Resolución ejercicios PRÁCTICO 10

1.

a) $H_2O_2(g) \rightarrow H_2(g) + O_2(g)$

$$\frac{-\Delta[H_2O_2(g)]}{\Delta t} = \frac{\Delta[H_2(g)]}{\Delta t} = \frac{\Delta[O_2(g)]}{\Delta t}$$

$(vH_2O_2 = vH_2 = vO_2)$

b) $MnO_2(s) + Mn(s) \rightarrow 2MnO(s)$

$$\frac{-\Delta[MnO_2(s)]}{\Delta t} = \frac{-\Delta[Mn(s)]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[MnO(s)]}{\Delta t}$$

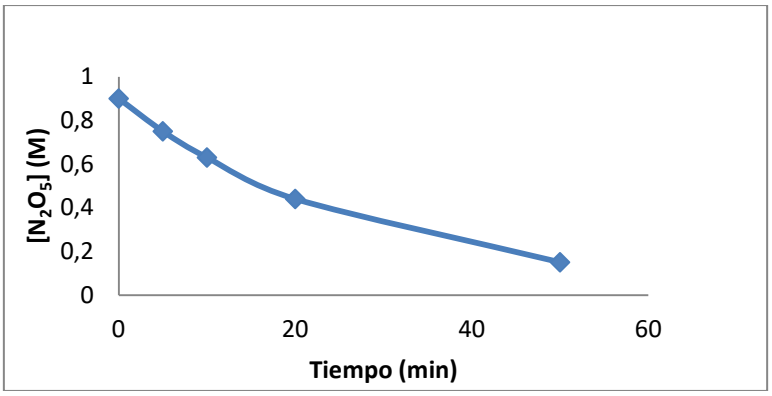
$(vMnO_2 = vMn = ½\ vMnO)$

c) $2C_6H_{14}(l) + 13O_2(g) \rightarrow 12CO(g) + 14H_2O(g)$

$$\frac{-1}{2}\frac{\Delta[C_6H_{14}(l)]}{\Delta t} = \frac{-1}{13}\frac{\Delta[O_2(s)]}{\Delta t} = \frac{1}{12}\frac{\Delta[CO(g)]}{\Delta t} = \frac{1}{14}\frac{\Delta[H_2O(l)]}{\Delta t}$$

$(1/2\ vC_6H_{14} = 1/13\ vO_2 = 1/12\ vCO = 1/14\ vH_2O)$

2.



No es de orden CERO
Al graficar: - *ln* $[N_2O_5]$ *vs* t, da una recta → **es de orden 1** con respecto al N_2O_5

Por lo tanto, $vN_2O_5 = k\ [N_2O_5]$

3.

a) $2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$
$v = k[NO]^2[O_2] \rightarrow \quad k = \frac{v}{[NO]^2[O_2]} = \frac{7.2 \times 10^{-5}\ M.s^{-1}}{(0.03)^2(0.04)} = 2\ M^{-2}.s^{-1}$

b) $M^{-2}.s^{-1}$

c) $v' = k[NO/2]^2[O_2] = \frac{k[NO]^2[O_2]}{2^2} \rightarrow v' = \frac{v_1}{4}$

La velocidad disminuye en un factor de 4

4.

a) $A \rightarrow$ Productos $\quad v = k[A]$
$ln[A]_t = ln[A]_o - kt$
$ln[A]_{3\ meses} = ln(6 \times 10^{-3}) - (1.65)(0.25) = -5.528$
$[A]_{3\ meses} = 3.97 \times 10^{-3} M$

b) $ln[A]_{1\ año} = ln(6 \times 10^{-3}) - (1.65)(1) = -6.766$
$[A]_{1\ año} = 1.15 \times 10^{-3} M$

c) $ln(1 \times 10^{-3}) = \ln(6 \times 10^{-3}) - (1.65)t$
$t = \frac{\ln(6 \times 10^{-3}) - ln(1 \times 10^{-3})}{1.65} = 1.08$ años

d) $t_{1/2} = \frac{ln2}{k} = \frac{ln\ 2}{1.65} = 0.42$ años

5.

a) $v = k\,[BF_3]^{\alpha}[NH_3]^{\beta}$
$\frac{32 = k\,[0.1]^{\alpha}[0.2]^{\beta}}{8 = k\,[0.1]^{\alpha}[0.1]^{\beta}} \rightarrow 32/8 = (0.2/0.1)^{\beta}$

$4 = 2^{\beta} \rightarrow \ln 4 = \beta . \ln 2 \rightarrow \beta = 2$

$\frac{8 = k\,[0.1]^{\alpha}[0.1]^{\beta}}{24 = k\,[0.3]^{\alpha}[0.1]^{\beta}} \rightarrow 8/24 = (0.1/0.3)^{\alpha}$

$1/3 = (1/3)^{\alpha} \rightarrow \ln 1/3 = \alpha . \ln 1/3 \rightarrow \alpha = 1$

$v = k\,[BF_3][NH_3]^2$

b) $32\ M.s^{-1} = k(0.1M)(0.2M)^2 \rightarrow k = 8000\ M^{-2}.s^{-1}$

c) $v = (8000\ M^{-2}.s^{-1})(0.2\ M)(0.2M)^2 \rightarrow v = 64\ M.s^{-1}$

d) $6 \times 10^{-2} M$ _____ 60 s _____ 1 min
$10\ M = x$ _____ 1s $\qquad v = 10\ M.s^{-1} = 6 \times 10^{-2} M.min^{-1}$
$10 = (8000)(0.3)(NH_3)^2 \rightarrow [NH_3] = 0.064\ M$

6.

a) Un catalizador es una sustancia que ***modifica la velocidad de*** una reacción química pero que no **se consume** en ella.

ó

Un catalizador ***positivo*** es una sustancia que acelera una reacción química pero que no **se consume** en ella.

b) La función de un catalizador consiste en ***modificar*** la energía de activación de una reacción química.

ó

La función de un catalizador ***positivo*** consiste en reducir la energía de activación de una reacción química.

7. a) $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g) \qquad v = k\,[H_2]^{\alpha}[I_2]^{\beta}$

$\frac{6.6 = k\,[0.02]^{\alpha}[0.04]^{\beta}}{13 = k\,[0.04]^{\alpha}[0.04]^{\beta}} \rightarrow 6.6/13 = (0.02/0.04)^{\alpha}$

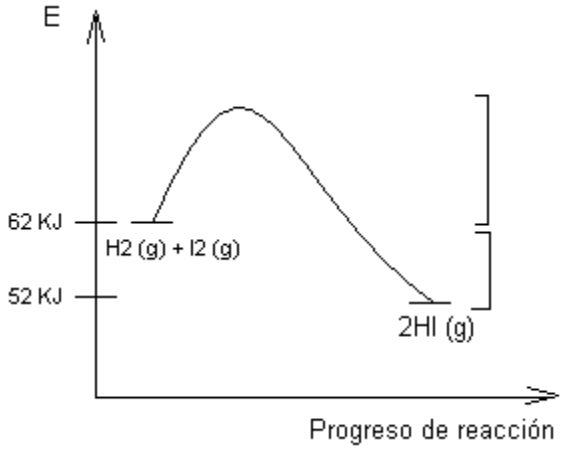
$ln(6.6/13) = \alpha . ln(0.02/0.04) \rightarrow \alpha = 1$

$\frac{3.3 = k\,[0.02]^{\alpha}[0.02]^{\beta}}{6.6 = k\,[0.02]^{\alpha}[0.04]^{\beta}} \rightarrow 3.3/6.6 = (0.02/0.04)^{\beta}$
$ln 0.5 = \beta . ln 0.5 \rightarrow \beta = 1$

$vI_2 = k\,[H_2][I_2]$
$k = \frac{v}{[H_2][I_2]} = \frac{3.3 \times 10^{-5}\ M.s^{-1}}{(0.02)(0.02)M^2} = 0.0825\ M^{-1}.s^{-1}$

b) $vI_2 = ½\ vHI \rightarrow vHI = 2\ vI_2$
$vHI = 2\ (0.0825)(0.0375)(0.05) = 3.1 \times 10^{-4}\ M.s^{-1}$

c) $H_2\ (g) + I_2\ (g) \rightarrow 2HI\ (g)$
$\Delta H_{reacc} = 2\Delta H_f HI_{(g)} - \Delta H_f H_{2(g)} - \Delta H_f I_{2(g)}$
$\Delta H_{reacc} = 2(26) - (62) = -10$ KJ



Ea= 163 kJ

|ΔH|= 10 kJ (ΔH= - 10 kJ)

$Ea_{inv} = Ea_{directa} - \Delta H =$ 173 kJ

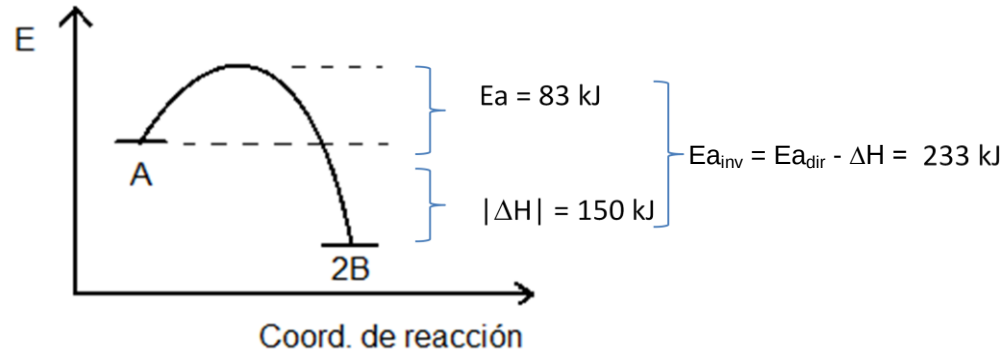
8. a) La Ea de una reacción química es la energía mínima necesaria para que se produzca la reacción aportada por la E cinética de los reactivos, capaz de romper el enlace químico de los reactivos. Un catalizador modifica la velocidad de la reacción al modificar la Ea.

Si aumenta la velocidad de reacción → disminuye la Ea.
Si disminuye la velocidad de reacción (inhibidor) → aumenta la Ea

b) $\ln (k_2/k_1) = -\frac{Ea}{R}(1/T_2 - 1/T_1)$ $\ln (k_2/k_1) = \frac{Ea}{R}(1/T_1 - 1/T_2)$

$\ln (k_2/k_1) = (83000/8.314)\ (1/293 - 1/303)$
$\ln (k_2/k_1) = 1.124$
$(k_2/k_1) = 3.079$

c) A → 2B



E'a = 233 kJ

Resolución de ejercicios complementarios

9. $2\ NO(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2\ NOCl(g)$

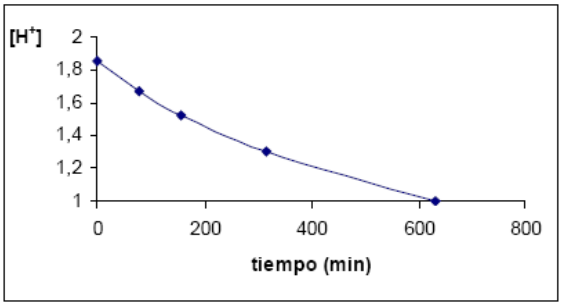
$\frac{1}{2}\ v_{NO} = v_{Cl2} \rightarrow v_{Cl2} = 30/2$ mmHg/min = 15 mmHg/min
$\frac{1}{2}\ v_{NO} = \frac{1}{2}\ v_{NOCl} \rightarrow v_{NOCl} = 30$ mmHg/min

$P_T = P_{NO} + P_{Cl2} + P_{NOCl} = (-30) + (-15) + 30 = -15$ mmHg

La presión total en el recipiente disminuye a la velocidad de **15 mmHg/min**

10. $CH_3OH(ac) + HCl(ac) \rightarrow CH_3Cl(ac) + H_2O(l)$

Tiempo (min)	$[H^+]$ (M)
0	1.85
79	1.67
158	1.52
316	1.30
632	1.00



- De la tangente a t = 100 min

$v_{100} = \frac{\Delta [H^+]}{\Delta t} = \frac{1.50 - 1.71}{168 - 50} = -1.78 \times 10^{-3}$ M/min **$v_{100} = 1.78 \times 10^{-3}$ M/min**

- De la tangente a t = 500 min

$v_{500} = \frac{[H^+]_f - [H^+]_i}{\Delta t} = \frac{1.10 - 1.20}{500 - 400} = -1.00 \times 10^{-3}$ M/min **$V_{100} = 1.00 \times 10^{-3}$ M/min**

11. ciclopropano → propeno
(A) (B)

ORDEN 1 : $ln[A]_t = ln[A]_0 - kt \rightarrow ln[A]_{30} = (ln\ 0.050) - (5.4 \times 10^{-2})\ (30) = -4.616$

$[A] = e^{ln[A]}$ $[A]_{30} = 9.895 \times 10^{-3}$ M

$v_A = v_B \rightarrow \frac{-\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} \rightarrow \frac{-(9.895 \times 10^{-3} - 0.050)}{30 - 0} = \frac{[B]_{30} - 0}{30 - 0}$

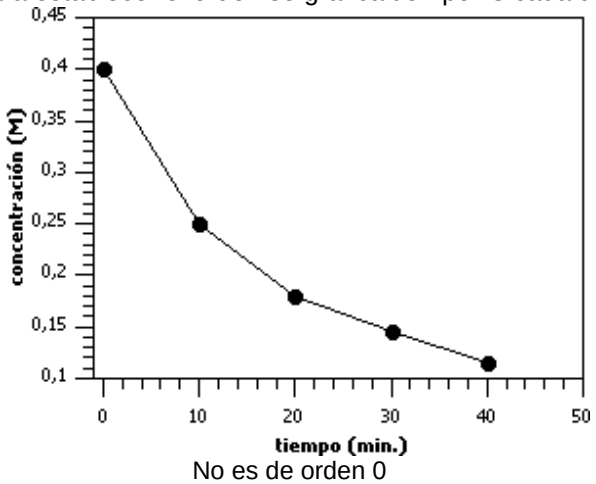
$[B]_{30} = 0.040105$

A t = 30 h →**[Ciclopropano] = 9.895×10^{-3} M** →**[Propeno] = 40.105×10^{-3} M**

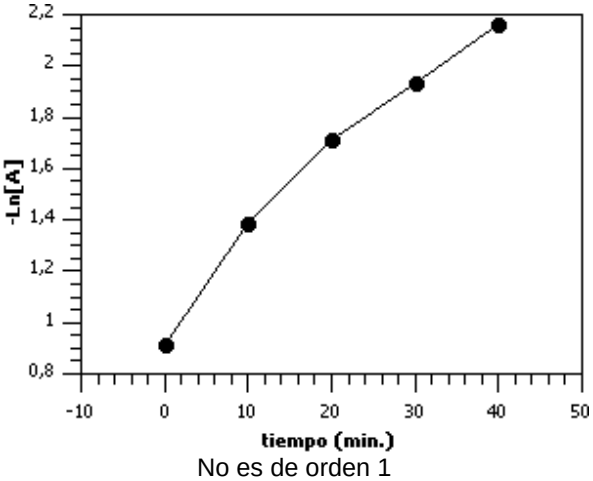
12. **A→ Productos**

Tiempo (min)	[A] (M)	$-Ln[A]$	1/[A] (M^{-1})
0	0.4	0.916	2.5
10	0.25	1.386	4.0
20	0.18	1.715	5.56
30	0.145	1.931	6.90
40	0.115	2.163	8.70

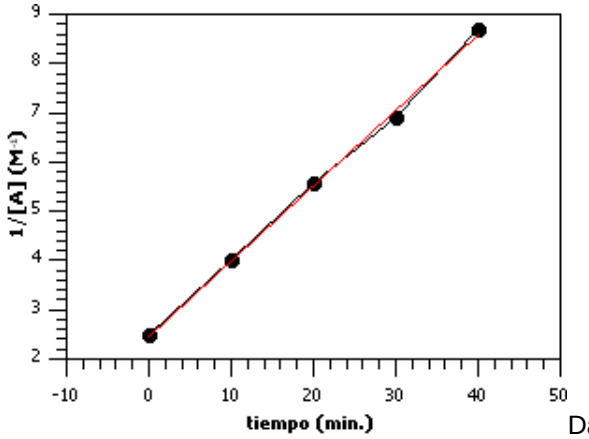
Para establecer el orden se grafica tiempo *vs* cada una de las columnas:



No es de orden 0



No es de orden 1



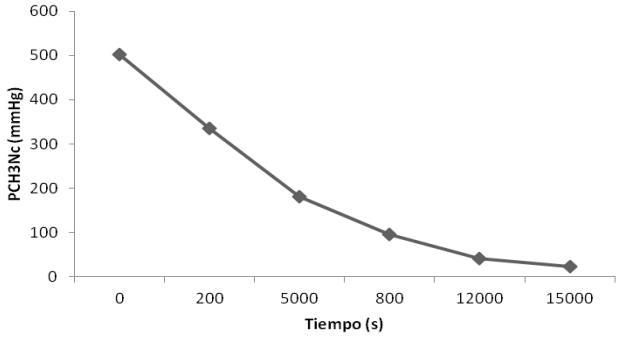
Da una recta. **Es de orden 2**

$v_A = k[A]^2$

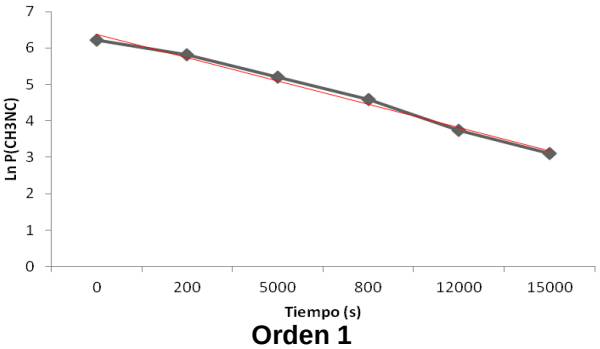
pendiente=k=(5.56-4)/(20-10)= 0.156 $M^{-1}min^{-1}$ k=0.156 $M^{-1}min^{-1}$

13. **$CH_3NC \rightarrow CH_3CN$**

Tiempo (s)	P_{CH3NC} (mmHg)	*Ln* P_{CH3NC}
0	502	6.219
2000	335	5.814
5000	180	5.193
8000	95.5	4.559
12000	41.7	3.738
15000	22.4	3.109



No es orden 0



Orden 1

v=k [CH_3NC] **pendiente=** $\frac{(4.559-6.219)}{(8000-0)}$ **= -k** **k= 2.075X10^{-4} s^{-1}**

$$t_{1/2} = \frac{ln2}{k} = \frac{Ln2}{2.075X10^{-4}} = 3340\ s = t_{1/2}$$

14. A → Productos $v = k[A]^2$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \rightarrow k = \frac{1}{t_{1/2} \cdot [A]_0} = \frac{1}{310\ (1,66)} = \mathbf{1.94 \times 10^{-3}\ M^{-1}\ min^{-1}} = k$$

15. 2 A → B + C $v = k[A]^2$ $1/[A]_t = kt + 1/[A]_0$

$1/[A]_t - 1/[A]_0 = kt \rightarrow 1/k\,[A]_t - 1/k\,[A]_0 = \frac{1}{(0.01)M^{-1}.min^{-1}\ (0.08)} - \frac{1}{(0.01)M^{-1}.min^{-1}\ (0.1)}$

t = 1250 – 1000 = **250 min = t**

16. A → 2B + C k = 0.0045 L/mol . 1/min = 0.0045 $M^{-1}.min^{-1}$ → ORDEN 2

$$v_A = \tfrac{1}{2}\, v_B \rightarrow -\frac{([A]_t - [A]_0)}{t-0} = \tfrac{1}{2}\,\frac{([B]_t - [B]_0)}{t-0}$$

$\frac{[A]_t - 0{,}45}{t} = -\frac{1}{2}\left(\frac{0.45 - 0}{t}\right) \rightarrow [A]_t = 0.45 - \frac{0.45}{2} = 0.225\ M$

$1 / [A]_t = k\,t + 1 / [A]_0 \rightarrow t = (1 / [A]_t - 1 / [A]_0) \,.\, 1 / k = (1/0.225 - 1/0.45) \,.\, 1/0.0045$

t = 493.8 min

17. **a)** $1 / [A]_t = k\,t + 1 / [A]_0 \rightarrow k = (1 / [A]_t - 1 / [A]_0) \,.\, 1 / t$

$k = (1/1.25 - 1/2.5) \,.\, 1/100 = 4 \times 10^{-3}\ mM^{-1}.s^{-1}$

b) **Si t = t ½** $\rightarrow [A]_t = [A]_0 / 2$

$\frac{1}{[A]_0/2} = k \,.\, t\,½ + 1 / [A]_0 \rightarrow k \,.\, t\,½ = 2 / [A]_0 - 1 / [A]_0 = 1 / [A]_0$

$$\mathbf{t\,½ = \frac{1}{k\,[A]_0} = \frac{1}{(4 \times 10^{-3} mM^{-1}.s^{-1})(2.5\ mM)} = 100\ s}$$

18. **a)** $k = 3 \times 10^{-5}\ min^{-1}$ → ORDEN UNO (por las unidades de k)

$v = k\,[\,C_2H_5Cl]$

b) VIDA MEDIA **(t ½): Tiempo requerido para que la concentración del reactivo disminuya a la mitad de la inicial.**

$$\mathbf{t\,½ = \frac{Ln\ 2}{k} = \frac{Ln\ 2}{3 \times 10^{-5}\ min^{-1}} = 23105\ min = t\,½}$$

19. **a)** **$2\,A \rightarrow B + 2\,C$** $\quad v_A = k$

$[A]_t = [A]_0 - k\,t \rightarrow [A]_{5\,min} = 0{,}01 - (1 \times 10^{-3}\ M^{-1}.min^{-1}).\ 5\ min =$ **0.005 M**

b) A t = 5 min la $[A]_0$ disminuye a la mitad → **t ½ = 5 min**

c) **t ½ =** $[A]_0 / 2\,k$ $([A]_0 / 2 = [A]_0 - k\,t\,½ \rightarrow t\,½ = [A]_0 / 2\,k)$

20. **$2\,A \rightarrow B + 2\,C$**

$Ln\,[A]_t = Ln\,[A]_0 - k\,t \quad \rightarrow k = \frac{Ln\,[A]_0 - Ln\,[A]_t}{t}$

$k = \frac{Ln\,([A]_0 / [A]_t)}{t} = \frac{Ln\,([A]_0 / 0{,}25\ [A]_0)}{t} = \frac{Ln\,(1 / 0{,}25)}{30\ min} =$ **$46.21 \times 10^{-3}\ min^{-1}$**

21. $5\,H_2O_2 + 2\,KMnO_4 + 6\,HCl \rightarrow 2\,Mn^{2+} + 5\,O_2 + 2\,KCl + 8\,H_2O + 4\,Cl^-$

$M = n / V \rightarrow n(KMnO_4) = 0.10 \,.\, (20 \times 10^{-3}) = 2 \times 10^{-3}$ moles $KMnO_4$

2 moles $KMnO_4 \rightarrow 5$ moles H_2O_2
2×10^{-3} moles $\rightarrow$ x $\quad x = 5 \times 10^{-3}$ moles H_2O_2

$M(H_2O_2) = \frac{5 \times 10^{-3}}{40 \times 10^{-3}} =$ **0.125 M**

$k = 1 \times 10^{-3}\ horas^{-1}$ ORDEN 1

$Ln\,[A]_t = Ln\,[A]_0 - k\,t \rightarrow t = \frac{Ln\,[A]_0 - Ln\,[A]_t}{k}$

$t = \frac{Ln\ 0.2 - Ln\ 0.125}{1 \times 10^{-3}\ h^{-1}} =$ **470 horas = t**

22. $A \rightarrow 2\ B$

$v = k[A_1]^{\alpha}$

$\frac{v_1 = k\,[A_1]^{\alpha}}{v_1 = k\,[A_1]^{\alpha}} \rightarrow \frac{1.02 \times 10^{-3}}{1.02 \times 10^{-3}} = \frac{k\,[0.04]^{\alpha}}{k\,[0.04]^{\alpha}} \rightarrow 1 = (0.04/0.05)^{\alpha} \rightarrow$

ln $1 = \alpha\ (\ln(0.04/0.05)) \rightarrow \alpha = 0 \rightarrow$ **ORDEN 0** → la velocidad no depende de la concentración de A

$v = k[A_1]^0$ 1.02×10^{-3} M/s → **v= k**

23. **RAPIDEZ DE REACCIÓN:** velocidad de reacción.

COMPLEJO ACTIVADO: compuesto formado por combinación de reactivos que desaparece. Es una especie intermediaria muy reactiva, muy energética.

ENERGÍA DE ACTIVACIÓN: E mínima necesaria para que se produzca la reacción, aportada por la E cinética de los reactivos, capaz de romper el enlace químico de los reactivos.

CATALIZADOR: sustancia que puede variar la velocidad de reacción, modificando la Ea sin consumirse. Hacen que la reacción transcurra por un camino alternativo, se forma otro complejo activado que requiere de diferente energía, o sea que varía la Ea.

24. $\mathbf{H_2SeO_3 + 6\ I^- + 4\ H^+ \rightarrow Se + 2\ I_3 + 3\ H_2O}$

$\frac{4.05 \times 10^{-7}}{14.6 \times 10^{-7}} = \frac{k\,(0.7112 \times 10^{-4})^{\alpha}\,(3 \times 10^{-1})^{\beta}\,(2.06 \times 10^{-2})^{\gamma}}{k\,(2.4 \times 10^{-4})^{\alpha}\,(3 \times 10^{-1})^{\beta}\,(2.06 \times 10^{-2})^{\gamma}} \rightarrow (4.05/14.6) = (0.712/2.4)^{\alpha}$

$\rightarrow$ *ln* $(4.05/14.6) = \alpha$ (*ln*$(0.712/2.4)) \rightarrow \boldsymbol{\alpha = 1}$

$\frac{4.05 \times 10^{-7}}{102 \times 10^{-7}} = \frac{k\,(0.7112 \times 10^{-4})^{\alpha}\,(3 \times 10^{-1})^{\beta}\,(2.06 \times 10^{-2})^{\gamma}}{k\,(0.7112 \times 10^{-4})^{\alpha}\,(9 \times 10^{-1})^{\beta}\,(2.06 \times 10^{-2})^{\gamma}} \rightarrow (4.05/102) = (3/9)^{\beta}$

$\rightarrow$ *ln* $(4{,}05/102) = \beta$ (*ln*$(3/9)) \rightarrow \boldsymbol{\beta = 3}$

$\frac{173 \times 10^{-7}}{28 \times 10^{-7}} = \frac{k\,(0{,}7112 \times 10^{-4})^{\alpha}\,(3 \times 10^{-1})^{\beta}\,(12{,}5 \times 10^{-2})^{\gamma}}{k\,(0{,}7112 \times 10^{-4})^{\alpha}\,(3 \times 10^{-1})^{\beta}\,(5{,}18 \times 10^{-2})^{\gamma}} \rightarrow (173/28) = (12{,}5/5{,}18)^{\beta}$

$\rightarrow$ *ln* $(173/28) = \gamma$ (*ln*$(12{,}5/5{,}18)) \rightarrow \boldsymbol{\gamma = 2}$

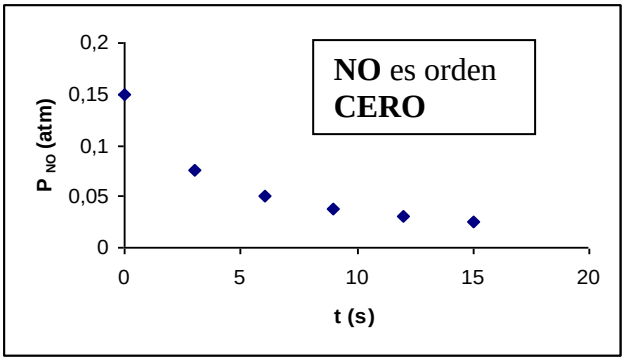
25. **a)** $\mathbf{2\ H_2(g) + 2\ NO(g) \rightarrow N_2(g) + 2\ H_2O(g)}$

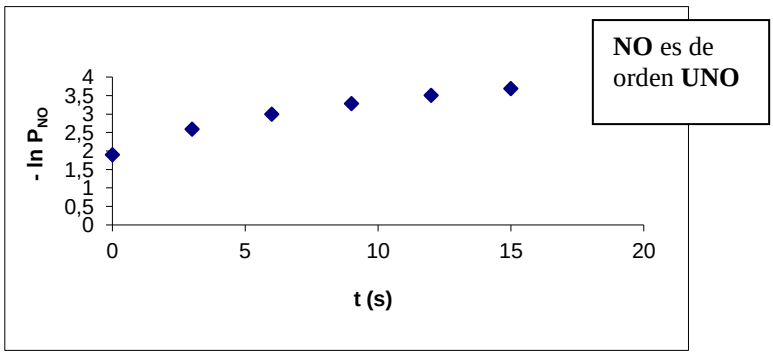
½ v (H_2) = ½ v NO = v N_2 = ½ v (H_2O)

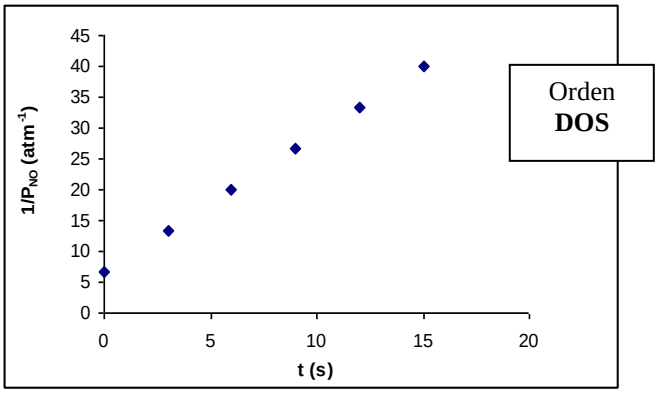
b) $\underbrace{v = k[H_2][NO]^{\alpha}}_{k'}$ $[H_2]$ = cte

$v = k'\,[NO]^{\alpha}$

t (s)	P_{NO} (atm)	- ln P_{NO}	1/ P_{NO} (atm^{-1})
0	0.15	1.897	6.667
3	0.075	2.590	13.333
6	0.050	2.996	20.000
9	0.0375	3.283	26.667
12	0.0300	3.506	33.333
15	0.025	3.689	40.000







pend = k' = $\frac{40 - 20}{15 - 6}$ = 2.22 $atm^{-1}. s^{-1}$

$v = k[NO]^2$
$k' = 2{,}22\ atm^{-1}. s^{-1}$

c) $ln\ (k_1/k_2) = \frac{Ea}{R}(1/T_2 - 1/T_1)$

$ln\ k_1 - k_2 = \frac{Ea}{R}(1/T_2 - 1/T_1)$

$ln\ k_2 = k_1 - \frac{Ea}{R}(1/T_2 - 1/T_1) \rightarrow$

$ln\ k_2 = ln\ 2.22 - (82000/8.314)\ (1/(500+273) - 1/300) \rightarrow$ **$k_2 = 1.21 \times 10^9\ atm^{-1}.s^{-1}$**

26. **$CO(g) + NO_2(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g)$**

a) $v = k[NO_2]^2$

$[NO_2] = 0.04$ M

b) Aumenta la velocidad si aumenta la constante k, entonces aumenta la temperatura.