

Módulo de Cinética

OBJETIVOS

Al finalizar este módulo usted podrá:

- ▶ Relacionar la rapidez con que desaparecen y se forman diferentes sustancias en una reacción química.
- ▶ Determinar el orden respecto a cada especie envuelta en la reacción química.
- ▶ Determinar la ecuación general de la rapidez de la reacción (Ley de la rapidez).
- ▶ Calcular la constante específica de la rapidez de la reacción.

INTRODUCCIÓN

La cinética química trata sobre la rapidez de las reacciones químicas y los factores que afectan la misma. En algunos casos nos permite decir algo sobre los pasos que siguen los reactivos hasta convertirse en productos (mecanismo de la reacción).

Entendemos por rapidez de una reacción química, la razón con que cambia la concentración de un reactivo o producto con el tiempo. Puede expresarse como la rapidez promedio (r) o rapidez de la reacción para un intervalo de tiempo medible ($\Delta t \neq 0$) o como rapidez instantánea (r_i) o rapidez de la reacción para un instante ($\Delta t \rightarrow 0$).

Como expresar y Calcular la Rapidez

El cálculo de la rapidez de una reacción química puede ser a partir de un método gráfico o de un método analítico, tanto para la rapidez promedio como para la rapidez instantánea.

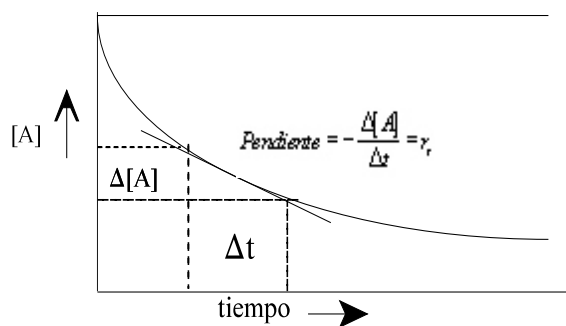
Podemos expresar la rapidez como:

a) Rapidez promedio (r)

i) Método Gráfico:

Rapidez = r para un intervalo de tiempo. Puede determinarse como el negativo de la recta secante a la curva de $[A]$ vs t en el intervalo deseado. Requiere la recolección de datos a lo largo de un tiempo considerablemente largo.

Para la descomposición de $A \rightarrow B$,
la determinación se hace desde la tabla de datos de $[A]$ vs t .



$r = -$ pendiente de la recta secante a la curva en el intervalo deseado

ii) Método Analítico:

► Para la reacción $A \rightarrow B$ donde:

$$r = \frac{\text{Aparición de } B}{\text{tiempo}} \quad [] = \text{concentración en molaridad}$$

$$r = \frac{\text{razón de Desaparición de } A}{\text{tiempo}} \quad t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}$$

$$r = \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$$r = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t}; \text{ donde la reacción entre } r_A \text{ y } r_B \text{ está dada por:}$$

$$- \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

Se puede expresar la rapidez en términos de la formación del producto **B** o de la desaparición del reactivo **A**.

Cuando la estequiometría de la reacción no es de 1:1, la rapidez de desaparición del reactivo no es igual a la rapidez de formación del producto.

► Para la reacción: $2 A \rightarrow B$

$$r = - \frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

Ejemplos:

Ejemplo # 1:

Expresar la rapidez de la reacción $2A + B_2 + C \rightarrow A_2B + BC$ en términos de A y A_2B

SOLUCIÓN:

$$-\frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[A_2B]}{\Delta t}$$

Ejemplo # 2:

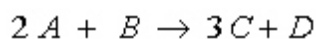
Expresar la rapidez de la reacción $2A + B_2 + C \rightarrow A_2B + BC$ en términos de B_2 y A_2B

SOLUCIÓN:

$$-\frac{\Delta[B_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[A_2B]}{\Delta t}$$

Ejemplo # 3:

Expresar la rapidez de la reacción en términos de cada una de las especies envueltas:

**SOLUCIÓN:**

$$r = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

$$r = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{3} \frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$

$$\text{Entonces: } -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{2}{3} \frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$

Ejemplo # 4:

Uno de los métodos comerciales para preparar cloro utiliza la reacción

$4 \text{HCl}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)} + 2 \text{Cl}_{2(g)}$. En un instante, dado la rapidez de aparición de cloro era de 0.01 M / min .

DETERMINE para el mismo instante:

$$a) \quad -\frac{\Delta[\text{HCL}]}{\Delta t} \quad -\frac{\Delta[\text{HCL}]}{\Delta t} = 2 \frac{\Delta[\text{Cl}_2]}{\Delta t} = 2(0.01) \frac{\text{M}}{\text{min}}$$

$$b) \quad -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} \quad -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{Cl}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} (0.01) \frac{\text{M}}{\text{min}}$$

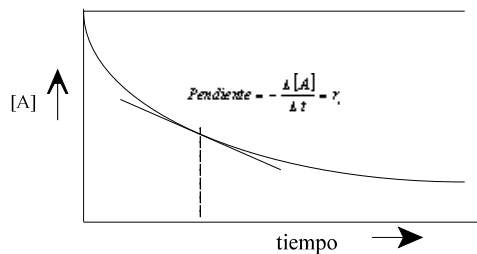
$$c) \quad \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t} \quad \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{Cl}_2]}{\Delta t} = 0.01 \frac{\text{M}}{\text{min}}$$

b) **Rapidez instantánea** (r_t)

Rapidez = r_t al tiempo de interés. Puede determinarse como el negativo de la pendiente de la recta tangente a la curva de [] vs t en el tiempo de interés. La determinación se hace desde la tabla de datos de [] vs t .

i) **Método Gráfico:**

Para la descomposición de $A \rightarrow B$, t_t



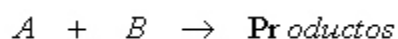
$r = -$ pendiente de la recta tan gente a la curva en el intervalo deseado

ii) *Método analítico*

- ▶ Se determinará utilizando para el reaccionante A la expresión

$$r = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

- ▶ Utilizando la Ley de la Rapidez
Esta requiere que el experimento se repita varias veces (mínimo tres veces). La siguiente tabla de datos es para la reacción :



<i>Experimento #</i>	$[A]_i$	$[B]_i$	r_i
1			
2			
3			

La rapidez de una reacción disminuye con el pasar del tiempo debido a que la concentración de los reactivos disminuye. Este hecho nos permite expresar la rapidez de una reacción en términos de una ecuación que llamaremos *Ley de la Rapidez*.

Para la ecuación $aA + bB \rightarrow cC + dD$,
la *Ley de la Rapidez* será:

$$r = k [A]^n [B]^m$$

donde,

k = constante específica de la rapidez de la reacción

m = orden de la reacción con respecto a A

n = orden de la reacción con respecto a B

m + n = orden total de la reacción (son números que pueden determinarse experimentalmente)

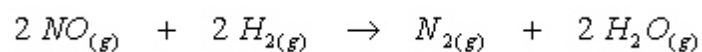
c) **Rapidez inicial ($r_{t=0}$)**

Es la rapidez en el tiempo cero (tiempo inmediato después de iniciarse la reacción o de mezclar los reactivos). Puede determinarse en una curva concentración vs. tiempo como el negativo de la pendiente de la recta tangente a la curva en el $t = 0$.

Ejemplos:

Ejemplos # 1:

La tabla a continuación representa datos experimentales para la siguiente reacción a una temperatura dada.



$$r = k [\text{NO}]^n [\text{H}_2]^m$$

DETERMINE:

- i) Orden respecto a NO
- ii) Orden respecto H₂
- iii) Valor de k
- iv) Ley de la rapidez
- v) Orden total de la reacción

<i>Experimento #</i>	<i>[NO]</i>	<i>[H₂]</i>	<i>r_{t=0}</i>
1	0.01	0.01	1
2	0.02	0.01	4
3	0.01	0.02	2

SOLUCIÓN:i) **Orden respecto a NO**

Luego de hacer un control de variables de $[H_2]$ seleccione el experimento #1 y el #2,

$$r_2 = [0.02]^n [0.01]^m = 4$$

$$r_1 = [0.01]^n [0.01]^m = 1$$

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{[0.02]^n}{[0.01]^n} = \frac{4}{1}$$

$$r = \frac{[0.02]^n}{[0.01]^n} = \left(\frac{0.02}{0.01}\right)^n = 2^n$$

$$2^n = 4 \quad n = 2, \text{ es segundo orden respecto a NO}$$

ii) **Orden respecto H_2**

De los experimentos 1 y 3 donde $[NO]$ es constante obtendrá en forma semejante:

$$2^m = 2$$

$$m = 1, \text{ es de primer orden respecto a } H_2$$

iii) **Valor de k**

$$k = \frac{r}{[NO]^2 [H_2]^1} \text{ del experimento numero 1 (puede usar 2 o 3)}$$

$$k = \frac{1 \text{ M / min}}{[.01]^2 [0.01]^1}$$

$$k = 10^6 \text{ min}^{-1} \text{ M}^{-2}$$

iv) **Ecuación de la rapidez**

$$r = 10^6 [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]^1$$

v) **Orden total de la reacción**

$$\text{Orden total de la reacción} = n + m = 3$$

Ejemplo # 2:

Calcule el orden de la reacción respecto a cada especie envuelta y el orden total de la reacción dada la información a continuación.



Corrida #	[A]	[B]	Formación C $r \text{ (M s}^{-1}\text{)}$
1	0.933	0.933	1.41 E + 01
2	1.865	0.933	5.65 E + 01
3	0.933	1.865	1.13 E + 02

CALCULE:

- i) Orden A = ?
- ii) Orden B = ?
- iii) Orden total = ?

SOLUCIÓN :

- i) **Orden A**
Para las corridas #1 y #2

$$\frac{5.65 \text{ E} + 01}{1.41 \text{ E} + 01} = \left(\frac{1.865}{0.933} \right)^n$$

$$8 = 2^n$$

$$n = 2$$

ii) **Orden B**

Para corridas #1 y #3

$$\frac{1.13 \text{ E } + 02}{1.41 \text{ E } + 01} = \left(\frac{1.865}{0.933} \right)^m$$

$$8 = 2^m$$

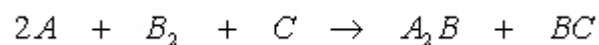
$$m = 3$$

iii) **Orden total**

$$\begin{aligned} \text{orden total} &= n + m \\ &= 2 + 3 = 5 \end{aligned}$$

Ejemplo #3:

Calcule el orden de la reacción respecto a cada especie envuelta y el orden total de la reacción dada la información a continuación.



Corrida #	[A]	[B]	[C]	(Formación BC) $r \text{ (M min}^{-1}\text{)}$
1	0.820	0.820	0.820	1.62 E - 04
2	1.630	1.220	0.820	6.50 E - 04
3	0.820	1.220	0.820	1.62 E - 04
4	0.820	1.630	1.630	3.25 E - 04

CALCULE:

- i) Orden A = ?
- ii) Orden B = ?
- iii) Orden C = ?
- iv) Orden Total = ?

SOLUCIÓN :i) **Orden B**

Para las corridas #1 y #3, cambio [B] pero no cambia la rapidez, por lo tanto el orden B = 0

ii) **Orden A**

Para las corridas #1 y #2 ó #2 y #3

$$\frac{r_2}{r_1} = \left(\frac{[A]_2}{[A]_1} \right)^n$$

$$\frac{6.50 \text{ E} - 04}{1.62 \text{ E} - 04} = \left(\frac{1.630}{0.820} \right)^n$$

$$4 = 2^n$$

iii) **Orden C**

Para las corridas #3 y #4 sustituyendo los valores correspondientes

$$\frac{r_4}{r_3} = \frac{3.25 \text{ E} - 04}{1.62 \text{ E} - 04} \left(\frac{1.630}{0.820} \right)^l$$

$$2 = 2^l$$

$$l = 1$$

iv) **Orden Total**

$$\begin{aligned} \text{orden total} &= n + m + l \\ &= 2 + 0 + 1 = 3 \end{aligned}$$

Se puede calcular k con los datos correspondientes a cualquiera de las corridas. Utilizando la corrida número 1 y sustituyendo en la ecuación.

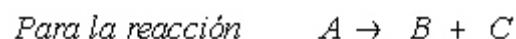
$$k = \frac{1.62 \text{ E} - 04}{(0.820)^2 (0.820)}$$

$$k = 2.94 \times 10^{-4} \text{ M}^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Ecuaciones Integradas para las diferentes ordenes de las reacciones químicas

La ley de rapidez permite determinar la rapidez de la reacción a unas concentraciones específicas de reactivos una vez se ha determinado. La ley de rapidez se puede integrar para convertirla en una ecuación que permita determinar las concentraciones de reactivos a un tiempo dado en la reacción.

a) Para reacciones de primer orden:



$$r = +k[A] \quad \left(r = -\frac{d[A]}{dt} \right)$$

$$k[A] = -\frac{d[A]}{dt}$$

de la integración se obtiene:

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{1}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

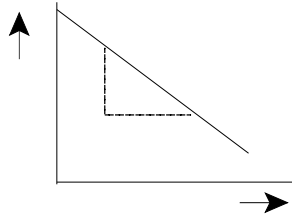
También puede expresarse siguiendo la ecuación de la recta $y = mx + b$.

$$\ln [A]_t - \ln [A]_0 = -kt$$

$$\ln [A]_t = -(k)t + \ln [A]_0$$

donde:

$$y = \ln [A]_t \quad m = -k \quad x = t \quad b = \ln [A]_0$$

Gráfica # 1: Ecuación de Primer Orden

Para reacciones que envuelven gases, ya que

$$[A] = \frac{n_A}{V} = \frac{P_A}{RT}$$

Luego de sustituir resulta que:

$$\ln(P_A)_t = -kt + \ln(P_A)_0$$

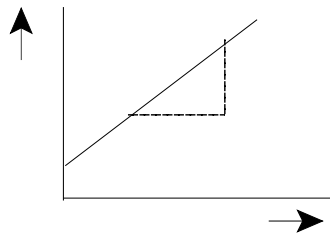
b) Para reacciones de Segundo Orden:

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

Se tiene la forma de la ecuación de línea recta $y = mx + b$

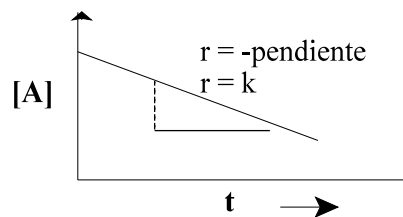
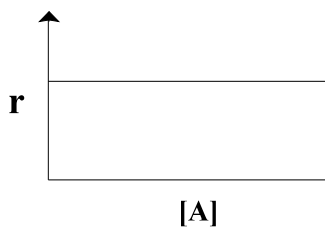
donde:

$$y = \frac{1}{[A]_t}, \quad m = k, \quad x = t, \quad b = \frac{1}{[A]_0}$$

Gráfica #2: Ecuaciones de Segundo Orden**c) Para reacciones de Orden Cero**

$$[A]_t = -k t + [A]_0$$

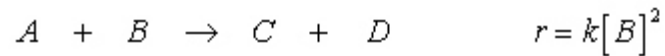
De la representación gráfica se puede inferir el orden de la reacción para la reacción.

Gráfica #3: Ecuación de Orden Cero

Ejemplos:

Ejemplo #1:

¿Cuál será la concentración de B en la siguiente reacción luego de transcurrir 10 minutos de reacción? La concentración inicial de B era $3.00 \times 10^{-1} \text{ M}$ y la constante de rapidez tiene un valor de $0.622 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ a 30°C .



SOLUCIÓN:

La reacción es de segundo orden, por lo tanto:

$$\frac{1}{[B]_t} - \frac{1}{[B]_0} = kt$$

$$\frac{1}{[B]_t} = kt + \frac{1}{[B]_0}$$

$$[B]_t = \frac{[B]_0}{[B]_0(kt + 1)}$$

$$[B] = \frac{3.00 \times 10^{-2} \text{ M}}{3.00 \times 10^{-2} \text{ M} (0.622 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1})(10.0 \text{ min}) + 1}$$

$$[B] = 1.05 \times 10^{-1} \text{ M}$$

Ejemplo # 2:

¿Cuánto tiempo se requiere para consumir 2.5×10^{-2} M de A_2 si la concentración inicial del compuesto era 0.40 M? ($k = 7.1 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)



SOLUCIÓN:

La reacción es de segundo orden, por lo tanto

$$\frac{1}{[B]_t} - \frac{1}{[B]_0} = kt$$

$$t = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{[B]_t} - \frac{1}{[B]_0} \right)$$

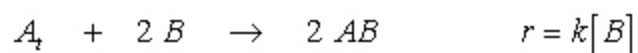
$$[B]_{t=10\text{min}} = 0.40 - 0.025$$

$$t = \frac{1}{7.1} \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \times \left(\frac{1}{0.375} - \frac{1}{0.40} \text{ M} \right)$$

$$t = 23.9 \text{ s}$$

Ejemplo # 3:

Si se colocan 0.21 moles de B en 1.3 litros de solución a cierta temperatura, ¿cuántos moles de B quedarán al cabo de 4 minutos? El valor de la constante de rapidez es $0.000222 \text{ (s}^{-1}\text{)}$,



SOLUCIÓN:

$$\ln[B]_t = -kt + \ln[B]_0$$

$$[B]_0 = \frac{0.21}{1.3} = 0.16$$

$$\ln[B]_t = - (0.000222 \text{ s}^{-1}) \left(\frac{4 \text{ min} \times 60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \right) + \ln 0.16$$

$$[B]_t = 0.152 \text{ M}$$

$$\text{mol } B = 0.152 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 1.3 \text{ L}$$

$$\text{mol } B = 0.198 \text{ mol}$$

Ejemplo # 4:

¿Cuánto tiempo se requiere para que se consuman 0.010 M de B si la concentración inicial del compuesto es 0.070 M y la constante de rapidez es 0.0040 (M⁻¹ s⁻¹)?

$$\frac{1}{[B]_t} - \frac{1}{[B]_0} = kt$$

$$t = \frac{1}{k} \left[\frac{1}{[B]_t} - \frac{1}{[B]_0} \right] s$$

$$t = \frac{1}{.004} \left[\frac{1}{.07} - \frac{1}{[B]_0} \right] s$$

$$t = 600 s \left(\frac{1 \text{ min}}{60 s} \right) = 10 \text{ min}$$

Tiempo de Vida Media

OBJETIVOS

- ▶ Calcular el tiempo de vida media para una reacción dada.
- ▶ Determinar el tiempo requerido para que se consuma cierta cantidad de una especie química en una reacción, dada la información cinética pertinente.
- ▶ Calcular la cantidad de una especie química que se consume en cierto tiempo, dados los datos cinéticos correspondientes a la reacción.

INTRODUCCION

El tiempo de vida media para una reacción se define como el tiempo requerido para reducir la concentración de la especie reaccionante a la mitad de su valor previo. ($[A]_t = \frac{1}{2} [A]_0$)

1) *Reacción de Primer Orden:*

$$r = k [A]; \left(r = - \frac{d[A]}{dt} \right)$$

integrando: $\ln [A]_t = k t + \ln [A]_0$

sustituyendo: $[A]_t = \frac{1}{2} [A]_0$ para $t_{\frac{1}{2}}$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$$

2) Reacción de Segundo Orden

$$r = k[A]^2; \quad \left(r = -\frac{d[A]}{dt} \right)$$

$$\text{integrando:} \quad \frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\text{sustituyendo:} \quad [A]_t = \frac{1}{2} [A]_0 \text{ para } t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

3) Reacción de Orden Cero:

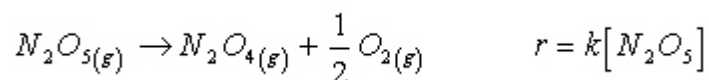
De forma análoga para reacciones de orden cero

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

Ejemplos:

Ejemplo #1:

Determine el tiempo de vida media del compuesto N_2O_5 en la siguiente reacción a $25^\circ C$ si la constante de rapidez es de $1.68 \times 10^{-1} s^{-1}$.



SOLUCIÓN:

La reacción es de primer orden, por lo tanto:

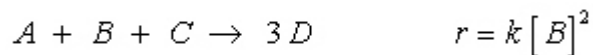
$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{1.68 \times 10^{-2} s^{-2}}$$

$$t_{1/2} = 41.2 s$$

Ejemplo # 2:

¿Cuál es el tiempo de vida media, ($t_{1/2}$), de B en una reacción a cierta temperatura si la concentración inicial del compuesto es .027M? El valor de la constante de rapidez para la reacción es 0.039 ($M^{-1} s^{-1}$).



SOLUCIÓN:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k [B]_0}$$

$$= \frac{1}{(0.039)(0.027)} s$$

$$t_{1/2} = 0.950 s \left(\frac{1 \text{ min}}{60 s} \right)$$

$$t_{1/2} = 16 \text{ min}$$

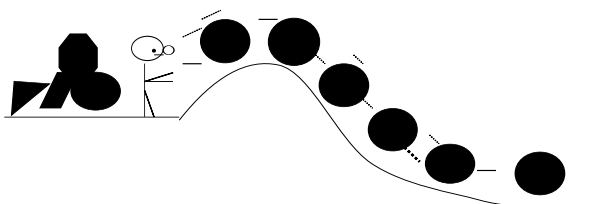
Teoría del estado de transición

OBJETIVOS:

Al finalizar el estudio de este módulo usted podrá:

- ▶ Describir una reacción química en términos del perfil de la reacción, complejo activado y energía de activación.
- ▶ Utilizando la ecuación de Arrhenius, calcular el valor de la constante específica de la rapidez a una temperatura, conociendo su valor a otra temperatura y la energía de activación.
- ▶ Dados los valores de la constante específica de la rapidez a dos temperaturas diferentes, calcular la energía de activación.
- ▶ Describir la función de un agente catalítico en una reacción química dada.

Gráfica #1: Perfil de una reacción química



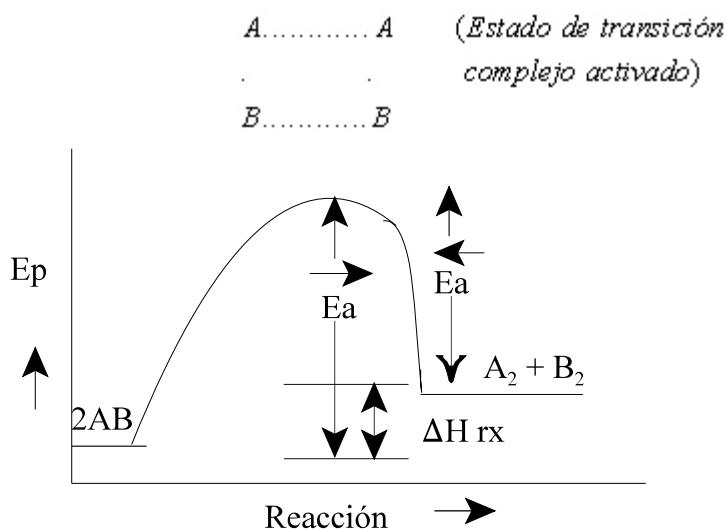
INTRODUCCIÓN:

Teoría del Estado de Transición

La teoría del estado de transición trata de explicar la rapidez de las reacciones químicas en términos de la energía y geometría de las especies reaccionantes en el momento de colisión para formar los productos. Las moléculas se aproximan disminuyendo su energía potencial. En el momento de la colisión, se requiere cierta energía cinética mínima, de forma tal, que puede transformarse en energía potencial y luego en energía cinética, la que utilizarán los productos para separarse. Dicha energía se conoce como energía de activación, E_a .

Los cambios en energía potencial con el progreso de una reacción química se observan en los diagramas a continuación.

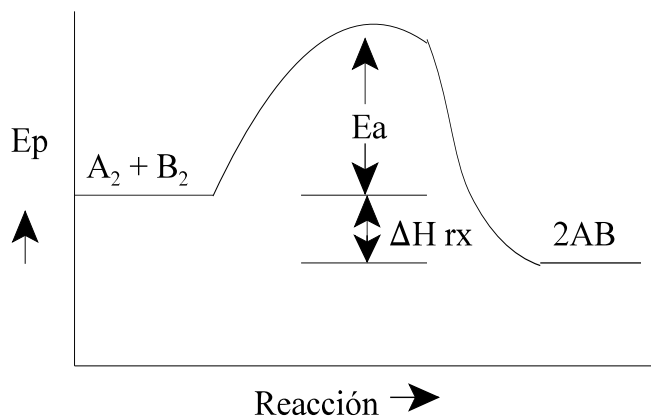
a) *Para la reacción endotérmica:* $2 AB \rightarrow A_2 + B_2$



→
Ea = Ea para la reacción tal y como está escrita.
←
Ea = Ea para la reacción opuesta.

ΔH rx = cambio en entalpía de la reacción.

b) *Para la reacción exotérmica* $A_2 + B_2 \rightarrow 2 AB$



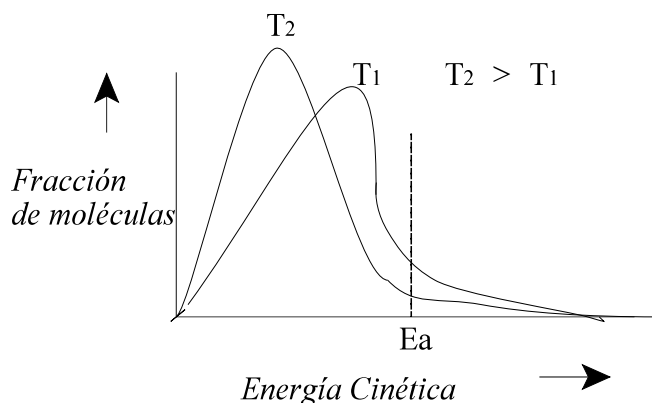
factores que afectan la rapidez de las reacciones

Los factores que afectan la rapidez de las reacciones químicas son las siguientes:

1) *Temperatura:*

Se observa para la mayoría de las reacciones químicas que la rapidez de las mismas aumenta con aumentos en temperatura y que se requiere la energía mínima E_a para que ocurra la reacción.

La distribución de energía cinética en un sistema es como sigue:



*La fracción total de moléculas con energía igual o mayor que E_a está dada por el **área sombreada**. Dicha fracción es mayor para T_2 que para T_1 .*

La magnitud de la constante específica de la rapidez (k), la cual corresponde a la rapidez de la reacción cuando las concentraciones son 1 M, depende de la magnitud de E_a y de la temperatura absoluta (T). Cuantitativamente la relación está dada por la ecuación de Arrhenius.

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

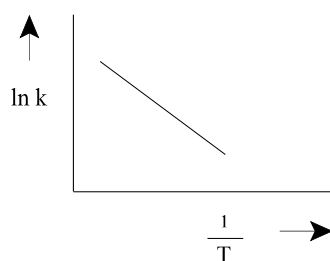
Sacando logaritmo natural a ambos lados se obtiene la siguiente expresión:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A$$

Donde:

- k = constante específica de la rapidez
- A = constante de Arrhenius
- R = constante del gas ideal
- T = temperatura en K
- E_a = energía de activación

Dicha ecuación tiene la forma de la ecuación $y = mx + b$, por lo cuál, a partir de una gráfica como sigue:



Puede determinarse E_a porque la pendiente es:

$$m = -E_a / R$$

Podemos, además, determinar k a una temperatura conociendo k a otra temperatura y la E_a utilizando la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \times T_1} \right)$$

Ejemplos:

Ejemplo # 1:

La constante específica de la rapidez (k_1) es $2.41 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ a 300°C (t_1) para la reacción *CICLOPROPANO* \rightarrow $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ y a 400°C (t_2) $k_2 = 1.16 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

DETERMINAR la Energía de Activación (E_a) y la constante de Arrhenius (A) para esta reacción. Expresar E_a en KJ/mol .

Corrida #	k (s^{-1})	T (K)
1	2.41×10^{-10}	573
2	1.16×10^{-6}	673

a) Energía de Activación (E_a)

$$\ln \left(\frac{2.41 \times 10^{-10}}{1.16 \times 10^{-6}} \right) = \frac{E_a}{8.314} \left(\frac{673 - 573}{673 \times 573} \right)$$

$$-3.68 = E_a (-1.36 \times 10^{-6})$$

$$E_a = 2.71 \times 10^3 \frac{J}{mol} = 271 \frac{KJ}{mol}$$

b) Constante de Arrhenius (A)

$$\ln A = \ln k + \frac{E_a}{RT}$$

Substituyendo T_1 y k_1

$$\ln A = \ln 2.41 \times 10^{-10} + \frac{2.71 \times 10^5}{(8.314)(573)}$$

$$A = 1.6 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

Ejemplo # 2:

La energía de activación de cierta reacción, E_a , tiene un valor de 51.18 Kcal/mol y una constante de rapidez de $.824 \text{ s}^{-1}$ a 596 K. ¿Cuál será el valor de la constante de rapidez a 1066 K? ($R = 1.99 \times 10^{-1} \text{ Kcal/mol} \times \text{K}$)

SOLUCIÓN:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln k_2 = \ln k_1 - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$k_2 = 1.50 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

Ejemplo # 3:

La reacción de formación de cierto compuesto tiene una constante de rapidez de $0.57 \text{ M}^{-4} \text{ s}^{-1}$ a 499K y $2384.96 \text{ (M}^{-4} \text{ s}^{-1})$ 1003 K . **CALCULE** la energía de actuación (E_a), para la reacción ($R = 8.31 \times 10^{-3} \text{ KJ/mol k}$).

SOLUCIÓN:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$E_a = \left(\frac{R \times T_1 \times T_2}{T_1 - T_2} \right) \ln \frac{k_1}{k_2}$$

$$E_a = \left(\frac{(8.314 \times 10^{-3})(499)(1003)}{(499 - 1003)} \right) \ln \frac{0.57}{2,384.96}$$

$$E_a = 38.8283 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$

2) Presencia de Catalizadores

La rapidez de una reacción química puede aumentarse aumentando la fracción de moléculas con la energía mínima, E_a , lo cual puede lograrse aumentando la temperatura.

A su vez la rapidez de una reacción química puede ser alterada cambiando la ruta entre reactivos y productos utilizando sustancias cuyo efecto es de cambiar E_a . Llamamos a estas sustancias agentes catalíticos (bajan E_a) e inhibidores (aumentan E_a). La catálisis puede ser:

i) homogénea:

Las especies reactantes y el agente catalítico están en la misma fase.

ii) heterogénea:

El agente catalítico está presente en una fase diferente a la de las especies reacción.