

FISICOQUÍMICA
MÓDULO III: CINÉTICA
SEMINARIO 1

Conceptos Importantes

- Velocidad de reacción.
- Ley de velocidad y orden de reacción.
- *Dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura.*
- *Energía de activación.*

Fórmulas básicas

- $v = f (T, \text{composición})$
- $v = k [A]^a [B]^b$ en algunos casos
- $k(T) = A e^{-E_{act}/RT}$

Preguntas Conceptuales

1. Para una reacción $A \rightarrow B$ que es de primer orden en A, grafique:
 - a) La velocidad de reacción en función de la concentración de A.
 - b) La concentración de A en función del tiempo.
 - c) La velocidad de reacción en función del tiempo.
 - d) La concentración de B en función del tiempo.
2. Clasifique como verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones para la reacción hipotética $2A + B + 4C \rightarrow 2D + 2E + 3F$
 - a) A y B desaparecen con la misma velocidad.
 - b) La velocidad de desaparición de C es el doble de la velocidad de desaparición de A.
 - c) $\frac{1}{2} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[E]}{dt}$
 - d) $\frac{1}{4} \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[B]}{dt}$
3. Cual de las siguientes afirmaciones son falsas
 - a) La ley de velocidad de una reacción química siempre puede deducirse de la estequiometría de la misma.
 - b) La concentración de los productos no puede aparecer en la ley de velocidad.
 - c) La concentración de una especie presente en el medio de reacción, pero que no es un reactivo ni un producto, no puede aparecer en la ley de velocidad.
4. ¿Distinga claramente los conceptos de orden y molecularidad de una reacción química.

5. Deduzca una expresión para la vida media del reactivo A, cuya concentración cumple con la siguiente ecuación

diferencial $\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^a$, con $a = 0, 1$ y 2 .

En base al resultado anterior indique un método para confirmar el orden de reacción para un reactivo basado en la determinación de su vida media.

4. Suponga una reacción cuya energía de activación es E_{act} y cuya velocidad en ciertas condiciones de concentración y a una temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$ es 1 mol/seg . En un mismo gráfico represente la velocidad de la reacción en función de la temperatura en el rango $0-100\text{ }^\circ\text{C}$ para los casos $E_{act} = -10, -5, 0, 5, 10\text{ Kcal/mol}$.

Problemas

Problema 1

Para la descomposición de primer orden del NO_2 según la reacción:



se encuentra que $k = 3.7 \cdot 10^{-5}\text{ 1/s}$ a 298°K . Calcule:

- La vida media (en horas) para tal descomposición a 298K .
- La concentración después de 2 hs de reacción si la concentración inicial de NO_2 era de $2.33 \cdot 10^{-2}\text{ mol/l}$.
- El tiempo necesario para que la concentración de NO_2 baje a 17.6 mmoles/l .

Problema 2

Para la reacción en fase gaseosa $2\text{NO}_2 + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2\text{F}$, la constante de velocidad k es $38\text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 27°C . La reacción es de primer orden en NO_2 y primer orden en F_2 .

- Calcule el número de moles de NO_2 , F_2 y NO_2F presentes luego de 10.0 s si 2.0 moles de NO_2 se mezclaron con 3 moles de F_2 en un recipiente de 400 dm^3 a 27°C .
- Para las condiciones del inciso a) calcule la velocidad inicial y la velocidad luego de 10.0 s .

Problema 3

Volúmenes iguales de dos soluciones equimolares de los reactivos A y B se mezclaron y ocurrió la reacción $A+B \rightarrow C$. Al cabo de una hora, A había reaccionado en un 75% . ¿Qué fracción de A quedó sin reaccionar al cabo de dos horas si la reacción es:

- de primer orden en A y orden 0 en B?
- de primer orden en A y B
- de orden cero en A y B?
- de primer orden en A y orden 0.5 en B?

Problema 4

En un segundo experimento, la misma mezcla reaccionante del problema 3 se diluyó por un factor de 2 en el momento de mezclar las soluciones ¿Cuánto A quedó sin reaccionar después de una hora en cada uno de los casos del problema 3?

Problema 5

El yodo reacciona con una cetona en solución acuosa para dar yodo-cetona de acuerdo con la reacción:

$I_2 + \text{cetona} \rightarrow \text{yodo-cetona} + H^+ + I^-$. La velocidad de la reacción se puede medir por la desaparición de I_2 con el tiempo. Algunos datos para las velocidades iniciales y concentraciones iniciales se muestran en la siguiente tabla:

$-d[I_2]/dt$ (mol/lseg)	$[I_2]$ (mol/l)	[cetona] (mol/l)	$[H^+]$ (mol/l)
$7 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0.2	$1 \cdot 10^{-2}$
$7 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	0.2	$1 \cdot 10^{-2}$
$1.7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0.5	$1 \cdot 10^{-2}$
$5.4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0.5	$3.2 \cdot 10^{-2}$

- Encuentre el orden de la reacción con respecto a I_2 , cetona y H^+ .
- Escriba una ecuación diferencial que exprese su hallazgo en la parte a) y calcule la constante promedio de velocidad.
- ¿Cuánto tiempo tomará sintetizar 10^{-4} mol/l de yodo-cetona si se empieza con 0.5 M de cetona y 10^{-3} M de I_2 , si la concentración de H^+ se mantiene constante en 0.1M? ¿Será más rápida la reacción si se duplica la concentración de cetona? ¿de I_2 ? ¿de H^+ ?

Problema 6

Se colocaron 100 bacterias en un frasco de 1 litro que contenía un medio de cultivo apropiado a 40°C. La determinación del número de bacterias en función del tiempo arrojó los siguientes resultados:

Tiempo (min)	Número de bacterias
0	100
30	200
60	400
90	800
120	1600

- ¿Cuántas bacterias habrá después de 150 minutos?

- b) ¿Cuál es el orden de la cinética de este proceso?
- c) En cuánto tiempo se duplica la velocidad de reacción?
- d) ¿Cuánto tiempo tomará conseguir 10^6 bacterias?
- e) ¿Cuál es la constante de velocidad?

Problema 7

- a) Encuentre la energía de activación de una reacción cuya constante de velocidad se multiplica por 6.5 cuando T se incrementa desde 300K a 310K.
- b) ¿Por qué factor se modifica el coeficiente de velocidad de una reacción cuya energía de activación es igual a 19kJ/mol?

Problema 8

Considere un reactivo A que puede sufrir dos descomposiciones diferentes $A \xrightarrow{k_c} C$ y $A \xrightarrow{k_D} D$, ambas de primer orden en A. Encuentre expresiones para las variaciones de [A], [C] y [D] con el tiempo. ¿Cuánto vale la relación [C]/[D] si al iniciarse la reacción la concentración de ambos productos era cero?

Problema 9

La siguiente tabla contiene datos de la descomposición de $(CH_3)_3COOC(CH_3)_3$ a 155°C.

t/min	0	3	6	9	12	15	18	21
$10^3[A]/M$	6.35	5.97	5.64	5.31	5.02	4.74	4.46	4.22

- donde [A] representa la concentración de $(CH_3)_3COOC(CH_3)_3$.
- a) Grafique $\log \{10^3[A]\}$ Vs t y $(10^3[A])^{-1}$ Vs t.
 - b) ¿Es posible determinar en base a estos gráficos si la reacción es de orden 1 o 2?