

## Problemas

**1.1.** La pirólisis del dimetil mercurio resultó ser una reacción de primer orden. Varias muestras del sustrato se mantuvieron a temperatura constante durante un periodo de tiempo conocido, y después se determinó el grado de descomposición de cada una de ellas. A partir de los datos [Cattenach, J. y L. H. Long, *Trans Faraday Soc.*, 1960, **56**, 1286-95] que se muestran a continuación, deduzca la constante de velocidad de la descomposición a cada temperatura y calcule los parámetros de Arrhenius,  $E_a$  y  $A$ .

T/°C	tiempo/min	% descomposición
331,7	120	32,4
319,8	330	35,3
305,2	840	33,5

**1.2.** La concentración de radicales bencilo,  $R^\bullet$ , disminuye como se muestra a continuación, a partir del pulso de electrones que origina la formación de estos radicales. Determine el orden de la descomposición [McCarthy R. L., y A. McLachlan, *Trans Faraday Soc.*, 1960, **56**, 1187-200] y su constante de velocidad.

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

**1.3.** En disolución acuosa acidulada, el  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  reacciona con  $\text{H}_2\text{O}_2$  para dar  $\text{Ce}^{\text{III}}$  y  $\text{O}_2$ . En un experimento con concentraciones iniciales  $[\text{Ce}^{\text{IV}}] = 9,25 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  y  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 7,5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ , se encontró que la concentración inicial de peróxido de hidrógeno disminuía con el tiempo como se muestra a continuación:

tiempo/ms	2	4	6	8	10
$[\text{H}_2\text{O}_2]/10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$	6,23	4,84	3,76	3,20	2,60
tiempo/ms	12	14	16	18	20
$[\text{H}_2\text{O}_2]/10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$	2,16	1,85	1,49	1,27	1,01

Demuestre que la reacción sigue una cinética de pseudo- primer orden y calcule la constante de velocidad [Czapski, G., B. H. J. Bielski y N. Sutin, *J. Phys. Chem.*, 1963, **67**, 201-3].