

SEGUNDA SERIE DE CINÉTICA QUÍMICA

Dra. Silvia Castillo Blum

1.- a) Considere una reacción $A \rightarrow \text{Productos}$, que tiene orden $\frac{1}{2}$ con respecto a A. Integre la ecuación de velocidad y decida qué función debe graficarse de estos datos para obtener la constante de velocidad.

b) Repita el ejercicio anterior, pero para orden $3/2$.

c) Derive la relación entre $t_{1/2}$, k y la concentración inicial de A para una reacción de orden n.

2.- Una cierta reacción es de primer orden; después de 540 s permanece el 32.5% del reactivo.

a) Calcule la constante de velocidad para la reacción

b) ¿Qué tanto tiempo se requiere para que el 25% del reactivo se descomponga?

3.- Cercana a la temperatura ambiente, a 300 K, una vieja regla muy útil es que la velocidad de una reacción química se duplica si la temperatura aumenta en 10° . Suponiendo que lo que se duplica es la constante de velocidad, calcule cuál es el valor de la energía de activación si la regla se sigue exactamente.

4.- Los siguientes datos se obtuvieron para el decaimiento de radicales metilo en presencia de argón como diluyente en un experimento de fotólisis de flash.

| | | | | | | |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Tiempo μs | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
| $[\text{CH}_3\cdot]$, μM | 1.25 | 0.95 | 0.80 | 0.65 | 0.57 | 0.50 |

Determine el orden de reacción y evalúe la constante de velocidad.

5.- Métodos de Guggenheim y Swinbourne. Nann, Powell y Hall, *J.Chem.Soc. B*, 1683 (1971). Se estudió la reacción de 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano (TCNQ) con trifenilfosfina en acetonitrilo acuoso en presencia de HCl. Se siguió el curso de la reacción mediante la desaparición del TCNQ a 394 nm en presencia de un gran exceso de fosfina. Los valores de absorbancia en intervalos de 5.00 s, iniciando 15 s después del comienzo de la corrida fueron 0.560, 0.530, 0.500, 0.473, 0.447, 0.421, 0.399, 0.376, 0.356, 0.337, 0.320, 0.302, 0.288, 0.272, 0.259, 0.246, 0.233, 0.221, 0.210, 0.200, 0.191.

(a) Utilice tanto el método de Guggenheim como el de Swinbourne para calcular la constante de velocidad de pseudo primer orden. (b) Calcule para cada método la absorbancia final y compare con el valor experimental de 0.024.

Resp. (a) $1.25 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$; (b) varía entre 0.014 y 0.030 dependiendo de τ .

6.- La descomposición del dióxido de nitrógeno es una reacción de segundo orden con las siguientes constantes de velocidad:

| | | | | | |
|-------------|-----|-------|------|-------|------|
| T, K | 592 | 603.2 | 627 | 651.5 | 656 |
| k, cc/mol s | 522 | 755 | 1700 | 4020 | 5030 |

Calcule la energía de activación de la ecuación de Arrhenius, E_a , también E para la ecuación:

$$k = AT^{1/2} e^{-E/RT}$$

y compare los dos resultados. (M. Bodenstein, *Z. Physik.Chem.*, 100, 106 (1922)).