

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

**Auxiliar nº11**

**P1**

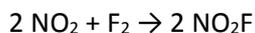
A 100°C, la reacción gaseosa irreversible  $A \rightarrow B + 2C$ , de 1º orden, se efectúa en un depósito cerrado. Se parte con A puro, después de 10 minutos se observa que la presión total del sistema es 176 [mmHg], y después de un largo tiempo es de 270 [mmHg]. Calcular:

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

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

**P2**

La constante de velocidad de la reacción en fase gaseosa:



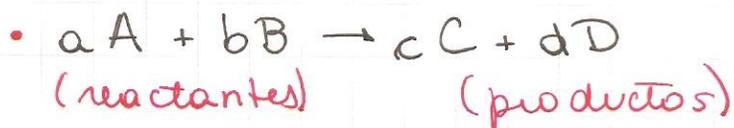
vale  $38 \text{ (lt mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$  a 27°C. La reacción es de primer orden en cada uno de los reactivos.

a) Calcule el número de moles de cada sustancia presentes después de 10 s, si se mezclan 2 moles de  $\text{NO}_2$  y 3,2 moles de  $\text{F}_2$  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 Cinética nº1

• Maximiliano Ferrer



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

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 1º orden:  $A \rightarrow \text{productos}$

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

$$\Rightarrow [A] = [A_0] e^{-kt}$$

ley de velocidad  
en forma integrada

• Vida media de una reacción de 1º orden

→ tiempo necesario para que reaccione la mitad de una muestra

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

P1] a 100°C, la rxn gaseosa irreversible  $A \rightarrow B + 2C$ , de 1º 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  $P_{t=10 \text{ min}}$  de A

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

Solución:

$$\left[ \begin{aligned} \star PV &= nRT \\ \frac{n}{V} &= \frac{P}{RT} \Rightarrow [ ] = k \cdot P \\ &\Rightarrow [ ] \propto P \end{aligned} \right]$$

(a)	A	$\rightarrow$	B	+	2C	$P_{\text{TOTAL}}$
$t=0$	$P_{A_0}$		0		0	$P_{A_0}$
$t=t^*$	$P_{A_0} - X$		X		2X	$P_{A_0} + 2X$
$t \rightarrow \infty$	0		$P_{A_0}$		$2P_{A_0}$	$3P_{A_0}$

Según los datos :

$$t = 10 \text{ min} \Rightarrow P_t = 176 [\text{mmHg}] = P_{A_0} + 2 X_{10 \text{ min}} \quad (1)$$

$$t = \infty \Rightarrow P_t = 270 [\text{mmHg}] = 3 P_{A_0} \quad (2)$$

$$(2) \Rightarrow P_{A_0} = 90 [\text{mmHg}] \quad (*)$$

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

$$\begin{aligned} \bullet \text{ Pero } P_A(t=10 \text{ min}) &= P_{A_0} - X \\ &= 90 - 43 = 47 [\text{mmHg}] \end{aligned}$$

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

$$P_A = P_0 e^{-kt} \quad / \quad \text{para } t = 10 \text{ min} \Rightarrow P_{A_{10}} = 47$$

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

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

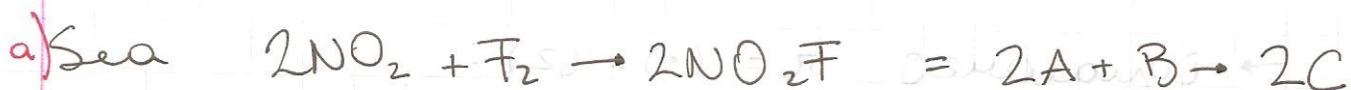
$$-10k = -0,6496$$

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

$$\bullet \text{ Así : } t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} = \frac{\ln(2)}{0,0649}$$

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

Sol<sup>n</sup>:

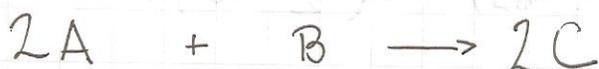


• calculamos las  $[ ]$  iniciales según los datos:

$$[\text{A}_0] = \frac{2 \text{ [moles]}}{400 \text{ [lt]}} = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{B}_0] = \frac{3,2 \text{ [moles]}}{400 \text{ [lt]}} = 8 \times 10^{-3} \text{ M}$$

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



$t=0$	$[\text{A}_0]$	$[\text{B}_0]$	0
$t=t^*$	$[\text{A}_0] - x$ $= [\text{A}]$	$[\text{B}_0] - \frac{x}{2}$ $= [\text{B}]$	$x$ $= [\text{C}]$

• Ahora, planteamos la ec. diferencial que modele la rxn qca. Sabemos que es de 1<sup>o</sup> orden para c/u de los reactivos. Así:

$$r = k[\text{A}][\text{B}] = k([\text{A}_0] - x)([\text{B}_0] - \frac{x}{2}) \quad (1)$$

→ Además, podemos escribirla de la sigte. manera:

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

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

→ igualamos  $r = (1) = (2)$ :

$$\Rightarrow \frac{1}{2} \frac{dx}{dt} = k ([A_0] - x) \left( [B_0] - \frac{x}{2} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{([A_0] - x) \left( [B_0] - \frac{x}{2} \right)} = 2k \cdot dt$$

\* descomponiendo en fracciones parciales:

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

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

• igualando términos semejantes:

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

Así, reemplazando en la ec. diferencial:

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

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

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

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

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

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

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

$$[A_0] = 5 \times 10^{-3} \text{ [mol} \cdot \text{lt}^{-1}]$$

$$[B_0] = 8 \times 10^{-3} \text{ [mol} \cdot \text{lt}^{-1}]$$

$$t = 10 \text{ [seg]}$$

$\Rightarrow$  reemplazando para  $t = 10 \text{ [seg]}$

$$\Rightarrow \frac{1}{2 \cdot 8 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-3}} \cdot \ln\left(\frac{5 \times 10^{-3} \cdot 8 \times 10^{-3} - \frac{x}{2} \cdot 5 \times 10^{-3}}{8 \times 10^{-3} \cdot 5 \times 10^{-3} - x \cdot 8 \times 10^{-3}}\right) = 38 \cdot 10$$

$\Rightarrow$  Despejando  $x \dots$

$$\boxed{x = 4,95 \times 10^{-3} \text{ [mol} \cdot \text{lt}^{-1}]}$$

• Así, calculamos las  $[ ]$  en  $10 \text{ [seg]}$ :

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

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

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

$$n_A = 5 \times 10^{-5} \cdot 400 = 0,02 \text{ [moles]}$$

$$n_B = 5,525 \times 10^{-3} \cdot 400 = 2,21 \text{ [moles]}$$

b) Basta con evaluar para  $t=0$  y  $t=10 \text{ seg}$ :

$$\star r_0 = k [A_0] [B_0] = 38 \text{ [lt} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] \cdot 5 \times 10^{-3} \text{ [mol} \cdot \text{lt}^{-1}] \cdot 8 \times 10^{-3} \text{ [mol} \cdot \text{lt}^{-1}]$$

$$\Rightarrow r_0 = 1,52 \times 10^{-3} \text{ [mol} \cdot \text{lt}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}]$$

$$\star r_{t=10[\text{seg}]} = k \cdot [A]_{t=10} \cdot [B]_{t=10} = 38 \cdot 4,95 \times 10^{-5} \cdot 5,525 \times 10^{-3}$$

$$\Rightarrow r_0 = 1,04 \times 10^{-5} \text{ [mol} \cdot \text{lt}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] //$$