

COLOQUIO N° 12:

CINÉTICA QUÍMICA.

Ecuaciones Básicas

$$\text{Velocidad} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

$$\text{rapidez} = k[A]^x[B]^y$$

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

$$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$$

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

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$$

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

Relación de las velocidades con los componentes de la ecuación química balanceada $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Expresiones de la ley de rapidez. La suma $(x + y)$ da el orden global de la reacción.

Relación entre concentración y tiempo para una reacción de primer orden.

Ecuación para la determinación gráfica de k para una reacción de primer orden.

Vida media para una reacción de primer orden.

Relación entre concentración y tiempo para una reacción de segundo orden.

La ecuación de Arrhenius que expresa la dependencia existente entre la constante de rapidez y la energía de activación y temperatura.

Ecuación para la determinación gráfica de la energía de activación.

Relaciones de las constantes de rapidez a dos temperaturas diferentes.

NOTA: Los problemas con el símbolo *^{*} están propuestos para resolver en clase.

PROBLEMA 1.

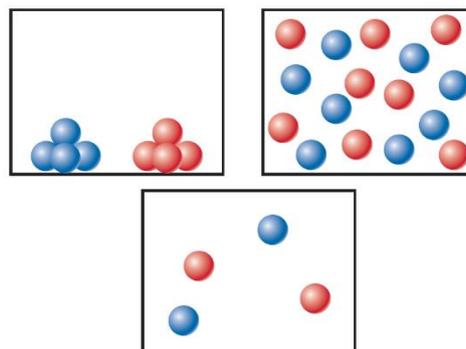
Proponga dos reacciones que sean muy lentas (que tarden varios días o más en completarse) y dos reacciones que sean muy rápidas (reacciones que se completen en unos cuantos minutos o segundos).

PROBLEMA 2.

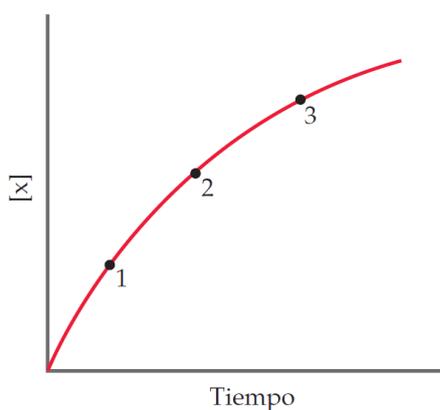
¿Qué puede decirse sobre la relación, si la hay, entre los coeficientes de la ecuación global balanceada de una reacción y la potencia a la cual están elevadas las concentraciones en la expresión de la ley de velocidad? ¿Con qué están relacionadas estas potencias?

PROBLEMA 3.

Los tres recipientes siguientes contienen los reactivos A y B en distintos estados de agregación. Para la reacción $A + B \rightarrow C$, ¿en cuál de los siguientes recipientes es más rápida la reacción? Suponga que todos los recipientes están a la misma temperatura.



** PROBLEMA 4.



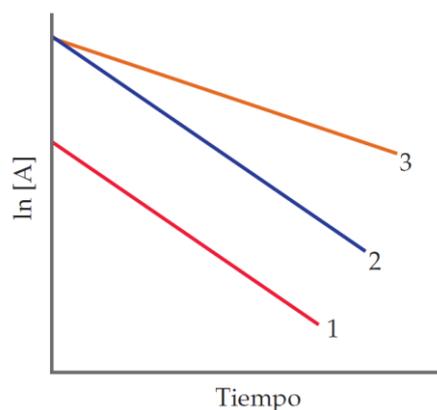
Considere la siguiente gráfica de la concentración de una sustancia contra tiempo.

- ¿X es un reactivo o un producto de la reacción?
- ¿La reacción se está acelerando, inhibiendo o no cambia su velocidad al transcurrir el tiempo?
- ¿Por qué la velocidad promedio de la reacción es diferente entre los puntos 1 y 2 que entre los puntos 2 y 3? ¿En cuál segmento de los anteriormente nombrados se tiene la mayor velocidad?

** PROBLEMA 5.

Un estudiante estudia una reacción de primer orden y obtiene las tres gráficas siguientes luego de los experimentos realizados a dos temperaturas diferentes.

- ¿Qué par de rectas representa experimentos efectuados a la misma temperatura? ¿Qué explica la diferencia en estas dos gráficas? ¿De qué manera son iguales?
- ¿Cuál par de rectas representa los experimentos realizados con la misma concentración inicial, pero a temperaturas diferentes? ¿Qué gráfica es probable que represente la temperatura más baja? ¿Cómo lo sabe?



** PROBLEMA 6.

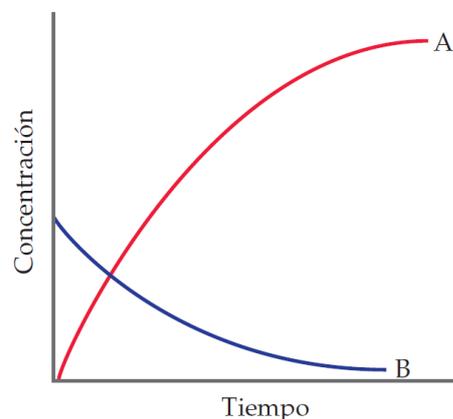
Una reacción tiene la ecuación de velocidad experimental $\text{velocidad} = k[A]^2$. ¿Cómo cambiará la velocidad si la concentración de A se triplica? ¿Y si la concentración de A se reduce a la mitad?

** PROBLEMA 7.

¿Qué ecuación química es congruente con estos datos?

- $A \rightarrow B$
- $B \rightarrow A$
- $A \rightarrow 2B$
- $B \rightarrow 2A$

Explique su elección.



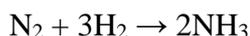
** PROBLEMA 8.

Escriba las expresiones de rapidez de reacción para las siguientes reacciones, en función de la desaparición de los reactivos y de la aparición de los productos:

- $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightarrow HI_{(g)}$
- $ClO^{-}_{(ac)} \rightarrow ClO_{3}^{-}_{(ac)} + 2Cl^{-}_{(ac)}$
- $SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow SO_{3(g)}$
- $C_2H_{4(g)} + Br_{2(g)} \rightarrow C_2H_4Br_{2(g)}$
- $Br^{-}_{(ac)} + BrO_{3}^{-}_{(ac)} + H^{+}_{(ac)} \rightarrow Br_{2(ac)} + H_2O_{(l)}$

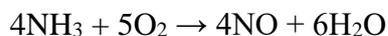
** PROBLEMA 9.

A un tiempo dado, el N_2 está reaccionando con H_2 a una velocidad de 0.30 M/min para formar NH_3 . A ese tiempo, ¿cuál es la rapidez a la que el otro reactivo está cambiando y la rapidez a la cual el producto está cambiando?



PROBLEMA 10.

En la siguiente ecuación se muestra la formación de NO y H_2O por oxidación de amoníaco. A un tiempo dado, el NH_3 está reaccionando a una velocidad de 1.20 M/min. A ese tiempo, ¿cuál es la rapidez a la que el otro reactivo está cambiando y la rapidez a la cual cada producto está cambiando?



** PROBLEMA 11.

El ciclobutano se descompone en etileno, de acuerdo con la ecuación $C_4H_{8(g)} \rightarrow 2C_2H_{4(g)}$. Determine el orden de reacción y la constante de rapidez con base en las siguientes presiones, que se midieron cuando la reacción se llevó a cabo a $430^\circ C$ en un recipiente a volumen constante.

Tiempo (s)	P C_4H_8 (mm Hg)
0	400
2000	316
4000	248
6000	196
8000	155
10000	122

PROBLEMA 12.

Considere la siguiente reacción acuosa hipotética $A_{(ac)} \rightarrow B_{(ac)}$. A un matraz se agregan 0.065 moles de A en un volumen total de 100.0 mL. Se recopilaron los siguientes datos:

Tiempo (min)	0	10	20	30	40
Moles de A	0.065	0.051	0.042	0.036	0.031

- Calcule el número de moles de B en cada uno de los tiempos de la tabla, suponga que no existen moléculas de B en el tiempo cero, y que A se convierte en B sin intermediarios.
- Calcule la velocidad promedio de desaparición de A para cada intervalo de 10 min en unidades de M/s.
- Entre $t = 10$ min y $t = 30$ min, ¿cuál es la velocidad promedio de aparición de B en unidades de M/s? Suponga que el volumen de la disolución es constante.

PROBLEMA 13.

Se estudió la isomerización del metil isonitrilo (CH_3NC) a acetonitrilo (CH_3CN) en fase gaseosa a $215^\circ C$ y se obtuvieron los siguientes datos:

- Calcule la velocidad promedio de la reacción, en M/s, para el intervalo de tiempo entre cada medición.
- Obtenga la velocidad promedio de la reacción en el tiempo total de los datos de $t = 0$ a $t = 15000$ s.
- Grafique $[CH_3NC]$ contra t y determine las velocidades instantáneas en M/s a $t = 5000$ s y $t = 8000$ s.

Tiempo (s)	$[CH_3NC]$
0	0.0165
2000	0.0110
5000	0.00591
8000	0.00314
12000	0.00137
15000	0.00074

PROBLEMA 14.

La descomposición térmica de la fosfina (PH_3) en fósforo e hidrógeno molecular es una reacción de primer orden:



La vida media de la reacción es 35.0 s a $680^\circ C$. Calcule:

- La constante de rapidez de primer orden para la reacción.
- El tiempo requerido para que se descomponga 95% de la fosfina.

**** PROBLEMA 15.**

La variación de la constante de rapidez con la temperatura para la reacción de primer orden:



está dada en la siguiente tabla. Determine gráficamente la energía de activación para la reacción.

T (K)	k (s^{-1})
298	1.74×10^{-5}
308	6.61×10^{-5}
318	2.51×10^{-4}
328	7.59×10^{-4}
338	2.40×10^{-3}

PROBLEMA 16.

Para la reacción $NO_{(g)} + O_{3(g)} \rightarrow NO_{2(g)} + O_{2(g)}$ el factor de frecuencia A es de $8.7 \times 10^{12} s^{-1}$ y la energía de activación es de 63 kJ/mol. ¿Cuál es la constante de rapidez para la reacción a $75^\circ C$?

PROBLEMA 17.

La descomposición en fase gaseosa del SO_2Cl_2 , $2\text{SO}_2\text{Cl}_{2(g)} \rightarrow 2\text{SO}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$ es de primer orden con respecto al SO_2Cl_2 . A 600 K la vida media de este proceso es 2.3×10^5 s.

- ¿Cuál es la constante de velocidad a esta temperatura?
- A 320 °C la constante de velocidad es de $2.2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$. ¿Cuál es la vida media a esta temperatura?

PROBLEMA 18.

La constante de rapidez para una reacción de primer orden es de $4.60 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ a 350°C. Si la energía de activación es de 104 kJ/mol, calcule la temperatura a la cual la constante de rapidez será de $8.80 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$.

PROBLEMA 19.

Indique si cada enunciado es verdadero o falso. Si es falso, redáctelo nuevamente para que sea verdadero.

- Si se mide la constante de velocidad para una reacción a diferentes temperaturas, es posible calcular el cambio de entalpía global para la reacción.
- Las reacciones exotérmicas son más rápidas que las endotérmicas.
- Si en una reacción se duplica la temperatura, entonces la energía de activación se reduce a la mitad.

PROBLEMA 20.

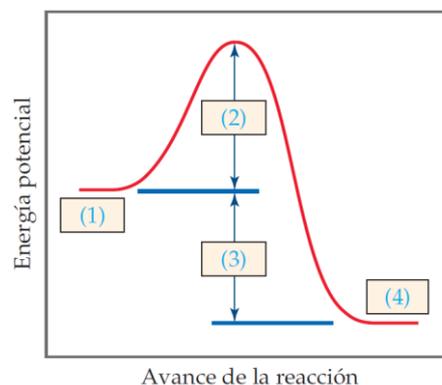
La energía de activación de una reacción no catalizada es de 95 kJ/mol. La adición de un catalizador disminuye la energía de activación a 55 kJ/mol. Suponiendo que el factor de colisión permanece igual, ¿mediante qué factor el catalizador aumentará la velocidad de la reacción a a) 25°C, b) 125°C?

** PROBLEMA 21.

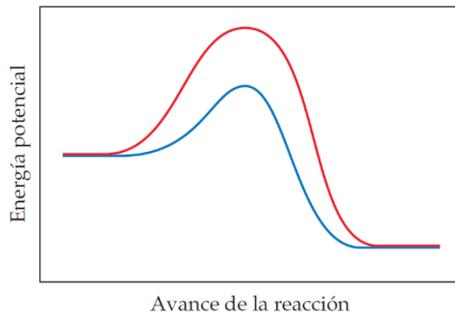
La constante de rapidez de una reacción de primer orden es $3.46 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ a 298 K. ¿Cuál es la constante de rapidez a 350 K si la energía de activación para la reacción es de 50.2 kJ/mol?

PROBLEMA 22.

El siguiente diagrama muestra el perfil de una reacción. Identifique los componentes indicados mediante los cuadros.



PROBLEMA 23.



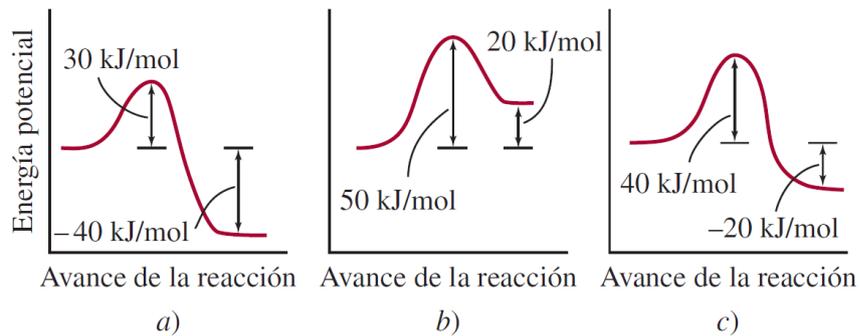
La siguiente gráfica muestra dos diferentes cursos de reacción para la misma reacción general a la misma temperatura.

- ¿Cuál curso es más lento? ¿Por qué?
- ¿Cómo pueden existir dos distintos cursos de reacción para la misma reacción a la misma temperatura?

PROBLEMA 24.

Considere los perfiles de energía potencial para las siguientes tres reacciones (de izquierda a derecha).

- Clasifique las rapidezces de las reacciones de la más lenta a la más rápida.
- Calcule ΔH para cada reacción y determine qué reacción(es) es exotérmica y qué reacción(es) es endotérmica. Suponga que, en términos generales, las reacciones tienen los mismos factores de frecuencia.



PROBLEMA 25.

Para el proceso elemental $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g}) + \text{NO}_3(\text{g})$ la energía de activación (E_a) y la general son de 154 kJ/mol y 136 kJ/mol, respectivamente.

- Esquematice el perfil de energía para esta reacción e identifique E_a y ΔE .
- ¿Cuál es la energía de activación de la reacción inversa?

PROBLEMA 26.

- Con base en el siguiente perfil de reacción, ¿cuántos intermediarios se forman en la reacción?
- ¿Cuántos estados de transición tiene?
- ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?

