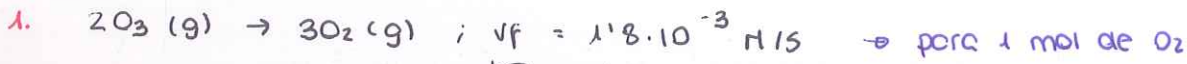


Problemas química: Tema 1.



veloc.
formación
 O_2

a) veloc. descomposic.
 O_3 ?

veloc. comp. O_3 (1 mol de O_3) = $\frac{3}{2} \cdot \text{veloc. formación } O_2 = \frac{3}{2} \cdot 1'8 \cdot 10^{-3} \text{ r/s} = \underline{2'7 \cdot 10^{-3} \text{ r/s}}$

b) v_r ?

$v_r = \frac{-1}{2} \frac{d[O_3]}{dt}$?



$[OH^-] \cdot \frac{1}{2} \rightarrow \text{veloc} \cdot \frac{1}{2}$

$[CH_3Br] \cdot 114 \rightarrow \text{veloc} \cdot 114$

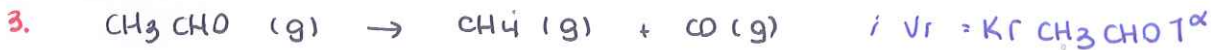
$v_r = k \cdot [CH_3Br]^\alpha [OH^-]^\beta$

Ec. de
velocidad

* $\alpha = 1$ (orden parcial respecto a $[CH_3Br]$)

$\beta = 1$ (orden parcial respecto a $[OH^-]$)

* orden total = $\alpha + \beta = 2$



acetal-
dehido

$[CH_3CHO]$	$0'1 \text{ r}$	$0'2 \text{ r}$	$0'3 \text{ r}$	$0'4 \text{ r}$
veloc (r/s)	$8'5 \cdot 10^{-3}$	$0'3$	$0'8$	$1'4$

$\times 2$ (from 0.1 to 0.2)
 $\times 3$ (from 0.1 to 0.3)
 $\times 4$ (from 0.1 to 0.4)
 $\times 9$ (from 0.1 to 0.3)

a) orden?

Debido a que la velocidad varía ^{con} según el cuadrado de la [reactivo], el orden respecto a dicho reactivo es 2.

$\alpha = 2$

En este caso, coincide con el orden global de la reacción.

$v_r = k \cdot [CH_3CHO]^2$

b) K ? Dado que $v_r = k \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^2$

P.ej: $8'5 \cdot 10^{-2} \text{ r/s} = k \cdot (0'1 \text{ r})^2$; $k = \frac{8'5 \cdot 10^{-2} \text{ r/s}}{0'01 \text{ r}^2}$

$k = 8'5 \text{ r}^{-1}\text{s}^{-1}$



0'025 g levadura a 15 ml disol. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0'175 \text{ M}$ (n.moles = $n \cdot \text{vol} = 0'175 \text{ r} \cdot 15 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 2'63 \cdot 10^{-3}$ moles)

$P_i = 102'74 \text{ kPa}$

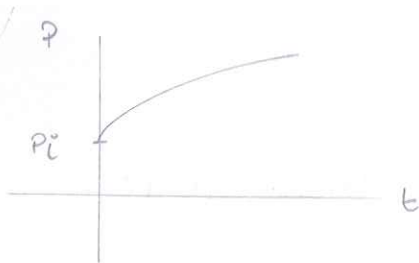
Tabla

- a) Ap de 0-2 min? $P_{2\text{min}} - P_{0\text{min}} = 105'41 \text{ kPa} - 102'74 \text{ kPa} = 2'67 \text{ kPa}$
 4-6 min? $P_{6\text{min}} - P_{4\text{min}} = 109'35 \text{ kPa} - 107'49 \text{ kPa} = 1'86 \text{ kPa}$

veloc. prod. $\text{O}_2 = m$ curva P frente a t ?

m función? $\Rightarrow m = \frac{2'67 \text{ kPa}}{2 \text{ min}} = 1'335$

P.ej. en el minuto 2



$P = n \cdot R \cdot T$

Si porque el O_2 es el único gas que hay, por lo que la presión registrada (directamente proporcional a su concentración) es causada por los moles que se van formando conforme pasa el tiempo.

Por tanto, podemos afirmar que $v_{\text{formación } \text{O}_2} = \frac{\Delta \text{presión}}{\Delta t}$

b) v_i formación oxígeno?

$v_i = \frac{0'18 \text{ kPa}}{0'10 \text{ min}} = 1'8 \text{ kPa/min}$

- c) $\text{Vol} = 270 \cdot 10^{-3} \text{ L}$ } $v_{\text{formación } \text{O}_2}$ (inicial) en $\text{mol/L} \cdot \text{min}$
 $T = 295 \text{ K}$ } relac. descomposición (inicial) H_2O_2 en r/min

$R = 8'314 \text{ kPa} \cdot \text{L} / \text{mol} \cdot \text{K}$

* voy a calcular $[O_2]$ cuando han pasado 0'10 min y la $P = 102'92 \text{ kPa}$

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$102'92 \text{ kPa} \cdot 270 \cdot 10^{-3} \text{ L} = n_{O_2} \cdot 8'314 \frac{\text{kPa} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 295 \text{ K}$$

$$n_{O_2} = 0'01133 \text{ moles } O_2 ; [O_2]_{0'10 \text{ min}} = 0'042 \text{ M}$$

* n : inicial de moles de O_2 ?

$$102'74 \text{ kPa} \cdot 270 \cdot 10^{-3} \text{ L} = n_{O_2} \cdot 8'314 \frac{\text{kPa} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 295 \text{ K}$$

$$n_{O_2} = 0'01131 \text{ moles } O_2 ; [O_2]_{0'10 \text{ min}} = 0'04188 \text{ M}$$

$$* v_i \text{ formac. } O_2 = \frac{\Delta [O_2]}{\Delta t} = \frac{1'102 \cdot 10^{-4} \text{ M}}{0'10 \text{ min}} = \boxed{1'1 \cdot 10^{-3} \text{ M/min}}$$

Videscomp. H_2O_2 ?

* n : inicial moles $H_2O_2 = 2'63 \cdot 10^{-3} \text{ mol } H_2O_2 ; [H_2O_2]_i = 0'175 \text{ M}$

* $[H_2O_2]_{0'1 \text{ min}}$?

$$\text{si hay } 0'01133 \text{ moles } O_2 \cdot \frac{2 \text{ mol } H_2O_2}{1 \text{ mol } O_2} = 0'02266 \text{ moles de } H_2O_2 \text{ han consumido de } H_2O_2.$$

$$\text{por lo que } n \text{ moles } H_2O_2 \text{ actuales} = 2'63 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 0'02266 \text{ mol} = - ?$$

d) $P = p_e = 114'5 \text{ kPa}$

p_{O_2} ?

$$p_{O_2} = p_{\text{sistema}} = 114'5 \text{ kPa}$$

La presión deja de aumentar porque el sistema alcanza el equilibrio.

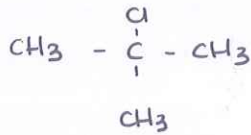
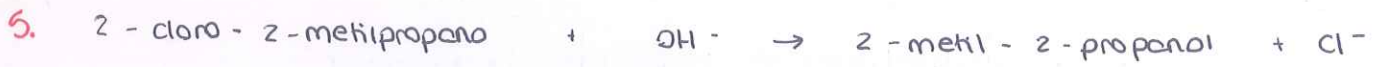
e) n_{O_2} ?

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

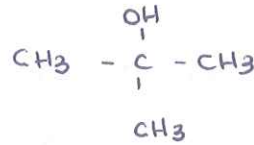
$$114'5 \text{ kPa} \cdot 270 \cdot 10^{-3} \text{ L} = n_{O_2} \cdot 8'314 \frac{\text{kPa} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 295 \text{ K} ; n_{O_2} = 0'0126 \text{ moles de } O_2$$

P) ¿Cuales de a si desaparecieron los $2.63 \cdot 10^{-3}$ moles de H_2O_2 ?

$$2.63 \cdot 10^{-3} \text{ mol } H_2O_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } a}{2 \text{ mol } H_2O_2} = \underline{1.315 \cdot 10^{-3} \text{ moles } a}$$



cuando se torna amarillo = se ha consumido todo OH^-



Experimento	$[OH^-]_0$ (M)	tiempo (s) para cambio de color
1	0.025	35
2	0.003	43
3	0.0015	22

Reacción general?

Veloc. desaparición OH^- ? 2-cloro-2-metilpropano? (en cada experimento)

$v_r \sim [OH^-]_0$?

→ media

* Experimento 1:

$$v_{\text{desaparición } OH^-} = \frac{-\Delta[OH^-]}{\Delta t} = \frac{0.0025 \text{ M}}{35 \text{ s}} = 7.14 \cdot 10^{-5} \text{ M/s}$$

* Experimento 2:

$$v_{\text{desap. } OH^-} = \frac{-\Delta[OH^-]}{\Delta t} = \frac{0.003 \text{ M}}{43 \text{ s}} = 6.97 \cdot 10^{-5} \text{ M/s}$$

* Experimento 3:

$$v_{\text{desap } OH^-} = \frac{-\Delta[OH^-]}{\Delta t} = \frac{0.0015 \text{ M}}{22 \text{ s}} = 6.818 \cdot 10^{-5} \text{ M/s}$$

método diferencial:

2.3 · logx = ln x

$V = K \underbrace{[\text{CCH}_3]_3}_{\text{cte}} [\text{Cl}]^\alpha [\text{OH}^-]^\beta$ vamos a crear un pseudoorden

K'

$\ln V = \ln K' + \beta \ln [\text{OH}^-]$ → representando gráf me sale

no es cinética

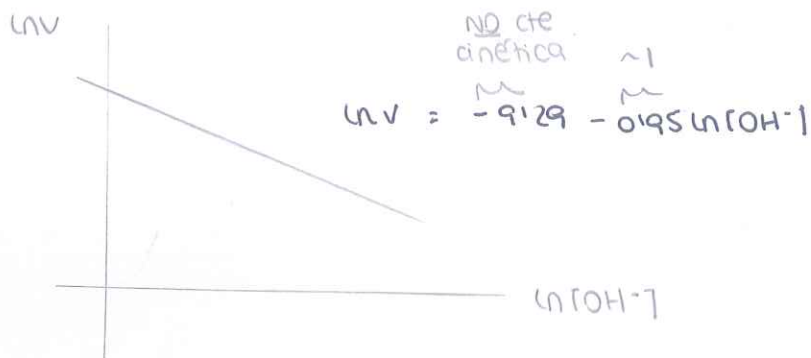
$\ln V = \ln K + \beta \ln [\text{OH}^-]$

cualquiera

($v \neq \frac{1}{t}$ no son exactamente =, pero me sirve)

$\ln [\text{OH}^-]$ $\xrightarrow{\sim \frac{1}{t}}$ porque $v \propto \frac{1}{t}$ (inversamente proporcionales) $\ln V$

Exp1	-5.99	0.0286	-3.555
Exp2	-5.81	0.023	-3.761
Exp3	-6.15	0.045	-3.091



La reacción es de pseudoorden = 1

* v de cap. media del 2-cloro-2-metilpropano?

$\frac{7.14 \cdot 10^{-5} \text{ n/s} + 6.97 \cdot 10^{-5} \text{ n/s} + 6.18 \cdot 10^{-5} \text{ n/s}}{3} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ n/s}$

hemoglobina

6.	[Hb]₀	[O]₀	v desaparición Hb (μmol/L.s)
	3.36	1	0.941
	6.72	1	1.88
	6.72	3	5.64



$v_r = \frac{-1}{4} \frac{\Delta[\text{Hb}]}{\Delta t} = \frac{-1}{3} \frac{\Delta[\text{CO}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{Hb}_4(\text{CO})_3]}{\Delta t}$

$v_r = k[\text{Hb}]^\alpha [\text{CO}]^\beta \rightarrow -\frac{\Delta[\text{Hb}]}{\Delta t} = 4v = 4k[\text{Hb}]^\alpha [\text{CO}]^\beta$

I) $\beta?$ $\rightarrow \frac{v_2}{v_3} = \frac{1188}{5164} = \frac{k[\text{Hb}]_2^\alpha [\text{CO}]_2^\beta}{k[\text{Hb}]_3^\alpha [\text{CO}]_3^\beta}$
 $[\text{Hb}] = \text{cte}$
 Exp. 2 y 3
 $\frac{1}{3} = \left(\frac{1}{3}\right)^\beta$

$\beta = 1$

II) $\alpha?$
 $[\text{CO}] = \text{cte}$ $\rightarrow \frac{v_1}{v_2} = \frac{01941}{1188} = \frac{k[\text{Hb}]_1^\alpha [\text{CO}]_1^\beta}{k[\text{Hb}]_2^\alpha [\text{CO}]_2^\beta}$
 Exp 1 y 2
 $\frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^\alpha$

$\alpha = 1$

• Ecuación:

$$v = k[\text{Hb}] [\text{CO}]$$

k? (media de los tres exp (k media))

$k_{\text{media}} = 0128 \text{ L}/\mu\text{mol}\cdot\text{s}$ \times $\text{ec } k_{\text{real}} = \frac{1}{4} \cdot 0128 \cdot 010699 \text{ L}/\mu\text{mol}\cdot\text{s}$

$v_r = 01252 \mu\text{mol}/\text{L}\cdot\text{s} \times \text{valores Hb} = 0107 [\text{Hb}] [\text{CO}] = 01063 \mu\text{mol}/\text{L}\cdot\text{s}$

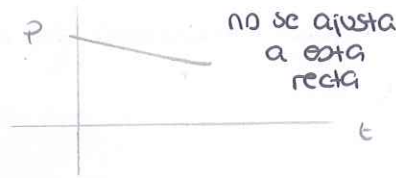
	dimetiléter		retano				
	$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$	$\xrightarrow{504^\circ\text{C}}$	CH_4	+	CO	+	H_2O
Tiempo (s)	0		390		777	1195	3175
Presión dimetiléter (kPa)	41'5		35'1		29'8	24'9	10'4

a) Orden reacción?

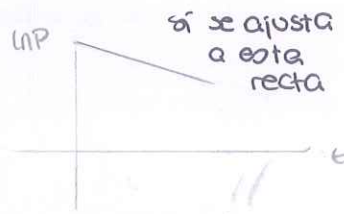
Hay que probar todas las órdenes (con sus ecuaciones integrales) (vemos si los pts se ajustan a la ecuación)

(p ~ r)

* Orden 0 : $P = P_0 - kt$



* Orden 1: $\ln P = \ln P_0 - kt$



$k = 4137 \cdot 10^{-4} s^{-1}$

$\ln P = -0.0004137t + 3.173$
 $\ln P_0$

$R^2 = 99.99\%$

de 100 valores, 99.9 se ajustan a la ecuación

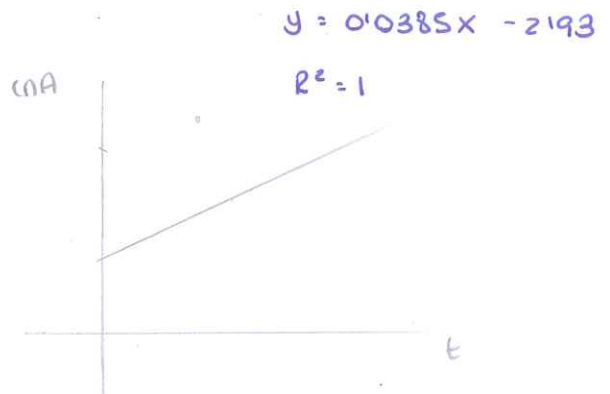
8. tasa microbiana de bac. en un medio, manteniendo los parámetros nutricionales, crece de forma exponencial durante la fase de crecimiento

integrando $\frac{dN}{dt} = kN$ (cinética de 1^{er} orden)
 (nos lo dicen ellos)

$\ln \frac{N}{N_0} = kt$

$\ln N = \ln N_0 + kt$

t (min)	PNPA Absorbancia (A)	→ ln A
0	0.053	...
15	0.095	
30	0.167	
45	0.301	
60	0.533	



k?

$k = m = 0.0385 \text{ min}^{-1}$

c) Tiempo 1/2?

$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0.0385} = 18 \text{ min} = \text{tiempo de duplicación.}$

(en este caso, porque N aumenta en lugar de disminuir)

si sustituyes en la ec $N = 2N_0$

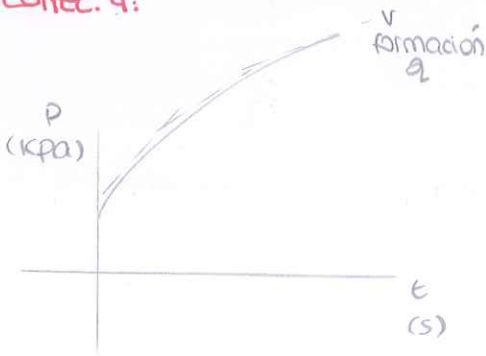
Si es cte el tiempo de duplicación en la fase exponencial. (pq su valor es $\frac{\ln 2}{\mu}$)
 (y $\mu = \text{cte}$). Pero al entrar en fase estacionaria ($\mu = 0$), cambia.
 ↳ la población no se duplica; no varía

Trabajo:

Aplicaciones de los radioisótopos (~ cinético) a la biotecnología.

word + ppt (6 diapos)
 (4 caras)

Comec. 4:



a) \checkmark $v_{media} = \frac{\Delta P}{\Delta t} = 11337 \text{ kPa/min}$

$\mu = \ln 2$ siempre debido al μ

$\left\{ \begin{array}{l} v_{formac. O_2} \downarrow \\ \Delta P \downarrow \end{array} \right\}$ hasta que se consume todo H_2O_2

- 9. 20°C → 64 h de aguate (luego)
- 3°C → 192 h

10. Antibiótico se metaboliza siguiendo una cinética de 1er orden. 70 kg, 37°C → $k = 3 \cdot 10^{-5} s^{-1}$

a) frecuencia píldora 400 mg para que [A] > 140 mg?

• Ecuación de velocidad $v = 3 \cdot 10^{-5} s^{-1} [A]$

• Ecuación integrada de la velocidad $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$ → $\ln 140 = \ln 400 - 3 \cdot 10^{-5} s^{-1} \cdot t$
 $t = 34.994 \text{ seg.} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} = 9.7 \text{ h}$

• Vida media $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
 (tiempo para que $[A] = \frac{1}{2} [A]_0$)

b) fiebre 39°C → $k = 4 \cdot 10^{-5} s^{-1}$?

$\ln 140 = \ln 400 - 4 \cdot 10^{-5} s^{-1} \cdot t$
 $t = 26.245 \text{ s} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} = 7.3 \text{ h}$

- 9. 20°C → 64 h $v_{293} \rightarrow k_{293} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$
- 3°C → 192 h $v_{276} \rightarrow k_{276} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

a) EA reacción causante acidez?

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Nosotros sabemos que a ↑ T ↑ K, por lo que si a 20°C → k_1

3°C → $\frac{k_1}{3} = k_2$ (no dicen que la reac. es 3 veces más lenta)

* $\ln \frac{k_1/3}{k_1} = \frac{E_a}{8.13} \cdot \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{276} \right)$

$\ln \frac{1}{3} = \frac{E_a}{8.13} \cdot (-2.4 \cdot 10^{-4})$

$\ln \frac{1}{3} = E_a (-2.53 \cdot 10^{-5})$

$E_a = \frac{\ln 1/3}{-2.53 \cdot 10^{-5}} = 43.376 \text{ J/mol}$
 43.37 kJ/mol

b) Tiempo en estropearse a 40°C (313 K)?

Puesto que $\uparrow T \uparrow K \dots$ 20°C $\sim K_1$

40°C $\sim \alpha \cdot K_1$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

(α veces mayor)

$$\ln \frac{\alpha K_1}{K_1} = \frac{43.376 \text{ J/mol}}{8.3 \text{ J/Kmol}} \cdot \left(\frac{1}{293 \text{ K}} - \frac{1}{313 \text{ K}} \right)$$

$$\ln \alpha = 1.14$$

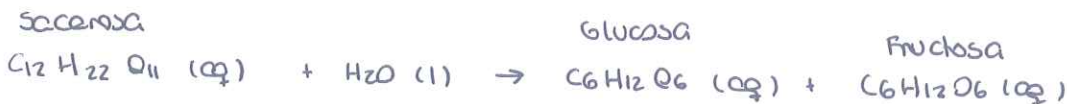
$$e^{1.14} = \alpha ; \alpha = 3.12$$

$$\frac{t_{313}}{t_{293}} = \frac{1}{3.12}$$

Si a 20°C $\sim 64 \text{ h}$

40°C ~ 3 veces menos \sim 21.3 h tardaría en estropearse.

II.



Catalizada por $[\text{H}^+] = \text{cte}$ ($\uparrow T$; catálisis homogénea) ($[\text{H}^+]$ no influye)

T	1/T (K ⁻¹)	K (s ⁻¹) \rightarrow me indica que es de 2º orden
291	0.00344	0.0022
298	0.00336	0.0054
305	0.00328	0.013
313	0.00319	0.032
318	0.00314	0.055

$$V = K [\text{H}^+] [\text{sacarosa}]$$

$$V = K' [\text{sacarosa}]$$

Como es un pseudo primer orden unidades = s⁻¹

Fórmula catálisis homog

$$V = \frac{K [\text{H}^+]_0 [\text{sacarosa}]_0}{K [\text{H}^+] + [\text{sacarosa}]}$$

[Sec] ↓ debido a la alta concentración del otro reactivo

$$[\text{H}^+] = \text{cte}$$

- Problemas ln K
- 6.12
 - 5.22
 - 4.34
 - 3.44
 - 2.90

a) según la gráfica, la pendiente de la recta coincide con el valor de $-\frac{Ea}{R}$

$$-\frac{Ea}{R} = -11044 \text{ (con EXCEL)} ; Ea = 91819,816 \text{ J/mol}$$

$$k = A \cdot e^{\frac{-Ea}{R} \cdot \frac{1}{T}}$$

lineal. calc

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{Ea}{RT}\right) \cdot \frac{1}{T}$$

a2) según la ec. de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}}$$

0,0022

despejo y sale

$$A = 6,68 \cdot 10^{13}$$



b) Puede ser de dos formas NO

$$v = k [H^+] [Sec] ; v = k' [Sec]^1 \text{ (debido a la } [H^+] = \text{cte } \uparrow)$$

\downarrow \downarrow
 $l^{-1} \cdot s^{-1}$ s^{-1} $[Sec] \downarrow$

c) $k_{37^\circ C} = 310 K$

$$\ln k = \ln A - \frac{11044}{8,31} \cdot \left(\frac{1}{310}\right)$$

$$k = 0,0227 \text{ } l^{-1} \cdot s^{-1}$$

$$k' = k [H^+] = 0,0227 \text{ } l^{-1} \cdot s^{-1} \cdot (1M) = 0,0227 \text{ } s^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} = \frac{0,693}{0,0227} = \underline{\underline{30 \text{ segundos}}}$$

13. ⁹⁹Tc → emisión gamma (γ)

$$t_{1/6} = 6h$$

\downarrow (Tc) transcurridos
24 h?

$$N_0 = 1,5 \text{ mg}$$

\downarrow
Dosis isotopo
inyectado

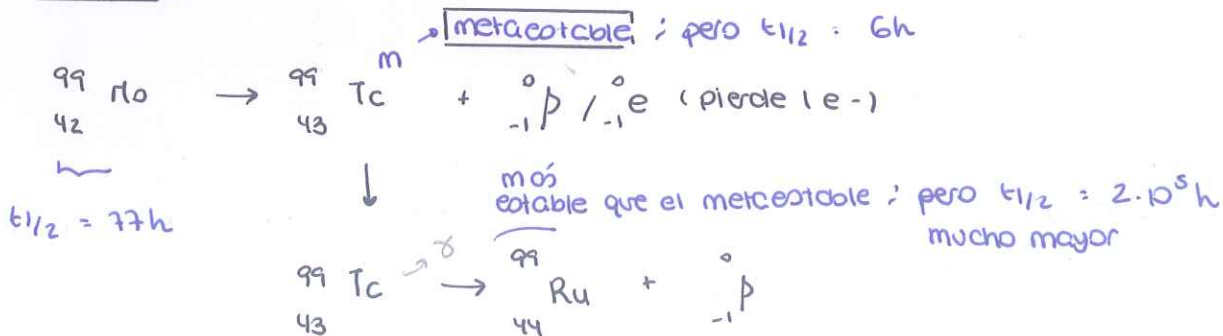
Suponiendo cinética de 1º orden: (todos los radioisótopos)

$$\ln \frac{N}{N_0} = -kt \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}; k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

$$\ln \frac{N}{115} = \frac{-\ln 2}{6k} \cdot 24k$$

$N = 0.0939$ mg quedan transcurridos 24 h

Curiosidad:



14. v deintegrac. objeto nueva = 2.25 desint/min.g

cinética 1º orden:

$$\ln \frac{A}{A_0} = -kt$$

$$\ln \frac{A}{A_0} = \frac{-\ln 2}{t_{1/2}} \cdot t \quad ; \quad t = 9151 \text{ años.}$$

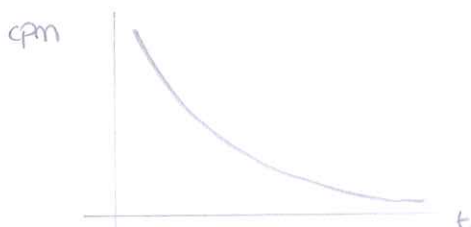
5730 núcleos β emisores

12. ${}_{32}^{32}\text{P} \rightarrow$ radiación ${}_{-1}^0\beta // {}_{-1}^0e$

\hookrightarrow cpm (cuentas por minuto; n: part. β emitidas)

t (días)

a) Representación gráfica de $\text{cpm} = f(t)$



frección núcleos radioactivos presente es	\rightarrow 1 (0 vida media)	\rightarrow 0 días	\rightarrow 21897 cpm
	\rightarrow 0.5 (1 vida media)	\rightarrow 15 días	\rightarrow 10948 cpm
	\rightarrow 0.25 (2 vida media)	\rightarrow 3 días	\rightarrow 5474 cpm

b) Ec. cinética (de primer orden)?

vida media radioisotopo?

$$\ln \text{cpm} = \ln \text{cpm}_0 - kt$$

$$\ln \text{cpm} = \underbrace{0.048}_{k} t + 9.99$$

$$k = 0.048 \text{ días}^{-1}$$

$$x \ t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 14.29 \text{ días}$$

c) ^{32}P isotopo estable?

