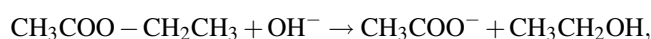


ENUNCIADOS. Tema 4: CINÉTICA QUÍMICA.

- 4.1.** A 600 K, la descomposición del NO_2 es de segundo orden y, cuando la concentración de NO_2 es 0,080 M, tiene una velocidad de $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. a) Escribe la ecuación de velocidad. b) Calcula la constante de velocidad. ¿Cuáles son sus unidades? c) ¿Cuál será la velocidad cuando la concentración de NO_2 sea 0,020 M?
- 4.2.** 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 $0,50 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. ¿En qué concentración de CO se hace la velocidad igual a $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, cuando la concentración de NO_2 es: a) $0,40 \text{ mol L}^{-1}$ y b) igual a la de CO?
- 4.3.** En el estudio de la reacción de hidrólisis alcalina de acetato de etilo según la ecuación:



se han obtenido los siguientes datos:

Experimento	$[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3]_i/\text{M}$	$[\text{OH}^-]_i/\text{M}$	$v_{\text{inicial}}/\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
1	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-6}$
2	$1,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-7}$
3	$5,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-6}$
4	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-5}$

Determina: a) el orden total de la reacción; b) la ley de velocidad; c) la constante de velocidad de la reacción y d) la velocidad inicial si $[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3]_i = 3,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $[\text{OH}^-]_i = 6,0 \times 10^{-2} \text{ M}$

- 4.4.** Con los siguientes datos de la reacción $2\text{A} + \text{B}_2 + \text{C} \rightarrow \text{A}_2\text{B} + \text{BC}$, determina su ley de velocidad y el valor de k.

Experimento	$[\text{A}]_i$	$[\text{B}_2]_i$	$[\text{C}]_i$	v_i (formación de BC)
1	0,20 M	0,20 M	0,20 M	$2,4 \times 10^{-6} \text{ M min}^{-1}$
2	0,40 M	0,30 M	0,20 M	$9,6 \times 10^{-6} \text{ M min}^{-1}$
3	0,20 M	0,30 M	0,20 M	$2,4 \times 10^{-6} \text{ M min}^{-1}$
4	0,20 M	0,40 M	0,60 M	$7,2 \times 10^{-6} \text{ M min}^{-1}$

- 4.5.** 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	$1,2 \times 10^{-3}$	$6,7 \times 10^{-5}$
2	$2,7 \times 10^{-3}$	$2,26 \times 10^{-4}$
3	$4,1 \times 10^{-3}$	$4,23 \times 10^{-4}$

a) Obtén 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 $1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$?

- 4.6.** La descomposición del bromuro de etilo es una reacción de primer orden con $t_{1/2} = 650 \text{ s}$ a 720 K. Calcular: a) La constante de velocidad. b) El tiempo necesario para que la concentración de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ descienda de 0,050 a 0,0125 M. c) La concentración de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ una hora después de transcurrido el tiempo calculado en b).
- 4.7.** La constante de velocidad de primer orden para la descomposición de cierto antibiótico es $1,65 \text{ año}^{-1}$ a 20 °C. Una disolución $6,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ del antibiótico se guarda a 20 °C: a) ¿Cuál será la concentración de antibiótico después de tres meses? b) ¿Cuántos meses podrá almacenarse el antibiótico si, para que sea efectivo, debe contener al menos un tercio de la concentración inicial?
- 4.8.** La energía de activación para una reacción tiene un valor de 23,2 kcal/mol, y la constante de velocidad a 25 °C es $4,28 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Calcular la constante de velocidad a 50 °C.

4.9. Representa los diagramas de energía correspondientes a las tres reacciones químicas siguientes:

Reacción	E_a/kJ	$E_a(\text{inversa})/\text{kJ}$
1	50	70
2	85	25
3	12	40

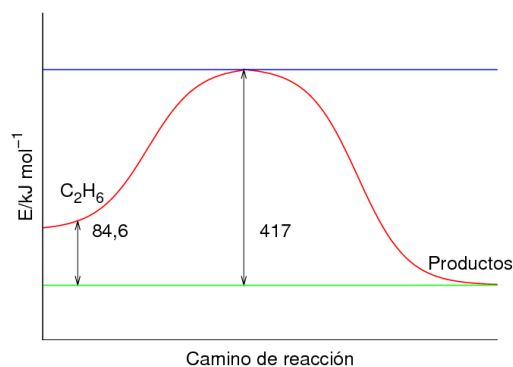
- a) ¿Qué sistema tiene la reacción más rápida?
 b) ¿Cuál es el valor de ΔH de cada reacción?
 c) ¿En qué sistemas es endotérmica la reacción?

4.10. 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:

$T/^\circ\text{C}$	$[\text{HI}]_0/\text{M}$	t_1/min
427	0,100	58,82
508	0,100	4,20

Calcula: a) las constantes de velocidad a 427 y 508 $^\circ\text{C}$; b) la energía de activación; c) la velocidad de reacción inicial a 427 $^\circ\text{C}$ si $[\text{HI}]_0 = 0,050 \text{ M}$.

4.11. El etano se descompone siguiendo una cinética de primer orden, con $k_{630^\circ\text{C}} = 1,42 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. a) A partir del diagrama de energías indicado, 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 T necesaria para que en tres horas se haya descompuesto el 50 % del etano inicial.



4.12. Se dice que para la mayoría de las reacciones que transcurren a temperatura ambiente, la velocidad de reacción se duplica, grosso modo, al subir 10 $^\circ\text{C}$ la temperatura. ¿Cuál será la energía de activación, en kJ mol^{-1} , de una reacción en la que suceda exactamente eso al pasar de 20 a 30 $^\circ\text{C}$?

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

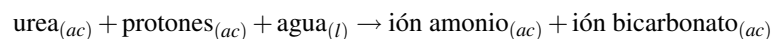


¿Cuál es el orden de esta reacción respecto al ozono?

4.14. El ácido acetilacético se descompone en disolución ácida, en acetona y dióxido de carbono, según la reacción: $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH}_{(ac)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3_{(ac)} + \text{CO}_{2(g)}$. Esta descomposición es de primer orden y tiene una vida media de 144 minutos. a) ¿Cuánto tiempo será necesario para que la concentración final de ácido acetilacético sea el 65 % de la inicial? b) ¿Cuántos litros de dióxido de carbono medidos en condiciones normales se producen cuando una muestra de 10,0 g de ácido se descomponen durante 575 minutos? Considerar constante el volumen de la disolución acuosa.

4.15. 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. a) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad en s^{-1} ? b) ¿Qué tanto por ciento de reactivo quedará al cabo de 5 horas?

4.16. 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 M, la velocidad de la reacción a 60 $^\circ\text{C}$ es $v_i = 8,56 \times 10^{-5} \text{ M/s}$.

- a) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad a esta temperatura?
 b) Si la concentración inicial de urea es 0,500 M, ¿cuál sería su concentración después de 1 hora?
 c) ¿Cuál es la vida media de la urea a 60 $^\circ\text{C}$?

SOLUCIONES. Tema 4: CINÉTICA QUÍMICA.

- 4.1. a) $v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$ b) $k = 0,31 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ c) $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- 4.2. a) $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ b) $0,45 \text{ mol L}^{-1}$
- 4.3. a) 2 b) $v = k \cdot [\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2] \cdot [\text{OH}^-]$ c) $0,13 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ d) $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- 4.4. $v = k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{C}]$, con $k = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-2} \text{ min}^{-1} = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
- 4.5. a) $v = k \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1,5}$, con $k = 1,6 \text{ M}^{-0,5} \text{ s}^{-1}$ b) $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$
- 4.6. a) $1,07 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ b) 1300 s c) $2,69 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.
- 4.7. a) $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ b) 8 meses
- 4.8. $8,84 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
- 4.9. a) sistema 3 b) $-20, +60$ y -28 kJ c) sistema 2
- 4.10. a) $1,178 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ y $0,165 \text{ min}^{-1}$ b) $1,48 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1} = 35,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ c) $5,9 \cdot 10^{-4} \text{ M min}^{-1}$
- 4.11. a) 332 kJ mol^{-1} b) 490 s c) 571°C
- 4.12. 51 kJ mol^{-1}
- 4.13. orden 2 respecto al ozono
- 4.14. a) 89,5 min b) 2,06 L de CO_2 en c.n.
- 4.15. a) $k = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ b) queda el 4,7 % del reactivo inicial
- 4.16. a) $4,28 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ b) 0,107 M c) 27 min