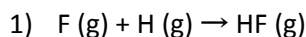


Unidad 4: Cinética Química

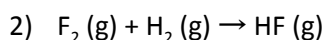
Problema 1

Indique, en base al análisis de los enlaces químicos que se forman o rompen en la reacción, el orden de magnitud que espera para la energía de activación de los siguientes procesos:

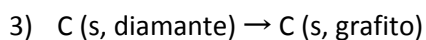
Antes de arrancar a resolver el ejercicio, recordemos que una clasificación cualitativa de enlaces “fuertes” o “débiles” para gases visto en la Unidad 1 se puede obtener comparando con RT. Si la energía de unión es mucho mayor a RT, hablamos de una molécula estable a esa T°. Mientras que si la energía de unión es comparable a RT, la unión no es estable y la molécula probablemente se disocie. RT a temperatura ambiente ronda los 2.5 kJ/mol. Esto mismo se puede extender para toda energía asociada a algún proceso, como la energía de activación (Ea). Una Ea baja, se espera que sea del orden de RT mientras que una Ea muy alta, es varios órdenes mayor a RT.



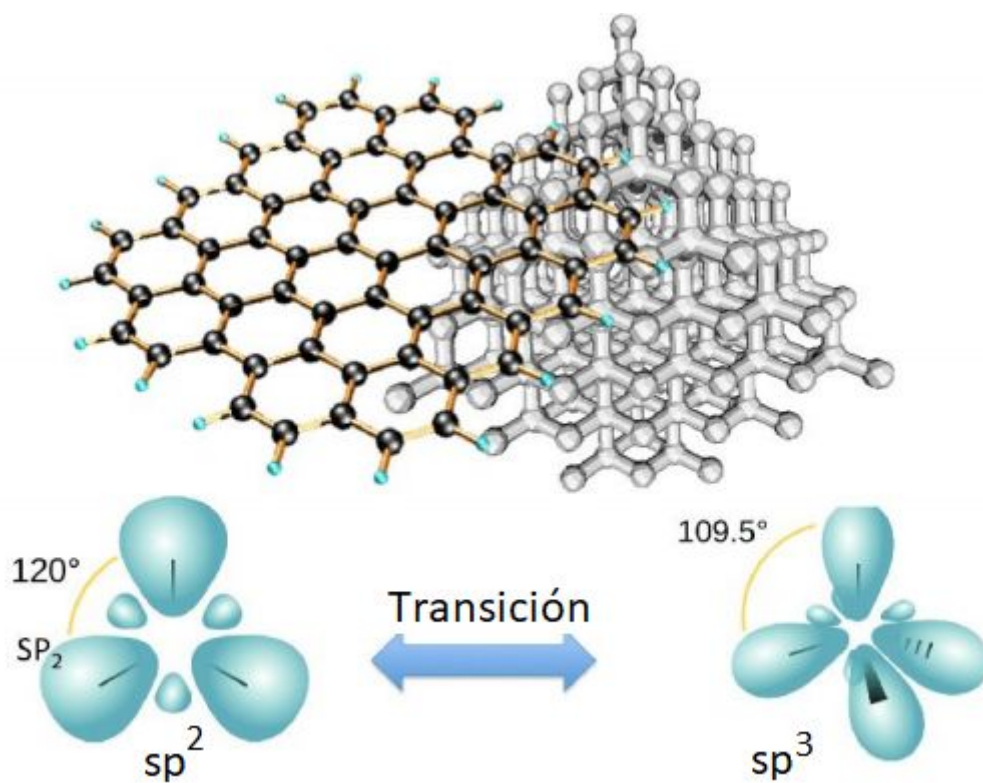
Para esta reacción se espera energía de activación muy baja del orden de RT, ya que están reaccionando dos átomos en fase gaseosa para dar una molécula y no es necesario romper ningún enlace.



En este caso la reacción involucra romper los enlaces F-F y H-H. La energía del enlace F-F es de 156,9 kJ/mol, mientras que la del H-H es de 436,0 kJ/mol. La principal barrera energética para que la reacción ocurra se encuentra en la ruptura de los enlaces, particularmente el enlace H-H. La energía de activación de este proceso seguramente es mayor que para el punto anterior por el hecho de tener que romper enlaces covalentes. Podría esperarse que su valor sea varios órdenes mayor a RT.

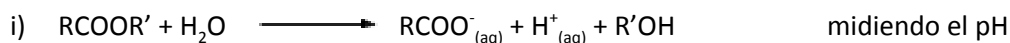


La conversión de carbono diamante a grafito involucra la ruptura de enlaces $\text{C(sp}^3\text{)}\text{-C(sp}^3\text{)}$ y a su vez que los átomos se muevan en la estructura de los sólidos, muy compacta, para ubicarse en el nuevo arreglo. Esta reacción tiene entonces una energía de activación extremadamente alta, del orden probablemente de los miles de kJ/mol y no ocurre a temperatura ambiente. Un esquema de la estructura e hibridización del carbono en diamante y grafito se encuentra debajo.



Problema 2

Para cada una de las siguientes reacciones exprese la velocidad de reacción en función del parámetro a medir experimentalmente y el tiempo, según se indica en cada caso:



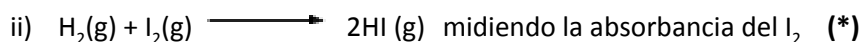
recordemos que $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$

$[\text{H}^+]$ es un producto de la reacción, la cual ya está balanceada, por lo que podemos escribir la velocidad de reacción como:

$$v = \frac{d[\text{H}^+]}{dt}$$

Luego despejando $[\text{H}^+]$ de la definición de pH: $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$

Reemplazando en la ecuación de velocidad: $v = \frac{d10^{-\text{pH}}}{dt}$



La reacción está balanceada. I_2 es un reactivo, por lo que podemos expresar la velocidad de la reacción como:

$$v = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt}$$

Recordemos de la Unidad 2, que la Ley de Lambert-Beer relaciona la absorbancia y la concentración de esta forma:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot [\text{I}_2]$$

Siendo ε la absorptividad molar del I_2 y l el camino óptico.

Podemos despejar la concentración de I_2 como: $[\text{I}_2] = \frac{A}{\varepsilon \cdot l}$

Y finalmente reemplazando $[\text{I}_2]$ en la ecuación de la velocidad de reacción:

$$v = -\frac{1}{\varepsilon \cdot l} \frac{dA}{dt}$$

(*) Esta reacción se llevó a cabo a altas temperaturas de manera que el yodo se encuentre en estado gaseoso. El yodo molecular es un sólido violeta a temperatura ambiente que posee un punto de sublimación a relativamente bajas temperaturas.



La presión total del sistema, dependerá tanto de las cantidades de reactivo y producto que haya, ya que ambos son gases. Expresemos la velocidad en base a uno de ellos, por ejemplo el producto:

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[Cl_2CO]}{dt}$$

Considerando que los gases se comportan idealmente y que en el recipiente sólo tenemos los gases $ClCOOCl_3$ y Cl_2CO . Sea P_1 la presión parcial de $ClCOOCl_3$ y P_2 de Cl_2CO . La relación entre concentración de $[Cl_2CO]$ y P_2 es:

$$[Cl_2CO] = \frac{n}{V} = \frac{P_2}{RT}$$

Reemplazando esta última ecuación en la velocidad:

$$v = \frac{1}{2RT} \frac{dP_2}{dt}$$

La presión total es: $P = P_1 + P_2$, y cualquier variación en la P total, dP , podrá expresarse en función de las variaciones de dP_1 y dP_2 y así tendremos:

$$dP = dP_1 + dP_2 \quad (1)$$

Por la estequiometría de la reacción, sabemos que el cambio de presión (diferencial de presión) del reactivo, se traduce en un cambio en la presión proporcional del producto de esta manera:

$$-dP_1 = \frac{1}{2}dP_2 \quad (2)$$

Tal vez sea más fácil ver esto en moles primero. Por cada mol de reactivo que se consume, se forman dos moles de producto. Es decir: $n_{\text{producto}} = 2 n_{\text{reactivo}} \rightarrow n_{\text{reactivo}} = 1/2 n_{\text{producto}}$. Como presión y moles son linealmente proporcionales, la relación entre reactivo y producto es la misma.

Si reemplazamos la ecuación (2) en (1) obtenemos así una expresión que relaciona la presión total y la del producto.

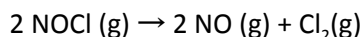
$$dP = \frac{1}{2}dP_2$$

Por último, reemplazamos dP_2 en la ecuación de velocidad y obtenemos:

$$v = \frac{1}{RT} \frac{dP}{dt}$$

Problema 3

Para la siguiente reacción:



se determinó experimentalmente que la ecuación de velocidad es $v = k[\text{NOCl}]^2$ y que a 300 K la constante de velocidad tiene un valor de $2,810^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

- a) Exprese la velocidad de reacción en función de la desaparición del reactivo y de la aparición de cada uno de los productos y grafique la concentración en función del tiempo para reactivos y productos.

La reacción dada ya está balanceada, por lo que podemos expresar las velocidades para cada reactivo y producto. Como en la ley de velocidad dada, el reactivo está notado en concentración, expresaremos las velocidades en concentraciones (aunque también podemos hacerlo en presiones, dividiendo por RT).

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NOCl}]}{dt} = \frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt}$$

Para poder graficar la concentración de reactivos y productos en función del tiempo, tenemos que integrar la ecuación o bien buscar la ecuación integrada en la guía (expresión correspondiente a orden igual 2, Tabla n°3 - pág.10).

Vamos a integrarlo y al final, veremos que llegamos a lo mismo que la pag.10 de la Unidad. Si igualamos la velocidad expresada en función del reactivo y la ley de velocidad.

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NOCl}]}{dt} = k[\text{NOCl}]^2$$

Para poder integrar tenemos que pasar la $[\text{NOCl}]$ del lado en el que está su diferencial, y el diferencial de tiempo al otro. Así nos queda:

$$\frac{d[\text{NOCl}]}{[\text{NOCl}]^2} = -2k dt$$

Ahora debemos integrar entre el tiempo inicial ($t_0 = 0$) y un tiempo t cualquiera:

$$\int_{C_0}^C \frac{d[\text{NOCl}]}{[\text{NOCl}]^2} = \int_0^t -2k dt \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{[\text{NOCl}]} \Big|_{C_0}^C = 2kt \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{[\text{NOCl}]_t} = \frac{1}{[\text{NOCl}]_0} + 2kt$$

Observemos que la última ecuación es análoga a la correspondiente a la ecuación integrada de orden 2 en la Tabla 3 de la página 10 de la Unidad 4. Sólo reemplazamos **A** por NOCl y el coeficiente estequiométrico **a** por 2.

$$[\text{NOCl}]_t = \frac{1}{2kt + \frac{1}{[\text{NOCl}]_0}}$$

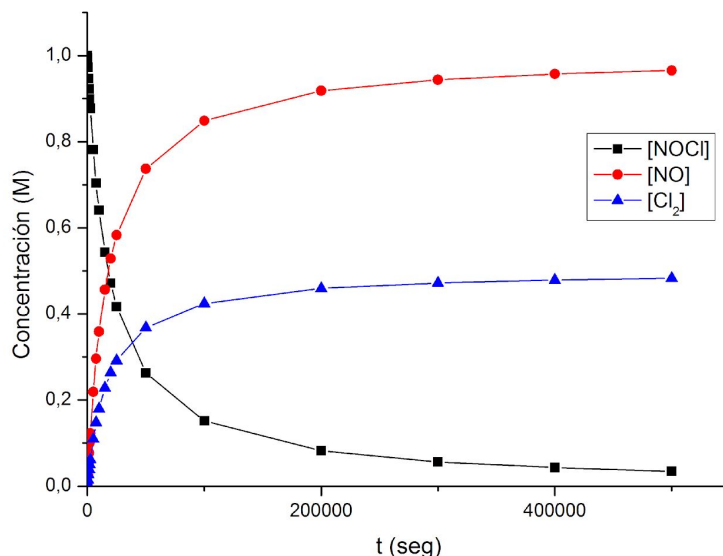
La constante cinética de velocidad, k , es un dato.

Para armar el gráfico tenemos que proponer alguna concentración inicial de NOCl, por ejemplo 1M.

La concentración de $[\text{NO}]$ y $[\text{Cl}_2]$ se obtienen por estequiometría (también se pueden despejar de las equivalencias entre expresiones de velocidad dadas al principio del problema)

$$\begin{aligned} d[\text{NO}] &= -d[\text{NOCl}] && \text{o equivalentemente,} && [\text{NO}] &= [\text{NOCl}]_0 - [\text{NOCl}] \\ d[\text{Cl}_2] &= -\frac{1}{2} d[\text{NOCl}] && \rightarrow && [\text{Cl}_2] &= \frac{1}{2} ([\text{NOCl}]_0 - [\text{NOCl}]) \end{aligned}$$

En una planilla de Excel tenemos que proponer una escala de tiempo, y calcular para cada uno de esos tiempos la concentración de cada reactivo y producto en base a las ecuaciones dadas arriba. Si partimos de 1M de reactivo y la escala llega hasta por lo menos 500000 seg (es decir: 140 horas) obtenemos:



- b)** Calcule la velocidad de aparición de Cl_2 si la velocidad de desaparición de NOCl es 0,4 M/s.

La velocidad de desaparición del NOCl es : $\frac{d[\text{NOCl}]}{dt} = 0.4 \text{ M/s}$

La velocidad de reacción se puede escribir como: $v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NOCl}]}{dt}$ por ende $v = 0.2 \text{ M/s}$

Luego, podemos calcular la velocidad de aparición del Cl_2 como:

$$v = \frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = 0,2 \text{ M/s}$$

A partir de estequiometría se tiene que la velocidad con la que se forma el Cl_2 debe ser la mitad de la velocidad con la que desaparece el NOCl , entonces es 0,2M/s. Además, la velocidad de aparición de Cl_2 y la velocidad de reacción son iguales.

- c)** Calcule el tiempo de vida media (expresado en horas) a 300 K para una concentración inicial de NOCl de 0,001 M y muestre cómo llega al valor calculado.

El tiempo de vida medio corresponde al tiempo en el cual se consumió la mitad del reactivo inicial, o sea:

$$[\text{NOCl}]_t = \frac{1}{2} [\text{NOCl}]_0$$

Reemplacemos esta igualdad en la ecuación de velocidad integrada: $\frac{1}{[\text{NOCl}]_t} = \frac{1}{[\text{NOCl}]_0} + 2kt$

$$\frac{2}{[NOCl]_0} - \frac{1}{[NOCl]_0} = 2kt_{\frac{1}{2}}$$

Luego nos queda: $\frac{1}{[NOCl]_0} = 2kt_{\frac{1}{2}}$

Reemplazando los valores correspondientes:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2k[NOCl]_0} = \frac{1}{2 \cdot 2,8 \cdot 10^{-5} M^{-1} s^{-1} \cdot 1 \cdot 10^{-3} M} = 17857143 s = 4960 h$$

- d)** Para la situación anterior, ¿ en cuánto tiempo la concentración de NOCl será menor que 0,0001 M ?.

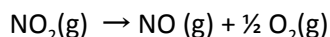
Nuevamente a partir de la ecuación integrada, si despejamos el tiempo:

$$t = \frac{1}{2k} \left(\frac{1}{[NOCl]_t} - \frac{1}{[NOCl]_0} \right)$$

$$t = \frac{1}{2 \cdot 2,8 \cdot 10^{-5} M^{-1} s^{-1}} \left(\frac{1}{0,0001 M} - \frac{1}{0,001 M} \right) = 1,6 \cdot 10^8 s = 5,1 \text{ años}$$

Problema 4

La descomposición de NO_2 a 573 K:



es de segundo orden en NO_2 con $k = 0,54 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

- a) Para una muestra de NO_2 cuya presión inicial es 1 bar, ¿cuánto tiempo tarda en descomponerse la mitad de las moléculas de dicho gas? ¿Y en descomponerse las $\frac{3}{4}$ partes?

Como se trata de una reacción de segundo orden, se obtiene la misma ecuación integrada que en el problema anterior (observar que aquí el coeficiente estequiométrico de NO_2 es 1):

$$\frac{1}{[\text{NO}_2]_t} = \frac{1}{[\text{NO}_2]_0} + kt$$

Para obtener los tiempos basta con reemplazar $[\text{NO}_2]_t$ por $\frac{1}{2}[\text{NO}_2]_0$ y $\frac{1}{4}[\text{NO}_2]_0$ respectivamente.

Suponiendo que en las condiciones de trabajo el NO_2 se comporta idealmente:

$$PV = nRT \quad [\text{NO}_2] = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = \frac{1\text{bar}}{573\text{K} \cdot 0,082 \frac{\text{Lbar}}{\text{K.mol}}} = 0,021 \text{ M}$$

- Cuando se descompusieron la mitad de las moléculas de NO_2 :

$$\frac{2}{[\text{NO}_2]_0} - \frac{1}{[\text{NO}_2]_0} = kt_{\frac{1}{2}} \quad \Rightarrow \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[\text{NO}_2]_0} = \frac{1}{0,54\text{M}^{-1}\text{s}^{-1} \cdot 0,021\text{M}} = 87\text{s}$$

- Cuando se descompusieron tres cuartas partes de las moléculas de NO_2 :

$$\frac{4}{[\text{NO}_2]_0} - \frac{1}{[\text{NO}_2]_0} = kt_{\frac{3}{4}} \quad \Rightarrow \quad t_{\frac{3}{4}} = \frac{3}{k[\text{NO}_2]_0} = \frac{3}{0,54\text{M}^{-1}\text{s}^{-1} \cdot 0,021\text{M}} = 261\text{s}$$

- b) Compare sus resultados con los obtenidos suponiendo que la reacción es de primer orden en NO_2 . ¿Cómo es el gráfico de concentración vs. tiempo para cada caso?

Si la reacción fuera de orden 1, debemos cambiar la unidad de la constante k de $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ por s^{-1} para que sea compatible con el nuevo orden de reacción. Luego, de acuerdo a la ecuación integrada correspondiente a orden 1:

$$\ln [\text{NO}_2]_t = \ln [\text{NO}_2]_0 - kt$$

reordenando, se llega a la expresión:

$$\ln [\text{NO}_2]_0 - \ln [\text{NO}_2]_t = kt \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{[\text{NO}_2]_0}{[\text{NO}_2]_t} = kt$$

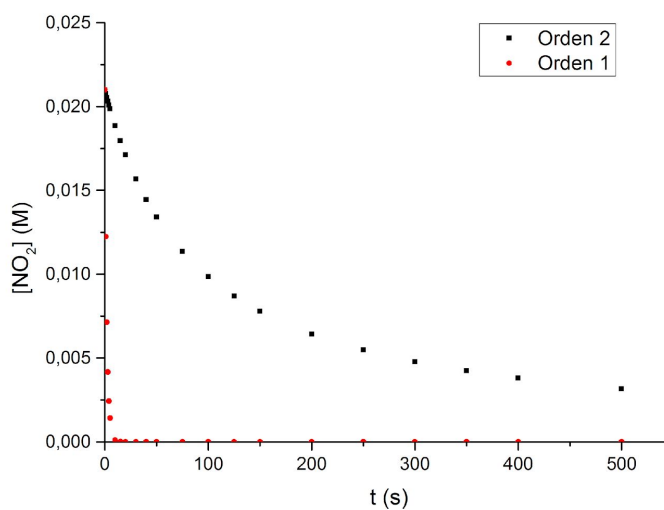
- Cuando se descompusieron la mitad de las moléculas de NO_2 :

$$\ln \frac{[NO_2]_0}{\frac{1}{2}[NO_2]_0} = \ln 2 = kt_{\frac{1}{2}} \quad \Rightarrow \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0,54s^{-1}} = 1,28 s$$

- Cuando se descompusieron tres cuartas partes de las moléculas de NO₂:

$$\ln \frac{[NO_2]_0}{\frac{1}{4}[NO_2]_0} = \ln 4 = kt_{\frac{3}{4}} \quad \Rightarrow \quad t_{\frac{3}{4}} = \frac{\ln 4}{k} = \frac{\ln 4}{0,54s^{-1}} = 2,57 s$$

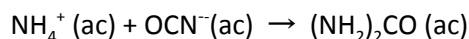
Podemos armar un gráfico estimado con los valores ya calculados a $\frac{1}{2}$ y $\frac{3}{4}$ de la $[NO_2]_0$. Ya que para que se consuma $\frac{3}{4}$ partes del NO₂, si la reacción es de orden 1 tarda 2.57 s pero si es de orden 2, tarda 261 s. Podemos también hacer un gráfico más detallado, partiendo de los 0,021 M de NO₂ iniciales y usando las ecuaciones integradas para cada caso.



Se observa que para un mismo valor numérico de constante de velocidad una reacción de orden 1, es mucho más rápida que una reacción de orden 2.

Problema 5

Durante la síntesis de urea a partir de amonio (NH_4^+) y cianato (OCN^-):



se encuentra que a 300 K la reacción es de primer orden en iones amonio y en iones cianato (OCN^-), y que la constante k de velocidad de la reacción directa vale $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. ¿Cuál es la velocidad inicial de formación de urea $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ a 300 K, si la concentración inicial de reactivos es: $[\text{NH}_4^+] = 0,1 \text{ M}$ y $[\text{OCN}^-] = 10^{-4} \text{ M}$?

Sabiendo los órdenes de reacción de cada reactivo, podemos escribir la ley de velocidad como:

$$v = k [\text{NH}_4^+] [\text{OCN}^-]$$

Como nos piden la velocidad inicial, podemos considerar que se consumió una cantidad muy baja de reactivos y que prácticamente las concentraciones a tiempo t (con t muy muy cercano a t_0) no cambiaron respecto a las iniciales. Es decir, para que sea válida esta suposición, el tiempo que estamos analizando debe ser tan pequeño respecto a la duración total de la reacción que el cambio en las concentraciones de reactivos es despreciable. Por ende, reemplazando las concentraciones iniciales en la ley de velocidad nos queda:

$$v = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 0,1 \text{ M} \cdot 1 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ M/s}$$

Problema 6

Cuando se descompone NH_3 (g) por calentamiento a 1123 K mediante el pasaje de electricidad a través de un alambre de wolframio (o tungsteno), se encuentra que cuando la presión inicial es 133,32 hPa, después de 100 s el contenido de NH_3 (g) decrece 1801 Pa y cuando la presión inicial es 266,64 hPa decrece 1808 Pa transcurrido el mismo tiempo.

¿Cuál es el orden de reacción con respecto a NH_3 (g)?

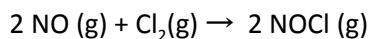
| $P_0(\text{NH}_3)$ hPa | $\Delta P(\text{NH}_3)$ Pa |
|---------------------------|-------------------------------|
| 133,32 | -1801 |
| 266,64 | -1808 |

Los experimentos se realizaron a dos presiones iniciales de NH_3 y se midió el cambio en la presión parcial de NH_3 a un tiempo fijo. Al duplicar la presión inicial de NH_3 , la cantidad que se consumió permanece constante. Como la cantidad consumida de amoníaco luego de 100 s es la misma, la velocidad de la reacción (dada por la tasa de cambio de esta cantidad en el tiempo) también lo es. Si la velocidad de la reacción es independiente de la cantidad de reactivo (presión, concentración, absorbancia, o cualquier otra magnitud proporcional), entonces el orden de reacción sobre NH_3 es 0.

Si bien el razonamiento es correcto y hasta puede ser así realmente, obtener información del orden de reacción con solo dos experiencias no es lo mejor, y suele ser necesario realizar mucho más que dos experiencias para poder inferir el orden de reacción sobre un reactivo.

Problema 7

Considere la siguiente reacción:



- a)** Experimentalmente se observa que duplicando la concentración inicial de cloro, la velocidad inicial aumenta al doble. ¿Cuál es el orden de reacción con respecto al cloro?

La expresión de la ley de velocidad puede escribirse en forma general de la forma :

$$v = k[\text{NO}]^\alpha [\text{Cl}_2]^\beta$$

Si se mantiene $[\text{NO}] = \text{cte}$, condición que suele llamarse “pseudo-orden”, el cambio en la velocidad es solo dependiente de $[\text{Cl}_2]$.

Si la $[\text{Cl}_2]$ se duplica y la velocidad se duplica, entonces la relación entre ambas es lineal y $\beta = 1$.

Algebraicamente: $v_1 = k[\text{NO}]^\alpha [\text{Cl}_2]_1^\beta$ y $v_2 = k[\text{NO}]^\alpha [\text{Cl}_2]_2^\beta$ con $[\text{NO}]$ constante

Si $[\text{Cl}_2]_2 = 2 [\text{Cl}_2]_1$ entonces $v_2 = 2 v_1$ (por enunciado)

Reemplazamos en la velocidad para la situación 1:

$$v_1 = k[\text{NO}]^\alpha [\text{Cl}_2]_1^\beta$$

$$v_2 = k[\text{NO}]^\alpha [\text{Cl}_2]_2^\beta = 2 v_1 = k[\text{NO}]^\alpha (2 [\text{Cl}_2]_1)^\beta$$

y hacemos el cociente entre las expresiones de v_1 y v_2 :

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{v_1}{2 v_1} = \frac{k[\text{NO}]^\alpha [\text{Cl}_2]_1^\beta}{k[\text{NO}]^\alpha (2 [\text{Cl}_2]_1)^\beta}$$

se pueden cancelar $k[\text{NO}]^\alpha$ y v_1 , y nos queda:

$$\frac{1}{2} = \frac{[\text{Cl}_2]_1^\beta}{(2 [\text{Cl}_2]_1)^\beta} = \frac{1}{2^\beta} \frac{[\text{Cl}_2]_1^\beta}{[\text{Cl}_2]_1^\beta} = \frac{1}{2^\beta}$$

Por ende, para que se cumpla $2^\beta = 2$, **β debe ser igual a 1**

- b)** Si se duplica la concentración inicial de NO, la velocidad inicial observada se cuadruplica. ¿Cuál es el orden de reacción con respecto al NO? ¿Cuál es el orden de reacción total?

Si se mantiene $[\text{Cl}_2] = \text{cte}$, la variación en la velocidad se debe al aumento de $[\text{NO}]$. Si la $[\text{NO}]$ se duplica y la velocidad se cuadruplica, la relación entre ambas es cuadrática y $\alpha = 2$.

Análogamente al ítem anterior tenemos:

Si $[\text{NO}]_2 = 2 [\text{NO}]_1$ entonces $v_2 = 4 v_1$ (por enunciado)

$$v_1 = k[\text{NO}]_1^\alpha [\text{Cl}_2]^\beta \quad \text{y} \quad v_2 = k[\text{NO}]_2^\alpha [\text{Cl}_2]^\beta \quad \text{con } [\text{Cl}_2] \text{ constante}$$

Haciendo el cociente entre v_1 y v_2 :

$$v_1 = k[NO]_1^\alpha [Cl_2]^\beta$$

$$v_2 = k[NO]_2^\alpha [Cl_2]^\beta = 4 v_1 = k(2[NO]_1)^\alpha [Cl_2]$$

El cociente es

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{v_1}{4 v_1} = \frac{k[NO]_1^\alpha [Cl_2]^\beta}{k(2[NO]_1)^\alpha [Cl_2]^\beta}$$

Cancelamos en el numerador y denominador, $k[Cl_2]^\beta$ y v_1 :

$$\frac{1}{4} = \frac{[NO]_1^\alpha}{(2[NO]_1)^\alpha} = \frac{1}{2^\alpha} \frac{[NO]_1^\alpha}{[NO]_1^\alpha} = \frac{1}{2^\alpha}$$

Por ende, para que se cumpla $2^\alpha = 4$, **α debe ser igual a 2**

c) ¿Cuánto aumenta la velocidad inicial si se duplica la concentración de ambos reactivos?

En el caso de que se dupliquen las concentraciones de ambos reactivos los efectos se multiplican entre sí. En consecuencia la velocidad se octuplica.

Como ya tenemos los órdenes sobre cada reactivo ($\alpha = 2$ y $\beta = 1$), podemos calcular algebraicamente el cociente de velocidades para estos casos.

Si $[NO]_2 = 2 [NO]_1$ y $[Cl_2]_2 = 2 [Cl_2]_1$ las velocidades v_1 y v_2 en cada caso se pueden escribir como:

$$v_1 = k[NO]_1^2 [Cl_2]_1$$

$$v_2 = k[NO]_2^2 [Cl_2]_2 = k(2[NO]_1)^2 (2[Cl_2]_1)$$

Si hacemos el cociente entre ambas velocidades:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k[NO]_1^2 [Cl_2]_1}{k(2[NO]_1)^2 (2[Cl_2]_1)}$$

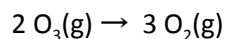
Luego podemos cancelar $k, [NO]$ y $[Cl_2]$ y nos queda::

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{1}{2^2 \cdot 2} = \frac{1}{8}$$

Finalmente obtenemos que **$v_2 = 8 v_1$**

Problema 8

Mediante tres experiencias, se obtuvieron los siguientes datos de velocidad a 298 K para la reacción de descomposición de ozono:



| | Exp. I | Exp. II | Exp. III |
|--|--------|---------|----------|
| Presión parcial inicial de O_3 (Pa) | 53,30 | 26,65 | 26,65 |
| Presión parcial inicial de O_2 (Pa) | 133,32 | 66,66 | 133,32 |
| Velocidad inicial (Pa s^{-1}) | 1600 | 800,0 | 400,0 |

Determine la ecuación de velocidad para esta reacción.

Primeramente veamos cualitativamente el tipo de experiencias realizadas, las velocidades resultantes y estimemos los órdenes de reacción. Entre las experiencias III y I, la concentración de O_2 es constante y la de O_3 se duplica mientras que la velocidad se cuadruplica. Por ende esperaríamos que el orden de reacción sobre ozono sea 2. En las experiencias II y III, la concentración del reactivo O_3 se mantiene constante, pero la velocidad cambia. Sin otros reactivos ni sustancias presentes, el único que puede afectar la velocidad de reacción es el propio producto, O_2 . Entre las experiencias II y III, el oxígeno se duplica pero la velocidad disminuye a la mitad. Lo primero que nos debe indicar esto, es que la concentración de oxígeno afecta negativamente la velocidad de reacción, la hace más lenta. Luego, podríamos inferir que como la velocidad cae a la mitad cuando la concentración de oxígeno se duplica, el orden debe ser -1 (negativo).

Sabiendo entonces que la concentración de O_2 afecta la velocidad de la reacción. La ley de velocidad general para la reacción es (como los reactivos son gases y los valores están dados en presión, la forma más sencilla es expresar la ley de velocidad en presiones):

$$v = k P_{\text{O}_2}^{\alpha} P_{\text{O}_3}^{\beta}$$

Una solución posible consiste en expresar las velocidades de los pares de experiencias II-III y I-III, hacer el cociente entre ambas expresiones, cancelar todo lo que es constante y obtener una relación matemática para los órdenes de reacción correspondientes. Este procedimiento lo realizamos en los ejercicios anteriores. Alternativamente se puede aplicar logaritmo (ya sea LOG_{10} o LN) para linealizar el cociente de las leyes de velocidad de la siguiente forma.

Si se comparan los experimentos II y III, la presión parcial de O_3 es la misma:

$$\frac{v_2}{v_3} = \frac{k P_{\text{O}_2 \text{ II}}^{\alpha} P_{\text{O}_3 \text{ II}}^{\beta}}{k P_{\text{O}_2 \text{ III}}^{\alpha} P_{\text{O}_3 \text{ II}}^{\beta}} = \frac{P_{\text{O}_2 \text{ II}}^{\alpha}}{P_{\text{O}_2 \text{ III}}^{\alpha}} = \left(\frac{P_{\text{O}_2 \text{ II}}}{P_{\text{O}_2 \text{ III}}} \right)^{\alpha}$$

Aplicando logaritmo a ambos lados de la ecuación:

$$\log \frac{v_2}{v_3} = \log \left(\frac{P_{O_2 II}}{P_{O_2 III}} \right)^\alpha = \alpha \log \left(\frac{P_{O_2 II}}{P_{O_2 III}} \right)$$

Luego reemplazando cada valor correspondiente a las experiencias II y III:

$$\log \frac{800 \frac{Pa}{s}}{400 \frac{Pa}{s}} = \alpha \log \frac{66,66 Pa}{133,32 Pa} \Rightarrow \log 2 = \alpha \cdot \log \frac{1}{2} = \alpha \cdot \log 2^{-1} \Rightarrow \alpha = \frac{\log 2}{\log 2^{-1}}$$

Resultando que: $\alpha = -1$

Realizando el mismo despeje, pero comparando ahora los experimentos I y III donde la presión de O_2 es constante se llega a:

$$\frac{v_1}{v_3} = \frac{k P_{O_2 I}^\alpha P_{O_3 I}^\beta}{k P_{O_2 III}^\alpha P_{O_3 III}^\beta} = \frac{P_{O_3 I}^\beta}{P_{O_3 III}^\beta} = \left(\frac{P_{O_3 I}}{P_{O_3 III}} \right)^\beta$$

Aplicando log a cada lado de la igualdad: $\log \frac{v_1}{v_3} = \beta \log \left(\frac{P_{O_3 I}}{P_{O_3 III}} \right)$

Reemplazando los valores correspondientes a las experiencias I y III:

$$\log \frac{1600 \frac{Pa}{s}}{400 \frac{Pa}{s}} = \log \frac{53,30 Pa}{26,65 Pa} \Rightarrow \log 4 = \beta \cdot \log 2 \Rightarrow \beta = \frac{\log 4}{\log 2} = 2$$

La ecuación de velocidad es: $v = k P_{O_2}^{-1} P_{O_3}^2$

Orden de Reacción Global es la SUMA de los órdenes de reacción de cada reactivo y producto:

$$\text{Orden Global} = 2 + (-1) = 1$$

La constante de velocidad se puede estimar de a partir de los datos de cualquier experimento.

Reemplazando los datos de cualquier experiencia en la ley de velocidad se obtiene un valor estimado para k (k_i obtenido de la exp.I):

$$k_I = \frac{v}{P_{O_2}^{-1} P_{O_3}^2} = \frac{1600 Pa/s}{(133,32 Pa)^{-1} (53,30 Pa)^2} = 75,086 s^{-1}$$

$$k_{II} = \frac{v}{P_{O_2}^{-1} P_{O_3}^2} = \frac{800 Pa/s}{(66,66 Pa)^{-1} (26,65 Pa)^2} = 75,086 s^{-1}$$

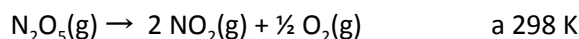
$$k_{III} = \frac{v}{P_{O_2}^{-1} P_{O_3}^2} = \frac{400 Pa/s}{(133,32 Pa)^{-1} (26,65 Pa)^2} = 75,086 s^{-1}$$

Como se puede ver, el valor de la constante de velocidad es la misma calculada a partir de cualquiera de las tres experiencias.

Nota: Observe que la presencia del gas O_2 retrasa la reacción, la hace más lenta. Éste sería un claro ejemplo en el que el producto forma parte de la expresión de la ecuación de velocidad de la reacción. El orden del gas O_2 es negativo (-1) inhibiendo la reacción de descomposición del ozono. En general consideraremos que los productos no afectan la velocidad de reacción, a menos que nos den información explícita (como en este problema) que implique que el producto altera la velocidad de reacción.

Problema 9

Los siguientes datos corresponden a la descomposición de N_2O_5 en fase gaseosa:



| | | | | | | | |
|-----------------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| t/s | 0 | 4000 | 8000 | 12000 | 24000 | 36000 | 48000 |
| $[N_2O_5](\text{mM})$ | 2,15 | 1,88 | 1,64 | 1,43 | 1,04 | 0,75 | 0,51 |

- a) Determine el orden de reacción y la constante de velocidad para esta reacción (los productos no intervienen en la ecuación de velocidad).

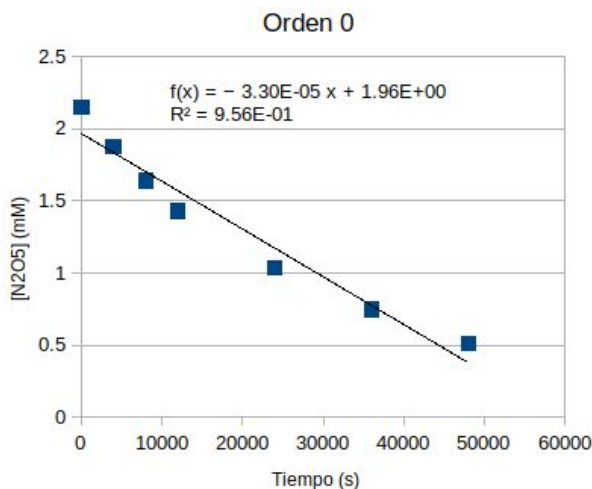
La ley de velocidad general para esta reacción es: $v = k [N_2O_5]^a$

Para la determinación del orden de reacción a partir de los datos de concentración de reactivo en función del tiempo lo más conveniente es recurrir al método integral. Para ello se gráfica $[N_2O_5]$, $\ln[N_2O_5]$ y $1/[N_2O_5]$ y se analiza cuál de estos puede ajustarse por un modelo lineal. ¿Porque recién ahora lo usamos? Observemos que los datos que teníamos antes eran concentración o presiones de reactivos y velocidades de reacción. Ahora nos dan la concentración de un solo reactivo a distintos tiempos. Con estos datos es posible calcular los órdenes de reacción a partir del método integral.

¿El orden sobre N_2O_5 es cero? Para responder usando el método integral primero recurramos a la ecuación integrada de la ley de velocidad, suponiendo orden 0 (pág.10 de la Unidad 4).

$A_t = A_0 - akt \rightarrow$ reemplazando por el reactivo correspondiente y siendo $a = 1$ (coeficiente estequiométrico de N_2O_5) tenemos: $[N_2O_5]_t = [N_2O_5]_0 - k.t$

Para saber si el orden sobre N_2O_5 es cero o no, debemos graficar $[N_2O_5]_t$ en función del tiempo (directamente son los datos dados por la tabla del enunciado) y ajustaremos a una recta (ajustamos los datos con una línea de tendencia). En este caso, el gráfico resultante es:



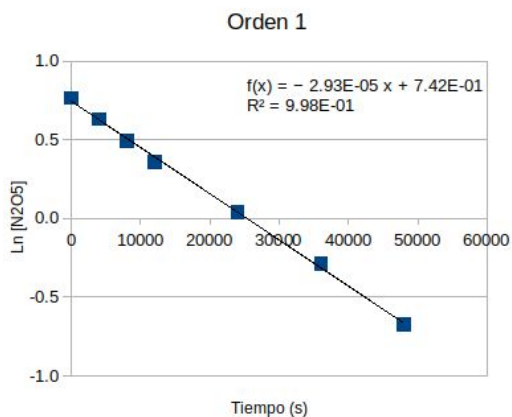
La realidad, es que por sí sola no podemos asegurar que el orden sea o no cero, para estar seguros debemos observar cómo dan los ajustes para orden 1 y 2.

¿El orden sobre N_2O_5 es uno? Recurriendo nuevamente a la ecuación de velocidad integrada para orden 1 dada en la introducción teórica de la unidad, reemplazando A por $[N_2O_5]$, y $a = 1$, obtenemos:

$$\ln [N_2O_5]_t = \ln [N_2O_5]_0 - k.t$$

Luego si graficamos el $\ln [N_2O_5]_t$ en función del tiempo, obtenemos:

¿Cómo hacemos el gráfico? Tenemos que aplicar logaritmo neperiano a cada valor de $[N_2O_5]$ de la tabla del enunciado.



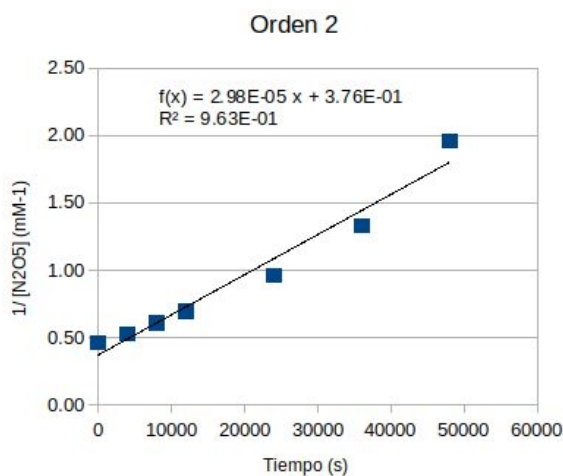
Si comparamos este gráfico con el anterior, se puede ahora descartar que sea de orden 0 porque los datos del gráfico de orden 1 está distribuidos más linealmente que los puntos del gráfico de orden 0. Una medida de que tan bien linealmente distribuidos están los datos, o análogamente, que tan buena es la recta, está dado por el R^2 de la regresión lineal. Cuanto más cercano a 1 sea el R^2 , mejor aproximan los datos experimentales a una recta.

Si comparamos el R^2 de la recta de orden 0 (0.956) es menor al R^2 de la recta de orden 1 (0.998). Por ende, podemos descartar que el orden sobre N_2O_5 sea 0 ya que el ajuste lineal es mejor para orden 1. Pero ¿podemos asegurar que es de orden 1? Todavía no, porque debemos aún ver si el orden puede ser 2.

¿El orden sobre N_2O_5 es dos? Recurriendo nuevamente a la ecuación de velocidad integrada para orden 2 dada en la introducción, reemplazando A por $[N_2O_5]$, y $a = 1$, obtenemos:

$$\frac{1}{[N_2O_5]_t} = \frac{1}{[N_2O_5]_0} + kt$$

Luego si graficamos el $1/[N_2O_5]_t$ en función del tiempo, obtenemos:



Visualmente se pueden comparar los tres gráficos y notar que los datos de orden 1 se distribuyen mejor a lo largo de la recta. Asimismo, el R^2 de ese mismo gráfico es mayor al obtenido en los otros dos. Por lo tanto el orden respecto de N_2O_5 es 1.

La ecuación integrada de orden 1 para esta reacción es:

$$\ln [N_2O_5]_t = \ln [N_2O_5]_0 - k.t$$

La recta obtenida tras graficar el $\ln[N_2O_5]$ en función del tiempo tiene como pendiente = - k.

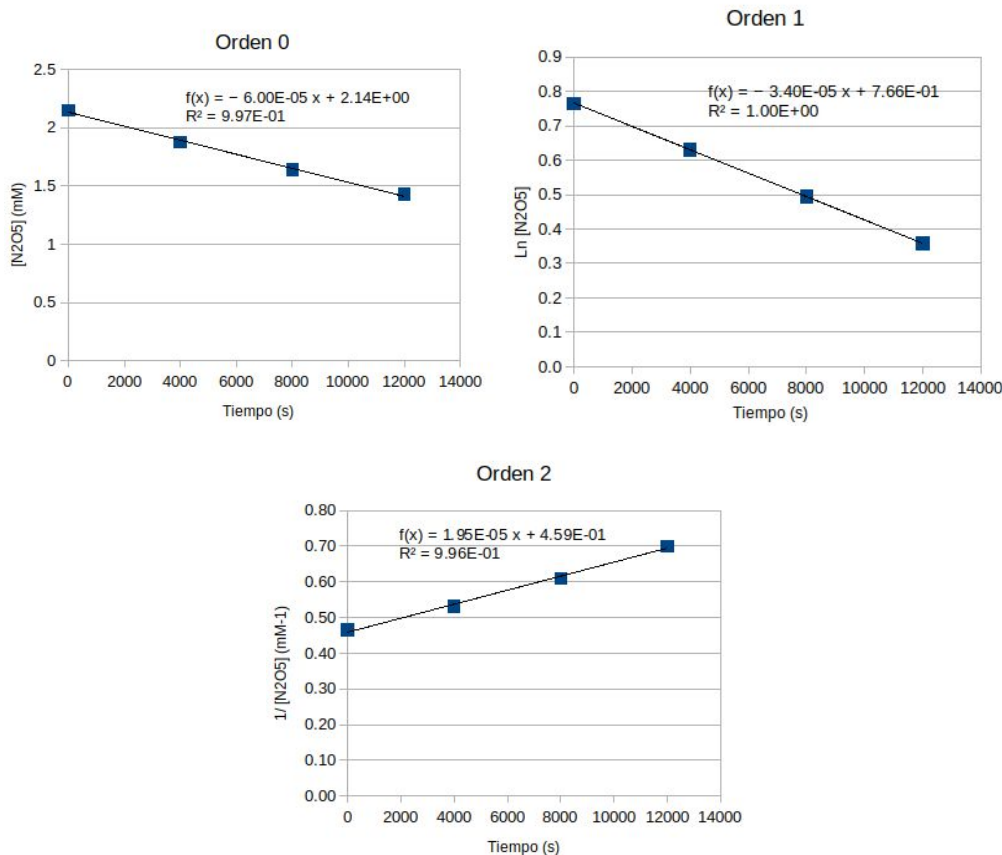
En este caso, $k = 2,93 \cdot 10^{-5}$. Sin embargo no nos debemos olvidar que la constante de velocidad siempre tiene unidades. Hay varias formas de dilucidar la unidad de k. Una forma es viendo la ecuación de velocidad integrada dada más arriba. Los logaritmos no tienen unidades, por ende k.t debe ser también sin unidades. Como t tiene unidades de seg, k debe tener unidades de s^{-1} . Otra forma es usando la ley de velocidad: $v = k [N_2O_5]$

Como la velocidad tiene unidades de $mM s^{-1}$ (porque la concentración y tiempo del enunciado está en mM y s) y la concentración de N_2O_5 está en mM, k debe tener unidades de s^{-1} .

Finalmente $k = 2,93 \cdot 10^{-5} s^{-1}$

- b)** ¿A qué conclusión hubiera arribado si sólo se hubiera registrado la reacción hasta los 12000 segundos?

Si comparamos los gráficos considerando las mediciones realizadas hasta los 12000 s.

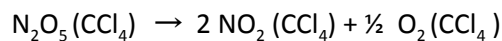


A simple vista, todos los casos parecen lineales. Si trazamos nuevamente las regresiones lineales para cada caso hasta los 12000 s, los R^2 son todos muy cercanos a 1 pero el mayor sigue siendo el de orden 1.

Para poder asegurar un orden de reacción es necesario medir por lo menos cuatro veces el tiempo de vida del reactivo, el cual dependerá de cada reacción.

Problema 10

Los datos de la tabla corresponden a un estudio experimental de la descomposición del pentóxido de nitrógeno en solución de CCl_4 , según la siguiente ecuación:



| t/s | 0 | 184 | 319 | 526 | 867 | 1198 | 1877 | 2315 | 3144 |
|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $[\text{N}_2\text{O}_5](\text{mM})$ | 2,33 | 2,08 | 1,91 | 1,67 | 1,36 | 1,11 | 0,72 | 0,55 | 0,34 |

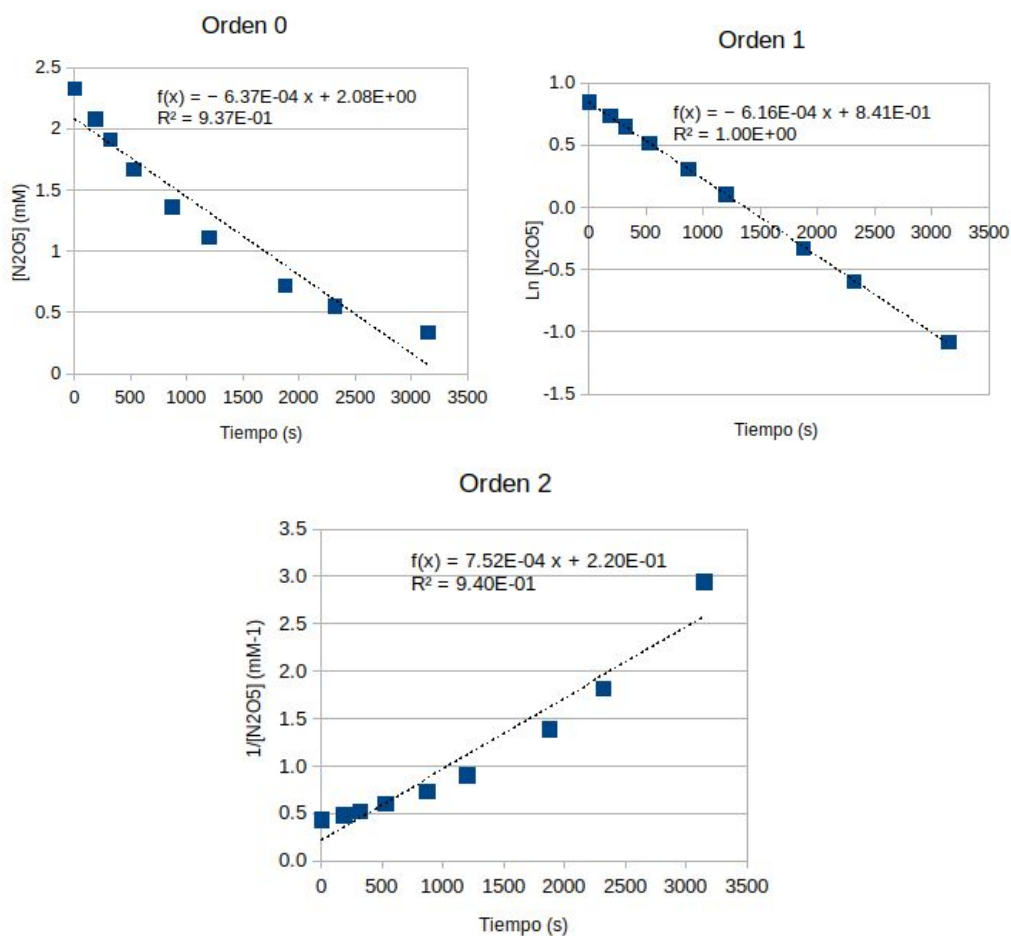
- a) Determine la ecuación de velocidad, es decir el orden en el reactivo y el valor de la constante de velocidad.

Como los datos son del mismo tipo que en el problema anterior, se recurre al mismo método.

Para orden 0: $[\text{N}_2\text{O}_5]_t = [\text{N}_2\text{O}_5]_0 - kt$ → graficamos $[\text{N}_2\text{O}_5]_t$ vs tiempo

Para orden 1: $\ln [\text{N}_2\text{O}_5]_t = \ln [\text{N}_2\text{O}_5]_0 - kt$ → graficamos $\ln [\text{N}_2\text{O}_5]_t$ vs tiempo

Para orden 2: $\frac{1}{[\text{N}_2\text{O}_5]_t} = \frac{1}{[\text{N}_2\text{O}_5]_0} + kt$ → graficamos $\frac{1}{[\text{N}_2\text{O}_5]_t}$ vs tiempo



Nuevamente los puntos que mejor se ajustan a una recta son los correspondientes al de orden de reacción igual a 1. Cualitativamente no es necesario observar los R^2 para concluir que los puntos para orden 0 y 2 se ajustan más a una curva que a una recta (porque hay zonas donde los puntos están muy debajo o muy por arriba de la mejor recta que los une - regresión lineal -), mientras que todos los puntos para orden 1 caen sobre una recta. Esto se evidencia en el R^2 , el cual es mayor para el gráfico de orden 1.

De la pendiente del gráfico de $\ln[N_2O_5]$ vs t se obtiene el valor de $k=6,16 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. La unidad se obtiene de la misma forma que en el problema 9, ya sea a través de la ecuación de la ley de velocidad integrada o en la ley de velocidad directamente.

Una vez obtenido el orden y la constante de velocidad, expresemos la ley de velocidad que es lo que nos pide el ejercicio: $v = 6,16 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} [N_2O_5]$

b) ¿Cómo supone usted que se midió experimentalmente la velocidad de esta reacción?

La reacción se produce en solución y en particular, de los tres compuestos (reactivo y productos) el único que es coloreado es el NO_2 , que tiene un [color naranja-marrón](#) a altas concentraciones. En función de esto, el seguimiento de la concentración de NO_2 en función del tiempo por espectrofotometría podría ser entonces el método más conveniente para medir experimentalmente la velocidad de esta reacción. Como la solución es en CCl_4 es necesario utilizar cubetas de vidrio o cuarzo en lugar de las de plástico (que se utilizan en el laboratorio de la materia) ya que se disolverían en el solvente orgánico.

c) Compare el valor de la constante de velocidad con el obtenido en el problema 9. Interprete la diferencia de estos resultados.

La constante medida en solución ($6,16 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) es varios órdenes mayor que para la reacción en fase gaseosa ($2,93 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Para que la reacción ocurra es necesario que la molécula de reactivo (N_2O_5) adquiera una energía suficiente para superar una barrera de activación. Una forma de adquirir esa energía es mediante choques con otras moléculas. En solución, las moléculas de N_2O_5 están rodeadas por muchas moléculas de solvente con las que chocan muchas veces en muy poco tiempo. Mientras que en fase gaseosa, las moléculas de N_2O_5 están mucho más separadas de las demás moléculas (ya sean otros reactivos o productos) y la cantidad de choques que se producen en el mismo tiempo son menores, por ende la cantidad de moléculas de reactivo que puedan superar la energía de activación será menor. Como hay una mayor cantidad de moléculas de reactivo que sortean la energía de activación en solución respecto a la situación en estado gaseoso a un dado tiempo de reacción, la constante de velocidad que es justamente la tasa con la cual ocurre la reacción, es mucho mayor en solución que en fase gaseosa.

Problema 11

El ácido p-aminosalicílico (PAS) se hidroliza en presencia de humedad ambiente. En ciertas condiciones se encontraron los siguientes resultados:

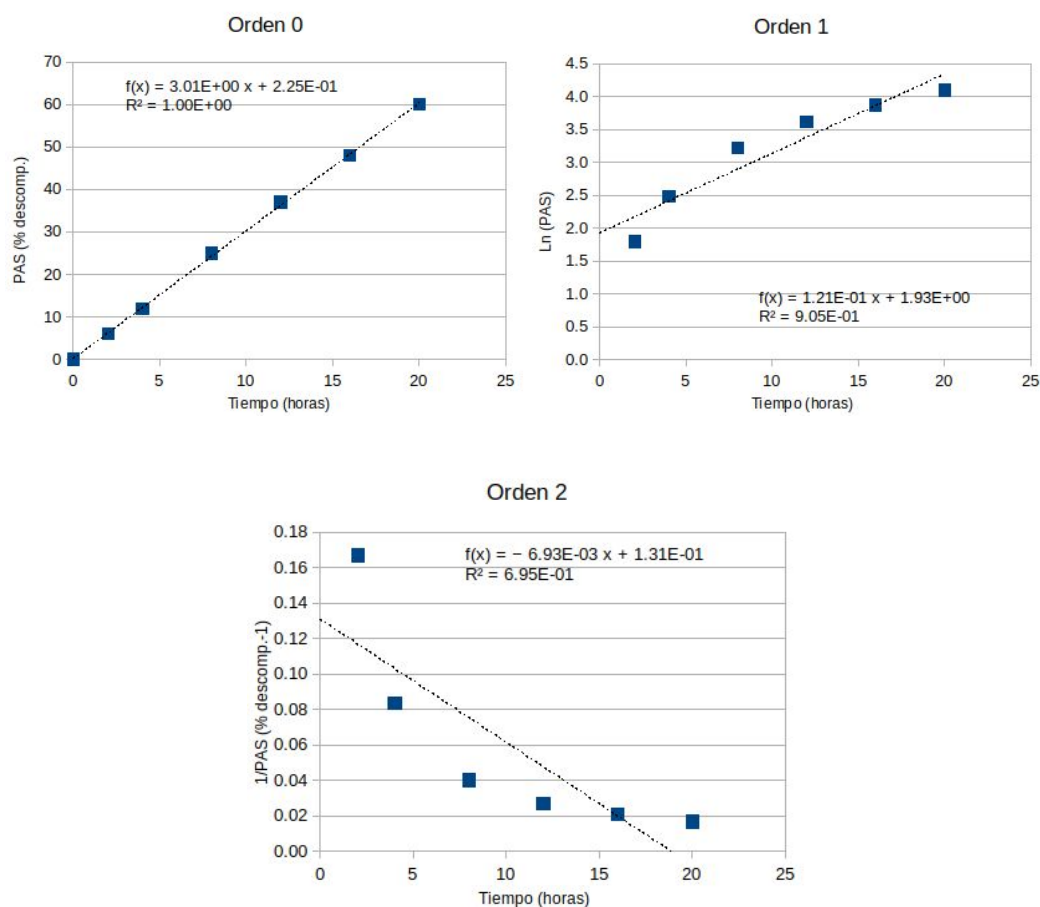
| t/horas | 0 | 2 | 4 | 8 | 12 | 16 | 20 |
|------------------------|---|---|----|----|----|----|----|
| PAS (% descomposición) | 0 | 6 | 12 | 25 | 37 | 48 | 60 |

- a) Determine el orden de la reacción y calcule la constante de velocidad.

Si bien no tenemos la concentración de PAS a cada tiempo, nos dan un parámetro que es directamente proporcional a este, el porcentaje de descomposición de PAS. Es decir:

$$PAS_{\% \text{ descomp.}} = \frac{[PAS]_0 - [PAS]_t}{[PAS]_0} * 100\%$$

Para determinar el orden de reacción sobre PAS se puede graficar el porcentaje de descomposición, su logaritmo y su inversa en función del tiempo. Y analizar los gráficos de la misma forma que en los casos anteriores.



En este caso se observa claramente que la recta que mejor aproxima a los datos experimentales es la correspondiente al orden 0 en PAS, y de la pendiente de la recta se obtiene el valor de $k = 3,01 \% h^{-1}$.

La unidad para la constante se puede obtener de la ley de velocidad o la ecuación integrada de la misma, con PAS en % y el tiempo en h.

Problema 12

- a) El tiempo de vida media para la desintegración radiactiva de **primer orden** del ^{14}C es aproximadamente de 5720 años. Calcule la constante de velocidad de la reacción de desintegración.

Del enunciado sabemos que el orden de reacción sobre el reactivo ^{14}C es 1, y nos piden calcular el tiempo de vida media. Al igual que todos los decaimientos radiactivos el coeficiente estequiométrico es 1 (piénselo, es la desintegración espontánea de un átomo, no está reaccionando con nada). El tiempo de vida media para un reacción de orden 1 está dada por la siguiente ecuación (Tabla 2, pág 9 de la Unidad 4) con $\alpha = 1$.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$$

Despejando k y reemplazando los valores del enunciado se obtiene:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{\ln 2}{5270 \text{ años}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ año}^{-1}$$

Es importante aclarar que muchas veces en radiofísica y radioquímica se trabaja también con la vida media (τ) de las especies radioactivas y que corresponde a la inversa de la constante de velocidad. Entonces, la relación entre el tiempo de vida media (o de semi-desintegración) y vida media es:

$$t_{\frac{1}{2}} = \tau \cdot \ln 2$$

- b) La abundancia natural del isótopo ^{14}C es $1,1 \times 10^{-13}$ moles/100 g (mol %) de materia viva. El análisis radioquímico de un objeto que se encontró en una excavación arqueológica indicó que el contenido del isótopo ^{14}C era $3,28 \cdot 10^{-14}$ mol %. Calcule la edad del objeto.

¿Porque la abundancia de ^{14}C es constante? ¿No sería esperable que disminuya? El ^{14}C es producido de forma continua en la atmósfera como consecuencia del bombardeo de átomos de nitrógeno por rayos cósmicos. Este isótopo creado es inestable, por lo que, espontáneamente, se transmuta en ^{14}N . Estos procesos de generación-degradación de ^{14}C se encuentran prácticamente equilibrados, de manera que el isótopo se encuentra homogéneamente mezclado con los átomos no radiactivos en el CO_2 de la atmósfera.

¿Cómo se relaciona la edad de un objeto con el ^{14}C ? El proceso de fotosíntesis incorpora el átomo radiactivo en las plantas, de manera que la proporción $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ en éstas es similar a la atmosférica. Los animales incorporan, por ingestión, el carbono de las plantas. Tras la muerte de un organismo vivo ya no se incorporan ^{14}C a los tejidos, y la concentración del isótopo va decreciendo conforme va transformándose en ^{14}N por decaimiento radiactivo. Esto permite, determinando la emisión radioactiva de los restos de seres vivos, determinar su antigüedad. Los restos no deben ser fósiles (por ejemplo dinosaurios) ya que en esos casos la materia orgánica fue mineralizada y ya no hay más C. El método de datación por ^{14}C es fiable para muestras de menos de 45000 años de antigüedad.

Como el proceso de desintegración radiactiva es de orden 1, se tiene que:

$$\ln [^{14}\text{C}]_t = \ln [^{14}\text{C}]_0 - kt$$

Despejando t y reemplazando $[^{14}\text{C}]_0 = 1,1 \times 10^{-13}$ mol% , $[^{14}\text{C}]_t = 3,28 \cdot 10^{-14}$ mol %, y la k obtenida en el punto anterior:

$$\ln (3,28 \cdot 10^{-14}) = \ln (1,1 \cdot 10^{-13}) - (1,3 \cdot 10^{-4} \text{ año}^{-1}) t$$

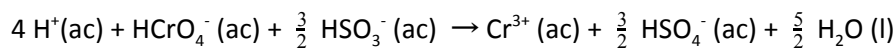
$$t = \frac{\ln (1,1 \cdot 10^{-13}) - \ln (3,28 \cdot 10^{-14})}{(1,3 \cdot 10^{-4} \text{ año}^{-1})} = \mathbf{9300 \text{ años}}$$

El objeto tiene aproximadamente 9300 años de edad.

Nota: Las desintegraciones radiactivas son procesos de orden 1 y estrictamente unimoleculares. No obstante, al no involucrar choques entre átomos o moléculas no son considerados reacciones químicas.

Problema 13

a) Para la reducción de cromato ácido (HCrO_4^-) mediante bisulfito (HSO_3^-):



la expresión de la velocidad depende de la concentración de HCrO_4^- (orden 1), de la concentración de HSO_3^- (orden 2) y de la concentración de H^+ . Partiendo de concentraciones iniciales $[\text{HCrO}_4^-] = 10^{-4} \text{ M}$ y $[\text{HSO}_3^-] = 0.1 \text{ M}$ se obtienen los siguientes resultados:

- I. Con buffer a pH = 5 la concentración de HCrO_4^- luego de 15 s es $5 \times 10^{-5} \text{ M}$.
- II. Con buffer a pH = 3 la concentración de HCrO_4^- luego de 1500 s es $5 \times 10^{-5} \text{ M}$

a) ¿Cuánto vale la constante de velocidad? ¿Depende del pH?

La ley de velocidad general para la reacción se puede escribir como:

$$v = k[\text{HSO}_3^-]^2 [\text{HCrO}_4^-] [\text{H}^+]^\gamma$$

Tenemos como datos el tiempo que demora en consumirse una dada concentración de HCrO_4^- a dos valores de pH diferente:

| Experimento | pH | $[\text{H}^+]$ (M) | t (s) |
|-------------|----|--------------------|-------|
| I | 5 | $1 \cdot 10^{-5}$ | 15 |
| II | 3 | $1 \cdot 10^{-3}$ | 1500 |

Entre el experimento I y II, la concentración inicial de HCrO_4^- y HSO_3^- es la misma, por lo que la velocidad de la reacción depende únicamente de la concentración de H^+ .

Sin embargo, los buffers tienen la función de mantener constante $[\text{H}^+]$, ya sea frente a procesos ácido-base o reacciones químicas como este caso. De esta forma, la concentración de H^+ es constante a lo largo de la reacción en los experimentos I y II. Si bien la concentración de H^+ no varía a lo largo de los experimentos I y II, si varía entre un experimento y otro. Lo que se observa es que la misma cantidad de cromato ácido reacciona en mucho menos tiempo a pH 5 respecto a pH 3.

La $[\text{H}^+]$ está fija por el buffer (al principio y al final de la reacción es igual). La $[\text{HSO}_3^-]$ es mucho más grande (está en exceso) que $[\text{HCrO}_4^-]$ (reactivo limitante), por ende podemos considerar que cuando se haya consumido buena parte del HCrO_4^- , la $[\text{HSO}_3^-]$ no habrá disminuido prácticamente (porque es mucho más grande que la de $[\text{HCrO}_4^-]$). De esta forma, podemos plantear condiciones de pseudo-primer orden para el HCrO_4^- , en donde $[\text{H}^+]$ y $[\text{HSO}_3^-]$ son constantes.

Ley de velocidad general: $v = k[\text{HSO}_3^-]^2 [\text{HCrO}_4^-] [\text{H}^+]^\gamma$

Considerando que $k[\text{HSO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^\gamma$ es una constante porque cada componente de la misma es constante. Definimos $k' = k[\text{HSO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^\gamma$

Reescribiendo la ley de velocidad como: $v = k'[\text{HCrO}_4^-]$

Como sabemos que el orden de reacción sobre cromato ácido es 1, la ecuación de velocidad integrada es:

$$\ln [\text{HCrO}_4^-]_t = \ln [\text{HCrO}_4^-]_0 - k' \cdot t$$

Para obtener k primero debemos obtener k'. Para ello podemos reemplazar cualquiera de los valores de concentraciones dados en las experiencias I y II.

Despejando k' de la ecuación de velocidad integrada: $k' = \frac{1}{t} \ln \frac{[\text{HCrO}_4^-]_0}{[\text{HCrO}_4^-]_t}$

Para la experiencia I: $k'_I = 4,62 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

Para la experiencia II: $k'_{II} = 4,62 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

La unidad de k' la obtenemos de la ley de velocidad de pseudo-primero orden: $v = k' [\text{HCrO}_4^-]$ como la velocidad está en M/s y la $[\text{HCrO}_4^-]$ en M, k' tiene unidades de s^{-1} .

Si nos damos cuenta que lo que nos están dando son los tiempos de vida media el cálculo es mucho más sencillo ya que la ecuación es más simple ($t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k'}$). Observemos que nos dan los tiempos a los cuales la concentración de cromato ácido disminuye de $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ a $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, es decir, disminuye a la mitad.

Ahora tenemos las constantes de pseudo-primero orden, k', para cada experimento. Para poder obtener k primero debemos averiguar el orden sobre el H^+ .

A simple vista se ve que para consumir una dada cantidad de HCrO_4^- , a mayor $[\text{H}^+]$, se requiere más tiempo, o sea, la velocidad disminuye. Análogamente, a mayor $[\text{H}^+]$, el tiempo de vida media de HCrO_4^- aumenta, porque tarda más tiempo en consumirse ya que la velocidad de la reacción es más lenta. Entonces se espera que el orden de reacción en H^+ sea negativo.

El orden en H^+ puede obtenerse dividiendo las expresiones para las constantes de pseudo-primero orden.

$$k'_I = k [\text{HSO}_3^-]_I^2 [\text{H}^+]_I^\gamma$$

$$k'_{II} = k [\text{HSO}_3^-]_{II}^2 [\text{H}^+]_{II}^\gamma$$

Recordemos que la concentración de HSO_3^- es igual en ambas experiencias por lo que si hacemos el cociente entre k'_I y k'_{II} , se cancelan:

$$\frac{k'_I}{k'_{II}} = \frac{k [\text{HSO}_3^-]_I^2 [\text{H}^+]_I^\gamma}{k [\text{HSO}_3^-]_{II}^2 [\text{H}^+]_{II}^\gamma} = \left(\frac{[\text{H}^+]_I}{[\text{H}^+]_{II}} \right)^\gamma$$

Luego aplicamos logaritmo a cada lado de la igualdad para bajar el exponente γ :

$$\log \left(\frac{k'_I}{k'_{II}} \right) = \gamma \log \left(\frac{[H^+]_I}{[H^+]_{II}} \right)$$

Reemplazando por los valores correspondientes:

$$\log \left(\frac{4,62 \cdot 10^{-2} s^{-1}}{4,62 \cdot 10^{-4} s^{-1}} \right) = \gamma \log \left(\frac{1 \cdot 10^{-5} M}{1 \cdot 10^{-3} M} \right)$$

$$\log (100) = \gamma \log (0,01)$$

$$\gamma = \frac{2}{-2} \rightarrow \gamma = -1$$

Teniendo ahora todos los órdenes de reacción, podemos calcular el valor de la constante de velocidad a partir de cualquiera de las constantes de pseudo-primer orden:

$$k'_I = k [HSO_3^-]_I^2 [H^+]_I^{-1} \rightarrow k = \frac{k'_I}{[HSO_3^-]^2 [H^+]^{-1}}$$

Reemplazando por los valores correspondientes a la experiencia I:

$$k = \frac{k'_I}{[HSO_3^-]^2 [H^+]^{-1}} = \frac{4,62 \cdot 10^{-2} s^{-1}}{(0,1 M)^2 (1 \cdot 10^{-5} M)^{-1}} = 4,62 \cdot 10^{-5} M^{-1} s^{-1}$$

Para la experiencia II:

$$k = \frac{k'_{II}}{[HSO_3^-]^2 [H^+]^{-1}} = \frac{4,62 \cdot 10^{-4} s^{-1}}{(0,1 M)^2 (1 \cdot 10^{-3} M)^{-1}} = 4,62 \cdot 10^{-5} M^{-1} s^{-1}$$

Utilizando los datos de ambos experimentos se comprueba que el valor de k es el mismo en ambos, y por lo tanto, independiente del pH. Lo que sí depende del pH es el valor de k' ya que al ser una constante de pseudo-primer orden depende de la concentración de los reactivos que son constantes a lo largo de la reacción. En este caso, k' depende de la cantidad $[H^+]$ y $[HSO_3^-]$.

- b)** ¿A qué tiempos se obtendrá una concentración de $HCrO_4^-$ de $1,25 \times 10^{-5} M$ en los casos 1) y 2)?

Para calcular los tiempos recurrimos a la expresión integrada de pseudo-primer orden:

$$\ln [HCrO_4^-]_t = \ln [HCrO_4^-]_0 - k' \cdot t$$

Despejando t obtenemos:

$$t = \frac{\ln [HCrO_4^-]_t - \ln [HCrO_4^-]_0}{-k'} = \frac{1}{k'} \ln \left(\frac{[HCrO_4^-]_0}{[HCrO_4^-]_t} \right)$$

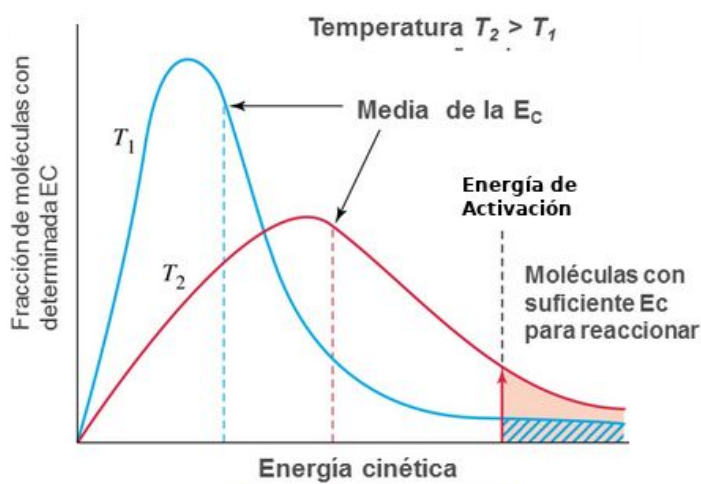
Reemplazando para las experiencias I y II el valor correspondiente de k' se llega a:

$$t_1 = 45 s \quad \text{y} \quad t_2 = 4500 s$$

Problema 14

Explique cualitativamente, utilizando la curva de distribución de Maxwell-Boltzmann y el concepto de energía de activación, por qué un aumento no muy significativo en la temperatura (por ej. 10°C) produce un aumento significativo en la velocidad de reacción (para el caso de reacciones bimoleculares que ocurren en fase gaseosa, generalmente la velocidad aumenta entre 1,5 y 5 veces).

Para que una reacción tenga lugar es necesario que las moléculas colisionen con una energía y orientación adecuadas. La energía mínima necesaria que deben tener las moléculas para que la reacción tenga lugar es la que se conoce como energía de activación. Si consideramos el caso de reacciones en fase gaseosa, la distribución de energía cinética de las moléculas viene dada por la distribución de Maxwell-Boltzmann (Unidad 1). Al aumentar la temperatura, la fracción de moléculas que tienen una energía cinética superior a la energía de activación aumenta. Esto se esquematiza en la figura de abajo, comparando el tamaño de la zona rayada azul a T_1 , y la zona roja a T_2 , con $T_2 > T_1$. Que la zona roja sea mucho mayor que la zona rayada, implica que



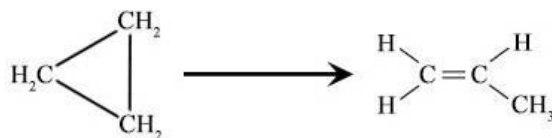
la cantidad de moléculas con una energía cinética suficiente para reaccionar es mucho mayor. En consecuencia, el número de colisiones efectivas aumenta, aumentando la velocidad de la reacción. El hecho de que pequeños cambios en la temperatura produzcan cambios importantes en la velocidad se debe a que la constante de velocidad depende, según la expresión de Arrhenius, en forma exponencial con la temperatura:

$$k = A.e^{\frac{E_a}{RT}}$$

Siendo k la constante de velocidad de la reacción, E_a la energía de activación, R la constante de los gases, T la temperatura y A es el factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius.

Problema 15

Para la reacción de isomerización de ciclopropano en propeno en fase gaseosa:



Se dispone de la siguiente información experimental para la reacción:

| T/K | 750 | 800 | 850 | 900 |
|---------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------|
| k / s ⁻¹ | 1,8 · 10 ⁻⁴ | 2,7 · 10 ⁻³ | 3,0 · 10 ⁻² | 0,26 |

- a) Grafique el logaritmo natural de la constante de velocidad en función de la inversa de la temperatura absoluta. ¿Qué conclusión puede obtener acerca de la relación funcional entre k y T?

En una planilla de cálculo, aplicamos el logaritmo natural a los datos de las constantes de velocidad y calculamos las inversas de la temperatura. Luego si se grafica ln(k) vs 1/T, se observa que existe una relación lineal entre ambos. Como la pendiente es negativa, esto implica que un aumento de la temperatura (disminución de 1/T) produce un aumento en el valor de la constante de velocidad (aumento del ln(k)).

Esta es la versión linealizada de la ecuación de Arrhenius:

$$\ln k = -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$$

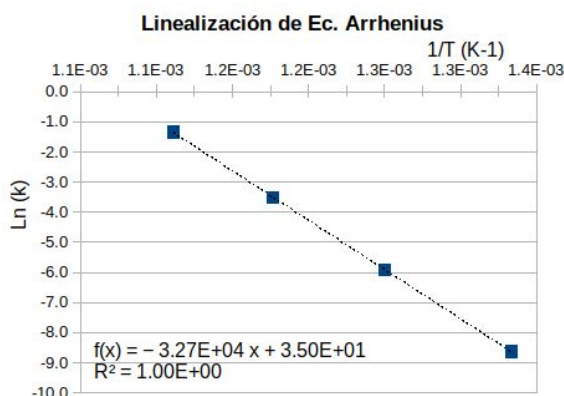
En la cual, si se grafica el ln(k) en función de 1/T, la pendiente es $-E_A/R$ y la ordenada al origen es $\ln A$. Un detalle no menor, es que la temperatura debe estar en KELVIN.

- b) Calcule el valor de la energía de activación de la reacción.

El valor de la pendiente corresponde a $-E_A/R$, por lo que de allí se puede obtener el valor de la energía de activación de la reacción.

Pendiente (m)= $-3,27 \cdot 10^4$ ¿está pendiente tiene unidades?

Si, observando la ecuación linealizada dada más arriba, como el ln k no tiene unidades y 1/T tiene unidades de K⁻¹, la pendiente tiene siempre unidades de K.



$$\text{Pendiente (m)} = -3,27 \cdot 10^{+4} \text{ K}$$

Luego, despejando la E_a de la pendiente:

$$E_a = -m.R = -(-3,27 \cdot 10^{+4} \text{ K}) \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K.mol}} = 2,72 \cdot 10^{+5} \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 272 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Problema 16

Para la reacción de formación de HI a partir de H_2 y I_2 la constante de velocidad a distintas temperaturas vale:

| T/°C | 360 | 394 | 437 | 465 |
|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| k / M ⁻¹ s ⁻¹ | 1,31 10 ⁻³ | 6,68 10 ⁻³ | 4,69 10 ⁻² | 1,39 10 ⁻¹ |

- a) ¿Cuánto vale la energía de activación para la formación de HI en ese intervalo de temperaturas?

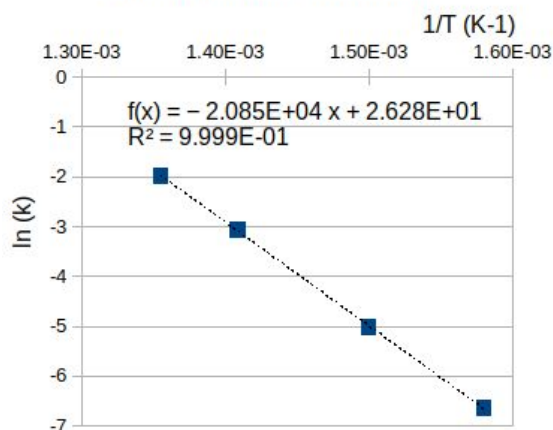
Al igual que en el problema anterior se realiza un ajuste lineal del $\ln(k)$ en función de $1/T$ y se despeja el valor de E_A de la pendiente de la recta. En este caso, como las temperaturas están en grados celsius, debemos pasar primeramente a kelvin para luego calcular la inversa y obtener $1/T$ en K⁻¹.

$$\text{Pendiente} = -E_A/R = -2,085 \cdot 10^4 \text{ K}$$

$$E_A = -m.R$$

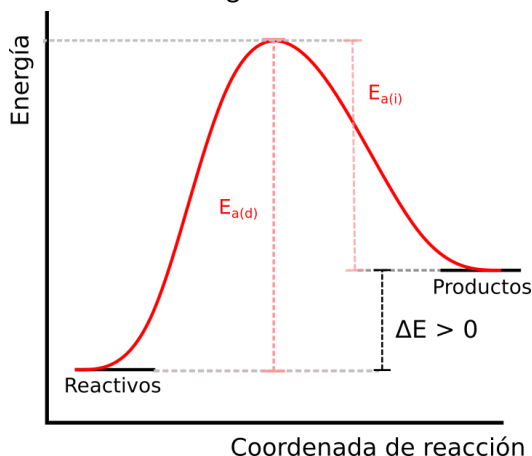
$$E_A = -(-2,085 \cdot 10^4 \text{ K}) \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K.mol}} = 1,733 \cdot 10^5 \text{ J/mol} = 173.3 \text{ kJ/mol}$$

Linealización Ec. Arrhenius



- b) Si la reacción es endotérmica y $\Delta E = 12,54 \text{ kJ/mol}$, calcule la energía de activación de la reacción opuesta (descomposición del HI).

Como la reacción es endotérmica ($\Delta E > 0$), la energía de los productos es mayor que la de los reactivos, como se puede observar en el diagrama de E versus coordenada de reacción.



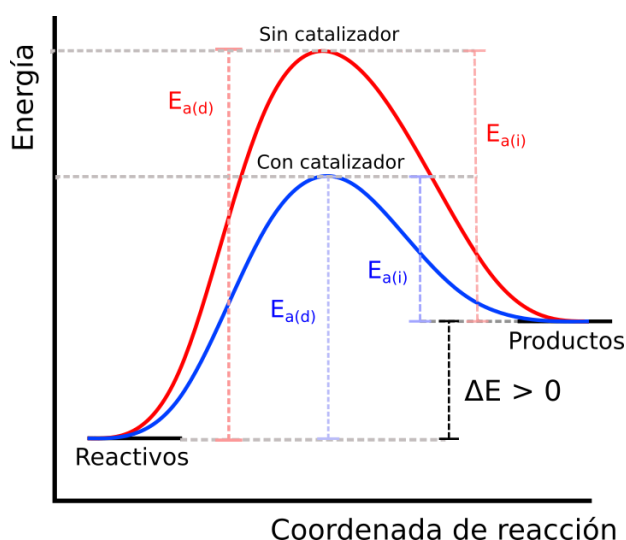
Donde $E_{a(d)}$ y $E_{a(i)}$ son las energías de activación para las reacciones directa e inversa respectivamente.

El valor de $E_{a(i)}$ puede calcularse entonces como la diferencia entre la $E_{a(d)}$ y ΔE :

$$E_{a(i)} = E_{a(d)} - \Delta E = 173,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 12,54 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 160,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

- c) Grafique en forma esquemática la energía potencial en función de la coordenada de reacción e identifique la energía interna de los reactivos y de los productos y la energía de activación de las reacciones directa e inversa. Si se cataliza la reacción, ¿cómo se altera cualitativamente la curva de energía potencial?

Al incorporar un catalizador el mecanismo de la reacción varía y la energía de activación disminuye, aumentando entonces la velocidad de la reacción.



Es importante aclarar que aunque se dibujan en el mismo gráfico, las coordenadas de reacción para la reacción sin catalizador (rojo) y con catalizador (azul) son totalmente distintas.

Problema 17

Cerca de la temperatura ambiente, 300 K, una regla empírica química dice que la constante de velocidad de una reacción se duplica si la temperatura aumenta en 10 K. Calcule el valor de la energía de activación que debería tener la reacción si la regla se cumpliera exactamente.

Hasta ahora se habían calculado energías de activación a partir de analizar un conjunto de mediciones para una reacción a distintas temperaturas. En este caso es necesario hacer otro tipo de análisis.

Para dos temperaturas distintas se puede expresar la constante de velocidad correspondiente a cada una a partir de la ecuación de Arrhenius:

$$k_1 = A_1 \cdot e^{-(E_A/RT_1)} \quad k_2 = A_2 \cdot A_1 \cdot e^{-(E_A/RT_2)}$$

Como el cambio de temperatura es pequeño se puede considerar sin problemas (suposición) que frente a esa pequeña variación de temperatura, el factor preexponencial es constante, es decir: $A_1 = A_2$.

Haciendo el cociente entre ambas expresiones y cancelando A del numerador y denominador, se llega a:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{e^{-(E_A/RT_1)}}{e^{-(E_A/RT_2)}} = e^{-(E_A/RT_1)+(E_A/RT_2)} = e^{-\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)}$$

Para llegar a la última igualdad utilizamos una [propiedad de las exponenciales](#) de igual base.

Tomando logaritmo natural a ambos lados de la expresión (el logaritmo natural de una exponencial en base e, devuelve el exponente), se llega a:

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

Por último, despejando la E_A se obtiene:

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

Consideremos ahora que $T_1 = 300$ K y $T_2 = 310$ K. De acuerdo a la regla empírica, se cumple que $k_2 = 2k_1$. Reemplazando se obtiene que:

$$E_A = \frac{\ln(2) \cdot 8,314 \frac{J}{K \cdot mol}}{\frac{1}{300 K} - \frac{1}{310 K}} = 53,6 \frac{kJ}{mol}$$

Problema 18

¿Es correcto afirmar que:

- a) una estequiometría sencilla asegura un mecanismo de reacción sencillo?

Falso. La complejidad de la estequiometría no guarda relación con la del mecanismo. La única condición es que la suma de todos los pasos del mecanismo debe dar como resultado la ecuación estequiométrica.

- b) en una reacción que presenta varios pasos elementales, la velocidad de la reacción está determinada por la velocidad del paso más rápido?

Falso. La velocidad siempre se encuentra determinada por el paso más lento.

- c) la constante de velocidad de una reacción depende sólo de la temperatura?

Falso. En fase condensada, la constante de velocidad depende tanto de la temperatura como del medio donde ocurre la reacción (solvente/polaridad del medio, fuerza iónica).

- d) la velocidad de una reacción depende de la temperatura y de las concentraciones instantáneas de los reactivos?

Verdadero. La velocidad instantánea de una reacción depende tanto de la temperatura como de las concentraciones de los reactivos (y a veces de los productos) en ese instante.

- e) una ecuación de velocidad sencilla indica que la reacción ocurre en un sólo paso?

Falso. Una ley de velocidad (o ecuación de velocidad) sencilla implica que el paso elemental más lento que determina la velocidad de la reacción es sencillo, sin embargo el mecanismo completo de la reacción puede ser muy complejo.

- f) la reacción $C(\text{diamante}) \rightarrow C(\text{grafito})$ es muy rápida ya que ocurre en fase sólida donde los átomos de carbono están muy cerca?

Falso. La reacción es muy lenta ya que precisa romper enlace muy fuertes y reorganizar los átomos en fase sólida donde la movilidad de los mismos está muy limitada. Ver discusión ejercicio 1.(3).

Problema 19

Se determinó experimentalmente la velocidad inicial de la reacción $2A + B \rightarrow D$ obteniéndose los siguientes resultados:

| Experiencia | $[A]_0/M$ | $[B]_0/M$ | $v_0/M\ s^{-1}$ |
|-------------|-----------|-----------|----------------------|
| 1 | 0,3 | 0,1 | $2,5 \times 10^{-3}$ |
| 2 | 0,3 | 0,05 | $2,5 \times 10^{-3}$ |
| 3 | 0,6 | 0,05 | 5×10^{-3} |

a) Obtenga el orden con respecto a cada reactivo y la constante de velocidad.

Si se comparan los experimentos 1 y 2, se observa que la $[A]_0$ es constante y que $[B]_0$ disminuye a la mitad. Sin embargo la velocidad inicial no cambia, por lo tanto el orden de reacción en B debe ser 0.

Al comparar las experiencias 1 y 3, donde $[B]_0$ es constante, la concentración de $[A]_0$ se duplica y lo mismo ocurre con la velocidad, por lo que la reacción es de orden 1 en A.

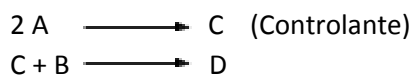
Por lo que la ley de velocidad para la reacción es:

$$v = k[A] \quad (\text{ya que } [B]^0 = 1 \text{ para cualquier concentración de B})$$

Luego, para el cálculo de la constante de velocidad k , podemos utilizar los datos de cualquiera de los 3 experimentos reemplazando en v y en $[A]$ con sus unidades correspondientes, dando como resultado $k = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

La ley de velocidad finalmente es: $v = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} [A]$

b) El siguiente mecanismo fue propuesto como una descripción de la reacción:



¿Es consistente este mecanismo con los resultados obtenidos en **(a)**?

Si vemos el mecanismo, el paso controlante que determina la velocidad es el primero. Por lo que de acuerdo con este mecanismo, se espera una ley de velocidad de la forma:

$$v = k[A]^2$$

ya que siendo un paso elemental, el coeficiente estequiométrico del reactivo A es igual al orden de reacción sobre A. Como la ley de velocidad del paso elemental controlante de la velocidad del mecanismo propuesto difiere de la ley de velocidad obtenida experimentalmente, podemos concluir que este mecanismo no es consistente con la ley de velocidad obtenida empíricamente y por ende no es correcto.

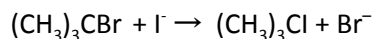
Un mecanismo posible sería:



Ya que la expresión de la ley de velocidad del paso controlante es igual a la ley de velocidad obtenida empíricamente. Observar, que la suma de los pasos elementales del mecanismo propuesto debe dar la reacción global que en este caso es: $2 A + B \rightarrow D$ (enunciado).

Problema 20

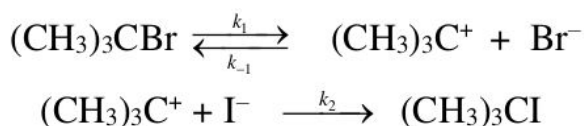
Para la reacción:



se midió la velocidad en las condiciones que se indican en la tabla:

| $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} / \text{M}$ | $[\text{I}^-] / \text{M}$ | $v / \text{M s}^{-1}$ |
|--|---------------------------|-----------------------|
| 0,1 | 0,1 | 0,12 |
| 0,2 | 0,05 | 0,24 |
| 0,4 | 0,1 | 0,48 |

Interprete los resultados anteriores en base al siguiente mecanismo:



Primero veamos cómo es la ley de velocidad experimental:

- Al comparar los experimentos 1 y 3 donde la concentración de $[\text{I}^-]$ es constante, se observa que la velocidad se cuadruplica al cuadruplicar la concentración tBuBr $((\text{CH}_3)_3\text{CBr})$. Por lo que se puede concluir que la reacción es de orden 1 en tBuBr.
- Si se comparan los experimentos 1 y 2, se duplica la concentración de tBuBr (por lo que solo por el efecto del tBuBr esperamos que se duplique la velocidad) pero también disminuye a la mitad la concentración de I^- , sin embargo la velocidad solo se duplica (da lo mismo que se haya duplicado solo el tBuBr que se duplique éste y además disminuya I^-), por lo que la reacción es de orden 0 en yoduro (I^-).

$$\text{Entonces se tiene que: } v = k [\text{tBuBr}]$$

Analicemos ahora si el mecanismo propuesto nos permite explicar este resultado experimental.

Si el paso lento fuera el segundo, la velocidad vendría dada por la expresión:
 $v = k_2 [\text{tBu}^+] [\text{I}^-]$

El intermediario viene del primer paso, por lo que podríamos buscar alguna expresión que nos relacione $[\text{tBu}^+]$ con $[\text{tBuBr}]$, pero la velocidad sería de orden 1 en I^- , que es algo que no se observa experimentalmente.

Si el paso lento fuera el primero la velocidad vendría dada por:

$$v = k_1 [tBuBr]$$

Que es una expresión que si es consistente con la obtenida experimentalmente.

A continuación hay un tratamiento matemático más formal, pero con el cual se llega a la misma conclusión que antes. Para esto partimos de definir la velocidad de la reacción en base a la formación de producto (tBuCl):

$$v = \frac{d[tBuCl]}{dt} = k_2 [tBu^+] [I^-]$$

Como expresamos la velocidad en base al producto, debemos mirar en el mecanismo propuesto donde aparece tBuCl y escribir la ley de velocidad de ese paso. Ya que la velocidad de formación del producto es igual a la velocidad de ese paso.

En esta expresión de la velocidad aparece la $[tBu^+]$ que es el intermediario. Si suponemos que se cumplen las condiciones de estado estacionario en el cual la concentración del intermediario se mantiene baja y constante a lo largo de toda la reacción ($[tBu^+] \approx cte$) podemos escribir la siguiente ecuación:

$$\frac{d[tBu^+]}{dt} = 0 \Leftrightarrow v_1 = v_{-1} + v_2 \Rightarrow \frac{d[tBu^+]}{dt} = 0 = v_1 - v_{-1} - v_2$$

Ya que si decimos que la concentración del intermediario es constante, es equivalente a decir que la velocidad con la que se forma intermediario y la velocidad con la que se consume intermediario, son iguales. En la velocidad de ida del primer paso (v_1), se forma intermediario, mientras en el velocidad de vuelta (v_{-1}) y la velocidad del segundo paso (v_2) se consume.

Luego reemplazando la ley de velocidad de cada paso elemental, tenemos:

$$\frac{d[tBu^+]}{dt} = 0 = k_1 [tBuBr] - k_{-1} [tBu^+] [Br^-] - k_2 [tBu^+] [I^-]$$

Despejando la concentración de intermediario $[tBu^+]$:

$$[tBu^+] = \frac{k_1 [tBuBr]}{k_{-1} [Br^-] + k_2 [I^-]}$$

Reemplazando esta expresión, en la ecuación de velocidad se obtiene:

$$v = \frac{k_2 k_1 [tBuBr] [I^-]}{k_{-1} [Br^-] + k_2 [I^-]}$$

Comparemos ahora este resultado con la expresión obtenida experimentalmente.

Para hacer que la expresión de la ley de velocidad del mecanismo propuesto concuerde con los datos experimentales es necesario que se cumpla que:

$$k_{-1} [Br^-] \ll k_2 [I^-]$$

De esta forma, en el denominador despreciamos $k_{-1} [Br^-]$ frente a $k_2 [I^-]$:

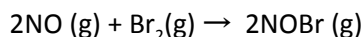
$$v = \frac{k_2 k_1 [tBuBr][I^-]}{k_2 [I^-]} = k_1 [tBuBr]$$

Podemos cancelar k_2 y $[I^-]$ y obtenemos una expresión de velocidad semejante a la experimental.

La constante de velocidad de la reacción que se determina experimentalmente es entonces k_1 .

Problema 21

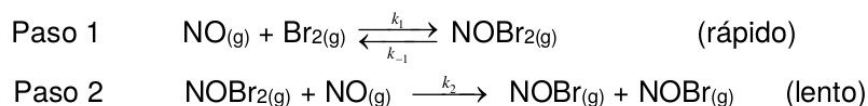
Una joven científica está interesada en la síntesis del bromuro de nitrosilo (NOBr):



Experimentalmente determinó para esa reacción que la velocidad sigue la ley:

$$v = k [\text{NO}]^2[\text{Br}_2]$$

Para entender mejor esta reacción, la científica propone el siguiente mecanismo:



a) Identifique reactivos, productos, intermediarios.

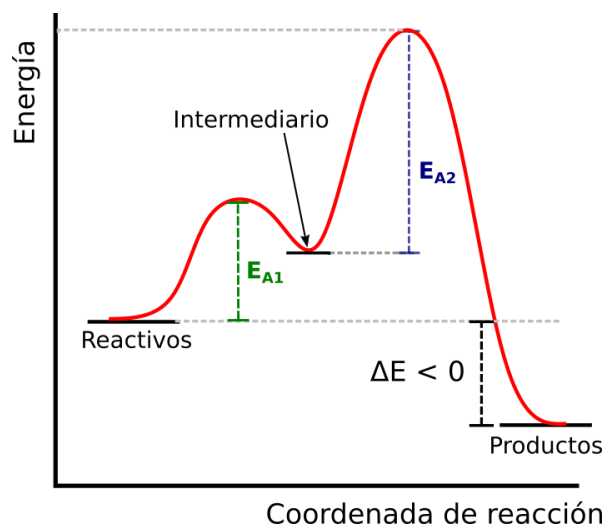
Los reactivos y productos son fácilmente identificables a partir de la ecuación química de la reacción. Si solo tuviéramos el mecanismo, lo mejor sería sumar los pasos elementales para obtener la reacción química global y allí identificarlos. Para el caso de los intermediarios, estos tienen que generarse en un paso del mecanismo y consumirse en alguno de los pasos subsiguientes.

| | |
|----------------|---------------------|
| Reactivos | NO, Br ₂ |
| Intermediarios | NOBr ₂ |
| Productos | NOBr |

b) Esquematice un perfil de reacción para la reacción global, que se sabe que es exotérmica. Marque en el diagrama las especies que intervienen en la reacción y las energías de activación de cada paso.

Al momento de hacer el gráfico es importante considerar que:

- Como la reacción es exotérmica ($\Delta E < 0$), los Reactivos (R) tienen una energía mayor que el Producto (P).
- Como nos dicen que el segundo paso es el determinante de la velocidad (paso lento), entonces $E_{A2} > E_{A1}$
- No tenemos ningún dato respecto de la energía del intermediario, por lo que este podría tener más o menos energía que los reactivos. Usualmente, aunque no siempre es así, el intermediario es una molécula reactiva que reacciona rápidamente para dar productos, por ende su energía suele ser mayor a la de los reactivos. Una forma de determinar el ordenamiento energético relativo (entre reactivos e intermediario) sería calcular computacionalmente la energía del intermediario y del reactivo.



- c) Determine la ecuación de velocidad correspondiente al mecanismo propuesto e indique si es consistente con el resultado experimental.

Si comenzamos expresando la velocidad en función de la aparición de producto:

$$v = \frac{d[\text{NOBr}]}{dt} = k_2 [\text{NOBr}_2] [\text{NO}]$$

Si suponemos que son válidas las aproximaciones de estado estacionario para el NOBr_2 , se puede plantear:

$$\frac{d[\text{NOBr}_2]}{dt} = 0 = v_1 - v_{-1} - v_2$$

$$\frac{d[\text{NOBr}_2]}{dt} = k_1 [\text{NO}] [\text{Br}_2] - k_{-1} [\text{NOBr}_2] - k_2 [\text{NOBr}_2] [\text{NO}]$$

Despejando la concentración de $[\text{NOBr}_2]$:

$$[\text{NOBr}_2] = \frac{k_1 [\text{NO}] [\text{Br}_2]}{k_{-1} + k_2 [\text{NO}]}$$

Reemplazando en la expresión para la velocidad:

$$v = \frac{k_2 k_1 [\text{NO}]^2 [\text{Br}_2]}{k_{-1} + k_2 [\text{NO}]}$$

Como el paso lento es el segundo podemos suponer que $k_{-1} \gg k_2 [\text{NO}]$, entonces:

$$v = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 [\text{Br}_2]$$

Donde $k = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}$ y por lo tanto el mecanismo propuesto es consistente con la ley de velocidad experimental.

*Un cuidado que tenemos que tener al comparar velocidades de pasos elementales, es que las constantes de velocidad de órdenes diferentes (como por ejemplo k_{-1} y k_2) **no** se*

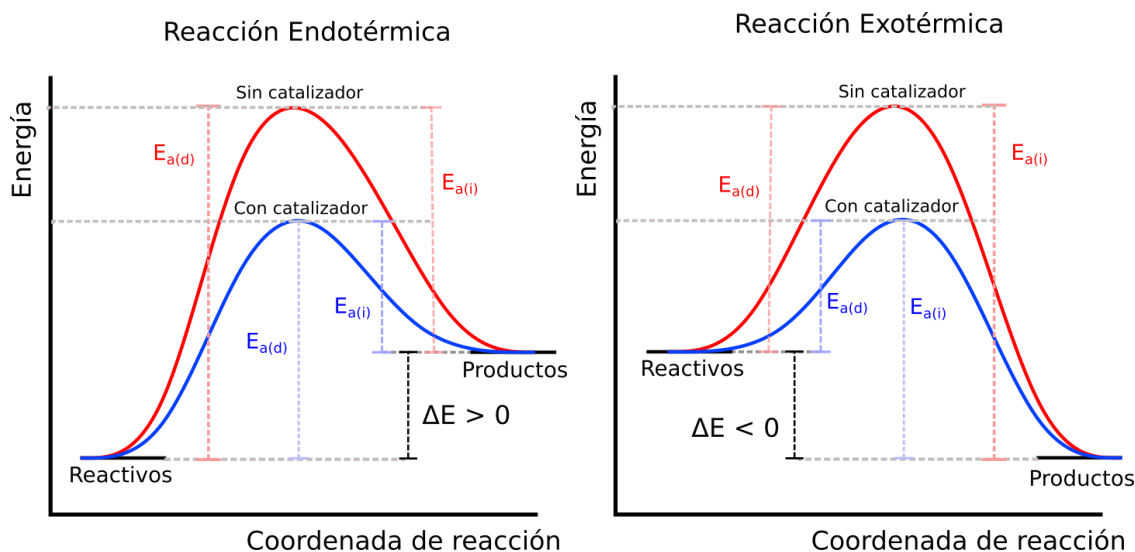
pueden comparar. k_{-1} es la constante cinética de una reacción unimolecular mientras que k_2 es la constante cinética de una reacción bimolecular. Otra forma de verlo es que k_{-1} tiene unidades de s^{-1} y k_2 unidades de $M^{-1} s^{-1}$. Por ello, comparamos k_{-1} versus $k_2 [NO]$ que sí tiene las mismas unidades.

Problema 22

Elija la o las respuestas correctas que expliquen cómo la presencia de un catalizador altera el mecanismo de una reacción:

- a) El efecto neto de introducir un catalizador a una dada temperatura es producir una disminución de la energía de activación de la reacción.
- b) Aumenta la constante de velocidad de la reacción directa y de la inversa.

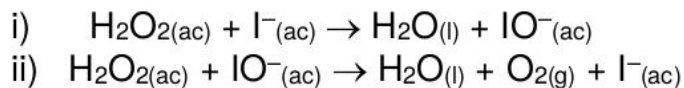
Ambas afirmaciones son correctas. Un catalizador tiene como objetivo acelerar una reacción, ello implica cambiar el mecanismo por el que la reacción ocurre por uno de menor energía de activación. Si la energía de activación baja, la diferencia de energía tanto entre reactivos y el estado de transición como entre productos y el estado de transición disminuye. Por lo tanto el valor de las constantes de velocidad de la reacción directa y de la reacción inversa aumenta, pero mantienen su relación (esto último se verá en la Unidad 7).



Esto mismo se puede visualizar si esquematizamos una reacción endotérmica o exotérmica en presencia y ausencia de un catalizador. En ambas situaciones se puede ver que las energías de activación de las reacciones directa e inversa, disminuyen en presencia del catalizador.

Problema 23

La descomposición de H_2O_2 en presencia de I^- sigue el siguiente mecanismo:

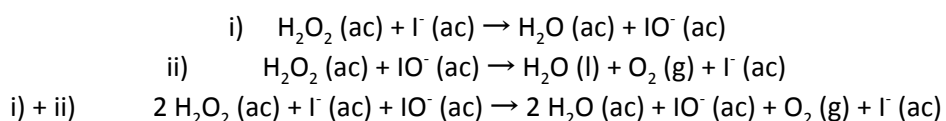


Se observa experimentalmente que la ecuación de velocidad es:

$$v = k[H_2O_2][I^-]$$

a) ¿Cuál es el paso controlante del mecanismo?

Podemos obtener la expresión global de la reacción de descomposición del agua oxigenada sumando los pasos elementales:



Como I^- y IO^- aparecen tanto en reactivos como productos, se cancelan y obtenemos:



El paso controlante del mecanismo es el primero, ya que si lo fuera el segundo la ley de velocidad sería de segundo orden en H_2O_2 (Si se piensa un poco esto sale a ojo, a continuación se muestra el desarrollo más formal).

Expresemos la velocidad como la aparición de uno de los productos, preferentemente uno que sea fácil de medir como el O_2 , que lo podemos medir como volumen de gas desprendido (ya que H_2O es producto pero también solvente):

$$v = \frac{d[O_2]}{dt} = k_2 [IO^-] [H_2O_2]$$

Como IO^- es un intermediario podemos plantear la hipótesis de estado estacionario:

$$\frac{d[IO^-]}{dt} = 0 = v_i - v_{ii}$$

$$\frac{d[IO^-]}{dt} = 0 = k_i [I^-] [H_2O_2] - k_{ii} [IO^-] [H_2O_2]$$

Despejando la concentración de intermediario:

$$[IO^-] = \frac{k_i}{k_{ii}} [I^-]$$

Reemplazando en la expresión de la velocidad se llega a:

$$v = k_i [I^-] [H_2O_2]$$

Pareciera que llegamos al resultado esperado sin en ningún momento decir que la velocidad del segundo paso era mayor que la primera, pero: la hipótesis de estado estacionario asume que la $[IO^-] \approx \text{cte}$ y baja. Para que esto se cumpla, la velocidad con la cual el IO^- se consume debe ser mucho mayor que la velocidad con la cual se genera o, lo que es lo mismo, el paso lento y controlante de la velocidad de reacción es el primero.

b) ¿Qué papel juegan el yoduro y el hipoyodito?

Como dijimos en el punto anterior el IO^- es un intermediario. En cambio, el I^- se consume en el primer paso (esto significa que está presente en el medio antes de que comience la reacción) y se regenera en el segundo, por lo que no aparece en la ecuación química global. Pero si aparece en la ecuación de velocidad con orden positivo, por lo tanto es un catalizador.

c) Se realizó una experiencia utilizando 300,0 mL de solución a 25 °C con una concentración inicial de yoduro de 0,10 M, obteniéndose los siguientes resultados:

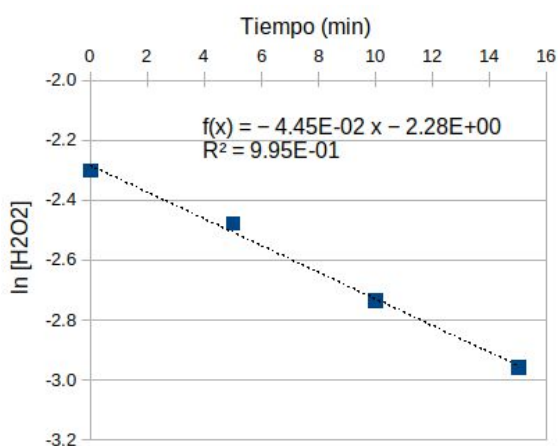
| | | | | |
|--------------------|-------|-------|--------|--------|
| i. t / min | 0,0 | 5,0 | 10,0 | 15,0 |
| ii. $[H_2O_2]$ / M | 0,100 | 0,084 | 0,0648 | 0,0519 |

Calcule las concentraciones de I^- y de H_2O_2 a los 20 minutos de iniciado el experimento

Como el I^- se está consumiendo y regenerándose podemos asegurar que su concentración no variará a lo largo de la reacción y que pasados 20 min la $[I^-]$ se mantiene constante en 0,1M. Estamos entonces, en condiciones de pseudo-primer orden en H_2O_2 y la velocidad solo depende de la concentración de H_2O_2 .

$$v = k_i [I^-] [H_2O_2] \rightarrow \text{como } [I^-] = \text{cte}, \quad v = k' [H_2O_2] \quad \text{con } k' = k [I^-]$$

Como la reacción es de primer orden en $[H_2O_2]$, al graficar $\ln[H_2O_2]$ en función del tiempo podemos obtener de la pendiente del gráfico el valor de k' :



$$\ln [H_2O_2] = \ln[H_2O_2]_o - k't$$

$$\text{pendiente} = -4,45 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} =$$

$$\text{pendiente} = -k' = -k [I^-]$$

$$\text{Despejando } k: \quad k = \frac{k'}{[I^-]}$$

Reemplazando los valores correspondiente:

$$k = \frac{k'}{[I^-]} = \frac{4,45 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}}{0,10 \text{ M}} = 0,445 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Para calcular la concentración transcurridos 20 min podemos recurrir directamente a la ecuación de la recta (ecuación de velocidad integrada de pseudo-primer orden):

$$\ln [H_2O_2]_{20\min} = \ln[H_2O_2]_0 - k't$$

y reemplazar adecuadamente. Observar que en la tabla de datos tenemos la $[H_2O_2]$ a tiempo cero. La concentración inicial del reactivo es 0,1 M.

$$\ln [H_2O_2]_{20\min} = \ln (0.1\ M) - 4,45 \cdot 10^{-2}\ min^{-1} \cdot 20\ min = -3,19$$

$$[H_2O_2]_{20\min} = 0,041\ M$$

- d)** Si la reacción se realiza en un recipiente previamente evacuado de 10,0 L, ¿cuál será la presión medida al cabo de 20 minutos?

Ya sabemos cuánto H_2O_2 queda transcurridos 20 min, así que ahora basta hacer un poco estequiometría:

$$[H_2O_2]_{consumida} = [H_2O_2]_0 - [H_2O_2]_{20\min} = 0,1\ M - 0,041\ M = 0,059\ M$$

Como tenemos 300 ml de solución, la equivalencia en moles es (pasamos ml a L para que se cancele con el litro de molar, $M = \text{mol} / L$):

$$n = [H_2O_2]_{consumida} \cdot V_{sol} = 0,059\ M \cdot 0,3\ L = 0,018\ mol$$

De la estequiometría de la reacción global sabemos que por cada 2 H_2O_2 que se consumen se genera un O_2 , entonces:

$$n_{O_2} = \frac{n_{H_2O_2}}{2} = \frac{0,0177\ mol}{2} = 9,0 \cdot 10^{-3}\ mol$$

Considerando que en las condiciones de trabajo el O_2 se comporta como un gas ideal llegamos a que:

$$p = \frac{n_{O_2} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{9,0 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot 0,0825\ \frac{atm \cdot L}{K \cdot mol} \cdot 298\ K}{10,0\ L} = 0,022\ atm$$

Si bien el enunciado no pide informar en alguna unidad específica la presión, para comparar con la respuesta en Pascales, debemos considerar la equivalencia de 1 atm = 101325 Pa, por lo tanto, $p = 2242\ Pa$.