

6. El pentaòxid de dinitrogen és un compost altament reactiu que pot donar lloc a diferents reaccions de descomposició en fase gasosa, com per exemple:



- a) Raoneu, qualitativament, si la variació d'entropia estàndard (ΔS°) de la reacció anterior, a 298 K, és positiva o negativa. Calculeu-ne el valor a partir de les dades de la taula termodinàmica següent:

Substància	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{NO}_2(\text{g})$	$\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$
Entropia estàndard absoluta (S°) ($\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	205,0	240,1	355,7

Digueu si la reacció de descomposició del N_2O_5 en NO_2 i O_2 és espontània a temperatures altes o baixes, i justifiqueu, qualitativament, la resposta. Suposeu que els valors d'entalpia i d'entropia estàndard no varien amb la temperatura.

[1,25 punts]

- b) En estudiar la cinètica de descomposició del N_2O_5 en NO_2 i O_2 , a la temperatura de 298 K, hem obtingut les dades experimentals següents:

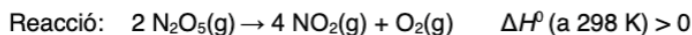
$[\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})]$ (mol L^{-1})	$5,00 \times 10^{-2}$	$3,00 \times 10^{-2}$
Velocitat de reacció ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$8,5 \times 10^{-5}$	$5,1 \times 10^{-5}$

Determineu l'ordre de reacció, i calculeu el valor de la constant de velocitat. Raoneu, a partir d'un model cinètic, quin efecte té sobre la velocitat de reacció l'addició d'un catalitzador.

[1,25 punts]

Solució:

Pregunta 6a



Raonar, qualitativament, si ΔS° és positiva o negativa

A nivell microscòpic, l'entropia ens indica el grau de desordre d'un sistema.

Si: **desordre** $\uparrow \Rightarrow S \uparrow$

Com més mol de gasos tenim, més alt serà el desordre.

Si: **n(gasos)** $\uparrow \Rightarrow$ **desordre** \uparrow

[0,2 p]

$$\Delta S^\circ(\text{reacció}) = S^\circ_{\text{productes}} - S^\circ_{\text{reactius}}$$

A la reacció tenim:

$$n(\text{gasos, productes}) > n(\text{gasos, reactius})$$

$$\Rightarrow S^\circ_{\text{productes}} > S^\circ_{\text{reactius}} \quad \Rightarrow \Delta S^\circ(\text{reacció}) > 0$$

[0,2 p]

Calculem l'entropia de la reacció

$$\Delta S^\circ = \sum n_p S^\circ(\text{productes}) - \sum n_r S^\circ(\text{reactius})$$

$$\Delta S^\circ = [(4 \times S^\circ_{\text{diòxid de nitrogen}}) + (1 \times S^\circ_{\text{oxigen}})] - [(2 \times S^\circ_{\text{pentaòxid de dinitrogen}})]$$

[0,2 p]

$$\Delta S^\circ = [(4 \times 240,1) + (1 \times 205,0)] - [(2 \times 355,7)]$$

$$\Delta S^\circ = 454,0 \text{ J / K}$$

[0,2 p]

Justificació de l'espontaneïtat de la reacció a T altes o baixes

L'espontaneïtat depèn de l'energia lliure de la reacció, ΔG° .

Si $\Delta G^\circ < 0 \Rightarrow$ la reacció és espontània

[0,2 p]

L'energia lliure de la reacció, a p i T constant, es pot calcular a partir de la variació d'entalpia i entropia de la reacció: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$

[0,1 p]

Dades. $\Delta H^\circ > 0$ (suposem que no varia amb la T)

$\Delta S^\circ > 0$ (suposem que no varia amb la T)

$T > 0$ (la temperatura en K sempre és positiva)

Equació: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$

Primer terme: $(\Delta H^\circ) > 0$ (sempre)

Segon terme: $(T \Delta S) > 0$ (sempre)

A temperatures altes:

$(T \Delta S^\circ) > \Delta H^\circ \Rightarrow \Delta G^\circ < 0 \Rightarrow$ la reacció és espontània

Pregunta 6b

Determinació de l'ordre de reacció

L'equació de la velocitat de la reacció es pot escriure: $v = k [N_2O_5]^a$

on "a" és l'ordre de reacció respecte al pentaòxid de dinitrogen.

De la taula de dades experimentals podem deduir que:

Quan la concentració de N_2O_5 passa de $5,00 \times 10^{-2} \text{ M}$ a $3,00 \times 10^{-2} \text{ M}$ tenim un factor multiplicatiu de 0,6.

\Rightarrow la velocitat passa de $8,5 \times 10^{-5} \text{ M/s}$ a $5,1 \times 10^{-5} \text{ M/s}$: factor multiplicatiu de 0,6.

$\Rightarrow a = 1$ La reacció serà d'ordre 1

[0,5 p]

Procediment alternatiu

Segon experiment: $5,1 \times 10^{-5} = k (3,00 \times 10^{-2})^a$

Primer experiment: $8,5 \times 10^{-5} = k (5,00 \times 10^{-2})^a$

En dividir tenim: $0,6 = (0,6)^a \Rightarrow a = 1$ La reacció serà d'ordre 1

Càlcul de la constant de velocitat

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

Experiment 1: $8,5 \times 10^{-5} = k (5,00 \times 10^{-2})^1$

$$k = 1,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

[0,3 p]

Si no indiquen unitats (o són errònies) es penalitza 0,2 p.

Raonar l'efecte del catalitzador a la velocitat de reacció (model cinètic)

Un catalitzador és una substància que s'afegeix a la reacció, sense consumir-se, i augmenta la velocitat de la reacció.

Un catalitzador modifica el mecanisme de la reacció, aconseguint que en el nou mecanisme **disminueixi l'energia d'activació i augmenti la velocitat de reacció**.

[0,2 p]

Justificació: **han d'emprar UN del dos models**

[0,25 p]

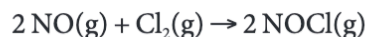
Model cinètic de l'estat de transició o complex activat

La velocitat d'una reacció depèn de l'energia d'activació o energia que han d'assolir les molècules de reactius per arribar a l'estat de transició: com més petita sigui més alta serà la velocitat.

Model cinètic de col·lisions

La velocitat d'una reacció és proporcional al nombre de xocs entre les molècules de reactius per unitat de volum i temps. L'energia d'activació és l'energia cinètica mínima que cal que assoleixin les molècules de reactius per reaccionar quan xoquen: com més petita sigui més alta serà la velocitat.

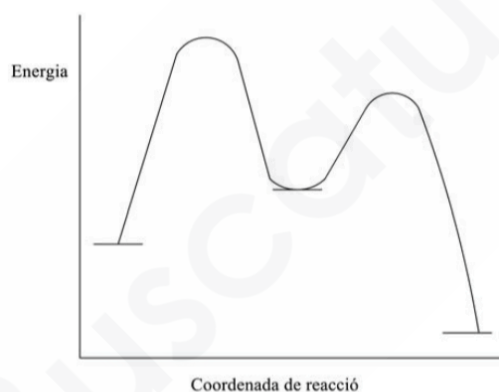
5. El monòxid de nitrogen reacciona amb clor gasós a 100 °C per a obtenir clorur de nitrosil, que és un reactiu utilitzat en la síntesi de la caprolactama, emprada finalment per a l'obtenció del niló 6. La reacció d'obtenció de clorur de nitrosil a partir de clor i monòxid de nitrogen és la següent:



Duem a terme tres experiments a diferents concentracions per a determinar la velocitat inicial de la reacció de formació del clorur de nitrosil. Els resultats obtinguts són els següents:

Experiment	Concentració inicial de NO (mol L^{-1})	Concentració inicial de Cl_2 (mol L^{-1})	Velocitat inicial ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)
1	0,0125	0,255	$2,25 \times 10^{-5}$
2	0,0125	0,510	$4,50 \times 10^{-5}$
3	0,0250	0,255	$9,00 \times 10^{-5}$

- a) Determineu els ordres de reacció respecte al Cl_2 i respecte al NO. Escriviu l'equació de velocitat. Calculeu el valor de la constant de velocitat.
 [1,25 punts]
- b) El diagrama d'energia d'una reacció amb dues etapes elementals presenta el perfil següent:



Marqueu en el diagrama les energies d'activació, els estats de transició (complex activat) i la variació de l'entalpia de la reacció global. La reacció global és endotèrmica o exotèrmica? Quina és l'etapa limitant de la velocitat de reacció? Justifiqueu les respostes.

[1,25 punts]

Solució:

PREGUNTA 5a

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

Cal trobar el valor dels ordres de reacció a i b, i el valor de la constant de velocitat k.

Determinació de l'ordre de reacció per a cada reactiu

Es pot fer numèrica o raonadament.

Numèricament:

Experiments 1 i 2:

$[\text{NO}] = \text{constant}$

$$v_2 / v_1 = [\text{Cl}_2]_2^b / [\text{Cl}_2]_1^b$$

$$b = \ln(v_2 / v_1) / \ln([\text{Cl}_2]_2^b / [\text{Cl}_2]_1^b)$$

$$b = \ln(4,50 \times 10^{-5} / 2,25 \times 10^{-5}) / \ln(0,510 / 0,255) = \ln 2 / \ln 2 = 1$$

$$b = 1 \text{ (ordre de reacció del clor)}$$

[0,4 p]

Experiments 1 i 3:

$[\text{Cl}_2] = \text{constant}$

$$v_3 / v_1 = [\text{NO}]_3^a / [\text{NO}]_1^a$$

$$a = \ln(v_3 / v_1) / \ln([\text{NO}]_3^a / [\text{NO}]_1^a)$$

$$a = \ln(9,00 \times 10^{-5} / 2,25 \times 10^{-5}) / \ln(0,0250 / 0,0125) = \ln 4 / \ln 2 = 2$$

$$a = 2 \text{ (ordre de reacció monòxid de nitrogen)}$$

[0,4 p]

Raonadament:

En duplicar la concentració de clor mantenint la concentració de monòxid de nitrogen (experiments 1 i 2) es duplica la velocitat de reacció. Per tant l'ordre parcial del clor és 1.

En duplicar la concentració de monòxid de nitrogen mantenint la concentració de clor (experiments 1 i 3) es quadruplica la velocitat de reacció. Per tant l'ordre parcial del monòxid de nitrogen és 2.

Determinació de la constant de velocitat

Utilitzar qualsevol de les dades dels tres experiments, per exemple 1er:

$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$$

$$k = v / ([\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2])$$

$$k = 2,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} / ((0,0125 \text{ mol L}^{-1})^2 \times 0,255 \text{ mol L}^{-1}) = 0,56 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1} \text{ o bé M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

[0,3 p]

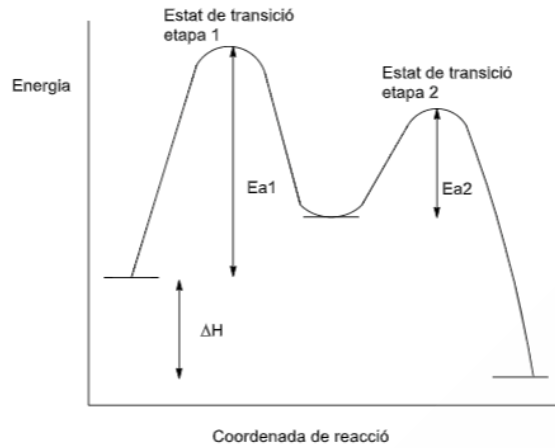
[Es penalitzarà -0,1p si no indiquen les unitats de la constant k]

Equació de velocitat

$$v = 0,56 [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2] \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

[0,15 p]

PREGUNTA 5b



E_{a1} : Energia d'activació de l'etapa 1

E_{a2} : Energia d'activació de l'etapa 2

ΔH : entalpia de la reacció

[0,75 p]

-0,15p si no s'indica bé l'estat de transició de l'etapa 1

-0,15p si no s'indica bé l'estat de transició de l'etapa 2

-0,15p si no s'indica bé l'energia d'activació E_{a1}

-0,15p si no s'indica bé l'energia d'activació E_{a2}

-0,15p si no s'indica bé l'entalpia de la reacció ΔH

La reacció és exotèrmica ja que l'energia dels productes és inferior als reactius.

[0,25 p]

L'etapa limitant de la velocitat de reacció és la primera ja que la seva energia d'activació és superior que a la segona.

[0,25 p]