

GUIA DE EJERCICIOS - EJERCITACION 3: CINÉTICA QUÍMICA

A) Cinética fenomenológica.

A1) Una cierta reacción es de primer orden. Sabiendo que luego de 540 s queda el 32,5% del reactivo:

- Calcular la velocidad específica de la reacción.
- ¿Qué tiempo se necesita para que se descomponga el 25 % del reactivo?

A2) Una sustancia se descompone según una cinética de segundo orden. Si la velocidad específica es de $6.8 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{seg})$, calcular el tiempo de vida media de la sustancia si:

- la concentración inicial es 0.05 M.
- la concentración inicial es 10^{-5} M .

A3) Para distintas concentraciones de los reactivos A y B se ha determinado la velocidad de reacción v . En base a los siguientes datos calcular los órdenes parciales, el orden total de la reacción y la velocidad específica de la misma.

[A] / M	[B] / M	$v / \text{M} \cdot \text{s}^{-1}$
$2.3 \cdot 10^{-4}$	$3.1 \cdot 10^{-5}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$
$4.6 \cdot 10^{-4}$	$6.2 \cdot 10^{-5}$	$4.16 \cdot 10^{-3}$
$9.2 \cdot 10^{-4}$	$6.2 \cdot 10^{-5}$	$1.664 \cdot 10^{-2}$

A4) El NH_3 se descompone sobre un filamento de tungsteno caliente dando como productos N_2 e H_2 . La reacción puede seguirse midiendo el aumento de presión a volumen constante. Cuando la reacción tiene lugar a 900°C con una presión inicial de 200 Torr, se obtienen los siguientes valores:

t / s	100	200	400	600	900	1000
$\Delta p / \text{Torr}$	11	22.1	44	66.3	97.8	110

Determinar el orden de la reacción y la constante de velocidad específica.

A5) La descomposición térmica del óxido nitroso se midió manométricamente. La siguiente tabla da el tiempo de vida media a 1030 K correspondiente a varias presiones iniciales.

P_0 (mmHg)	52.5	139	296	360
$t_{1/2}$ (seg)	1454	549	256	212

Además se conoce la variación de la vida media con la temperatura.

T (K)	1085	1030	967
P_0 (mmHg)	345	360	294
$t_{1/2}$ (seg)	53	212	1520

- ¿Cuál es el orden de la reacción?
- calcule la constante de velocidad específica para cada temperatura
- Determine la energía de activación y el factor pre-exponencial, y estime el tiempo de vida media del óxido nitroso a presión atmosférica a 500 K.

A6) El acetato de metilo ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$) se hidroliza con HCl 1 N a 25°C . A intervalos se extraen alícuotas de 15 cm^3 y se titulan con solución de NaOH 1 N, informándose el volumen V utilizado en la tabla. Calcular: a) La constante de velocidad específica de la reacción de pri-

mer orden. b) La concentración inicial de $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$.

Datos experimentales:

t/s	339	1242	2745	4546	∞
V/cm ³	26.34	27.80	29.70	31.81	39.81

A7) La pirólisis del éter metílico es una reacción compleja que da lugar a diversos productos. A 777 K se obtuvieron los siguientes resultados:

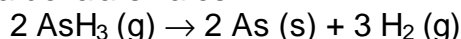
p_0 / Torr	28	58	91	150	171	241	321	394	509
$t_{31\%}$ / s	1980	1500	1140	900	824	667	626	590	465

donde p_0 es la presión inicial de éter y $t_{31\%}$ es el tiempo en el que se consume el 31 % del reactivo. Calcular el orden de reacción y la constante de velocidad. Sin hacer cuentas, ¿puede decidir si el orden de la reacción es 0 o 1?

A8) Una sustancia se descompone en una chimenea con exceso de oxígeno según la reacción: $2 \text{A}(\text{g}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{B} + \text{C}$. a) Determine el pseudo orden respecto de A y la constante de velocidad a cada temperatura informada. b) Estime la temperatura para la cual el tiempo de vida medio de A es menor que 1 s.

T=400° C	t/ min	0	3.15	6.20	10	18.3	30.8	43.8
	[A]	0.1009	0.0899	0.0815	0.0722	0.054	0.0368	0.0233
T=500° C	t / seg	0	34	57	145	201	522	
	[A]	0.102	0.077	0.065	0.034	0.024	0.002	

A9) La descomposición térmica de la arsina es



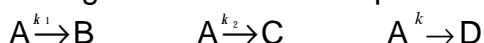
y se encontró que la presión total del sistema varía con el tiempo como se indica a 380°C

t (hs)	0	4.33	16	25.5	37.66	44.75
P total	39.2	40.3	43.65	45.35	48.05	48.85

- Determinar el orden de la reacción con respecto a la arsina y la constante de velocidad específica
- Cómo variará la constante de velocidad específica a 500°C si $E = 20 \text{ Kcal/mol}$.

B) Reacciones complejas

B1) Considere un mecanismo en el cual un solo reactivo produce varios productos a través de las siguientes reacciones paralelas de primer orden:



- Escriba la expresión de velocidad para el reactivo A y determine la concentración relativa de los productos a tiempo t, sabiendo que sus concentraciones iniciales son nulas.
- Si k_1 es 100 s^{-1} y k_2 es 1 s^{-1} , cuál es el tiempo de vida media de A.
- Cuál es la concentración de B y C a $t = 1 \text{ ms}$, sabiendo que la concentración inicial de B y C es nula y la de A es 0.1 mol/litro .

B2) La descomposición del HI en fase gaseosa, así como su reacción opuesta, son reacciones elementales: $2 \text{HI} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{H}_2 + \text{I}_2$. La velocidad de la reacción opuesta debe incluirse en la expresión de la velocidad. Integre la ecuación de velocidad si las concentraciones iniciales son cero para el H_2 y el I_2 y la concentración inicial de HI es igual a c.

B3) a) Para las reacciones consecutivas $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{C}$ muestre que las dependencias de las con

centraciones de A, B y C en función del tiempo son:

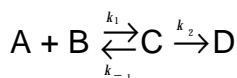
$$[A] = [A]_0 \exp(-k_1 t); \quad [B] = k_1 [A]_0 [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] / (k_2 - k_1);$$

$$[C] = [A]_0 \{1 + [k_1 \exp(-k_2 t) - k_2 \exp(-k_1 t)] / (k_2 - k_1)\}$$

y que el tiempo para el cual la concentración de B es máxima es $t_M = \ln(k_1/k_2) / (k_1 - k_2)$.

b) El decaimiento de ^{226}Ra a ^{222}Rn está seguido por la descomposición de este último en productos de fisión. Calcular la relación máxima de $[\text{Rn}]/[\text{Ra}]_0$ y el tiempo que tarda en alcanzarse.

B4) La reacción $A + B = D$ transcurre mediante el mecanismo:



a) Considerando que el intermediario C se encuentra en un estado estacionario halle la velocidad de formación de D en función de las concentraciones de A y B. b) Muestre que la misma coincide con la del consumo de A y de B. c) ¿A qué expresiones tiende la ecuación de velocidad cuando $k_{-1} \ll k_2$ y $k_{-1} \gg k_2$? d) ¿En qué caso C se halla en equilibrio con A y B?

B5) El N_2O_5 se descompone en fase gaseosa según la reacción $2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$. El N_2O_4 sufre una disociación reversible según $\text{N}_2\text{O}_4 = 2 \text{NO}_2$. Esta última reacción alcanza rápidamente el equilibrio y su constante a 25°C vale $K = 97.5 \text{ Torr}$. La descomposición se siguió manométricamente a 25°C obteniéndose los siguientes datos:

T / min	0	20	40	60	80	100	120	140	160	200
p / Torr	268.7	293	302.2	311	318.9	325.9	323.3	338.8	344.4	473

Calcular la velocidad específica de descomposición a 25°C y el orden de reacción.

B6) Se ha determinado en forma experimental los siguientes valores de la velocidad inicial de una reacción de descomposición para distintas presiones del reactivo R:

$V_0 / \text{M} \cdot \text{seg}^{-1}$	0.029	0.275	0.740	1.925	4.325
p^0_R / Torr	100	300	500	800	1200

a) Determinar el orden de la reacción en los instantes iniciales de la misma y la constante de velocidad de la misma.

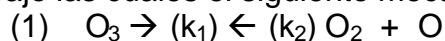
b) Verifique si el siguiente mecanismo da cuenta del comportamiento observado en dichos instantes iniciales:



B7) La descomposición de ozono gaseosos, $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$, sigue la siguiente ley de descomposición:

$$-d[\text{O}_3] / dt = k_{\text{exp}} [\text{O}_3]^2 / [\text{O}_2]$$

a) Establezca las condiciones bajo las cuales el siguiente mecanismo es válido:



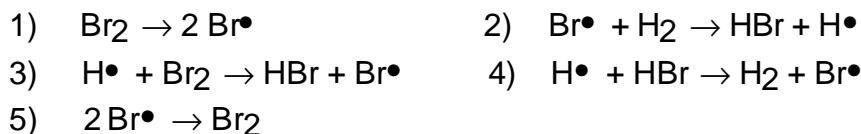
Dé la expresión de k_{exp} en función de ese mecanismo y la expresión de la velocidad de formación de O_2 . Además indique la relación entre la energía de activación experimental E_a (obtenida de k) y las energías de activación E_{ai} (que caracteriza a k_i ($i=1,2,3$)) de los pasos elementales del mecanismo propuesto.

b) Proponga una modificación del mecanismo dado para tener en cuenta que el paso (1) se produce por colisión con un tercer cuerpo M (gas inerte) y fije las condiciones en las cuales se reproduce la expresión experimental.

c) Qué teorías puede aplicar para interpretar o estimar los valores de las constantes k_i ?

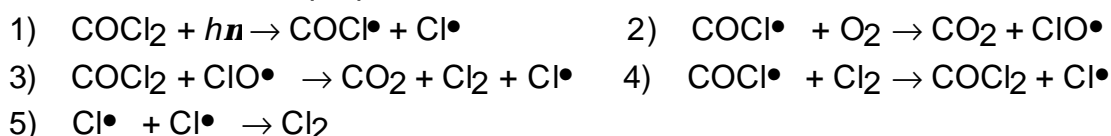
C) Reacciones en cadena.

C1) a) Para la reacción de formación de HBr en fase gaseosa Christiansen propuso el mecanismo:



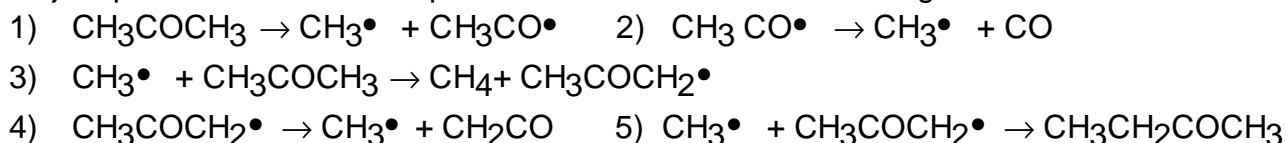
Calcular la velocidad de formación de HBr, suponiendo que todas las etapas son elementales. Ayuda: la resolución se simplifica sumando las ecuaciones de todos los intermediarios. b) Halle las ecuaciones de velocidad para las etapas de iniciación y terminación suponiendo que siguen mecanismos del tipo de Lindemann y simplifique dichas ecuaciones suponiendo que la presión de la experiencia corresponde al límite de baja presión. Analice cómo se modifica la ecuación de velocidad obtenida en el punto (a).

C2) Para la oxidación fotoquímica del fosgeno la reacción global es $2 \text{COCl}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{CO}_2 + 2 \text{Cl}_2$. El mecanismo propuesto es:



Calcular la expresión para la velocidad de producción de CO_2 .

C3) La pirólisis de la acetona puede describirse de acuerdo al siguiente mecanismo:



a) Indique si se trata de un mecanismo en cadena. En caso afirmativo, identifique cada una de las etapas. b) Usando la aproximación de estado estacionario, y suponiendo que la velocidad de los pasos de propagación son mucho mayores que las velocidades de iniciación, terminación o transferencia, halle la ley de velocidad correspondiente. c) En base a los siguientes datos, calcule la energía de activación global correspondiente a la ley de velocidad hallada en el punto (b):

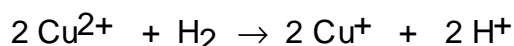
reacción	1	2	3	4
$E_a / \text{kcal.mol}^{-1}$	84	10	15	48

d) ¿Es necesaria la presencia de un tercer cuerpo en la etapa de terminación?

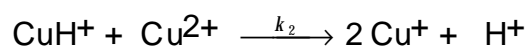
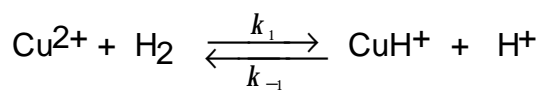
D) Dinámica de reacciones y reacciones en solución

D1) A temperaturas por debajo de 800 K la reacción $2 \text{C}_2\text{F}_4 \rightarrow \text{ciclo-C}_4\text{F}_8$ sigue una cinética de segundo orden con $k_2 = 1.175 \cdot 10^{11} \exp(-107 \text{ kJ}/RT) \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. El diámetro molecular obtenido por difracción de electrones es $5.12 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Calcular la constante de velocidad específica que predice la teoría de colisiones para la reacción anterior y estimar el factor estérico p a 725 K.

D2) La reacción de H_2 con Cu^{2+} en solución acuosa de ácido perclórico:



responde al siguiente mecanismo:



- Encuentre la ley de velocidad aplicando la aproximación del estado estacionario.
- Suponga que la etapa 2 es mucho mas lenta que la etapa -1, encuentre cómo se modifica la ley obtenida en (a).
- En términos de la teoría del complejo activado, describa cómo afectaría la constante dieléctrica y la fuerza iónica del medio al valor de k_2 .

D3) Se obtuvieron los siguientes valores de constantes de velocidad k en función de la fuerza iónica I para la reacción $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{SO}_4^{2-}$:

$10^3 I / \text{M}$	1.00	2.25	4.00	6.25	9.00	12.25	16.00	20.25	25.00
$10^3 k / \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	1.04	1.08	1.20	1.24	1.37	1.54	1.70	1.98	2.04

La reacción es de orden 1 en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y en I^- . Justifique los resultados obtenidos mediante la representación gráfica adecuada e indique un mecanismo favorable para la reacción.
