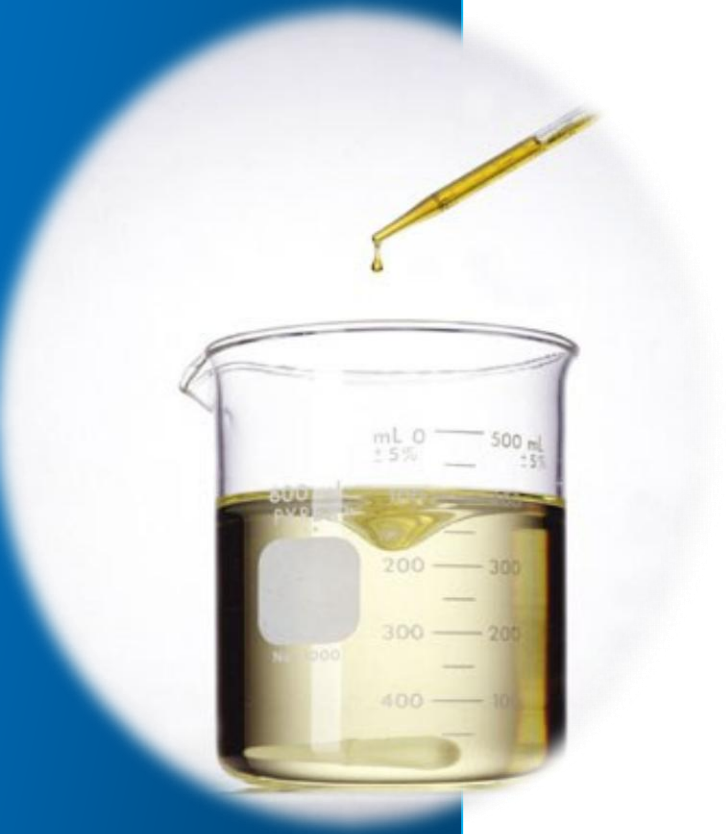
CINÉTICA QUÍMICA Y CATÁLISIS



Problemario 3

Universidad Autónoma del Carmen

Dependencia Académica de Ingeniería y Tecnología

Facultad de Química

Cinetica Química y Catálisis

Equipo 3:

- Salazar Méndez Viridiana
- Muñoz Hilario Jazmin
- Correa Cruz Guadalupe
- Guzman Pacheco Jimmy
- Silva Bello Isaac
- Trujillo Cruz Eddy

PROFESOR:

- Dr. Reyes García Zarracino

Cd. del Carmen, Campeche, México. 28 de abril del 2009

1. La esterificación del etanol con el ácido fórmico en disolución acuosa de ácido clorhídrico, a 25 °C, está representada por:

$$C_2H_5OH \; + \; HCOOH \rightleftharpoons HCOOC_2H_5 \; + \; H_2O$$

Cuando existe etanol en exceso, la constante de velocidad para la reacción precedente es 1.85 x 10^{-3} min^{-1}, mientras que la de la reacción inversa es 1,76 x 10^{-3} min^{-1}. Dado que la concentración inicial de ácido fórmico es 0,07 mol dm^{-3}, determínese, (a) la concentración de formiato de etilo en el equilibrio, y (b) el tiempo necesario para que tenga lugar el 80% de la esterificación.

Resp. (a) 0,0359 mol dm^{-3}; (b) $t_{0.8}$=2,67 x 10^4 s

Entonces al verificar las unidades de la constante de velocidad, se deduce que la reacción es de primer orden, por ello utilizamos el mecanismo de ésta:

$$A + B \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} C + D$$

$$\frac{dC_A}{dt} = K_1[A][B]$$

$$A + B \longrightarrow C$$

t = 0	C_A	C_B		0
t = t	(C_A-x)	(0.007 - x)		x

$$-\frac{d\,(B_0 - x)}{dt} = \; K_1\,(B_0 - x)$$

En equilibrio X = Xe

$$-\frac{dC_B}{dt} = K_1(B_o - x) - K_{-1}[C] = 0$$

$$K_1(B_o - x) - K_{-1}[x] = 0$$

$$K_1(B_o - x_e) - K_{-1}[x_e] = 0$$

$$K_1(0.07 - x^e) - K_{-1}x_e = 0$$

$$0.07K_1 - K_1x_e - K_{-1}x_e = 0$$

$$[x_e] = \frac{0.07K_1}{(K_1 + K_{-1})}$$

$$[x_e] = \frac{1.85\ x\ 10^{-3}}{(1.85\ x\ 10^{-3} + 1.76\ x\ 10^{-3})}[0.07]$$

$$x_e = 0.03587\ mol\ dm^{-3}$$

INCISO B:

$$t_m = \frac{1}{K_1 - K_{-1}} \ln\left(\frac{K_{-1}}{K_1}\right)$$

Esta fórmula se uso debido a que es el tiempo máximo que tarda en llevarse a cabo la reacción.

$$t_m = \ln\left(\frac{1.85\ x\ 10^{-3}}{1.76\ x\ 10^{-3}}\right)\left(\frac{1}{1.85\ x\ 10^{-3} - 1.76\ x\ 10^{-3}}\right) = 554.131\ min$$

Y como sólo se está llevando a cabo el 80 % de la esterificación, tenemos que:

$$(554.131)\ x\ (0.80) = 443.3052\ min$$

$$(443.3052\ min)\left(60\ \frac{s}{min}\right) = 26598.3093\ s$$

2. a) Derive la ecuación integrada de velocidad para una reacción reversible de estequiometria

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Y + Z$$

La reacción es de primer orden de izquierda a derecha y de segundo orden de derecha a izquierda. Considere que la concentración inicial de **A** es a_o y que la concentración en el tiempo *t* es $a_o - x$.

b) Obtenga la ecuación integrada en términos de *k* y la constante de equilibrio $K=k_1/k_{-1}$.

c) Una reacción a la cual es aplicable esta ecuación de velocidad es la hidrólisis del acetato de metilo. Newling y Hinshelwood. *J. Chem Soc.,* (1936) 1357, obtuvieron los siguientes resultados para la hidrólisis de éster 0.05 M a 80.2ºC en presencia de HCl 0.05 M que cataliza la reacción:

Tiempo,s	1350	2070	3060	5340	7740	∞
% de hidrólisis	21.2	30.7	43.4	59.5	73.45	90.0

Obtenga los valores para las constantes de velocidad k_1 y k_{-1}.

Resp.(a) $\frac{X_e}{(2a_o - X_e)} ln \frac{a_o X_e + X(a_o - X_e)}{a_{o(X_e - X)}}$; *(b)* $\frac{X_e^2}{a_o - X_e}$; *(c) 1.51 x 10^{-4} s^{-1} y 3.73 x 10^{-4} dm^{3}mol^{-1} s^{-1}.*

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Y + Z$$

Consideraciones:

	A	**Y**	**Z**
t = 0	a_o	**0**	**0**
t = t	$a = a_o - X$	$y = X$	$z = X$
t = Equilibrio	$a_e = a_o - X_e$	$y_e = X_e$	$z_e = X_e$

$$-\frac{da}{dt} = k_1 a - k_{-2}(y)(z) = \frac{dx}{dt} \quad \textbf{Ec. 1}$$

$$-\frac{da}{dt} = k_1(a_o - X) - k_{-2}(X)(X) \quad \textbf{Ec. 1.1}$$

$$-\frac{da}{dt} = k_1(a_o - X) - k_{-2}(X)^2$$

$$\frac{da}{dt} = -\frac{dy}{dt} = k_{-2}(X)^2 - k_1(a_o - X) \quad \textbf{Ec. 2}$$

De acuerdo al equilibrio:

$$-\frac{da}{dt} = 0$$

$$k_1(a_o - X_e) = k_{-2}(X_e)^2 = k_{-2}(y_e)^2$$

$$k_{-2} = \frac{(a_o - X_e)}{(X_e)^2} k_1 \quad \textbf{Ec. 3}$$

$$\frac{k_{-2}}{k_1} = \frac{(a_o - X_e)}{(X_e)^2}$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-2}} = \frac{(X_e)^2}{(a_o - X_e)} \quad \textbf{* QUE ES LA RESPUESTA DEL INCISO B}$$

Ahora sustituyo la Ec. 3 en la Ec. 1.1

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{da}{dt} = k_1(a_o - X) - \frac{(a_o - X_e)}{(X_e)^2} k_1(X)(X)$$

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{da}{dt} = k_1 a_o - k_1 X - \frac{k_1 X^2 a_o}{(X_e)^2} + \frac{k_1 X^2 X_e}{(X_e)^2}$$

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \left[(a_o - X) - \frac{(a_o - X_e)}{(X_e)^2} (X)^2 \right]$$

$$\frac{dX}{\left[(a_o - X) - \frac{(a_o - X_e)}{(X_e)^2} (X)^2 \right]} = k_1 dt$$

$$\frac{dX}{\frac{(X_e)^2(a_o - X) - (a_o - X_e)(X)^2}{(X_e)^2}} = k_1 dt$$

$$\frac{(X_e)^2 dX}{X_e^2 a_o - X X_e^2 - a_o X^2 + X_e X^2} = k_1 dt$$

$$\frac{(X_e)^2 dX}{X_e X^2 - X X_e^2 - a_o X^2 + X_e^2 a_o} = k_1 dt$$

$$\frac{(X_e)^2 dX}{X_e X(X - X_e) - a_o X^2 + X_e^2 a_o} = k_1 dt$$

$$\frac{(X_e)^2 dX}{X_e X(X-X_e) - a_o\left(X^2 - X_e^2\right)} = k_1 dt$$

$$\frac{(X_e)^2 dX}{(X-X_e)[XX_e - a_o(X+X_e)]} = k_1 dt$$

$$\frac{(X_e)^2 dX}{(X-X_e)[XX_e - a_o X - a_o X_e]} = k_1 dt$$

$$\frac{(X_e)^2 dX}{(X-X_e)[X(X_e - a_o) - a_o X_e]} = k_1 dt$$

$$\int_0^x \frac{dX}{(X-X_e)[X(X_e - a_o) - a_o X_e]} = \frac{k_1}{(X_e)^2}\int_0^t dt$$

$$\int_0^x \frac{mdX}{(X-X_e)} + \int_0^x \frac{ndX}{[X(X_e - a_o) - a_o X_e]} = \frac{k_1}{(X_e)^2} t$$

Resolviendo por fracciones parciales:

$$\frac{m}{(X-X_e)} + \frac{n}{\left[X(X_e - a_o) - a_0 X_e\right]} = \frac{1}{(X-X_e)\left[X(X_e - a_o) - a_0 X_e\right]}$$

$$m\left[X(X_e - a_o) - a_0 X_e\right] + n(X - X_e) = 1$$

$$mXX_e - ma_o X - ma_o X_e + nX - nX_e$$
$$X\left(mX_e - ma_o + n\right) = 0$$

$$-ma_0 + mX_e + n = 0$$
$$n = m\left(a_o - X_e\right)$$

$$-ma_0 X_e - nX_e = 1$$
$$-X_e(ma_o + n) = 1$$

Sustituyo el valor de

$n = m(a_o - X_e)$ **en la ecuación anterior y tenemos que:**

$$-X_e(ma_o + m(a_o - X_e)) = 1$$
$$-X_e[m(a_o + a_o - X_e)] = 1$$
$$m = \frac{1}{-X_e(2a_o - X_e)}$$

Sustituimos la ecuación encontrada para *m* en la Ec. $n = m(a_o - X_e)$ **para encontrar el valor de n:**

$$n = \frac{a_0 - X_e}{-X_e(2a_0 - X_e)}$$

Realizando la integración con los valores de m y n encontrados (utilizando las variables m y n sin sustituir sus valores):

$$m\int_0^X \frac{dX}{(X - X_e)} + \frac{n}{X_e - a_o}\int_0^X \frac{dX}{[X(X_e - a_o) - a_0 X_e]} = \frac{k_1}{X_e^2}\int_0^t dt$$

$$m[\ln(X - X_e) - \ln(-X_e)] + \frac{n}{X_e - a_o}[\ln[X(X_e - a_o) - a_0 X_e] - \ln(-a_o X_e)] = \frac{k_1}{X_e^2}t$$

El valor de n lo convertimos a $n = \frac{X_e - a_o}{X_e(2a_0 - X_e)}$

Esto se logró factorizando el signo – que tenía originalmente.

$$m\ln\frac{X - X_e}{-X_e}$$

Factorizamos el signo de –Xe

$$m \ln \frac{X_e - X}{X_e}$$

$$m \ln \frac{X_e - X}{X_e} + \frac{n}{X_e - a_o}\left[\ln\left[X(X_e - a_o) - a_0 X_e\right] - \ln(-a_o X_e)\right] = \frac{k_1}{X_e^2} t$$

Sustituyendo los valores de m y n (el valor factorizando signo):

$$-\frac{1}{X_e(2a_0 - X_e)} \ln \frac{X_e - X}{X_e} + \frac{\frac{X_e - a_o}{X_e(2a_0 - X_e)}}{X_e - a_o}\left[\ln\left[X(X_e - a_o) - a_0 X_e\right] - \ln(-a_o X_e)\right] = \frac{k_1}{X_e^2} t$$

$$-\frac{1}{X_e(2a_0 - X_e)} \ln \frac{X_e - X}{X_e} + \frac{1}{X_e(2a_0 - X_e)}\left[\ln\left[X(X_e - a_o) - a_0 X_e\right] - \ln(-a_o X_e)\right] = \frac{k_1}{X_e^2} t$$

$$-\frac{1}{X_e(2a_0 - X_e)} \ln \frac{X_e - X}{X_e} + \frac{1}{X_e(2a_0 - X_e)} \ln \frac{\left[X(X_e - a_o) - A_0 X_e\right]}{-a_0 X_e} = \frac{k_1}{X_e^2} t$$

Factorizando el signo de $-a_0 X_e$, tenemos que:

$$-\frac{1}{X_e(2a_0 - X_e)} \ln \frac{X_e - X}{X_e} + \frac{1}{X_e(2a_0 - X_e)} \ln \frac{\left[X(a_0 - X_e) + a_0 X_e\right]}{a_0 X_e} = \frac{k_1}{X_e^2} t$$

Factorizando el término común:

$$\frac{1}{X_e(2a_0 - X_e)}\left[-\ln \frac{X_e - X}{X_e} + \ln \frac{\left[X(a_0 - X_e) + a_0 X_e\right]}{a_0 X_e}\right] = \frac{k_1}{X_e^2} t$$

$$\frac{1}{X_e(2A_0 - X_e)} \ln \frac{\frac{\left[X(a_0 - X_e) + a_0 X_e\right]}{a_0 X_e}}{\frac{X_e - X}{X_e}} = \frac{k_1}{X_e^2} t$$

$$\frac{X_e^2}{X_e(2a_0 - X_e)} \ln \frac{X(a_0 - X_e) + a_0 X_e}{a_0(X_e - X)} = k_1 t$$

Eliminando la *Xe*

$$\frac{X_e}{(2a_0 - X_e)} \ln \frac{X(a_0 - X_e) + a_0 X_e}{a_0(X_e - X)} = k_1 t$$

*** QUE ESTO ES EL INCISO A**

Y con esto demostramos la ecuación que muestra nuestro problema. (inciso a).

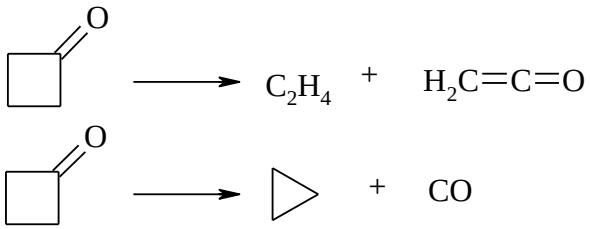
*** INCISO B:**

Observando la tabla que nos proporciona el problema tenemos que en el 90% de la hidrólisis la reacción alcanza su equilibrio, por lo tanto nuestra Ae es 0.05 X 90% = 0.045, también sabemos que la concentración inicial es de 0.05.

De la ecuación obtenida en el inciso a, despejamos k1 y tendremos los diferentes valores que se muestra a continuación:

tiempo	% hidrólisis	fracción	k1
1350	21.2	0.0106	1.769E-04
2070	30.7	0.01535	1.782E-04
3060	43.4	0.0217	1.886E-04
5340	59.5	0.02975	1.756E-04
7740	73.45	0.036725	1.873E-04
	promedio	k1	1.813E-04
		k-1	4.477E-04
Ao	Ae		
0.05	0.045		

3. Durante la descomposición térmica de la ciclobutanona se obtiene una mezcla de productos como se muestra por las reacciones competitivas:



Escriba la ecuación de velocidad para la $-dC_{C_4H_6O}/dt$ y demuestre que ella es de primer orden. Determine k_1, k_2 y la constante de velocidad de primer orden para $-dC_{C_4H_6O}/dt$, a partir de los datos de McGee y Schleifer a 383 °C, para [C_4H_6O] = 6.50 x 10^{-3} M:

***t*, min**	**[C_2H_4] x 10^5, M**	**[c-C_3H_6] x 10^5, M s^{-1}**
0,5	0,31	0,21
1,0	0,68	0,24
3,0	1,53	1,24
6,0	2,63	2,20

$$A \rightarrow B + C$$

$$A \rightarrow D + E$$

Tomando las siguientes consideraciones:

	A	**B**	**C**	**D**	**E**
t=0	Ao=6.5x10^{-3}	0	0	0	0
t=t	A=Ao-X	X_B	X_B	X_D	X_E

Donde $X=X_B+X_D$ $A=Ao-(X_B+X_D)$

t(min)	[A]=Ao-X_B-X_D	B=X_B	D=X_D
0	6.50000E-03	0	0
0.5	6.49480E-03	3.10E-06	2.10E-06
1	6.49080E-03	6.80E-06	2.40E-06
3	6.47230E-03	1.53E-05	1.24E-05
6	6.45170E-03	2.63E-05	2.20E-05

La ecuación de velocidad con respecto a [A] quedaría:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_B[A] + k_D[A] \qquad Ec.1$$

Factorizando [A] en Ec.1

$$-\frac{dC_{C_4H_6O}}{dt} = [A](k_B + k_D)$$

Separando variables

$$-\int_{A_o}^{A} \frac{d[A]}{[A]} = (k_B + k_D)\int_0^t dt \qquad Ec.2$$

Integrando en los límites

$$ln[A] - ln[A_o] = -(k_B + k_D)t \qquad Ec.3$$

Despejando [A]

$$[A] = [A_o]e^{-(k_B + k_D)} \qquad Ec.4$$

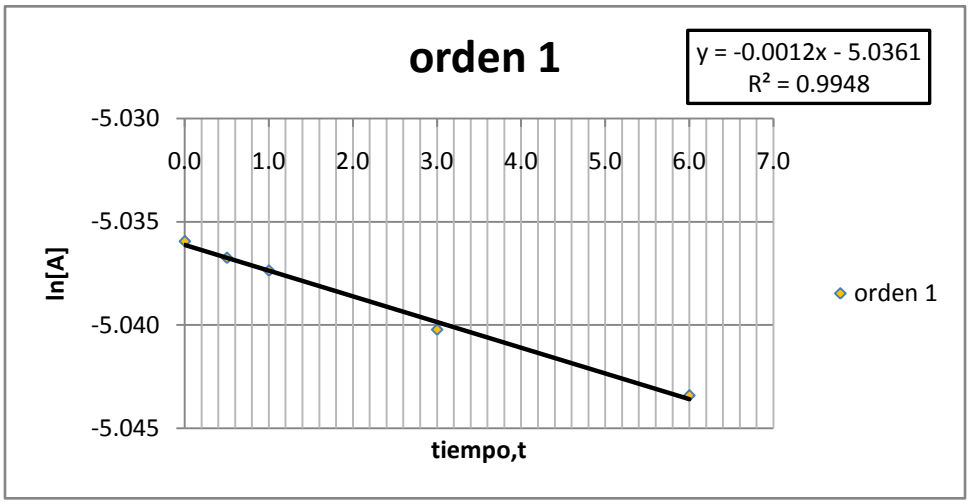
Linealizando la ecuación

$$ln[A] = ln[A_o] - (k_B + k_D)t \qquad Ec.5$$

Y = B + m x

Linealizamos la ecuación integrada para ec. competitivas de primer orden Ec.5 para graficar Ln[A] en las ordenadas contra t en las abscisas.

t, min	Ln[A]
0.0	-5.036
0.5	-5.037
1.0	-5.037
3.0	-5.040
6.0	-5.043



Al graficar Ln[A] vs t nos da una línea recta por lo tanto la reacción es de primer orden. Al graficar obtuvimos la pendiente de la recta que es:

$$m = -(k_B + k_D) = -0.0012 \qquad \therefore \qquad k_B + k_D = 0.0012$$

Para la formación de los productos B y D tenemos que:

Ley de rapidez para el producto [B]

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_B[A] \qquad Ec.6$$

Sustitución de Ec.4 en Ec.6

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_B[A_o]e^{-(k_B+k_D)} \qquad Ec.7$$

Integrando Ec.7

$$[B] = \frac{k_B}{k_B + k_D}[A_o]\left[1 - e^{-(k_B+k_D)}\right] \qquad Ec.8$$

Ley de rapidez para el producto [D]

$$-\frac{d[D]}{dt} = k_D[A_o]e^{-(k_B+k_D)} \qquad Ec.10$$

Sustitución de Ec.4 en Ec.10

$$[D] = \frac{k_D}{k_B + k_D}[A_o]\left[1 - e^{-(k_B+k_D)}\right] \qquad Ec.11$$

Integrando Ec.11

$$[D] = \frac{k_D}{k_B + k_D}[A_o]\left[1 - e^{-(k_B+k_D)}\right] \qquad Ec.12$$

Sustituyendo valores en Ec.9 y Ec.13 podemos obtener un valor promedio de K_B y K_D

t, min	[B] (M)	[C](M)	K_B (min^{-1})	K_D (min^{-1})
0	0	0		
0.5	3.10E-06	2.10E-06	0.000954	0.000646
1	6.80E-06	2.40E-06	0.001047	0.000369
3	1.53E-05	1.24E-05	0.000786	0.000637
6	2.63E-05	2.20E-05	0.000677	0.000566
			$\bar{k}_B$ =0.000866	$\bar{k}_D$ =0.000555
Entonces la constante global de la ecuación es kB+ kD = 0.0012 min^{-1} (pendiente de la grafica)				

4. Las constantes de velocidad directa *k* y las constantes de equilibrio *K* de las dos reacciones reversibles consecutivas

$$A \rightleftharpoons B$$

$$B \rightleftharpoons C$$

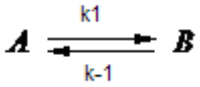
en fase líquida son

$k_1 = 1 \times 10^{-3}\ mol^{-3}$; $K_1 = 0.8$

$k_1 = 1 \times 10^{-3}\ mol^{-3}$; $K_1 = 0.8$

Si la concentración inicial de A es 1.0 molal, trace una grafica de la concentración de A en función del tiempo desde 0 hasta 1000 min. Ambas reacciones son de primer orden.

Si consideramos que sólo se tomara en cuenta la primera reacción, ya que solo nos pide la concentración de A, el desarrollo se basará en una reacción reversible de primer orden, entonces:



En donde las consideraciones a seguir:

	A	B
t = 0	C_{Ao}	0
t = t	C_A	$C_B = C_{Ao} - C_A$
t = Equilibrio	C_{Ae}	$C_{Be} = C_{Ao} - C_{Ae}$

Entonces tenemos que:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_{-1} C_B = k_1 C_A - k_{-1}(C_{Ao} - C_A) \quad \textbf{Ec.1}$$

Y por lo tanto, tenemos que:

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = k_{-1}\left(C_{Ao} - C_A\right) - k_1 C_A$$

Cuando la rapidez con la que desaparece el reactivo es igual a la rapidez con la que se regenera se establece lo que se conoce como equilibrio químico, es decir, si;

$$-\frac{dC_A}{dt} = 0$$

$$k_1 C_{Ae} = k_{-1}\left(C_{Ao} - C_{Ae}\right) = k_{-1} C_{Be}$$

Por lo que tenemos:

$$k_{-1} = \frac{\left(C_{Ae}\right)}{\left(C_{Ao} - C_{Ae}\right)} k_1 = \left(\frac{C_{Ae}}{C_{Be}}\right) k_1 \quad \textbf{Ec.2}$$

Ahora sustituimos la Ec. 2 en la Ec.1 y tenemos que:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - \frac{\left(C_{Ae}\right)}{\left(C_{Ao} - C_{Ae}\right)} k_1 \left(C_{Ao} - C_A\right)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - \frac{k_1 C_{Ao} C_{Ae} + k_1 C_A C_{Ae}}{\left(C_{Ao} - C_{Ae}\right)}$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A C_{Ao} - k_1 C_A C_{Ae} - k_1 C_{Ao} C_{Ae} + k_1 C_A C_{Ae}}{\left(C_{Ao} - C_{Ae}\right)}$$

Aquí se restan los valores de $k_1 C_A C_{Ae}$ **, y nos queda que:**

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A C_{Ao} - k_1 C_{Ao} C_{Ae}}{\left(C_{Ao} - C_{Ae}\right)}$$

Factorizando,

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_{Ao}\left(C_A - C_{Ae}\right)}{\left(C_{Ao} - C_{Ae}\right)}$$

Y sólo acomodando la ecuación llegamos a:

$$\frac{dC_A}{dt} = -\left(\frac{C_{Ao}}{C_{Ao} - C_{Ae}}\right)\left(C_A - C_{Ae}\right) k_1$$

Y realizamos la integración:

$$\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{(C_A - C_{Ae})} = -\left(\frac{C_{Ao}}{C_{Ao} - C_{Ae}}\right) k_1 \int_0^t dt$$

$$\ln\left(\frac{C_A - C_{Ae}}{C_{Ao} - C_{Ae}}\right) = -\left(\frac{C_{Ao}}{C_{Ao} - C_{Ae}}\right) k_1 t$$

Entonces

$$\ln(C_A - C_{Ae}) = \ln(C_{Ao} - C_{Ae}) - \left(\frac{C_{Ao}}{C_{Ao} - C_{Ae}}\right) k_1 t$$

$$k_1 = \frac{C_{Ae} - C_{Ao}}{C_{Ao}} \times \frac{1}{t} \times \ln\left(\frac{C_A - C_{Ae}}{C_{Ao} - C_{Ae}}\right)$$ **Que es la ecuación integrada.**

De la Ec. 2

$$k_{-1} = \frac{(C_{Ae})}{(C_{Ao} - C_{Ae})} k_1 = \left(\frac{C_{Ae}}{C_{Be}}\right) k_1$$

Tenemos que:

$$\frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{(C_{Ae})}{(C_{Ao} - C_{Ae})}$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{(C_{Ao} - C_{Ae})}{(C_{Ae})} = K$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$0.8 = \frac{1m - C_{Ae}}{C_{Ae}}$$

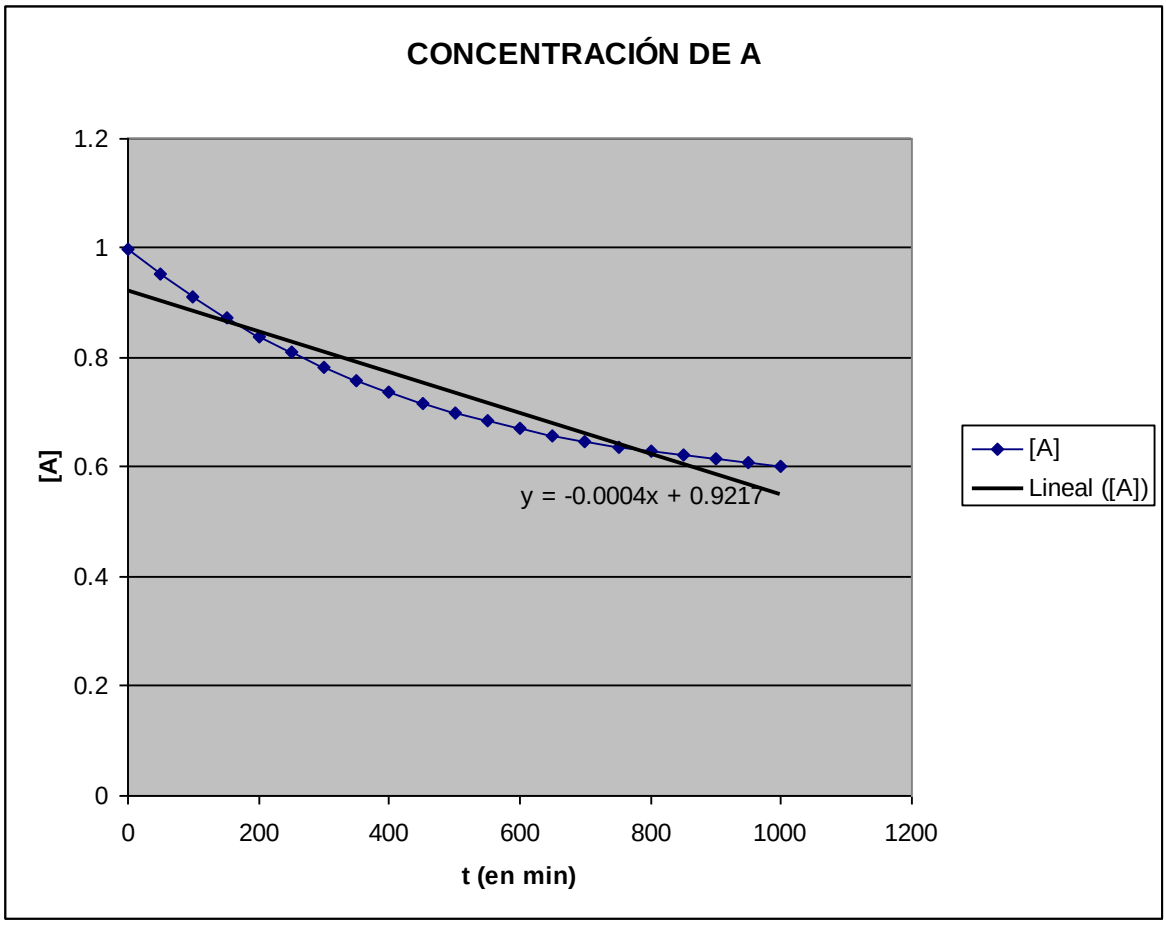
$$0.8C_{Ae} = 1m - C_{Ae}$$

$$1.8C_{Ae} = 1m$$

$$C_{Ae} = 1m/1.8$$

$$C_{Ae} = 0.5555$$

TABULACIÓN		
	t	[A]
	0	1
	50	0.95270993
	100	0.91045164
	150	0.87268974
	200	0.8389458
	250	0.80879231
	300	0.78184722
	350	0.75776915
	400	0.73625306
	450	0.71702633
	500	0.69984537
	550	0.68449251
	600	0.67077323
	650	0.65851372
	700	0.64755865
	750	0.63776923
	800	0.62902143
	850	0.62120442
	900	0.61421915
	950	0.60797714
	1000	0.60239929
datos		
Ae	0.555555	
Ao	1	
K	1.00E-03	


CONCENTRACIÓN DE A
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
[A]
0
200
400
600
800
1000
1200
t (en min)
y = -0.0004x + 0.9217
[A]
Lineal ([A])

5. En cierta reacción, la constante de velocidad a 35 ºC es el doble que a 25 ºC. Calcúlese la energía de activación.

Tenemos que:

$$Ae^{\left(-\frac{E}{R\times 25°C}\right)} = 2Ae^{\left(-\frac{E}{R\times 35°C}\right)}$$

$$-\frac{E}{R\times 298.15K} = \ln 2 + \left(-\frac{E}{R\times 308.15K}\right)$$

$$R = 8.314\frac{J}{molK}$$

$$-\frac{E}{\left(8.314\frac{J}{molK}\times 298.15K\right)} + \frac{E}{\left(8.314\frac{J}{molK}\times 308.15K\right)} = \ln 2$$

$$factorizando:$$

$$\frac{E}{8.314\frac{J}{molK}}\left[-\frac{1}{298.15K} + \frac{1}{308.15K}\right] = \ln 2$$

$$\frac{E}{8.314\frac{J}{molK}}(-1.08843\times 10^{-4}) = \ln 2$$

$$\frac{E}{8.314\frac{J}{molK}} = \frac{\ln 2}{(-1.08843\times 10^{-4}K^{-1})} = -6368.2843K$$

$$\frac{E}{8.314\frac{J}{molK}} = -6368.2843K$$

$$E = -6368.2843K\times 8.314\frac{J}{molK}$$

$$E = -52{,}945.9160\frac{J}{mol}$$

Nota:

- El signo negativo denota que se favorece la reacción y que además la reacción ocurre de forma espontánea.

6. La descomposición de un compuesto **A** en disolución es de primer orden, con una energía de activación de 52,3 kJ mol^{-1}.Una disolución con un 10% de **A** se descompone un 10% en 10 min a 10 ºC. ¿Qué porcentaje de descomposición se alcanzará con una disolución al 20% después de 20 min a 20 ºC?

Tenemos que:

La reacción es de primer orden

E = 52.3KJ/mol^{-1}

C_{A0}=0.1

A diez minutos tenemos que la C_{A0} = 0.09

De acuerdo a esto tenemos las siguientes condiciones:

t=0 C_{A0} = 0.1

t=10 C_A=C_{A10}=0.09

De la ecuación integrada para una reacción de primer orden:

$$\ln \frac{C_A}{C_{Ao}} = -k_1 t$$

Despejamos k_1:

$$\ln \frac{C_A}{C_{Ao}} \times \left(-\frac{1}{t} \right) = k_1$$

$$\ln \frac{0.09}{0.1} \times \left(-\frac{1}{10\,\text{min}} \right) = k_1 = 0.0105360$$

De la ecuación de Arrhenius se despeja A :

k_1=0.0105360min^{-1} R=0.008314KJ/molK T=10ºC=283.15K E=52.3KJ/mol

$$k = Ae^{\frac{-E}{RT}}$$

$$A = \frac{k_1}{e^{\frac{-E}{RT}}} = \frac{0.01054}{e^{\left[\frac{-52.3 KJ/mol}{(0.008314 KJ/molK)(283.15K)}\right]}}$$

$$A = C_A = 46{,}899{,}386.42 mol$$

Se emplea de nuevo la ecuación de Arrhenius para buscar el valor de K_2 a una T=20ºC=293.15K tenemos que:

$$k_2 = Ae^{\frac{-E}{RT}} = 46{,}899{,}386.42\left[e^{\frac{-52.3 KJ/mol}{(0.008314 KJ/molK)(293.15K)}}\right]$$

$$k_2 = 0.02248$$

Teniendo el valor de k_2 lo sustituimos en la ecuación integrada de primer orden de la cual se despeja C_A para encontrar el porcentaje de descomposición:

C_{A0}=0.2 mol k_2=0.02248 t=20 min $x=C_{A0}-C_A$

$$\ln\frac{C_A}{C_{Ao}} = -k_1 t$$

$$C_A = C_{Ao}e^{-k_2 t} = (0.2mol)e^{(-0.02248)(20\min)}$$

$$C_A = 0.127576$$

$$\%descomposición = \frac{x}{C_{Ao}}(100) = \frac{0.072424mol}{0.2mol}(100)$$

$$\%descomposición = 36.21\%$$

7. Para el mecanismo

$$H_2 + X_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2HX \qquad X + H_2 \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} HX + H$$

$$X_2 \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} 2X \qquad H + X_2 \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} HX + X$$

Demuestre que la ley de velocidad del estado estacionario es:

$$\frac{d[HX]}{dt} = 2k_1(H_2)(X_2)\left[1 - \frac{(HX)^2}{K(H_2)(X_2)}\right]\left[1 + \frac{\frac{k_3}{k_1}\sqrt{\frac{2k_2}{k_{-2}(X_2)}}}{1 + \frac{k_{-2}(HX)}{k_4(X_2)}}\right]$$

Ecuación d e rapidez para el HX

$\frac{dHX}{dt} = 2k_1[H_2][X_2] - 2k_{-1}[HX]^2 + k_2[X][H_2] - k_{-2}[HX][H] + k_4[H][X_2] - K_{-4}[HX][X]$ Ec. 1

Ecuación de rapidez para el X

$\frac{dx}{dt} = -k_2[X][H_2] + k_{-2}[HX][H] + 2k_3[X_2] - 2k_{-3}[X]^2 + k_4[H][X_2] - K_{-4}[HX][X] = 0$ Ec. 2

Ecuación d e rapidez para el H

$\frac{dH}{dt} = k_2[X][H_2] - k_{-2}[HX][H] - k_4[H][X_2] + K_{-4}[HX][X] = 0$ Ec.3

Suma de las ec. 2 y 3

$2k_3[X_2] - 2k_{-3}[X]^2 = 0$ Ec.4

Despeje de X en ec. 4

$[X] = \sqrt{\frac{k_3[X_2]}{k_{-3}}} = \frac{k_3^{\frac{1}{2}}[X_2]^{\frac{1}{2}}}{k_{-3}^{\frac{1}{2}}}$ Ec.5

Factorización de X y De H en la Ec.3

$$[X][k_2[H_2] + K_{-4}[HX]] - [H][k_{-2}[HX] + k_4[X_2]] = 0 \quad \text{Ec.6}$$

Despeje de H en Ec. 6 y sustitución de X de la Ec.5

$$[H] = \frac{[X][k_2[H_2]+K_{-4}[HX]]}{[k_{-2}[HX]+k_4[X_2]]} = \frac{k_3^{\frac{1}{2}}[X_2]^{\frac{1}{2}}[k_2[H_2]+K_{-4}[HX]]}{k_{-3}^{\frac{1}{2}}[k_{-2}[HX]+k_4[X_2]]} \qquad \text{Ec.7}$$

Entonces sustituyendo los valores de [H] y de [X] en la ec. 1 tenemos que:

$$2K_1[H_2][X_2] - 2K_{-1}[HX]^2 + \frac{K_2 K^{1/2}{}_3[X_2]^{1/2}[H_2]}{K_{-3}^{1/2}} - \frac{K_{-2}K^{1/2}{}_3[X_2]^{1/2}[K_2(H_2)+K_{-4}(HX)][HX]}{K^{1/2}{}_{-3}[K_{-2}(HX)+K_4(X_2)]}$$
$$+ \frac{K_4 K^{1/2}{}_3[X_2]^{1/2}[K_2(H_2)+K_{-4}(HX)][X_2]}{K^{1/2}{}_{-3}[K_{-2}(HX)+K_4(X_2)]} - \frac{K_{-4}K^{1/2}{}_3}{K^{1/2}{}_{-3}}[X_2]^{1/2}[HX]$$

$$2K_1[H_2][X_2] - 2K_{-1}[HX]^2 + \frac{K^{1/2}{}_3[X^{1/2}{}_2]}{K^{1/2}{}_{-3}}[K_2(H_2) - K_4(HX)] + \frac{K^{1/2}{}_3[X_2]^{1/2}[K_2(H_2)+K_{-4}(HX)]}{K^{1/2}{}_{-3}[K_{-2}(HX)+K_4(X_2)]}$$
$$[-K_{-2}(HX) + K_4(HX)]$$

Reduciendo termninos en los primeros dos sumandos

$$2K_1(H_2)(X_2)\left[1 - \frac{2K_{-1}(HX)^2}{2K_1(H_2)(X_2)}\right] = 2K_1(H_2)(X_2)\left[1 - \frac{(HX)^2}{K(H_2)(X_2)}\right]$$

8. Asumiendo que la reacción $2A \rightarrow$ *productos* de abajo tiene lugar bajo condiciones de temperatura y volumen constante y que la concentración $[A]_t$ es dada en términos de una propiedad medible $w_t = Me^{q[A]_t}$, donde *M* y *q* son constantes que dependen solo de la temperatura y *t* es el tiempo. Demuestre que la siguiente relación es cierta:

$$k = \frac{q}{2t}\left[\frac{\ln\left(w_0/w_t\right)}{\left(\ln\left(w_t/M\right)\right)\left(\ln\left(w_0/M\right)\right)}\right]$$

Si sabemos que

$$\boldsymbol{w_t = Me^{q[A]_t}}$$

Entonces

$$\boldsymbol{\frac{w_t}{M} = e^{q[A]_t}}$$

$$\boldsymbol{ln\left(\frac{w_t}{M}\right) = q[A]_t}$$

$\boldsymbol{\frac{1}{q}\left(ln\left(\frac{w_t}{M}\right)\right) = [A]_t}$ **Ec. 1**

Y que

$\boldsymbol{\frac{1}{q}\left(ln\left(\frac{w_o}{M}\right)\right) = [A]_o}$ **Ec. 2**

De acuerdo a la reacción de

2A→productos

Tenemos que:

$$\boldsymbol{-\frac{dA}{dt} = 2kA^2}$$

$$\boldsymbol{-\int_{A_o}^{A_t}\frac{dA}{A^2} = 2k\int_0^t dt}$$

$$\boldsymbol{-\left[-\frac{1}{A}\right]_{A_o}^{A_t} = 2kt}$$

$$\boldsymbol{\left[\frac{1}{A}\right]_{A_o}^{A_t} = \left[\frac{1}{A_t} - \frac{1}{A_o}\right]}$$

$$\left[\frac{1}{A_t}-\frac{1}{A_o}\right]=2kt$$

$\frac{1}{2t}\left[\frac{1}{A_t}-\frac{1}{A_o}\right]=k$ **Ec. 3**

Ahora sustituyo los valores de la Ec.1 y de la Ec. 2 en la Ec. 3.

$$\frac{1}{2t}\left[\frac{1}{\frac{1}{q}\left(ln\left(\frac{w_t}{M}\right)\right)}-\frac{1}{\frac{1}{q}\left(ln\left(\frac{w_o}{M}\right)\right)}\right]=k$$

$$\frac{1}{2t}\left[\frac{q}{\left(ln\left(\frac{w_t}{M}\right)\right)}-\frac{q}{\left(ln\left(\frac{w_o}{M}\right)\right)}\right]=k$$

$$\frac{q}{2t}\left[\frac{1}{\left(ln\left(\frac{w_t}{M}\right)\right)}-\frac{1}{\left(ln\left(\frac{w_o}{M}\right)\right)}\right]=k$$

$$\frac{q}{2t}\left[\frac{\left(ln\left(\frac{w_o}{M}\right)\right)-\left(ln\left(\frac{w_t}{M}\right)\right)}{\left(ln\left(\frac{w_t}{M}\right)\right)\left(ln\left(\frac{w_o}{M}\right)\right)}\right]=k$$

$$\frac{q}{2t}\left[\frac{(lnw_o)-(lnM)-(lnw_t)+(lnM)}{\left(ln\left(\frac{w_t}{M}\right)\right)\left(ln\left(\frac{w_o}{M}\right)\right)}\right]=k$$

Se eliminan los logaritmos naturales de M, ln M, y nos queda que:

$$\frac{q}{2t}\left[\frac{\left(ln\left(\frac{w_o}{w_t}\right)\right)}{\left(ln\left(\frac{w_t}{M}\right)\right)\left(ln\left(\frac{w_o}{M}\right)\right)}\right]=k$$

Por lo tanto aquí se demuestra la ecuación a discutir.

9. La velocidad inicial de la reacción hidrógeno-bromo está dada por

$$\left(\frac{d[HBr]}{dt}\right)_0 = 2k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[H_2]_0[Br_2]_0^{1/2}$$

Si suponemos que al principio no hay HBr presente. Las energías de activación para las reacciones son:

Reacción	*Constante de velocidad*	E^*/(kJ/mol)
$Br_2 \rightarrow Br + Br$	k_1	192
$Br + Br \rightarrow Br_2$	k_5	0
$Br + H_2 \rightarrow HBr + H$	k_2	74

a) Calcúlese la energía de activación global para la velocidad inicial.
b) Calcúlese la velocidad inicial a 300 °C en relación con la correspondiente a 250 °C.

Inciso a:

Tenemos que la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{\frac{-E}{RT}} \qquad \textbf{Ec. 1}$$

Expresiones de la ecuación de Arrhenius para cada reacción (que serán lo mismo):

$$k_1 = A_1e^{\frac{-E_1}{RT}} \qquad \textbf{Ec. 2}$$

$$k_2 = A_2e^{\frac{-E_2}{RT}} \qquad \textbf{Ec. 3}$$

$$k_5 = A_5e^{\frac{-E_5}{RT}} \qquad \textbf{Ec. 4}$$

Realizamos la respectiva sustitución de cada una de las ecuaciones: 2, 3 y 4 en los valores de k_1, k_2 y k_3 de la ecuación de velocidad dada:

$$k = 2k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$k = 2A_2e^{\frac{-E_2}{RT}}\left(\frac{A_1e^{\frac{-E_1}{RT}}}{A_5e^{\frac{-E_5}{RT}}}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \textbf{Ec. 5}$$

Realizando las operaciones pertinentes, agrupando términos semejantes y factorizando la Ec.5 tenemos:

$$k = 2A_2e^{\frac{-E_2}{RT}}\left(\frac{A_1^{1/2}e^{\frac{-E_1}{2RT}}}{A_5^{1/2}e^{\frac{-E_5}{2RT}}}\right)$$

$$k = \frac{2A_2A_1^{1/2}}{A_5^{1/2}}e^{\frac{-E_2}{RT}}\left(e^{\frac{-E_1}{2RT}}e^{\frac{E_5}{2RT}}\right)$$

$$k = \frac{2A_2A_1^{1/2}}{A_5^{1/2}}e^{\frac{-1}{RT}\left(\frac{E_1}{2}+E_2-\frac{E_5}{2}\right)} \qquad \textbf{Ec. 6}$$

Hacemos el cambio de variable:

$$A = \frac{2A_2A_1^{1/2}}{A_5^{1/2}} \qquad \textbf{Ec. 7}$$

Sustituyendo A en Ec. 6 tenemos:

$$k = Ae^{\frac{-1}{RT}\left(\frac{E_1}{2}+E_2-\frac{E_5}{2}\right)}$$ **Ec. 8**

La constante A representa el factor de frecuencia en la ecuación de Arrhenius y E es la energía de activación en J/mol. Por lo tanto la energía de activación global para la velocidad inicial esta dada por:

$$E^* = \frac{E_1}{2} + E_2 - \frac{E_5}{2}$$ **Ec. 9**

Sustituyendo los valores dados de E_1, E_2 y E_5 en Ec. 8 tenemos:

$$E^* = \frac{192}{2} + 74 - 0 = 170\, KJ/mol$$

$$\boxed{E^* = 170\, KJ/mol}$$

Inciso b:

La ecuación de velocidad dada:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = 2k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}}[H_2]_0[Br]_0^{1/2}$$

Tomando en cuentas los cambios de variable de la Ec. 5, sustituimos $2k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}}$

por la Ec. 8, la Ecuación de velocidad ahora es:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = K[H_2]_0[Br]_0^{1/2}$$

$$\frac{d[HBr]}{dt} = Ae^{\frac{-1}{RT}\left(\frac{E_1}{2}+E_2-\frac{E_5}{2}\right)}[H_2]_0[Br]_0^{1/2}$$

Calculando la vel. inicial para 300°C tenemos:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = Ae^{\frac{-1}{\left(0.008314\frac{KJ}{molK}\right)(537.15K)}\left(\frac{192}{2}KJ/mol+74KJ/mol\right)}[H_2]_0[Br]_0^{1/2}$$

$$\frac{d[HBr]}{dt} = A(3.2085x10^{-16})[H_2]_0[Br]_0^{1/2}$$

La velocidad inicial para 250°C es:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = Ae^{\frac{-1}{(0.008314\frac{KJ}{molK})(523.15K)}\left(\frac{192}{2}KJ/mol+74KJ/mol\right)}[H_2]_0[Br]_0^{1/2}$$

$$\frac{d[HBr]}{dt} = A(1.0605x10^{-17})[H_2]_0[Br]_0^{1/2}$$

La relación entre ambas velocidades es:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{A(3.2085x10^{-16})[H_2]_0[Br]_0^{1/2}}{A(1.0605x10^{-17})[H_2]_0[Br]_0^{1/2}} = 30.25$$

Nota: De esta ecuación eliminamos: A y $[H_2]_0[Br]_0^{1/2}$

La velocidad inicial a 300ºC es aproximadamente 30 veces mayor que la que tendríamos a 250ºC.