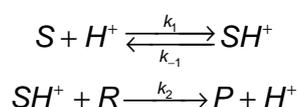




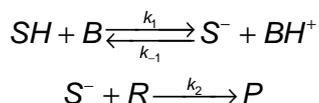
## PROBLEMAS DE FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

### TEMA 5. CATÁLISIS HOMOGÉNEA

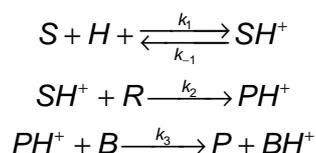
1. El mecanismo de reacción de la hidrólisis de ésteres mediante catálisis ácida específica está formado por dos etapas: una primera rápida donde el éster S se protona, seguida por una segunda etapa más lenta en la que se produce la reacción con agua, R, y da lugar a los productos P. Deducir la ecuación cinética en función de  $k_1$ ,  $k_{-1}$ , y  $k_2$ .



2. El mecanismo de reacción de una condensación aldol mediante catálisis básica específica está formado por dos etapas: una primera rápida de ionización del reactivo SH con una base B, seguida por una segunda etapa de reacción lenta que conduce a los productos, P. Deducir la ecuación cinética en función de  $k_1$ ,  $k_{-1}$ , y  $k_2$ .



3. Para algunas reacciones de carbonilación de aldehídos y cetonas se ha propuesto el siguiente mecanismo de reacción consistente en: una primera rápida de protonación en equilibrio, una segunda etapa también rápida de adición y, finalmente, una etapa más lenta de transferencia del protón a una base para formar el producto P. Deducir la ecuación cinética en función de  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$ ,  $k_{-2}$  y  $k_3$ .

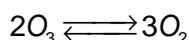




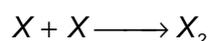
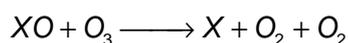
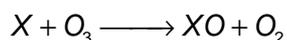
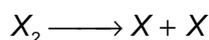
## PROBLEMAS DE FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

### TEMA 5. CATÁLISIS HOMOGÉNEA

4. Un ejemplo ilustrativo de la catálisis homogénea en fase gas es el efecto catalítico de los halógenos ( $X_2$ ) en la descomposición del ozono:



El mecanismo de reacción se cree que es el siguiente:



¿Cuál es la expresión de la velocidad de formación de  $O_2$ ?

¿Es  $X_2$  un catalizador en la descomposición del ozono? ¿Por qué?

5. La realización de unos experimentos de hidrólisis de acetato de p-nitrofenilo en una disolución tampón a 30 °C, llevó a la conclusión de que se trataba de una reacción de primer orden. La siguiente tabla muestra los valores de la constante cinética aparente ( $k'$ ) en función de la concentración de imidazole (cat.),  $I_m$ :

$I_m, \text{ mol l}^{-1}$	$k', \text{ min}^{-1}$
0	$1,91 \cdot 10^{-3}$
$0,5 \cdot 10^{-4}$	$2,34 \cdot 10^{-3}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,72 \cdot 10^{-3}$
$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3,16 \cdot 10^{-3}$
$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,64 \cdot 10^{-3}$

Determinar el valor de la constante cinética de las reacciones catalizadas y no catalizadas.



## PROBLEMAS DE FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

### TEMA 5. CATÁLISIS HOMOGÉNEA

6. La descomposición en fase líquida de  $\text{H}_2\text{NNO}_2$  catalizada por el ión acetato es una reacción de primer orden con respecto al reactivo. A partir de los datos incluidos en la tabla, formule la dependencia de la constante cinética de la reacción catalizada en función de la concentración del catalizador homogéneo.

$C_{\text{ACETATO}}, \text{mol l}^{-1}(\times 10^3)$	$k, \text{s}^{-1}(\times 10^5)$
3,55	3,53
3,97	3,90
4,14	4,10
6,83	6,35
9,61	8,76
10,2	9,2
13,6	12,1
15,8	13,3

7. La descomposición irreversible en fase líquida del reactivo A en presencia del catalizador B. El tiempo necesario para alcanzar el 50% de conversión de A está incluido en la siguiente tabla para diferentes valores de concentración inicial de A y concentración de catalizador. Determine los órdenes de reacción con respecto al reactivo A y al catalizador B, y estime el valor de la constante cinética de la reacción.

$C_{\text{A0}}, \text{mol l}^{-1}$	$C_{\text{B}}, \text{mol l}^{-1}$	t, min
1	0,001	17
1	0,002	12
2	0,003	9,8
2	0,004	8,5



## PROBLEMAS DE FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

### TEMA 5. CATÁLISIS HOMOGÉNEA

#### SOLUCIONES

- $r_p = k_2 K_1 C_S C_{H^+} C_R$
- $r_p = \frac{k_2 K_1}{K_{b_B}} C_{SH} C_{OH^-} C_R$
- $r_p = k_3 K_1 K_2 K_{a_{BH^+}} C_S C_R C_{BH^+}$
- $-r_{O_3} = 3k_2 \left( \frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} C_{X_2}^{1/2} C_{O_3}$
- $k_0 = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ;  $k_1 = 8,5 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- $k_0 = 7,36 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ;  $k_1 = 8,18 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- $n_A = 1$  ;  $n_B = 0,5$  ;  $k = 1,29 \text{ l}^{1/2} \text{ mol}^{1/2} \text{ min}^{-1}$