

QUÍMICA FÍSICA II. CURSO 2007-2008. SERIE L10.
CINÉTICA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS. I.

Algunas recomendaciones elementales: (1) Trata de hacer los ejercicios propuestos por ti mismo, es el mejor modo de descubrir lo que no entiendes y lo que ignoras de la lección. (2) Sacarás **mucho más provecho** si intentas hacer los problemas **antes** de que discutamos en clase las soluciones, así podrás pedir todas las aclaraciones necesarias. (3) Lee completamente los enunciados antes de empezar a hacer un ejercicio. Asegúrate de entender la información que se ofrece y que se pide. (4) Cuando sea necesario, completa el análisis algebraico antes de comenzar a operar para obtener una respuesta numérica. (5) Haz un análisis, sin trampas, de las unidades. Es un modo excelente de encontrar errores e incongruencias en las ecuaciones. (6) Recuerda que una propiedad física tiene un valor y una unidad, y ambos son esenciales. (7) Ten cuidado de las cifras significativas.

1. Utiliza el método de las fracciones indeterminadas para integrar

$$(a) \int \frac{dx}{x^2 - 2x + 1}, (b) \int \frac{dx}{x^3 + x^2 + x + 1}.$$

2. En OCTAVE un polinomio de grado n toma la forma

$$P_n(x) = c_1x^n + c_2x^{n-1} + \dots + c_nx + c_{n+1}.$$

Los coeficientes del polinomio forman un vector fila. Por ejemplo, $\mathbf{c} = [1, 1, 1, 1]$ da lugar al polinomio $x^3 + x^2 + x + 1$. Algunas de las funciones más útiles relacionadas con los polinomios son:

r = roots(c) — Encuentra las raíces del polinomio.

y = polyval(c,x) — Evalúa el polinomio en los puntos indicados por el vector \mathbf{x} .

polyout(c,"x") — Escribe el polinomio en la forma matemática habitual, siendo "x" el nombre usado para la variable.

c = polyfit(x,y,N) — Determina los coeficientes del polinomio que mejor se ajusta, en el sentido de mínimos cuadrados, al conjunto de datos experimentales contenidos en los vectores \mathbf{x} e \mathbf{y} .

Utilizando OCTAVE:

- a) Determina las raíces de $x^4 + x^3 + x^2 + x + 1 = 0$. Comprueba el resultado con el método de Ruffini.
- b) Escribe $P(x) = x^4 + x^3 + x^2 + x + 1$ como producto de monomios.
- c) Encuentra los polinomios de grados 2, 3, y 4 que mejor se ajustan a los datos siguientes. Compara en una gráfica los polinomios de ajuste con los datos de partida.

x	0.1	0.9	2.1	3.2	3.9	5.0
y	1.11	3.44	16.77	47.21	79.43	156.0

3. La constante cinética de la reacción en fase gaseosa $2\text{NO}_2 + \text{F}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2\text{F}$ vale $k = 38 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 27°C . La reacción es de primer orden en NO_2 y en F_2 . Calcula el número de moles presentes de los tres reactantes 10.0 s después de mezclar 2.00 mol de NO_2 con 3.00 mol de F_2 en un recipiente de 400 dm^3 a 27°C . Utiliza OCTAVE para calcular la concentración de los tres reactantes desde el comienzo hasta que la reacción ya no progresa significativamente. Suponiendo que se trata de gases ideales, determina cómo varía la presión con el tiempo si el volumen del recipiente permanece constante.
4. En cinética en fase gaseosa es común utilizar la presión parcial como medida de la concentración de los componentes. Dada una reacción $aA \rightarrow \text{productos}$, una cinética de orden n daría lugar a la ecuación diferencial

$$-a^{-1}dp_A/dt = k_p p_A^n,$$

donde k_p es la constante cinética (adaptada a las presiones) y p_A la presión parcial de A . (a) Encuentra la relación entre k_p y la constante cinética en términos de concentraciones molares.

(b) ¿Es válida la relación de (a) para cualquier reacción de orden n ? (c) Calcula k_p para una reacción en fase gaseosa a 400 K si $k = 2.00 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Describe cualquier hipótesis o aproximación que necesites realizar.

5. Una persona de 75 kg consume un promedio de 6 000 kJ de alimento útil por día. Suponiendo que todo este alimento fuese obtenido por oxidación de la glucosa,



encuentra el rendimiento metabólico, es decir, la velocidad de reacción promedio expresada en $\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

6. El compuesto A se descompone siguiendo una cinética de primer orden. Si un 50 % de A desaparece en un período de 5 min, ¿qué tiempo debemos esperar para que la descomposición alcance el 75 % en las mismas condiciones? ¿Podrías repetir el cálculo para una cinética de orden 0, 2, 3?
7. ¿Puede depender la velocidad de reacción del tiempo? Considera el caso de una reacción de orden 1 en un único reactivo y determina la variación con t de la velocidad de reacción.
8. En un experimento en el que la concentración inicial de reactivos está en proporción estequiométrica se observa que la velocidad de reacción se triplica al doblar la concentración de reactivos. ¿Cuál es el orden global de reacción? ¿Cómo cambiaría la velocidad de esta reacción si el orden global fuese 0, 1, 2, ... n ?
9. Escribe las unidades de la constante de velocidad para una reacción de orden global n . En la cinética de la hidrogenación de Br_2 indica las unidades de k y k' :

$$v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k'[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}.$$

10. Busca en la página web de la fundación Nobel (www.nobel.se) cuándo y cuáles fueron las razones por las que se concedieron los premios Nobel de química a Ahmed H. Zewail, Paul J. Crutzen, Mario J. Molina y F. Sherwood Rowland. Es interesante la lectura de las clases magistrales impartidas por estos autores con motivo de los actos asociados a la entrega de sus premios. Busca otros autores que hayan recibido premios Nobel debido a sus trabajos relacionados con la cinética química.
11. GNU PLOT proporciona una herramienta simple y eficaz para realizar ajustes de mínimos cuadrados no lineales. Por ejemplo, para ajustar la curva $k(T) = AT^m e^{-\alpha/T}$ a los datos de la tabla adjunta, escribiríamos un fichero (`datos.dat`, por ejemplo) que constara de los valores de T (primera columna) y k (segunda columna) y después utilizaríamos las siguientes instrucciones:

```
k(T) = A * T**m * exp(-alfa/T)           # Definimos la funcion
fit k(x) 'datos.dat' using 1:2 via A,m,alfa # Realizamos el ajuste
plot 'datos.dat', k(T)                   # Comprobamos el ajuste
```

Determina los valores óptimos de A , m y α .

T	300	320	340	360	380	400	420	440	460	480	500
k	4261	4787	5324	5882	6461	7050	7657	8281	8920	9566	10239

12. Sea una reacción $A + B \longrightarrow C$ que transcurre de acuerdo con una cinética 1 + 1. En el curso de un experimento realizado con unas concentraciones iniciales de reactivos $[A]_0 = 31.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[B]_0 = 21.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ y $[C]_0 = 0$, se han medido las siguientes concentraciones de producto como función del tiempo. Determina la constante cinética del proceso.

$[C]$ (10^{-3} mol/L)	4.45	7.55	11.57	14.04	15.69	16.85	18.62	19.56	20.43
t (min)	1	2	4	6	8	10	15	20	30

13. En la descomposición de $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ (especie A) a 777 K, el tiempo necesario para que $[A]_0$ se reduzca a $0.69 [A]_0$, en función de $[A]_0$, es:

$[A]_0$ (10^{-3} mol/dm ³)	8.13	6.44	3.10	1.88
$t_{0,69}$ (s)	590	665	900	1140

Calcula el orden de la reacción y $k_A = ak$, suponiendo que $d[A]/dt = -k_A[A]^n$.

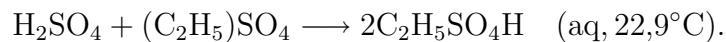
14. En el instante $t = 0$, se introdujo butadieno en un recipiente vacío a 326 °C, siguiéndose a continuación la reacción de dimerización $2\text{C}_4\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{12}$ por medidas de presión. Se obtuvieron los datos recogidos en la tabla siguiente. Calcula el orden de reacción, usando el método del tiempo fraccionario, y evalúa la constante de velocidad, suponiendo que $v = k[\text{C}_4\text{H}_6]^n$.

t (s)	0	367	731	1038	1751	2550	3652	5403	7140	10600
P (torr)	632.0	606.6	584.2	567.3	535.4	509.3	482.8	453.3	432.8	405.3

15. Repite el ejercicio anterior empleando el método de Powell.
16. El isótopo radiactivo ^{89}Kr tiene una vida media $t_{1/2} = 76$ min. Calcula cómo decae la radiactividad de una muestra del isótopo en un día y en una semana.
17. Describe el fundamento de la datación de muestras orgánicas fósiles con ^{14}C . Busca en la literatura el tiempo de vida media de este isótopo y las posibles fuentes de error de la técnica de datación.
18. La actividad de un isótopo radiactivo ha sido medida con la ayuda de un contador Geiger. La tabla adjunta muestra la actividad, medida en cuantas por minuto (cpm), como función del tiempo. Los datos ya han sido corregidos restando la actividad de fondo siempre presente en el lugar de medición. Determina la vida media del isótopo.

t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14
cpm	3160	2512	1778	1512	1147	834	603	519

19. M. Hellin y J.C. Jungers, *Bull. Soc. Chim. France* **386** (1957), presentan los datos de la tabla adjunta para la reacción



Si la concentración inicial de cada uno de los reactivos era 5.5 mol/L, determina una ecuación de velocidad para la reacción.

t (min)	0	41	48	55	75	96	127	146	162
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{H}]$ (mol/L)	0	1.18	1.38	1.63	2.24	2.75	3.31	3.76	3.81
t (min)	180	194	212	267	318	368	379	410	∞
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{H}]$ (mol/L)	4.11	4.31	4.45	4.86	5.15	5.32	5.35	5.42	(5.80)

20. Determina el orden global de la siguiente reacción irreversible a partir de los datos de la tabla.



presión total (torr)	200	240	280	320	360
$t_{1/2}$ (s)	265	186	115	104	67

21. Encuentra los órdenes de reacción del proceso $A + B \longrightarrow \text{prod}$ si

(a) $\begin{bmatrix} [A]/M^\circ & 4 & 1 & 1 \\ [B]/M^\circ & 1 & 1 & 8 \\ v/v^\circ & 2 & 1 & 4 \end{bmatrix}$, (b) $\begin{bmatrix} [A]/M^\circ & 2 & 2 & 3 \\ [B]/M^\circ & 125 & 64 & 64 \\ v/v^\circ & 50 & 32 & 48 \end{bmatrix}$, donde $M^\circ = 1$ mol/L y $v^\circ = 1$ mol/L s.

22. En la reacción $A + B \rightarrow C + D$, cuya ecuación cinética es de la forma $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$, un experimento con $[A]_0 = 400 \text{ mmol/L}$ y $[B]_0 = 0.400 \text{ mmol/L}$ dio los resultados siguientes:

t (s)	0	120	240	360	∞
$[C]$ (mmol/L)	0	0.200	0.300	0.350	0.400

y un experimento con $[A]_0 = 0.400 \text{ mmol/L}$ y $[B]_0 = 1000 \text{ mmol/L}$, los siguientes:

t (1×10^3 s)	0	69	208	485	∞
$[C]$ (mmol/L)	0	0.200	0.300	0.350	0.400

Determina la ecuación cinética y la constante de velocidad.

23. O. Levenspiel (*Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1999) describe el siguiente experimento. Cada 22 de mayo el autor planta en su jardín una semilla de sandía, que riega y atiende hasta el día de su cosecha. La tabla siguiente recoge el resultado de seis años de cultivo en forma de número de días invertidos en el crecimiento y temperatura media en las horas diurnas durante el período de crecimiento. De acuerdo con estos datos, ¿afecta la temperatura a la velocidad de crecimiento? De ser así, represéntalo en forma de una energía de activación y discute el posible significado de este experimento.

año	1976	1977	1982	1984	1985	1988
días de crecimiento	87	85	74	78	90	84
temp. media ($^{\circ}\text{C}$)	22.0	23.4	26.3	24.3	21.1	22.7

24. El estudio experimental de la descomposición de un reactivo A en fase gaseosa ha dado lugar a la misma constante cinética $k = 2.3 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a las temperaturas de 400 y 500 K. Suponiendo un comportamiento de gas ideal, determina la energía de activación.
25. La constante de velocidad de una reacción resulta ser el doble a 30°C que a 20°C . Calcula la energía de activación.
26. El corazón de la pulga de agua realiza un número fijo de latidos antes de que la pulga fallezca de muerte natural. Si la vida natural de la pulga es el doble a 15°C que a 25°C , determina la energía de activación de la reacción que controla el ritmo de latido cardíaco de la pulga.
27. El valor de la constante cinética para la reacción en fase gaseosa $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ se ha medido a varias temperaturas obteniéndose los valores de la tabla siguiente. Determina A y E_a .

k ($1 \times 10^{-3} \text{ L/mol/s}$)	0.54	2.5	14	25	64
T (K)	599	629	666	683	700