

Problemas de **Fundamentos de Química**

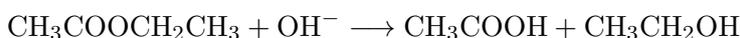
1<sup>er</sup> Curso, Grado de Física,

**Tema 5. Cinética Química**

5.1. A 600 K, la descomposición del NO<sub>2</sub> (en NO y oxígeno) es de segundo orden, con una velocidad de  $2.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  cuando la concentración de NO<sub>2</sub> es 0.080 M. (a) Escribir la ecuación de velocidad. (b) Calcular la constante de velocidad. (c) ¿Cuál será la velocidad cuando la concentración de NO<sub>2</sub> sea 0.020 M?

5.2. La reacción  $\text{CO}_{(g)} + \text{NO}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{NO}_{(g)}$  a 400 °C es de primer orden respecto a ambos reactivos. La constante de velocidad es  $0.50 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Calcula para qué concentración de CO se hace la velocidad igual a  $0.10 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  si la concentración de NO<sub>2</sub> es: a)  $0.40 \text{ mol L}^{-1}$ ; b) igual a la de CO?

5.3. En el estudio de la reacción de hidrólisis alcalina del acetato de etilo según la ecuación:

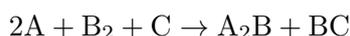


se han obtenido los siguientes datos:

Experimento	$[\text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_3]_{\text{inicial}} / \text{mol L}^{-1}$	$[\text{OH}^-]_{\text{inicial}} / \text{mol L}^{-1}$	$v_{\text{inicial}} / \text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
1	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$
2	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-7}$
3	$5.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-6}$
4	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$

Determinar: a) La ley de velocidad. b) El orden total de la reacción. c) La constante específica de la reacción. d) La velocidad de reacción inicial si  $[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3]_{\text{inicial}} = 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  y  $[\text{OH}^-]_{\text{inicial}} = 6.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .

5.4. Con los siguientes datos, determinar la expresión de la ley de velocidad para la reacción:



Experimento	$[\text{A}]_{\text{inicial}} / \text{mol L}^{-1}$	$[\text{B}_2]_{\text{inicial}} / \text{mol L}^{-1}$	$[\text{C}]_{\text{inicial}} / \text{mol L}^{-1}$	$v_{\text{inicial}} / \text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
1	0.20	0.20	0.20	$2.4 \cdot 10^{-6}$
2	0.40	0.30	0.20	$9.6 \cdot 10^{-6}$
3	0.20	0.30	0.20	$2.4 \cdot 10^{-6}$
4	0.20	0.40	0.60	$7.2 \cdot 10^{-6}$

5.5. La descomposición del bromuro de etilo,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{HBr}$ , es una reacción de primer orden con una vida media de 650 s a 720 K. Calcular:

a) La constante de velocidad.

b) El tiempo necesario para que la concentración de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br descienda de 0.050 a 0.0125 M. c) La concentración de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br una hora después de transcurrido el tiempo calculado en b).

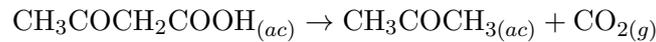
5.6. Para la reacción  $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ , se han obtenido los siguientes datos:

Experimento	$[\text{CH}_3\text{CHO}]_i / \text{M}$	$v_i / (\text{M s}^{-1})$
1	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$6.7 \cdot 10^{-5}$
2	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$2.26 \cdot 10^{-4}$
3	$4.1 \cdot 10^{-3}$	$4.23 \cdot 10^{-4}$

a) Determinar la ecuación de velocidad y la constante de velocidad para esta reacción.

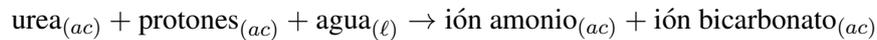
b) ¿Cuánto valdrá la velocidad inicial si la concentración inicial de acetaldehído es  $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ?

- 5.7 La constante de velocidad para la descomposición de cierto antibiótico, reacción de primer orden, es  $1.65 \text{ año}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$ . Una disolución  $6.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  de antibiótico se guarda a  $20^\circ\text{C}$ .
- ¿Cuál será la concentración de antibiótico al cabo de tres meses?
  - ¿Cuántos meses podrá almacenarse el antibiótico si, para que sea efectivo, debe contener al menos un tercio de la concentración inicial?
- 5.8. La vida media de la descomposición de la propanona, reacción de primer orden, es  $5.8 \text{ s}$  a  $650^\circ\text{C}$ . Calcular la constante de velocidad.
- 5.9. La dimerización del butadieno,  $2\text{C}_4\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{12}$ , es una reacción de segundo orden. A  $600 \text{ K}$  se introducen  $0.169$  moles de butadieno en un recipiente de  $10 \text{ L}$  y al cabo de  $30.0$  minutos quedan  $0.114$  moles de butadieno. Calcula la constante de velocidad. ¿Cuánto tiempo debe transcurrir para que la reacción se haya completado en un  $90\%$ ?
- 5.10 El ácido acetilacético se descompone, en disolución ácida, en acetona y dióxido de carbono, según la reacción:



Esta descomposición es de primer orden y tiene una vida media de  $144$  minutos.

- ¿Cuánto tiempo será necesario para que la concentración final de ácido acetilacético sea el  $65\%$  de la inicial?
  - ¿Cuántos litros de dióxido de carbono medidos a  $273 \text{ K}$  y  $1 \text{ atm}$  se producen cuando una muestra de  $10.0 \text{ g}$  de ácido se descomponen durante  $575$  minutos? Considerar constante el volumen de la disolución acuosa.
- 5.11 En una reacción de primer orden con un único reactivo, al cabo de  $35$  minutos ha reaccionado el  $30\%$  de la concentración inicial de éste.
- ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad?
  - ¿Qué tanto por ciento de reactivo quedará al cabo de  $5$  horas?
- 5.12. La urea ( $\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$ ) es el producto final del metabolismo de las proteínas de los animales. La urea se descompone en medio ácido según la reacción:



Esta reacción es de primer orden respecto a la urea y su velocidad no depende de otros reactivos. Cuando la concentración de urea es de  $0.200 \text{ M}$ , la velocidad de la reacción a  $60^\circ\text{C}$  es  $v_i = 8.56 \cdot 10^{-5} \text{ M/s}$ .

- ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad a esta temperatura?
  - Si la concentración inicial de urea es  $0.500 \text{ M}$ , ¿cuál sería su concentración después de  $1$  hora?
  - ¿Cuál es la vida media de la urea a  $60^\circ\text{C}$ ?
- 5.13. La energía de activación de una reacción tiene un valor de  $23.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  y la constante de velocidad a  $25^\circ\text{C}$  es  $4.28 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Calcular la constante a  $50^\circ\text{C}$ .
- 5.14. Representar los diagramas de energía correspondientes a las tres reacciones químicas siguiente:

Reacción	$E_{a,directa}/ \text{kJ mol}^{-1}$	$E_{a,inversa}/ \text{kJ mol}^{-1}$
1	50	70
2	85	25
3	12	40

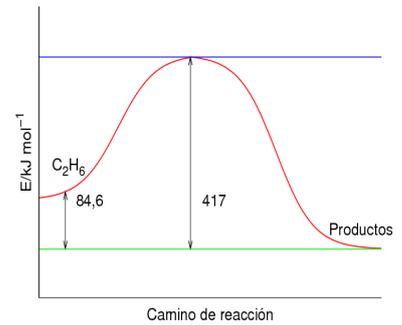
- ¿Qué sistema tendría la reacción más rápida?
- Estimar  $\Delta H$  de cada reacción.
- ¿Para qué sistemas será endotérmica la reacción directa?

- 5.15. En el estudio de la descomposición de  $\text{HI}_{(g)}$  en  $\text{I}_{2(g)}$  y  $\text{H}_{2(g)}$ , se determinó experimentalmente que la reacción era de primer orden. Por otra parte se obtuvieron los siguientes resultados experimentales:

$T/^{\circ}\text{C}$	$[\text{HI}]_0 / \text{mol L}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{min}$
427	0.100	58.82
508	0.100	4.20

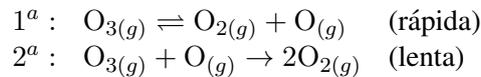
Calcular:

- (a) Calcula las constantes de velocidad a  $427^{\circ}\text{C}$  y  $508^{\circ}\text{C}$ .  
 (b) Calcula la energía de activación.  
 (c) Calcula la velocidad de reacción a  $427^{\circ}\text{C}$  si  $[\text{HI}]_0 = 0.050 \text{ M}$ .
- 5.16. Se dice que para muchas reacciones que transcurren a temperatura ambiente, la velocidad de reacción se duplica al aumentar  $10^{\circ}\text{C}$  la temperatura. ¿Cuál será la energía de activación de una reacción en la que suceda exactamente eso al pasar de  $20$  a  $30^{\circ}\text{C}$ ?
- 5.17. El etano se descompone siguiendo una cinética de primer orden, con  $k_{630^{\circ}\text{C}} = 1.42 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  y el diagrama de energía indicado.



- a) Determina la energía de activación de la reacción correspondiente.  
 b) Calcula el tiempo necesario para que a  $630^{\circ}\text{C}$  se descomponga el 50 % del etano inicial.  
 c) Determina la temperatura necesaria para que en tres horas se haya descompuesto el 50 % del etano inicial.

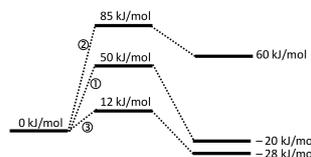
- 5.18. La conversión de ozono en oxígeno tiene lugar en dos etapas:



¿Cuál es el orden de esta reacción respecto al ozono?

## Soluciones

- 5.1. a)  $v = k [\text{NO}_2]^2$ ; b)  $k = 0.31 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; c)  $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .  
 5.2. a)  $0.50 \text{ mol L}^{-1}$ ; b)  $0.45 \text{ mol L}^{-1}$ .  
 5.3. a)  $v = k [\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2][\text{OH}^-]$ ; b) 2; c)  $0.13 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; d)  $2.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .  
 5.4.  $v = (3.0 \cdot 10^{-4} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}) [\text{A}]^2 [\text{C}]$ .  
 5.5. a)  $1.07 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ; b) 1300 s; c)  $2.69 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .  
 5.6. a)  $v = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1.5}$ , con  $k = 1.6 \text{ M}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$ ; b)  $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$ .  
 5.7. a)  $4.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . b) 8 meses.  
 5.8.  $k = 0.12 \text{ s}^{-1}$ .  
 5.9.  $0.0079 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; 9.3 horas.  
 5.10. a) 89.5 min; b) 2.06 L.  
 5.11. a)  $k = 1.7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ; b) 4.7 %.  
 5.12. a)  $4.28 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ; b) 0.107 M; c) 27 min.  
 5.13.  $8.97 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .  
 5.14. a) Sistema 3;  
 b)  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $60 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $-28 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  
 c) sistema 2.



- 5.15. a)  $1.18 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  y  $0.165 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente; b)  $35.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ; c)  $5.9 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .  
 5.16.  $51.1 \text{ kJ/mol}$ .  
 5.17. a)  $332 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; b) 490 s; c)  $571^{\circ}\text{C}$ .  
 5.18. Orden 2 respecto al ozono.