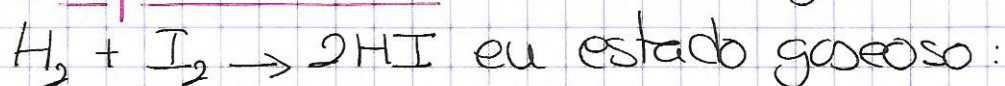


• Ejercicio 10º 2. - Dada la siguiente reacción:



$$K_c? \quad 0'5 \cdot 10^{-3} \quad 2'5 \cdot 10^{-3} \quad 14 \cdot 10^{-3} \quad 25 \cdot 10^{-3} \quad 64 \cdot 10^{-3}$$

$$T(^{\circ}\text{C}) \quad 326 \quad 356 \quad 393 \quad 407 \quad 472.$$

a) Haciendo la gráfica, hallar E_a

b) Justificar el orden de la reacción.

c) E_a de la reacción inversa.

Datos: $\Delta H_f(\text{HI})$; $\Delta H_f(\text{I}_2)$ y R.

La dependencia de la constante de velocidad con la temperatura, se puede expresar mediante la ecuación de Arrhenius.

$$K = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad \left\{ \begin{array}{l} E_a = \text{E necesaria para alcanzar} \\ \text{el estado de transición.} \\ A = \text{factor de frecuencia} \\ \text{(tiene las mismas unidades} \\ \text{que K).} \end{array} \right.$$

En su forma linealizada:

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

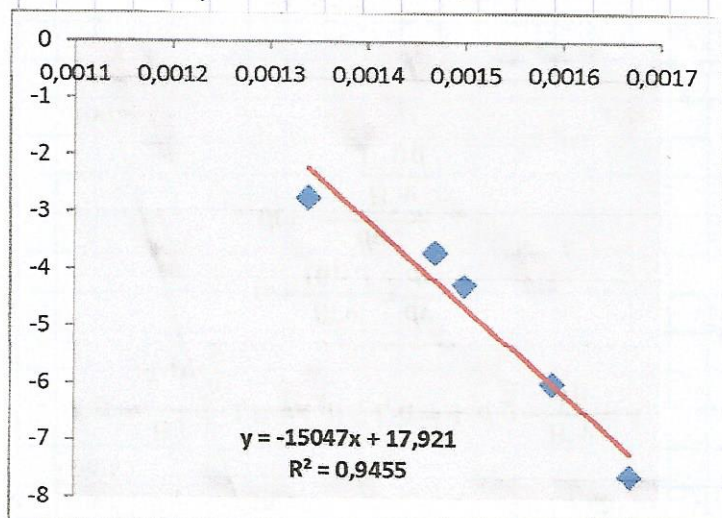
Esta ecuación corresponde a una línea recta de la forma $y = a + bx$, donde lo ordenado en el origen es $\ln A$ y la pendiente de la gráfica es:

$$-\frac{E_a}{R}.$$

Por tanto, representando $\ln K$ vs $1/T$, podemos calcular el valor de E_a .

Tabla de valores:

K	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$14 \cdot 10^{-3}$	$25 \cdot 10^{-3}$	$64 \cdot 10^{-3}$
T(K)	599	629	666	680	745
ln K	-7,6	-5,99	-4,27	-3,69	-2,75
1/T	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,47 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$



Los valores que se obtienen para el ajuste de la recta con la calculadora son:

$$A = 18,133$$

$$r = -0,972$$

$$B = -15179,5$$

Utilizando estos datos:

$$-\frac{E_a}{R} = -15179,5 \rightarrow E_a = 15179,5 \cdot 8,31$$

$$[E_a = 126 \text{ kJ/mol.}]$$

Formación del yoduro de hidrógeno: de la reac. y la ley de velocidad vienen dados por:



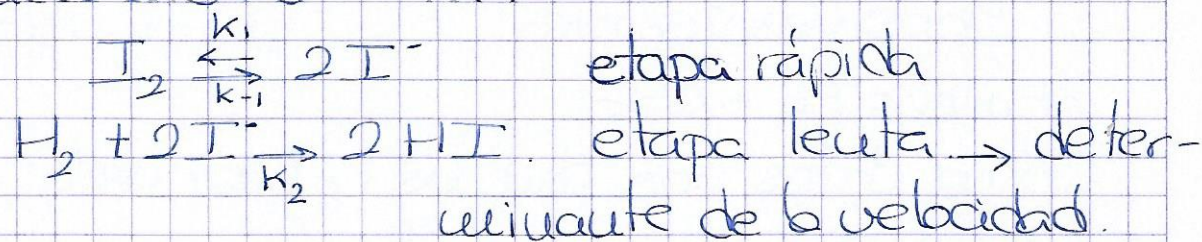
$$V = K \cdot [\text{H}_2]^\alpha [\text{I}_2]^\beta$$

Si conocemos los unidades de K (¿los dan en la tabla de valores?), el orden de la reacción se puede deducir por un simple análisis dimensional ya que:

$$K = \frac{V}{[\text{H}_2]^\alpha [\text{I}_2]^\beta} \Rightarrow [K] = \frac{\text{M/s}}{\text{M}^\alpha \cdot \text{M}^\beta} = \frac{\text{M/s}}{\text{M}^{\alpha+\beta}} \quad \text{Considerando un poco de teoría:}$$

Durante mucho tiempo se pensó que la reacción ocurría en una sola etapa y que se trataba de una reacción bimolecular. Con el tiempo se observó que transcurría mediante la formación de yoduro. (Henry Eyring; trabajos publicados en 1967).

El mecanismo sería:



La velocidad de la reacción sería:

$$v = k_2 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}^-]^2 \quad [1]$$

de $[\text{I}^-]$ la podemos obtener de la etapa rápida teniendo en cuenta que es un equilibrio y por tanto, la velocidad de la reacción directa coincide con la de la reacción inversa.

$$\begin{array}{l} v_d = k_1 \cdot [\text{I}_2] \\ v_i = k_{-1} \cdot [\text{I}^-]^2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} v_d = k_1 \cdot [\text{I}_2] \\ v_i = k_{-1} \cdot [\text{I}^-]^2 \end{array}} \right\} v_d = v_i$$

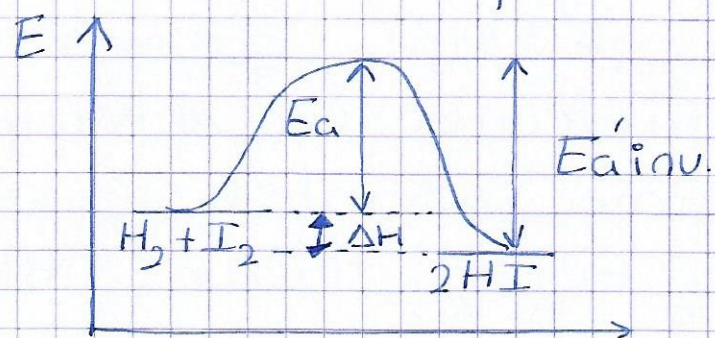
$$k_1 \cdot [\text{I}_2] = k_{-1} \cdot [\text{I}^-]^2 \rightarrow \text{Sustituyendo esta ecuación en [1]: } [\text{I}^-]^2 = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{I}_2]$$

$$v = k_2 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}^-]^2 = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] = k_{\text{veloc}} \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$$

Por tanto, vemos que se cumple que la reacción es de orden 1 con respecto a los reactivos y orden total = 2.

Las unidades de k que tendrían que dar serían $\text{L/mol} \cdot \text{s}$.

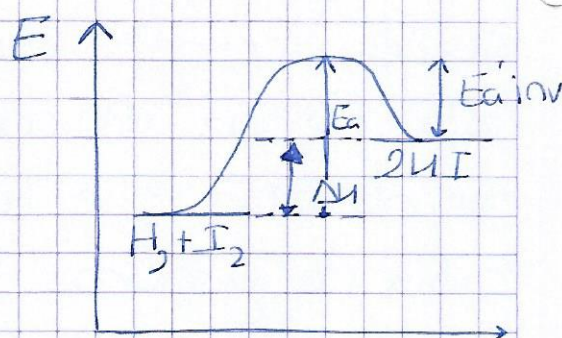
Para calcular la E_a del proceso inverso, tenemos en cuenta que:



Coord. reacción.

Proceso exotérmico.

$$E_{a\text{ inv}} = E_a + |\Delta H_r|$$



Coord.

$$E_{a\text{ inv}} = E_a - \Delta H_r$$

Como datos nos dan los valores de las entalpías del HI y del I_2 ; por lo que podremos calcular la entalpía de la reacción química según:

$$\begin{aligned} \Delta H_r &= \sum n \cdot \Delta H_{f\text{ prod}} - \sum n \cdot \Delta H_{f\text{ reactivos}} = \\ &= 2 \cdot \Delta H_{f\text{ HI}} - \Delta H_{f\text{ I}_2} - \cancel{\Delta H_{f\text{ H}_2}} \end{aligned}$$

0 \rightarrow Entalpía normal o estándar.

Nota: las entalpías dependen de las condiciones de presión y temperatura. Por eso se dice que en condiciones normales (o estándar) la entalpía de formación de cualquier gas puro es cero (lo = con elementos).

El H_2 es gaseoso en condiciones normales y por eso su entalpía de formación es nula. Sin embargo, el I_2 , en condiciones normales es sólido. Por eso, su entalpía no es nula.

Mirando en tablas (dan los datos en el examen) tenemos: $\Delta H_r(\text{HI}) = -52,6 \text{ kJ/mol} \Rightarrow \text{Exotérmica}$.

$$E_{a\text{ inv}} = E_a + \Delta H_r = 126 + 52,6 = 178,6 \text{ kJ/mol.}$$