FISICOQUÍMICA CM2004
Dpto. Ciencia de los Materiales
Prof. Ricardo Letelier
Aux. Maximiliano Ferrer

Auxiliar nº11

P1

A 100ºC, la reacción gaseosa irreversible A->B+2C, de 1º orden, se efectúa en un depósito cerrado. Se parte con A puro, después de 10 minutos se observa que la presión total del sistema es 176 [mmHg], y después de un largo tiempo es de 270 [mmHg]. Calcular:

a) $P_{inicial}$ de A y $P_{t=10min}$ de A

b) K y $t_{1/2}$

P2

La constante de velocidad de la reacción en fase gaseosa:

$$2\ NO_2 + F_2 \rightarrow 2\ NO_2F$$

vale 38(lt $mol^{-1}s^{-1}$) a 27°C. La reacción es de primer orden en cada uno de los reactivos.

a) Calcule el número de moles de cada sustancia presentes después de 10 s, si se mezclan 2 moles de NO_2 y 3,2 moles de F_2 en un recipiente de 400 lt a 27°C.

b) Para las condiciones anteriores, calcule la velocidad inicial y la velocidad al cabo de 10 segundos.

Resumen Cinetica nº1

- Maximiliano Ferrer

- $aA + bB \rightarrow cC + dD$
  (reactantes) (productos)

- $\frac{d[A]}{dt}$ = veloc. de A ; $\frac{d[B]}{dt}$ = veloc. de B ....

donde $[x] = \frac{\text{moles de } x}{\text{litro solución}}$

- Sea $r \equiv$ veloc. de reacción :

$$r = -\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \cdot \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \cdot \frac{d[D]}{dt}$$

- orden de la reacción :

$r = K[A]^m [B]^n$; m : orden c/r a A
n : orden c/r a B
(m+n) : orden global de la rxn
K : cte de veloc.

- Reacciones de 1° orden : $A \rightarrow$ productos

$$\Rightarrow r = -\frac{d[A]}{dt} = K[A]$$

$$\Rightarrow \boxed{[A] = [A_0]\, e^{-Kt}}$$ ley de velocidad en forma integrada

- Vida media de una reacción de 1° orden

→ tiempo necesario para que reaccione la mitad de una muestra

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}}$$

P1 a 100°C, la rxn gaseosa irreversible $A \rightarrow B + 2C$, de 1° orden, se efectúa en un depósito cerrado. Se parte con A puro, después de 10 min. se observa que la presión total del sistema es 176 mmHg, y después de un largo tiempo es de 270 mmHg. Calcular:

a) P_i de A y $P_{t=10\,min}$ de A

b) k y $t_{1/2}$

Solución:

$$\left[\begin{array}{l} \star \quad PV = nRT \\ \dfrac{n}{V} = \dfrac{P}{RT} \Rightarrow [\;] = k \cdot P \\ \qquad\qquad \Rightarrow [\;] \propto P \end{array}\right]$$

(a)

	A →	B +	2C	P_{TOTAL}
$t=0$	P_{A_0}	0	0	P_{A_0}
$t=t^*$	$P_{A_0} - X$	X	$2X$	$P_{A_0} + 2X$
$t \to \infty^+$	0	P_{A_0}	$2P_{A_0}$	$3P_{A_0}$

Según los datos :

$t = 10$ min $\Rightarrow P_t = 176 [mmHg] = P_{A0} + 2X_{10min}$ (1)

$t = \infty^+$ $\Rightarrow P_t = 270 [mmHg] = 3P_{A0}$ (2)

$(2) \Rightarrow \boxed{P_{A0} = 90 \ [mmHg]}$ (*)

$\xrightarrow{(*) \text{ en } (1)}$ $\boxed{X_{10min} = 43 \ [mmHg]}$

- Pero $P_A(t = 10 \ min) = P_{A0} - X$
$= 90 - 43 = \boxed{47 \ [mmHg]}$

(b). Usando la ley de veloc. ($[\,] \alpha P$)

$P_A = P_{A0} e^{-kt}$ / para $t = 10$ min $\Rightarrow P_{A_{10}} = 47$

$47 = 90 \cdot e^{-k \cdot 10}$

$e^{-10k} = 0{,}52$ / ln()

$-10k = -0{,}6496$

$\boxed{k = 0{,}0649 \ [min^{-1}]}$

- Así : $t_{1/2} = \dfrac{\ln(2)}{k} = \dfrac{\ln(2)}{0{,}0649}$

$\Rightarrow \boxed{t_{1/2} = 10{,}669 \ [min]}$

P2

Sol^n:

a) Sea $2NO_2 + F_2 \rightarrow 2NO_2F \;=\; 2A + B \rightarrow 2C$

- calculamos las [ ] iniciales según los datos:

$$[A_0] = \frac{2\,[\text{moles}]}{400\,[lt]} = 5 \times 10^{-3}\ M$$

$$[B_0] = \frac{3{,}2\,[\text{moles}]}{400\,[lt]} = 8 \times 10^{-3}\ M$$

- Es claro ver que el reactivo limitante es A (por c/mol de B, reaccionan 2 de A); planteamos ahora el balance:

	$2A$	$+$	B	$\longrightarrow 2C$
$t=0$	$[A_0]$		$[B_0]$	0
$t=t^*$	$[A_0]-X = [A]$		$[B_0] - \frac{X}{2} = [B]$	$X = [C]$

- Ahora, planteamos la ec. diferencial que modele la rxn qca. Sabemos que es de 1° orden para c/u de los reactantes. Así:

$$r = K[A][B] = K([A_0]-x)\left([B_0] - \frac{x}{2}\right) \quad (1)$$

→ Además, podemos escribirla de la sgte. manera:

$$r = -\frac{1}{2}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{d([A_0]-x)}{dt} = -\frac{1}{2}\left(\cancel{\frac{d[A_0]}{dt}}^{0} - \frac{dx}{dt}\right)$$

$$\therefore r = \frac{1}{2}\left(\frac{dx}{dt}\right) \quad (2)$$

→ igualamos $r = (1) = (2)$:

$$\Rightarrow \frac{1}{2}\frac{dx}{dt} = K([A_0]-x)([B_0]-\tfrac{x}{2})$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dx}{([A_0]-x)([B_0]-\frac{x}{2})} = 2K \cdot dt}$$

* descomponiendo en fracciones parciales:

$$\frac{1}{([A_0]-x)([B_0]-\frac{x}{2})} = \frac{a}{[A_0]-x} + \frac{b}{[B_0]-\frac{x}{2}}$$

$$\Rightarrow 1 = (a[B_0] + b[A_0]) - x\left(\frac{a}{2} + b\right)$$

• igualando términos semejantes:

$$\left.\begin{array}{l} 1 = a[B_0] + b[A_0] \\ 0 = \frac{a}{2} + b \end{array}\right\} \quad a = \frac{1}{[B_0] - \frac{[A_0]}{2}} \; ; \; b = \frac{-1}{2[B_0]-[A_0]}$$

Así, reemplazando en la ec. diferencial:

$$\Rightarrow \frac{dx}{2[B_0]-[A_0]}\left[\frac{2}{[A_0]-x} - \frac{1}{[B_0]-\frac{x}{2}}\right] = 2K dt \quad / \int$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2[B_0]-[A_0]}\left[2\int_0^x \frac{dx}{[A_0]-x} - \int_0^x \frac{dx}{[B_0]-\frac{x}{2}}\right] = 2K\int_0^t dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2[B_0]-[A_0]}\left[2\cdot\frac{1}{(-1)}\cdot \ln([A_0]-x)\Big|_0^x - \frac{1}{(-\frac{1}{2})}\cdot \ln\left([B_0]-\frac{x}{2}\right)\Big|_0^x\right] = 2kt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2[B_0]-[A_0]}\left[-\cancel{2}\ln\left(\frac{[A_0]-x}{[A_0]}\right) + \cancel{2}\cdot\ln\left(\frac{[B_0]-\frac{x}{2}}{[B_0]}\right)\right] = \cancel{2}kt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2[B_0]-[A_0]}\cdot\left[\ln\left(\frac{[A_0]}{[A_0]-x}\right) + \ln\left(\frac{[B_0]-\frac{x}{2}}{[B_0]}\right) = kt\right.$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{1}{2[B_0]-[A_0]}\cdot\ln\left(\frac{[A_0]\{[B_0]-\frac{x}{2}\}}{[B_0]\{[A_0]-x\}}\right) = kt}$$

• Sabemos que: $k = 38\ [lt\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}]$

$[A_0] = 5\times10^{-3}\ [mol\cdot lt^{-1}]$

$[B_0] = 8\times10^{-3}\ [mol\cdot lt^{-1}]$

$t = 10\ [seg]$

$\Rightarrow$ reemplazando para $t = 10\ [seg]$

$$\Rightarrow \frac{1}{2\cdot8\times10^{-3}-5\times10^{-3}}\cdot\ln\left(\frac{5\times10^{-3}\{8\times10^{-3}-\frac{x}{2}\}}{8\times10^{-3}\{5\times10^{-3}-x\}}\right) = 38\cdot10$$

$\Rightarrow$ Despejando x...

$$\boxed{x = 4{,}95\times10^{-3}\ [mol\cdot lt^{-1}]}$$

• Así, Calculamos las [ ] en 10 [seg]:

$$[A]_{t=10\,seg.} = [A_0]-x = 5\times10^{-3} - 4{,}95\times10^{-3} = 5\times10^{-5}\ [mol\cdot lt^{-1}]$$

$$[B]_{t=10\,seg} = [B_0]-\frac{x}{2} = 8\times10^{-3} - \frac{4{,}95\times10^{-3}}{2} = 5{,}525\times10^{-3}\ [mol\cdot lt^{-1}]$$

• Pero nos piden los moles, así que multiplicamos por el volumen del recipiente:

$n_A = 5\times10^{-5} \cdot 400 = 0{,}02$ [moles]

$n_B = 5{,}525\times10^{-3} \cdot 400 = 2{,}21$ [moles]

b) Basta con evaluar para $t=0$ y $t=10$ seg:

★ $r_0 = K[A_0][B_0] = 38\,[\cancel{lt}\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}]\cdot 5\times10^{-3}\,[\cancel{mol\cdot lt^{-1}}]\cdot 8\times10^{-3}\,[mol\cdot lt^{-1}]$

$\Rightarrow \boxed{r_0 = 1{,}52\times10^{-3}\ [mol\cdot lt^{-1}\cdot seg^{-1}]}$

★ $r_{t=10[seg]} = K\cdot[A]_{t=10}\cdot[B]_{t=10} = 38\cdot 4{,}95\times10^{-5}\cdot 5{,}525\times10^{-3}$

$\Rightarrow \boxed{r_0 = 1{,}04\times10^{-5}\ [mol\cdot lt^{-1}\cdot s^{-1}]}$ //