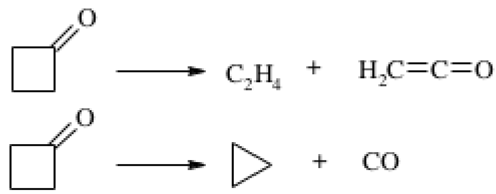
3. Durante la descomposición térmica de la ciclobutanona se obtiene una mezcla de productos como se muestra por las reacciones competitivas:



Escriba la ecuación de velocidad para la $-dC_{C_4H_6O}/dt$ y demuestre que ella es de primer orden. Determine k_1, k_2 y la constante de velocidad de primer orden para $-dC_{C_4H_6O}/dt$, a partir de los datos de McGee y Schleifer a 383 °C, para $[C_4H_6O]$ = 6.50 x 10^{-3} M:

***t*, min**	**$[C_2H_4]$ x 10^5, M**	**$[c\text{-}C_3H_6]$ x 10^5, M s^{-1}**
0,5	0,31	0,21
1,0	0,68	0,24
3,0	1,53	1,24
6,0	2,63	2,20

t(min)	$[A]=Ao-X_B-X_D$	$B=X_B$	$D=X_D$
0	6.50000E-03	0	0
0.5	6.49480E-03	3.10E-06	2.10E-06
1	6.49080E-03	6.80E-06	2.40E-06
3	6.47230E-03	1.53E-05	1.24E-05
6	6.45170E-03	2.63E-05	2.20E-05

La ecuación de velocidad con respecto a [A] quedaría:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_B[A] + k_D[A] \qquad Ec.1$$

Factorizando [A] en Ec.1

$$\boxed{-\frac{dC_{C_4H_8O}}{dt} = [A](k_B + k_D)}$$

Separando variables

$$-\int_{A_o}^{A} \frac{d[A]}{[A]} = (k_B + k_D)\int_0^t dt \qquad Ec.2$$

Integrando en los límites

$$ln[A] - ln[A_o] = -(k_B + k_D)t \qquad Ec.3$$

Despejando [A]

$$[A] = [A_o]e^{-(k_B + k_D)} \qquad Ec.4$$

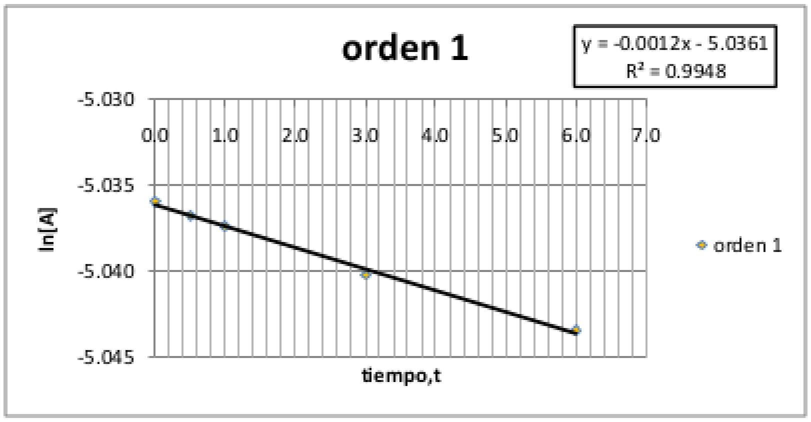
Linealizando la ecuación

$$ln[A] = ln[A_o] - (k_B + k_D)t \qquad Ec.5$$

Y = B + m x

Linealizamos la ecuación integrada para ec. competitivas de primer orden Ec.5 para graficar Ln[A] en las ordenadas contra t en las abscisas.

t, min	Ln[A]
0.0	-5.036
0.5	-5.037
1.0	-5.037
3.0	-5.040
6.0	-5.043



Al graficar Ln[A] vs t nos da una línea recta por lo tanto la reacción es de primer orden. Al graficar obtuvimos la pendiente de la recta que es:

$$m = -(k_B + k_D) = -0.0012 \qquad \therefore \qquad k_B + k_D = 0.0012$$

Para la formación de los productos B y D tenemos que:

Ley de rapidez para el producto [B]

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_B[A] \qquad Ec.6$$

Sustitución de Ec.4 en Ec.6

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_B[A_o]e^{-(k_B+k_D)} \qquad Ec.7$$

Integrando Ec.7

$$[B] = \frac{k_B}{k_B + k_D}[A_o][1 - e^{-(k_B+k_D)}] \qquad Ec.8$$

Ley de rapidez para el producto [D]

$$-\frac{d[D]}{dt} = k_D[A_o]e^{-(k_B+k_D)} \qquad Ec.10$$

Sustitución de Ec.4 en Ec.10

$$[D] = \frac{k_D}{k_B + k_D}[A_o][1 - e^{-(k_B+k_D)}] \qquad Ec.11$$

Integrando Ec.11

$$[D] = \frac{k_D}{k_B + k_D}[A_o][1 - e^{-(k_B+k_D)}] \qquad Ec.12$$

Sustituyendo valores en Ec.9 y Ec.13 podemos obtener un valor promedio de K_B y K_D

t, min	**[B] (M)**	**[D](M)**	**K_B(min^{-1})**	**K_D(min^{-1})**
0	0	0		
0.5	3.10E-06	2.10E-06	0.000954	0.000646
1	6.80E-06	2.40E-06	0.001047	0.000369
3	1.53E-05	1.24E-05	0.000786	0.000637
6	2.63E-05	2.20E-05	0.000677	0.000566
			$\bar{k}_B$ =0.000866	$\bar{k}_D$ =0.000555
Entonces la constante global de la ecuación es kB+ kD = 0.0012 min $^{-1}$ (pendiente de la grafica)				