encontrada están de acuerdo con las observaciones experimentales.