

Serie 9

Teoría de las reacciones elementales en fase gaseosa

Teoría de colisiones

9.1. Calcular el valor máximo que puede alcanzar la constante de velocidad de una reacción bimolecular si la distancia de máximo acercamiento entre los reactivos es 0,4 nm, la temperatura es 300 K y la masa reducida de los reactivos es 25 g/mol. Expresar el resultado en unidades moleculares y unidades molares.

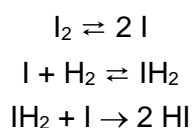
Nota: algunas reacciones suelen tener sin embargo constantes de velocidad más altas que las predichas por la teoría de colisiones (problema 9.4).

9.2. La reacción $I_2 + H_2 \rightarrow 2 HI$ es de orden uno en cada reactivo.

a) Por medidas de viscosidad se sabe que los diámetros de colisión del I_2 y del H_2 son 3,5 Å y 2,4 Å respectivamente. Calcular el factor preexponencial de la reacción de formación de HI a partir de la teoría de colisiones a 600 K suponiendo que el factor estérico es unitario.

b) Comparar con el valor experimental calculado en el problema 7.13 y calcular el factor estérico que permitiría corregir el valor calculado por la teoría de colisiones.

c) Actualmente se sabe que la reacción de formación de HI tiene un mecanismo complejo, que se postula a continuación:



Hallar bajo qué condiciones este mecanismo reproduce la ecuación de velocidad y evaluar la validez de la aplicación de la teoría de colisiones para la reacción global.

9.3. Estimar los factores estéricos de las reacciones del radical NO_3 con los aldehídos señalados en la tabla. Considerar una distancia de máxima aproximación de 5 Å.

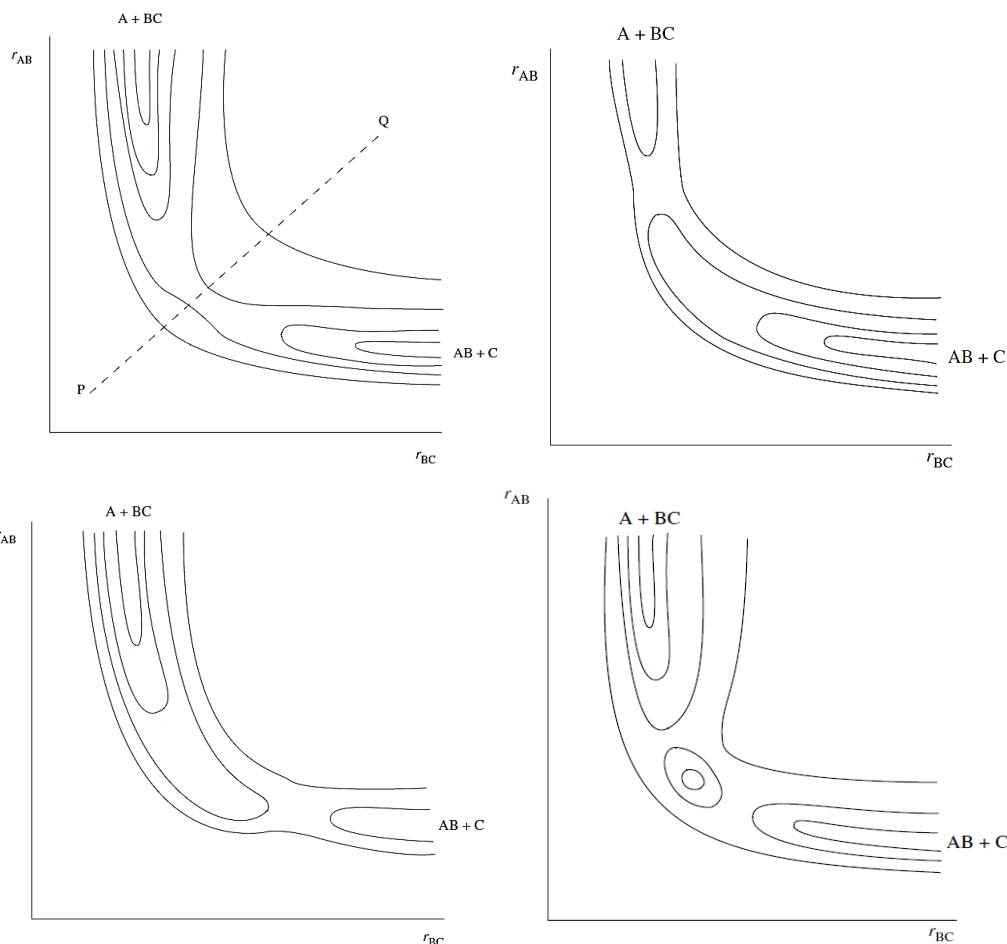
Aldehído	$10^{14} k$ (cm ³ s ⁻¹)	E_a (kJ.mol ⁻¹)
Isobutanal	1,6	22
Metilbutanal	2,6	19
3-metilbutanal	2,4	18
Trimetilacetaldehído	2,8	17

El radical NO_3 tiene una participación muy importante en la remoción de contaminantes orgánicos atmosféricos durante la noche (mientras existe irradiación solar la especie encargada de remover estos contaminantes es el radical OH).

9.4. La reacción en fase gaseosa $K + Br_2 \rightarrow KBr + Br$ posee cerca de 600 K un factor preexponencial igual a $10^{12} M^{-1}.s^{-1}$. Calcular el factor estérico y discutir su significado para este tipo de reacciones. Considerar los siguientes diámetros de colisión: 454 pm para el K y 342 pm para el Br_2 .

Superficies de energía potencial

- 9.5. Los siguientes diagramas de energía potencial corresponden a dos posibles reacciones del tipo: $A + BC \rightarrow AB + C$



- Grafique la energía potencial en función de la coordenada de reacción en cada caso.
- ¿Qué diferencias cualitativas espera en la distribución de estados vibracionales en las reacciones que ocurren sobre cada superficie?
- ¿Qué características tendrían las reacciones inversas?

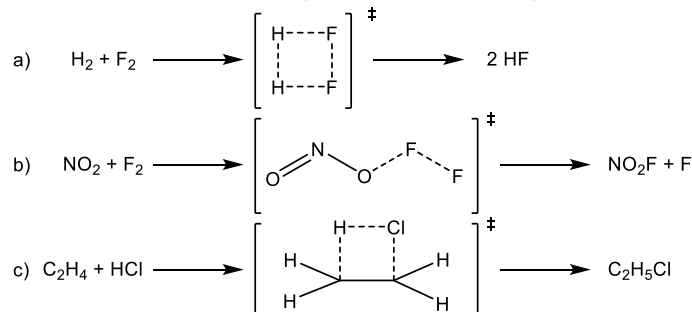
Teoría del complejo activado

- 9.6. Aplicar la teoría del complejo activado a una reacción bimolecular entre átomos y demostrar que el resultado que se obtiene es equivalente al que proporciona la teoría de colisiones cuando el factor estérico es unitario.
 Nota: El momento de inercia es $I = m \cdot \sigma_{AB}^2$, donde μ es la masa reducida del par de átomos.

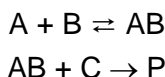
- 9.7. Estimar el factor estérico de una reacción bimolecular a 298 K para los casos presentados a continuación. Considerar para ello $\mu = 6 \cdot 10^{-26}$ kg, $\sigma = 4 \cdot 10^{-10}$ m y que las funciones de partición rotacionales y vibracionales valen 10-100 y 1-10 por grado de libertad respectivamente.
- Entre dos átomos

- b) Entre un átomo y una molécula lineal que forman un complejo activado lineal
 c) Entre dos moléculas lineales que forman un complejo activado no lineal

9.8. ¿Cuál es la dependencia con la temperatura del factor preexponencial de las siguientes reacciones de acuerdo con la teoría del complejo activado? Para ello considere que las funciones de partición vibracionales no dependen de la temperatura.



9.9. Para una reacción de orden 3 con el mecanismo que se presenta a continuación, obtenga la ley de velocidad y una expresión para la energía de activación global en función de la energía de activación de los pasos elementales. ¿Por qué la energía de activación puede ser negativa? ¿Se puede interpretar este hecho en términos de la teoría del complejo activado, suponiendo que la reacción ocurriera en un único paso?



- 9.10. a) La constante de velocidad de la reacción $\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$ vale $7,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ a 229 K y $6,1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ a 298 K. Calcular A , E_a , ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger (1 M) a 298 K.
 b) Calcular el factor preexponencial y la energía de activación de la reacción $2 \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ en base a los siguientes parámetros: ΔS^\ddagger (1 M) = $-61,87 \text{ J/mol.K}$ y $\Delta H^\ddagger = -5,82 \text{ kJ/mol}$ a 298 K.
- 9.11. a) Calcular ΔS^\ddagger (1 M) para la recombinación de dos átomos (considerar $z = 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).
 b) Calcular ΔS^\ddagger y ΔH^\ddagger para las siguientes reacciones (estado estándar a $C^\theta = 1 \text{ M}$).

Reacción	A	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{CH}_4 + \text{I} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HI}$	$8,9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	145
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$8,0 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	10,5
$2\text{CP} \rightarrow \text{DCP}$	$8,5 \cdot 10^7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	62,3
$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$	$9,56 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$	89,3

(CP: ciclopentadieno; DCP: [di]ciclopentadieno)

Interpretar los resultados en términos de la “dureza” del complejo activado formado en cada caso (correlacionar la dureza con la magnitud de las funciones de partición).

Notas: Un complejo activado duro es aquel en que la estructura es más rígida que la de las moléculas de reactivo. Observar que no existe ninguna correlación entre la entropía y la energía de activación.

9.12. Para la reacción $\text{D} + \text{H}_2 \rightarrow \text{DH} + \text{H}$ se ha propuesto un estado de transición lineal $\text{D} \cdots \text{H} \cdots \text{H}$.

Los parámetros moleculares determinados para los reactivos y estimados para el estado de transición son los siguientes:

	reactivos	estado de transición
distancia r_{D-H} / Å		0,929
distancia r_{H-H} / Å	0,741	0,929
energía electrónica / kJ mol ⁻¹	0,00	40,3
frecuencia estiramiento simétrico / cm ⁻¹	4401	1780
frecuencia flexión (doblemente degenerado) / cm ⁻¹		861

- a) Calcular la constante de velocidad a 1000 K.
 b) Indicar cómo varía A con T.

9.13. La reacción unimolecular $\text{HNC} \rightleftharpoons \text{HCN}$ procede a través de un complejo activado triangular [P. Skurski, M. Gutowski, J. Simons, J. Chem. Phys. 114 (2001) 7443-7449].

- a) Especificar todos los grados de libertad de HNC y del complejo activado.
 b) Calcular el cociente entre las funciones de partición del complejo activado y del reactivo a 1000 K en base a los siguientes datos: HNC: $I = 11,3$ una Å², $n = 2160$ y 3459 cm^{v1} (estiramientos), 742 cm⁻¹ (deformación, 2 modos); complejo activado: $I^\ddagger = 1,02, 10,5$ y $12,0$ una Å², $n = 2655$ cm^{v1} (estiramiento) y 2021 cm⁻¹ (estiramiento; respiración del ciclo). El mínimo de energía electrónica de CA se encuentra $202,67$ kJ/mol por sobre el del isocianuro. La energía de punto cero del isocianuro es de $41,00$ kJ/mol y la del CA es de $27,97$ kJ/mol.
 c) Dibujar el movimiento de los átomos para cada modo normal en el reactivo y en el complejo activado, indicando cómo se desplazan los mismos sobre la coordenada de reacción.
 d) Calcular el factor preexponencial a 1000 K.

Respuestas a algunos problemas

- 9.1. $2,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} = 1,5 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 9.2. $4,16 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 9.4. 5,25
 9.7. c) $1,4 \cdot 10^{-6} - 0,014$
 9.11. a) $\Delta S^\ddagger_{\text{rec}} = -46,85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 9.12. a) $6,13 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 9.13. b) 5,05. d) $5,93 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$