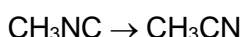


Serie 10

Reacciones unimoleculares y de asociación

Reacciones unimoleculares

10.1. La isomerización del isocianuro de metilo a cianuro de metilo [F. W. Schneider y B. S. Rabinovitch; *J. Am Chem. Soc.* 84, 4215 (1962)]:

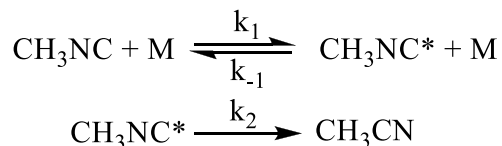


fue estudiada en fase gaseosa a distintas temperaturas y presiones totales, determinándose en cada caso la constante unimolecular, k . Los resultados obtenidos a 199,4 °C son:

P / Torr	0,161	0,357	0,538	2,03	5,00	10,00	24,8	35,7	72,3
$10^6 k / \text{s}^{-1}$	1,01	1,67	2,35	5,91	11,7	18,0	30,0	34,0	45,0

P / Torr	101,5	208	337	570	1500	2248	5980	7106
$10^6 k / \text{s}^{-1}$	52,0	60,2	66,2	69,8	72,5	73,7	75,0	74,9

Analizar los resultados suponiendo válido el modelo de Lindemann:



a) Demostrar que, de acuerdo con este mecanismo, la constante de velocidad de primer orden, definida según $v = k p_R$, donde v es la velocidad de reacción expresada en presiones, p_R es la presión de CH_3NC y p es la presión total, está dada por la función:

$$k = k_1 k_2 p / (k_{-1} p + k_2)$$

- Calcular k_∞ , la constante unimolecular a alta presión.
- Representar k vs. p y estimar k_1 en la zona de baja presión.
- Calcular k_2 a partir de k_∞ , k_1 y del valor estimado $k_{-1} = 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. ¿Por qué se hace esta estimación?
- Hallar experimentalmente $p_{1/2}$, la presión a la cual $k = k_\infty / 2$, y comparar este valor con el que surge de la teoría, $p_{1/2} = k_\infty / k_1$.
- ¿En qué condiciones es posible aplicar la teoría del complejo activado a reacciones unimoleculares y por qué?

10.2. Furue y Pacey [Can. J. Chem, 60 (1982) 916] estudiaron la isomerización de ciclopropano a propeno a 897 K en el intervalo de presiones de 4 a 406 Torr. Los valores de la constante de primer orden en función de la presión de ciclopropano se dan a continuación.

p (Torr)	4	7,6	12,2	18,1	19,6	26,8	42,3	63,9	125	204,5	309,4	392
k (s^{-1})	0,11	0,13	0,16	0,19	0,19	0,21	0,23	0,25	0,27	0,29	0,3	0,3

A esa temperatura, los autores extrapolan un valor de constante a alta presión que vale $0,36 \text{ s}^{-1}$. También midieron la energía de activación experimental de la reacción, que tiene un valor de 275 kJ/mol .

Calcular los valores de k_{∞} , k_1 y $[M]_{1/2}$ experimentales y comparar con el valor que se obtiene para $[M]_{1/2}$ de usar para k_1 el factor preexponencial que predice la teoría de colisiones con un diámetro de $0,44 \text{ nm}$ ($k_1 = Z_{TC} \cdot \exp(-E_a/RT)$).

- 10.3. En la siguiente tabla se dan los valores experimentales de A y E (ambos en el límite de alta presión) y los valores de $[M]_{1/2}$ experimentales y estimados según la teoría de Lindemann para distintas reacciones unimoleculares:

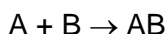
Reacción	T (K)	A (s^{-1})	E	$[M]_{1/2}^{\text{exp}}$	$[M]_{1/2}^{\text{cal}}$	$[M]_{1/2}^{\text{cal}} / [M]_{1/2}^{\text{exp}}$
$\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	890	$8 \cdot 10^{11}$	256	0,8	4	5
$\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$	500	$4 \cdot 10^{13}$	161	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^4$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NC} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	500	$6 \cdot 10^{13}$	160	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^7$
$\text{CH}_3\text{C} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	670	$2,5 \cdot 10^{15}$	256	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^{10}$
$\square \rightarrow 2 \text{CH}_2=\text{CH}_2$	720	$4 \cdot 10^{15}$	267	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^9$

Notas: E en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $[M]_{1/2}$ en $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; \square : ciclobutano

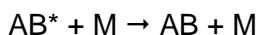
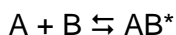
- a) ¿Qué relación guardan las siguientes propiedades con la complejidad de la molécula?
- $[M]_{1/2}$.
 - $[M]_{1/2}^{\text{cal}} / [M]_{1/2}^{\text{exp}}$
 - La curvatura del gráfico k^{-1} vs. p^{-1} .
- b) ¿Existe alguna correlación de estos parámetros con la energía de activación?
- c) Interpretar los valores de factor preexponencial en términos de la teoría del complejo activado. ¿Puede ser A mayor que la frecuencia del oscilador correspondiente a la coordenada de reacción?

Reacciones de asociación

- 10.4. Para las reacciones de asociación (o recombinación en caso que A y B sean radicales libres):



puede plantearse un mecanismo opuesto al de Lindemann:



- Hallar la ecuación de velocidad y encontrar los límites de alta y baja presión.
- Encontrar los órdenes de reacción en los límites de alta y baja presión.
- Explicar la relación existente entre el tiempo de vida de la especie excitada, $p_{1/2}$ y la complejidad de la molécula para las siguientes reacciones de recombinación a 300 K :

Reacción	Tiempo medio de vida (s)	$p_{1/2}$ (Pa)
$\text{I} + \text{I} \rightarrow \text{I}_2$	$10^{-12} - 10^{-13}$	no disponible
$\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_4$	10^{-10}	$\approx 10^5$
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$2 \cdot 10^{-8}$	$\approx 10^3$

d) ¿Para cuáles de las reacciones del punto 0 se espera una mayor influencia de la presión total en la constante de velocidad a presiones cercanas a la atmosférica?

e) ¿Por qué las reacciones de recombinación de radicales suelen tener energía de activación nula?

10.5. La frecuencia de colisiones en un gas a 1 bar vale aproximadamente $5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Sabiendo que la frecuencia de vibración de la molécula de H_2 vale 4161 cm^{-1} , estime la constante de velocidad bimolecular de la reacción $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ a presión de 1 bar. Cuánto vale la constante a 0,01 bar y 100 bar ?