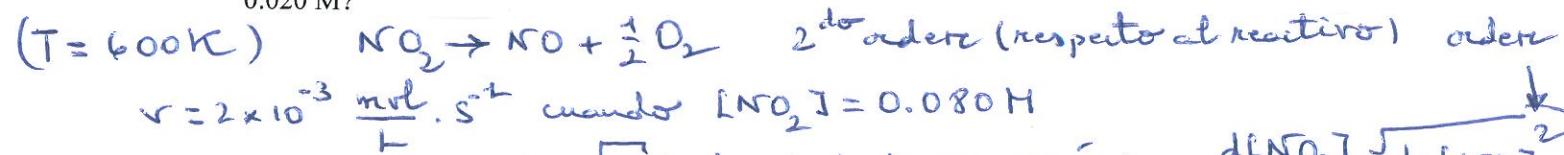


Problemas de Fundamentos de Química

Tema 5. CINÉTICA QUÍMICA

- 5.1. A 600 K, la descomposición del NO_2 es de segundo orden, con una velocidad de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ cuando la concentración de NO_2 es 0.080 M. a) Escribe la ecuación de velocidad. b) Calcula la constante de velocidad. c) ¿Cuál será la velocidad cuando la concentración de NO_2 sea 0.020 M?

$$H = \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

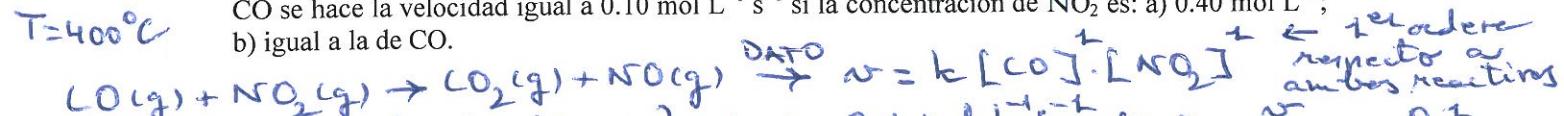


a) Ecuación de velocidad $v (\text{velocidad de reacción}) = -\frac{d[\text{NO}_2]}{dT} = k[\text{NO}_2]^2$

b) ¿ k ? $k = \frac{v}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{2 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}}{(0.08)^2 \text{ M}^2} = 0.3125 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$

c) ¿ v ? $[\text{NO}_2] = 0.02\text{M}$ $v = 0.3125 \times (0.020)^2 = 1.25 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$

- 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_2 es: a) 0.40 mol L^{-1} ; b) igual a la de CO .

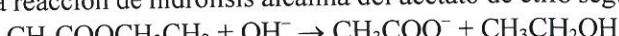


$k = 0.50 \text{ L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ c) $[\text{CO}]$? si $v = 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ $[\text{CO}] = \frac{v}{k[\text{NO}_2]} = \frac{0.1}{0.5 \cdot 0.4} = 0.5 \text{ mol/L}$

a) $[\text{CO}] = 0.1 / 0.5 \cdot 0.4 = 0.5 \text{ mol/L}$; b) $[\text{CO}]^2 = [\text{NO}_2] = [\text{CO}]$

b) $[\text{CO}] = \left(\frac{0.1}{0.5} \right)^{1/2} = 0.45 \text{ mol/L}$

- 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	$[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3]_{\text{inicial}}$ / mol L ⁻¹	$[\text{OH}^-]_{\text{inicial}}$ / mol L ⁻¹	v_{inicial} / mol L ⁻¹ 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	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$

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



a) $v = k[\text{AcEt}]^\alpha [\text{OH}^-]^\beta \rightarrow \ln v = \ln k + \alpha \ln [\text{AcEt}] + \beta \ln [\text{OH}^-]$
 $\ln v_1 / v_2 = \beta \ln \left\{ \frac{[\text{OH}^-]_1}{[\text{OH}^-]_2} \right\} \rightarrow \beta = \frac{\ln [1.3 \times 10^{-4} / 6.5 \times 10^{-7}]}{\ln [1 \times 10^{-2} / 5 \times 10^{-3}]} = 1$
 $\ln v_1 / v_4 = \alpha \ln \left\{ \frac{[\text{AcEt}]_1}{[\text{AcEt}]_4} \right\} \rightarrow \alpha = 1$ $\boxed{\alpha = 1}$ $\boxed{\beta = 1}$ $\text{UNIDADES } k \text{ orden total } M^{1-(\alpha+\beta)} \text{ tiempo}^{-1}$

b) Orden total = $\alpha + \beta = 1 + 1 = 2$

c) ¿ k (de rebufo)? $\boxed{k = \frac{v}{[\text{AcEt}]^\alpha [\text{OH}^-]^\beta} = \frac{1.3 \times 10^{-6}}{10^{-3} \cdot 10^{-2}} = 0.13 \text{ L mol}^{-1} \text{s}^{-1}}$

d) $[\text{AcEt}]_{\text{ini}} = 3 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $[\text{OH}^-]_{\text{ini}} = 6 \times 10^{-2} \text{ M}$ c) v_{ini} ? unidades de v (HJS) molar
 $v_{\text{ini}} = k [\text{AcEt}]_{\text{ini}}^\alpha \cdot [\text{OH}^-]_{\text{ini}}^\beta = 0.13 \cdot 3 \times 10^{-3} \times 6 \times 10^{-2} = 2.34 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$

5.4. Con los siguientes datos, determina la expresión de la ley de velocidad para la reacción:
 $2A + B_2 + C \rightarrow A_2B + BC$

Experimento	$[A]_{\text{inicial}} / \text{mol L}^{-1}$	$[B_2]_{\text{inicial}} / \text{mol L}^{-1}$	$[C]_{\text{inicial}} / \text{mol L}^{-1}$	$v_{\text{inicial}} / \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
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	$7.2 \cdot 10^{-6}$

$$v = k[A]^{\alpha}[B_2]^{\beta}[C]^{\gamma} \quad \ln v = \ln k + \alpha \ln [A] + \beta \ln [B_2] + \gamma \ln [C]$$

$$\ln \frac{v_2}{v_3} = \alpha \ln \frac{[A]_2}{[A]_3} \rightarrow \alpha = \ln \left(\frac{9.6 \times 10^{-6}}{2.4 \times 10^{-6}} \right) / \ln \left(\frac{0.4}{0.2} \right) = 2$$

$$\ln \frac{v_1}{v_2} = \alpha \ln \frac{[A]_1}{[A]_2} + \beta \ln \frac{[B_2]_1}{[B_2]_2} \Rightarrow \ln \frac{2.4 \times 10^{-6}}{9.6 \times 10^{-6}} = 2 \ln \frac{0.2}{0.4} + \beta \ln \frac{0.2}{0.3} \rightarrow \beta = 0$$

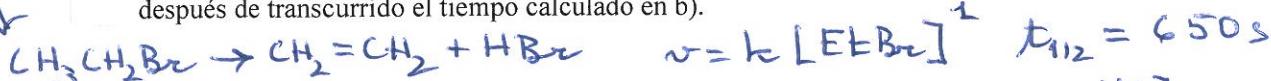
$$\ln \frac{v_3}{v_4} = \gamma \ln \frac{[C]_3}{[C]_4} \rightarrow \gamma = \ln \left(\frac{2.4 \times 10^{-6}}{7.2 \times 10^{-6}} \right) / \ln \left(\frac{0.2}{0.6} \right) = 1$$

$$v = k[A]^2[C] \quad v_1 = k[A]^2_1[C]_1 \rightarrow k = 2.4 \cdot 10^{-6} / 0.2^2 \cdot 0.2 = 3 \times 10^{-4} \text{ L mol s}^{-1}$$

5.5. La descomposición del bromuro de etilo es una reacción de primer orden con una vida media de 650 s a 720 K. Calcula: a) La constante de velocidad. b) El tiempo necesario para que la concentración de C_2H_5Br descienda de 0.050 M a 0.0125 M. c) La concentración de C_2H_5Br una hora después de transcurrido el tiempo calculado en b).

$$(T = 720 \text{ K})$$

$EtBr$
 \downarrow



a) ¿cómo? 1^{er} Orden $A \rightarrow B + C$

$$t=0 \quad a \quad - \quad - \quad v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \rightarrow \int \frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

$$[ln[A]]_a^{a-x} = -kt \rightarrow ln \frac{a}{a-x} = kt$$

$$ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

Ley de velocidad, para una reacción de 1^{er} orden

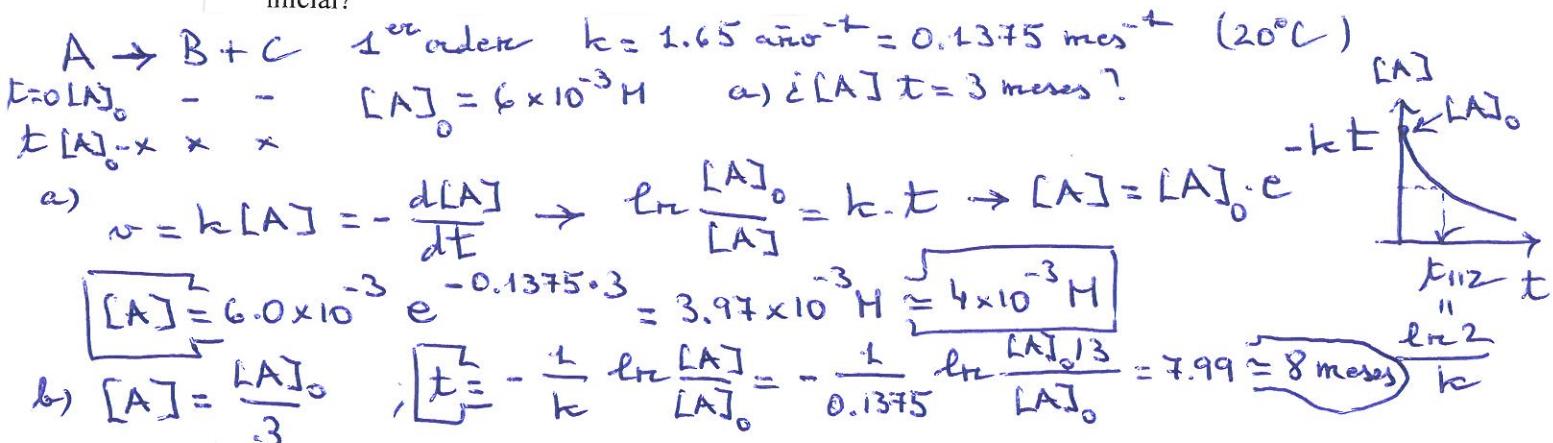
$t_{1/2} = \text{tiempo de vida media} = \text{tiempo necesario para que } [A] \rightarrow [A]/2$
 la concentración inicial se reduzca a la mitad

$$ln \frac{[A]_0}{[A]_{1/2}} = k \cdot t_{1/2} \rightarrow t_{1/2} = ln 2 / k \rightarrow k = \frac{ln 2}{t_{1/2}} = \frac{ln 2}{650 \text{ s}} = 1.07 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

b) $v = -\frac{d[EtBr]}{dt} = 1.07 \times 10^{-3} [EtBr]; \quad ln \frac{[EtBr]_0}{[EtBr]_1} = k \cdot \Delta t \rightarrow \Delta t = \frac{ln \frac{0.050}{0.0125}}{1.07 \times 10^{-3}} = 1296 \text{ s}$

c) $\Delta t = 3600 \text{ s} \quad ln \frac{0.0125}{[EtBr]} = 1.07 \times 10^{-3} \cdot 3600 \rightarrow [EtBr] = 2.65 \times 10^{-4} \text{ M}$

- 5.7. La constante de velocidad para la descomposición de cierto antibiótico, reacción de primer orden, es 1.65 año^{-1} a 20°C . Una disolución $6.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ 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?



- 5.8. La vida media de la descomposición de la propanona, reacción de primer orden, es 5.8 s a 650°C . Calcula la constante de velocidad.

$$t_{1/2} = 5.8 \text{ s} \quad (T = 650^\circ\text{C}) \quad \text{1er orden} \Rightarrow k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \Rightarrow k = \frac{\ln 2}{5.8} \text{ s}^{-1} \approx 0.125 \text{ s}^{-1}$$

- 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. a) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad? b) ¿Qué tanto por ciento de reactivo quedará al cabo de 5 horas?

$$\text{1er orden } v = k[A] \quad t = 35 \text{ min} \rightarrow [A] = [A]_0 \cdot 0.70$$

a) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad? $\ln([A]/[A]_0) = -kt \rightarrow k = -\frac{\ln 0.7}{35} = 0.02020 \text{ min}^{-1} \approx 1.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

b) % [A] $t = 5 \text{ h} ; [A] = [A]_0 \exp[-kt] = [A]_0 \exp[-1.7 \times 10^{-4} \cdot 3600 \cdot 5] = 0.0469 [A]_0$
 $([A]/[A]_0) \times 100\% = 4.69\%$

- 5.13. La energía de activación para una reacción tiene un valor de 23.2 kcal/mol, y la constante de velocidad a 25 °C es $4.28 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Calcula la constante de velocidad a 50 °C.

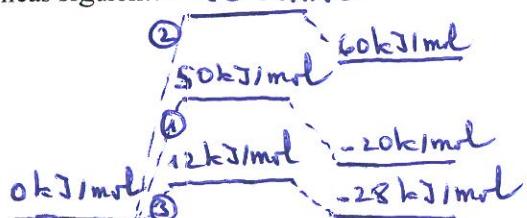
L. Arrhenius

$$E_a = 23.2 \text{ kcal/mol} \quad k = A \cdot \exp(-E_a/RT) \rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln \frac{k_{25}}{k_{50}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{500} \right) \rightarrow \ln \frac{4.28 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{k_{50}} = \frac{23.2 \text{ kcal/mol}}{2.987} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{500} \right) \rightarrow k_{50} = 8.98 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

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

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



- a) ¿Qué sistema tendría la reacción más rápida? ③
 b) ¿Cuál es el valor de ΔH de cada reacción? (kJ/mol) -20, 60, -28
 c) ¿Para qué sistemas será endotérmica la reacción directa? Sistema 2

- 5.16. Se dice que para la mayoría de las reacciones que transcurren a temperatura ambiente, la velocidad de reacción se duplica al aumentar 10 °C la temperatura. ¿Cuál será la energía de activación de una reacción en la que suceda exactamente eso al pasar de 20 a 30 °C?

¿ E_a ?

$$\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \rightarrow \frac{E_a}{50.9 \text{ cal/mol}}$$

- 5.15. En el estudio de la descomposición de HI(g) en I₂(g) y H₂(g), se determinó experimentalmente que la reacción era de primer orden. Por otra parte, se obtuvieron los siguientes resultados experimentales:

$$k (\text{min}^{-1})$$

0.0118
0.2450

T / °C	[HI] ₀ / mol L ⁻¹	$t_{1/2}$ / min
427	0.100	58.82
508	0.100	4.20

- a) Calcula las constantes de velocidad a 427 y 508 °C.
 b) Calcula la energía de activación.
 c) Calcula la velocidad de reacción a 427 °C si [HI]₀ = 0.050 M.

$$b) k = A e^{-E_a/RT} ; \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \ln \left(\frac{k_{427}}{k_{508}} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{508+273} - \frac{1}{427+273} \right) \rightarrow \frac{E_a}{R} = 1.98 \text{ cal/K mol}$$

$$35252 \text{ cal/mol}$$

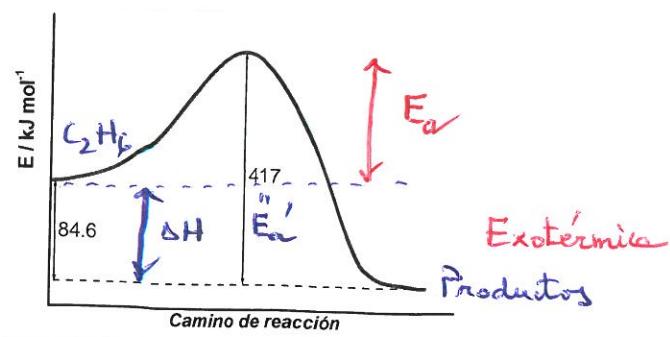
c) $v = 0.0118 \times 0.050 = 5.9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$



$$\text{1er orden} \quad \ln \frac{[HI]_0}{[HI]} = kt$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \rightarrow k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

- 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 energías indicado. a) Determina la energía de activación de la reacción correspondiente. b) Calcula el tiempo necesario para que a 630°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.



$$v = k [C_2H_6] = - \frac{d[C_2H_6]}{dt} \quad (\text{1er orden}) \quad k_{630^\circ\text{C}} = 1.42 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

a) ¿ E_a ? $E_a' = E_a - \Delta H = 417 - 84.6 \approx 332.4 \text{ kJ/mol}$

b) ($T = 630^\circ\text{C}$) $[C_2H_6] = [C_2H_6]_0 / 2$ $\ln \frac{[C_2H_6]}{[C_2H_6]_0} = -kt$
 $\ln \frac{1}{2} = -kt \rightarrow t = \frac{\ln 1/2}{-k} = \frac{\ln 1/2}{-1.42 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}} \approx 488 \text{ s}$ $t_{1/2} = -\frac{E_a}{R}$

c) L. Arrhenius: $k = A \cdot \exp[-E_a/RT]$ Siempre $E_a > 0 \rightarrow k > 0$

$\ln \frac{1}{2} = -\frac{E_a}{RT} \rightarrow t = 3.3600 \text{ s}$ $[C_2H_6] = [C_2H_6]_0 / 2$?

$$\ln \frac{[C_2H_6]}{[C_2H_6]_0} = -kt \rightarrow k = \frac{-\ln \frac{[C_2H_6]}{[C_2H_6]_0}}{t} = \frac{-\ln \frac{1}{2}}{t_{1/2}} = \frac{-\ln \frac{1}{2}}{10800} \text{ s}^{-1}$$

$$k = 6.418 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} = k_T \quad ; \quad k_{630^\circ\text{C}} = 1.42 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right); \quad \ln \frac{1.42 \times 10^{-3}}{6.418 \times 10^{-5}} = -\frac{332.4 \times 10^3}{6.32} \left(\frac{1}{630+273} - \frac{1}{T_2} \right)$$