

CM2004 Pauta C1 PRIM'10

Soluciones:

P.1A) (10%) Desde un punto de vista conceptual, ¿porqué las reacciones elementales de orden superior a 2 son infrecuentes?

Soln.:

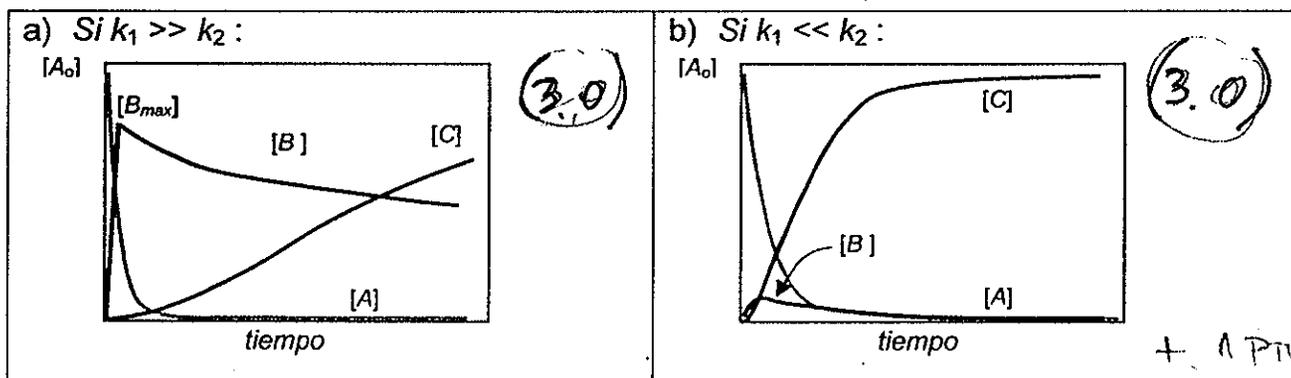
→ Conceptualmente, una rxn se debe a un evento de choques entre moléculas. Una rxn elemental de 3^{er} orden implica la ocurrencia de un choque simultáneo entre 3 moléculas, lo que tiene mucho menor probabilidad que uno entre sólo 2 moléculas, correspondiente a una reacción elemental de orden 2.

+ 1.0 pto. base

P.1B) (10%) Para una reacción consecutiva, como: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, haga un esquema gráfico de la evolución de la concentración de todas las especies químicas, en función del tiempo, para los 2 casos límite: a) $k_1 \gg k_2$, y b) $k_1 \ll k_2$.

Soln.:

→ Para $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ y tomando como referencia el caso genérico mostrado en el enunciado:



GRAFICOS CORRECTA (Y CLARAMENTE) DIBUJADOS,
PARA QUE SE ENTENDAN LOS DIFERENTES
COMPORTAMIENTOS

+ 1.0 pto. base

P.2) (40%)

Soln.:



donde: $a = [A_0]$ y $b = [B_0]$, son concentraciones iniciales de A y B.

→ Ley velocidad: $-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$ y como $\forall t \geq 0$: $\begin{cases} [A] = a-x \\ [B] = b-x \end{cases} \Rightarrow d[A] = -dx$,

se tiene: $\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$ Ley velocidad diferencial. Integrando:

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int_0^t k dt$$

y utilizando el Hint: $kt = \frac{1}{(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$. O bien: $kt = \frac{1}{([B_0] - [A_0])} \ln \left\{ \frac{[B]}{[B_0]} \times \frac{[A_0]}{[A]} \right\}$ (■)

→ Para evaluar "k", desde los datos:

Si $t = 1$ hora $\Rightarrow [A] = 0,02$ y $[A_0] = 0,05$, luego: $x = [A_0] - [A] = 0,03$

Por ello: $[B] = [B_0] - x = (0,08 - 0,03) = 0,05$.

$$kt = \frac{1}{(0,08 - 0,05)} \ln \left\{ \frac{0,05}{0,08} \times \frac{0,05}{0,02} \right\} \Rightarrow k = 14,88 (\text{Lmol}^{-1} \text{hora}^{-1}) = 4,13 \times 10^{-3} (\text{Lmol}^{-1} \text{s}^{-1})$$

→ El tiempo de vida media de cada reactante ocurre cuando se alcanza la mitad de su concentración inicial.

Ocupando (■) para cada reactante:

Caso "A": $[A] = [A_0]/2 = 0,025$ ($\Rightarrow x = 0,025$ y $[B^*] = 0,08 - 0,025 = 0,055$)

$$t_{1/2}(A) = \frac{1}{k([B_0] - [A_0])} \ln \left\{ \frac{[B^*]}{[B_0]} \times \frac{[A_0]}{[A_0]/2} \right\} = \frac{1}{14,88 \times (0,08 - 0,05)} \ln \left\{ \frac{0,055}{0,08} \times 2 \right\} = 0,713 (\text{horas})$$

Caso "B": $[B] = [B_0]/2 = 0,04$ ($\Rightarrow x = 0,04$ y $[A^{**}] = 0,05 - 0,04 = 0,01$)

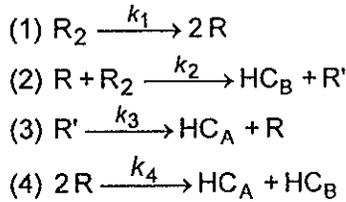
$$t_{1/2}(B) = \frac{1}{k([B_0] - [A_0])} \ln \left\{ \frac{[B_0]/2}{[B_0]} \times \frac{[A_0]}{[A^{**}]} \right\} = \frac{1}{14,88 \times (0,08 - 0,05)} \ln \left\{ \frac{1}{2} \times \frac{0,05}{0,01} \right\} = 2,053 (\text{horas})$$

+ 10PTO BASE

P.3) (40%)

Soln.:

i) El mecanismo propuesto es:



→ R y R' son radicales libres, basta aplicar condiciones de estado estacionario a las velocidades de R y R':

$$\frac{d[R]}{dt} = 2k_1[R_2] - k_2[R][R_2] + k_3[R'] - 2k_4[R]^2 = 0 \quad (a)$$

$$\frac{d[R']}{dt} = k_2[R][R_2] - k_3[R'] = 0 \quad (b)$$

desde donde:

$$[R'] = \frac{k_2}{k_3} [R][R_2] \quad (c)$$

lo que introducido en (a):

$$[R] = \left(\frac{2k_1}{2k_4} [R_2] \right)^{1/2} \quad (d)$$

luego, finalmente:

$$-\frac{d[R_2]}{dt} = k_1[R_2] + k_2[R][R_2] = k_1[R_2] + k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [R_2]^{3/2} \quad (e)$$

ii) → Si k_1, k_2 y k_3 son del mismo orden de magnitud, mientras que k_4 es 4 órdenes de magnitud más grande ($k_4 \approx 10^4 k_1$), entonces (e) se simplifica a:

$$-\frac{d[R_2]}{dt} \approx k_1[R_2] + k_1 \sqrt{\frac{1}{10^4}} [R_2]^{3/2} \approx \left\{ 1 + \frac{\sqrt{[R_2]}}{100} \right\} k_1 [R_2] \approx k_1 [R_2]$$

puesto que $[R_2] \leq 0,1$ ($\forall t \geq 0$) $\Rightarrow \frac{\sqrt{[R_2]}}{100} \leq \frac{\sqrt{0,1}}{100} \leq 0,0032$, lo que explica que $\left\{ 1 + \frac{\sqrt{[R_2]}}{100} \right\} \rightarrow 1$

∴ La descomposición de R_2 pasa a ser de 1^{er} orden.

iii) las contribuciones a la velocidad de producción de HC_A son:

etapa (3): $+\left(\frac{d[HC_A]}{dt}\right)_{(3)} = k_3[R'] \stackrel{\text{desde(c)}}{=} k_3 \frac{k_2}{k_3} [R][R_2] \stackrel{\text{desde(d)}}{=} k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [R_2]^{3/2}$

etapa (4): $+\left(\frac{d[HC_A]}{dt}\right)_{(4)} = k_4[R]^2 \stackrel{\text{desde(d)}}{=} k_4 \frac{k_1}{k_4} [R_2] = k_1 [R_2]$

→ Haciendo la razón:

$$+\left(\frac{d[HC_A]}{dt}\right)_{(4)} / \left(\frac{d[HC_A]}{dt}\right)_{(3)} = \frac{k_1 [R_2]}{k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [R_2]^{3/2}} \stackrel{\text{en el inicio } t=0}{\approx} \sqrt{\frac{10^4}{0,1}} \approx 316 \text{ (q.e.d.)}$$

+ 1.0 pto. base)