

10. Para estudiar la cinética de la reacción de descomposición del  $\text{N}_2\text{O}_5$  a 328 K:



se ha estudiado la variación de la presión que se produce en un recipiente cuyo volumen no varía y en que inicialmente sólo se introduce  $\text{N}_2\text{O}_5$  a una presión de 429 mm de Hg. La tabla de resultados obtenidos es:

tiempo (min)	0	5	8	10
$P_T$ (mm Hg)	429	663	758	811

Hallar el orden de la reacción y la constante de velocidad.

### Solución

- Las ecuaciones integradas de velocidad relacionan la concentración molar de reactante en un intervalo dado de tiempo.
- Los datos cinéticos que se obtuvieron, corresponden a presión total del sistema, es decir, representan la presión que ejerce la mezcla de gases (reactante más productos) al tiempo de realizarse la medición.
- Para resolver este problema se debe determinar que concentración de  $\text{N}_2\text{O}_5$  existe en el recipiente en cada intervalo de medición.
- El punto de partida de los cálculos está en el hecho que al inicio sólo hay  $\text{N}_2\text{O}_5$  y por lo tanto la presión del sistema corresponde a la presión de este único componente:
- Si se conoce la presión de un componente de una mezcla, se puede determinar la concentración molar, suponiendo comportamiento de gas ideal, a través de:

$$PV = nRT$$

para lo cual se requiere conocer el volumen del recipiente.

- Este volumen es constante durante la reacción por lo tanto todas las concentraciones calculadas estarán referidas al mismo volumen, el cual se asumirá como 1 L, volumen para el cual el número de moles presentes es igual a la concentración.

Entonces tenemos que la concentración inicial de  $\text{N}_2\text{O}_5$  se puede determinar a partir de:

$$P V = n R T$$

reordenando

$$\frac{P}{RT} = \frac{n}{V}$$

$$\frac{P}{RT} = M$$

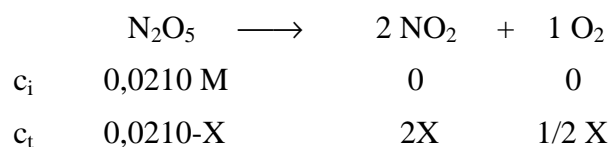
Para utilizar esta expresión se debe utilizar la presión en atm:

$$P \text{ (atm)} = \frac{429 \text{ mm Hg}}{760 \text{ mm Hg/atm}} = 0,564 \text{ atm}$$

Reemplazando

$$\frac{0,564 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm L/mol K} \times 328 \text{ K}} = 0,0210 \text{ mol/L}$$

Cuando la reacción progrese, esta concentración debe disminuir, al mismo tiempo que se forman cantidades proporcionales de  $\text{NO}_2$  y  $\text{O}_2$ . Se puede plantear entonces que cuando haya transcurrido un tiempo  $t$  la concentración del reactante habrá disminuído en  $x$ :



Después de un tiempo  $t$ , el número de moles de mezcla por litro será:

$$0,0210 - X + 2X + 1/2 X = 0,0210 + 1,5 X$$

Para cada medición se tiene la presión de la mezcla después de un tiempo  $t$  y se puede determinar el valor de  $X$ :

- Primer intervalo  $t = 5 \text{ min}$   $P = 663 \text{ mmHg} = 0,872 \text{ atm}$

$$\frac{0,872 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm L/mol K} \times 328 \text{ K}} = 0,0210 + 1,5X \text{ mol/L}$$

$$X = 7,61 \times 10^{-3}$$

Este valor corresponde a la disminución de la concentración de  $\text{N}_2\text{O}_5$ , por lo tanto la concentración que queda de reactante a los 5 min es:

$$0,0210 - 0,00761 = 0,0134 \text{ M}$$

- Segundo intervalo  $t = 8 \text{ min}$   $P = 758 \text{ mm Hg} = 0,997 \text{ atm}$

$$\frac{0,997 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm L/mol K} \times 328 \text{ K}} = 0,0210 + 1,5X \text{ mol/L}$$

$$X = 0,0107 \text{ M}$$

La concentración de  $\text{N}_2\text{O}_5 = 0,0210 - 0,0107 = 0,0103 \text{ M}$

- Tercer intervalo  $t = 10 \text{ min}$   $P = 811 \text{ mm Hg} = 1,067 \text{ atm}$

$$\frac{1,067 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm L/mol K} \times 328 \text{ K}} = 0,0210 + 1,5x \text{ mol/L}$$

$$x = 0,0124 \text{ M}$$

$$[\text{N}_2\text{O}_5] = 0,0210 - 0,0124 = 0,0086 \text{ M}$$

En cada intervalo de medición se restó la concentración inicial de reactivo menos el valor obtenido para X, por lo tanto al sustituir estos valores en la ecuación integrada de primer orden se debe asumir el tiempo total transcurrido desde el inicio de la reacción y no sólo la diferencia con la medición anterior.

Ecuación integrada de primer orden:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

Reemplazando lo datos obtenidos para cada intervalo:

- Primer intervalo  $[\text{N}_2\text{O}_5]_0 = 0,0210 \text{ M}$   $[\text{N}_2\text{O}_5]_t = 0,0134 \text{ M}$   
 $t_0 = 0 \text{ min}$   $t = 5 \text{ min}$

$$\ln \frac{0,0210}{0,0134} = k (5 \text{ min}) \quad k = 0,0901 \text{ min}^{-1}$$

- Segundo intervalo  $[\text{N}_2\text{O}_5]_0 = 0,0210 \text{ M}$   $[\text{N}_2\text{O}_5]_t = 0,0103 \text{ M}$   
 $t_0 = 0 \text{ min}$   $t = 8 \text{ min}$

$$\ln \frac{0,0210}{0,0103} = k (8 \text{ min}) \quad k = 0,0892 \text{ min}^{-1}$$

- Tercer intervalo  $[\text{N}_2\text{O}_5]_0 = 0,0210 \text{ M}$   $[\text{N}_2\text{O}_5]_t = 0,0086 \text{ M}$   
 $t_0 = 0 \text{ min}$   $t = 10 \text{ min}$

$$\ln \frac{0,0210}{0,0086} = k (10 \text{ min}) \quad k = 0,0898 \text{ min}^{-1}$$

Los valores de k calculados resultan constantes y por lo tanto la reacción es de primer orden. La constante de velocidad promedio es  $0,0898 \text{ min}^{-1}$

11. La constante de velocidad de primer orden para la descomposición de  $\text{N}_2\text{O}_5$  a  $\text{NO}_2$  y  $\text{O}_2$  a  $70^\circ\text{C}$  es  $6,82 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Suponga que iniciamos la reacción con 0,300 moles de  $\text{N}_2\text{O}_5$  en un recipiente de 500 mL. Determine: (a) ¿cuántos moles de  $\text{N}_2\text{O}_5$  quedarán después de 1,5 min? (b) ¿Cuántos min se requerirán para que la cantidad de  $\text{N}_2\text{O}_5$  disminuya a 0,030 moles? (c) ¿cuál es la vida media?

### Solución

- (a) La ecuación integrada de velocidad para una reacción de primer orden es:

$$\ln \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]} = kt$$

Se puede reemplazar los moles o incluso los gramos de sustancia en los términos de concentración, puesto que el reactivo aparece tanto en el numerador como en el denominador. En este caso se quiere calcular el número de moles de reactivo que quedan después de 1,5 min, por lo tanto se reemplazarán directamente los moles, aunque se conoce el volumen del recipiente.

El tiempo de reacción debe convertirse a segundos, pues la constante específica de velocidad está expresada en segundos:

$$1,5 \text{ min} \times 60 \frac{\text{s}}{\text{min}} = 90 \text{ s}$$

reemplazando se tiene que:

$$\ln \frac{0,300}{X} = 6,82 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} (90 \text{ s})$$

$$\ln 0,300 - \ln X = 6,138$$

$$-1,204 - \ln X = 6,138$$

$$\ln X = -7,342$$

$$X = 6,48 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

- (b) En este caso se conocen las concentraciones inicial y final y se requiere calcular el tiempo necesario para esa disminución:

$$\ln \frac{0,300}{0,030} = 6,82 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} X$$

$$\ln 10 = 6,82 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} X$$

$$X = \frac{2,302}{6,82 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}} = 33,76 \text{ s}$$

Se necesitan aproximadamente 34 s para que la concentración disminuya de 0,300 moles a 0,030 moles.

(c) La vida media de una reacción de primer orden se determina como sigue:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{6,82 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}}$$

$$t_{1/2} = 10,16 \text{ s}$$

12. La reacción  $A \rightarrow B$  es de primer orden y  $k$  es  $3,30 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Si la concentración inicial de A es 0,400 M y la concentración inicial de B es cero, calcular : (a) la concentración molar de A y B al cabo de 200 min; (b) el tiempo que demoraría en descomponerse el 65 % de A.

### Solución

(a) Este problema requiere un análisis previo:

- Se conoce la concentración inicial de ambos compuestos, reactante y producto.
- Utilizando la ecuación integrada de primer orden se puede calcular cuanto reactante queda después de 200 min de reacción.
- Por diferencia entre la concentración inicial y la concentración final de A, se obtiene cuanto A reaccionó.
- Finalmente si se conoce cuanto reactivo desapareció en ese tiempo, se puede determinar cuanto producto debe haber generado.

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

$$200 \text{ min} \times 60 \frac{\text{s}}{\text{min}} = 12.000 \text{ s}$$

$$\ln \frac{0,400}{X} = 3,30 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} (12.000 \text{ s})$$

$$\ln 0,400 - \ln X = 0,396$$

$$-0,916 - 0,396 = \ln X$$

$$-1,312 = \ln X$$

$$X = 0,269 \text{ M}$$

La concentración de A después de 200 min es 0,269 M, por lo tanto, ha desaparecido  $0,400 \text{ M} - 0,269 \text{ M} = 0,131 \text{ M}$  del reactivo.

De acuerdo a la ecuación por cada mol de A que reacciona se forma 1 mol de B, entonces cuando reaccionan 0,131 M de A se forman 0,131 M de B.

- (b) Para una reacción de primer orden, el tiempo que demora en descomponerse un porcentaje determinado de reactante es independiente de la concentración de éste, como se demostrará en el cálculo siguiente:

Primero, hay que tener presente que en la ecuación de primer orden se debe reemplazar la concentración inicial y la concentración final de reactante, por lo tanto si reacciona el 65 % del reactivo, lo que queda sin reaccionar es  $100 - 65 = 35 \%$ .

#### ◆ Método 1

Se puede trabajar con las concentraciones reales, o sea

$$0,400 \text{ M} \longrightarrow 100 \%$$

$$X \longrightarrow 35 \%$$

$$X = 0,140 \text{ M}$$

Conociendo las concentraciones inicial y final se reemplazan en la ecuación de primer orden:

$$\ln \frac{0,400}{0,140} = 3,30 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} X$$

$$1,05 = 3,30 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} X$$

$$X = 31.812 \text{ s}$$

Dividiendo este resultado por 3600 se convierte a horas:

$$\frac{31.812 \text{ s}}{3.600 \text{ s/hr}} = 8,84 \text{ hr}$$

### ◆ Método 2

Expresando las concentraciones de reactante en términos de porcentajes, se tiene que:

$$\ln \frac{100}{35} = 3,30 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} X$$

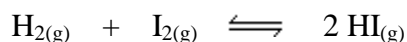
$$X = 31.812 \text{ s} = 8,84 \text{ hr}$$

Se puede comprobar que no es necesario conocer las concentraciones reales, sino que es suficiente expresar estas cantidades en porcentaje.

13. Experimentalmente se ha encontrado que la reacción entre el  $\text{H}_2$  gaseoso y el  $\text{I}_2$  gaseoso para producir  $\text{HI}$  gaseoso, es de orden uno con respecto a ambos reactantes. ¿Cuánto aumentará la velocidad de reacción si se triplica la presión manteniendo constante la temperatura?

### Solución

La ecuación de la reacción es:



$$v = k [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

Para determinar el efecto que producirá un aumento de la presión, se puede razonar de dos maneras:

- Un aumento de la presión al triple, a temperatura constante implica que el volumen disminuye a un tercio, dado que el producto  $PV$  es constante.

Si el volumen disminuye a  $1/3$  entonces la concentración de las especies aumenta al triple.

- De la relación  $P V = n R T$  se puede deducir que un cambio en la presión afecta directamente la concentración de cada reactivo, ya que:

$$P = \frac{n R T}{V} \quad \text{pero } \frac{n}{V} = M, \text{ entonces}$$

$$P = M \times RT$$

por lo tanto un aumento de la presión al triple aumenta la concentración también al triple.

Para determinar cómo varía la velocidad, se puede asumir valores para las concentraciones de reactivos antes de modificar la presión. Para hacer más fáciles los cálculos, se asumirá que:

$$[\text{H}_2] = 1 \text{ M} \quad \text{y} \quad [\text{I}_2] = 1 \text{ M}$$

entonces si las concentraciones aumentan al triple cuando se aumenta la presión, las nuevas concentraciones de reactivos serán:

$$[\text{H}_2] = 3 \text{ M} \quad \text{y} \quad [\text{I}_2] = 3 \text{ M}$$

Reemplazando estas concentraciones en la ley de velocidad, se obtiene:

$$v_2 = k (3 \text{ M}) (3 \text{ M})$$

$$v_1 = k (1 \text{ M}) (1 \text{ M})$$

dividiendo ambas expresiones queda:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k (9 \text{ M}^2)}{k (1 \text{ M}^2)}$$

simplificando se obtiene:

$$\frac{v_2}{v_1} = 9$$

La velocidad de reacción aumenta 9 veces cuando la presión se triplica.

- 14** . En una reacción de primer orden :  $\text{A} \longrightarrow \text{B} + \text{C}$ , se obtiene experimentalmente que la concentración inicial de A se reduce al 30 % en 10 hr. Calcular el tiempo necesario para que la concentración de A: (a) se reduzca al 80 % de la inicial; (b) se reduzca en un 40 %.

### Solución

Las dos preguntas del problema parecen muy similares, sin embargo en la primera la concentración de A después del tiempo t es directamente la que se indica: 80% de la inicial, mientras que en la segunda pregunta se pide calcular el tiempo que se requiere para que la concentración de A llegue a  $100 - 40 = 60$  % de la inicial.

Para reacción de primer orden:

$$\ln \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]} = kt$$

Primero se debe calcular el valor de  $k$  con los datos entregados al inicio del problema:

$$[A]_o = 100 \%$$

$$[A] = 30 \%$$

$$t = 10 \text{ hr}$$

Reemplazando

$$\ln \frac{100}{30} = k (10 \text{ hr})$$

$$\ln 3,333 = k (10 \text{ hr})$$

$$1,204 = k (10 \text{ hr})$$

$$k = 0,1204 \text{ hr}^{-1}$$

- (a) Para calcular el tiempo necesario para que la concentración de A disminuya al 80 %, reemplazamos:

$$[A]_o = 100 \%$$

$$[A] = 80 \%$$

$$k = 0,1204 \text{ hr}^{-1}$$

$$\ln \frac{100}{80} = 0,1204 \text{ hr}^{-1} \times t$$

$$\ln 1,25 = 0,1204 t$$

$$0,223 = 0,1204 t$$

$$t = 1,85 \text{ hr}$$

- (b) Para calcular cuanto tiempo tarde en disminuir la concentración de A al 60 %

$$[A]_o = 100 \%$$

$$[A] = 60 \%$$

$$k = 0,1204 \text{ hr}^{-1}$$

Reemplazando:

$$\ln \frac{100}{60} = 0,1204 \text{ hr}^{-1} \times t$$

$$t = 4,24 \text{ hr}$$

15. Para una reacción:  $A_{(g)} \longrightarrow B_{(g)} + C_{(g)}$ , que es de segundo orden, se encuentra que a 300 K la presión total varía de 600 mm Hg a 663 mm Hg en 33 min. La reacción se realiza en un recipiente a volumen constante y en el que inicialmente se introduce sólo el gas A. Calcular : (a) la constante específica de velocidad; (b) la concentración de A que ha reaccionado al cabo de los 33 min.

### Solución

- (a) Para una reacción de segundo orden:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Las presiones parciales de los componentes de una mezcla gaseosa son proporcionales a las concentraciones relativas de esas especies, ya que:

$$PV = nRT$$

despejando P, queda

$$P = \frac{n}{V} RT$$

pero  $\frac{n}{V} = M$

entonces  $\frac{P}{RT} = M$

Al inicio de la reacción sólo hay un componente en el recipiente y por lo tanto la presión inicial, que es 600 mm Hg corresponde a la presión de A antes de reaccionar que expresada en atm es:

$$\frac{600 \text{ mm Hg}}{760 \frac{\text{mm Hg}}{\text{atm}}} = 0,789 \text{ atm}$$

reemplazando

$$[A]_0 = \frac{P_0}{RT}$$

$$[A]_0 = \frac{0,789 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 300 \text{ K}} = 0,0321 \text{ mol L}^{-1}$$

Al cabo de 33 min de reacción, parte de la sustancia A ha reaccionado transformándose en B y C por lo tanto la presión final, 663 mm Hg corresponde a la presión que ejercen los 3 gases.

Ahora bien, se sabe que la presión del gas A debe disminuir durante este lapso, mientras que las presiones de los productos deben aumentar. Como no se conoce en cuanto varían las presiones parciales se puede expresar la variación de las presiones en función de la relación estequiométrica de la ecuación química:

	$A_{(g)}$	$\longrightarrow$	$B_{(g)}$	+	$C_{(g)}$
Presión inicial	0,789 atm		0 atm		0 atm
Presión a los 33 min	0,789-X		X		X

La presión total en el recipiente corresponde a la suma de las presiones parciales:

$$P_{\text{Total}} = P_A + P_B + P_C$$

La presión total al cabo de 33 min resultó ser 663 mm Hg, que expresada en atm es  $663/760 = 0,872$  atm. Reemplazando los valores:

$$0,872 \text{ atm} = (0,789 - X) + X + X$$

$$0,872 \text{ atm} = 0,789 + X$$

$$X = 0,872 - 0,789 = 0,083 \text{ atm}$$

La presión parcial de A después de 33 min es entonces :

$$P = 0,789 - X$$

$$P = 0,789 - 0,083 = 0,706 \text{ atm}$$

Este valor se reemplaza entonces en:

$$[A] = \frac{P}{RT}$$

$$[A] = \frac{0,706 \text{ atm}}{0,082 \left[ \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \right] \times 300 \text{ K}}$$

$$[A] = 0,0287 \text{ mol L}^{-1}$$

Reemplazando en la ecuación de segundo orden:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

$$\frac{1}{0,0287 \text{ mol L}^{-1}} = \frac{1}{0,0321 \text{ mol L}^{-1}} + k (33 \text{ min})$$

$$(34,84 - 31,18) \frac{\text{L}}{\text{mol}} = k (33 \text{ min})$$

$$k = 0,11 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

(b) La concentración inicial de A es:

$$[A]_0 = 0,0321 \text{ M}$$

La concentración final de A es:

$$[A] = 0,0287 \text{ M}$$

Por lo tanto, la cantidad de A que ha reaccionado es:

$$0,0321 - 0,0287 = 3,40 \times 10^{-3} \text{ M}$$

16. Estudiando la reacción de descomposición de una sustancia A se encuentra que en 1.000 s la concentración inicial de A queda reducida a la mitad. ¿Qué fracción de A quedará sin reaccionar a los 2.000 s en los siguientes casos: (a) la reacción es de orden cero con respecto a A; (b) la reacción es de orden 1 con respecto a A y (c) la reacción es de segundo orden con respecto a A.

### Solución

(a) Orden Cero

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

Por definición  $t_{1/2}$  corresponde al tiempo que la concentración inicial queda reducida a la mitad, por lo tanto  $t_{1/2} = 1000 \text{ s}$ .

Expresando k en función de  $[A]_0$ :

$$1.000 = \frac{[A]_0}{2k}$$

$$k = \frac{[A]_0}{2.000}$$

Para reacción de orden cero:

$$[A] = [A]_0 - kt$$

$$[A] = [A]_0 - \frac{[A]_0}{2.000} \times 2.000$$

por lo tanto

$$[A] = 0$$

es decir, al cabo de 2.000 s no quedará nada del reactivo A, cualquiera sea su concentración inicial

(b) orden 1

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

$$k = \frac{0,693}{1.000 \text{ s}} = 6,93 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

sea  $[A]_0 = 1$

$[A] = X$

$$\ln \frac{1}{X} = 6,93 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \times 2.000 \text{ s}$$

$$\ln 1 - \ln X = 1,386$$

$$0 - \ln X = 1,386$$

$$\ln X = -1,386$$

$$X = 0,25$$

queda sin reaccionar 0,25 moles de un total inicial de 1 mol, o sea quedará el 25 % de la concentración inicial al cabo de 2.000 s, cualquiera sea el valor de la concentración inicial.

(c) Orden 2

$$t_{1/2} = \frac{1}{k [A]_0}$$

$$k = \frac{1}{1.000 [A]_0}$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \frac{1}{1.000 [A]_0} \times 2.000 \text{ s}$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \frac{2}{[A]_0}$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{3}{[A]_0}$$

invirtiendo las fracciones:

$$[A] = \frac{[A]_0}{3}$$

Por lo tanto cualquiera que sea la concentración inicial de A, a los 2.000 s quedará 1/3, es decir, un 33,3 %.

17. La velocidad de la reacción  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{ac}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ac})$  se midió a diversas temperaturas y se obtuvieron los datos siguientes:

Temperatura (°C)	k (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
15	0,0521
25	0,101
35	0,184
45	0,332

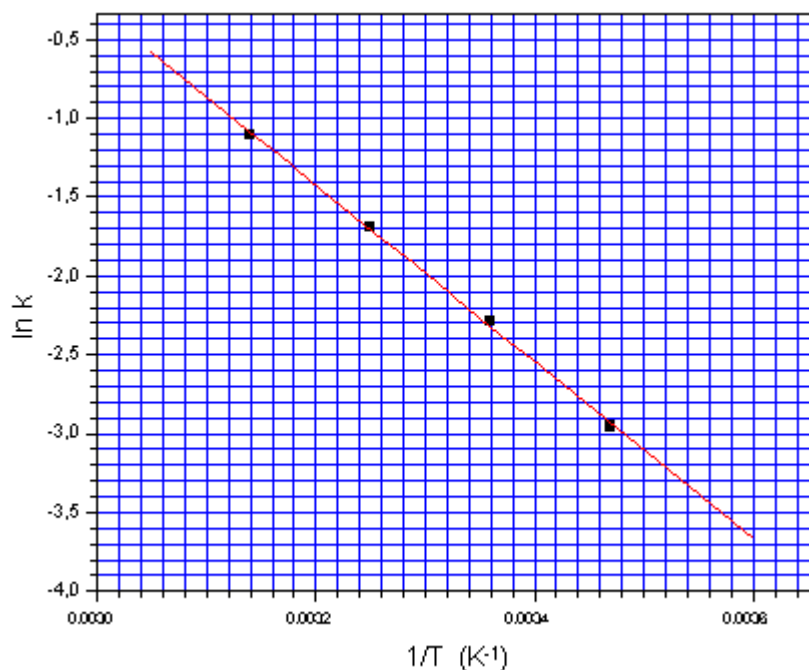
Con estos datos construya un gráfico de  $\ln k$  en función de  $1/T$ . Utilizando este gráfico, determine el valor de  $E_a$ .

### Solución

En primer lugar se calculan los valores de  $1/T$  y  $\ln k$ :

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	$1/T \text{ K}^{-1}$	$k \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$	$\ln k$
15	288	$3,47 \times 10^{-3}$	0,0521	-2,955
25	298	$3,36 \times 10^{-3}$	0,101	-2,293
35	308	$3,25 \times 10^{-3}$	0,184	-1,693
45	318	$3,14 \times 10^{-3}$	0,332	-1,103

Graficando  $\ln k$  versus  $1/T$ :



Del gráfico se obtiene el valor de la pendiente:

$$x_1 = 0,00334 \quad y_1 = -2,2$$

$$x_2 = 0,00350 \quad y_2 = -3,1$$

$$m = \frac{-3,1 - (-2,2)}{0,00350 - 0,00334} = \frac{-0,9}{1,6 \times 10^{-4}} = -5.625$$

La recta del gráfico tiene la forma de la ecuación de Arrhenius:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} + \ln A$$

para la cual  $m = -\frac{E_a}{R}$

reemplazando

$$-5.625 = -\frac{E_a}{R}$$

multiplicando ambos miembros por -1 y reemplazando  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  se obtiene:

$$E_a = 5.625 \text{ K} \times 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$E_a = 46.766,25 \text{ J mol}^{-1}$$

dividiendo por 1.000 se expresa en  $\text{kJ mol}^{-1}$ :

$$E_a = 46,78 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- 18.** La descomposición en fase gaseosa de HI en  $\text{H}_2$  e  $\text{I}_2$  tiene  $E_a = 182 \text{ kJ/mol}$ . La constante de velocidad a  $700^\circ\text{C}$  es  $1,57 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . ¿Cuál es el valor de  $k$  a (a)  $600^\circ\text{C}$ , (b)  $800^\circ\text{C}$ ?

### Solución

Reemplazando la ecuación de Arrhenius a dos temperaturas distintas,  $T_1$  y  $T_2$  y dividiéndolas entre sí, se obtiene la ecuación:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Para utilizar esta expresión, da exactamente lo mismo cuales temperaturas se asignen como  $T_1$  y  $T_2$ . Lo único importante es reemplazar los valores de  $T$  en escala Kelvin y asegurarse que el valor de  $k_2$  y  $T_2$  son concordantes y lo mismo es válido para las condiciones 1:

Para resolver este problema se da el valor de la constante específica de velocidad a  $700^\circ\text{C}$  y la  $E_a$ . En ambos casos se asumirá que los datos entregados por el problema corresponden a las condiciones 1:

(a) cálculo de  $k$  a  $600^\circ\text{C}$

$$k_1 = 1,57 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$T_1 = 700^\circ\text{C} = 973 \text{ K}$$

$$k_2 = X$$

$$T_2 = 600^\circ\text{C} = 873 \text{ K}$$

Reemplazando

$$\ln \frac{X}{1,57 \times 10^{-3}} = - \frac{182.000 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left( \frac{1}{873} - \frac{1}{973} \right)$$

$$\ln X - \ln (1,57 \times 10^{-3}) = - 21.890,8 (1,172 \times 10^{-4})$$

$$\ln X + 6,457 = - 2,567$$

$$\ln X = -9,024$$

$$X = 1,20 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(b) cálculo de k a 800°C

$$k_1 = 1,57 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$T_1 = 700^\circ\text{C} = 973 \text{ K}$$

$$k_2 = X$$

$$T_2 = 800^\circ\text{C} = 1.073 \text{ K}$$

Reemplazando

$$\ln \frac{X}{1,57 \times 10^{-3}} = - \frac{182.000 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left( \frac{1}{1.073} - \frac{1}{973} \right)$$

$$\ln X - \ln (1,57 \times 10^{-3}) = - 21.890,8 (-9,6 \times 10^{-5})$$

$$\ln X + 6,457 = 2,10$$

$$\ln X = - 4,355$$

$$X = 0,0128 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

19. Para una reacción en particular, la elevación de la temperatura de 27°C a 37°C incrementa la velocidad por un factor de 2, ¿cuál es la energía de activación de la reacción?

### Solución

En este problema no se conocen los valores de  $k_1$  y  $k_2$ , pero sí se sabe la razón entre esos dos valores.

Primero se debe asignar que temperaturas serán  $T_1$  y  $T_2$ . Por lógica, como  $k$  aumenta con la temperatura, se preferirá asignar a  $T_2$  la temperatura mayor:

$$T_1 = 27^\circ\text{C} = 300 \text{ K}$$

$$T_2 = 37^\circ\text{C} = 310 \text{ K}$$

Como  $k_2 > k_1$  y la velocidad aumenta en un factor de 2, eso significa que  $k_2$  es el doble de  $k_1$ :

$$\frac{k_2}{k_1} = 2$$

$$\ln 2 = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{310} - \frac{1}{300} \right)$$

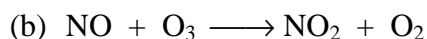
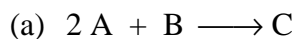
La energía de activación quedará expresada en la unidad de energía en que esté expresado R. En este caso se usará  $R = 1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$0,693 = -\frac{E_a}{1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left( \frac{1}{310} - \frac{1}{300} \right) \text{K}^{-1}$$

$$\frac{0,693 \times 1,987 \text{ cal mol}^{-1}}{-1,075 \times 10^{-4}} = -E_a$$

$$E_a = 12.806 \text{ cal mol}^{-1} = 12,81 \text{ kcal mol}^{-1}$$

**20.** Escriba la ecuación de velocidad de los siguientes procesos elementales:



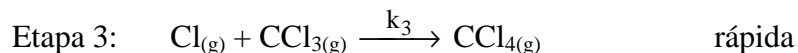
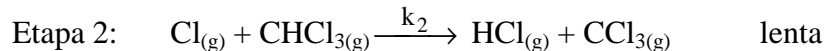
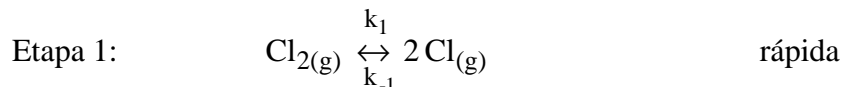
### Solución

Un proceso elemental ocurre en una sola etapa y por lo tanto, la ecuación de velocidad se expresa en función de los términos de concentración de los reactantes, elevados al coeficiente estequiométrico que aparece en la ecuación que describe el proceso:

(a)  $v = k [\text{ A }]^2 [\text{ B }]$

(b)  $v = k [\text{ NO }] [\text{ O}_3 ]$

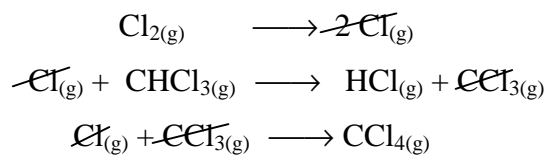
21. Se ha propuesto el mecanismo siguiente para la reacción en fase gaseosa del cloroformo,  $\text{CHCl}_3$ , y el cloro,  $\text{Cl}_2$ :



- (a) ¿Cuál es la ecuación general?; (b) ¿cuáles son los intermediarios en el mecanismo?; (c) ¿cuál es la molecularidad en cada una de las etapas elementales?; (d) ¿cuál es la etapa determinante de la velocidad?; (e) ¿cuál es la ecuación de velocidad que se predice para este mecanismo?

### Solución

- (a) La ecuación general de una reacción corresponde a la suma algebraica de las etapas elementales:



- (b) Los intermediarios son aquellas especies que se producen y consumen en las etapas elementales, es decir, no aparecen en la ecuación general.

Por lo tanto, los intermediarios en esta reacción son:  $\text{Cl}_{(\text{g})}$  y  $\text{CCl}_{3(\text{g})}$

- (c) La molecularidad corresponde al número de moléculas que participan en una reacción química o en una etapa elemental.

La molecularidad de cada etapa elemental es:

**Etapa 1:** unimolecular, ya que aparece sólo una molécula de cloro en los reactantes.

**Etapa 2:** bimolecular, ya que participan 2 moléculas:  $\text{Cl}_{(\text{g})}$  y  $\text{CHCl}_{3(\text{g})}$

**Etapa 3:** bimolecular, ya que también participan dos moléculas de reactantes:  $\text{Cl}$  y  $\text{CCl}_3$ .

- (d) La etapa determinante de la velocidad de una reacción química es la etapa lenta, o sea la etapa 2.

- (e) La ecuación de velocidad de toda reacción que ocurre en etapas, queda determinada por la etapa lenta. En este caso corresponde a la etapa 2:

$$v = k_2 [\text{Cl}] [\text{CHCl}_3]$$

pero la ecuación de velocidad no puede quedar expresada en función de la concentración de un intermediario, entonces se debe sustituir de la siguiente manera:

La especie intermediaria Cl se forma a partir de Cl<sub>2</sub>, es decir, la concentración de Cl es proporcional a la concentración de Cl<sub>2</sub>:

$$[\text{Cl}] \propto [\text{Cl}_2]$$

Si se observa la etapa 1, se puede apreciar que existe un equilibrio. Esto quiere decir que las velocidades directa e inversa son iguales, entonces:

$$k_1 [\text{Cl}_2] = k_{-1} [\text{Cl}]^2$$

$$[\text{Cl}]^2 = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{Cl}_2]$$

$$[\text{Cl}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}} [\text{Cl}_2]}$$

$$[\text{Cl}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

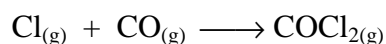
Reemplazando este término en la expresión para la velocidad, se obtiene:

$$v = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{CHCl}_3]$$

$$v = k [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{CHCl}_3]$$

que corresponde a la ley de velocidad para esta reacción

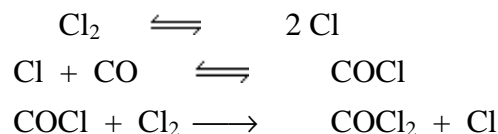
- 22.** La reacción en fase gaseosa de cloro con monóxido de carbono para formar fosgeno:



obedece a la ecuación de velocidad siguiente:

$$v = \frac{\Delta[\text{COCl}_2]}{\Delta t} = k [\text{Cl}_2]^{3/2} [\text{CO}]$$

Un mecanismo que comprende las etapas siguientes es consistente con esta ecuación de velocidad:



Considerando que este mecanismo sea correcto, ¿cuál de las etapas es la más lenta?, es decir, ¿cuál es la etapa determinante de la velocidad? Explique

### Solución

Si se compara cada una de las etapas del mecanismo propuesto, se puede observar que ninguna de las etapas concuerda directamente con la ecuación de velocidad.

Sin embargo, uno de los términos de concentración que aparece en la ecuación de velocidad corresponde a CO. La única de las etapas en la que participa esta especie es la etapa 2, pero la otra especie es Cl, que corresponde a un intermediario y por lo tanto se debe reemplazar en términos de la etapa 1, tal como se hizo en el problema anterior. En ese caso la ecuación de velocidad quedaría:

$$v = k [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{CO}]$$

y como se puede ver, no corresponde a la ecuación de velocidad.

La única alternativa que queda es suponer que la etapa determinante de la velocidad de reacción es la etapa 3, en la cual no aparece el CO, pero como el COCl es un intermediario, hay que expresarlo en términos de las especies que lo originan:

$$v = k [\text{COCl}] [\text{Cl}_2]$$

pero

$$[\text{COCl}] \propto [\text{CO}] [\text{Cl}]$$

y como el Cl es también una especie intermediaria, entonces:

$$[\text{Cl}] \propto [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

Entonces se tiene que:

$$[\text{COCl}] = [\text{CO}] [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

Reemplazando en la ecuación de velocidad:

$$v = k [\text{COCl}] [\text{Cl}_2]$$

$$v = k [\text{CO}] [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{Cl}_2]$$

lo que finalmente queda

$$v = k [\text{CO}] [\text{Cl}_2]^{3/2}$$

Esta expresión corresponde exactamente a la ecuación de velocidad, lo que confirma que la etapa determinante de la velocidad es la etapa 3