

## Guía de trabajo nº 2

### Cinética de reacciones reversibles

(1) Los datos siguientes corresponden a la isomerización reversible del estilbena que existe en forma cis y trans:

|         |     |      |      |      |      |      |          |
|---------|-----|------|------|------|------|------|----------|
| t (min) | 0   | 20   | 50   | 80   | 120  | 170  | $\infty$ |
| % cis   | 100 | 92,5 | 82,3 | 73,6 | 63,7 | 53,8 | 17,1     |

Evalúe las constantes de velocidad para el proceso cis→trans y trans→cis

Rta.  $k_1 = 3,98 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ;  $k_{-1} = 0,82 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

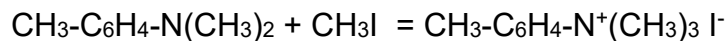
(2) Una solución contiene una sustancia A en concentración 1,6 M y otra solución contiene B en concentración 1 M. Se mezclan rápidamente volúmenes iguales de ambas soluciones y se obtienen los siguientes datos:

|                    |     |      |     |       |       |       |       |      |      |
|--------------------|-----|------|-----|-------|-------|-------|-------|------|------|
| t (min)            | 0   | 0,5  | 1   | 1,5   | 2     | 3     | 4     | 5    | 10   |
| C <sub>A</sub> (M) | 0,8 | 0,67 | 0,6 | 0,563 | 0,543 | 0,527 | 0,522 | 0,52 | 0,52 |

Hallar  $k_1$  y  $k_{-1}$  para el proceso reversible  $A \rightleftharpoons B$

Rta.  $k_1 = 0,746 \text{ min}^{-1}$ ;  $k_{-1} = 0,497 \text{ min}^{-1}$

(3) Para la reacción reversible



La constante de equilibrio es  $K = 69,8 \text{ M}^{-1}$ . Para una concentración inicial de cada reactante de  $0,05 \text{ M}$ , se hallaron los siguientes resultados

|            |       |       |       |       |
|------------|-------|-------|-------|-------|
| t (s)      | 10,2  | 26,5  | 36    | 78    |
| Conversión | 0,175 | 0,343 | 0,402 | 0,523 |

a.- Se ajustan los datos a la ley cinética:

$$v = k_1 C_A C_B - k_{-1} C_C ?$$

b.- Hallar  $k_1$  y  $k_{-1}$

Rta.  $k_1 = 0,43 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ;  $k_{-1} = 0,006 \text{ s}^{-1}$

(4) Para la reacción reversible  $A \rightleftharpoons B$ , ¿cuáles de las siguientes leyes cinéticas son consistentes con la termodinámica?

$$v = k_1 C_A - k_{-1} C_B$$

$$v = k_1 C_A - k_{-1} C_B^2$$

$$v = k_1 C_A - k_{-1} C_B^2 C_A^{-1}$$

$$v = k_1 C_A^{1/2} - k_{-1} C_B C_A^{-1/2}$$

(5) Los compuestos A y B son dos isómeros que sufren una transformación recíproca. La concentración de una muestra pura decrece en el tiempo de la siguiente manera:

|                                     |     |     |    |    |    |    |          |
|-------------------------------------|-----|-----|----|----|----|----|----------|
| t (min)                             | 0   | 1.5 | 3  | 5  | 8  | 11 | $\infty$ |
| C <sub>A</sub> (10 <sup>-3</sup> M) | 100 | 80  | 65 | 50 | 37 | 29 | 18       |

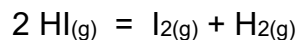
Deduzca las constantes de velocidad de los dos procesos de isomerización (directa e inversa) suponiendo que las dos reacciones son de primer orden o de primer orden aparente.

Rta.  $k_1 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ;  $k_{-1} = 5,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

(6) La tabla siguiente presenta datos de conversión y tiempo para distintas concentraciones iniciales de HI<sub>(g)</sub> a 321 °C:

|                       |       |        |        |         |
|-----------------------|-------|--------|--------|---------|
| t (s)                 | 8160  | 23400  | 61320  | 180000  |
| [IH] <sub>0</sub> (M) | 1,138 | 0,4736 | 0,1912 | 0,04333 |
| % descompuesto        | 3,326 | 4,343  | 4,499  | 3,286   |

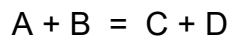
Encontrar los valores de  $k_1$  y  $k_{-1}$  para la descomposición del HI.



sabiendo que la constante de equilibrio a 321 °C es  $K = 0,0133$ . Suponer orden 2 en ambas direcciones.

Rta.  $k_1 = 2,04 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $k_{-1} = 1,53 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

(7) Para la reacción



Se determinaron las concentraciones de A y C a distintos tiempos:

|                    |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t (min)            | 1     | 2     | 4     | 5     | 7     | 10    | 15    | 20    | 25    | 30    | 40    |
| C <sub>A</sub> (M) | 0,478 | 0,458 | 0,426 | 0,413 | 0,392 | 0,371 | 0,355 | 0,349 | 0,346 | 0,346 | 0,346 |
| C <sub>C</sub> (M) | 0,022 | 0,042 | 0,074 | 0,087 | 0,108 | 0,129 | 0,145 | 0,151 | 0,154 | 0,154 | 0,154 |

a.- Hallar la ley cinética y las constantes de velocidad sabiendo que  $K = 0,2$  y las concentraciones de A y B son 0,5 M.

b.- Por otro lado A reacciona con E según:



Los datos de concentraciones de A y F a distintos tiempos son:

|                    |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t (min)            | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |
| C <sub>A</sub> (M) | 0,474 | 0,452 | 0,432 | 0,415 | 0,4   | 0,386 | 0,374 |
| C <sub>F</sub> (M) | 0,026 | 0,048 | 0,068 | 0,085 | 0,1   | 0,114 | 0,126 |
| t (min)            | 10    | 20    | 60    | 80    | 100   | 120   |       |
| C <sub>A</sub> (M) | 0,344 | 0,293 | 0,262 | 0,261 | 0,261 | 0,261 |       |
| C <sub>F</sub> (M) | 0,156 | 0,207 | 0,238 | 0,239 | 0,239 | 0,239 |       |

Hallar la ley cinética y las constantes de velocidad sabiendo que  $K = 3,5 \text{ M}^{-1}$  y las concentraciones iniciales de A y E son 0,5 M.

c.- Explicar por qué se alcanza más rápido el equilibrio en la primera de las reacciones.

Rta. a.-  $k_1 = 0,094 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ;  $k_{-1} = 0,47 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ; b.-  $k_1 = 0,11 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ;  $k_{-1} = 0,0314 \text{ min}^{-1}$