



7154. Cinética de reacciones en disolución. Curso 05-06

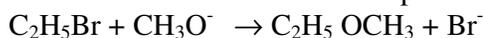
Cuestiones y Ejercicios numéricos.2

1. La primera constante de hidrólisis para el $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ puede describirse mediante la ecuación:

$$\log k_v = \log k_0 - \frac{4A\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}$$

Compruebe que los datos que se dan en la tabla se ajustan a esta ecuación y no a la que se obtiene mediante la ley límite de Debye-Hückel (Ec. [33] del curso). A y B son las constantes de D-H, que para el agua a 25 °C valen 0,509 y 3,29, respectivamente. Haga una estimación del valor de la distancia de contacto iónica, a (distancia de mayor proximidad entre iones)

2. Determine el volumen de activación a 300 K para la reacción



a partir de los siguientes datos:

| | | | |
|---|-----|------|-------|
| P (at) | 1 | 3000 | 15000 |
| $k \cdot 10^5 \text{ (s}^{-1} \text{ M}^{-1}\text{)}$ | 3,8 | 10 | 33,2 |

3. Explique los volúmenes de activación observados en las reacciones tabuladas más abajo. ¿Qué signo espera que tenga la entropía de activación en cada una de ellas? Para cada reacción calcular la presión requerida para cambiar un 50% la constante de velocidad.

| Reacción | Disolvente | $\Delta V^\ddagger / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ |
|---|----------------------------------|--|
| $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{2+} + \text{Br}^-$ | H_2O | 9 |
| $\text{CH}_2\text{ClCO}_2^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCO}_2^- + \text{Cl}^-$ | H_2O | -6 |
| $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2$ | CCl_4 | 10 |
| $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{Cl}^-$ | $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ | -16 |

4. Para las siguientes dimetilaminas sustituidas y yoduro de metilo en disolución de nitrobenzono se obtuvieron los siguiente resultados:

| Amina | $k \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ | | | | |
|-------------------------------|--|--------|--------|--------|--------|
| | 15,0°C | 24,8°C | 40,1°C | 60,0°C | 80,1°C |
| Dimetil- <i>p</i> -anisidina | 34,7 | 71,9 | 183 | 560 | - |
| Dimetil- <i>p</i> -toluidina | - | 28,4 | 79,6 | 253 | 759 |
| Dimetilaminilina | 0,926 | 8,39 | 21,0 | 77,2 | 238 |
| <i>p</i> -Cl-dimetilaminilina | 0,824 | 2,11 | 5,97 | 25,6 | - |
| <i>p</i> -Br-dimetilaminilina | | 1,80 | 5,55 | 21,3 | - |

Determinése que la influencia del sustituyente se ejerce principalmente sobre la energía de activación