

Tercera serie de problemas de Cinética Química
Silvia Castillo Blum

1.- Reacciones opuestas. D. S. Martin estudió la siguiente reacción reversible espectrofotométricamente:

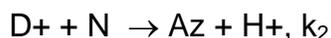


1.- Una solución 1×10^{-3} M de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}^+$ en KCl 0.2 M, $\lambda = 258$ nm, en una celda de 5 cm de longitud tiene una absorbancia de 0.450. El coeficiente de extinción molar del $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Br}^+$ es $240 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

La reacción se estudió a 25°C (datos en la tabla), utilizando las siguientes concentraciones: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}^+]_0 = 1 \times 10^{-3}$, $[\text{Cl}^-] = 0.2$, $[\text{Br}^-] = 0.0500$. Asuma que la reacción es elemental para evaluar las constantes hacia la derecha y la izquierda a 25°C .

tiempo,s	0	600	1200	1800	3600	18000 (infinito)
Absorb.	0.450	0.550	0.632	0.688	0.784	0.843

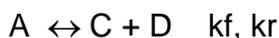
2.- Reacciones paralelas. S. B. Hanna, *JACS*, **96**, 7222 (1974). Se estudió la cinética de la reacción de acoplamiento de una sal de diazonio (D+) con naftol (N) para formar para formar el azocolorante (Az). Esta reacción está complicada por la descomposición espontánea de la sal de diazonio D+:



Utilice los siguientes datos para calcular la constante de velocidad k_2 en un experimento bajo las siguientes condiciones: 0°C , $I = 0.45$ M (KCl), $[\text{N}] = 1 \times 10^{-2}$ M, $[\text{D}^+]_0 = 1 \times 10^{-4}$ M.

$10^{-3} t, s$	8.33	10.89	14.15	16.99	19.08	24.36	inf.
$10^5 [\text{Az}]$ M	2.00	2.45	2.90	3.25	3.60	4.23	6.40

3.- Reacciones reversibles. Pruebe que la ecuación integrada para la reacción:



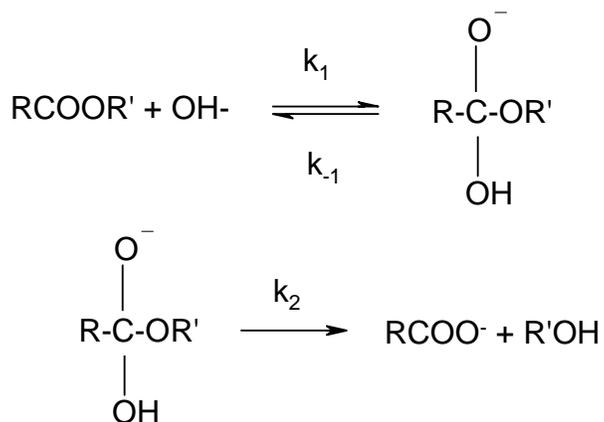
cuando las concentraciones iniciales de C y D son cero es:

$$\ln \frac{[A]_0^2 - [A]_\infty [A]}{[A]_0 ([A] - [A]_\infty)} = \frac{[A]_0 + [A]_\infty}{[A]_0 - [A]_\infty} k_f t$$

4.-Para la hidrólisis alcalina de un éster la ecuación de rapidez es:

$$v = k_{OH}[RCOOR'][OH^-]$$

Numerosos estudios mecanísticos sugieren el siguiente mecanismo:



Aplice la aproximación del estado estacionario a este mecanismo y encuentre cómo se relacionan la constante experimental de segundo orden y la constante k_{OH} con las constantes de rapidez elementales.