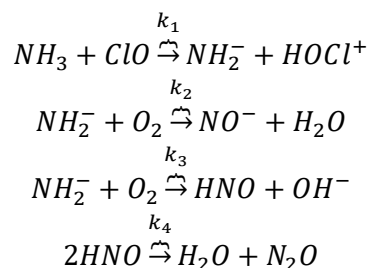


Taller mecanismos de reacción

Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá, Calle 44 # 45-67. Bogotá D.C., Colombia.
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental,
Ingeniería de las reacciones químicas



- 1) Se ha propuesto el siguiente mecanismo para la oxidación del amoníaco en presencia de ClO



- a) Utilizando la hipótesis de estado estacionario derive una expresión para la velocidad de formación del N_2O .
b) Cuáles serían las expresiones en los casos límites de la ecuación anterior para los siguientes casos a) $k_2 \gg k_3$ y b) $k_3 \gg k_2$
c) Discuta acerca de las velocidades relativas de formación de N_2O y H_2O para los dos casos anteriores.

Solución 1

- a) Planteando las ecuaciones cinéticas para los elementos involucrados en las reacciones, encontramos:

$$\begin{aligned}r_{NH_3} &= r_{ClO} = -k_1[NH_3][ClO] \\r_{NH_2} &= k_1[NH_3][ClO] - k_2[NH_2][O_2] - k_3[NH_2][O_2] \\r_{O_2} &= -k_2[NH_2][O_2] - k_3[NH_2][O_2] \\r_{NO} &= k_2[NH_2][O_2] \\r_{H_2O} &= k_2[NH_2][O_2] + k_4[HNO]^2 \\r_{HNO} &= k_3[NH_2][O_2] - 2k_4[HNO]^2 \\r_{OH} &= k_3[NH_2][O_2] \\r_{N_2O} &= k_4[HNO]^2\end{aligned}$$

Con la hipótesis de los estados estacionarios

$$\begin{aligned}r_{NH_2} = 0 &= k_1[NH_3][ClO] - (k_2 + k_3)[NH_2][O_2] \\&\rightarrow [NH_2][O_2] = \frac{k_1}{k_2 + k_3} [NH_3][ClO] \\r_{HNO} = 0 &= k_3[NH_2][O_2] - 2k_4[HNO]^2\end{aligned}$$

$$\rightarrow k_4[HNO]^2 = k_3[NH_2][O_2] = \frac{k_1 k_3}{2(k_2 + k_3)}[NH_3][ClO]$$

Y, por tanto,

$$r_{N_2O} = k_4[HNO]^2 = \frac{k_1 k_3}{2(k_2 + k_3)}[NH_3][ClO]$$

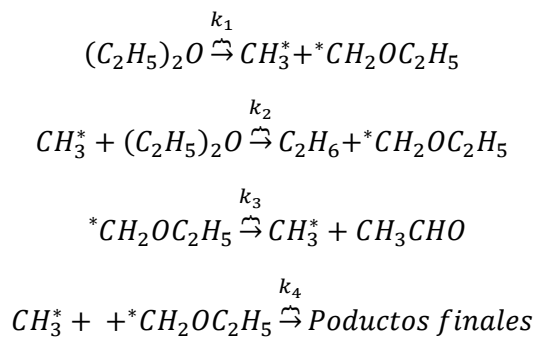
b) Si $k_2 \gg k_3$

$$k_2 + k_3 \cong k_2 \rightarrow r_{N_2O} = \frac{k_1 k_3}{2k_2}[NH_3][ClO]$$

c) Si $k_3 \gg k_2$

$$k_2 + k_3 \cong k_3 \rightarrow r_{N_2O} = \frac{k_1 k_3}{2k_3}[NH_3][ClO] = \frac{k_1}{2}[NH_3][ClO]$$

2) Se ha postulado que la descomposición térmica del éter dietílico se verifica por medio del siguiente mecanismo en cadena



Utilizando la hipótesis de estado estacionario, derive una expresión para la velocidad de reacción

Solución 2

Planteando las ecuaciones cinéticas para los elementos involucrados en las reacciones, encontramos:

$$\begin{aligned} r_{(C_2H_5)_2O} &= -k_1[(C_2H_5)_2O] - k_2[CH_3^*][(C_2H_5)_2O] \\ r_{CH_3^*} &= k_1[(C_2H_5)_2O] - k_2[CH_3^*][(C_2H_5)_2O] + k_3[^*C_2H_2OC_2H_5] - k_4[CH_3^*][^*C_2H_2OC_2H_5] \\ r_{^*C_2H_2OC_2H_5} &= k_1[(C_2H_5)_2O] + k_2[CH_3^*][(C_2H_5)_2O] - k_3[^*C_2H_2OC_2H_5] \\ &\quad - k_4[CH_3^*][^*C_2H_2OC_2H_5] \end{aligned}$$

Bajo la hipótesis de estado estacionario tenemos que

$$r_{CH_3^*} = k_1[(C_2H_5)_2O] - k_2[CH_3^*][(C_2H_5)_2O] + k_3[*C_2H_2OC_2H_5] - k_4[CH_3^*][*C_2H_2OC_2H_5] = 0$$

$$r_{C_2H_2OC_2H_5} = k_1[(C_2H_5)_2O] + k_2[CH_3^*][(C_2H_5)_2O] - k_3[*C_2H_2OC_2H_5] - k_4[CH_3^*][*C_2H_2OC_2H_5] = 0$$

Sumando estas ecuaciones:

$$2k_1[(C_2H_5)_2O] - 2k_4[CH_3^*][*C_2H_2OC_2H_5] = 0 \\ \rightarrow k_4[CH_3^*][*C_2H_2OC_2H_5] = k_1[(C_2H_5)_2O]$$

Restando estas ecuaciones:

$$2k_2[CH_3^*][(C_2H_5)_2O] - 2k_3[*C_2H_2OC_2H_5] = 0 \\ \rightarrow k_2[CH_3^*][(C_2H_5)_2O] = k_3[*C_2H_2OC_2H_5]$$

Que reorganizadas se pueden ver como

$$[CH_3^*] = \frac{k_3}{k_2} \frac{[*C_2H_2OC_2H_5]}{[(C_2H_5)_2O]}, \quad [CH_3^*] = \frac{k_1}{k_4} \frac{[(C_2H_5)_2O]}{[*C_2H_2OC_2H_5]}$$

Es decir que,

$$\frac{k_3}{k_2} \frac{[*C_2H_2OC_2H_5]}{[(C_2H_5)_2O]} = \frac{k_1}{k_4} \frac{[(C_2H_5)_2O]}{[*C_2H_2OC_2H_5]} \\ \rightarrow [*C_2H_2OC_2H_5]^2 = [(C_2H_5)_2O]^2 \frac{k_1 k_2}{k_4 k_3}$$

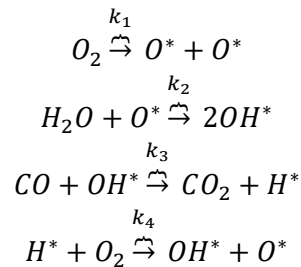
Y, por lo tanto

$$[CH_3^*] = \frac{k_3}{k_2} \frac{[*C_2H_2OC_2H_5]}{[(C_2H_5)_2O]} = \frac{k_3}{k_2} \frac{\sqrt{[(C_2H_5)_2O]^2 \frac{k_1 k_2}{k_4 k_3}}}{[(C_2H_5)_2O]} \\ \rightarrow [CH_3^*] = \frac{k_3}{k_2} \sqrt{\frac{k_1 k_2}{k_4 k_3}} = \sqrt{\frac{k_1 k_3}{k_4 k_2}}$$

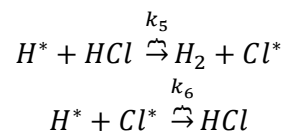
Reemplazando esto en la ecuación de velocidad del éter dietílico, adquirimos

$$r_{(C_2H_5)_2O} = -k_1[(C_2H_5)_2O] - k_2 \left(\sqrt{\frac{k_1 k_3}{k_4 k_2}} \right) [(C_2H_5)_2O] \\ \rightarrow r_{(C_2H_5)_2O} = - \left(k_1 + k_2 \sqrt{\frac{k_1 k_3}{k_4 k_2}} \right) [(C_2H_5)_2O]$$

3) Retardantes de llama. Los radicales de hidrógeno son importantes para mantener las reacciones de combustión. En consecuencia, si se introducen compuestos químicos que consuman dichos radicales, las llamas se extinguirán. Aunque ocurren muchas reacciones en el proceso de combustión, se elegirá la combustión de CO como sistema modelo para ilustrar el proceso (S. Senkan et al., Combustion and flame, 69, 113, 1987). En ausencia de un retardante de llama se presentan las siguientes reacciones:



Las dos últimas reacciones son rápidas en comparación con las dos primeras. Cuando se introduce ácido clorhídrico que actúa como retardante de llama, se producen las siguientes reacciones adicionales:

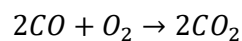


Asuma que todas las reacciones son elementales y que la hipótesis de estado pseudo-estacionario es válida para los radicales O^* , OH^* y Cl^* .

- Derive la velocidad de reacción para el consumo de CO cuando no hay retardante de llama.
- Derive una ecuación para la concentración de H^* en función del tiempo para la combustión no inhibida y para la combustión en presencia de HCl . Haga un diagrama de H^* vs tiempo en ambos casos, suponga que las concentraciones de O_2 , CO y H_2O son constantes.

Solución 3

La reacción completa de la combustión es



Siendo posible expresar la velocidad de reacción para CO como

$$-r_{CO} = r_{CO_2}$$

Donde,

$$r_{CO_2} = k_3[OH^*][CO]$$

Además, suponiendo estado estacionario para O^* , OH^* observamos que

$$\begin{aligned} r_{O^*} = 0 &= 2k_1[O_2] - k_2[H_2O][O^*] + k_4[O_2][H^*] \\ r_{OH^*} = 0 &= 2k_2[H_2O][O^*] - k_3[CO][OH^*] + k_4[O_2][H^*] \end{aligned}$$

Y, con $2r_{O^*} + r_{OH^*}$

$$\begin{aligned} 4k_1[O_2] - k_3[CO][OH^*] + 3k_4[H^*][O_2] &= 0 \\ \rightarrow k_3[CO][OH^*] &= 3k_4[H^*][O_2] + 4k_1[O_2] \end{aligned}$$

Adquiriendo,

$$-r_{CO} = r_{CO_2} = k_3[OH^*][CO] = 3k_4[H^*][O_2] + 4k_1[O_2]$$

- a)** Para el caso en el que no está inhibida, la velocidad de reacción para los radicales hidrógenos se ven como:

$$\begin{aligned} r_{H^*} &= k_3[OH^*][CO] - k_4[H^*][O_2] \\ \rightarrow r_{H^*} &= \frac{d[H^*]}{dt} = (3k_4[H^*][O_2] + 4k_1[O_2]) - k_4[H^*][O_2] = 2k_4[H^*][O_2] + 4k_1[O_2] \end{aligned}$$

Como la concentración de O_2 se supone constante, entonces:

$$\begin{aligned} \int_{[H^*]_0}^{[H^*]} \frac{d[H^*]}{2k_4[H^*][O_2] + 4k_1[O_2]} &= \int_0^t dt \\ \frac{1}{2k_4[O_2]} \ln \left(\frac{2k_4[H^*][O_2] + 4k_1[O_2]}{2k_4[H^*]_0[O_2] + 4k_1[O_2]} \right) &= t \\ \rightarrow [H^*]_{(t)} &= \left([H^*]_0 + 2 \frac{k_1}{k_4} \right) e^{2k_4[O_2]t} - 2 \frac{k_1}{k_4} \end{aligned}$$

- b)** Cuando se agrega inhibidor aparecen unas reacciones nuevas. Suponiendo estado pseudo-estacionario para la molécula de Cl^* , tenemos

$$\begin{aligned} r_{Cl^*} = 0 &= k_5[H^*][HCl] - k_6[H^*][Cl^*] \\ \rightarrow k_5[H^*][HCl] &= k_6[H^*][Cl^*] \end{aligned}$$

Siendo posible reescribir la rapidez del radical de hidrógeno como

$$\begin{aligned} r_{H^*} &= k_3[OH^*][CO] - k_4[H^*][O_2] - k_5[H^*][HCl] - k_6[H^*][Cl^*] \\ r_{H^*} &= \frac{d[H^*]}{dt} = 2k_4[H^*][O_2] + 4k_1[O_2] - 2k_5[H^*][HCl] = \end{aligned}$$

$$\rightarrow \frac{d[H^*]}{dt} = (2k_4[O_2] - 2k_5[HCl])[H^*] + 4k_1[O_2]$$

Y, con base en que $[O_2] = [HCl] = cte$, encontramos:

$$\int_{[H^*]_0}^{[H^*]} \frac{d[H^*]}{(2k_4[O_2] - 2k_5[HCl])[H^*] + 4k_1[O_2]} = \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{(2k_4[O_2] - 2k_5[HCl])} \ln \left(\frac{(2k_4[O_2] - 2k_5[HCl])[H^*] + 4k_1[O_2]}{(2k_4[O_2] - 2k_5[HCl])[H^*]_0 + 4k_1[O_2]} \right) = t$$

$$\rightarrow [H^*]_{(t)} = \left([H^*]_0 + \frac{2k_1[O_2]}{k_4[O_2] - k_5[HCl]} \right) e^{(2k_4[O_2] - 2k_5[HCl])t} - \frac{2k_1[O_2]}{k_4[O_2] - k_5[HCl]}$$

Nota: Bajo la suposición de $[H^*]_0 = 0$ y tomando $A = 4k_1[O_2]$, $B = 2k_4[O_2]$, $C = (2k_4[O_2] - 2k_5[HCl])$.

Nos encontramos con que las ecuaciones para el caso en el que no está inhibida y sí está inhibida se escriben, respectivamente, como:

$$[H^*]_{(t)} = \frac{A}{B} (e^{Bt} - 1), \quad [H^*]_{(t)} = \frac{A}{C} \cdot (e^{Ct} - 1)$$

Las ecuaciones son similares pero la diferencia principal reside en que $C < B$, incluso, en algunos casos $(2k_4[O_2] < 2k_5[HCl])$, se puede tener $C < 0$.

