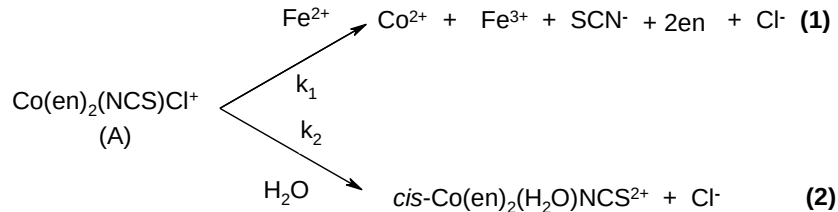


1.- P. Benson y A. Haim estudiaron la cinética de la reacción (1) complicada por la reacción (2) (de acuerdo al siguiente esquema) monitoreando la concentración de SCN^- formada en diversos tiempos.



i) Muestre que una gráfica en función del tiempo será lineal en experimentos para los que $[\text{Fe}^{2+}] \gg [\text{A}]$. ¿Qué constante o constantes de velocidad proporciona la pendiente de dicha recta?

ii) Calcule las constantes de velocidad a partir de los siguientes datos: $[\text{A}]_0 = 9.1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0.384 \text{ M}$ a 25°C tiene $[\text{SCN}^-]_\infty = 7.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ y una constante de velocidad aparente de $7.62 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

2.- Smith y Daniels estudiaron la cinética de la reacción (que llega a terminación o completación) $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO} \rightarrow 3\text{NO}_2$ ($T = 25^\circ \text{C}$). Se obtuvo una línea recta al graficar $\log P_{\text{N}_2\text{O}_5}$ vs tiempo, cuando las presiones iniciales para N_2O_5 y NO fueron 1 y 100 mm Hg respectivamente, con una pendiente que corresponde a un tiempo de vida media de 2 h.

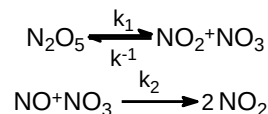
En un segundo experimento, las presiones iniciales para N_2O_5 y NO fueron de 50 mm Hg para cada uno de ellos se obtuvieron los siguientes datos:

Ptot (mm Hg)	100	115	125
Tiempo (h)	0	1	2

a) Suponiendo que la ley de velocidad puede expresarse como: $v = k P_{\text{N}_2\text{O}_5}^x P_{\text{NO}}^y$

encuentre los valores de x e y; calcule k.

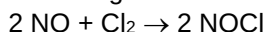
b) Los autores proponen el mecanismo:



Utilizando la aproximación del estado estacionario, derive la ley de velocidad para este mecanismo. Relacione la k obtenida mediante los datos anteriores con cada una de las constantes que aparecen en la ley de velocidad obtenida mediante el mecanismo anterior. Discuta lo que se puede decir de las magnitudes relativas de k_{-1} y k_2 .

c) Calcule el tiempo de vida media si las presiones de N_2O_5 y NO fueran 100 y 1 mm Hg, es decir el tiempo para que la mitad del NO reaccione.

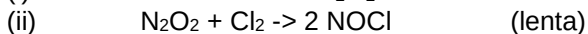
3.- La reacción en fase gas de óxido nítrico, NO , con cloro, Cl_2 :



Cuya ley de velocidad experimental es:

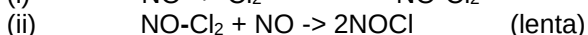
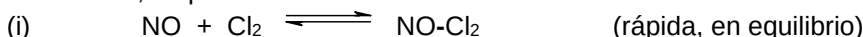
$$(1/2) d[\text{NOCl}]/dt = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$$

Un posible mecanismo de reacción:



Identifique el paso limitante de la reacción (rds), muestre que el mecanismo es consistente con la ley de velocidad, y exprese la constante experimental, k_{exp} , en términos de las constantes de los pasos elementales.

A continuación, se presenta un mecanismo alternativo:



Identifique el paso limitante de la reacción, derive una expresión para la velocidad de producción del cloruro de nitrosilo, NOCl , y exprese la constante experimental, k'_{exp} , en términos de las constantes de los procesos elementales. ¿Es posible distinguir cuál de los dos mecanismos es válido únicamente con datos cinéticos?