

1. El diòxid de nitrogen i el monòxid de carboni reaccionen en fase gasosa segons l'equació següent:



Per a poder predir el mecanisme d'aquesta reacció química a una determinada temperatura, cal conèixer prèviament quina és la seva equació de velocitat. En un estudi cinètic d'aquesta reacció efectuat en un reactor de 10 L, i mantenint la temperatura fixa a 325 °C, hem obtingut les dades experimentals següents:

<i>Experiment</i>	<i>Massa inicial de NO₂(g)</i>	<i>Massa inicial de CO(g)</i>	<i>Velocitat inicial (mol L⁻¹ s⁻¹)</i>
1	23,00	56,00	$6,338 \times 10^{-4}$
2	69,00	56,00	$5,703 \times 10^{-3}$
3	69,00	28,00	$5,703 \times 10^{-3}$
4	69,00	14,00	$5,703 \times 10^{-3}$

- a) Determineu l'ordre de reacció respecte a cada reactiu i la constant de velocitat de la reacció a 325 °C. Escriviu l'equació de velocitat de la reacció a 325 °C.
[1 punt]
- b) Què succeeix amb la velocitat de la reacció si augmentem la temperatura i mantenim constant el volum? I si augmentem el volum i mantenim constant la temperatura? Justifiqueu les respostes utilitzant el model cinètic de col·lisions.
[1 punt]

DADES: Masses atòmiques relatives: C = 12,0; N = 14,0; O = 16,0.

Solució:

Pregunta 1a

Determinar l'ordre de reacció respecte a cada reactiu

L'equació de la velocitat de la reacció es pot escriure: $v = k [\text{NO}_2]^a \cdot [\text{CO}]^b$
on "a" i "b" són els ordres de reacció respecte el NO_2 i el CO , respectivament.

En la taula ens donen les masses dels reactius, que es troben en un volum de 10 L. Per trobar els ordres de reacció es poden calcular les concentracions inicials de cada reactiu o es pot raonar amb les masses inicials, ja que aquestes són directament proporcionals a la concentració.

Si calculem les concentracions inicials:

Massa molecular del $\text{NO}_2 = 46 \text{ g/mol}$; Massa molecular del $\text{CO} = 28 \text{ g/mol}$

$[\text{NO}_2] = (\text{massa de } \text{NO}_2 / 46) / 10 \text{ (en M)}$ $[\text{CO}] = (\text{massa de } \text{CO} / 28) / 10 \text{ (en M)}$

Experiment	concentració inicial de NO_2 (M)	concentració inicial de CO (M)	velocitat inicial ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)
1	0,05	0,20	$6,338 \times 10^{-4}$
2	0,15	0,20	$5,703 \times 10^{-3}$
3	0,15	0,10	$5,703 \times 10^{-3}$
4	0,15	0,05	$5,703 \times 10^{-3}$

En els dos primers experiments, en els quals la concentració de CO es manté constant, en **multiplicar per 3** la concentració de NO_2 ($0,15 / 0,05 = 3$) es **multipliqua per 9** la velocitat de la reacció ($5,703 \times 10^{-3} / 6,338 \times 10^{-4} \approx 9$)

⇒ **La reacció serà d'ordre 2 respecte el NO_2 ($a = 2$)** [0,3 p]

En els experiments segon, tercer i quart, en els quals la concentració de NO_2 es manté constant, en modificar la concentració de CO no es modifica la velocitat de la reacció (sempre té un valor de $5,703 \times 10^{-3}$).

⇒ **La reacció serà d'ordre 0 respecte el CO ($b = 0$)** [0,3 p]

Càlcul de la constant de velocitat

L'equació de velocitat de la reacció serà: $v = k [\text{NO}_2]^2$

Agafant la velocitat inicial de la reacció i les concentracions inicials de cada reactiu en un experiment (el primer per exemple), tenim:

$$\text{Experiment 1: } 6,338 \times 10^{-4} = k (0,05)^2 \Rightarrow k = 6,338 \times 10^{-4} / 0,05^2$$

$k = 0,254 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ [0,2 p]

- Si no indiquen unitats (o són errònies) es penalitza 0,1 p.

Escriure l'equació de velocitat de la reacció a 325 °C

$$v = k [\text{NO}_2]^a \cdot [\text{CO}]^b \Rightarrow v = 0,254 [\text{NO}_2]^2$$
 [0,2 p]

Pregunta 1b

Efecte de la temperatura (a volum constant)

[0,5 p]

Un **augment de la temperatura**, a volum constant, implica que tindrem **més molècules amb una energia cinètica mínima** per fer xocs efectius i, per tant, **augmentarà la velocitat de la reacció**.

Efecte del volum (a temperatura constant)

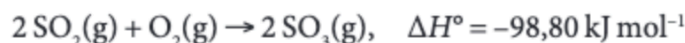
[0,5 p]

En augmentar el volum del recipient, la probabilitat de trobar-se les molècules i xocar disminueix i, per tant, **disminueix la velocitat de la reacció** (atès que s'ha mantingut la temperatura, no ha variat l'energia cinètica).

Opcionalment es pot explicar en què es basa el "model cinètic de col·lisions":

Segons aquest model cinètic, la velocitat d'una reacció és proporcional al nombre de xocs entre les molècules de reactius per unitat de volum i temps. Perquè aquests xocs siguin eficaços cal que les molècules tinguin prou energia cinètica per aconseguir que es trenquin enllaços i/o que se'n formin de nous.

4. El diòxid de sofre s'origina per combustió de carbons o petrolis que contenen sofre com a impuresa. Aquest òxid es transforma en triòxid de sofre, i quan es barreja amb vapor d'aigua produeix àcid sulfúric, un dels components principals de la pluja àcida. Observeu la reacció següent:

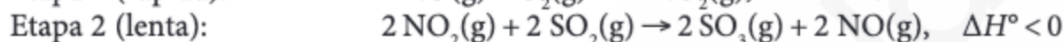


A una temperatura determinada, aquesta reacció es pot donar directament en una sola etapa (mecanisme A) o bé, de manera molt més ràpida, en presència de monòxid de nitrogen (mecanisme B).

Mecanisme A



Mecanisme B



- a) Dibuixeu, de manera aproximada, un gràfic de l'energia respecte a la coordenada de reacció per al mecanisme A, i un altre gràfic per al mecanisme B. Indiqueu en els gràfics les energies d'activació, els estats de transició (complex activat) i la variació d'entalpia de la reacció global.

[1 punt]

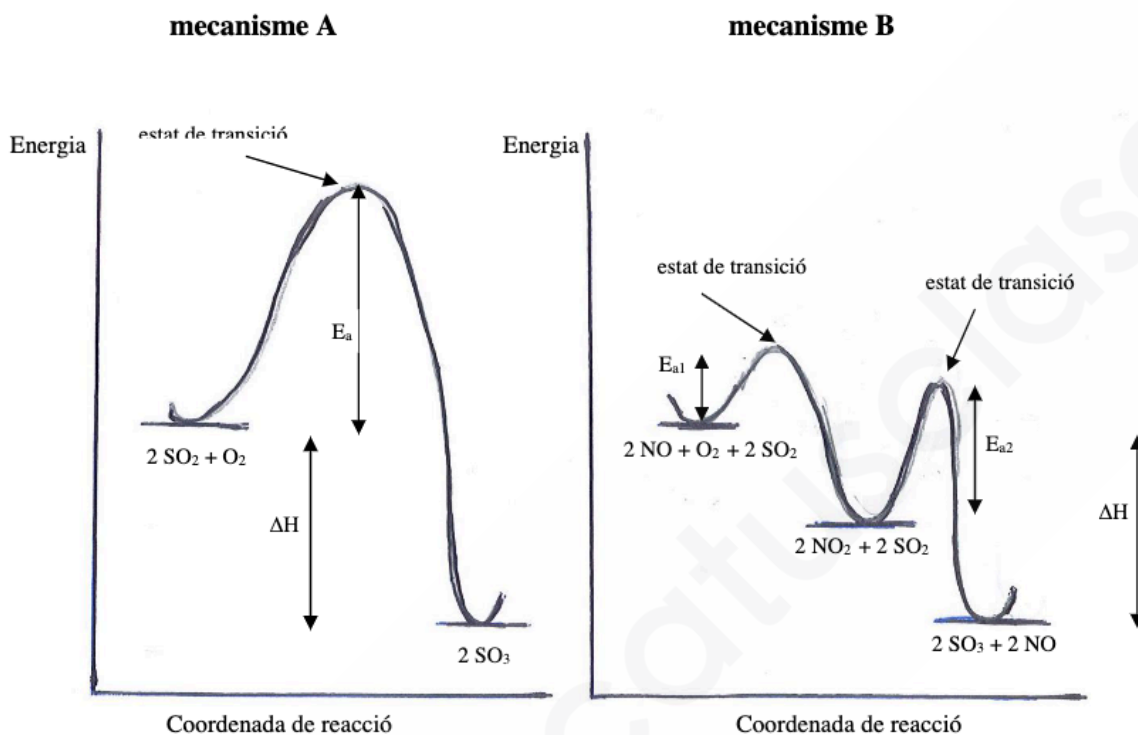
- b) Els estudis cinètics demostren que l'oxidació del diòxid de sofre a triòxid de sofre és una reacció d'ordre 1 respecte a l'oxigen, i d'ordre 2 respecte al diòxid de sofre. Escriviu l'equació de velocitat de la reacció i deduïu les unitats de la constant de velocitat. Expliqueu quina funció fa el monòxid de nitrogen en el mecanisme B.

[1 punt]

Solució:

Pregunta 4a

Gràfics energia vs coordenada de reacció



Puntuació

Dibuix aproximat del mecanisme A	[0,2 p]
Dibuix aproximat del mecanisme B	[0,3 p]
Indicació de les energies d'activació (E_a , E_{a1} , E_{a2})	[0,2 p]
Indicació de l'entalpia de la reacció global (ΔH)	[0,1 p]
Indicació dels estats de transició	[0,2 p]

- En el dibuix del mecanisme A. Es pot indicar en la línia horitzontal inicial "reactius" enlloc de " $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2$ " i en la línia horitzontal final "productes" enlloc de " 2SO_3 ". Cal que la línia dels "productes" estigui per sota de la dels "reactius" (ja que $\Delta H < 0$).
- En el dibuix del mecanisme B. Cal que es visualitzi que la $E_{a1} < E_{a2}$ i que la línia dels "productes" estigui per sota de la dels "reactius" (ja que $\Delta H < 0$).

Pregunta 4b

Equació de velocitat

Sabem que: $v = k [\text{O}_2]^m [\text{SO}_2]^n$

Ordre de reacció respecte el $\text{O}_2 = 1 \Rightarrow m = 1$

Ordre de reacció respecte el $\text{SO}_2 = 2 \Rightarrow n = 2$

Per tant, l'equació de velocitat és: $v = k [\text{O}_2] [\text{SO}_2]^2$ [0,3 p]

Dedució de les unitats de la constant de velocitat

La velocitat d'una reacció ens dóna la variació de la concentració d'una espècie en un determinat temps. Les seves unitats són:

$v = \Delta c / \Delta t \Rightarrow v: \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ [0,2 p]

Si $v = k [\text{O}_2] [\text{SO}_2]^2$

$\Rightarrow k = v / [\text{O}_2] [\text{SO}_2]^2 \Rightarrow k: (\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}) / (\text{mol L}^{-1})^3$

Unitats de la constant de velocitat: $k: \text{mol}^{-2} \text{L}^2 \text{s}^{-1}$ [0,2 p]

- *També és correcte si ho expressen, per exemple, com: $\text{M}^{-2} \text{s}^{-1}$*
- *Es correcte si utilitzen qualsevol altra unitat de concentració i temps.*

Funció del monòxid de nitrogen [0,3 p]

Afegint NO, la reacció d'oxidació del SO_2 a SO_3 és més ràpida. El NO actua de **catalitzador**: la reacció té lloc mitjançant un altre mecanisme (el B enlloc de l'A), on **disminueix l'energia d'activació**.