

CINÉTICA QUÍMICA

1.- A 25 °C la constante de velocidad de la reacción de descomposición de pentóxido de dinitrógeno, N_2O_5 , es $6,65 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ ¿Qué tiempo transcurrirá para que se descomponga la mitad de dicho óxido si la cinética de la reacción es de primer orden?.

Solución: 1042,105 s.

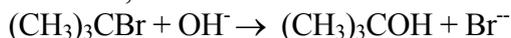
2.- Los datos de una serie de experimentos sobre la reacción que se indica del óxido nítrico con el bromo: $2NO(g) + Br_2(g) \rightarrow 2NOBr(g)$, a 273 °C, son los siguientes:

Experimento	$[NO]_0$	$[Br_2]_0$	Velocidad ₀
1	0,1	0,1	12
2	0,1	0,2	24
3	0,2	0,1	48
4	0,3	0,1	108

Determinar la ley de velocidad para la reacción y calcular el valor de la constante de velocidad.

Solución: $v = k[NO]^2[Br_2]$; $k = 1,2 \cdot 10^4 l^2/mol^2 \cdot s$.

3.- Los siguientes datos se obtuvieron de la reacción siguiente entre bromuro de t-butilo, $(CH_3)_3CBr$, y el ion oxhídrido, a 55 °C:



Experimento	$[(CH_3)_3CBr]_0$	$[OH^-]_0$	Velocidad ₀ (mol/l.seg.)
1	0,10	0,10	0,001
2	0,20	0,10	0,002
3	0,30	0,10	0,003
4	0,10	0,20	0,001
5	0,10	0,30	0,001

¿Cuál es la ley de velocidad y la constante velocidad de esta reacción?.

Solución: $v = k[(CH_3)_3CBr]$; $k = 0,01 s^{-1}$

4.- La descomposición del agua oxigenada a 300 K según la reacción:



es una reacción química de primer orden. El periodo de semireacción de la misma es de 654 minutos. Calcular: a) la cantidad de agua oxigenada que queda cuando han pasado 90 minutos, si la concentración inicial de agua oxigenada es 0,1 M; b) la velocidad inicial de descomposición si el agua oxigenada es 0,02 M.

Solución: a) 0,09 mol/l; b) $2,12 \cdot 10^{-5} mol \cdot l^{-1} \cdot min^{-1}$.

5.- Si la ley de velocidad de la reacción:



es $v (mol \cdot h^{-1} \cdot l^{-1}) = 2,09 \cdot 10^{-3} [N_2O_5]$, a la temperatura de 273 K, calcular el tiempo que ha de transcurrir hasta que la presión del sistema sea dos atmósferas, a partir de pentóxido de dinitrógeno a una atmósfera de presión.

Solución: 525,84 h.

6.- Para una reacción $A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$ que es de segundo orden se encuentra que a 300 K la presión total varía de 600 mm Hg a 663 mm Hg en 33 minutos. La reacción se realiza en un recipiente a volumen constante y en el que inicialmente se introduce sólo el gas A. Hallar: a) la constante de velocidad; b) la cantidad de moles/l de A que se ha transformado al cabo de los 33 minutos.

Solución: $k = 0,111 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; b) $3,1\cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

7.- A 300 °C la constante de velocidad de la reacción de obtención de $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ es $2,41\cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ y a 400 °C es $1,16\cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. ¿Cuáles son los valores de la energía de activación y del factor preexponencial de Arrhenius para esta reacción?. Dato: $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$.

Solución: 271 KJ/mol ; $1,6\cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$.

8.- Calcular el orden de reacción y la constante de velocidad correspondiente a la descomposición del gas NO_2 , si en función del tiempo se encuentran las siguientes concentraciones en el recipiente que lo contiene:

Tiempo (s)	0	50	100	200	300
$[\text{NO}_2]$ (mol/l)	0,01	0,0079	0,0065	0,0048	0,0038

Solución: orden 2 y $k = 0,5408 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$

9.- Para la reacción: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Br}^-$, cuyas constantes de velocidad a 300 K y a 350 K son $5\cdot 10^{-2} \text{ l/mol}\cdot\text{s}$ y $6 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$, respectivamente, calcular la constante de velocidad a 400 K. Dato: $R = 1,98 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$

Solución: $220,87 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$.

10.- Al descomponerse cierta sustancia orgánica gaseosa a 45 °C, su presión parcial en función del tiempo evoluciona según la tabla:

Tiempo (min.)	0	20	40	70	80
Presión (mm Hg)	348,45	193,03	106,60	44,01	33,01

Calcular el orden de reacción y la constante de velocidad.

Solución: orden 1 y $k = 0,02955 \text{ min}^{-1}$

11.- Una sustancia que se descompone con una cinética de primer orden tiene una energía de activación de 103,93 KJ/mol, siendo el factor preexponencial de Arrhenius (factor de frecuencia) $74,72 \times 10^8 \text{ horas}^{-1}$. ¿A qué temperatura el tiempo de semirreacción será de 10 horas?. Dato: $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$.

Solución: $492,08 \text{ K}$.

12.- Se sabe que la velocidad de descomposición de un óxido de nitrógeno se hace cinco veces mayor al efectuar la reacción a 50 °C en vez de a 10 °C. ¿Cuál es la energía de activación de la reacción?. Dato = $R = 1,98 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$.

Solución: $7,2755 \text{ Kcal/mol}$.

13.- En la descomposición térmica de un compuesto orgánico, gaseoso de fórmula molecular C_2H_6O , se obtiene metano, hidrógeno y monóxido de carbono. La presión en el recipiente se modifica con el tiempo según la tabla:

P_T (atm)	0,4105	0,5368	0,6421	0,7395	1,025
t (s)	0	390	777	1195,2	3154,8

Calcular: a) El orden de reacción y la constante de velocidad; b) el tiempo de semidescomposición y la velocidad de reacción cuando ha transcurrido ese tiempo.

Solución: orden 1, $k = 4,30025 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; 26,86 min, $8,826 \cdot 10^{-5} \text{ atm/s}$.

14.- En la reacción $A \rightarrow B + 2C$, que sigue una cinética de primer orden, se observa que la velocidad de reacción, a 300 K, se multiplica por mil cuando se emplea un catalizador. Calcular el tiempo que tarda en transformarse la mitad del reactivo de partida.

Datos: $k_{310K} = 5,04 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $E_a = 85 \text{ kJ mol}^{-1}$; $R = 8,3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Solución: 45,21 s.

15.- En el estudio de la descomposición térmica de HI se obtuvieron los siguientes resultados:

$T^\circ\text{C}$	$[HI]_0$	$t_{1/2}$
427	0,1	59
427	0,08	73
508	0,1	4,2
508	0,08	5,25

Calcular: a) orden de reacción; b) constante de velocidad a 427 °C y a 508°C; c) energía de activación en cal/mol y d) tiempo necesario, en minutos, para que se descomponga el 80% cuando la concentración inicial es 0,05 M a 427 °C.

Solución: a) segundo; b) 0,17 mol/l.min; y 2,38 mol/l.min c) 35663 cal/mol; d) 470,6 min.

16.- La reacción:



Sigue la ley de velocidad $v = k [N_2O_5]$, donde la constante específica de velocidad es $1,68 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 300 °C. Si se colocan 2,5 moles de N_2O_5 en un recipiente de 5 litros a esa temperatura, calcular: a) la presión del sistema cuando haya transcurrido un minuto y b) la velocidad inicial de la reacción si se lleva a cabo, a la misma temperatura, un segundo experimento en el que se duplica la concentración de pentóxido de dinitrógeno y se añade un mol de oxígeno.

Solución: a) 30,96 atm; b) $1,68 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.

17.- A 105 °C se lleva a cabo el proceso: $A + B \rightarrow P$, en el que a lo largo de cuatro experimentos diferentes se determinan, según las concentraciones iniciales de los reactivos, las velocidades iniciales de reacción. Los resultados son:

Exper.	[A] ₀	[B] ₀	Velocidad inicial (mol/L·min)
1	1×10^{-3}	$0,25 \times 10^{-3}$	$0,26 \times 10^{-9}$
2	1×10^{-3}	$0,50 \times 10^{-3}$	$0,52 \times 10^{-9}$
3	1×10^{-3}	1×10^{-3}	$1,04 \times 10^{-9}$
4	2×10^{-3}	1×10^{-3}	$4,16 \times 10^{-9}$

Determinar:

- Órdenes de reacción individuales y total del proceso.
- Constante específica de velocidad del proceso a 105 °C.
- Energía de activación y factor de frecuencia del proceso sabiendo que la constante específica de velocidad duplica su valor a 210 °C.

Dato: $R = 2 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$.

Solución: $k\cdot[A]^2[B]$; 1,04; 2,4 Kcal/mol; 24,76.

18.- Los datos siguientes se obtuvieron para la descomposición del dióxido de nitrógeno en fase gaseosa, según:



T(K)	300	300	500	500
[NO ₂] ₀	0,01	0,04	0,01	0,04
t _{1/2} (seg)	180	45	140	35

Calcular: a) Orden de reacción,

b) Energía de activación,

c) Tiempo necesario en segundos para que, a 500 °C, se descomponga el 80 %, si la concentración inicial es 0,08 M.

Dato: $R = 2 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$.

Solución: orden dos; 1,58 Kcal/mol; 70 seg.

19.- A cierta temperatura, la constante de velocidad vale $8,39 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, para la reacción de primer orden:



Si inicialmente se introduce en el recipiente una cantidad de N_2O_3 , que ejerce una presión de 100 mm de Hg, calcule:

a) el tiempo necesario para elevar la presión total hasta 135 mm de Hg,

b) la presión total 20 minutos después de que se inicie la reacción, y

c) la vida media de la reacción.

Solución: 48,24 min.; 116,4 mm de Hg; 77,6 min.

20.- En la descomposición térmica de la fosfina:



La presión del recipiente, a 300 K, se modifica con el tiempo según la tabla:

P_T (atm)	0,0492	0,0676	0,0760	0,0808	0,0861
t (min)	0	10	20	30	50

Calcular: a) El orden de reacción y la constante de velocidad; b) La energía de activación sabiendo que la constante del proceso, a 500 K, vale 90 L/mol x min.

Solución: orden 2, $k = 30$; 6,85 KJ/mol.