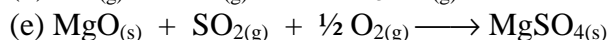
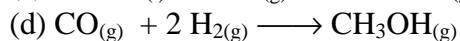
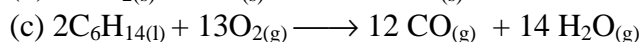
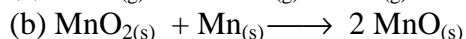
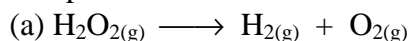
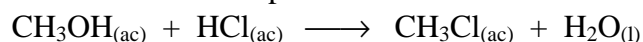


Problemas para Resolver

1.1. Para cada una de las reacciones siguientes, indique como se relaciona la velocidad de desaparición de cada reactivo con la velocidad de aparición de cada producto:



1.2. Se midió la velocidad de desaparición de H^+ en la reacción siguiente:



Se obtuvieron los datos siguientes:

Tiempo (min)	$[\text{H}^+]$
0	1,85
79	1,67
158	1,52
316	1,30
632	1,00

Calcular la velocidad promedio de la reacción para el intervalo entre cada medición.

1.3. Utilizando los datos proporcionados en el problema 1.2 construya un gráfico de $[\text{H}^+]$ en función del tiempo. Trace las tangentes a la curva a $t = 100$ y $t = 500$ min. y determine las velocidades a estos tiempos.

1.4. En la descomposición del N_2O_5 a 45°C , según la ecuación: $2\text{N}_2\text{O}_{5(g)} \longrightarrow 4\text{NO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$ se obtuvo la siguiente información experimental:

$[\text{N}_2\text{O}_5]$	tiempo (s)
0,250	0
0,223	200
0,198	400
0,174	600
0,152	800
0,134	1000
0,120	1200

A partir de los datos de la tabla, responda: (a) ¿cuál es la velocidad de la reacción a $t = 500$ s?; (b) demuestre que la reacción es de primer orden; (c) ¿cuál es el valor de la constante de velocidad a 45°C ?

- 1.5.** Considere la combustión del metano: $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Si la concentración de CH_4 disminuye a la velocidad de $0,40$ M/s, ¿cuáles son las velocidades de cambio de las concentraciones de CO_2 y de H_2O ?
- 1.6.** Si la velocidad de aumento en la presión de NH_3 en un recipiente cerrado para la reacción: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$ es 100 mm Hg/hr, ¿cuál es la velocidad de cambio de la presión total en el recipiente?
- 1.7.** La descomposición de N_2O_5 en CCl_4 es: $2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$. La ecuación de velocidad para esta reacción es de primer orden con respecto a N_2O_5 . A 45°C la constante de velocidad es $6,08 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Calcular la velocidad de reacción cuando: (a) $[\text{N}_2\text{O}_5] = 0,100$ M y (b) $[\text{N}_2\text{O}_5] = 0,305$ M.
- 1.8.** Considere la reacción hipotética $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{productos}$. La ecuación de velocidad para la reacción es de primer orden con respecto a A y de primer orden con respecto a B. Cuando las concentraciones iniciales de A y B son $0,050$ M y $0,80$ M respectivamente, la velocidad inicial que se observa es $1,6 \times 10^{-3}$ M/s. (a) ¿cuál es el valor de la constante de velocidad? (b) ¿cuáles son las unidades de la constante de velocidad? (c) ¿cómo cambia la velocidad si la concentración inicial de A se triplica?
- 1.9.** La reacción: $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$ es de segundo orden con respecto a NO y de primer orden con respecto a O_2 . Cuando $[\text{NO}] = 0,030$ M y $[\text{O}_2] = 0,040$ M, la velocidad observada es $7,2 \times 10^{-5}$ M/s. (a) ¿cuál es el valor de la constante de velocidad? (b) ¿cuáles son las unidades de la constante de velocidad? (c) ¿cómo cambia la velocidad si la concentración de NO se disminuye en un factor de 2?
- 1.10.** Se obtuvieron los datos siguientes para la reacción en fase gaseosa entre el óxido nítrico y el bromo a 273°C : $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NOBr}(\text{g})$

Experimento	[NO]	[Br ₂]	Veloc. aparición de NOBr (M/s)
1	0,10	0,10	12
2	0,10	0,20	24
3	0,20	0,10	48
4	0,30	0,10	108

determinar la ecuación de velocidad. (b) calcular el valor de k para la aparición de NOBr. (c) ¿cuál es la relación entre la velocidad de aparición de NOBr y la velocidad de desaparición de Br_2 ? (d) ¿cuál es la velocidad de aparición de NOBr cuando $[\text{NO}] = 0,15$ M y $[\text{Br}_2] = 0,25$ M? (e) ¿cuál es la velocidad de desaparición de Br_2 cuando $[\text{NO}] = 0,075$ M y $[\text{Br}_2] = 0,185$ M?

- 1.11. Los datos obtenidos para la reacción $\text{BF}_{3(g)} + \text{NH}_{3(g)} \longrightarrow \text{F}_3\text{BNH}_{3(g)}$ son los siguientes:

Experimento	$[\text{BF}_3]$	$[\text{NH}_3]$	Veloc. inicial (M/s)
1	0,250	0,250	0,2130
2	0,250	0,125	0,1065
3	0,200	0,100	0,0682
4	0,350	0,100	0,1193
5	0,175	0,100	0,0596

Determine: (a) ¿cuál es la ecuación de velocidad para la reacción? (b) ¿cuál es el orden general de reacción? (c) ¿cuál es el valor de la constante de velocidad para la reacción?

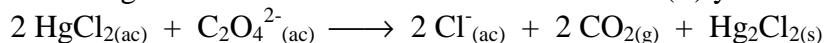
- 1.12. El sulfuro de hidrógeno, H_2S es un contaminante común en las aguas de desecho industriales. Una forma de eliminar esta sustancia es tratar el agua con cloro, en cuyo caso se efectúa la reacción siguiente: $\text{H}_2\text{S}_{(ac)} + \text{Cl}_{2(ac)} \longrightarrow \text{S}_{(s)} + 2 \text{H}^+_{(ac)} + 2 \text{Cl}^-_{(ac)}$. La velocidad de esta reacción es de primer orden con respecto a cada reactivo. La constante de velocidad para la desaparición de H_2S a 28°C es $3,5 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Si en un momento dado, la concentración de H_2S es $1,4 \times 10^{-4} \text{ M}$ y la del Cl_2 es $0,070 \text{ M}$, ¿cuál es la velocidad de formación del Cl^- ?

- 1.13. Los datos obtenidos para la reacción: $\text{CH}_3\text{Cl}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(g)} + \text{HCl}_{(g)}$ son:

Experimento	$[\text{CH}_3\text{Cl}]$	$[\text{H}_2\text{O}]$	Veloc. inicial (M/s)
1	0,500	0,500	22,700
2	0,750	0,500	34,050
3	0,500	0,750	51,075
4	0,500	0,250	5,675
5	0,750	0,125	2,128

Calcule: (a) la ecuación de velocidad para la reacción; (b) el orden general de la reacción; (c) el valor de la constante de velocidad para la reacción.

- 1.14. Considere la siguiente reacción entre cloruro de mercurio(II) y ion oxalato:



Se determinó la velocidad inicial de esta reacción para diversas concentraciones de HgCl_2 y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ y se obtuvo los siguientes datos:

Experimento	$[\text{HgCl}_2]$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$	velocidad (M s^{-1})
1	0,105	0,15	$1,8 \times 10^{-5}$
2	0,105	0,30	$7,1 \times 10^{-5}$
3	0,052	0,30	$3,5 \times 10^{-5}$
4	0,052	0,15	$8,9 \times 10^{-5}$

- (a) ¿cuál es la ecuación de velocidad para esta reacción?; (b) ¿cuál es el valor de la constante de velocidad?; (c) ¿cuál es la velocidad de reacción cuando la concentración de HgCl_2 es 0,080 M y la de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ es 0,10 M, si la temperatura es la misma que la utilizada para obtener los datos mostrados antes?
- 1.15.** La velocidad de descomposición de una sustancia es de primer orden. Dado que $k = 3,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, ¿cuál es la vida media de la reacción?
- 1.16.** Calcule la constante específica de velocidad de la desintegración del radio-225, cuya vida media es de 14,8 días.
- 1.17.** La descomposición de una sustancia sigue una ecuación de primer orden. Si se requieren $6,8 \times 10^3 \text{ s}$ para que la concentración de la sustancia disminuya a la mitad de su valor inicial, ¿cuál es el valor de la constante de velocidad?
- 1.18.** La vida media del Ac^{225} es de 10 días, ¿a qué porcentaje disminuirá la actividad de ese isótopo al cabo de 50 días?
- 1.19.** La urea, NH_2CONH_2 , es el producto final del metabolismo de las proteínas en los animales. La descomposición de la urea en HCl 0,1 M se efectúa de acuerdo a la reacción: $\text{NH}_2\text{CONH}_{2(\text{ac})} + \text{H}^+_{(\text{ac})} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2 \text{NH}_4^+_{(\text{ac})} + \text{HCO}_3^-_{(\text{ac})}$. La reacción es de primer orden respecto a la urea. Cuando la [urea] es 0,200 M, la velocidad a $61,05^\circ\text{C}$ es $8,56 \times 10^5 \text{ M s}^{-1}$. (a) ¿cuál es el valor de la constante de velocidad, k ?; (b) ¿cuál es la concentración de urea en esta solución después de $5,00 \times 10^3 \text{ s}$ si la concentración inicial es 0,500 M?; (c) ¿cuál es la vida media de esta reacción a $61,05^\circ\text{C}$?
- 1.20.** La vida media del bismuto-214 es de 20 min. Si la cantidad inicial de Bi^{214} que se dispone es 0,01 g, ¿qué cantidad de ese isótopo restará al cabo de 2 h? ¿cuántos átomos de bismuto-214 quedan al cabo de ese tiempo?
- 1.21.** La vida media de una reacción de segundo orden respecto a A es de 80 minutos, si la concentración inicial de A es 0,05 M, calcula la constante de velocidad de dicha reacción.
- 1.22.** Para una determinada reacción: $\text{A} \rightarrow \text{Productos}$, se comprobó que si la concentración inicial de A es 0,03 M, el tiempo de vida media es 17,1 min y si la concentración de A es 0,02 M, la vida media es 25,6 min. Hallar el orden de reacción y la constante de velocidad.
- 1.23.** Una reacción de primer orden posee un período de semirreacción de 1 h. Calcular el tiempo necesario para que la concentración de reactante llegue a un 20 % de la inicial.

- 1.24.** A partir de los datos siguientes para el rearrreglo de primer orden del CH_3NC en fase gaseosa a 215°C , calcular la constante de velocidad de primer orden y la vida media para la reacción:

Tiempo (s)	Presión CH_3NC (mmHg)
0	502
2000	335
5000	180
8000	95,5
12000	41,7
15000	22,4

- 1.25.** La descomposición de N_2O_5 se ha estudiado en solución en CCl_4 a 45°C . Se obtuvieron los datos siguientes:

Tiempo (min)	$[\text{N}_2\text{O}_5]$
0	0,90
5	0,75
10	0,63
20	0,44
50	0,15

Determine si la reacción es de primer o segundo orden con respecto a N_2O_5 y el valor de k .

- 1.26.** La constante de velocidad de primer orden para la descomposición de cierto antibiótico en agua a 20°C es $1,65 \text{ año}^{-1}$. (a) Si una solución $6,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ del antibiótico se guarda a 20°C , ¿cuál será la concentración después de 3 meses? ¿después de 1 año? (b) ¿cuánto tiempo se requerirá para que la concentración de la solución disminuya a $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$? (c) ¿cuál es la vida media?

- 1.27.** El ciclopentadieno, C_5H_6 , es un hidrocarburo con un punto de ebullición bajo (40°C). El ciclopentadieno reacciona consigo mismo para formar dicitopentadieno, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$, una reacción que en química orgánica se denomina reacción de Diels-Alder:

(a) se monitoreó una solución $0,040 \text{ M}$ de C_5H_6 a través de la reacción y se obtuvo los siguientes datos:

Tiempo (s)	$[\text{C}_5\text{H}_6]$
0	0,0400
50	0,0300
100	0,0240
150	0,0200
200	0,0174

Haga gráficos $[\text{C}_5\text{H}_6]$ vs. tiempo; $\ln[\text{C}_5\text{H}_6]$ vs. tiempo y $1/[\text{C}_5\text{H}_6]$ vs. tiempo, ¿cuál es el orden de la reacción? ¿cuál es el valor de la constante de velocidad?; (b) el dicitopentadieno puede "descomponerse" a ciclopentadieno al calentarlo hasta su

punto de ebullición (170°C). Se obtuvo los siguientes datos para la descomposición $C_{10}H_{12} \rightarrow 2C_5H_6$:

Tiempo (s)	$[C_{10}H_{12}]$
0	0,00200
40	0,00131
80	0,00086
120	0,00056
160	0,00037
200	0,00024

Confeccione gráficos de $[C_{10}H_{12}]$ vs. tiempo, $\ln [C_{10}H_{12}]$ vs. tiempo y $1/[C_{10}H_{12}]$ vs. tiempo y determine cuál es el orden de reacción y la constante de velocidad.

1.28. El cloruro de sulfurilo, SO_2Cl_2 , se descompone en fase gaseosa a SO_2 y Cl_2 . La concentración de SO_2Cl_2 se monitoreó a lo largo de la reacción. Al graficar $\ln [SO_2Cl_2]$ vs tiempo resultó una recta y se encontró que en 240 s la concentración disminuyó de 0,400 M a 0,280 M, (a) determine la constante de velocidad para la reacción: $SO_2Cl_{2(g)} \rightarrow SO_{2(g)} + Cl_{2(g)}$; (b) determine la vida media de la reacción.

1.29. La velocidad de descomposición en fase gaseosa del NO_2 para formar NO y O_2 es de segundo orden respecto al reactante. Si la concentración de NO_2 a 383°C varía con el tiempo como se muestra en la tabla que sigue, ¿cuál es el valor de k?

Tiempo (s)	$[NO_2]$
0	0,100
5	0,017
10	0,0090
15	0,0062
20	0,0047

1.30. Una reacción hipotética: $A \rightarrow$ productos, es de segundo orden con respecto a A. La vida media de una reacción en la que inicialmente había una concentración 1,66 M de A es 310 min. ¿Cuál es el valor de k?

1.31. Una reacción muestra que la vida media no depende de la concentración inicial de reactivo, es una reacción de primer o segundo orden?

1.32. En la reacción $2N_2O_{5(g)} \rightarrow 4NO_{2(g)} + O_{2(g)}$, la energía de activación, E_a , y el ΔE general son 100 kJ/mol y -23 kJ/mol respectivamente. (a) Haga un esquema del perfil de energía para esta reacción; (b) ¿cuál es la E_a para la reacción inversa?

1.33. En la descomposición no catalizada del $H_2O_{2(ac)} \rightarrow H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$, la energía de activación y ΔE general son 75,3 kJ/mol y -98,1 kJ/mol respectivamente. (a) Haga un esquema del perfil de energía para esta reacción; (b) determine la E_a de la reacción inversa.

1.34. Dos reacciones tienen valores idénticos para la E_a , ¿tendrán el mismo valor para la constante de velocidad si las reacciones se realizan a la misma temperatura? Explique

1.35 El ácido cetoglutárico se descompone en solución acuosa a través de una reacción de primer orden: Veloc. desaparición = k_1 [ácido cetoglutárico].

Temp. (°C)	k_1 (s)
0	$2,5 \times 10^{-5}$
20	$4,75 \times 10^{-4}$
40	$5,77 \times 10^{-3}$
60	$5,49 \times 10^{-2}$

(a) haga un gráfico de $\ln k_1$ vs. $1/T$.

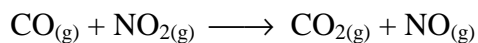
(b) calcule el valor de E_a y $\ln A$

1.36. La velocidad de la reacción $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{ac}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ac})$ se midió a diversas temperaturas y se obtuvieron los datos siguientes:

Temperatura (°C)	k ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)
0	0,100
5	0,017
10	0,0090
15	0,0062

Con estos datos construya un gráfico de $\ln k$ en función de $1/T$. Utilizando este gráfico, determine el valor de E_a .

1.37. La dependencia de la temperatura de la constante de velocidad para la reacción:



se ha tabulado en la siguiente tabla. Calcular E_a y A .

Temperatura (K)	k ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)
600	0,028
650	0,22
700	1,3
750	6,0
800	23

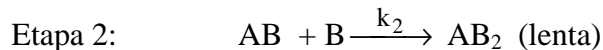
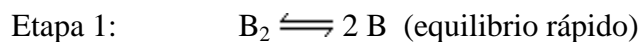
1.38. La constante de velocidad de primer orden para la hidrólisis de un compuesto orgánico varía con la temperatura de la siguiente manera:

Temperatura (K)	k (s ⁻¹)
300	$1,0 \times 10^{-5}$
320	$5,0 \times 10^{-5}$
340	$2,0 \times 10^{-4}$
355	$5,0 \times 10^{-4}$

A partir de estos datos calcule la energía de activación en kJ/mol.

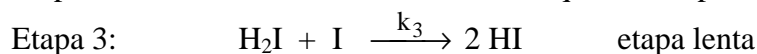
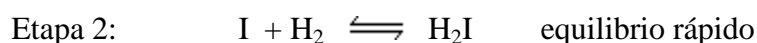
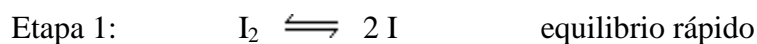
- 1.39.** La energía de activación para la reacción: $2 \text{NO}_{2(g)} \longrightarrow 2 \text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)}$ es 114 kJ/mol. Si $k = 0,75 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 600°C , determine el valor de k a 500°C .
- 1.40.** A 20°C la constante de velocidad para la descomposición de una sustancia es $3,20 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ y a 50°C tiene un valor de $7,40 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Calcular la energía de activación para esta reacción.
- 1.41.** La constante de velocidad k para una reacción es $3,0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 0°C . Calcular k a 75°C si (a) $E_a = 47,8 \text{ kJ/mol}$; (b) $E_a = 125 \text{ kJ/mol}$.
- 1.42.** Calcular la energía de activación para una reacción cuya velocidad se multiplica por cuatro al pasar la temperatura de 290 K a 312 K.
- 1.43.** Para una reacción en particular, la elevación de la temperatura de 39°C a 50°C incrementa la velocidad por un factor de 3, ¿cuál es la energía de activación de la reacción?
- 1.44.** Si una reacción a 70°C posee una energía de activación de 25,5 kcal/mol, ¿a qué temperatura se duplicará la velocidad de reacción si se mantienen constantes las demás variables?
- 1.45.** La energía de activación de una reacción es 38,2 kJ/mol, ¿cuántas veces más rápida será la reacción a 40°C que a 0°C ?
- 1.46.** Escriba la ecuación de velocidad correspondiente a los siguientes procesos elementales:
- (a) $\text{O}_3 \longrightarrow \text{O}_2 + \text{O}$
- (b) $\text{A} + 2 \text{B} \longrightarrow \text{C}$
- (c) $\text{KClO} + \text{KClO} \longrightarrow \text{KCl} + \text{KClO}_2$
- 1.47.** Escribir la ecuación de velocidad de la reacción: $\text{NO}_{2(g)} + \text{CO}_{(g)} \longrightarrow \text{NO}_{(g)} + \text{CO}_{2(g)}$ si el mecanismo obtenido experimentalmente es:
- Etapas: $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}$ lenta
- Etapas: $\text{NO}_3 + \text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}_2$ rápida
- Indica además si hay algún intermediario de reacción. ¿cómo se puede comprobar si este mecanismo es correcto?

- 1.48.** Para una reacción global del tipo : $2 AB + B_2 \longrightarrow 2 AB_2$, se ha comprobado que su mecanismo transcurre en dos etapas:



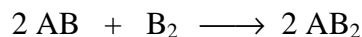
Escribe la ecuación de velocidad.

- 1.49.** La reacción $H_{2(g)} + I_{2(g)} \longrightarrow 2 HI_{(g)}$ tiene por ecuación de velocidad $v = k [H_2] [I_2]$. Durante años se ha supuesto que era una reacción elemental, sin etapas intermedias, sin embargo desde hace tiempo hay evidencias de que el proceso puede ser más complejo y se ha propuesto el siguiente mecanismo:



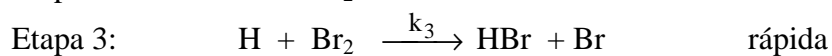
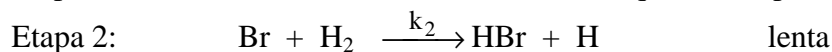
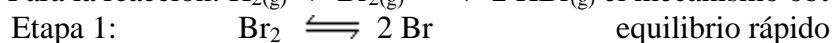
Comprueba si este posible mecanismo está de acuerdo con la ecuación de velocidad.

- 1.50.** Proponga un mecanismo y demuestre su validez para la reacción genérica:



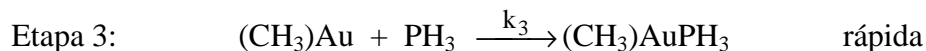
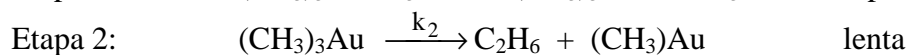
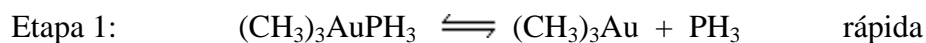
si se sabe que su ecuación de velocidad es $v = k[AB]^2 [B_2]$ y que por espectroscopía molecular se ha detectado la presencia de la especie A_2B_2 como único intermediario de la reacción.

- 1.51.** Para la reacción: $H_{2(g)} + Br_{2(g)} \longrightarrow 2 HBr_{(g)}$ el mecanismo obtenido es:



Comprobar que la ecuación de velocidad es: $v = k [H_2] [Br_2]^{1/2}$

- 1.52.** En una solución de un hidrocarburo, el compuesto de oro $(CH_3)_3AuPH_3$ se descompone en etano, C_2H_6 , y un compuesto de oro diferente, $(CH_3)AuPH_3$. Se ha propuesto el mecanismo siguiente para la descomposición del $(CH_3)_3AuPH_3$:



Determine: (a) la ecuación general; (b) los compuestos intermediarios en el mecanismo; (c) la molecularidad de cada una de las etapas elementales; (d) la etapa determinante de la velocidad; (e) la ecuación de velocidad que predice este mecanismo; (f) el efecto sobre la velocidad de reacción si se agrega PH_3 a la solución de $(CH_3)_3AuPH_3$.