

Nombre:.....  
1.-/3.-

Sea la reacción  $D^+(aq) + OD^-(aq) \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} D_2O(l)$  para la cual la constante de equilibrio a 25°C tiene el valor  $K = 4.08 \times 10^{16} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ . Mediante un proceso independiente se ha determinado la constante de velocidad  $k_1 = 2.52 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Determinar el tiempo de relajación si el salto de temperatura, empleado experimentalmente, es de 25°C. La densidad de  $D_2O$ , es  $\rho = 1.104 \text{ g cm}^{-3}$ , medida a 25°C. Pesos atómicos:  $PA(D) = 2 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $PA(O) = 16 \text{ g mol}^{-1}$ .

0.5 ptos.  $\left\{ \begin{array}{l} \tau = \frac{1}{k_1 ([D^+]_{eq} + [OD^-]_{eq}) + k_{-1}} \quad (1) \\ K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[D_2O]_{eq}}{[D^+]_{eq} [OD^-]_{eq}} \quad (2) \end{array} \right.$

1.0 ptos.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{La concentración de } D_2O \text{ a } 25^\circ C \text{ es:} \\ [D_2O]_{25^\circ C} = \frac{\rho}{PM(D_2O)} = \frac{1.104 \text{ g/cm}^3}{20 \text{ g/mol}} \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ dm}^3} = 55.2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \\ PM(D_2O) = 2PA(D) + PA(O) = 2 \cdot 2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 16 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 20 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \end{array} \right.$

1.5 ptos.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Determinación de las concentraciones en el equilibrio.} \\ \text{Sea } x \text{ el número de moles de } D_2O \text{ disociados por litro, luego} \\ [D_2O]_{eq} = [D_2O]_{25^\circ C} - x ; [D^+]_{eq} = [OD^-]_{eq} = x \quad (3) \end{array} \right.$

1.5 ptos.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Usando (3) en (2) queda una ecuación de } 2^\circ \text{ grado, de la} \\ \text{cual se considera su raíz positiva.} \\ \frac{55.2 - x}{x^2} = 4.08 \times 10^{16} \text{ dm}^3/\text{mol} \Rightarrow 4.08 \times 10^{16} x^2 + x - 55.2 = 0 \\ x = 3.68 \times 10^{-8} \text{ mol/dm}^3 \\ [D^+]_{eq} = [OD^-]_{eq} = 3.68 \times 10^{-8} \text{ mol/dm}^3 \quad (4) \end{array} \right.$

De (2)

0.5 ptos  $k_1 = k_{-1} K = (2.52 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}) (4.08 \times 10^{16} \text{ dm}^3/\text{mol})$

$k_1 = 1.03 \times 10^{11} \text{ dm}^3/\text{mol s} \quad (5)$

Reemplazando (4) y (5) en (1):

1.0 ptos  $\tau = \left[ \left( 1.03 \times 10^{11} \frac{\text{dm}^3}{\text{mol s}} \right) \left( 7.36 \times 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right) + (2.52 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}) \right]^{-1}$

$\tau = 1.32 \times 10^{-4} \text{ s}$

+ 1.0 pto. base

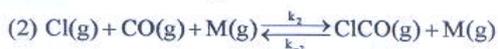
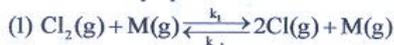
Nombre:.....

2.-/3.-

La ley de velocidad de la reacción  $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \xrightarrow{k_{\text{obs}}} \text{Cl}_2\text{CO}(\text{g})$  está dada por la siguiente

expresión: 
$$\frac{d[\text{Cl}_2\text{CO}]}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{Cl}_2]^{3/2} [\text{CO}]$$

Muestre que el siguiente mecanismo propuesto es consistente con la ley de velocidad:



(1) y (2) reacciones de equilibrio rápido; (3) reacción lenta.

Donde M es cualquier molécula de gas presente en el contenedor de la reacción.

1.0 ptos { De acuerdo con las reacciones (1) y (2) de equilibrio rápido:

$$K_1 = \frac{[\text{M}][\text{Cl}]^2}{[\text{Cl}_2][\text{M}]} = \frac{[\text{Cl}]^2}{[\text{Cl}_2]} \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{[\text{ClCO}][\text{M}]}{[\text{Cl}][\text{CO}][\text{M}]} = \frac{[\text{ClCO}]}{[\text{Cl}][\text{CO}]} \quad (2)$$

1.0 ptos { De acuerdo con la reacción (3) la ley de velocidad es:

$$\frac{d[\text{Cl}_2\text{CO}]}{dt} = k_3 [\text{ClCO}][\text{Cl}_2] \quad (3)$$

1.0 ptos { De las ecuaciones (1) y (2):

$$[\text{ClCO}] = K_2 [\text{Cl}][\text{CO}] \quad (4)$$

$$[\text{Cl}] = K_1^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} \quad (5)$$

Reemplazando (5) en (4)

$$[\text{ClCO}] = K_2 K_1^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{CO}] \quad (6)$$

Reemplazando (6) en (3):

1.0 ptos. 
$$\frac{d[\text{Cl}_2\text{CO}]}{dt} = k_3 K_2 K_1^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{CO}] [\text{Cl}_2]$$

$$= k_3 K_2 K_1^{1/2} [\text{Cl}_2]^{3/2} [\text{CO}] \quad (7)$$

Adicionalmente:

1.0 ptos. 
$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad ; \quad K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} \quad (8)$$

Reemplazando las (8) en (7):

$$\frac{d[\text{Cl}_2\text{CO}]}{dt} = \frac{k_3 k_2 k_1^{1/2}}{k_{-2} k_{-1}^{1/2}} [\text{Cl}_2]^{3/2} [\text{CO}]$$

1.0 ptos. Luego, el mecanismo propuesto es consistente con la ley de velocidad del enunciado:

$$\frac{d[\text{Cl}_2\text{CO}]}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{Cl}_2]^{3/2} [\text{CO}]$$

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_3 k_2 k_1^{1/2}}{k_{-2} k_{-1}^{1/2}}$$

+ 1.0 pto. base

**CM2004: FISICOQUIMICA**

**CONTROL 1 OTOÑO 2011**

**14/04/11**

**Nombre:**.....

**3.-/3.-**

a) **(2.0 ptos.)** ¿En qué casos aplica una aproximación de estado estacionario? Explique qué significa esta aproximación.

**(0.5 ptos.)** La aproximación de estado estacionario, o hipótesis de estado estacionario, se emplea en el análisis cinético para reacciones complejas. Tales reacciones se descomponen en una serie de reacciones elementales que dan cuenta del mecanismo y permiten determinar leyes de velocidad simples, no obstante la complejidad del mecanismo. Un ejemplo de aplicación es el mecanismo de radicales libres.

**(1.5 ptos.)** La aproximación de estado estacionario significa que durante el desarrollo o evolución de un mecanismo de reacción, se alcanza un instante en el cual las concentraciones de ciertas sustancias intermedias, que participan de ciertas reacciones elementales del referido mecanismo, se mantienen constantes en el tiempo. Es decir, se asume que las velocidades de formación y de consumo de las sustancias señaladas se igualan. Lo anterior permite plantear un sistema de ecuaciones para resolver el mecanismo y, en consecuencia, determinar la ley de velocidad respectiva. Junto a ello también puede determinarse la constante de velocidad global a partir de las constantes de velocidad de las reacciones elementales del mecanismo.

b) **(2.0 ptos.)** Comente respecto de la veracidad o falsedad de las siguientes proposiciones. Argumente brevemente, no más de treinta palabras.

b1) En las reacciones de primer orden el tiempo de vida media depende de las concentraciones iniciales de los reactantes.

**Falso.** Una de las características de las reacciones de primer orden es que su vida media es independiente de la concentración inicial, sólo se requiere conocer la constante de velocidad.

b2) El orden de la reacción no se puede derivar directamente de los coeficientes estequiométricos de la reacción.

**Falso.** En el caso de reacciones elementales el orden de la reacción sí puede deducirse a partir de los respectivos coeficientes estequiométricos.

b3) La disminución de la energía de activación disminuye el orden de la reacción.

**Falso.** La energía de activación está relacionada con la constante de velocidad y no con el orden de la reacción.

b4) En el método de relajación se requieren ocupar grandes saltos de temperatura para medir las constantes de las reacciones.

**Falso.** Los saltos de temperatura en el método de relajación deben ser pequeños para que sean válidas las aproximaciones empleadas, en particular, la aproximación lineal empleada en el equilibrio.

c) **(2.0 ptos.)** Comente respecto de la veracidad o falsedad de las siguientes proposiciones. Argumente brevemente, no más de treinta palabras.

c1) Toda reacción del tipo  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$  tiene idéntica ley cinética.

**Falso.** Si la reacción propuesta no es elemental la ley cinética dependerá del mecanismo de reacción de cada caso en particular. Sólo es cierto si las reacciones son elementales.

c2) En reacciones consecutivas el paso más rápido es el paso crítico de la velocidad, ya que los reactivos se transforman rápidamente en productos sin dejar que otras etapas intermedias alcancen a participar.

**Falso.** En reacciones consecutivas el paso más lento es el crítico de la velocidad, ya que las reacciones lentas deben completarse para que ocurra la transformación completa de reactivos en productos.

c3) Las reacciones consecutivas del tipo  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$  son de primer orden.

**Falso.** Este tipo de reacciones puede ser de cualquier orden, no necesariamente de primer orden.

c4) Una reacción química balanceada proporciona información completa sobre la ley cinética y sobre el mecanismo de reacción.

**Falso.** Una reacción química balanceada no asegura conocimiento completo ni de la ley ni del mecanismo de reacción. Sólo es cierto en reacciones elementales, en otro caso requiere experimentación en laboratorio.