

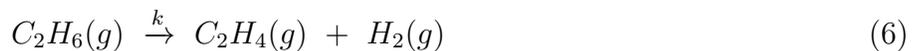


Ejercicio Recuperativo.

A continuación se presenta el mecanismo de Rice-Herzfeld para la descomposición del etano (C_2H_6):



Se ha observado experimentalmente que los principales productos generados por la descomposición del etano son aquellos asociados a los pasos elementales (3) y (4), por lo que la reacción global es la siguiente:



Además, se sabe que la constante cinética del primer paso elemental (k_1) es muy pequeña y que solo una pequeña cantidad de metano (CH_4) se genera producto de la descomposición del etano.

En base al mecanismo y los datos anteriores, demuestre que la descomposición de etano sigue una cinética de primer orden con constante cinética igual a:

$$k = \left(\frac{k_1 \cdot k_3 \cdot k_4}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

Justifique claramente todos sus supuestos.

Pauta Ejercicio Recuperativo

cinética de descomposición de etano:

$$-\frac{d[C_2H_6]}{dt} = k_1 [C_2H_6] + k_2 [CH_3][C_2H_6] + k_4 [H][C_2H_6] - k_5 [H][C_2H_5] \quad 0,5 \text{ pts.}$$

cinética de aparición / desaparición de intermedios:

• CH_3

$$\textcircled{1} \frac{d[CH_3]}{dt} = 2k_1 [C_2H_6] - k_2 [CH_3][C_2H_6] \quad 0,5 \text{ pts.}$$

• C_2H_5

$$\textcircled{2} \frac{d[C_2H_5]}{dt} = k_2 [CH_3][C_2H_6] - k_3 [C_2H_5] + k_4 [H][C_2H_6] - k_5 [H][C_2H_5] \quad 0,5 \text{ pts.}$$

• H

$$\textcircled{3} \frac{d[H]}{dt} = k_3 [C_2H_5] - k_4 [H][C_2H_6] - k_5 [H][C_2H_5] \quad 0,5 \text{ pts.}$$

Aplicando aproximación de cuasi-estado estacionario a $\textcircled{1}$:

$$2k_1 [C_2H_6] - k_2 [CH_3][C_2H_6] \approx 0$$

$$[CH_3] = \frac{2k_1}{k_2} \quad // \quad 0,5 \text{ pts.}$$

Aplicando aproximación de cuasi-estado estacionario a la suma de $\textcircled{1}$, $\textcircled{2}$ y $\textcircled{3}$:

$$2k_1 [C_2H_6] - 2k_5 [H][C_2H_5] \approx 0$$

$$[H] = \left(\frac{k_1}{k_5}\right) \cdot \frac{[C_2H_6]}{[C_2H_5]} \quad \textcircled{4} \quad 0,5 \text{ pts.}$$

Reemplazando ④ en ③ en cuasi-estado estacionario:

$$k_3 [C_2H_5] - \frac{k_4 k_1 [C_2H_6]^2}{k_6 [C_2H_5]} - k_1 [C_2H_6] \approx 0$$

$$k_3 [C_2H_5]^2 - k_1 [C_2H_6] [C_2H_5] - \frac{k_4 k_1 [C_2H_6]^2}{k_6} \approx 0$$

$$[C_2H_5]^2 - \frac{k_1}{k_3} [C_2H_6] [C_2H_5] - \frac{k_1 k_4}{k_3 k_6} [C_2H_6]^2 \approx 0$$

$$\Rightarrow [C_2H_5] = \frac{\frac{k_1}{k_3} [C_2H_6] + \sqrt{\left(\frac{k_1}{k_3} [C_2H_6]\right)^2 + \frac{4k_1 k_4}{k_3 k_6} [C_2H_6]^2}}{2}$$

$$[C_2H_5] = [C_2H_6] \left(\frac{k_1}{2k_3} + \sqrt{\left(\frac{k_1}{2k_3}\right)^2 + \frac{k_1 k_4}{k_3 k_6}} \right) \quad 1,0 \text{ pts.}$$

$$[C_2H_5] \approx \left(\frac{k_1 k_4}{k_3 k_6}\right)^{\frac{1}{2}} [C_2H_6] \quad // \quad 0,5 \text{ pts.}$$

Luego,

$$[H] = \left(\frac{k_1}{k_6}\right) \cdot \left(\frac{k_3 k_6}{k_1 k_4}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{k_1^2 k_3 k_6}{k_6^2 k_1 k_4}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{k_1 k_3}{k_3 k_4}\right)^{\frac{1}{2}} \quad // \quad 0,5 \text{ pts.}$$

Finalmente, reemplazando $[CH_3]$, $[C_2H_5]$ y $[H]$ en la cinética de descomposición de etano:

$$\begin{aligned} -\frac{d[C_2H_6]}{dt} &= k_1 [C_2H_6] + 2k_1 [C_2H_6] + k_4 \left(\frac{k_1 k_3}{k_4 k_6}\right)^{\frac{1}{2}} [C_2H_6] - \\ &\quad k_5 \left(\frac{k_1 k_3}{k_4 k_6}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{k_1 k_4}{k_3 k_6}\right)^{\frac{1}{2}} [C_2H_6] \\ &= \left(3k_1 + \left(\frac{k_1 k_3 k_4}{k_6}\right)^{\frac{1}{2}} + k_1 \sqrt{k_5}\right) [C_2H_6] \end{aligned}$$

$$\Rightarrow -\frac{d[C_2H_6]}{dt} = \left(\frac{k_1 k_3 k_4}{k_6}\right)^{\frac{1}{2}} [C_2H_6] \quad // \quad 1 \text{ pts.}$$

2