

Guía de trabajo nº 3

Parámetros de activación e influencia del solvente

(1) La pirólisis del dimetilmercurio sigue una cinética de primer orden. Una muestra de esta sustancia se mantuvo a temperatura constante durante un cierto período de tiempo antes de que se midiese el avance de la descomposición. A partir de los datos siguientes (J. Cattenach, L. Long, Trans. Faraday Soc., 1960, 56, 1286-1295) evalúe la constante de velocidad de descomposición para cada temperatura con el fin de obtener los parámetros de Arrhenius.

T (°C)	331,7	319,8	305,2
t (min)	120	330	840
% descomposición	32,4	35,3	33,5

Rta. $A = 5,1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$; $E_a = 208,4 \text{ kJ mol}^{-1}$

(2) La pirólisis del 1-buteno produce principalmente metano con los siguientes valores de constantes de velocidad de primer orden (W. Bryce, P. Kebarle, Trans. Faraday Soc., 1958, 54, 1660-1677):

T (°C)	493	509	514	522	541	546	555
k (10^{-5} s^{-1})	8,4	24,1	24,2	38,1	90,2	140,0	172,0

Evalúe los parámetros de Arrhenius de esta reacción.

Rta. $A = 4,0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$; $E_a = 262,4 \text{ kJ mol}^{-1}$

(3) Las velocidades de descarboxilación de aniones de ácidos carboxílicos son proporcionales a la concentración del anión y a la de protones. Para el 4-aminosalicilato, la constante de velocidad varía con la temperatura como sigue (A. Willi, Trans. Faraday Soc., 1959, 55, 433-441):

T (°C)	20.07	36.87	50.03
k (10 ⁻² M ⁻¹ s ⁻¹)	1,8	13,1	43,0

Evalúe los parámetros de Arrhenius y deduzca la constante de velocidad a 70°C.

Rta. $A = 1,65 \times 10^{13} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $E_a = 83,81 \text{ kJ mol}^{-1}$. A 70°C, $k = 2,75 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

(4) Se calientan 500 g de fosfina a 672°C y 1 atm durante 50 s. La disociación se produce según:



La constante específica de primer orden está dada por:

$$\log k = - 18963/T + 2\log T + 12,13$$

Donde k se expresa en s⁻¹. Determinar:

a - Los gramos de fósforo formados.

b - El tiempo necesario para una descomposición del 90 %

Rta. a - 400 g; b - 55,7 s

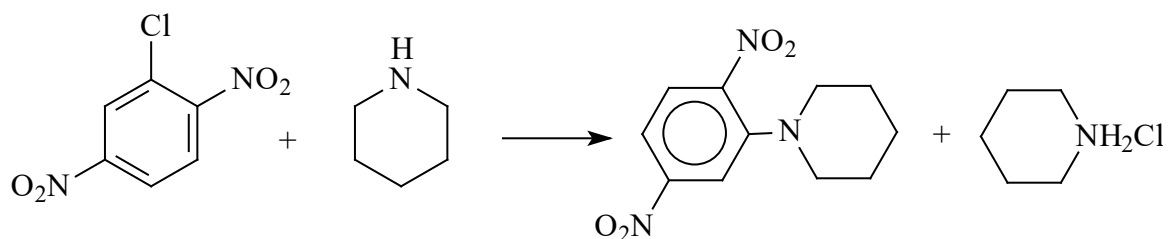
(5) La constante de primer orden para la solvólisis de RX en solución varía con la temperatura como se indica a continuación:

T (°C)	5	10	20	30	40	50
k (10 ⁻⁴ s ⁻¹)	1,20	1,64	2,72	4,70	7,90	12,30

Calcular $\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$ y $\Delta S^\ddagger$ y la constante de velocidad a 25 °C.

Rta. $\Delta S^\ddagger = -190 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\Delta H^\ddagger = +36,15 \text{ kJ mol}^{-1}$; $k = 3,35 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

(6) Calcular los parámetros de activación para la reacción



T (°C)	0	25	40
k (10 ⁻³ M ⁻¹ s ⁻¹)	3,75	26,3	86,0

Rta. $\Delta H^\ddagger + 12,75 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $\Delta S^\ddagger = -23,48 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

(7) La cinética de una reducción de FeO por C se estudió a dos temperaturas. Los valores del porcentaje de FeO reducido a distintos tiempos son los siguientes:

t (min)	0	1	1,5	2	3	4
% FeO red (1430 °C)	0	33,93	47,52	56,35	69,80	80,00
% FEO red (1457°C)	0	42,46	53,23	64,32	78,12	---

Determinar el orden de reacción y la E_a del proceso.

Rta. $n = 1$; $E_a = 53,0 \text{ kcal mol}^{-1}$

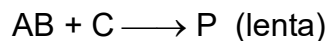
(8) La descomposición térmica del bromuro de etilo es una reacción compleja, pero la ecuación cinética es de primer orden y los parámetros de la ecuación de Arrhenius son $A = 3,8 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ y $E_a = 229 \text{ kJ mol}^{-1}$. Estimar la temperatura a la cual:

a - el bromuro de etilo se descompone a razón de 1% por segundo.

b - se alcanza una descomposición del 70% en 1 h.

Rta. a - 449 °C; b - 389 °C

(9) La reacción $A + B + C = P$ sigue el mecanismo:



Demostrar que la dependencia de k con la temperatura está dada por:

$$k = A e^{\left(-\left[\frac{E_a + \Delta H}{RT}\right]\right)}$$

donde ΔH es el cambio de entalpía para el proceso $A + B = AB$.

(10) Una reacción reversible tiene la siguiente estequiometría



$$\Delta H_R = -20 \text{ kcal/mol}$$

A 100 °C la reacción directa sigue la ley de velocidad:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A]^2$$

y $\ln k_1 = 24 - 21600 \text{ cal mol}^{-1} / RT$, con unidades de $M^{-1} s^{-1}$ para k_1 .

a) ¿Cuál es la ley de velocidad para la reacción inversa?

b) ¿Cuál es la energía de activación para la reacción inversa?

c) Calcule los valores de k_{-1} a 100 y 200 °C, sabiendo que a 100 °C, $k = 6,2 \times 10^3 \text{ atm}^{-1}$.

d) Calcule el ΔS de la reacción.

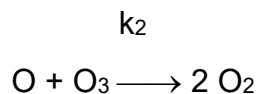
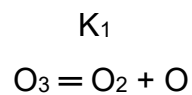
Rta: a) $v_{-1} = k [C]$; b) $\Delta H_{-1}^\# = 41,6 \text{ kcal/mol}$; c) $3,1 \times 10^{-8} s^{-1}$ y $4,3 \times 10^{-3} s^{-1}$; d) -29 cal/mol .

(11) La descomposición de O_3 en mezclas O_3/O_2 procede a través de un mecanismo relativamente simple. Cuando la $[O_2] \gg [O_3]$ la ley de velocidad tiene la forma:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

donde k está asociada a una energía de activación de 30 kcal/mol.

Si el mecanismo propuesto para esta reacción es:



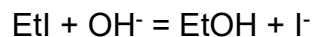
y sabiendo que

$$K_1 (M) = 7,7 \times 10^4 e^{-24600 \text{ cal mol}^{-1} / RT}$$

¿Cuál es la energía de activación de la etapa 2 (k_2)?

Rta: 5,4 kcal/mol

(12) Para la reacción



Se ha hallado que es de 2º orden y que partiendo de concentraciones iniciales 0,1 M de EtI y 0,05 M de NaOH, la concentración de EtOH formado al cabo de 10 s varía con la temperatura según:

T (°C)	15	60
[EtOH] (M)	0,002426	0,04911

Hallar la constante cinética a 33 °C (el valor experimental es 0,37 M⁻¹ s⁻¹)

Rta. $0,42 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

(13) La constante de velocidad de la reacción de Diels-Alder entre el isopropeno y el anhídrido maleico en diclorometano a 308 K depende de la presión aplicada de la siguiente manera (R. Grieger, C. Eckert, Trans. Faraday Soc., 1970, 66, 2579-84):

p (atm)	1	341	681	1022
k (10^{-6} s^{-1})	528	825	1260	1890

Evalúe el volumen de activación medio de la reacción en este intervalo de presión

Rta.: $\Delta V^\ddagger = -32 \text{ cm}^3/\text{mol}$

(14) El agregado de KClO_4 a la reacción del persulfato con iones ferrocianuros en solución acuosa a 298 K produce un aumento de la constante de velocidad

I (10^{-3} M)	59,9	66,3	69,6	72,8	79,2
K ($\text{M}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	0,55	0,64	0,70	0,74	0,86

¿En qué medida estos datos concuerdan con la ecuación de Bronsted-Bjerrum?
(M. Kershaw, J. Prue, Trans. Faraday Soc., 1967, 63, 1198-1207)

Pend = +8,5

(15) A partir de experiencias en solución acuosa a 298 K se encontró que la constante de velocidad relativa $k(\text{A} + \text{B}) / k(\text{A} + \text{C})$ depende de la fuerza iónica como sigue:

I (M)	0,01	0,16
$k(A + B) / k(A + C)$	4,82	3,11

a) Suponiendo que las reacciones de A con B y C obedecen la ecuación de Bronsted-Bjerrum, ¿cómo es la relación de carga de estas tres especies?

b) Si B es H_2O_2 y C es el ion NO_2^- , ¿cuál es la carga de A?

Rta. a) $z_A (z_B - z_C) = -1$ y $z_A \neq 0$; b) $z_A = -1$

(16) Prediga la influencia de:

a) Aumentar la constante dieléctrica

b) Aumentar la fuerza iónica

sobre la velocidad de las siguientes reacciones:

