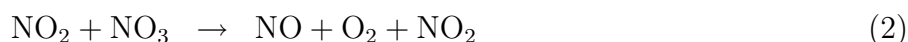


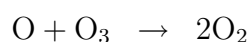
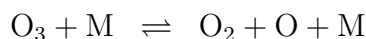
QUÍMICA FÍSICA II. CURSO 2003-2004. SERIE 11.

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:



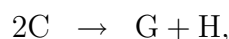
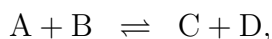
siendo M cualquier molécula. Usando la aproximación de estado estacionario para $[\text{O}]$, demuestra:

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

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 .

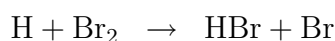
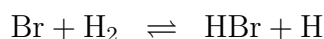
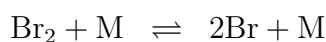
k ($10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	0.54	2.5	14	25	64
T (K)	599	629	666	683	700

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.