Pontificia Universidad Católica de Chile
Taller 3
Química para Ingeniería
QIM100E, 2022

**Cinética Química**

## 1. Método de las velocidades iniciales

La reacción entre iones bromato ($BrO_3^-$) y bromuro ($Br^-$) en solución acuosa y bajo condiciones acídicas, es dada por la siguiente ecuación:

$$BrO_3^-\,(ac) + 5Br^-\,(ac) + 6H^+\,(ac) \longrightarrow 3Br_2\,(l) + 3H_2O\,(l)$$

La tabla 1 resume los resultados de 4 experimentos en los cuales se varía la concentración inicial de reactantes ($[\ ]_0$). Usando estos datos, determine los órdenes de reacción de los 3 reactantes (bromato, bromuro y protón), el orden de reacción general y el valor de la constante de velocidad, *k*.

**Tabla 1**

| Experimento | $[BrO_3^-]_0$ (mol/L) | $[Br^-]_0$ (mol/L) | $[H^+]_0$ (mol/L) | Velocidad inicial (mol/L·s) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | $8,0 \times 10^{-4}$ |
| 2 | 0,20 | 0,10 | 0,10 | $1,6 \times 10^{-3}$ |
| 3 | 0,20 | 0,20 | 0,10 | $3,2 \times 10^{-3}$ |
| 4 | 0,10 | 0,10 | 0,20 | $3,2 \times 10^{-3}$ |

Orden de $[BrO_3^-]$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k\,[\boldsymbol{BrO_3^-}]^x\,[Br^-]^y\,[H^+]^z}{k\,[\boldsymbol{BrO_3^-}]^x\,[Br^-]^y\,[H^+]^z}$$

$$\frac{8{,}0x10^{-4}\ mol/L\ s}{1{,}6x10^{-3}\ mol/L\ s} = \frac{\cancel{k}\,[0{,}1]^x\ \cancel{[0{,}1]^y}\ \cancel{[0{,}1]^z}}{\cancel{k}\,[0{,}2]^x\ \cancel{[0{,}1]^y}\ \cancel{[0{,}1]^z}}$$

$$\frac{8{,}0x10^{-4}\ mol/L\ s}{1{,}6x10^{-3}\ mol/L\ s} = \frac{[0{,}1]^x}{[0{,}2]^x}$$

$$\frac{8{,}0x10^{-4}\ \cancel{mol/L\ s}}{1{,}6x10^{-3}\ \cancel{mol/L\ s}} = \left[\frac{0{,}1}{0{,}2}\right]^x$$

$$0{,}5 = (0{,}5)^x \quad /log$$

$$\log(0{,}5) = \boldsymbol{x}\ \log(0{,}5)$$

$$x = \frac{\log(0{,}5)}{\log(0{,}5)} = \mathbf{1}$$

Orden de [$Br^-$]

$$\frac{v_2}{v_3} = \frac{k\,[BrO_3^-]^x\,[\boldsymbol{Br^-}]^y\,[H^+]^z}{k\,[BrO_3^-]^x\,[\boldsymbol{Br^-}]^y\,[H^+]^z}$$

$$\frac{1{,}6x10^{-3}\ mol/L\ s}{3{,}2x10^{-3}\ mol/L\ s} = \frac{\cancel{k\,[0{,}2]^x}\ [0{,}1]^y\ \cancel{[0{,}1]^z}}{\cancel{k\,[0{,}2]^x}\ [0{,}2]^y\ \cancel{[0{,}1]^z}}$$

$$\frac{1{,}6x10^{-3}\ \cancel{mol/L\ s}}{3{,}2x10^{-3}\ \cancel{mol/L\ s}} = \left[\frac{0{,}1}{0{,}2}\right]^y$$

$$0{,}5 = (0{,}5)^{\boldsymbol{y}} \quad /\log$$

$$\log(0{,}5) = \mathbf{y}\ \log(0{,}5)$$

$$\mathrm{y} = \frac{\log(0{,}5)}{\log(0{,}5)} = \mathbf{1}$$

Orden de [$H^+$]

$$\frac{v_1}{v_4} = \frac{k\,[BrO_3^-]^x\,[Br^-]^y\,[\boldsymbol{H^+}]^{\boldsymbol{z}}}{k\,[BrO_3^-]^x\,[Br^-]^y\,[\boldsymbol{H^+}]^{\boldsymbol{z}}}$$

$$\frac{8{,}0x10^{-4}\ mol/L\ s}{3{,}2x10^{-3}\ mol/L\ s} = \frac{\cancel{k\,[0{,}1]^x}\ \cancel{[0{,}1]^y}\ [0{,}1]^{\boldsymbol{z}}}{\cancel{k\,[0{,}1]^x}\ \cancel{[0{,}1]^y}\ [0{,}2]^{\boldsymbol{z}}}$$

$$\frac{8{,}0x10^{-4}\ \cancel{mol/L\ s}}{3{,}2x10^{-3}\ \cancel{mol/L\ s}} = \left[\frac{0{,}1}{0{,}2}\right]^{\boldsymbol{z}}$$

$$0{,}25 = (0{,}5)^{\boldsymbol{z}} \quad /log$$

$$\log(0{,}25) = \boldsymbol{z}\ \log(0{,}5)$$

$$z = \frac{\log(0{,}25)}{\log(0{,}5)} = \mathbf{2}$$

Por lo tanto, el orden global de la reacción sería:

$$\mathrm{x} + \mathrm{y} + \mathrm{z} = 1 + 1 + 2 = \mathbf{4}$$

La ecuación de ley velocidad de la reacción es:

$$v = k\,[BrO_3^-]\,[Br^-]\,[H^+]^2$$

Y la constante de velocidad ($k$):

$$v = k\,[BrO_3^-]\,[Br^-]\,[H^+]^2 \quad \rightarrow \quad k = \frac{v}{[BrO_3^-]\,[Br^-]\,[H^+]^2}$$

$$k = \frac{v_1}{[BrO_3^-]\,[Br^-]\,[H^+]^2} = \frac{8{,}0x10^{-4}\ \cancel{mol/L}\ s}{(0{,}1\ \cancel{mol/L})(0{,}1\ mol/L)(0{,}1\ mol/L)^2} = \mathbf{8\ L^3/mol^3\ s}$$

$$= (\mathbf{8\ M^{-3}s^{-1}})$$

## 2. Ley de velocidad integrada

a) La descomposición de $N_2O_5$ en fase gaseosa ocurre de acuerdo a la siguiente reacción:

$$2N_2O_5\,(g) \longrightarrow 4NO_2\,(g) + O_2\,(g)$$

La tabla 2 muestra los datos recolectados para esta descomposición a temperatura constante. Utilizando estos datos, determine el orden de reacción para este proceso y calcule el valor de la constante de velocidad

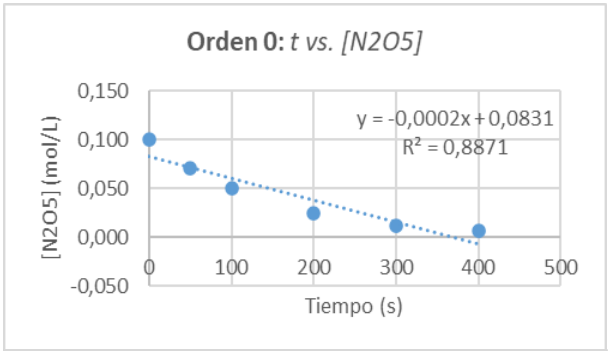
**Tabla 2**

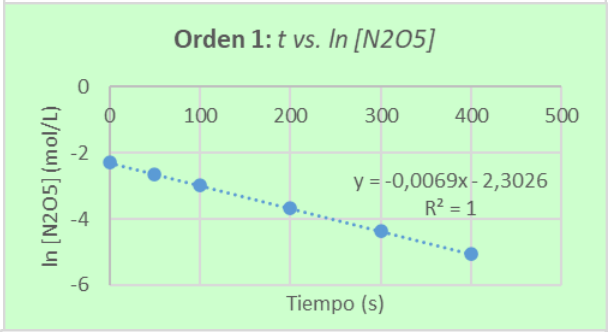
| $[N_2O_5]$ (mol/L) | Tiempo (s) |
|---|---|
| 0,1000 | 0 |
| 0,0707 | 50 |
| 0,0500 | 100 |
| 0,0250 | 200 |
| 0,0125 | 300 |
| 0,00625 | 400 |

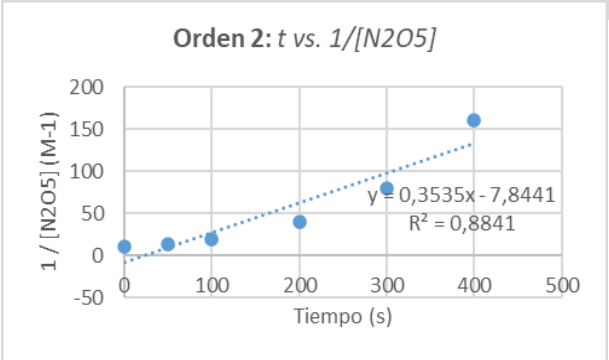
| Orden | Ley de Velocidad | Ec. [C] vs t | Unidades |
|---|---|---|---|
| 0 | $v$ = k | [A] = -kt + $A_0$ | M $s^{-1}$ |
| 1 | $v$ = k[A] | ln [A] = -kt + ln $[A]_0$ | $s^{-1}$ |
| 2 | v = $k[A]^2$ | 1/[A] = kt + 1/$[A]_0$ | $M^{-1}$ $s^{-1}$ |

| t (s) | $[N_2O_5]$ (mol/L) | ln $[N_2O_5]$ | 1 / $[N_2O_5]$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,10000 | -2,3026 | 10,0 |
| 50 | 0,07070 | -2,6493 | 14,1 |
| 100 | 0,05000 | -2,9957 | 20,0 |
| 200 | 0,02500 | -3,6889 | 40,0 |
| 300 | 0,01250 | -4,3820 | 80,0 |
| 400 | 0,00625 | -5,0752 | 160,0 |

| Orden | Ecuación | $k$ (pendiente) | $R^2$ |
|---|---|---|---|
| 0 | y = -0,0002x + 0,0831 | 0,0002 M $s^{-1}$ | 0,8871 |
| 1 | y = -0,0069x - 2,3026 | 0,0069 $s^{-1}$ | 1 |
| 2 | y = 0,3535x - 7,8441 | 0,3535 $M^{-1}$ $s^{-1}$ | 0,8841 |




Por lo tanto, la reacción es de **1er orden,**

$v = k\,[N_2O_5]$

con una constante $\boldsymbol{k}$ **= 0,0069** $\boldsymbol{s^{-1}}$

*También se puede calcular la $k$ sabiendo que la reacción es de 1er orden, con cualquier dato dado.

$[N_2O_5]_0$ = 0,1000 M

$[N_2O_5]_t$ = 0,00625 M (t = 400 s)

$$\boldsymbol{ln\,[A] = -kt + \ln\,[A_0]}$$

$$k = \frac{ln\,[N_2O_5]_0 - ln\,[N_2O_5]_t}{t} = \frac{\ln(0{,}1000\ \cancel{M}) - \ln(0{,}00625\ \cancel{M})}{400\ s} = \boldsymbol{0{,}0069\ s^{-1}}$$

b) Usando los datos de la pregunta a), determine $[N_2O_5]$ a t = 150 s después de comenzada la reacción

$$\boldsymbol{ln\,[A] = -kt + \ln\,[A_0]}$$

$$y = -0{,}0069x - 2{,}3026$$

$$\downarrow$$

$$ln[N_2O_5] = -0{,}0069\,(t) - 2{,}3026$$

$$ln[N_2O_5] = -0{,}0069\,(150) - 2{,}3026$$

$$ln[N_2O_5] = -3{,}3376 \quad / e$$

$$[N_2O_5] = e^{-3{,}3376} = \boldsymbol{0{,}0355\ mol/L}$$

c) El bromuro de nitrosilo (NOBr) descompone térmicamente a 10 °C de acuerdo a la siguiente reacción:

$$2NOBr\,(g) \longrightarrow 2NO\,(g) + Br_2\,(g)$$

Usando los valores de la tabla 3, recolectados a 10 °C, determine el orden de reacción para esta descomposición.

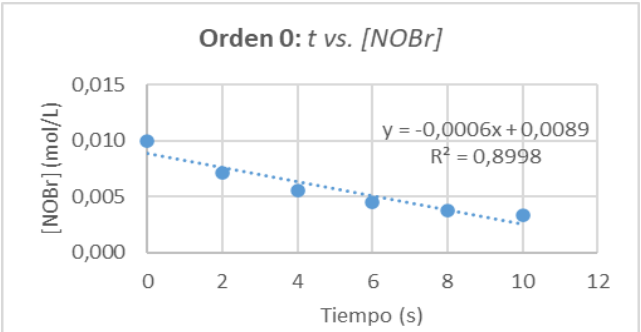
**Tabla 3**

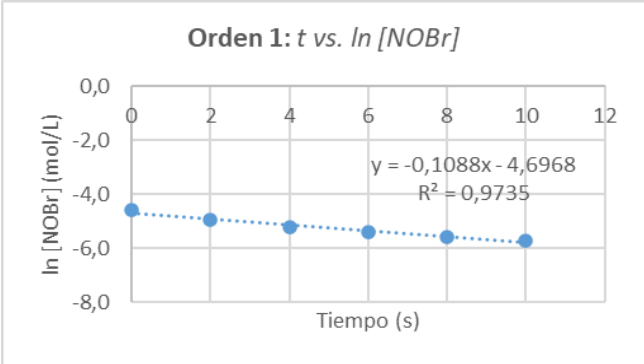
| [NOBr] (mol/L) | Tiempo (s) |
|---|---|
| 0,010 | 0 |
| 0,0071 | 2 |
| 0,0055 | 4 |
| 0,0045 | 6 |
| 0,0038 | 8 |
| 0,0033 | 10 |

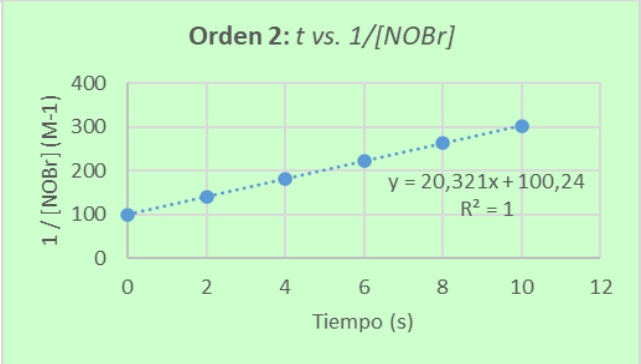
| t (s) | [NOBr] (mol/L) | ln [NOBr] | 1 / [NOBr] |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,01000 | -4,605 | 100 |
| 2 | 0,00710 | -4,948 | 141 |
| 4 | 0,00550 | -5,203 | 182 |
| 6 | 0,00450 | -5,404 | 222 |
| 8 | 0,00380 | -5,573 | 263 |
| 10 | 0,00330 | -5,714 | 303 |

| Orden | Ecuación | *k* (pendiente) | $R^2$ |
|---|---|---|---|
| 0 | y = -0,0006x + 0,0089 | 0,0006 M $s^{-1}$ | 0,8998 |
| 1 | y = -0,1088x - 4,6968 | 0,1088 $s^{-1}$ | 0,9735 |
| 2 | y = 20,321x + 100,24 | 20,321 $M^{-1}$ $s^{-1}$ | 1 |

Por lo tanto, es una reacción de **2do orden.**



**3. Vida Media**

a) Determine la vida media ($t_{1/2}$) de las reacciones especificadas en los problemas 2a y 2c.

2(a)

$$2\ N_2O_{5\ (g)} \rightarrow 4\ NO_{2\ (g)} + O_{2\ (g)} \qquad (1^{er}\ Ord;\ k = 0{,}0069\ s^{-1})$$

$$\boldsymbol{t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}} = \frac{\ln(2)}{0{,}0069\ s^{-1}} = \mathbf{100{,}5\ s}$$

2(c)

$$2\ NOBr_{(g)} \rightarrow 2\ NO_{(g)} + Br_{2\ (g)} \quad (2^{do}\ Ord;\ k = 20{,}321\ M^{-1}\ s^{-1})$$

$[NOBr]_0 = 0{,}010$ M

$$\boldsymbol{t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}} = \frac{1}{k[NOBr]_0} = \frac{1}{(20{,}321\ \cancel{M}^{-1}\ s^{-1})\ (0{,}010\ \cancel{M})} = \mathbf{4{,}9\ s}$$

b) El compuesto inorgánico phosphina ($PH_3$) descompone en solución, siguiendo una cinética de primer orden. Bajo estas condiciones, y partiendo de una solución de concentración inicial 1,00 mol/L de $PH_3$, se requieren 120 s para llegar a una concentración final de 0,250 mol/L de $PH_3$.

I. Determine la vida media para la descomposición de $PH_3$

1er Orden

$[PH_3]_0 = 1$ M

$[PH_3]_t = 0{,}25$ M (t = 120 s)

$k$ = ?

$$\boldsymbol{ln\ [A] = -kt + \ln\ [A_0]}$$

$$ln\ [PH_3]_t = -kt + ln\ [PH_3]_0 \quad \rightarrow \quad k = \frac{ln\ [PH_3]_0 - ln\ [PH_3]_t}{t}$$

$$k = \frac{\ln\ (1\ \cancel{M}) - ln\ (0{,}25\ \cancel{M})}{120\ s} = 0{,}0115\ s^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} = \frac{\ln(2)}{0{,}0115\ s^{-1}} = \mathbf{60{,}0\ s}$$

II. Si se parte de una concentración inicial de $PH_3$ de 2,00 mol/L, cuánto tiempo se requerirá para llegar a una concentración de 0,350 mol/L

1er Orden; $k = 0{,}0115\ s^{-1}$

$[PH_3]_0 = 2$ M

$[PH_3]_t = 0{,}35$ M

t = ?

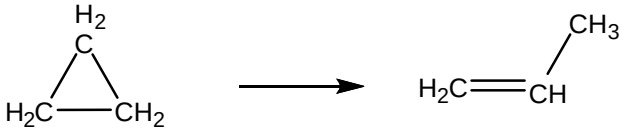
$$\boldsymbol{ln\,[A] = -kt + \ln\,[A_0]}$$

$$ln\,[PH_3]_t = -kt + ln\,[PH_3]_0 \qquad \rightarrow \qquad t = \frac{ln\,[PH_3]_0 - ln\,[PH_3]_t}{k}$$

$$t = \frac{\ln\,(2\ \cancel{M}) - ln\,(0{,}35\ \cancel{M})}{0{,}0115\ s^{-1}} = \mathbf{150{,}9\ s}$$

## 4. Energía de Activación

a) El ciclopropano es un compuesto orgánico que sufre una reacción de isomerización de acuerdo a la reacción descrita más abajo, y que involucra la ruptura de un fuerte enlace covalente. A altas temperaturas (> 400 °C), el siguiente set de datos fue recolectado para esta reacción:



***$C_3H_7$ ciclopropano*** ***$C_3H_7$ propeno***

**Tabla 4**

| T (°C) | $k$ ($s^{-1}$) |
|---|---|
| 477 | 0,00018 |
| 523 | 0,0027 |
| 577 | 0,030 |
| 623 | 0,26 |

Calcule el valor de la energía de activación ($E_a$) para este proceso.

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

$k_1 = 0{,}00018\ s^{-1}$

$T_1 = 477°C + 273 = 750\ K$

$k_2 = 0{,}00270\ s^{-1}$

$T_2 = 523°C + 273 = 796\ K$

$R = 8{,}314\ J/K\ mol$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\cancel{A}e^{-E_a/RT_1}}{\cancel{A}e^{-E_a/RT_2}}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{e^{-E_a/RT_1}}{e^{-E_a/RT_2}}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{\left[-\frac{E_a}{RT_1}-\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)\right]} \qquad / \ln$$

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \left[-\frac{E_a}{RT_1}+\frac{E_a}{RT_2}\right]$$

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

$$E_a = \frac{\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)R}{\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)} = \frac{\ln\left(\frac{0{,}00018\ \cancel{s}^{-1}}{0{,}00270\ \cancel{s}^{-1}}\right)(8{,}314\ J/\cancel{K}\ mol)}{\left(\frac{1}{796\ \cancel{K}}-\frac{1}{750\ \cancel{K}}\right)} = \boldsymbol{292202{,}0\ J/mol}$$

$$= \boldsymbol{292{,}2\ kJ/mol}$$

b) La teoría de Arrhenius establece que la velocidad de una reacción química es dependiente de la temperatura. En química, una aproximación común es asumir que la velocidad de una reacción se aumenta al doble, por cada aumento de 10 ºC. Asumiendo que esta aproximación es correcta, calcule el valor de la energía de activación para un proceso muestra este comportamiento. ¿Cómo se compara este valor con el obtenido en a)? ¿se podrá asumir esta aproximación para proceso descrito en a)?

$v_1 = k_1\,[A] \quad \rightarrow \quad v_2 = 2\,(v_1)$

$v_2 = \mathbf{2\,k_1}\,[A]$

Según lo estudiado, las leyes de velocidad se plantean de esta forma:

$v_2 = \mathbf{k_2}\,[A]$

Entonces: $\mathbf{2\,k_1 = k_2}$

$T_1 = 25°C + 273 = 298\ K$

$T_2 = 35°C + 273 = 308\ K$

$R = 8{,}314\ J/K\ mol$

**se hace el mismo despeje matemático que en el ejercicio 4(a)**

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

$$E_a = \frac{\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)R}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = \frac{\ln\left(\frac{k_1}{2\,k_1}\right)(8{,}314\ J/\cancel{K}\ mol)}{\left(\frac{1}{308\ \cancel{K}} - \frac{1}{298\ \cancel{K}}\right)}$$

$$\boldsymbol{E_a = 52893{,}5\ J/mol\ (52{,}9\ kJ/mol)}$$

De acuerdo a lo que se hizo en este ejercicio, la constante de velocidad se duplica al aumentar la temperatura en 10°. Esto es coherente con la noción de que, aumentar la temperatura de una reacción, aumenta la energía cinética de las partículas y facilita su interacción, provocando así una reacción más rápida.

En el proceso descrito en 4(a), la temperatura inicial aumenta 46° (de 477°C a 523°C). Entonces, siguiendo la suposición del enunciado, la constante de velocidad del ejercicio anterior debería aumentar aproximadamente 9,2 veces el valor inicial (9,2 $k_1 = k_2$). Y si evaluamos los valores reales del ejercicio 4(a):

| T (ºC) | $k$ ($s^{-1}$) |
|---|---|
| 477 | 0,00018 |
| 523 | 0,0027 |

$k_1 = 0{,}00018\ s^{-1}$ y $k_2 = 0{,}00270\ s^{-1}$

$9{,}2\ k_1 = 9{,}2\ (0{,}00018\ s^{-1}) = 0{,}0016\ s^{-1} \neq 0{,}00270\ s^{-1}$

Por lo tanto, la regla no se puede asumir como verdadera siempre, como se puede apreciar en el caso del ejercicio 4(a), donde se trabaja a temperaturas muy altas.

## DATOS Y FÓRMULAS RELEVANTES

$$A + B \rightarrow C$$

$$v = k\,[A]^x\,[B]^y$$

| Orden | Ley de Velocidad | Gráfico | Ec. Lineal | Unidades | Unidades |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | $v = k$ | $t\ vs\ [A]$ | $[A] = -kt + [A]_0$ | $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$ | M $s^{-1}$ |
| 1 | $v = k\,[A]$ | $t\ vs\ ln[A]$ | $ln[A] = -kt + ln[A]_0$ | $t_{1/2} = \frac{\ln(k)}{k}$ | $s^{-1}$ |
| 2 | $v = k\,[A]^2$ | $t\ vs\ \frac{1}{[A]}$ | $\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{ln[A]_0}$ | $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$ | $M^{-1}\ s^{-1}$ |

**Ecuación de Arrhenius** $k = Ae^{-E_a/RT}$

**Cte. Gases Ideales** $R = 8{,}314\ J/K\ mol$