



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO FACULTAD DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICOQUÍMICA

GUÍA PARA EL EXAMEN EXTRAORDINARIO DE CINÉTICA QUÍMICA (1603)

Elaborada y revisada por:
Dra. Norma Angélica Macías Ruvalcaba, Dra. Silvia Castillo Blum
y Dr. Enrique Barquera Lozada.

AL ESTUDIANTE:

Esta guía tiene como propósito ayudarte en la preparación del examen extraordinario de Cinética Química (1603), asignatura correspondiente al sexto semestre de la Carrera de Química de la Facultad de Química de la UNAM.

La primera sección consta de problemas resueltos para las diferentes unidades temáticas del programa de estudios. Los ejercicios cuentan con explicación detallada de algunos de los ejercicios más característicos de cada tema.

En la segunda sección se incluye material audiovisual generado por los diferentes profesores que impartimos esta materia. El curso completo está cubierto casi en su totalidad en el material audiovisual.

La tercera sección incluye una selección de ejercicios sugeridos para cada una de las unidades temáticas. Estos servirán de práctica para evaluar la comprensión de los diferentes temas y te ayudarán a familiarizarte con el tipo de ejercicios que se incluirá en el examen extraordinario.

Adicionalmente cuentas con el programa de estudio de la materia, el cual contiene el temario completo, así como alguna bibliografía sugerida.

El programa de estudio se puede consultar en:

<https://quimica.unam.mx/wp-content/uploads/2022/02/1603-Cinetica-Quimica-2015-Q.pdf>

Sección 1

Unidad 1. CONCEPTOS FUNDAMENTALES DE CINÉTICA

Ejercicio 1.1 Expresión de velocidad

Para la reacción: $5 \text{Br}^-_{(\text{aq})} + \text{BrO}_3^-_{(\text{aq})} + 6 \text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow 3 \text{Br}_{2(\text{aq})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
expresa la velocidad en función de la desaparición y aparición de cada uno de los reactivos y productos.

Resolución

Para expresar la velocidad de reacción en función del cambio en la concentración de una determinada especie con el tiempo, es necesario anteponer un signo negativo si la especie se consume durante el curso de la reacción, *p.ej* para los reactivos; o bien, signo positivo si la especie se forma durante la reacción, como es el caso de los productos. Como regla general, las parciales de concentración/tiempo se multiplican por el recíproco del coeficiente estequiométrico

$$\text{velocidad} = -\frac{1}{5} \frac{d[\text{Br}^-]}{dt} = -\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = -\frac{1}{6} \frac{d[\text{H}^+]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{Br}_2]}{dt}$$

El agua es disolvente, su concentración está en exceso por lo que se considera constante, y la velocidad no se expresa en función de ésta.

Ejercicio 1.2 Determinación de la velocidad de reacción

Para la reacción $4\text{NO}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_{5(\text{g})}$. Asumiendo que, en un momento determinado durante la reacción, el oxígeno molecular está reaccionando a la velocidad de 0.024 Ms^{-1} . Determina para ese tiempo particular: a) ¿a qué velocidad se forma el N_2O_5 ? y b) ¿a qué velocidad está reaccionando el NO_2 ?

Resolución

Primero es necesario expresar la velocidad de la reacción en términos de las diferentes especies considerando los coeficientes estequiométricos:

$$-\frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}$$

En el enunciado del problema se establece que $-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = 0.024 \text{ Ms}^{-1}$. Recuerda que el signo negativo indica que el oxígeno se está consumiendo durante la reacción. Nunca deberás reportar datos de velocidad con signo negativo.

A partir de la expresión de velocidad anterior, se tiene que $-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}$; que puede también escribirse como: $-2 \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}$, por lo tanto $\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = 2(0.024 \text{ Ms}^{-1}) = 0.048 \text{ Ms}^{-1}$

De manera similar para determinar la velocidad de consumo del NO_2 se tiene que:

$$-\frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt}, \text{ por lo tanto } \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 4 \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = 4(0.024 \text{ Ms}^{-1}) = 0.096 \text{ Ms}^{-1}$$

Ejercicio 1.3 Determinación de las unidades de la constante de velocidad

Indica cuáles serán las unidades de la constante de velocidad (k) para una reacción de segundo orden cuya ecuación de velocidad es: $v = k[A]^2$. Asume concentración M y tiempo en s .

Resolución

Despejando k de la ecuación de velocidad tenemos que: $k = v/[A]^2$ y sabiendo que la velocidad (v) tiene unidades de concentración sobre tiempo, $M s^{-1}$, se realiza el análisis dimensional como sigue:

$$k = \frac{M}{s} \cdot \frac{1}{M^2} = \frac{1}{M s}$$

Por lo tanto, las unidades de k son $M^{-1}s^{-1}$

Unidad 2. DETERMINACIÓN DE LA ECUACIÓN DE RAPIDEZ

Ejercicio 2.1 Métodos diferenciales (inspección)

Para la reacción en fase gas: $2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$ se encuentra que: a) cuando la concentración de O_2 se duplica, manteniendo la de NO constante, la velocidad de la reacción se duplica; y b) si la concentración inicial de NO se duplica, manteniendo constante la de O_2 , la velocidad inicial de la reacción se cuadruplica. Con base en estas observaciones encuentra cuál es la ecuación de velocidad de la reacción.

Resolución

Partiendo de la suposición que la ecuación de velocidad tiene la forma general $v = k [NO]^\alpha [O_2]^\beta$, donde α y β son los ordenes parciales de reacción que deben ser encontrados.

A partir de la observación del inciso a), tenemos que:

$$2 v = k [NO]^\alpha [2O_2]^\beta$$

$$v = k [NO]^\alpha [O_2]^\beta$$

Dividiendo las dos expresiones se obtiene que $2 = [2]^\beta$, lo que implica que $\beta = 1$

Asimismo, para la observación del inciso b)

$$4 v = k [2NO]^\alpha [O_2]^\beta$$

$$v = k [NO]^\alpha [O_2]^\beta$$

Dividiendo, se tiene que $4 = [2]^\alpha$, por lo tanto $\alpha = 2$

Por tanto, la ecuación de velocidad es $v = k [NO]^2 [O_2]$

Ejercicio 2.2 Métodos diferenciales (velocidades iniciales)

Para la reacción general: $aA + bB \rightarrow cC$ se determinaron las velocidad iniciales para las concentraciones iniciales de reactantes indicadas en la tabla.

Experimento	$[A]_0 / M$	$[B]_0 / M$	v_0 / Ms^{-1}
1	1.44	0.35	5.37×10^{-3}
2	1.44	0.70	2.15×10^{-2}
3	2.89	0.35	2.69×10^{-3}

Considerando que la ecuación de velocidad tiene la forma $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$ determina los valores de α , β y k .

Resolución

La táctica para determinar los órdenes es dividir la expresión de velocidad de dos diferentes experimentos. Es importante seleccionar experimentos de tal forma que la concentración de una de las especies se cancele, para entonces determinar el orden de la otra especie. Por ejemplo, en los experimentos 1 y 2 la $[A]_0$ es idéntica, por lo que al dividir las correspondientes ecuaciones de velocidad se tendrá:

$$\frac{5.37 \times 10^{-3} Ms^{-1}}{2.15 \times 10^{-2} Ms^{-1}} = \frac{k(1.44 M)^\alpha (0.35 M)^\beta}{k(1.44 M)^\alpha (0.70 M)^\beta}$$

La constante k y el término $(1.44 M)^\alpha$, sin importar el valor de α , se cancelan; al igual que las unidades de la concentración y velocidad, con lo cual se obtiene $0.25 = (0.5)^\beta$

Para despejar β conviene sacar logaritmos, por tanto $\log(0.25) = \beta \log(0.5)$

Por lo tanto $\beta = \log(0.25) / \log(0.5) = 2$

Utilizando los experimentos 1 y 3 se puede realizar una comparación similar para determinar el orden α

$$\frac{5.37 \times 10^{-3} Ms^{-1}}{2.69 \times 10^{-3} Ms^{-1}} = \frac{k(1.44 M)^\alpha (0.35 M)^\beta}{k(2.89 M)^\alpha (0.35 M)^\beta}$$

Ahora k y el término $(0.35 M)^\beta$ se cancelan, y obtenemos que $\alpha = -1$

Finalmente, para determinar la magnitud de k , sustituimos en la ecuación de velocidad.

Utilizando los datos del experimento 1, escribimos:

$$5.37 \times 10^{-3} Ms^{-1} = k(1.44 M)^{-1}(0.35 M)^2, \text{ resolviendo, obtenemos:}$$

$$5.37 \times 10^{-3} Ms^{-1} = k(0.085 M), \text{ por tanto } k = 0.063 s^{-1}$$

Ejercicio 2.3 Métodos integrales (reacción de primer orden)

La reacción de isomerización de isocianuro de hidrógeno a ácido cianhídrico, $\text{HNC}_{(g)} \rightarrow \text{HCN}_{(g)}$ tiene una $k = 4.403 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Considerando que al inicio de la reacción había 1.0 gramo de HNC ¿cuál será la masa de HNC remanente después de 1.5 h?

Resolución

Primero observamos que la k tiene unidades de tiempo^{-1} , con lo cual sabemos que se trata de una reacción de primer orden, cuya ecuación integrada es:

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

sustituimos $[A]_0 = 1.0 \text{ g}$, $k = 4.403 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y $t = 1.5 \text{ h}$, que debe estar en segundos, por tanto:

$$[A] = (1.0 \text{ g}) e^{-(4.403 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})(5400 \text{ s})} = 0.0927 \text{ g}$$

Ejercicio 2.4 Métodos integrales (tiempo de vida media – primer orden)

El isótopo ${}^{42}_{19}\text{K}$ tiene una vida media de 12 h. ¿cuál será la fracción de ${}^{42}_{19}\text{K}$ remanente después de 48 h?

Resolución

Aquí debemos considerar que después del primer periodo de 12 h, quedará la mitad del radioisótopo de potasio, la mitad de esta después del segundo periodo de 12 h, y así sucesivamente.

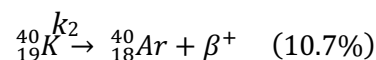
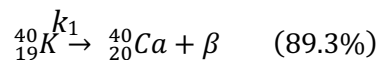
$$1 \xrightarrow{12 \text{ h}} \frac{1}{2} \xrightarrow{12 \text{ h}} \frac{1}{4} \xrightarrow{12 \text{ h}} \frac{1}{8} \xrightarrow{12 \text{ h}} \frac{1}{16}$$

por lo tanto, la fracción remanente de ${}^{42}_{19}\text{K}$ después de 48 h será $1/16$

Unidad 3. CINÉTICA DE REACCIONES COMPLEJAS

Ejercicio 3.1 Reacciones en paralelo

Las bananas a menudo son radiactivas debido a la presencia de cantidades sustanciales de potasio. El potasio 40 decae por dos caminos diferentes:



La vida media de la desintegración del potasio es 1×10^9 años. Determina las constantes de velocidad para cada una de las reacciones individuales

Resolución

Lo primero a considerar es que se trata de un esquema de reacciones en paralelo, en donde:

$$\frac{d[{}^{40}_{19}\text{K}]}{dt} = -(k_1 + k_2)[{}^{40}_{19}\text{K}] \quad (1)$$

que en su forma integrada tiene la forma:

$$\ln[{}^{40}_{19}\text{K}] = \ln[{}^{40}_{19}\text{K}]_0 - (k_1 + k_2)t \quad (2)$$

Considerando que el dato que tenemos para determinar las constantes de reacción es el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) para la desintegración del ${}^{40}_{19}\text{K}$, y recordando que por definición al $t_{1/2}$ la $[{}^{40}_{19}\text{K}] = \frac{1}{2}[{}^{40}_{19}\text{K}]_0$, si sustituimos la definición de tiempo de vida media en la ecuación integrada, obtenemos directamente la expresión que relaciona el $t_{1/2}$ con las constantes k_1 y k_2 .

$$\ln([{}^{40}_{19}\text{K}]_0 / 2) = \ln[{}^{40}_{19}\text{K}]_0 - (k_1 + k_2)t_{1/2} \quad (3)$$

por lo que resolviendo para $(k_1 + k_2)$ obtenemos:

$$(k_1 + k_2) = \frac{\ln 2}{\frac{t_{1/2}}{2}} = \frac{\ln 2}{1 \times 10^9 \text{ años}} = 6.93 \times 10^{-10} \text{ años}^{-1} \quad (4)$$

Considerando que para esquemas de reacciones en paralelo la concentración de productos proporciona una medida de la magnitud relativa de las constantes de velocidad, obtenemos:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[P_1]}{[P_2]} = \frac{[{}^{20}_{20}\text{Ca}]}{[{}^{40}_{18}\text{Ar}]} = \frac{89.3\%}{10.7\%} = 8.35 \quad (5)$$

De tal forma que $k_1 = 8.35k_2$, sustituyendo esta expresión en la ecuación (4) y resolviendo para k_2 obtenemos:

$$(8.35k_2 + k_2) = 6.93 \times 10^{-10} \text{ años}^{-1}, \text{ por lo tanto } k_2 = 7.41 \times 10^{-10} \text{ años}^{-1}$$

Finalmente, sustituyendo el valor de k_2 en la expresión $k_1 = 8.35k_2$ obtenemos un valor de $k_1 = 6.19 \times 10^{-10} \text{ años}^{-1}$

Nota: para detalles de la obtención de ecuaciones que describen el esquema de reacciones en paralelo se sugiere revisar la sección 20.5 del libro de texto de David Ball.

Ejercicio 3.2 Reacciones consecutivas

Considera la siguiente reacción: ${}_{83}^{210}\text{Bi} \xrightarrow{k_1} {}_{84}^{210}\text{Po} \xrightarrow{k_2} {}_{82}^{206}\text{Pb}$ para la cual se encontró que el tiempo de vida media del Bi es de 5.01 días y el del Po es de 134 días. Comenta sobre las cantidades relativas de las especies de ${}^{210}\text{Bi}$, ${}^{210}\text{Po}$ y ${}^{206}\text{Pb}$ en el tiempo.

Resolución

Partiendo de la base que los decaimientos radiactivos son procesos de primer orden, podemos utilizar los tiempos de vida media $t_{1/2}$ para determinar la magnitud de las constantes de velocidad.

Recuerda que en una reacción de primer orden el $t_{1/2}$ es independiente de la concentración y está relacionado con la constante de velocidad por la ecuación

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Por lo tanto, utilizando esta expresión y los tiempos de vida media, se pueden obtener las correspondientes constantes de velocidad, así:

$$k_1 = \frac{0.693}{5.01 \text{ días}} = 0.138 \text{ días}^{-1} = 1.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{0.693}{134 \text{ días}} = 5.17 \times 10^{-3} \text{ días}^{-1} = 5.99 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$$

El hecho que k_1 es dos órdenes de magnitud mayor que k_2 , indica que ${}^{210}\text{Po}$ se forma más rápido de lo que se consume, por lo que debería esperarse que al inicio de la reacción haya una acumulación del isótopo de ${}^{210}\text{Po}$. A medida que el tiempo transcurre, el polonio decae a su isótopo más estable, ${}^{206}\text{Pb}$.

Ejercicio 3.3 Reacciones en equilibrio

La reacción de isomerización del *cis*-2-buteno a *trans*-2-buteno es un equilibrio de primer orden en ambas direcciones, la constante de equilibrio y constante de velocidad de la reacción directa (k_1) a 25°C son 0.406, y $4.21 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Si se inicia la reacción con una concentración del isómero *cis* igual a $0.115 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Determina el tiempo que tomará para que se forme la mitad de la concentración al equilibrio del isómero *trans*.

Resolución

Para resolver el problema, primero se debe entender que el tiempo en el que se forma la mitad de la concentración del isómero *trans* al equilibrio es igual al tiempo en el que se forma la mitad de la concentración del isómero *cis* al equilibrio. Así, el tiempo se puede despejar de la ecuación correspondiente para esquemas de reacciones en equilibrio (ec. 1):

$$\ln([cis] - [cis]_{eq}) = -(k_1 + k_{-1})t + \ln([cis]_0 - [cis]_{eq}) \quad (1)$$

De esta ecuación, los valores que se conocen gracias al enunciado del problema son $[cis]_0$ y k_1 , haciendo falta determinar los valores de $[cis]_{eq}$, $[cis]$ y k_{-1}

Por una parte, los valores de $[cis]_{eq}$ y $[cis]$ se pueden determinar a través de la construcción de una tabla de variación de concentraciones:

	cis-2-buteno	\rightleftharpoons	trans-2-buteno
Inicio	$[cis]_0$		
Reacciona	x		
Equilibrio	$[cis]_0 - x$		x

De tal modo que $[cis]_{eq} = [cis]_0 - x$ y $[cis] = [cis]_0 - \frac{x}{2}$

Por otra parte, el valor de k_{-1} se puede determinar a través de la siguiente ecuación:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (2)$$

De tal modo que $k_{-1} = 1.04 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

De esta manera, sustituyendo los valores encontrados junto con los valores proporcionados por el enunciado del problema en la ecuación (1), se puede ahora despejar el valor del tiempo, el cual resulta ser igual a 475.43 s

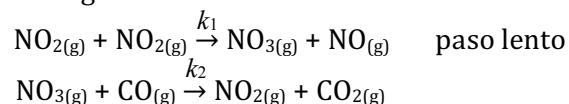
Unidad 4. MECANISMOS DE REACCIÓN

Ejercicio 4.1 Paso lento en la deducción de ecuaciones de velocidad

A $T < 500 \text{ K}$, la reacción $\text{NO}_{2(g)} + \text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{NO}_{(g)} + \text{CO}_{2(g)}$ tiene la ecuación de velocidad,

$$v = k_{\text{obs}}[\text{NO}_2]^2$$

Indica si el siguiente mecanismo es consistente con la ecuación de velocidad



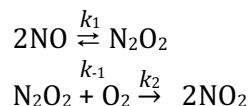
Resolución

Cuando el primer paso de un mecanismo de reacción es el paso lento, éste determina la velocidad de todo el proceso. Por lo tanto, la ecuación puede escribirse directamente a partir de la primera reacción. Dado que en un mecanismo, cada uno de los pasos corresponde a una reacción elemental, el orden de reacción se obtiene directamente del coeficiente estequiométrico. Por lo tanto, para el mecanismo propuesto la ecuación de velocidad se escribe como: $v = k_1[\text{NO}_2]^2$. La constante k_2 no afecta k_{obs} .

Ejercicio 4.2 Aproximaciones (equilibrio y estado estacionario)

La ecuación de velocidad experimental para la reacción $2\text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{NO}_{2(g)}$, es $v = k_{\text{obs}}[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$

Utilizando las aproximaciones de equilibrio y estado estacionario, encuentra si el siguiente mecanismo es consistente con la ecuación experimental de velocidad.



Resolución

El primer paso es decidir en función de cuál de las especies se va a escribir la velocidad total de la reacción. Para lo cual se puede elegir cualquiera de los reactantes o productos, lo recomendable es elegir la especie cuya ecuación tenga menos términos. Por ejemplo, en este caso, no convendría utilizar la diferencial del NO, ya que tendría dos términos.

Entonces podemos definir la velocidad total como:

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = k_2[N_2O_2][O_2]$$

Puesto que en la ecuación contiene un intermediario, en este caso el N_2O_2 se escribe su ecuación diferencial, aplicando aproximación de estado estacionario (la diferencial del intermediario se iguala a cero).

$$\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_2]}{dt} = k_1[NO]^2 - k_{-1}[N_2O_2] - k_2[N_2O_2][O_2] = 0$$

en donde $k_1[NO]^2 = k_{-1}[N_2O_2] + k_2[N_2O_2][O_2]$

por tanto:

$$[N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{k_{-1} + k_2[O_2]}$$

sustituyendo $[N_2O_2]$ en la ecuación de velocidad total se obtiene:

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [NO]^2 [O_2]}{k_{-1} + k_2 [O_2]}$$

Ahora los dos términos que aparecen en el denominador de la ecuación anterior se pueden analizar de la siguiente manera:

bajo condiciones de estado estacionario: $k_{-1} \ll k_2[O_2]$

como estamos asumiendo que k_{-1} es mucho más pequeña que el término $k_2[O_2]$, k_{-1} se puede eliminar del denominador, con lo que la expresión de velocidad se reduce a :

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = k_1[NO]^2$$

Ahora, bajo condiciones de equilibrio: $k_{-1} \gg k_2[O_2]$

Por lo tanto:

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [NO]^2 [O_2]$$

$$\text{y } k_{obs} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

A partir de este análisis, podemos concluir que el mecanismo cumple con la ecuación de velocidad experimental bajo condiciones de equilibrio.

Ejercicio 4.3 Aproximación estado estacionario

Smith y Daniels estudiaron la cinética de la reacción (que llega a terminación o completación) $N_2O_5 + NO \rightarrow 3NO_2$ ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$). Se obtuvo una línea recta al graficar $\ln P_{N_2O_5}$ 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.

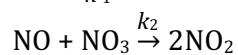
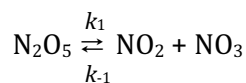
En un segundo experimento, las presiones iniciales para N_2O_5 y NO fueron de 50 mm Hg para cada uno de ellos se obtuvieron los siguientes datos:

P_{total} (mm Hg)	100	115	125
Tiempo (h)	0	1	2

a) Suponiendo que la ley de velocidad puede expresarse como: $v = k P_{N_2O_5}^x P_{NO}^y$

encuentre los valores de x e y ; calcule k .

b) Los autores proponen el mecanismo:



Utilizando la aproximación del estado estacionario, deriva la ley de velocidad para este mecanismo. Relaciona 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. Discute lo que se puede decir de las magnitudes relativas de k_{-1} y k_2 .

Resolución

- a) La gráfica lineal de $\ln P_{N_2O_5}$ en función del tiempo en exceso de NO significa que el orden para N_2O_5 es uno, es decir $x = 1$. En el segundo experimento, el valor de P al infinito es $\frac{3}{2}P_0$, es decir, 150 mm Hg.
- Por lo que $\frac{P_{N_2O_5}}{P_0}$ es $\frac{115-150}{100-150}$, es decir 0.7 después de una hora y $\frac{125-150}{100-150}$ igual a 0.5 después de 2 h. Por lo que la vida media es constante y el orden experimental es otra vez uno.
 - Dado que los dos reactivos están en concentraciones iguales, el orden que se observa $x + y = 1$, lo que implica que $x = 1$ e $y = 0$.
 - La ley de rapidez es $\frac{dP_{N_2O_5}}{dt} = -kP_{N_2O_5}$
 - La vida media de dos horas para cualquiera de los dos experimentos da que $k = \frac{0.693}{2} = 0.35 \text{ h}^{-1}$
- b) Asumiendo la aproximación del estado estacionario

$$\frac{dP_{NO_3}}{dt} = k_1P_{N_2O_5} - k_{-1}P_{NO_2}P_{NO_3} - k_2P_{NO}P_{NO_3} = 0$$

$$P_{NO_3} = \frac{k_1P_{N_2O_5}}{k_{-1}P_{NO_2} + k_2P_{NO}}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad total:

$$\frac{dP_{NO_2}}{dt} = \frac{2k_1k_2P_{N_2O_5}P_{NO}}{k_{-1}P_{NO_2} + k_2P_{NO}}$$

Cuando $k_{-1}P_{NO_2} \ll k_2P_{NO}$

$$\frac{dP_{N_2O_5}}{dt} = 2k_1P_{N_2O_5}$$

Unidad 5. REACCIONES EN CADENA

Ejercicio 5.1 Identificación de los pasos de una reacción en cadena

La pirólisis de propanona ocurre vía una reacción en cadena, de acuerdo a las siguientes reacciones:

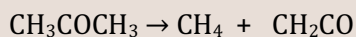


Identifica los pasos de iniciación, propagación y terminación.

Resolución

Una estrategia que ayuda en la identificación de los pasos de reacción es identificar primero los pasos de propagación. Debemos recordar que las características de éstos son, que en el primer paso de propagación, un intermediario radical se consume formando otro intermediario radical; mientras que, en el segundo paso de propagación, el radical formado en la primera etapa de propagación debe regenerar al intermediario que lo formó. Puesto que estos intermediarios se regeneran muchas veces durante la reacción, se conocen como acarreadores de cadena. Debido a que estos pasos ocurren muchas veces antes de ser interrumpidos por los pasos de terminación, los productos mayoritarios son los que se forman en estos pasos.

A partir de del mecanismo proporcionado, notamos que en la reacción (2), el intermediario $\text{CH}_3\cdot$ se consume, formando otro intermediario, $\cdot\text{CH}_2\text{COCH}_3$; el cual en la reacción (4) regenera nuevamente al radical $\text{CH}_3\cdot$, cumpliendo con ello las características de los pasos de propagación. Adicionalmente observamos que en los pasos 2 y 4, se forma también CH_4 y CH_2CO , que corresponden a los productos mayoritarios, a partir de los cuales podemos entonces escribir la reacción global.

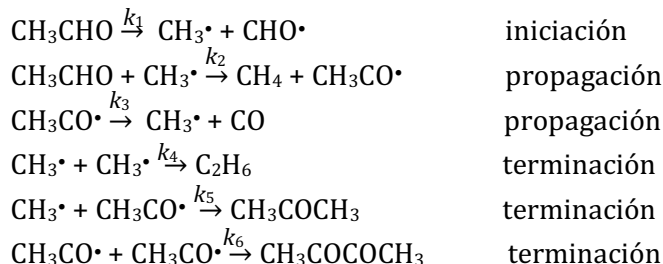


Las etapas de terminación son muy fáciles de identificar ya que en ellas, intermediarios radicales, generalmente los que participan en las etapas de propagación, reaccionan entre si dando lugar a especies inertes (no radicales). Nótese que esta característica se cumple para las reacciones (3), (5) y (6).

Finalmente, los pasos de iniciación, corresponden a rupturas de tipo homolítica que dan lugar a uno de los acarreadores de cadena. De acuerdo con esto, notamos que en las reacciones (1) y (7) se forma el radical metilo $\text{CH}_3\cdot$, que es el acarreador de cadena que participa en el primer paso de propagación. El radical $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ no se regenera, por lo tanto, no se considera un acarreador de cadena; y dado que se forma en una etapa de iniciación, que ocurre con mucho menor frecuencia que las de propagación, por ello no aparece en otras reacciones.

Ejercicio 5.2 Deducción de ecuación de velocidad–aplicación de aproximaciones

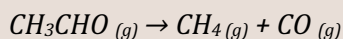
La descomposición del acetaldehído en fase gas ocurre de acuerdo con el siguiente mecanismo de reacción en cadena



Utilizando este mecanismo: a) escribe la reacción global, b) considerando el paso 5 como la terminación dominante demuestra que la reacción es de primer orden respecto al acetaldehído.

Resolución

a) Para escribir la reacción global es necesario identificar primero los pasos de propagación, ya que en esos pasos es donde se forman los productos principales de la reacción. Los productos formados en etapas de iniciación y terminación se consideran como subproductos, y por lo tanto no aparecen en la reacción global. Con base en esto, la reacción global es:



b) Para la deducción de la ecuación de velocidad, primero debemos definir la velocidad total de la reacción. Esta se define en función de cualquiera de las especies que aparecen en la reacción global. Nunca en función de un producto minoritario. Entonces, una opción es:

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] + k_2[\text{CH}_3\text{CHO}][\text{CH}_3\cdot] \quad (1)$$

Aquí podemos aplicar la aproximación de que la velocidad de un paso de iniciación es mucho menor que la de un paso de propagación, por lo tanto, se puede eliminar el término de k_1 . Esta aproximación aplica únicamente en ecuaciones de velocidad total, y nunca en ecuaciones de estado estacionario (intermediarios).

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_2[\text{CH}_3\text{CHO}][\text{CH}_3\cdot] \quad (2)$$

Como en la ecuación (2) aparece el intermediario $\text{CH}_3\cdot$ es necesario escribir su ecuación de velocidad. Los radicales son especies muy reactivas por lo que podemos aplicar la aproximación de estado estacionario. Recuerda que la ecuación de la especie $\text{CH}_3\cdot$ deberá contener tantos términos, como reacciones en las cuales participa; sin embargo, aquí es importante enfatizar que solo debe considerarse la terminación dominante, paso 5. Esto indica que aun cuando $\text{CH}_3\cdot$ se consume en el paso 4, esta reacción no se considera en la ecuación de $d[\text{CH}_3\cdot]/dt$, ecuación (3).

$$\frac{d[\text{CH}_3\cdot]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2[\text{CH}_3\text{CHO}][\text{CH}_3\cdot] + k_3[\text{CH}_3\text{CO}\cdot] - k_5[\text{CH}_3\cdot][\text{CH}_3\text{CO}\cdot] = 0 \quad (3)$$

Siempre que aparezca otro intermediario, debemos también escribir su correspondiente ecuación de velocidad

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}\cdot]}{dt} = k_2[\text{CH}_3\text{CHO}][\text{CH}_3\cdot] - k_3[\text{CH}_3\text{CO}\cdot] - k_5[\text{CH}_3\cdot][\text{CH}_3\text{CO}\cdot] = 0 \quad (4)$$

Continuación, ejercicio 5.2

Recuerda que aunque $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$ se consume en el paso 6, el término de esa reacción no se incluye en la ecuación (4).

Sumando las ecuaciones (3) y (4), tenemos:

$$k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - 2k_5[\text{CH}_3^\bullet][\text{CH}_3\text{CO}^\bullet] = 0 \quad (5)$$

Aquí podríamos despejar la $[\text{CH}_3^\bullet]$ que necesitamos sustituir en la ecuación (2). Sin embargo, nos quedaría en función de otro intermediario y una ecuación de velocidad total nunca debe contener la concentración de intermediarios. Para eliminar la concentración del $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$ podemos hacer uso de la aproximación conocida como ciclos de propagación, que consiste en igualar la velocidad de los pasos de propagación, es decir pasos 2 y 3, por lo que podemos escribir la ecuación (6)

$$k_2[\text{CH}_3\text{CHO}][\text{CH}_3^\bullet] = k_3[\text{CH}_3\text{CO}^\bullet] \quad (6)$$

Despejando la $[\text{CH}_3\text{CO}^\bullet]$ de la ecuación (6) y sustituyendo en la (5), tenemos

$$k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - \frac{2k_5k_2}{k_3} [\text{CH}_3^\bullet]^2[\text{CH}_3\text{CHO}] = 0 \quad (7)$$

de la cual podemos despejar la concentración $[\text{CH}_3^\bullet]$

$$[\text{CH}_3^\bullet] = \left(\frac{k_1k_3}{2k_5k_2} \right)^{1/2}$$

Finalmente, una vez que encontramos la $[\text{CH}_3^\bullet]$, la sustituimos en la ecuación (2), y obtenemos:

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1k_3}{2k_5k_2} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]$$

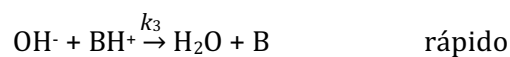
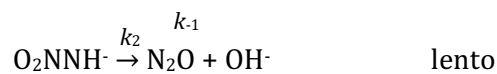
Lo que demuestra que la reacción es de primer orden.

Unidad 6. CATÁLISIS

Ejercicio 6.1 Catálisis Básica Específica

La descomposición de la nitramida en agua ocurre de acuerdo a la siguiente ecuación de velocidad. $v = k_{\text{obs}} [\text{O}_2\text{NNH}_2]$.

Considerando que el mecanismo se lleva a cabo mediante una catálisis básica específica. Expresa la k_{obs} en función de cada una de sus constantes individuales. Finalmente deduce cuál será el comportamiento de un gráfico de $\log k_{\text{obs}}$ vs pH.



Resolución

Para resolver el problema se debe determinar la k_{obs} como una función de la $[H_3O^+]$. Esto se realiza deduciendo la ecuación de velocidad de la reacción a partir del mecanismo de reacción.

Para comenzar, conviene expresar la velocidad total de la reacción en términos del N_2O , que es al mismo tiempo el paso lento de la reacción.

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = k_2 [O_2NNH^-] \quad (1)$$

Debido a que la expresión contiene a un intermediario, se procede a sustituirlo utilizando la constante de equilibrio del primer paso en el que participa $K = \frac{[O_2NNH^-][BH^+]}{[O_2NNH_2][B]}$. Obteniéndose la siguiente ecuación:

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = k_2 K \frac{[O_2NNH_2][B]}{[BH^+]} \quad (2)$$

Como se observa esta expresión contiene ahora especies químicas relacionadas al catalizador B, por lo tanto se procede a sustituir las utilizando la constante de basicidad del catalizador B

$K_b^B = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$. Obteniéndose la siguiente ecuación:

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = \frac{k_2 K}{K_b^B} [O_2NNH_2][OH^-] \quad (3)$$

Para conseguir que la expresión quede en función de la $[H_3O^+]$, se puede utilizar la constante de ionización del agua, $K_w = [H_3O^+][HO^-]$, por lo que la ecuación (3) se puede reescribir como:

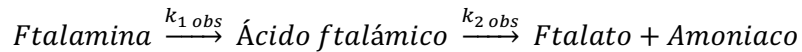
$$\frac{d[N_2O]}{dt} = \frac{k_2 K_w K}{K_b^B [H_3O^+]} [O_2NNH_2] \quad (4)$$

Con base en esta última ecuación, $k_{obs} = \frac{k_2 K_w K}{K_b^B [H_3O^+]}$. Tomando logaritmo a ambos lados de la ecuación se obtiene: $\log k_{obs} = \log \frac{k_2 K_w K}{K_b^B} - \log [H_3O^+]$

Considerando que $pH = -\log [H_3O^+]$, entonces un gráfico de $\log k_{obs}$ vs pH tendrá una tendencia lineal con una pendiente $m=1$.

Ejercicio 6.2 Catálisis básica

La cinética de la hidrólisis catalizada por base de la ftalimida fue estudiada en medio alcalino. Los datos correlacionan con un mecanismo de primer orden. La reacción general fue la siguiente



[OH ⁻] (mol / L)	10 ³ k _{1 obs}	10 ³ k _{2 obs}
0.3125	5	1.8750
0.5208	7.0833	0.31252.7083
0.6250	7.2917	0.52082.9167
0.7292	7.9167	0.6253.1250
0.8333	9.3750	3.7500
0.9375	10.2083	4.0625

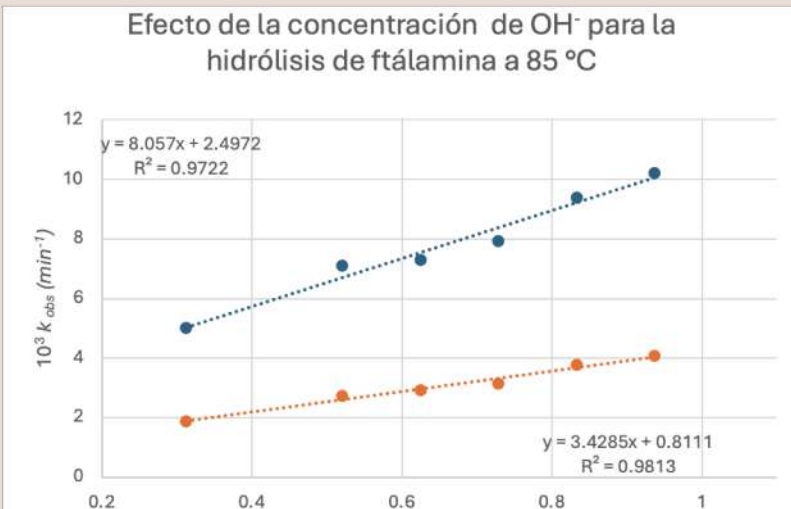
Si se propone la siguiente ecuación de velocidad $k_{\text{obs}} = k_0 + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-]$, determine las constantes de velocidad para las reacciones en ausencia de especies catalíticas, así como la constante k_{OH^-} de ambos pasos.

Resolución

Se realiza una gráfica de la k_{obs} en función de la concentración de hidróxido para ambos pasos de reacción. Una vez obtenida la línea de tendencia, las pendientes corresponden a las constantes de velocidad del medio, mientras que la ordenada al origen corresponde a k_{OH^-} .

$$10^3 k_{1 \text{ obs}} = k_0 + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] = 2.4972 + 8.0570 [\text{OH}^-]$$

$$10^3 k_{2 \text{ obs}} = k_0 + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] = 0.8111 + 3.4285 [\text{OH}^-]$$



Ejercicio 6.3 Catálisis Enzimática

De Voe y Kistiakowsky [*J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961), 274] estudiaron la cinética de hidratación de CO₂ catalizada por la enzima anhidrasa carbónica. En esta reacción, el CO₂ se convierte en ión bicarbonato, CO₂ + H₂O → HCO₃⁻ + H⁺

Para una concentración de enzima 2.3 nM y temperatura de 0.5°C, se obtuvieron las siguientes velocidades iniciales.

Velocidad (M s ⁻¹)	[CO ₂](mM)
2.78×10 ⁻⁵	1.25
5.00×10 ⁻⁵	2.50
8.33×10 ⁻⁵	5.00
1.67×10 ⁻⁴	20.0

Determina K_m y k₂ para la enzima a esta temperatura

Resolución

Para resolver el ejercicio, partimos de la ecuación de Michaelis-Menten

$$v_0 = \frac{V_{\max}[S]}{K_M + [S]}$$

donde [S] representa la concentración de sustrato, V_{max} es la velocidad máxima que puede alcanzarse y K_M es un parámetro relacionado con la afinidad de la enzima por el sustrato. Realizando el tratamiento de Lineweaver-Burk, que consiste en sacar el inverso de la ecuación anterior, obtenemos:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_M}{V_{\max}[S]} + \frac{1}{V_{\max}}$$

De tal manera que en un gráfico de 1/v₀ vs 1/[S], la ordenada al origen corresponderá al inverso de V_{max}, y la pendiente será K_M/V_{max}.

A partir de los datos proporcionados, la regresión lineal del gráfico arroja un valor de ordenada al origen = 4000 M⁻¹s, que corresponde a V_{max} = 2.5×10⁻⁴ Ms⁻¹

Sabiendo que V_{max} = k₂[E]₀, donde k₂ es la constante catalítica o número de recambio de la enzima, y [E]₀ corresponde a la concentración de enzima inicial, el valor de k₂ es

$$k_2 = \frac{V_{\max}}{[E]_0} = \frac{2.5 \times 10^{-4} \text{ Ms}^{-1}}{2.3 \times 10^{-9} \text{ M}} = 1.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$$

A partir de la pendiente = 40s se puede obtener el valor de K_M está dado por

$$k_2 = \text{pendiente} \times V_{\max} = (40 \text{ s})(2.5 \times 10^{-4} \text{ Ms}^{-1}) = 10 \text{ mM}$$

Ejercicio 6.4 Catálisis Enzimática

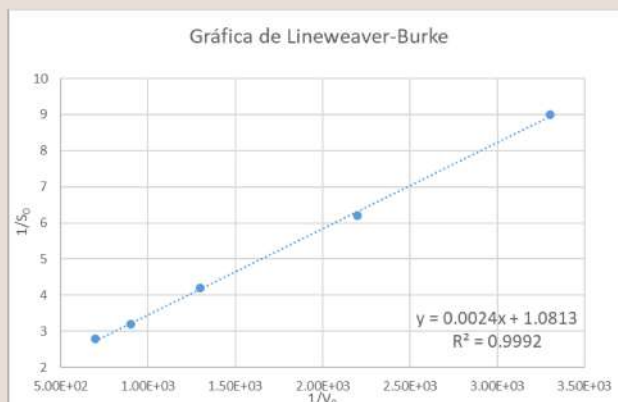
Determinar la constante de Michaelis-Menten para la reacción de hidrólisis catalizada por Lactasa de un sustrato sintético, o-nitrofenil- β -D-galactopiranosido, dados los siguientes pares de datos, para $1/v_0$, en unidades arbitrarias y $1/S_0$ en unidades de 10^3 M^{-1} : (2.8, 0.7), (3.2, 0.9), (4.2, 1.3), (6.2, 2.2) y (9.0, 3.3).

Resolución

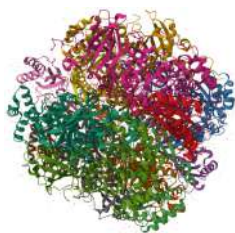
Graficar $\frac{1}{v_0}$ como función de $\frac{1}{[S]}$ y determinar la pendiente ($m = \frac{K_M}{V_{m\acute{a}x}}$), la ordenada al origen ($b = \frac{1}{V_{m\acute{a}x}}$). El valor de K_M está dado por el cociente del primero entre el último.

$1/[S]_0$	$1/v_0$
7.00E+02	2.8
9.00E+02	3.2
1.30E+03	4.2
2.20E+03	6.2
3.30E+03	9

K_M	2.22E-02
-------	----------



Ejercicio 6.5 Catálisis Enzimática



El RuBisCo es una enzima del ciclo de Calvin que fija el carbono atmosférico y tiene una rapidez de conversión de 3.3 s^{-1} . ¿Cuánto tarda RuBisCo en fijar una molécula de dióxido de carbono? (PDB id: 1IWA)

Resolución

Ya que la velocidad de conversión es el número de moléculas de sustrato por unidad de tiempo (cuando la enzima se encuentra saturada), únicamente es necesario tomar el recíproco de la velocidad para obtener el tiempo por molécula.

$$(3.3 \text{ s}^{-1})^{-1} = 0.3 \text{ s}$$

Unidad 7. ENERGÉTICA DE LAS REACCIONES

Ejercicio 7.1 Cálculo de parámetros de Arrhenius

El óxido nitroso, N_2O , puede descomponerse térmicamente. Se determinaron los siguientes valores de la constante de la rapidez k (S. K. Ross *et al.*, *J. Phys. Chem.*, A, 1997, 101:1104) con las siguientes temperaturas:

k [cm ³ /moléculas·segundo]	T (K)
6.79×10^{-16}	2056
8.38×10^{-16}	2095
1.03×10^{-15}	2132
1.39×10^{-15}	2173

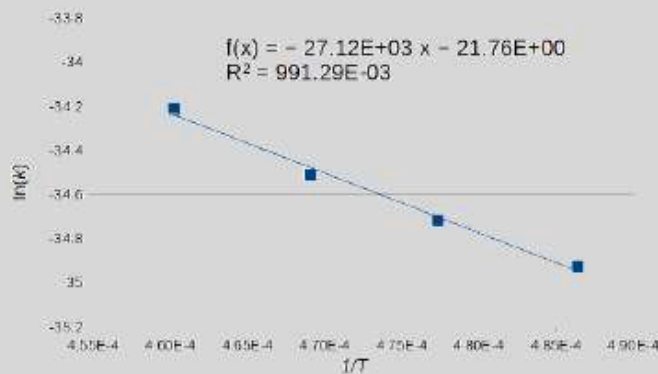
¿Obedece esta reacción la ecuación de Arrhenius? ¿Cuál es el factor preexponencial calculado?

Resolución

La ecuación de Arrhenius es $k = Ae^{-E_a/RT}$ por lo que esta se puede reorganizar en

$$\ln(k) = \ln(A) - \left(\frac{E_a}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right)$$

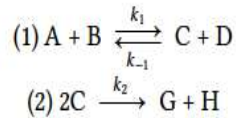
por lo que si la reacción obedece la ecuación de Arrhenius se tendría que obtener una línea recta al graficar $\ln(k)$ vs $1/T$



La gráfica muestra que la serie de puntos son muy cercanos a una línea recta y que R^2 es muy cercana a 1, por lo que la reacción sí tiene un comportamiento tipo Arrhenius. La ordenada al origen ($\ln(A)$) es igual a -21.76 por lo que $A = 3.546 \times 10^{-10} s^{-1}$

Ejercicio 7.2 Definición de energía de activación

Para el mecanismo:



la etapa (2) es la que determina la rapidez de reacción. Dadas las energías de activación $E_{a,1} = 120\text{kJ/mol}$, $E_{a,-1} = 96\text{kJ/mol}$ y $E_{a,2} = 196\text{kJ/mol}$, calcule la E_a de la reacción global.

Resolución

Dado que la etapa (2) es la que determina la rapidez de reacción v , entonces:

$$v = k_2[C]^2$$

No se puede dejar la ecuación de este modo, ya que C es un intermediario.

Dado que se está utilizando la aproximación de paso lento de reacción, todas las etapas anteriores están en equilibrio, por lo que:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

$$[C] = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[A][B]}{[D]}$$

Sustituyendo en la primera

$$v = k_2 \frac{k_1^2}{k_{-1}^2} \frac{[A]^2[B]^2}{[D]^2}$$

por lo que la k de la reacción global (k observada) es $k_{obs} = k_2 k_1^2 / k_{-1}^2$. Sustituyendo la ecuación de Arrhenius en cada una de las k tenemos

$$k_{obs} = \frac{A_2 e^{-E_{a,2}/RT} A_1^2 e^{-2E_{a,1}/RT}}{A_{-1}^2 e^{-2E_{a,-1}/RT}}$$

Se puede utilizar la definición de energía de activación $E_a \equiv RT^2 d \ln k / dT$ o en este caso particular se pueden agrupar términos de la ecuación anterior.

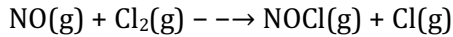
$$k_{obs} = \frac{A_2 A_1^2}{A_{-1}^2} e^{-(E_{a,2} + 2E_{a,1} - 2E_{a,-1})/RT}$$

Comparando la ecuación anterior con la ecuación de Arrhenius es claro que $E_{a,obs} = E_{a,2} + 2E_{a,1} - 2E_{a,-1}$ por lo que $E_{a,obs} = 244\text{kJ/mol}$

Unidad 8. MODELOS MICROSCÓPICOS DE RAPIDEZ DE REACCIÓN

Ejercicio 8.1 Teoría de las colisiones

Calcule la constante de rapidez de la teoría de colisiones de esferas rígidas para la reacción



a 300 K. Los diámetros de colisión del NO y el Cl₂ son 370 y 540pm, respectivamente.

Los parámetros de Arrhenius para la relación son $A = 3.918 \times 10^9 \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y

$E_a = 84.9 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calcule el cociente de la constante de rapidez de la teoría de colisiones de esferas rígidas y la constante de rapidez experimental a 300K.

Resolución

Según este modelo

$$k_{teo} = N_A \sigma_{AB} \langle u_r \rangle$$

Donde el radio de colisión (σ_{AB}) para este modelo es

$$\sigma_{AB} = \pi d_{AB}^2 = \pi \left(\frac{370 \text{pm} + 540 \text{pm}}{2} \right)^2 = 6.50 \times 10^{-19} \text{m}^2$$

y la velocidad relativa promedio ($\langle u_r \rangle$) es

$$\begin{aligned} \langle u_r \rangle &= \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \\ &= \left(\frac{8(1.381 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1})300 \text{K}}{\pi \left(\frac{70.91 \text{au}(30.01 \text{au})}{70.91 \text{au} + 30.01 \text{au}} \right) (1.661 \times 10^{-27} \text{kg} \cdot \text{au}^{-1})} \right)^{1/2} \\ &= 549 \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Si sustituimos en la primera ecuación y ajustamos las unidades

$$\begin{aligned} k_{teo} &= (1000 \text{dm}^3 \text{m}^{-3})(6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1})(6.50 \times 10^{-19} \text{m}^2)(549 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}) \\ &= 2.15 \times 10^{11} \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Para obtener la k experimental usamos la ecuación de Arrhenius

$$\begin{aligned} k_{exp} &= (3.981 \times 10^9 \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) \exp \left[-\frac{84900 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{(8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1})300 \text{K}} \right] \\ &= 6.58 \times 10^{-6} \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Por lo que el cociente entre el valor teórico y el experimental es 3.27×10^{16} . El valor es totalmente distinto al valor experimental por lo que se han propuesto modelos mejores como el modelo de línea de centros

Ejercicio 8.2 Aplicación de la ecuación de Eyring

(a) Para la reacción elemental en fase gaseosa $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$; en este caso, $E_a = 51 \text{ kcal/mol}$ y $A = 3.5 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en el intervalo de 2400 a 3000 K. Calcule ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger en el punto central de este intervalo de temperaturas. (b) Lo mismo que en (a) para la reacción elemental en fase gaseosa, $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$, se encuentra que $E_a = 2.5 \text{ kcal/mol}$ y $A = 6 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en el intervalo de temperaturas comprendido entre 220 y 320 K.

Resolución

La ecuación de TET con formulación termodinámica para gases es

$$k = k_B T h^{-1} (c^\circ)^{1-n} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT}$$

De esta y la definición de energía de activación se puede derivar que

$$\Delta H^\ddagger = E_a - nRT$$

donde n es la molecularidad de la reacción. Por lo que

$$\Delta H^\ddagger = 51 \text{ kcal.mol}^{-1} - (2)(1.9872036 \times 10^{-3} \text{ kcal.K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(2700 \text{ K}) = 40.3 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Con las dos primeras ecuaciones y la ecuación de Arrhenius se puede deducir que

$$A = k_B T h^{-1} (c^\circ)^{1-n} e^n e^{\Delta S^\ddagger/R}$$

Por lo que

$$\begin{aligned} \Delta S^\ddagger &= R \left(\ln \left(\frac{A h (c^\circ)^{n-1}}{k_B T} \right) - n \right) \\ &= 1.9872036 \text{ cal.K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &\quad \left(\ln \left(\frac{3.5 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} 6.6261 \times 10^{-27} \text{ cm}^2 \text{ g s}^{-1} (1 \text{ mol.dm}^{-3})^1}{1.3807 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ g s}^{-2} \text{ K}^{-1} 2700 \text{ K}} \right) - 2 \right) \\ \Delta S^\ddagger &= -23.2 \text{ cal.K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Se sabe que

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$$

$$\Delta G^\ddagger = 40.3 \text{ kcal.mol}^{-1} - (2700 \text{ K})(-0.0232 \text{ kcal.K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

$$\Delta G^\ddagger = 103.0 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

El inciso b se resuelve de la misma manera $\Delta G^\ddagger = 7.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$,

$$\Delta H^\ddagger = 1.4 \text{ kcal.mol}^{-1}, \Delta S^\ddagger = -22.1 \text{ cal.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Ejercicio 8.3 Aplicación de la ecuación de Eyring

La reacción de descomposición térmica de los haluros de nitrosilo es importante en la química troposférica.

Por ejemplo, consideremos la descomposición del NOCl: $2\text{NOCl}_{(g)} \rightarrow 2\text{NO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$
Los parámetros de Arrhenius para esta reacción son $A = 1.0 \times 10^{13} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $E_a = 104 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calcula el ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger de la reacción a $T = 300\text{K}$

Resolución

Se trata de una reacción bimolecular de forma que:

$$\Delta H^\ddagger = E_a - 2RT = 104 \text{ kJ mol}^{-1} \left(\frac{1000\text{J}}{1\text{kJ}} \right) - 2(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(300\text{K}) = 99.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

sabiendo que para la reacción bimolecular,

$$A = \frac{e^2 k_B T}{h} (M^{1-m}) e^{\Delta S^\ddagger / R}$$

donde M es la molaridad, y m la molecularidad, por lo que si $m = 2$, entonces

$$\Delta S = R \ln \left(\frac{AhM}{e^2 k_B T} \right) = \frac{(1 \times 10^{13} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})(M)}{e^2 (1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1})(300\text{K})} = -12.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Sección 2

Material audiovisual

Unidad	Link de acceso al material
Unidad 1	https://drive.google.com/file/d/1E8OS_irPF6RrU3igsbBOUdwFdWr6kCN0/view?usp=drive_link 1.1 Definición de velocidad (prof. Norma A. Macías Ruvalcaba).
	https://drive.google.com/file/d/1w5qn-XXO8R5539BjAAIFRsAcsV2HBE1F/view?usp=drive_link 1.2 Ecuación de velocidad (prof. Norma A. Macías Ruvalcaba).
Unidad 2	https://drive.google.com/file/d/15b3ypBvJe4Y-F3mgzBimHXZH3l8NvKrh/view 2.1 Métodos Integrales (prof. Norma A. Macías Ruvalcaba).
	https://drive.google.com/file/d/1XfW1_LeGfUbZbodFQI_fQEXqVhgUmlqF/view 2.2 Método Integral (prof. Norma A. Macías Ruvalcaba).
	https://drive.google.com/file/d/1m9rBU7tCJS7-oJ_oxIe0WHpbcgoLoHb4/view 2.3 Método de tiempo de vida media (prof. Norma A. Macías Ruvalcaba).
Unidad 3	https://drive.google.com/file/d/1MMRmQB5vYOc9-Wh4qxU8E501I_Nm-RUx/view 3.0 Escribiendo ecuaciones de velocidad para esquemas de reacciones complejas (prof. Norma A. Macías Ruvalcaba)
	https://drive.google.com/file/d/1BqKsnHe-m7Rv2CCILQZ_jgaNLjNpneOD/view?usp=drive_link 3.1 Planteamiento de ecuaciones de velocidad (prof. Jorge Peón Peralta).
	https://drive.google.com/file/d/1Ea5xKkwJMH-TzzA4rEw7bvl_Nqvfb-4Y/view?usp=drive_link 3.2 Reacciones paralelas de primer orden (prof. Jorge Peón Peralta).
	https://drive.google.com/file/d/1D2cbRmSlpjsd_3BhsQy0QS1bvBQTeXAz/view?usp=drive_link 3.3 Reacciones consecutivas de primer orden (prof. Jorge Peón Peralta).
Unidad 4	https://drive.google.com/file/d/1qepAN052i7k11mlrtOqMC5W_5YOVKiv_/view?usp=drive_link 4.1 Aproximación de estado estacionario (prof. Jorge Peón Peralta).
	https://drive.google.com/file/d/1t2ufdshOR2Xd5-snlNciVVsnOBH3zmWT/view?usp=drive_link 4.2 Aproximación de un equilibrio previo (prof. Jorge Peón Peralta).
	https://drive.google.com/file/d/1niBy1Fv62IATjcfM2wFFYZMeUsj4XHjH/view?usp=drive_link 4.3 Aproximación del paso limitante (prof. Jorge Peón Peralta).
	https://drive.google.com/file/d/1hfAvmfuRYF4FQukMvfakqG4am79eklGx/view 4.4 Aproximación de estado estacionario_ejercicios (prof. Norma A. Macías Ruvalcaba).
	https://drive.google.com/file/d/1_XbzaQ4NVBUOIBWrIROYtP4j8B2dyiv/view?usp=drive_link 4.5 Ejercicios aproximaciones prof. Norma A. Macías Ruvalcaba).

Unidad 5	<p>https://drive.google.com/file/d/1tnCofmVprgUM42XnoQSOHT7110d8W5TB/view</p> <p>5.1 Mecanismos de reacciones en cadena_parte 1 (prof. Norma A. Macías Ruvalcaba).</p> <p>https://drive.google.com/file/d/15QB06Epyv4-FLoSdVR3y3QJ4Vd6Oq6My/view</p> <p>5.2 Mecanismos de reacciones en cadena_parte 2 (prof. Norma A. Macías Ruvalcaba).</p>
Unidad 6	<p>https://drive.google.com/file/d/1ayJTUdyjwB094MgoL8hmuu-1VNnauYeQ/view</p> <p>6.1 Catálisis ácido-base específica (prof. Norma A. Macías Ruvalcaba).</p> <p>https://drive.google.com/file/d/1Xz12S7LV8kDREz1A5zGckbcvpAuxUZ3-/view</p> <p>6.2 Catálisis ácido-base general (prof. Norma A. Macías Ruvalcaba).</p> <p>https://drive.google.com/file/d/10bA6C9rt9IMsE2HST31qaa0e4y4wkTk0/view</p> <p>6.3 Catálisis ácido-base_ejercicios (prof. Norma A. Macías Ruvalcaba).</p> <p>https://drive.google.com/file/d/1zIrtQa23mD5hLdABYyBRr16zUrKr2dt6/view</p> <p>6.4 Catálisis heterogénea_un reactante (prof. Norma A. Macías Ruvalcaba).</p> <p>https://drive.google.com/file/d/1MTQCGSC20auLgDcUpfHTW45YGrKnJpN2/view</p> <p>6.5 Catálisis heterogénea_dos reactantes (prof. Norma A. Macías Ruvalcaba).</p> <p>https://drive.google.com/file/d/1GVPHVBjIDi0yC3unDZjxrkwsTp9q5D6i/view</p> <p>6.6 Catálisis Enzimática (prof. Norma A. Macías Ruvalcaba).</p> <p>https://drive.google.com/file/d/1fGJV1x_uj189PF559fWgmHH41h_MCaj/view</p> <p>6.7 Inhibición Enzimática (prof. Norma A. Macías Ruvalcaba).</p>
Unidad 7	<p>https://drive.google.com/file/d/16jiYVrNJOJDus2DvLnGTF3uvc3tlkD-W/view?usp=drive link</p> <p>7.1 Ecuación de Arrhenius (Prof. Enrique Barquera Lozada)</p>

Sección 3

EJERCICIOS SUGERIDOS PARA EL ESTUDIANTE:

UNIDAD 1.

1. El metabolismo de oxígeno por la hemoglobina (Hb) para formar oxihemoglobina (HbO₂) ocurre de acuerdo a la siguiente reacción simplificada: $\text{Hb}_{(\text{ac})} + \text{O}_{2(\text{ac})} \rightarrow \text{HbO}_{2(\text{ac})}$ que tiene una constante de velocidad de $2.1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 37 °C. Para un adulto promedio las concentraciones de hemoglobina y oxígeno en sangre y pulmones son $8.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ y $1.5 \times 10^{-6} \text{ M}$, respectivamente. Calcula: a) la velocidad de formación de HbO₂, b) la velocidad de consumo del O₂, y c) asumiendo que para cumplir con la demanda de oxígeno requerida durante el ejercicio la velocidad de formación de HbO₂ incrementa a $1.4 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, determina cuál será la concentración de oxígeno necesaria para sostener la velocidad de formación de HbO₂ requerida.

Respuesta: a) $2.5 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$, b) $2.5 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$, c) $8.3 \times 10^{-6} \text{ M}$.

2. Para las siguientes ecuaciones de velocidad indica el orden total y relaciona cada ecuación de velocidad con las unidades de la constante velocidad k .

Ecuación de v	Orden total	Unidades de k	Unidades de k
$v = k[\text{A}]^2$	_____	_____	a) min^{-1}
$v = k[\text{A}]^2[\text{B}]$	_____	_____	b) $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{min}^{-1}$
$v = k[\text{A}]^{3/2}[\text{B}]^{-1}$	_____	_____	c) $\text{mol}^{-2}\text{dm}^6\text{min}^{-1}$
$v = k[\text{A}][\text{B}]^{3/2}$	_____	_____	d) $\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$
$v = k[\text{A}]$	_____	_____	e) $\text{mol}^{1/2}\text{dm}^{-3/2}\text{min}^{-1}$
$v = k$	_____	_____	f) $\text{mol}^{-3/2}\text{dm}^{9/2}\text{min}^{-1}$

3. La ecuación estequiométrica para la oxidación de iones bromuro con peróxido de hidrógeno en solución ácida es $2\text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Como la reacción no ocurre en una sola etapa, la ecuación de velocidad no corresponde a la ecuación estequiométrica, $v = k_{\text{obs}}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+][\text{Br}^-]$

- Si la concentración de H₂O₂ aumenta por un factor de 3, ¿por qué factor aumentará la velocidad de consumo de iones Br⁻?
- Si la velocidad de consumo de los iones Br⁻ es de $7.2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}$, ¿cuál será la velocidad de consumo del peróxido de hidrógeno y del bromo?
- ¿Qué efecto tiene la constante de velocidad sobre el aumento de la concentración de iones bromuro?
- Si se agrega agua a una mezcla de reacción hasta duplicar su volumen, ¿cuál será el efecto sobre la velocidad de consumo de los iones bromuro?

4. Para la reacción: $2\text{ClO}_{2(\text{ac})} + 2\text{OH}^-(\text{ac}) \rightarrow \text{ClO}_3^-(\text{ac}) + \text{ClO}_2^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(l)$

- Escribe todas las posibles formas de expresar la velocidad de la reacción (parciales de concentración) y b) considerando que la velocidad de desaparición de OH⁻ en un momento en particular es 0.025 M s^{-1} . ¿Cuál será la velocidad de aparición y desaparición de cada una de las especies en ese momento?.

Respuesta: ClO_2 0.025 M s^{-1} ; ClO_3^- y ClO_2^- 0.0125 M s^{-1} .

UNIDAD 2.

1. Para la reacción $2\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ se obtuvieron los siguientes datos

$[\text{NO}_2]_0, \text{M}$	$[\text{O}_3]_0, \text{M}$	$v_0, \text{M s}^{-1}$
2.1×10^{-6}	2.1×10^{-6}	1.6×10^{-5}
4.2×10^{-6}	2.1×10^{-6}	3.2×10^{-5}
6.3×10^{-6}	2.1×10^{-6}	4.8×10^{-5}
6.3×10^{-6}	4.2×10^{-6}	9.6×10^{-5}
6.3×10^{-6}	6.3×10^{-6}	14.4×10^{-5}

¿Cuál es la ecuación de velocidad de la reacción? **Respuesta:** $v = k[\text{NO}_2][\text{O}_3]$

2. ^{131}I es un isótopo del yodo que se utiliza en medicina para el diagnóstico y tratamiento de enfermedades asociadas con la glándula tiroides. El tiempo de vida media del ^{131}I es 7.0×10^5 segundos. Si el paciente toma 0.45 g de ^{131}I . Calcula cuántos días tomará para que el ^{131}I decaiga en un 90%.
Respuesta: 26.9 días

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

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

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

a) **Respuesta:** $[A]^{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2}kt + [A]_0^{\frac{1}{2}}$, graficar $[A]^{\frac{1}{2}}$ vs t

b) $\frac{1}{[A]^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{2}kt + \frac{1}{[A]_0^{\frac{1}{2}}}$, graficar $\frac{1}{[A]^{\frac{1}{2}}}$ vs t

c) $t_{1/2} = \frac{[A]_0^{1-n}(2^{n-1}-1)}{K_n(n-1)}$

4. Deriva la expresión de tiempo de vida media para reacciones de: orden cero, primer orden, segundo orden, orden $\frac{1}{2}$ y orden $3/2$.

5. Los siguientes datos se obtuvieron para la reacción: $\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{COCl}_2(\text{g})$ a 25°C . La presión inicial de reactivos empleada en cada experimento se indica en la tabla. **Utilizando el método de tiempo de vida media** determina el orden con respecto a cada uno de los reactivos.

Experimento 1					
$P^\circ_{\text{Cl}_2} = 400 \text{ mmHg}, P^\circ_{\text{CO}} = 4 \text{ mmHg}$					
Tiempo, min	0	34.5	69	103.5	138
P_{COCl_2} , mmHg	0	2.0	3.0	3.5	3.75

Experimento 2					
$P^\circ_{\text{Cl}_2} = 4 \text{ mmHg}, P^\circ_{\text{CO}} = 1000 \text{ mmHg}$					
Tiempo, min	0	50	150	350	750
P_{COCl_2} , mmHg	0	2.0	3.0	3.5	3.75

Respuesta: a) $v = k[\text{Cl}_2]^2[\text{CO}]$

6. Una cierta reacción es de primer orden; después de 540 s permanece el 32.5% del reactivo. a) Calcula la constante de velocidad para la reacción, b) ¿Cuánto tiempo se requiere para que el 25% del reactivo se descomponga?. **Respuesta:** a) $k = 2.081 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, b) $t_{[A]=25\%} = 666 \text{ s}$

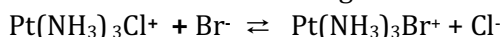
7.- La inversión de la sacarosa a 25 °C y pH constante = 5.0 procede con un tiempo de vida media constante de 500 min. A esta misma temperatura, pero pH = 4.0, el tiempo de vida media tiene un valor constante de 50 min. Explique qué valores deben tener los exponentes a y b de la ley de velocidad:

$$\frac{d[\text{sacarosa}]}{dt} = -k[\text{sacarosa}]^a [\text{H}^+]^b$$

Respuesta: Tiempo de vida media constante significa que la reacción es de primer orden, por tanto, $a = 1$. Dado que un aumento en la concentración de protones de diez veces disminuye el tiempo de vida media y por tanto aumenta la concentración diez veces, b debe ser también 1.

UNIDAD 3.

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



Una solución $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}^+$ en $\text{KCl } 0.2 \text{ M}$, $\lambda = 258 \text{ nm}$, 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.

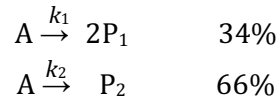
tiempo, s	0	600	1200	1800	3600	18000 ∞
Absorb	0.450	0.550	0.632	0.688	0.784	0.843

Respuesta: $k_f = 5.56 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_r = 1.25 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

2. Considera la siguiente reacción: ${}^{210}_{83}\text{Bi} \rightarrow {}^{210}_{84}\text{Po} \rightarrow {}^{206}_{82}\text{Pb}$

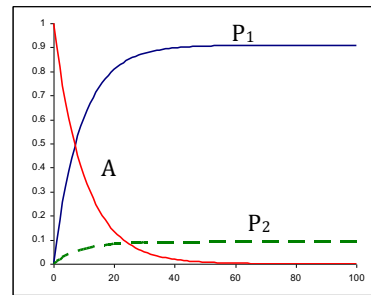
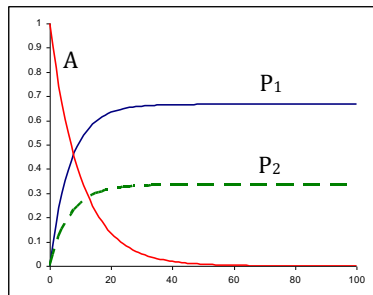
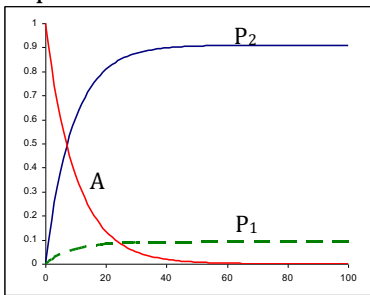
para la cual se encontró que el tiempo de vida media del Bi es de 5.01 días y el de Po es de 134 días. Determina: a) el tiempo al cual la concentración de Po es máxima; b) las concentraciones de Bi y Pb a ese tiempo considerando que inicialmente hay 25 ppm de Bi; y finalmente c) esquematiza el comportamiento esperado para los perfiles de concentración vs tiempo para las especies de Bi, Po y Pb. **Respuesta:** a) 24.7 días, b) Bi = 0.8 ppm y Pb = 2.2 ppm

3. La descomposición térmica del compuesto A tiene un tiempo de vida media de 1.7×10^2 min y produce una mezcla de dos productos, P_1 y P_2 , de acuerdo al siguiente esquema de reacción:



- Escribe las diferenciales para cada una de las especies del esquema de reacción
- Escribe la ecuación integrada para el reactivo A
- Deduce la expresión de tiempo de vida media para A
- Determina las constantes de velocidad para cada una de las reacciones individuales.

4. Indica cual de los siguientes esquemas correspondería a la situación $k_1 = 0.1 k_2$. Brevemente justifica tu respuesta.

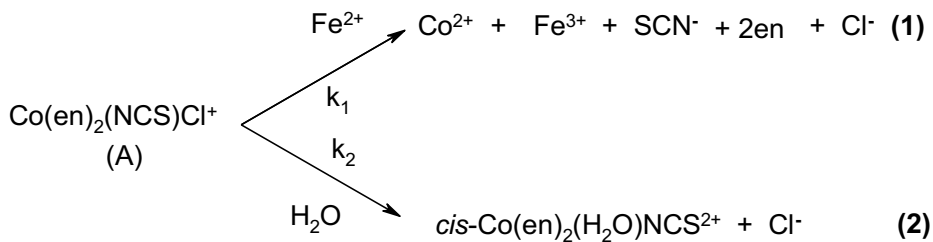


Recuerda que para este esquema el cambio en la concentración de $[P_1]$ y $[P_2]$ en función del tiempo, está dado por las siguientes ecuaciones.

$$[P_1] = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [A]_0 (1 - e^{-(k_1 + k_2)t})$$

$$[P_2] = \frac{k_2}{k_1 + k_2} [A]_0 (1 - e^{-(k_1 + k_2)t})$$

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



- Una gráfica de la concentración del tiocianato 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?
 - Calcula las constantes de velocidad a partir de los siguientes datos: $[\text{A}]_0 = 9.1 \times 10^{-5}$ M, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0.384$ M a 25°C tiene $[\text{SCN}^-]_\infty = 7.8 \times 10^{-5}$ M y una constante de velocidad aparente de $7.62 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.
- Respuesta: (b) $k_1 = 1.7 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_2 = 1.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

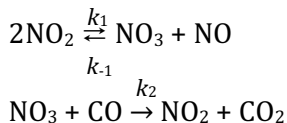


UNIDAD 4

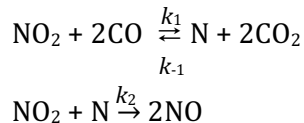
1. La reacción en fase gas de dióxido de nitrógeno y monóxido de carbono a 25 °C, $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$, se encontró que tiene una cinética de segundo orden con respecto al dióxido de nitrógeno y de orden cero para el monóxido de carbono.

Encuentra si los siguientes mecanismos de reacción son consistentes con la cinética observada y bajo que condiciones.

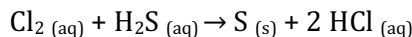
Mecanismo 1:



Mecanismo 2:



2. Cloro, Cl_2 , reacciona con sulfuro de hidrógeno, H_2S , en solución acuosa para producir azufre sólido y ácido clorhídrico, HCl , de acuerdo a la siguiente reacción:

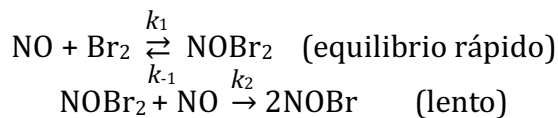


La ecuación de velocidad encontrada experimentalmente es: $\text{velocidad} = k[\text{Cl}_2]$.

Indica si alguno de los siguientes mecanismos sería aceptable para esta reacción.

- (a) $\text{Cl}_2 \xrightarrow{k_1} \text{Cl}^+ + \text{Cl}^-$ lento
 $\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{S} \xrightarrow{k_2} \text{HCl} + \text{HS}^-$ rápido
 $\text{Cl}^+ + \text{HS}^- \xrightarrow{k_3} \text{HCl} + \text{S}$ rápido
- (b) $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{S} \xrightarrow{k_1} \text{HCl} + \text{Cl}^+ + \text{HS}^-$ lento
 $\text{Cl}^+ + \text{HS}^- \xrightarrow{k_2} \text{HCl} + \text{S}$ rápido
- (c) $\text{Cl}_2 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^\bullet$ equilibrio
 $\text{Cl}^\bullet + \text{H}_2\text{S} \xrightarrow{k_2} \text{HCl} + \text{HS}^\bullet$ lento
 $\text{HS}^\bullet + \text{Cl}^\bullet \xrightarrow{k_3} \text{HCl} + \text{S}$ rápido

3. La reacción química: $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NOBr}(\text{g})$, ocurre de acuerdo al siguiente mecanismo de reacción:



Considerando que se alcanza de manera rápida el equilibrio en la primera etapa. Indica cuál será la ecuación de velocidad experimental.

4. Considera la siguiente secuencia de reacciones: $\text{Ar}_2\text{CHCl} \rightleftharpoons \text{Ar}_2\text{CH}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Ar}_2\text{CHOH}$

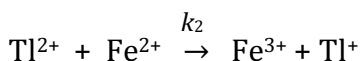
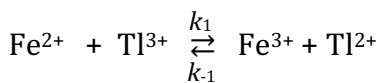
Encuentra bajo qué condiciones este mecanismo cumple con la siguiente ley de velocidad:

$$v = \frac{k_1[\text{Ar}_2\text{CHCl}]}{\frac{k_{-1}}{k_2}[\text{Cl}^-] + 1}, \quad k_2' \text{ es una constante de pseudo-orden, } k_2' = k_2[\text{H}_2\text{O}].$$

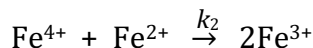
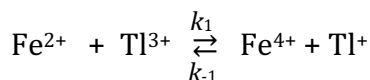
5. Considera la reacción: $2\text{Fe}^{2+} + \text{Tl}^{3+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + \text{Tl}^+$

Considerando el mecanismo A deduce las ecuaciones de velocidad asumiendo las aproximaciones de estado estacionario y equilibrio. Posteriormente usa el mecanismo B y encuentra bajo qué condiciones ambos mecanismos serían indistinguibles. Justifica tu respuesta deduciendo las correspondientes ecuaciones de velocidad.

Mecanismo A



Mecanismo B



6. La reacción: $\text{V}^{3+} + \text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{V}^{2+} + \text{Cr}^{3+}$, obedece la siguiente ley de velocidad de reacción:

$$-\frac{d[\text{V}^{3+}]}{dt} = k'[\text{V}^{3+}][\text{Cr}^{2+}]$$

donde k' muestra la siguiente dependencia en $[\text{H}^+]$

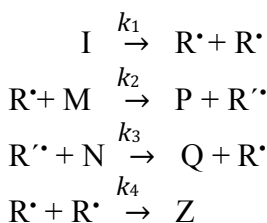
$$k' = \frac{q}{r + [\text{H}^+]}$$

Muestre cuál es el orden de reacción con respecto a $[\text{H}^+]$, en los límites de baja y alta concentración de protones. Muestre en forma cualitativa la forma de la gráfica de $\log k'$ en función de $[\text{H}^+]$.

Respuesta: A baja $[\text{H}^+]$ el orden sería cero y a alta concentración -1.

UNIDAD 5.

1. Una reacción transcurre según el siguiente mecanismo en cadena:



- Escriba la ecuación estequiométrica para la reacción química que tiene lugar
- Obtenga una expresión para la velocidad de reacción en función de las concentraciones de I, M y N, y de las constantes de velocidad de las 4 etapas de la reacción.

Respuesta: a) $\text{M} + \text{N} = \text{P} + \text{Q}$ y b) velocidad = $k_2(k_1/k_4)^{1/2}[\text{M}][\text{I}]^{1/2}$



2. Se conoce que la descomposición térmica de dimetiléter, $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$, ocurre mediante una reacción en cadena. Experimentalmente se obtuvieron los siguientes datos:

Productos mayoritarios:

CH_4
 HCHO

Productos minoritarios:

$\text{CH}_3\text{-CH}_3$
 $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$
 $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$

EPR evidencias:

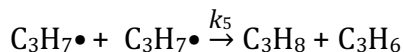
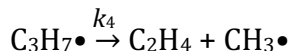
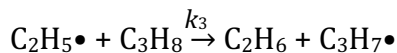
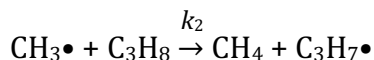
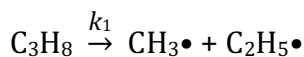
$\text{CH}_3\bullet$
 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\bullet$
 $\text{CH}_3\text{O}\bullet$

Estudio cinético:

Orden 3/2 respecto al dimetiléter

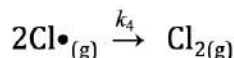
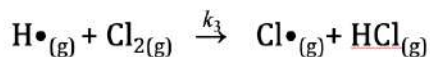
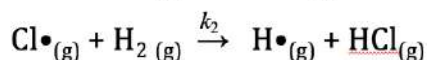
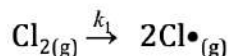
Propón un mecanismo de reacción que sea congruente con todas las evidencias experimentales. Deduce la ecuación cinética para el mecanismo que propongas.

3. El siguiente es un mecanismo simplificado para la descomposición de propano:



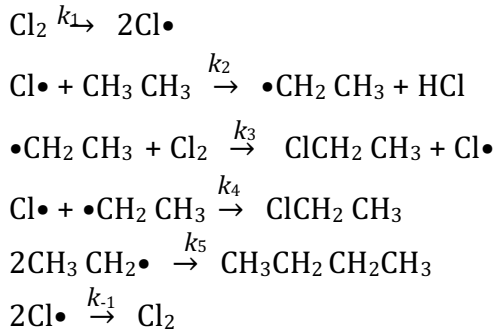
Identifica los pasos de iniciación, propagación y terminación.

4. La reacción de formación de HCl ocurre de acuerdo al siguiente mecanismo de reacción en cadena.



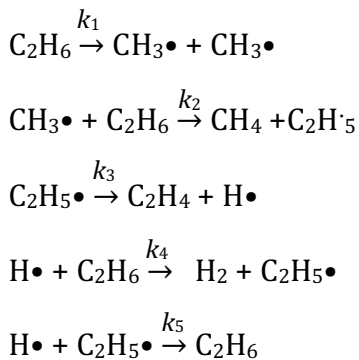
- Identifica cada uno de los pasos de reacción y escribe la reacción global
- Escribe todas las posibles formas de expresar la velocidad total de la reacción
- Demuestra que el mecanismo de reacción es consistente con una cinética de orden total de 3/2

5. Para la reacción de clorinación de etano se ha propuesto el siguiente mecanismo de reacción en cadena.



Considerando que el paso terminante dominante es k_5 , deduce la ecuación de velocidad para la reacción de clorinación de etano.

6. El mecanismo de Rice-Herzfeld para la pirólisis del etano es como sigue:



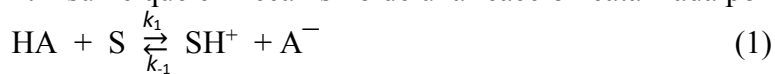
a) Encuentre una expresión para la formación de eteno en función de la concentración de etano y de las constantes de velocidad de las cinco etapas de la reacción.

b) Según este mecanismo, si se pirolizase una mezcla de C_2H_6 y C_2D_6 , ¿se obtendría (i) solamente H_2 y D_2 o (ii) solamente HD o (iii) H_2 , HD y D_2 ?

Respuesta: a) velocidad = $(k_1 k_3 k_4 / k_5)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6]$, b) (iii)

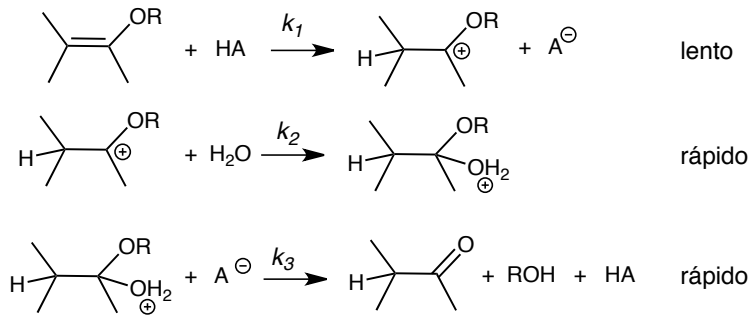
Unidad 6.

1. Asume que el mecanismo de una reacción catalizada por ácido en agua es:



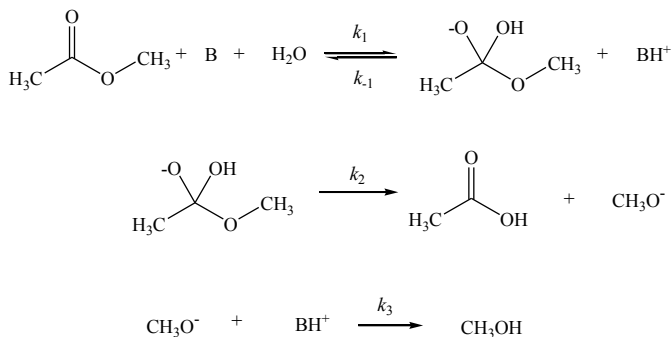
Deduce la ecuación de velocidad cuando: a) la reacción (2) es el paso lento y b) la reacción (1) es el paso lento y k_{-1} es despreciable, en ambos casos asume que la reacción 3 es un equilibrio rápido. Indica en cada caso el tipo de catálisis (general o específica). Esquematiza cual sería el comportamiento de las gráficas de k_{obs} vs. $[\text{HA}]$ y $\log k_{\text{obs}}$ vs. pH.

2. La hidrólisis de éteres vinílicos catalizada por ácido ocurre de acuerdo al siguiente mecanismo de reacción:



Deduce la ecuación de velocidad e indica cuál sería el comportamiento de gráficos de k_{obs} vs $[\text{HA}]$ y $\log k_{\text{obs}}$ vs pH

3. El siguiente mecanismo se ha propuesto para la hidrólisis de ésteres catalizada por base:



Encuentra bajo qué condiciones el mecanismo sería consistente con la observación experimental de $v = k_{\text{obs}}[\text{ester}]$ y una tendencia lineal con pendiente de -1 para el gráfico de $\log k_{\text{obs}}$ vs pH. Deduce la ecuación de velocidad y expresa la k_{obs} en función de las constantes de velocidad correspondientes a cada paso de reacción. Indica a que equivalen la pendiente y ordenada al origen del gráfico.

4. La velocidad inicial de descomposición del ácido glutámico, y, en presencia de una concentración constante de glutamato deshidrogenasa, varía con la concentración de sustrato de la manera siguiente:

$[\text{S}]/10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$	0.16	0.25	0.40	0.70	1.00	1.50	2.00
$v/10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	2.23	2.82	3.48	4.17	4.45	4.76	4.96

Suponiendo aplicable la ecuación de Michaelis-Menten, determine la máxima velocidad inicial a altas concentraciones de sustrato y la constante de Michaelis, K_M .

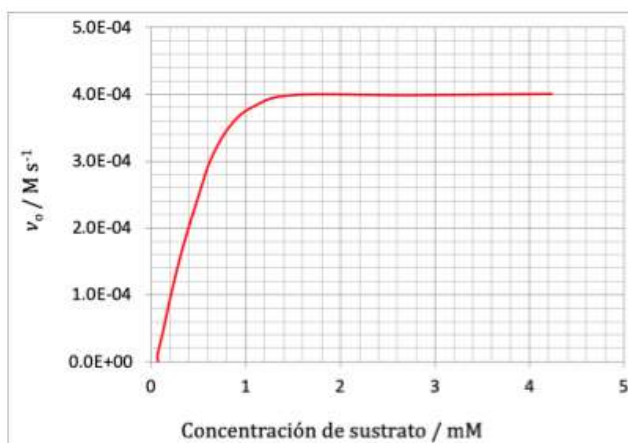
Respuesta: $V_{\text{max}} = 5.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ $K_M = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

5. La hidratación del fumarato o malato catalizada por la enzima fumarasa es inhibida por el succinato. Las velocidades iniciales a distintas concentraciones de fumarato, en ausencia y en presencia de succinato 0.05 mol dm^{-3} , se dan a continuación.

$[S]/10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$	Sin inhibidor v/unidades arbitrarias	En presencia de succinato 0.05 mol dm^{-3} v/unidades arbitrarias
5.0	3.36	2.74
1.5	2.45	1.72
0.8	1.79	1.13
0.5	1.33	0.79

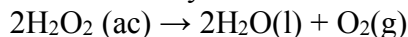
Determine si la acción del succinato sobre esta enzima se ajusta al mecanismo de inhibición competitiva y en caso afirmativo, determine el valor de la constante K_I , para la disociación del complejo succinato-fumarasa. **Respuesta:** Si, $K_I = 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$

6. La velocidad de reacción de una reacción catalizada por enzima se midió a diferentes concentraciones de sustrato para una concentración de enzima $2.3 \mu\text{M}$ a 37°C , obteniendo el siguiente gráfico.



Determina la constante catalítica (k_{cat}), la velocidad máxima (V_{max}) y la constante de afinidad (K_M). **Respuesta:** $k_{\text{cat}} = 173.9 \text{ s}^{-1}$; $V_{\text{max}} = 4.0 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$; $K_M = 0.4 \times 10^{-3} \text{ M}$

7. La enzima catalasa cataliza la descomposición del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno con una constante de Michaelis de $K_M = 25 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ y una constante catalítica $k_2 = 4.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$.



- Calcula la velocidad inicial, v_0 , de la reacción si la concentración de total de enzima es $0.016 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ y la concentración de sustrato es $4.32 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ y determina la velocidad máxima, V_{max} , para ésta enzima. **Respuesta:** a) $1.11 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
- Ahora considera que un **inhibidor competitivo** forma un complejo con la enzima, el cual se mantiene en equilibrio entre su forma libre y su forma asociada. Para una concentración total del inhibidor de $4.8 \times 10^{-6} \text{ M}$ se observa una disminución de la velocidad de conversión de sustrato por un factor de 3.6, respecto a la situación en a). Calcula el valor de la constante de equilibrio entre la enzima y el inhibidor. **Respuesta:** b) $1.85 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$.

8. Una reacción catalizada por enzima ($K_M = 3.2 \times 10^{-3}$ M) es inhibida por un **inhibidor acompetitivo** I ($K_I = 5.1 \times 10^{-5}$ M). Calcula la concentración de inhibidor que se requiere para lograr un 30% de inhibición cuando la concentración de sustrato es 2×10^{-4} M. Considera que % inhibición = $(1-\alpha)100$ donde $\alpha = v_0(\text{inh})/v_0$. **Respuesta: 3.72×10^{-4} M**

9. Utilizando la aproximación del estado estacionario para ES deriva la expresión de velocidad para el mecanismo de **inhibición acompetitiva**.

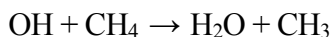


Recuerda que la relación $(k_{-1} + k_2)/k_1 = K_M$ y que la formación de ESI alcanza el equilibrio y por lo tanto, la velocidad de la reacción directa es igual a la de la reacción inversa. $K_I = [ES][I]/[ESI]$

UNIDAD 7.

1.- De acuerdo con la información proporcionada en algunos de los envases de leche, la leche homogeneizada se mantiene en adecuadas condiciones por 1/3 de día a 80 °F, por 1/2 día a 70 °F, por un día a 60 °F, por dos días a 50 °F, por 10 días a 40 °F y por 24 días a 32 °F. Calcule la energía de activación para el proceso que destruye la leche. **Respuesta: $E_a = 112.21$ kJ/mol**

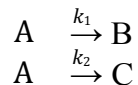
2. El metano es un constituyente minoritario importante de la parte baja de nuestra atmósfera (troposfera). Es un gas con un efecto invernadero importante, por lo que potencialmente puede contribuir de manera importante al calentamiento global. El principal mecanismo para la eliminación de metano es la reacción en el radical hidroxilo:



La temperatura de la troposfera disminuye con la altitud. Calcule el cambio relativo en la constante de rapidez para la reacción anterior en la superficie de la tierra ($T=295$ K) y en la parte más alta de la troposfera ($T=220$ K). La reacción anterior tiene una energía de activación de 19.5 kJ/mol. **Respuesta: $k_{295} = 15.04k_{220}$**

3. a) Encuentre la energía de activación de una reacción cuya constante de velocidad es 6.5 veces más grande cuando la temperatura aumenta de 300 a 330 K. b) Para una reacción con una energía de activación de 19 kJ/mol ¿Cuántas veces es más grande la constante de rapidez a 330 K comparada con la constante a 300 K?. **Respuesta: a) 51.4 kJ/mol b) 2 veces**

4. Para las reacciones paralelas de primer orden



se tiene a 300K $k_1 = 4 \text{ min}^{-1}$ y $k_2 = 2 \text{ min}^{-1}$ y a las energías de activación para la formación de B y C son 30 y 38 kJ/mol, respectivamente. ¿A qué temperatura se obtendrán B y C de forma equimolar?

Respuesta: 382.7 K

5. Demuestre que la energía de activación observada para un sistema que tenga los dos mecanismos competitivos dados por:



siendo la primera etapa del segundo mecanismo, la etapa limitante, es

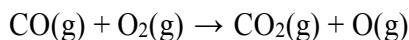
$$E_a = \frac{k_1 E_{a,1} + k_2 E_{a,2}}{k_1 + k_2}$$

Respuesta: Usa la definición de energía de activación



UNIDAD 8.

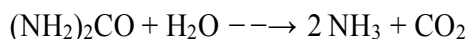
1. Considere la siguiente reacción bimolecular a 3000 K:



El factor pre-exponencial Arrhenius experimental es $A = 3.5 \times 10^9 \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, y la energía de activación es $E_a = 213.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. El diámetro de colisión de esferas rígidas del O_2 y del CO son 360 pm y 370 pm, respectivamente. Calcule el valor de la constante de rapidez del modelo de línea de centros de esferas rígidas a 3000 K y compárelo con la constante de rapidez experimental. También comparé los valores de A experimental y calculada. **Respuesta:** $k_{\text{teo}} = 1.65 \times 10^8 \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ que es 246 veces más grande que el experimental. A_{teo} es 245 veces más grande que A_{exp}

2. Considere la isomerización “unimolecular” del metilcianuro, $\text{CH}_3\text{NC(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN(g)}$. Los parámetros de Arrhenius de esta reacción son $A = 2.5 \times 10^{16} \text{s}^{-1}$ y $E_a = 272 \text{kJmol}^{-1}$. Determine los parámetros de ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger para esta reacción con $T = 300 \text{K}$. **Respuesta:** $\Delta S^\ddagger = 62.0 \text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$; $\Delta H^\ddagger = 270 \text{kJmol}^{-1}$

3. La hidrólisis de la urea,



ha sido estudiada por muchos investigadores. A 100°C , la constante de rapidez de (pseudo) primer orden es $4.2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$. La reacción es catalizada por la enzima ureasa, que a los 21°C tiene una rapidez constante de $3 \times 10^4 \text{s}^{-1}$. Si las entalpías de activación de las reacciones no catalizadas y catalizadas son de 134kJ mol^{-1} y 43.9kJ mol^{-1} , respectivamente **(a)** calcule la temperatura a la que la hidrólisis no enzimática de la urea se efectuaría a la misma rapidez que la hidrólisis enzimática a 21°C . **(b)** calcule la disminución de ΔG^\ddagger debida a la ureasa y **(c)** comente sobre el signo de ΔS^\ddagger . Suponga que $\Delta H^\ddagger = E_a'$ y que ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger son independientes de la temperatura. **Respuesta:** a) 898 K b) 76.4 kJmol⁻¹

4. La etapa determinante de la rapidez de la bromación de la acetona implica la ruptura de un enlace carbono-hidrógeno/deuterio. Calcule el cociente de las constantes de rapidez $k_{\text{C-H}}/k_{\text{C-D}}$ de la reacción a 300 K. El número de onda ($\tilde{\nu}$) de estos enlaces en particular son de $\tilde{\nu}_{\text{C-H}} = 3000 \text{cm}^{-1}$ y $\tilde{\nu}_{\text{C-D}} = 2100 \text{cm}^{-1}$. **Respuesta:** 75