



(Enunciado aproximado, no se tiene el original)

2. Dada la siguiente reacción $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ en estado gaseoso

k (?)	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$14 \cdot 10^{-3}$	$25 \cdot 10^{-3}$	$64 \cdot 10^{-3}$
T (°C)	326	356	393	407	472

a) Haciendo gráfica (papel milimetrado) halla E_a

b) Justificar el orden de la reacción

c) E_a de la reacción inversa

Datos: $\Delta H_f(HI)$, $\Delta H_f(I_2)$ y R

>No se recuerda seguro si K en el enunciado tenía unidades o si eran L/mol·s

Resuelto por Basilea en <http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=3596#p16277>

Referencias:

-Gas Phase Chemical Reaction Systems. Experiments and Models 100 Years After Max Bodenstein
 The Hydrogen-Iodine Reactions: 100 Years Later, J.B. Anderson

<https://books.google.es/books?id=YEEiCQAAQBAJ&pg=PA166>

-Chemistry, The central science; Appendix C "THERMODYNAMIC QUANTITIES FOR SELECTED SUBSTANCES AT 298.15 K (25 °C)"

a) Tenemos una relación de constantes cinéticas y temperaturas, que podemos relacionar con la

ecuación de Arrhenius $k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$

Transformamos para realizar un ajuste lineal por mínimos cuadrados

$$\ln k = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \Rightarrow y = a x + b; y = \ln k; x = \frac{1}{T}; a = -\frac{E_a}{R}; b = \ln(A)$$

ln(k)	-7,60	-5,99	-4,27	-3,69	-2,75
T (K)	599	629	666	680	745
1/T (K ⁻¹)	1,67E-03	1,59E-03	1,50E-03	1,47E-03	1,34E-03

Realizamos un ajuste por mínimos cuadrados;

Con la calculadora Casio FX-82MS

realiza el ajuste $y=A+BX$

$r=-0,972$: buen ajuste lineal

$A=17,908$

$B=-15038$

Podemos hallar E_a espejando

$$-15038 = \frac{-E_a}{R}$$

$$E_a = 8,31 \cdot 15038 = 124965 \text{ J/mol}$$

Con tres cifras significativas

$E_a = 125 \text{ kJ/mol}$

(En referencias aparece $36,2+4,4 \text{ kcal/mol} = 169,7 \text{ kJ/mol}$)

Como se pide realizar la gráfica

<http://www.wolframalpha.com/input/?i=linear+fit+{{1.67e-3,+7.6},{1.59e-3,+5.99},{1.5e-3,+4.27},{1.47e-3,+3.69},{1.34e-3,+2.75}}>

Input interpretation:

fit	data	$\{\{1.67 \times 10^{-3}, -7.6\}, \{1.59 \times 10^{-3}, -5.99\}, \{1.5 \times 10^{-3}, -4.27\}, \{1.47 \times 10^{-3}, -3.69\}, \{1.34 \times 10^{-3}, -2.75\}\}$
	model	linear function

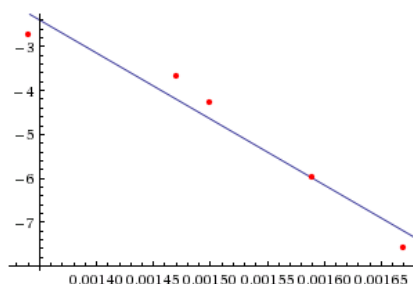
Least-squares best fit:

$$17.9081 - 15038.4x$$

Fit diagnostics:

AIC	BIC	R^2	adjusted R^2
11.1163	9.94465	0.945531	0.927375

Plot of the least-squares fit

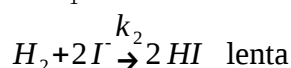
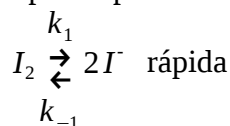




b) Si enunciado da las unidades de k, se puede deducir el orden con un análisis dimensional. En caso de que el enunciado no diera las unidades de k, hay que razonar el orden de reacción (ver referencias)

“Max Bodenstein opened the field of gas phase chemical kinetics in 1894 with his report of experimental studies of the hydrogen-iodine reaction $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$... He found second order kinetic expressions ... Despite Bodenstein’s considerations of alternative mechanisms ... these reactions soon became “textbook examples” of bimolecular reactions.”

Se puede plantear que se forma yoduro y el mecanismo es



La etapa lenta es la que determina la velocidad, que será $v = k_2[H_2][I^-]^2$

Del equilibrio podemos obtener una expresión para $[I^-]$ $K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[I^-]^2}{[I_2]} \Rightarrow [I^-]^2 = \frac{k_1}{k_{-1}} [I_2]$

Sustituyendo $v = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [H_2][I_2] = k' [H_2][I_2]$ que valida que es de primer orden respecto a cada reactivo y de orden dos global.

c) Para calcular la E_a de la reacción inversa podemos plantear un diagrama de entalpía (ver PAU Madrid 2015-Septiembre-A2, 2014-Junio-Coincidentes-B3, 2009-Junio-C3)

Asumiendo que en enunciado se tenían estos datos (ver referencias)

$$\Delta H_f^\circ(HI) = 25,94 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(I_2) = 62,25 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_r^\circ = 2 \cdot \Delta H_f^\circ(HI) - \Delta H_f^\circ(H_2) - \Delta H_f^\circ(I_2)$$

$$\Delta H_r^\circ = 2 \cdot 25,94 - 62,25 = -10,37 \text{ kJ/mol}$$

Es un proceso exotérmico.

Llamando E'_a a la energía de activación de la reacción inversa

$$E'_a = E_a + |\Delta H_r^\circ| = 125 + 10,37 = 135,37 \text{ kJ/mol}$$

