

# Cinética Química

Guía de problemas G8

## Problema N° 12

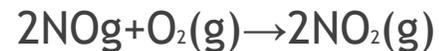
Para la reacción:  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$  cuando se duplica la concentración de NO, la velocidad de la reacción aumenta por un factor de 4. Cuando el  $\text{O}_2$  y el NO duplican las concentraciones, la velocidad aumenta por un factor de 8. ¿Cuáles son:

- ▶ a) Los órdenes de los reactivos.
- ▶ b) El orden global de la reacción.
- ▶ c) Las unidades de k, si la velocidad se expresa en  $\text{moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$



Los pasos para resolver este problema son:

1. Hacer una tabla representativa con las velocidades y las concentraciones de los reactivos. Teniendo en cuenta una situación inicial (Experimento 0)



El **experimento 1**, considera lo que dice el problema: “cuando se duplica la concentración de NO, la velocidad de la reacción aumenta por un factor de 4”:

Esto quiere decir que si en el experimento 0  $[\text{NO}] = 1$ , en el experimento 1, se duplica el valor y por lo tanto  $[\text{NO}] = 2$ . Como no dice nada de la concentración de  $\text{O}_2$ , se asume que su valor se mantiene constante en el primer experimento, respecto del Exp#0. Luego el valor de  $v$  aumenta en un factor 4 cuando cambio  $[\text{NO}]$

El **experimento 2**, considera lo que dice el problema: “Cuando el  $\text{O}_2$  y el NO duplican las concentraciones, la velocidad aumenta por un factor de 8”:

Esto quiere decir que si en el experimento 0  $[\text{NO}] = 1$ , en el experimento 2, se duplica el valor y por lo tanto  $[\text{NO}] = 2$ . Luego también se duplica el valor de  $[\text{O}_2]$  y queda  $[\text{O}_2] = 2$ . Luego el valor de  $v$  aumenta en un factor 8 cuando cambio  $[\text{NO}]$  y  $[\text{O}_2]$

Experimento #	$[\text{NO}]$ (M)	$[\text{O}_2]$ (M)	$V$ (M/s) (M)
0	1	1	1
1	2	1	4
2	2	2	8



2. Plantear todas ecuaciones de las velocidades de reacción cuando cambian las concentraciones.

**Consideración importante:** Tener en cuenta que la temperatura no cambia y tampoco cambia la Energía de activación, por lo tanto el valor de la constante de velocidad  $k$  se mantiene constante en todas las experiencias.

Del Experimento 0 (base)

$$v_0 = k[NO]_0^a \cdot [O_2]_0^\beta$$

Del Experimento 1

$$v_1 = k[NO]_1^a \cdot [O_2]_1^\beta$$

Del Experimento 2

$$v_2 = k[NO]_2^a \cdot [O_2]_2^\beta$$

3. Según la tabla ver que ecuaciones de velocidades conviene Relacionar (dividir) para obtener los valores de  $\alpha$  y  $\beta$ .

Entonces por los valores de las concentraciones de la tabla es conveniente dividir  $v_1/v_0$ , porque simplifico la concentración de  $O_2$  y podré conocer  $\alpha$

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{k[NO]_1^a [O_2]_1^\beta}{k[NO]_0^a [O_2]_0^\beta} = \left( \frac{[NO]_1}{[NO]_0} \right)^\alpha$$

Según los valores de la tabla  
 $v_1/v_0 = 4$ ,  $[NO]_1/[NO]_0 = 2$

$$4 = 2^\alpha \therefore \alpha = 2$$



Experimento #	[NO] (M)	[O <sub>2</sub> ] (M)	V (M/s) (M)
0	1	1	1
1	2	1	4
2	2	2	8

Para conocer el valor de  $\beta$ , es necesario relacionar ecuaciones de velocidad que permitan simplificar la concentración de [NO], entonces por los valores de las concentraciones de la tabla es conveniente dividir  $v_2/v_1$ :

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\cancel{k[NO]_2^a} [O_2]_2^\beta}{\cancel{k[NO]_1^a} [O_2]_1^\beta} = \left( \frac{[O_2]_2}{[O_2]_1} \right)^\beta$$

Según los valores de la tabla  
 $v_2/v_1 = 8/4 = 2$  ,  $[O_2]_2/[O_2]_1 = 2$

$$2 = 2^\beta \therefore \beta = 1$$



Respondiendo a:

- ▶ a) Los órdenes de los reactivos.

El orden de reacción respecto al reactivo NO es  $\alpha = 2$

El orden de reacción respecto al reactivo O<sub>2</sub> es  $\beta = 1$

- ▶ b) El orden global de la reacción.

El orden de la reacción global es  $\alpha + \beta = 3$

La ley de velocidad

$$v = k[NO]^2[O_2]$$



Para responder el inciso

► c) Las unidades de k, si la velocidad se expresa en moles.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>

Debemos hacer una análisis de las unidades

❖ la velocidad se expresa en moles.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>

V= M/s (unidad de concentración en MOLAR/unidad de tiempo)

[Reactivo]= M (MOLAR) = moles. L<sup>-1</sup>

Según la ley de velocidad



Análisis de unidades según la Ley de velocidad

M.s<sup>-1</sup> = \_\_\_\_\_ M<sup>2</sup> . M ; donde \_\_\_\_\_ representa la unidad de k

M.s<sup>-1</sup> = \_\_\_\_\_ M<sup>3</sup>

∴ unidad de k debe ser tal que al multiplicar por M<sup>3</sup> de como resultado M.s<sup>-1</sup>

La unidad de k debe ser 1. M<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>

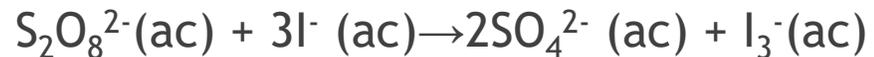


# Cinética Química

Guía de Problemas G8

# Problema 14

► Escriba la ecuación cinética para el consumo de los iones persulfato respecto a cada uno de los reactivos en la siguiente reacción:



► Determine el valor de k, dados los siguientes datos:

Experimento	Concentración inicial mol/L		Velocidad inicial
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	$\text{I}^-$	$\frac{\text{mol S}_2\text{O}_8^{2-}}{\text{L}^{-1} \text{s}^{-1}}$
1	0,15	0,21	1,14
2	0,22	0,21	1,7
3	0,22	0,12	0,98



2. Plantear todas ecuaciones de las velocidades de reacción cuando cambian las concentraciones.

**Consideración importante:** Tener en cuenta que si la temperatura y Energía de activación no cambian, el valor de la constante de velocidad  $k$  se mantiene constante en todas las experiencias.

Del Experimento 1

$$v_1 = k[S_2O_8^{2-}]_1^a \cdot [I^-]_1^\beta$$

Del Experimento 2

$$v_2 = k[S_2O_8^{2-}]_2^a \cdot [I^-]_2^\beta$$

Del Experimento 3

$$v_3 = k[S_2O_8^{2-}]_3^a \cdot [I^-]_3^\beta$$

3. Según la tabla ver que ecuaciones de velocidades conviene Relacionar (dividir).

Entonces por los valores de las concentraciones de la tabla es conveniente dividir  $v_2/v_1$ , porque simplifico la concentración de  $I^-$  y podré conocer  $\alpha$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k[S_2O_8^{2-}]_2^a [I^-]_2^\beta}{k[S_2O_8^{2-}]_1^a [I^-]_1^\beta} = \left( \frac{[S_2O_8^{2-}]_2}{[S_2O_8^{2-}]_1} \right)^\alpha$$



$$\frac{v_2}{v_1} = \left( \frac{[S_2O_8^{2-}]_2}{[S_2O_8^{2-}]_1} \right)^\alpha$$

Según los valores de la tabla

$$v_2/v_1 = 1,7/1,14 = 1,49 ; \quad [S_2O_8^{2-}]_2/[S_2O_8^{2-}]_1 = 1,46$$

$$1,49 = 1,46^\alpha ; \text{ Aplicando Ln: } \ln(1,49) = \alpha \ln(1,46)$$

$$\therefore \alpha = 1,04 \cong 1$$

Para conocer el valor de  $\beta$ , es necesario relacionar ecuaciones de velocidad que permitan simplificar la concentración de  $[S_2O_8^{2-}]$ , entonces por los valores de las concentraciones de la tabla es conveniente dividir  $v_2/v_3$ :

$$\frac{v_2}{v_3} = \frac{\cancel{k[S_2O_8^{2-}]_2^a} [I^-]_2^\beta}{\cancel{k[S_2O_8^{2-}]_3^a} [I^-]_3^\beta} = \left( \frac{[I^-]_2}{[I^-]_3} \right)^\beta$$

$$\frac{v_2}{v_3} = \left( \frac{[I^-]_2}{[I^-]_3} \right)^\beta$$

Según los valores de la tabla

$$v_2/v_3 = 1,7/0,98 = 1,73 , \quad [I^-]_2/[I^-]_3 = 0,21/0,12 = 1,75$$

$$1,73 = 1,75^\beta \text{ Aplicando Ln: } \ln(1,73) = \beta \ln(1,75)$$

$$\therefore \beta = 0,98 \cong 1$$



El orden de la reacción global es  $\alpha + \beta = 2$

La ley de velocidad

$$v = k[S_2O_8^{2-}] [I^-]$$

Podemos elegir cualquier experimento para conocer el valor de  $k$ , ej experimento 1

$$v_1 = k[S_2O_8^{2-}]_1^1 \cdot [I^-]_1^1$$

$$1,14 \text{ M}\cdot\text{s}^{-1} = k \times 0,15 \text{ M} \times 0,21 \text{ M}$$

$$k = 36,19 \text{ l}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

**Observación:**

Notar que la diferencia entre el orden de la reacción de los reactivos y los coeficientes estequiométricos no siempre son coincidentes.

