



## QUÍMICA

2. En el estudio de la velocidad de reacción correspondiente a la descomposición del pentaóxido de dinitrógeno, a determinada temperatura, para dar dióxido de nitrógeno y oxígeno se hallaron los siguientes datos experimentales:

Concentración de pentaóxido de dinitrógeno (mol·L <sup>-1</sup> )	1	0,5	0,2	0,15
Velocidad de reacción (mol·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) con respecto al pentaóxido	8,4·10 <sup>-4</sup>	4,3·10 <sup>-4</sup>	1,7·10 <sup>-4</sup>	1,25·10 <sup>-4</sup>

- a) Determina el orden de reacción  
 b) Determina el tiempo de vida media para el pentaóxido de dinitrógeno en este proceso.

a) Aunque no se usa en la resolución el ajuste de la reacción, este ajuste podría realizarse de varias maneras, por ejemplo  $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$  ó  $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$

Como tabla enunciado indica velocidad “respecto al pentaóxido” podemos asumir que se está

utilizando  $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$  y así tenemos  $v = \frac{-d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = 2 \frac{d[O_2]}{dt}$

Si asumimos cinética no compleja la ecuación de velocidad es  $v=k[N_2O_5]^a$ , siendo k la constante cinética, y a el orden de reacción, valores asociados a la reacción y comunes a todos los casos de la tabla.

Si dividimos para dos velocidades y operamos podemos llegar a una expresión para el orden a

$$\frac{v_1}{v_2} = \left( \frac{[N_2O_5]_1}{[N_2O_5]_2} \right)^a \Rightarrow \ln \left( \frac{v_1}{v_2} \right) = a \cdot \ln \left( \frac{[N_2O_5]_1}{[N_2O_5]_2} \right) \Rightarrow a = \frac{\ln \left( \frac{v_1}{v_2} \right)}{\ln \left( \frac{[N_2O_5]_1}{[N_2O_5]_2} \right)}$$

Sustituyendo vemos que a es próximo a 1, es de orden 1 (se incluyen valores en la tabla)

	[N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ]	V		a		a		a	Orden 1 V/[N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ]
1º	1	8,40E-004							8,40E-004
2º	0,5	4,30E-004	1º y 2º	0,966					8,60E-004
3º	0,2	1,70E-004	2º y 3º	1,013	1º y 3º	0,993			8,50E-004
4º	0,15	1,25E-004	3º y 4º	1,069	1º y 4º	1,026	2º y 4º	1,004	8,33E-004 8,46E-004

b) Comenzamos calculando el valor de k, que podemos obtener de varias maneras

Las unidades de k son s<sup>-1</sup>, asociadas a que las unidades de velocidad son mol·L<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>.

1º. De manera muy simple sin promediar datos podríamos decir que coincide numéricamente con la v asociada a  $[N_2O_5]=1$ , ya que  $v=k[N_2O_5]$  al ser de orden 1, con lo que directamente podemos estimar que k es del orden de  $8,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

2º. Incluimos el cálculo de k en la misma tabla en la que comprobamos el orden, calculamos en cada caso  $k[N_2O_5]^1$  y luego promediamos los 4 valores, obteniendo  $k=8,46 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

3º. Realizar un ajuste por mínimos cuadrados, planteando  $v=k[N_2O_5]$  y un ajuste  $y=Bx+A$ , en el que  $y=v$ ,  $x=[N_2O_5]$  y A debe salir aproximadamente 0.

El ajuste se puede hacer con calculadora (por ejemplo la habitual casio fx82), en el que se obtiene:

$r=0,999884269$  (buen ajuste lineal)

$B=8,403556772 \cdot 10^{-4}$

$A=2,585499315 \cdot 10^{-6}$

Obtenemos una k similar, pero este método es más preciso



Validamos el ajuste con wolframalpha y realizamos la representación

<https://www.wolframalpha.com/input/?i=linear+fit%28%281,8.4e-4%29,%280.5,4.3e-4%29,%280.2,1.7e-4%29,%280.15,1.25e-4%29%29>

Expresándolo con 2 cifras significativas, el resultado sería  $k=8,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Input interpretation:

fit	
data	$\{\{1, 8.4 \times 10^{-4}\}, \{0.5, 4.3 \times 10^{-4}\}, \{0.2, 1.7 \times 10^{-4}\}, \{0.15, 1.25 \times 10^{-4}\}\}$
model	linear function

Least-squares best fit:

$$0.000840356 x + 2.5855 \times 10^{-6}$$

Fit diagnostics:

AIC	BIC	$R^2$	adjusted $R^2$
-81.4643	-83.3054	0.999769	0.999653

Enunciado indica “tiempo de vida media” que no es totalmente claro: puede hacer referencia a tiempo de vida promedio o a tiempo de semivida, el tiempo que tarda en reducirse a la mitad, (enlaza con tiempo de semidesintegración “half life” y tiempo de vida promedio “mean lifetime” en desintegración radiactiva / ecuaciones de velocidad de primer orden)

Si asumimos que hace referencia a semivida:

En forma diferencial

$$\frac{-d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5] \Rightarrow -\frac{d[N_2O_5]}{[N_2O_5]} = k dt \Rightarrow -(\ln([N_2O_5]) - \ln([N_2O_5]_0)) = k t$$

Si  $[N_2O_5] = [N_2O_5]_0 / 2$ ,

$$-\ln\left(\frac{([N_2O_5]_0/2)}{[N_2O_5]_0}\right) = k T_{1/2} \rightarrow T_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} = \frac{\ln(2)}{8,4 \cdot 10^{-4}} = 825 \text{ s}$$

Si asumimos que hace referencia a vida promedio

$$\tau = \frac{T_{1/2}}{\ln(2)} = \frac{1}{k} = 1190 \text{ s}$$

Plot of the least-squares fit:

