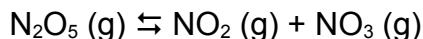




Enunciado no oficial/aproximado.

3.- Para la reacción de descomposición de N_2O_5 (g).



medironse os seguintes datos cinéticos:

T = 25°C, t = 0 h, P(N_2O_5) = 350 mm Hg; t = 6.1 h, P(N_2O_5) = 175 mm Hg.

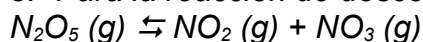
T = 25°C, t = 0 h, P(N_2O_5) = 500 mm Hg; t = 6.1 h, P(N_2O_5) = 250 mm Hg.

T = 55°C, t = 0 h, P(N_2O_5) = 350 mm Hg; t = 8.2 min, P(N_2O_5) = 175 mm Hg.

T = 55°C, t = 0 h, P(N_2O_5) = 500 mm Hg; t = 8.2 min, P(N_2O_5) = 250 mm Hg.

- 1.- Determinar a orde de reacción.
- 2.- Calcular as constantes de velocidade a 25 e 55 °C.
- 3.- Calcular a enerxía de activación e o factor de frecuencia.

3.- Para la reacción de descomposición de N_2O_5 (g).



se midieron los siguientes datos cinéticos:

T = 25°C, t = 0 h, P(N_2O_5) = 350 mm Hg; t = 6.1 h, P(N_2O_5) = 175 mm Hg.

T = 25°C, t = 0 h, P(N_2O_5) = 500 mm Hg; t = 6.1 h, P(N_2O_5) = 250 mm Hg.

T = 55°C, t = 0 h, P(N_2O_5) = 350 mm Hg; t = 8.2 min, P(N_2O_5) = 175 mm Hg.

T = 55°C, t = 0 h, P(N_2O_5) = 500 mm Hg; t = 8.2 min, P(N_2O_5) = 250 mm Hg.

- a) Determina el orden de reacción;
- b) Calcular las constantes de velocidad a 25 y 55 °C;
- c) Calcular la energía de activación y factor de frecuencia.

Referencias:

Comentado por *sleepylavoisier* en <http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4018&p=19325#p19325> y por *Basileia* en <http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4018&p=19452#p19451>

https://www.upo.es/depa/webdex/quimfis/docencia/biotec_termo/TC_hoja%208-2005-06.pdf

Termodinámica y Cinética Química 2005/2006. Área de Química-Física. Universidad Pablo de Olavide, problema 46

1.- Planteamos la ecuación de velocidad donde aparece el orden de reacción a obtener
 $v = k[N_2O_5]^\alpha$

Tenemos datos de presiones, no concentraciones; las relacionamos utilizando la definición de concentración y la ecuación de los gases ideales.

$$[N_2O_5] = \frac{n_{N_2O_5}}{V} = \frac{P_{N_2O_5}}{RT} \quad v = \frac{-d[N_2O_5]}{dt} = \frac{-1}{RT} \frac{dP_{N_2O_5}}{dt}$$

Expresando en función de presiones

$$\frac{-1}{RT} \frac{dP_{N_2O_5}}{dt} = k \frac{P_{N_2O_5}^\alpha}{(RT)^\alpha}$$

$$\frac{dP_{N_2O_5}}{P_{N_2O_5}^\alpha} = -k(RT)^{1-\alpha} dt$$

Podemos plantear una relación entre la presión y tiempo integrando, con varias opciones.

Argumentamos si descartamos alguna o comprobamos con cuál encajan mejor los datos, y al mismo tiempo calculamos el valor de k a cada temperatura.

-Orden 0, $\alpha=0$. Eso implicaría que no habría variación de la velocidad y de presión para una T dada si modificamos la presión inicial, pero se ve con los datos que no es así. Numéricamente



$$\Delta P_{N_2O_5} = -kRT \Delta T \Rightarrow \frac{\Delta P_{N_2O_5}}{\Delta T} = -kRT \quad \text{El cociente debe ser una constante para una T fija}$$

$$\text{Para } T=273+25=298 \text{ K} \quad \frac{\frac{175}{760} - \frac{350}{760}}{6,1 \cdot 3600} = -1,049 \cdot 10^{-5} \neq \frac{\frac{250}{760} - \frac{500}{760}}{6,1 \cdot 3600} = -1,498 \cdot 10^{-5} \quad \text{No se cumple}$$

Para $T=273+55=328 \text{ K}$ tampoco se cumple, son mismos valores cambiando 6,1 h por 8,2 min
 -Orden 1, $\alpha=1$. Numéricamente

$$\frac{dP_{N_2O_5}}{P_{N_2O_5}} = -k dt \Rightarrow \ln \frac{P_{N_2O_5f}}{P_{N_2O_5i}} = -kt \Rightarrow \frac{\ln \frac{P_{N_2O_5f}}{P_{N_2O_5i}}}{t} = -k \quad \text{El cociente debe ser una constante para T fija}$$

(la constante de velocidad depende de la temperatura con la ecuación de Arrhenius)

$$\text{Para } T=273+25=298 \text{ K} \quad \frac{\ln \frac{175}{350}}{6,1 \cdot 3600} = \frac{\ln \frac{250}{500}}{6,1 \cdot 3600} = -3,156 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad \text{Se cumple}$$

$$\text{Para } T=273+55=328 \text{ K} \quad \frac{\ln \frac{175}{350}}{8,1 \cdot 60} = \frac{\ln \frac{250}{500}}{8,1 \cdot 60} = -1,409 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad \text{Se cumple}$$

Dado que se cumple para orden 1 no lo comprobamos para órdenes superiores.

Por lo tanto es de orden 1: $v = k[N_2O_5] \quad P_{N_2O_5f} = P_{N_2O_5i} \cdot e^{-kt}$

Comentario cualitativo interesante de sleepylavoisier:

Si nos fijamos en los datos, las presiones parciales finales de N_2O_5 son la mitad de las presiones parciales iniciales a $t=0$. Entonces esos tiempos son los periodos de semirreacción (o tiempo de vida media como lo nombraron en problema Madrid 2012) a 25°C y a 55°C . Por otro lado, los tiempos finales, a cada temperatura, parece que se conservan independientemente de la concentración inicial (o presión parcial inicial) del N_2O_5 . En el caso de reacciones de primer orden (no para segundo, ni tercer, etc orden) el periodo de semirreacción es independiente de la concentración de reactivo inicial, y para el tipo de reacción que nos ocupa vale $\ln 2/k$. Luego coincido con primer orden y despejaría, a partir de aquí, $k = \ln 2 / (t_{1/2})$.

2.- Con los cálculos anteriores

$$k(25^\circ\text{C}) = 3,156 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k(55^\circ\text{C}) = 1,409 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

3.- Podemos relacionar la energía de activación con la constantes de velocidad calculadas en el

apartado b mediante la ecuación de Arrhenius $k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$

Como tenemos dos valores a dos velocidades, si realizamos el cociente

$$\frac{k(25^\circ\text{C})}{k(55^\circ\text{C})} = \frac{A e^{\frac{-E_a}{R(273+25)}}}{A e^{\frac{-E_a}{R(273+55)}}} = \frac{3,156 \cdot 10^{-5}}{1,409 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow \frac{-E_a}{8,31(273+25)} + \frac{E_a}{8,31(273+55)} = -3,7987$$

$$E_a = \frac{-3,7987 \cdot 8,31}{\frac{1}{328} - \frac{1}{298}} = 102850 \text{ J/mol} = 102,85 \text{ kJ/mol}$$

Validamos con un valor de referencia

Química general para las ciencias ambientales, Remedios González Luque

<https://books.google.es/books?id=dF7al6i3AXgC&pg=PA309&lpg=PA309>

22,4 kcal/mol = 93,632 kJ/mol

Para el factor de frecuencia, conocida la energía de activación



Usando los datos de 25 °C $A = \frac{3,156 \cdot 10^{-5}}{e^{\frac{-102850}{8,31(273+25)}}} = 3,44 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$

Comprobamos que obtenemos mismo valor con datos de 55 °C $A = \frac{1,409 \cdot 10^{-3}}{e^{\frac{-102850}{8,31(273+55)}}} = 3,44 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$