

CINÉTICA QUÍMICA

1.- A 25 °C la constante de velocidad de la reacción de descomposición del óxido de nitrógeno (V) en óxido de nitrógeno (IV) y oxígeno es de $6,65 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. ¿Qué tiempo transcurrirá para que se descomponga la mitad de dicho óxido de nitrógeno (V) si la cinética de la reacción es de primer orden?

Solución: 17,4 min.

2.- La velocidad inicial para la reacción del óxido de nitrógeno (II) con bromo para dar bromuro de nitrosilo, NOBr, a 273 °C, se ha medido a diferentes concentraciones iniciales, obteniendo los siguientes datos:

Experimento	[NO ₂] ₀	[Br ₂] ₀	v ₀ (mol/L.s)
1	0,1	0,1	12
2	0,1	0,2	24
3	0,1	0,3	36
4	0,2	0,1	48
5	0,3	0,1	108

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

Solución: $v = k[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]$; $k = 1,2 \cdot 10^4 \text{ L}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s}$.

3.- La velocidad inicial, a 55 °C, para la reacción: $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{OH}^- \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{Br}^-$, se ha medido a diferentes concentraciones iniciales:

Experimento	[(CH ₃) ₃ CBr] ₀	[OH] ₀	v ₀ (mol/L.s)
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: $v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$; $k = 0,01 \text{ s}^{-1}$

4.- La descomposición del agua oxigenada, a 300 K, para dar agua y oxígeno 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) $2,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot \text{min}$.

5.- La ley de velocidad de la reacción de descomposición del óxido de nitrógeno (V) en óxido de nitrógeno (IV) y oxígeno es $v \text{ (mol/h} \cdot \text{L)} = 2,09 \cdot 10^{-3} [\text{N}_2\text{O}_5]$, a la temperatura de 273 K. Calcular el tiempo que ha de transcurrir hasta que la presión total del sistema sea de 2 atmósferas, partiendo de óxido de nitrógeno (V) a una atmósfera de presión.

Solución: 525,84 h.

6.- Para una reacción $\text{A(g)} \rightleftharpoons \text{B(g)} + \text{C(g)}$, que sigue una cinética 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 abierto ($V = \text{constante}$) 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 han transformado al cabo de los 33 minutos.

Solución: $k = 0,11 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; b) $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

7.- A 300 °C la constante de velocidad de la reacción de obtención de propeno C₃H₆ es de $2,41 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ y a 400 °C es de $1,16 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. ¿Cuáles son los valores de la energía de activación y del factor de frecuencia de Arrhenius para esta reacción?. Dato: $R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$.

Solución: 271 kJ/mol; $1,22 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$.

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

Tiempo (s)	0	50	100	200	300
[NO₂] (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.- Las constantes de velocidad de la reacción: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Br}^-$, 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: $217,59 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$.

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 según una cinética de primer orden tiene una energía de activación de $103,93 \text{ kJ/mol}$, siendo el factor de frecuencia de Arrhenius $74,72 \times 10^8 \text{ horas}^{-1}$. ¿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: $7,275 \text{ Kcal/mol}$.

13.- En la descomposición térmica de un compuesto orgánico gaseoso, de fórmula molecular $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 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 si la reacción se lleva a cabo a 298 K .

Solución: orden 1, $k = 4,30 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $26,86 \text{ min}$; $3,61 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$.

14.- En la reacción $\text{A} \rightarrow \text{B} + 2\text{C}$, 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 en presencia del catalizador.

Datos: k (a 310 K) = $5,04 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $E_a = 85 \text{ kJ mol}^{-1}$; $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Solución: $41,3 \text{ s}$.

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

T °C	[HI] ₀	t _{1/2} (min)
427	0,10	59
427	0,08	73
508	0,10	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. 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 L/mol.min; y 2,38 L/mol.min; c) 35663 cal/mol; d) 470,6 min.

16.- La reacción de descomposición del óxido de nitrógeno (V) en óxido de nitrógeno (IV) y oxígeno, sigue la ley de velocidad $v = k[\text{óxido de nitrógeno (V)}]$, donde la constante específica de velocidad es $1,68 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 300 °C. Si se colocan 2,5 moles de óxido de nitrógeno (V) en un recipiente de 5 litros a esa temperatura, calcular:

(a) La presión del sistema cuando haya transcurrido un minuto. (b) La velocidad inicial de la reacción si, a la misma temperatura, se duplica la concentración inicial de óxido de nitrógeno (V) y se añade un mol de oxígeno.

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

17.- A 105 °C se lleva a cabo el proceso: $A + B \rightleftharpoons P$, en el que se han medido las velocidades iniciales en función de las concentraciones iniciales de los reactivos, según la siguiente tabla:

Experimento	[A] ₀	[B] ₀	v ₀ (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: (a) Orden de reacción individual y orden total del proceso. (b) Constante específica de velocidad del proceso a 105 °C. (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: $k \cdot [A]^2[B]$; $1,04 \text{ L}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{min}$; 2,4 Kcal/mol; $24,76 \text{ L}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{min}$.

18.- Para la descomposición, en fase gaseosa, del óxido de nitrógeno (IV) en óxido de nitrógeno (II) y oxígeno se obtuvieron los siguientes datos:

T (K)	300	300	500	500
[óxido de nitrógeno(IV)] ₀	0,01	0,04	0,01	0,04
t _{1/2} (s)	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, el óxido de nitrógeno (III) se descompone en óxido de nitrógeno (IV) y óxido de nitrógeno (II). La reacción sigue una cinética de primer orden y su constante de velocidad vale $8,39 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Si inicialmente, se introduce en el recipiente una cantidad de óxido de nitrógeno (III), 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: 51,34 min.; 84,55 mm de Hg; 82,62 min.

20.- En la descomposición térmica de la fosfina para dar fósforo (P_2) e hidrógeno, a 300 K, la presión del recipiente se modifica según la siguiente 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.min.

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

21.- En la descomposición térmica, en estado gaseoso, del dióxido de nitrógeno para dar óxido de nitrógeno (II) y oxígeno, se obtuvieron los siguientes datos de tiempo de vida media siguientes:

T (K)	500	500	700	700
[dióxido de nitrógeno] _o , mol/L	0,01	0,04	0,01	0,04
$t_{1/2}$ (s)	180	45	140	35

Calcular: (a) Orden de la reacción. (b) Energía de activación. (c) Tiempo necesario, en segundos, para que a 500 K se descomponga el 80% de dióxido de nitrógeno, para una concentración inicial de 0,08M. $R = 8,31$ J/K.mol

22.- Para la reacción de segundo orden: $AB_2 \rightarrow A + 2B$, cuando $[AB_2]_o = 0,040$ mol/L, la concentración de B aumenta a 0,070 mol/L en 15 h. ¿Cuál es la constante de velocidad para la descomposición de AB_2 ?