
Ejemplo 25.1 Medida de la variación de presión

Estimar cómo varía la presión total durante la descomposición en fase gas $2\text{N}_2\text{O}_5 (\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$.

Método La presión total es proporcional al número de moléculas en fase gas (a temperatura y volumen constante y suponiendo comportamiento ideal). Por tanto, dado que cada mol de N_2O_5 genera $\frac{5}{2}$ moles de gas, es de esperar que la presión se incremente en $\frac{5}{2}$ veces su valor inicial. Para confirmar esta conclusión, expresar el avance de la reacción en función de la fracción de moléculas de N_2O_5 que han reaccionado, α .

Respuesta Sea p_0 la presión inicial y n la cantidad inicial de moléculas de N_2O_5 . Cuando se ha descompuesto una fracción α de N_2O_5 , las cantidades de los diversos componentes de la mezcla de reacción son:

	N_2O_5	NO_2	O_2	Total
Cantidad:	$n(1 - \alpha)$	$2\alpha n$	$\frac{1}{2}\alpha n$	$n(1 + \frac{3}{2}\alpha)$

Cuando $\alpha = 0$, la presión es p_0 , mientras que en cualquier instante la presión total es

$$p = (1 + \frac{3}{2}\alpha)p_0$$

Cuando ha terminado la reacción, la presión se ha incrementado en $\frac{5}{2}$ veces su valor inicial.

Autoevaluación 25.1 Repetir los cálculos para $2\text{NOBr} (\text{g}) \rightarrow 2\text{NO} (\text{g}) + \text{Br}_2 (\text{g})$.

$$[p = (1 + \frac{1}{2}\alpha)p_0]$$

Ilustración

Si la velocidad de formación de NO a partir de la reacción $2\text{NOBr (g)} \rightarrow 2\text{NO (g)} + \text{Br}_2 \text{(g)}$ es de $1.6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, sabiendo que $v_{\text{NO}} = +2$ se obtiene que $v = 8.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dado que $v_{\text{NOBr}} = -2$, se obtiene que $d[\text{NOBr}]/dt = -1.6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Por tanto, la velocidad de consumo del NOBr es $1.6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Autoevaluación 25.2 La velocidad de variación de la concentración molar de los radicales CH_3 en la reacción $2\text{CH}_3 \text{(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3 \text{(g)}$ viene dada por $d[\text{CH}_3]/dt = -1.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bajo determinadas condiciones. ¿Cuáles son (a) la velocidad de la reacción y (b) la velocidad de formación del CH_3CH_3 ?

[(a) $0.60 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, (b) $0.60 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$]

Ejemplo 25.2 Aplicación del método de las velocidades iniciales

Se estudió la reacción de recombinación de átomos de yodo en fase gas en presencia de argón y se determinó el orden de la reacción mediante el método de las velocidades iniciales. Las velocidades iniciales de la reacción $2\text{I}(\text{g}) + \text{Ar}(\text{g}) \rightarrow \text{I}_2(\text{g}) + \text{Ar}(\text{g})$ son:

$[\text{I}]_0 / (10^{-5} \text{ mol L}^{-1})$	1.0	2.0	4.0	6.0
$v_0 / (\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})$	(a) 8.70×10^{-4}	3.48×10^{-3}	1.39×10^{-2}	3.13×10^{-2}
	(b) 4.35×10^{-3}	1.74×10^{-2}	6.96×10^{-2}	1.57×10^{-1}
	(c) 8.69×10^{-3}	3.47×10^{-2}	1.38×10^{-1}	3.13×10^{-1}

Las concentraciones de argón son (a) $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (b) $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ y (c) $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Determinar el orden respecto a los átomos de I y de Ar y la constante de velocidad.

Método Representar el logaritmo de la velocidad inicial, $\log v_0$, frente a $\log [\text{I}]_0$ para una concentración de Ar determinada y, separadamente, frente a $\log [\text{Ar}]_0$ para una concentración determinada de I. Las pendientes de cada representación son los órdenes parciales respecto a I y Ar, respectivamente. La ordenada en el origen proporciona $\log k$.

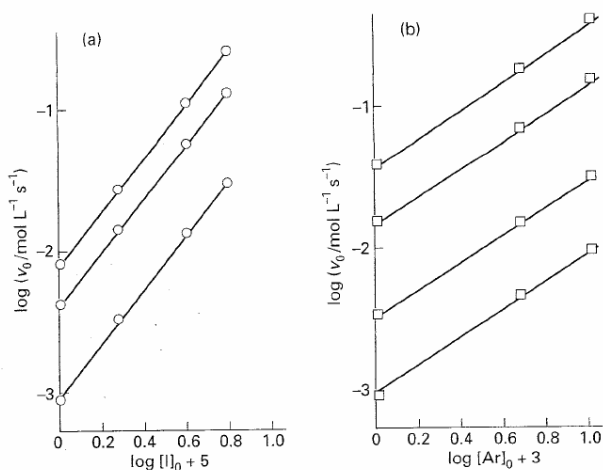
Respuesta La Figura 25.4 muestra las representaciones, con pendientes 2 y 1, respectivamente. Así, la ecuación de velocidad inicial será

$$v_0 = k [\text{I}]_0^2 [\text{Ar}]_0$$

Esta ecuación de velocidad implica que la reacción es de segundo orden en [I], de primer orden en [Ar] y de tercer orden global. La ordenada en el origen conduce a $k = 9 \times 10^9 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$.

Comentario Las unidades de k se deducen automáticamente del cálculo y son siempre de tal manera que convierten el producto de concentraciones en concentración por unidad de tiempo (por ejemplo, $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

25.4 Representación de $\log v_0$ frente a (a) $\log [\text{I}]_0$ para un determinado valor de $[\text{Ar}]_0$ y (b) $\log [\text{Ar}]_0$ para un determinado valor de $[\text{I}]_0$.



Autoevaluación 25.3 La velocidad inicial de una reacción depende de la concentración de una especie J de la siguiente manera

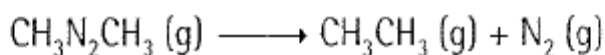
$[J]_0 / (10^{-3} \text{ mol L}^{-1})$	5.0	8.2	17	30
$v_0 / (10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})$	3.6	9.6	41	130

Determinar el orden respecto a J y la constante de velocidad de la reacción.

[2, $1.4 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$]

Ejemplo 25.3 Análisis de una reacción de primer orden

Se estudió la variación de la presión parcial del azometano con el tiempo a 600 K, obteniéndose los siguientes resultados. Comprobar que la descomposición



es de primer orden respecto al azometano y determinar la constante de velocidad.

t/s	0	1000	2000	3000	4000
$p/(10^{-2} \text{ Torr})$	8.20	5.72	3.99	2.78	1.94

Método Tal como se indica en el texto, para confirmar que la reacción es de primer orden, la representación de $\ln([A]/[A]_0)$ frente al tiempo debe ser una línea recta. Dado que la presión parcial de un gas es proporcional a su concentración, es equivalente representar $\ln(p/p_0)$ frente a t . Si se obtiene una línea recta, la pendiente se puede identificar con $-k$.

Respuesta Se construye la siguiente tabla:

t/s	0	1000	2000	3000	4000
$\ln(p/p_0)$	1	-0.360	-0.720	-1.082	-1.441

línea recta, confirmando que la reacción es de primer orden, de pendiente -3.6×10^{-4} . Por tanto, $k = 3.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

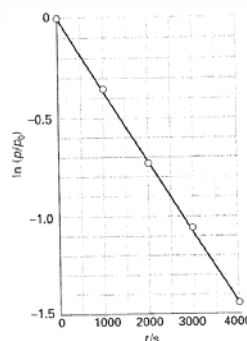
Autoevaluación 25.4 En un experimento concreto, se determinó que la concentración de N_2O_5 en bromo líquido variaba con el tiempo según:

t/s	0	200	400	600	1000
$[\text{N}_2\text{O}_5]/\text{mol L}^{-1}$	0.110	0.073	0.048	0.032	0.014

Confirmar que la reacción es de primer orden en N_2O_5 y calcular la constante de velocidad.

$$[k = 2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}]$$

25.6 Determinación de la constante de velocidad para una reacción de primer orden: al representar $\ln[A]$ (o, como aquí, $\ln p$) frente a t , se obtiene una línea recta cuya pendiente permite obtener k .



Ejemplo 25.5 Determinación de los parámetros de Arrhenius

Se mide la velocidad de descomposición del acetaldehído (etanal, CH_3CHO) en el intervalo de temperaturas entre 700 y 1000 K, obteniéndose las siguientes constantes de velocidad. Determinar E_a y A .

T/K	700	730	760	790	810	840	910	1000
--------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------

Método De acuerdo con la Ecuación 24, se pueden analizar los datos representando $\ln(k/\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$ frente a $1/(T/\text{K})$; la pendiente de la línea recta es $(-E_a/R)/\text{K}$ y la ordenada en el origen es $\ln A$.

Respuesta Se construye la siguiente tabla

$10^3 \text{ K}/T$	1.43	1.37	1.32	1.27	1.23	1.19	1.10	1.00
$\ln(k/\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	-4.51	-3.35	-2.25	-1.07	-0.24	0.77	3.00	4.98

y se representa $\ln k$ frente a $1/T$ (Fig. 25.11). El ajuste por mínimos cuadrados proporciona una pendiente de -2.27×10^4 y una ordenada de 27.7. Por tanto,

$$E_a = (2.21 \times 10^4 \text{ K}) \times (8.3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 188 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$A = e^{27.0} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 1.1 \times 10^{12} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Comentario Obsérvese que A tiene las mismas unidades que k . Las pendientes y ordenadas en el origen de las representaciones son adimensionales y hay que tener cuidado al relacionar los valores numéricos con alguna cantidad física, sabiendo cómo deben representarse los datos. En la práctica, A se debe obtener a partir de datos que no impliquen una extrapolación de valores muy alejados.

Autoevaluación 25.6 Determinar E_a y A a partir de los siguientes datos:

T/K	300	350	400	450	500
$k/(\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	7.9×10^6	3.0×10^7	7.9×10^7	1.7×10^8	3.2×10^8

$$[8 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, 23 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

Ejemplo 25.6 Estudio de reacciones consecutivas

En un proceso industrial discontinuo la sustancia A se transforma en el producto deseado I que a su vez se descompone en el producto carente de valor C, siendo cada etapa de primer orden. ¿Cuánto tardará el producto I en alcanzar su concentración máxima?

Método La dependencia temporal de la concentración de I viene dada por la Ec. 34. Se puede calcular el tiempo en el que [I] pasa por el máximo, t_{\max} , calculando $d[I]/dt$ e igualando a cero.

Respuesta A partir de la Ec. 34 se obtiene

$$\frac{d[I]}{dt} = - \frac{k_a[A]_0(k_a e^{-k_a t} - k_b e^{-k_b t})}{k_b - k_a}$$

Esta velocidad es igual a cero cuando

$$k_a e^{-k_a t} = k_b e^{-k_b t}$$

De manera que,

$$t_{\max} = \frac{1}{k_a - k_b} \ln \frac{k_a}{k_b}$$

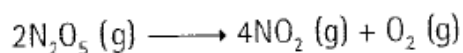
Comentario Para un valor dado de k_a , a medida que aumenta k_b aumentan tanto el tiempo necesario para alcanzar el máximo de [I] como el rendimiento de la reacción.

Autoevaluación 25.7 Calcular la concentración máxima de I y justificar la última afirmación.

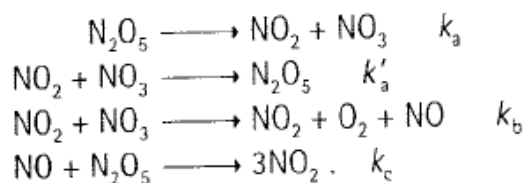
$$[[I]_{\max}/[A]_0 = (k_a/k_b)^c, c = k_b/(k_b - k_a)]$$

Ejemplo 25.7 Utilización de la aproximación del estado estacionario

Deducir la ecuación de velocidad para la descomposición del N_2O_5 ,



a partir del siguiente mecanismo:



Método En primer lugar hay que identificar los intermedios (especies que aparecen en alguna etapa pero no en la reacción global) y obtener una expresión para sus velocidades netas de formación. Todas estas velocidades se igualan a cero y se resuelve el sistema de ecuaciones algebraicamente.

Respuesta Los intermedios son el NO y el NO_3 ; las velocidades netas de cambio de sus concentraciones son:

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_b[NO_2][NO_3] - k_c[NO][N_2O_5] \approx 0$$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_a[N_2O_5] - k'_a[NO_2][NO_3] - k_b[NO_2][NO_3] \approx 0$$

La velocidad de cambio neto del N_2O_5 es

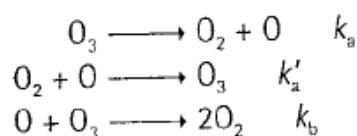
$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_a[N_2O_5] + k'_a[NO_2][NO_3] - k_c[NO][N_2O_5]$$

y reemplazando las concentraciones de los intermedios a partir de las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -\frac{2k_a k_b [N_2O_5]}{k'_a + k_b}$$

Comentario La descomposición del N_2O_5 es problemática porque a bajas concentraciones su velocidad disminuye más de lo esperado. Se cree que esta disminución es debida al cambio de las constantes de velocidad (particularmente k'_a).

Autoevaluación 25.8 Deducir la ecuación de velocidad para la descomposición del ozono a partir de la reacción $2O_3 (g) \rightarrow 3O_2 (g)$, basándose en el mecanismo (incompleto):



$$[d[O_3]/dt = -k_a k_b [O_3]^2 / (k'_a [O_2] + k_b [O_3])]$$

Ejemplo 25.8 Análisis de un preequilibrio

Repetir los cálculos del preequilibrio pero sin ignorar el hecho de que I desaparece lentamente para formar P.

Método Empezar obteniendo los cambios de concentración de todas las especies y aplicando la aproximación del estado estacionario a I. Utilizar la expresión resultante para obtener la velocidad de cambio de la concentración de P.

Respuesta Las velocidades netas de cambio de P e I son:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I]$$

$$\frac{d[I]}{dt} = k_a[A][B] - k'_a[I] - k_b[I] \approx 0$$

Resolviendo la segunda ecuación se obtiene

$$[I] \approx \frac{k_a[A][B]}{k'_a + k_b}$$

Sustituyendo en la velocidad de formación de P:

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k[A][B] \quad k = \frac{k_a k_b}{k'_a + k_b}$$

Comentario Esta expresión se reduce a la de la Ec. 44 cuando la constante de velocidad para la desaparición de I hacia productos es mucho menor que la de su reconversión a reactivos, $k_b \ll k'_a$.

Autoevaluación 25.9 Mostrar que un mecanismo de preequilibrio en el que $2A \rightleftharpoons I (K)$ seguido por $I + B \rightarrow P (k_b)$ conduce a una ecuación de velocidad de tercer orden.

$$[d[P]/dt = k_b K[A]^2[B]]$$