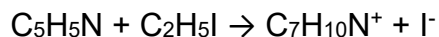


Guía de trabajo nº 1

Cinética de reacciones irreversibles

(1) Se estudió la reacción de la piridina con ioduro de etilo



Midiendo la concentración del ion I^- a distintos tiempos, cuando las concentraciones iniciales de los dos reactivos valen 0,1 M.

t/s	235	465	720	1040	1440	1920	2370
$[\text{I}^-]/10^{-3}\text{M}$	15	26	35	44	52	59	64

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

Rta. $k = 7,52 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

(2) Para la descomposición térmica del N_2O a 1030 K, la vida media varía con la presión inicial como sigue:

p_0/torr	4,46	5,10	5,67	5,89
$t_{1/2}/\text{s}$	6,45	5,97	5,54	5,36

Cuál es el orden de la descomposición térmica del N_2O ?

Rta. $n = 1,76 (\approx 2)$

(3) La desintegración radiactiva del ^{14}C es un proceso de primer orden con una vida media de 5730 años, siendo la actividad normal en los organismos vivos = 12,6 átomos desintegrados/min g material. En el año 1000 DC vivió Erickson y una supuesta madera de su barco presenta una actividad de ^{14}C de 12 átomos desintegrados/min g. ¿Es auténtica?

Rta. No

(4) El ^{32}P tiene una vida media de 14,3 días y su decaimiento sigue un proceso de primer orden. Si se adquiere una muestra de este emisor β^- , ¿cuánto tiempo transcurre hasta que sólo queda un 1% de la muestra inicial?

Rta. 95 días

(5) La concentración de radicales bencilo ($\text{R}^\bullet$) decrece una vez formado por irradiación con un haz de electrones. Determinar el orden del decrecimiento y la constante de velocidad asociada (McCarthy R, McLachlan A., Trans. Faraday Soc., 1960, 56, 1187-1200).

$t / \mu\text{s}$	31	43	60	80	101	121	150	220	280	350	400
$[\text{R}^\bullet]/10^{-5} \text{ M}$	7,14	6,53	5,38	4,55	3,82	3,45	2,80	1,97	1,55	1,26	1,15

Rta. $n = 2$; $k = 1,9 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

(6) El Ce^{4+} reacciona en solución ácida con el H_2O_2 para dar Ce^{3+} y O_2 . Para las concentraciones iniciales $[\text{Ce}^{4+}] = 9,25 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2] = 7,5 \times 10^{-6} \text{ M}$, la $[\text{H}_2\text{O}_2]$ disminuye en el tiempo de la siguiente manera:

t / ms	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
[H ₂ O ₂]/10 ⁻⁶ M	6,23	4,84	3,76	3,20	2,60	2,16	1,85	1,49	1,27	1,01

Demuestre que la reacción sigue una cinética de pseudo-primer orden en H₂O₂ y evalúe la constante de velocidad (Czapski G, Bielski B, Sutin N., J. Phys. Chem., 1963, 67, 201-203).

Rta. $k = 97,72 \text{ s}^{-1}$

(7) La reacción en fase gaseosa



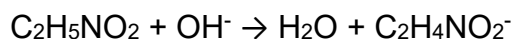
ocurre a 780 K. Comenzando con 1,2-dicloroetano puro, la presión total p aumenta de la siguiente manera:

t/s	0	45	90	135	180	225	270
p/torr	150,0	176,8	198,8	216,8	231,7	243,9	253,9

Demuestre que la reacción sigue una cinética de primer orden y evalúe la constante de velocidad a partir de los datos de la tabla.

Rta. $k = 4,37 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

(8) A 0°C la constante de velocidad de la reacción



es $k = 39,1 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Si se prepara una solución acuosa $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ en C₂H₅NO₂ y $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ en NaOH, ¿cuánto tiempo se requiere para convertir el 90% del C₂H₅NO₂?

Rta. 26,3 min

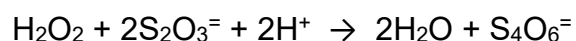
(9) La reacción entre propionaldehído y ácido cianhídrico ha sido estudiada a 25°C. Las concentraciones halladas a varios tiempos fueron las siguientes:

t/min	2,78	5,33	8,17	15,23	19,80	∞
[HCN]/M	0,0990	0,0906	0,0830	0,0706	0,0653	0,0424
[ald]/M	0,0566	0,0482	0,0406	0,0282	0,0229	0,0000

Cuál es el orden de reacción y el valor de la constante de velocidad?

Rta. $n=2$; $k= 0,675 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$

(10) Para la reacción entre H_2O_2 y tiosulfato en solución ligeramente ácida:



se ha hallado que la velocidad de reacción es independiente de la $[\text{H}^+]$ en el rango de pH 4-6. Los siguientes datos se obtuvieron a pH = 5 y 25 °C, usando concentraciones iniciales $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,0368 \text{ M}$ y $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0,0204 \text{ M}$:

t/min	16	36	43	52
$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]/10^{-3} \text{ M}$	10,3	5,18	4,16	3,13

¿Cuál es el orden de reacción y el valor de la constante específica?

Rta. $n = 2$; $k = 0,56 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$

(11) La constante cinética para la hidrólisis alcalina de formiato de etilo en etanol acuoso 85% a 29,8°C es $4,53 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Hallar:

- a- La vida media de la reacción, si los reactantes están presentes en concentraciones iguales a 0,001 M.
- b- El tiempo requerido para la conversión del 50% del reactivo presente en defecto, si la concentración de uno de los reactivos se reduce a la mitad y la del otro se duplica.

Rta. a- 221 s; b- 82,5 s.

(12) Se mezclan iguales volúmenes de A y B conteniendo cada uno el mismo número de moles de ambos reactivos. Se produce la reacción

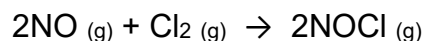


y al cabo de una hora, A ha reaccionado en un 75%. ¿Qué % de A queda sin reaccionar al cabo de 2 horas si?:

- a- la reacción es de primer orden en A y orden cero en B
- b- primer orden en A y B
- c- orden cero en A y B

Rta. a- 6,25%; b- 14,3%; c- 0%.

(13) Para la reacción



se ha hallado que $v = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$, siendo el valor de $k = 5,7 \times 10^6 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$, a 273 K. ¿Cuánto tiempo se requiere para un 95% de conversión del NO si se parte de?:

a- 100 mm Hg de Cl_2 y 200 mm Hg de NO

b- 400 mm Hg de Cl_2 y 5 mm Hg de NO

Rta. a- 72,26 h, b- 67 h.

(14) La reacción del 1,1-difenil-2-picrilhidracilo (DPPH) con el ion Fe(II) en una solución de etanol/agua se siguió espectrofotométricamente a 293 K. La absorbancia medida (debida al DPPH) decrece con el tiempo de la siguiente manera:

t/s	0	17	37	57	76	94	114	138	157	178	204	∞
Abs/ 10^{-2}	54	49	44	40	36	33	30	27	25	23	21	11

Sabiendo que a $t = 0$ s las concentraciones de reactivos son $[\text{DPPH}] = 1,14 \times 10^{-5}$ M y $[\text{Fe(II)}] = 2,75 \times 10^{-4}$ M, encontrar la constante de velocidad de segundo orden de esta reacción.

Rta. $k = 26 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

(15) Los principales productos de la descomposición térmica del plomotetraetilo son el plomo metálico y el butano/iso-butano con un poco de etano y etileno. En una experiencia realizada a 548 K a partir de plomotetraetilo puro, la presión del gas aumenta como sigue:

t/s	0	60	110	155	231	362	564	∞
p/torr	19,0	21,5	23,3	24,9	27,1	29,9	33,1	38,8

Suponiendo que la estequiometría de la reacción permanece constante a lo largo de la descomposición, demuestre que la reacción sigue una cinética de primer orden y evalúe su constante de velocidad (Leemakers J., J. Am. Chem. Soc., 1933, 55, 4508-4518).

Rta. $k = 2,24 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

(16) En la descomposición del éter en fase gaseosa a 504°C



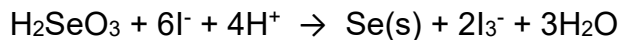
se obtuvieron los siguientes datos:

t/s	0	390	777	1195	3155	∞
p/mm Hg	312	408	488	562	779	931

- a- Determinar el orden de la reacción y el valor de la constante específica.
- b- Cuánto tiempo se requiere para descomponer el 75% de éter si se parte de una $p = 500 \text{ mmHg}$.

Rta. a.- $4,46 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; b.- 3108 s

(17) La reacción entre ácido selenioso e ion ioduro en solución ácida es:



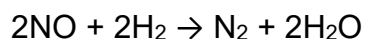
La siguiente tabla da los valores de velocidad inicial a 0°C, para diferentes concentraciones de los reactivos:

$[\text{H}_2\text{SeO}_3]$ $/10^{-4} \text{ M}$	0,712	2,40	7,20	0,712	0,712	0,712	0,712	0,712	0,712	0,712
$[\text{H}^+]/10^{-2} \text{ M}$	2,06	2,06	2,06	2,06	2,06	2,06	2,06	2,06	5,18	12,5
$[\text{I}^-]/10^{-2} \text{ M}$	3,00	3,00	3,00	1,80	3,00	9,00	15,0	3,00	3,00	3,00
$v_i/10^{-7} \text{ Ms}^{-1}$	4,05	14,6	44,6	0,93	4,05	102	508	4,05	28,0	173

Hallar la expresión para la velocidad inicial.

Rta: $v = k [\text{H}^+]^2 [\text{H}_2\text{SeO}_3] [\text{I}^-]^3$

(18) La reacción del monóxido de nitrógeno con hidrógeno



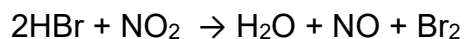
se estudió midiendo la velocidad inicial para distintas presiones totales manteniendo fija la presión de hidrógeno:

$p_{\text{NO}}/\text{torr}$	359	300	240	183
$v_i/\text{torr s}^{-1}$	1,50	1,03	0,64	0,37

Evaluar el orden de la reacción con respecto al NO.

Rta. $n = 2$

(19) Para la reacción de HBr con NO_2 a 127°C



se encontró que manteniendo la presión parcial de NO_2 constante e igual a 10 torr, la variación de la presión parcial del HBr afecta la velocidad inicial como se muestra en la tabla:

$p_{\text{HBr}}/\text{torr}$	4,7	11,0	15,3	20,33	26,1	34,1
$v_i/\text{torr min}^{-1}$	0,98	2,35	3,16	3,96	5,56	6,77

Además, cuando la p_{HBr} se mantiene constante e igual a 10 torr, el efecto de la variación de la p_{NO_2} sobre la velocidad inicial de reacción es el siguiente

$p_{\text{NO}_2}/\text{torr}$	5,0	10,2	15,4	20,3	25,7
$v_i/\text{torr min}^{-1}$	1,27	2,37	3,64	4,94	6,19

Evalúe el orden de reacción con respecto a cada uno de los reactivos, así como la velocidad inicial de la reacción a 127°C cuando las presiones parciales de HBr y NO_2 son las dos iguales a 10 torr (Addecott K., Thomas J., Trans. Farraday Soc., 1961, 57, 664-669).

Rta. $n = 1$ para HBr y NO_2 ; $v_i = 2,38 \text{ torr/min}$

(20) Para la reacción de estequiometría $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{Productos}$, hallar el orden respecto a cada reactivo a partir de los siguientes datos:

C_A / M	C_B / M	$v_0 / M \text{ min}^{-1}$
1,0	9,0	1,5
2,0	4,0	2,0
2,5	6,0	3,0
3,0	1,0	1,5

Rta: $v = k C_A C_B^{0,5}$

(21) Para la reacción de estequiometría $A + B \rightarrow \text{Productos}$, hallar el orden de la velocidad de reacción respecto a cada reactivo a partir de los siguientes datos:

C_A / M	C_B / M	$v_0 / M \text{ min}^{-1}$
2,0	6,0	55
4,0	8,0	95
8,0	4,0	25
10	10	150

Rta: $v = k C_B^2$, $a = 0$