

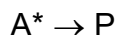
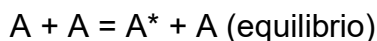
Guía de trabajo nº 3

Mecanismos de reacción

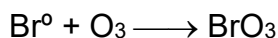
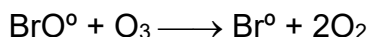
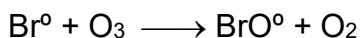
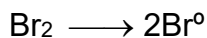
1) Proponga un mecanismo para la descomposición del ozono, que concuerde con la ley cinética experimental encontrada:

$$v = k [\text{O}_3]^2 [\text{O}_2]^{-1}$$

2) El azometano se descompone siguiendo una cinética de primer orden. ¿Se adapta el siguiente mecanismo a dicha cinética?

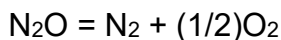


3) Deduzca la ley cinética para la descomposición del O_3 catalizada por Br_2 .



Rta: $v = k [\text{Br}_2]$

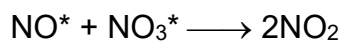
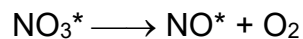
4) Para la descomposición del N_2O :



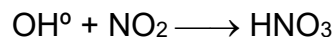
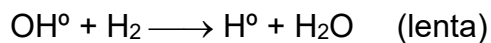
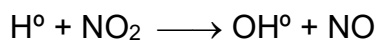
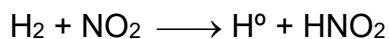
Se encontró la siguiente ley cinética: $v = a [\text{N}_2\text{O}]^2 / (1 + b [\text{N}_2\text{O}])$

Deduzca un mecanismo que se ajuste a dicha ley y corrobore mediante estado estacionario.

5) Demuestre que el mecanismo propuesto por Ogg en 1947 explica la descomposición de primer orden observada para el N_2O_5 utilizando aproximación por equilibrio previo.



6) Demostrar que el siguiente mecanismo

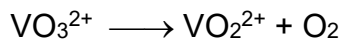
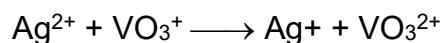
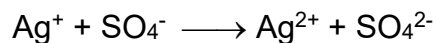
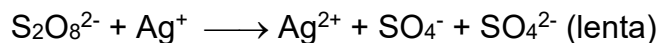


Se ajusta a la ley cinética: $v = d[\text{H}_2\text{O}]/dt = k [\text{H}_2]^2$

7) La reacción

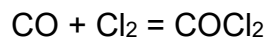


Es catalizada por el catión Ag^+ según el siguiente mecanismo:



Encuentre la ley cinética correspondiente.

8) Para la formación de fosgeno

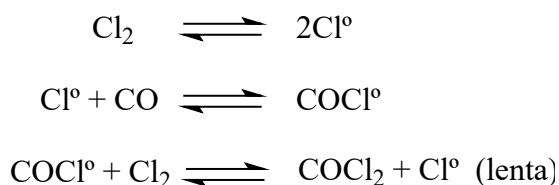


se encontró la siguiente ley cinética:

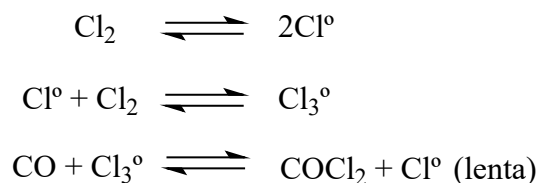
$$v = k_1 [\text{Cl}_2]^{3/2} [\text{CO}] - k_{-1} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{COCl}_2]$$

Dos mecanismos compiten para explicar esta ley cinética:

(a)



(b)



¿Se puede decidir cuál es el correcto?

9) En HClO_4 3 M con trazas de ion plata, el Co^{3+} oxida al Cr^{3+} a Cr(VI) . En experiencias realizadas a 298 K, en las cuales la $[\text{Cr}^{3+}] = 12,5 \times 10^{-3}$ M, $[\text{Co}^{2+}] = 12 \times 10^{-3}$ M, y $[\text{Co}^{3+}]_0 = 4 \times 10^{-3}$ M, la formación de Cr(VI) , seguida por absorbancia a 475 nm, sigue una cinética de primer orden. La constante de velocidad de primer orden obtenida al graficar $\ln (A_\infty - A_t)$ vs t , es directamente proporcional a la $[\text{Ag}^+]$ en un intervalo de concentraciones entre 4×10^{-5} a 4×10^{-3} M. Cuando la $[\text{Ag}^+] = 1,9 \times 10^{-4}$ M, con una concentración inicial de $[\text{Co}^{2+}] = 5 \times 10^{-3}$ M y $[\text{Co}^{3+}] = 14 \times 10^{-3}$ M, la constante de velocidad de primer orden, k_{obs} , varía con la concentración de Cr^{3+} mostrando una cinética de saturación.

Sugiera un mecanismo posible para esta reacción que concuerde con los datos (J. Kirwin, P. Proll, L. Sutcliffe, Trans. Faraday soc., 1964, 60, 119-26).

10) En la hidrólisis del acetato de p-nitro fenilo en una solución buffer fosfato 0,2 M a 30 °C, se obtuvieron valores de la constante de velocidad de primer orden (k') a partir de la pendiente de la gráfica de $\ln(a/(a-x))$ vs tiempo. Las pendientes calculadas de esa forma varían en función de la cantidad de imidazol agregado de la siguiente manera:

[Im] (10^{-4} M)	0	0,5	1	1,5	2
k' (10^{-3} min $^{-1}$)	1,91	2,34	2,72	3,16	3,64

Deduzca la dependencia de las constante de velocidad de primer orden con la [Im] y el valor de las constantes de velocidad específica (T. Bruice, G. Schmir, J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 1663-7).