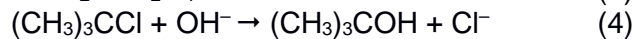


# Serie 7

## Serie Introductoria / Repaso

### Definición de velocidad

7.1 Considere las siguientes reacciones:



- Expresar la velocidad de reacción en función de la variación de concentración de cada reactante (reactivo o producto).
- Definir el grado de avance de la reacción ( $\xi$ ), y expresar las concentraciones de cada reactante y la velocidad de reacción en función de  $\xi$ .
- Relacionar la velocidad de reacción con la presión total para las reacciones en fase gaseosa (1) y (5).
- Relacionar la velocidad de reacción con la absorbancia en la reacción (3).
- Relacionar la velocidad de reacción con la conductividad en la reacción (4).

### Ley de velocidad, expresiones integradas

7.2 La reacción (4) del problema 7.1 es de primer orden en la concentración de cloruro de *ter*-butilo.

Expresar la dependencia temporal de la concentración de esta especie, suponiendo que se parte de una concentración  $[\text{t-BuCl}]_0$ , y que la reacción es completa. Escribir la dependencia temporal de la concentración de *ter*-butanol.

7.3 Para la descomposición térmica del  $\text{N}_2\text{O}$  a 1030 K, el periodo de semi-reacción,  $t_{1/2}$ , varía con la presión inicial,  $P_0$ , como se muestra a continuación:

<b><math>p_0</math> / Torr</b>	86,5	164	290	360
<b><math>t_{1/2}</math> / s</b>	634	393	255	212

¿Cuál es el orden cinético de la reacción? Encuentre la constante de velocidad para la descomposición del  $\text{N}_2\text{O}$

Escriba la dependencia temporal de la presión de  $\text{N}_2\text{O}$  usando el valor de la constante hallada

7.4 En algunos casos se puede obtener una señal instrumental que es proporcional a la concentración de un analito, pero por imposibilidad de realizar una calibración, no se puede obtener su concentración absoluta a ningún tiempo (o este último valor tiene un error muy grande), sino una relación entre dos valores, por ejemplo  $c/c_0$ .

- Demuestre que en ese caso el método integral se puede utilizar para obtener el orden de reacción pero no para obtener un valor (confiable) de la constante de reacción. ¿Existe alguna excepción?
- Considere el caso simple  $A \rightarrow B$ , y la medición de absorbancias como señal instrumental. Encuentre la relación  $c/c_0$  (para la especie A) para todo tiempo, en función de  $A_0$  y  $A_\infty$ , las

absorbancia **total** a tiempo cero e infinito, respectivamente. ¿Cuándo puede aplicarse esto experimentalmente?

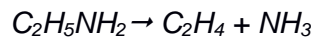
7.5 El crecimiento bacteriano puede interpretarse como una reacción del siguiente tipo, donde  $A$  representa cada célula que se divide:



- Expresar la velocidad de reacción en base al número de células presentes  $n_A$ , y grafique esquemáticamente cómo será la evolución de  $n_A$  en función del tiempo.
- Encuentre la relación entre la constante de velocidad y el tiempo de generación ( $t_g$ ), que es el tiempo en el cual se duplica la población inicial de células.
- Encuentre la forma integrada para  $n_A = f(t)$  en función de  $t_g$ . Compare los resultados obtenidos con una desintegración radiactiva (en este último caso utilice  $t_{1/2}$  en lugar de  $t_g$ ).

## Determinación experimental de los parámetros cinéticos de reacción

7.6 La etilamina se descompone en fase gaseosa generando etileno y amoníaco:



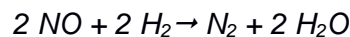
Los siguientes resultados se obtuvieron partiendo de 55 Torr de etilamina pura a 500 °C:

<b>t / min</b>	0	1	2	4	8	10	20	30
<b>p / Torr</b>	55	60	64	72	84	89	102	107

Otras experiencias conducidas partiendo de igual presión de etilamina y de etileno o amoníaco agregados proporcionan resultados comparables, de tal modo que la concentración de los productos no tiene ningún efecto sobre la velocidad de reacción.

- Relacionar la variación de presión total con la de etilamina y expresar la velocidad de reacción en términos de la primera.
- Hallar la velocidad de reacción promedio y la presión media de etilamina para cada intervalo de tiempo y obtener el orden de reacción (método diferencial). Indicar cuál es el error que comete al calcular  $v$  como  $\Delta p / \Delta t$  en lugar de  $dp/dt$ . Discutir en qué casos dicho error se hace apreciable.
- Hallar la constante de velocidad por el método integral para el orden hallado en el punto anterior. Expresar la misma utilizando unidades molares para la concentración y segundos para el tiempo.
- Graficar  $p$  vs  $t$  y demostrar sin efectuar cálculos de velocidad ni representaciones adicionales que la reacción es de orden 1 en el reactivo.

7.7 El monóxido de nitrógeno reacciona con hidrógeno según:



Los productos no tienen efecto sobre la velocidad de reacción. La siguiente tabla da las velocidades iniciales de reacción en función de las presiones de reactivos a 821 °C:

<b><math>p_0(H_2)</math> / Torr</b>	400	400	400	289	205	147
<b><math>p_0(NO)</math> / Torr</b>	359	300	152	400	400	400
<b><math>-(\Delta p / \Delta t)_0</math> / Torr.s<sup>-1</sup></b>	1,5	1,03	0,25	1,6	1,1	0,79

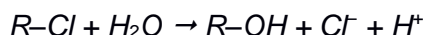
- Calcular el orden de reacción respecto de cada reactivo, el orden total y la constante de velocidad.
- Calcular la presión total al cabo de 100 s partiendo de una mezcla estequiométrica de NO e  $H_2$  a 400 Torr de presión total (método integral).

7.8 El H<sub>2</sub> se adiciona al etileno a alta temperatura formando etano. Partiendo de 564 Torr de H<sub>2</sub> y 192 Torr de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> a 773 K se encontraron los siguientes resultados [J. Am. Chem. Soc. 1932, 54, 876]:

<b>t / s</b>	0	300	600	900	1500	2400	3300	4200
<b>p / Torr</b>	756	749	743	737	725	708	693	680

Verificar que los mismos son compatibles con la ecuación de velocidad  $v = k [C_2H_4] [H_2]$  y calcular la constante de velocidad.

7.9 La hidrólisis del cloruro de terbutilo en agua a 25 °C fue estudiada por E. Moelwyn-Hughes [J. Chem. Soc. 1961, 1517-1522] por medidas de conductividad eléctrica:



<b>t (s)</b>	38,34	63,34	76,34	88,34	98,34	124,34	150,34	163,34	188,34	238,34
<b><math>\kappa \cdot 10^4 (\Omega^{-1}cm^{-1})</math></b>	4,931	6,165	6,513	6,769	6,904	7,134	7,238	7,266	7,297	7,323

Encuentre el orden de reacción y calcule la constante de velocidad.

7.10 Se estudió la reacción del 1,1-difenil-2-fluoroetileno (DFFE) con etóxido de sodio en etanol a 100 °C [J. Org. Chem. 1958, 23, 427–430]. El producto obtenido es 1,1-difenil-2-etoxietileno. Se preparó una mezcla de concentración inicial 0,1860 M de DFFE y 0,0740 M de etóxido de sodio, y se tituló la cantidad de base remanente a distintos tiempos, obteniéndose los siguientes resultados:

<b>t / 10<sup>4</sup> s</b>	0	2,16	4,32	6,48	8,64	10,8	15,48	23,67
<b>V<sub>tit.</sub></b>	6,15	5,13	4,38	3,69	3,3	2,87	2,15	1,39

V<sub>tit.</sub> (ml) = volumen de HCl 0,0602 M para titular 5 ml de la muestra.

Calcular el orden de reacción y la constante de velocidad en esas condiciones.

## Dependencia con la temperatura

7.11 Estimar el aumento porcentual de la velocidad de una reacción que tiene lugar al elevar la temperatura de 300 a 310 y de 400 a 410 K para reacciones con energía de activación de 1, 10, 20, 50 y 100 kcal/mol.

7.12 La reacción de descomposición del dióxido de nitrógeno en nitrógeno y oxígeno ( $2 NO_2 \rightarrow N_2 + 2 O_2$ ) es de orden 2 en el reactivo. Su constante de velocidad tiene la siguiente dependencia con la temperatura:

$$\log (k / cm^3 mol^{-1}s^{-1}) = 11,8 - 5589 / (T / K)$$

a) Calcular la energía de activación y obtener la constante de velocidad a 400 °C.

b) Calcular  $k$  en unidades de presión a 400 °C y determinar el tiempo necesario para que la presión aumente a 240 Torr cuando se parte de 200 Torr de NO<sub>2</sub> a dicha temperatura.

7.13 Las reacciones en fase gaseosa (6) y (7) son ambas de segundo orden (la primera es de primer orden en cada reactivo):



Las constantes de velocidad toman los siguientes valores en función de la temperatura:

<b>T / K</b>	556	575	629	647	716
<b>k<sub>1</sub> / cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup></b>	4,45 · 10 <sup>-2</sup>	1,32 · 10 <sup>-1</sup>	2,96	5,22	140
<b>k<sub>2</sub> / cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup></b>	3,52 · 10 <sup>-4</sup>	1,22 · 10 <sup>-3</sup>	3,02 · 10 <sup>-2</sup>	8,59 · 10 <sup>-2</sup>	2,5

- a) Calcular los parámetros de Arrhenius de ambas reacciones.
- b) Calcular la constante de equilibrio de la reacción  $I_2 + H_2 \rightleftharpoons 2 HI$  a cada temperatura.
- c) Calcular la entalpía de formación de HI (g) y comparar con datos tabulados.

### Respuestas a algunos problemas

- 7.6. b) Orden 1. c)  $k = 0,0965 \text{ min}^{-1}$
- 7.7. a) Orden NO: 2, orden  $H_2$ : 1,  $k = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ Torr}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . b) 385,8 Torr
- 7.8.  $k = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ Torr}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- 7.9. Orden 1 en RCl,  $k = 0,029 \text{ s}^{-1}$
- 7.10. Orden 1 en cada reactivo,  $k = 4,29 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- 7.12. a)  $E_a = 107,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $k = 3,13 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . b)  $k_p = 7,46 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $t = 22,3 \text{ s}$
- 7.13. a)  $E_{a1} = 166,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $A_1 = 1,64 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $E_{a2} = 183,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $A_2 = 5,56 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . c)  $\Delta_{\text{form}} H = 22,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$