

QM-1122 - GUIA DE PROBLEMAS #2

1- En cinética en fase gaseosa, se usa la presión en vez de la concentración en la ecuación cinética. Para la reacción  $aA \Rightarrow \text{Productos}$ , se usa  $(-1/a) (dP_A/dt) = K_p P_A^n$ . Encontrar la relación entre la constante cinética en términos de la concentración  $K_c$  y la constante cinética en términos de la presión  $K_p$ .

2- Para la reacción  $A + B + C \Rightarrow \text{Productos}$ , a  $300^\circ\text{C}$ , se tienen los siguientes datos experimentales:

$[A]_0$ (M)	0,20	0,60	0,20	0,60
$[B]_0$ (M)	0,30	0,30	0,90	0,30
$[C]_0$ (M)	0,15	0,15	0,15	0,45
$100 V_0$ (M/s)	0,60	1,81	5,38	1,81

Determinar los ordenes de reacción si la ecuación cinética tiene la forma  $V = K[A]^n[B]^m[C]^p$

3- Para la reacción  $A + B \Rightarrow C + D$  se tienen los siguientes experimentos:

**Experimento A:**  $[A]_0 = 400 \text{ mmol/L}$ ,  $[B]_0 = 0,400 \text{ mmol/L}$

t(s)	0	120	240	360	$\infty$
[C] (mmol/L)	0	0,20	0,30	0,35	0,40

**Experimento B:**  $[A]_0 = 0,400 \text{ mmol/L}$ ,  $[B]_0 = 1000 \text{ mmol/L}$

t(ms)	0	69	208	485	$\infty$
[C] (mmol/L)	0	0,20	0,30	0,35	0,40

Determinar la ecuación

4- La reacción  $N_2O_5(g) \Rightarrow N_2O_4(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$  sigue la ley de velocidad  $V = K [N_2O_5]$ , en donde  $K = 1,68 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  a cierta temperatura. Si se colocan 2,50 moles de  $N_2O_5(g)$  en un recipiente de 5,00L a la misma temperatura, calcular el número de moles de  $O_2$  producidos a  $t=10$  segundos.

5- La reacción  $4PH_3(g) \Rightarrow P_4(g) + 6H_2(g)$ , sigue una cinética de 1er orden. Si la vida media de la reacción es de 35,0s a  $680^\circ\text{C}$ , calcular:

(a) La constante de velocidad de la reacción.

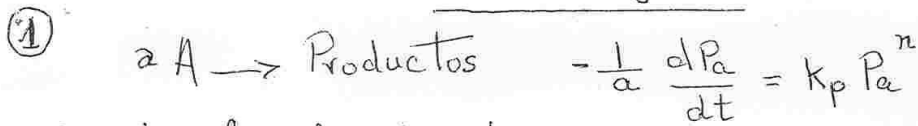
(b) Tiempo requerido para que se descomponga 95% del  $\text{PH}_3$ .

6- Un matraz contiene una mezcla de A y B. Ambos compuestos se descomponen mediante una cinética de 1er orden. Los tiempos de vida media son 25,0 minutos para A, y 9,0 minutos para B. Si la concentración de A y B son iguales inicialmente, calcular el tiempo que transcurrirá para que la concentración de A sea seis veces la de B.

7- Dadas las mismas concentraciones, la reacción  $\text{CO(g)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \Rightarrow \text{COCl}_2(\text{g})$  a 250 °C es  $1,5 \times 10^3$  veces más rápida que la misma reacción a 150 °C. Calcule la Energía de Activación de la reacción suponiendo que el factor de frecuencia no cambia con la temperatura.

Problemas Hoja #2

1



Encontrar la relación entre  $k_p$  y  $k_c$

$$P_a V = n_a R T$$

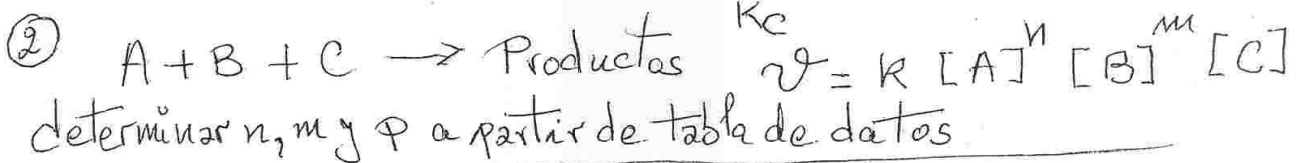
$$P_a = \left(\frac{n_a}{V}\right) R T$$

$$P_a = [A] R T \Rightarrow \frac{dP_a}{dt} = R T \frac{d[A]}{dt}$$

$$-\frac{1}{2} \frac{dP_a}{dt} = -\frac{1}{a} R T \frac{d[A]}{dt} = k_p * ([A] R T)^n$$

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{k_p [A]^n (R T)^n}{R T}$$

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \underbrace{k_p (R T)^{n-1}}_{k_c} [A]^n$$



$A_0$ (M)	0.20	0.60	0.20	0.60
$B_0$ (M)	0.30	0.30	0.90	0.30
$C_0$ (M)	0.15	0.15	0.15	0.45
100 $v_0$ (M/s)	0.60	1.81	5.38	1.81
	[1]	[2]	[3]	[4]

De 1 y 2:  $\frac{v_2}{v_1} = \frac{1.81}{0.60} \approx 3 = \left(\frac{0.60}{0.20}\right)^n = 3^n \Rightarrow n=1$

De 3 y 1:  $\frac{v_3}{v_1} = \frac{5.38}{0.60} \approx 9 = \left(\frac{0.90}{0.30}\right)^m = (3)^m \Rightarrow m=2$

De 4 y 2:  $\frac{v_4}{v_2} = \frac{1.81}{1.81} = 1 = \left(\frac{0.45}{0.15}\right)^p = 3^p \Rightarrow p=0$

2) Determinar ley de velocidad y su constante para la reacción:  
 $A+B \rightarrow C+D$ , a partir de los siguientes experimentos.

Exp. A  $[A]_0 = 400 \text{ mmol/L}$ ;  $[B]_0 = 0.40 \text{ mmol/L}$  ;  $v = k[A]^n[B]^m$

$t$ (s)	0	120	240	360	$\infty$	
$[C]$ (mmol/L)	0	0.20	0.30	0.35	0.40	$\Rightarrow$ 1er Orden
$[B]$ (mmol/L)	0.40	0.20	0.10	0.05	0.00	$t_{1/2} = \ln 2 / k$

$k'$   $t_{1/2} = 120\text{s}$   $t_{1/2} = 120\text{s}$   $t_{1/2} = 120\text{s}$   $t_{1/2} = \text{const.} = 120$   
 indep. de  $[B]_0 \Rightarrow$  1er Orden en B.  
 $m = 1$

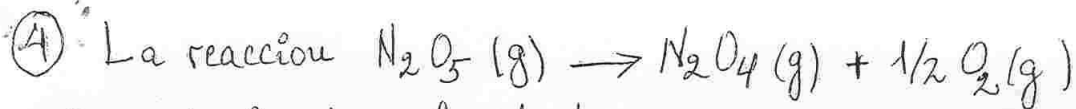
$v = (k[A]^n)[B] = k'[B]$

Exp. B  $[A]_0 = 0.40 \text{ mmol/L}$ ;  $[B]_0 = 1000 \text{ mmol/L}$

$t$ (ms)	0	69	208	485	$\infty$
$[C]$ (mmol/L)	0	0.20	0.30	0.35	0.40
$[A]$ (mmol/L)	0.40	0.20	0.10	0.05	0.00

$t_{1/2}^1 = 69 \text{ ms}$   $t_{1/2}^2 = \frac{-208}{69} = \frac{139 \text{ ms}}{2}$   $t_{1/2}^3 = \frac{-485}{208} = \frac{277 \text{ ms}}{2}$

2do Orden  
 $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$   
 $\frac{t_{1/2}^2}{t_{1/2}^1} = \frac{k[A]_0^1}{k[A]_0^2} = \frac{0.40}{0.20} = 2 \Rightarrow t_{1/2}^2 = 2 t_{1/2}^1$   
 $\frac{t_{1/2}^3}{t_{1/2}^1} = \frac{k[A]_0^1}{k[A]_0^3} = \frac{0.40}{0.10} = 4 \Rightarrow t_{1/2}^3 = 4 t_{1/2}^1$   
 $\Rightarrow$   $n = 2$   
 $v = k[A]^2[B]^1$



Sigue la ley de velocidad  $v = k[N_2O_5]$ , en donde  $k = 1.68 \times 10^{-2} s^{-1}$  a cierta temperatura. Si se colocan 2.50 moles de  $N_2O_5(g)$  en un recipiente de 5.00 L a la misma temperatura, calcula el # de moles de  $O_2$  producidos para  $t = 10$  segundos.

$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5] \Rightarrow \frac{\ln[N_2O_5]}{[N_2O_5]_0} = -kt$$

$$[N_2O_5] = [N_2O_5]_0 e^{-kt} = \left(\frac{2.50}{5}\right)(M) e^{-1.68 \times 10^{-2} \times 10 \times 5}$$

$$[N_2O_5] = \frac{2.50}{5}(M) e^{-0.168} = \frac{2.11}{5} \text{ Molar}$$

$N_2O_5$  producidos en 10s es igual a 2.11 moles.

⑤ La reacción  $4PH_3(g) \rightarrow P_4(g) + 6H_2(g)$ , sigue una cinética de 1er orden. Si la vida media de la reacción es de 35.0 s a  $680^\circ C$ , calcular:

(a)  $k$  de velocidad

(b) tiempo requerido para la descomposición de 95% del  $PH_3$ .

$$(a) t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693147}{35.0} = \underline{0.019815}$$

$$(b) \frac{\ln [PH_3]}{[PH_3]_0} = -kt \Rightarrow t = \frac{-\ln(0.05)}{k} = \frac{2.995732}{0.0198}$$

$$\boxed{t = 151.35}$$

⑥ Un matraz contiene una mezcla de A y B. Ambos compuestos se descomponen mediante una cinética de 1<sup>er</sup> Orden. Los tiempos de vida media son 25 minutos para A y 9 minutos para B. Si  $[A] = [B]$  inicialmente, calcular  $t$  para que  $[A] = 6[B]$ .

1<sup>er</sup> Orden  $\ln \frac{A}{A_0} = -kt$  y  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

$$\frac{t_{1/2}^A}{t_{1/2}^B} = \frac{\frac{\ln 2}{k_A}}{\frac{\ln 2}{k_B}} \Rightarrow \frac{t_{1/2}^A}{t_{1/2}^B} = \frac{k_B}{k_A} \Rightarrow \boxed{k_B = \frac{25}{9} k_A}$$

$$\ln A = \ln A_0 - k_A t \quad \text{a)}$$

$$\ln B = \ln B_0 - k_B t \quad \text{b)}$$

a  $t'$ ,  $[A] = 6[B] \Rightarrow$  restando a) - b)

$$\ln A - \ln B = -k_A t' + k_B t'$$

$$\ln \frac{A}{B} = t' (k_B - k_A)$$

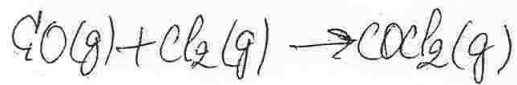
$$\ln 6 = t' \left( \frac{25}{9} k_A - k_A \right) = \frac{16}{9} k_A t'$$

$$t' = \frac{9 \ln 6}{16 k_A} = \frac{9 \ln 6}{16 \ln 2} \left( \frac{\ln 2}{k_A} \right) =$$

$$t' = \frac{9 \ln 6}{16 \ln 2} t_{1/2}^A = \frac{9}{16} \times 2.58496 \times 25 \text{ min}$$

$$t' = 36.35 \text{ min}$$

7. Dadas las mismas concentraciones la reacción a  $250^{\circ}\text{C}$  (5)



es  $1.5 \times 10^3$  veces más rápida que la misma reacción a  $150^{\circ}\text{C}$ .  
Calcula  $E_a$ !

$$k_1 = Ae^{-E_a/RT_1}$$

$$k_2 = Ae^{-E_a/RT_2}$$

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

$$E_a = R \frac{\ln(k_1/k_2)}{\left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = \frac{8.314 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \times \ln 1.5 \times 10^3}{\left( \frac{1}{423} - \frac{1}{523} \right) \frac{1}{\text{K}}}$$

$$E_a = \frac{8.314 \times 7.313220387}{2.3641 \times 10^{-3} - 1.91205 \times 10^{-3}} = \frac{60.8021143}{4.520203047 \times 10^{-4}}$$

$$E_a = 134511.91 \text{ J/mol}$$

$$E_a = 134.5 \text{ kJ/mol} \checkmark$$