

Serie 11

Reacciones en solución

1. La constante de velocidad para la reacción de formación de agua a partir de H^+ y OH^- es $1,5 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (problema 8.5). Calcular la distancia de encuentro entre ambos iones considerando que la reacción es controlada por difusión. Comparar esta distancia con la suma de los radios iónicos y los radios hidratados.

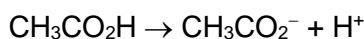
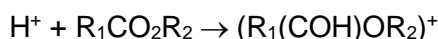
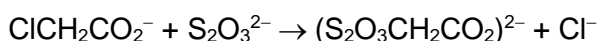
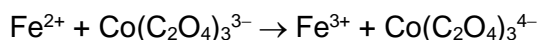
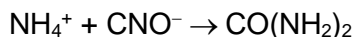
Datos: Los coeficientes de difusión del H^+ y del OH^- son $9,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y $5,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

Nota: La carga de los iones influye en el valor de la constante difusional.

2. Estimar la constante de velocidad para la reacción $H^+ + e_{\text{solv}}^-$ en agua, etanol y hexano a 25°C considerando que el coeficiente de difusión del electrón solvatado es idéntico en los tres solventes e igual al del protón en agua, $D = 4,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, y que el radio del protón solvatado es igual en los tres solventes e igual al del protón en agua. Utilizar para ello los siguientes datos:

Solvente	$10^3 \eta \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	ϵ_r
Agua	0,326	78,5
Etanol	1,00	24,3
Hexano	1,20	1,89

3. Analizar la influencia de la fuerza iónica y de la constante dieléctrica del solvente sobre las siguientes reacciones en solución:

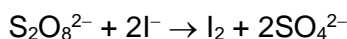


4. Se midió la velocidad de reacción entre el electrón hidratado y un ciano complejo de hierro de carga desconocida, obteniéndose los siguientes resultados:

$\log v_r$	0,0	0,21	0,28	0,32	0,51
$\sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$	0,0	0,09	0,15	0,16	0,27

donde v_r es la velocidad relativa tomando como referencia la de la reacción de secuestro de e_{aq}^- por N_2O . Calcular la carga del complejo

5. Se determinó la cinética de la reacción:

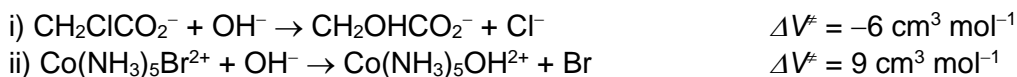


observándose que la misma es de primer orden en ambos reactivos. En soluciones con distinta fuerza iónica se obtuvieron los siguientes resultados:

$10^3 I / (\text{mol dm}^{-3})$	1,00	2,25	4,00	6,25	9,00	12,25	16,00	20,25	25,00
$10^3 k / (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$	1,04	1,08	1,20	1,24	1,37	1,54	1,70	1,98	2,04

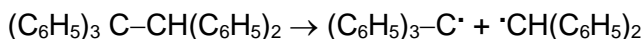
Justificar los resultados obtenidos y proponer un mecanismo para la reacción.

6. Calcular la presión necesaria para aumentar al doble o reducir a la mitad, dependiendo del caso, la constante de velocidad para cada una de las siguientes reacciones en fase acuosa:



¿Cuál es el signo de ΔS^\ddagger en cada caso?

7. Se determinó experimentalmente que la variación de la constante de velocidad con la presión a 25 °C para la reacción:



puede representarse entre 1 y 1500 bar mediante la ecuación $-RT (d \ln k / dP) = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Estimar la variación de la longitud del enlace C-C que se rompe entre la configuración correspondiente al reactivo y la del estado de transición. Suponga que tanto el reactivo como el complejo activado pueden describirse geoméricamente como cilindros de radio 5 Å.

8. Las constantes de velocidad de las siguientes reacciones se determinaron por radiólisis de pulso:



Calcular pK_a para la base conjugada del electrón hidratado, el radical H^\cdot .

9. La constante de velocidad de la oxidación del complejo $[\text{Co}(\text{trien})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ mediante O_2 depende del pH en la forma presentada en la figura ($10^{-6} k / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ vs pH). El mecanismo de reacción involucra la reacción ácido-base:

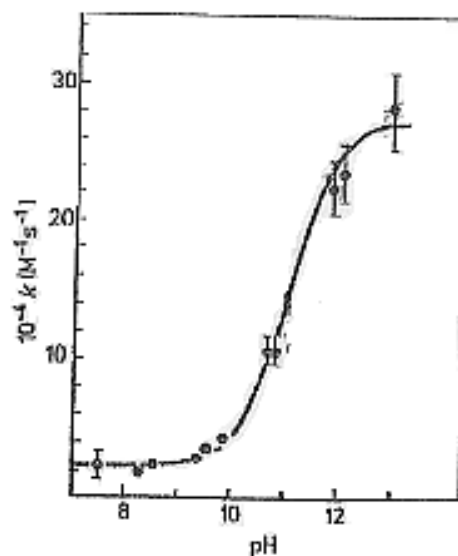


(HA)

(A⁻)

Ambas formas del complejo reaccionan con O_2 con distintas constantes de velocidad, k_{HA} y k_{A} , formando el mismo producto, P. La constante de equilibrio ácido-base es K_a .

- a) Escriba un mecanismo simple de formación de P que tenga en cuenta las observaciones anteriores.
 b) Halle la velocidad de formación de P según el mecanismo obtenido en a) suponiendo que ambas formas del complejo están en equilibrio y exprese k en términos de k_{HA} , k_{A} y K_a . Sugerencia: exprese las concentraciones de ambas formas del complejo en términos de la concentración analítica C.



- c) A partir del gráfico estime los valores de k_{HA} , k_A y pK_a .
10. La reacción entre ión clorito, ClO_2^- , y Fe(II) produce ión cloruro y Fe(III). La misma es de orden uno en la concentración analítica de clorito y en Fe(II) y, a $pH < 1$, la constante de velocidad bimolecular varía aproximadamente con la inversa de la concentración de H^+ . El pK_a del ión clorito es 2.
- Plantear la estequiometría de la reacción.
 - ¿Qué especie es la responsable de la oxidación, ClO_2^- o $HClO_2$?
 - ¿Es esperable algún efecto de la fuerza iónica sobre la velocidad de reacción?

Respuestas a algunos problemas

- $9,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
- $k_{\text{agua}} = 5,17 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{\text{etanol}} = 9,97 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{\text{hexano}} = 1,23 \cdot 10^{12} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
- 2
- i) 2862 bar. ii) 1908 bar
- $0,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
- 7,90
- c) $k_{HA} \approx 2,0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_A \approx 2,7 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $pK_a \approx 11$