

CUESTIONES DE INICIACIÓN

① Señalarlos enunciados falsos: Un catalizador es una sustancia...

- a) Que modifica la velocidad de una reacción.
- b) Que se utiliza siempre en pequeña cantidad.
- c) Que provoca una reacción que sin él no se daría.
- d) Cuya concentración es proporcional a la velocidad de la reacción.



- a) Verdadero es la definición de catalizador, aumenta o disminuye la velocidad de reacción.
- b) Verdadero, normalmente su concentración es pequeña.
- c) Falso, el catalizador modifica la velocidad de una reacción que ya ocurre.
- d) Falso su concentración es pequeña.



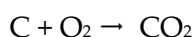
② ¿Por qué guardamos los alimentos en el frigorífico? ¿Tiene esto algo que ver con la cinética química?



Porque la disminución de temperatura disminuye la velocidad de reacciones de descomposición y putrefacción que hace que los alimentos se deterioren, conservándose más tiempo con sus propiedades organolépticas, además a bajas temperaturas los microbios que atacan y descomponen los alimentos tienen una actividad menor (sus reacciones metabólicas se ralentizan con las bajas temperaturas), luego sí tiene mucho que ver con la cinética química



③ Como sabemos, el carbono se combina con el oxígeno según la reacción:



que es muy exotérmica. ¿Por qué entonces un trozo de carbón puede dejarse en contacto con el aire (oxígeno) sin que le ocurra nada?



Porque el que sea muy exotérmica no quiere decir que su cinética sea rápida, de hecho mientras no se eleve la temperatura el carbón puede estar todo el tiempo en contacto con el aire sin que se quemé.



④ Para quemar azúcar en el aire hay que calentar por encima de 500 °C. ¿Cómo es posible que nuestro cuerpo lo quemé (metabolice) a 37 °C?



Porque nuestro cuerpo usa enzimas para descomponerlo que son catalizadores orgánicos (catabolizantes) que rebajan la energía necesaria para su metabolización.



CUESTIONES Y PROBLEMAS

1 De las siguientes proposiciones, señalar las que se consideren correctas. La velocidad de una reacción química puede expresarse en:

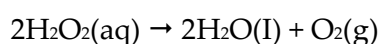
a) s/mol; b) mol⁻¹s⁻¹; c) mol L⁻¹ s⁻¹; d) mol⁻¹ L s⁻¹; e) las unidades dependen de la ecuación de velocidad.



Como la velocidad de reacción es el cociente entre una variación de concentración (molar) respecto del tiempo, sus unidades son $\frac{\text{Concentración}}{\text{tiempo}} = \frac{\text{mol/L}}{\text{s}} = \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}} = \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, luego es verdadera la c)



2 Para la velocidad de la descomposición del agua oxigenada, en disolución 1,00 M y a 40 °C, según la ecuación:



se ha medido la velocidad inicial, respecto al reactivo H₂O₂, resultando: $v = 2,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a) ¿Cuánto valdrá esta velocidad respecto a cada uno de los productos, H₂O y O₂? b) Al cabo de 5 horas, ¿cómo será la velocidad, mayor, igual o menor?



a) La velocidad de reacción es la misma se mida con las sustancia que se mida de las que intervienen en la reacción.

b) Con el transcurso del tiempo a velocidad va disminuyendo pues van desapareciendo los reactivos (el agua oxigenada en nuestro caso) hasta que se agotan y la reacción se detiene.



3 Para la reacción anterior (en las mismas condiciones), se ha obtenido como ley diferencial:

$$v = k [\text{H}_2\text{O}_2]$$

a) ¿Qué unidades tiene la constante de velocidad, k?

b) Calcular su valor, teniendo en cuenta los datos del ejercicio anterior;

c) ¿Cuáles son los órdenes de reacción, respecto del H₂O₂, del H₂O, del O₂ y el orden total?



a) Unidades de $k = \frac{\text{unidades de } v}{\text{unidades de } [\text{H}_2\text{O}_2]} = \frac{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} = \text{s}^{-1}$

$$b) k = \frac{v}{[H_2O_2]} = \frac{2,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 2,45 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

c) El orden parcial respecto del agua oxigenada es uno y respecto del agua y el oxígeno cero, el orden total es uno.



④ Una de las reacciones responsables de la destrucción de la capa de ozono es: $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$. Esta reacción se ha estudiado en el laboratorio, a 25 °C, obteniéndose estos datos:

Experiencia	Concentración inicial (mol L ⁻¹)		Velocidad inicial (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
	[NO]	[O ₃]	
1 ^a	1,0 · 10 ⁻⁶	3,0 · 10 ⁻⁶	0,66 · 10 ⁻⁶
2 ^a	1,0 · 10 ⁻⁶	9,0 · 10 ⁻⁶	1,98 · 10 ⁻⁶
3 ^a	3,0 · 10 ⁻⁶	9,0 · 10 ⁻⁶	5,94 · 10 ⁻⁶

A partir de dichos datos:

- a) Determinar la ecuación de velocidad.
 b) Calcular el valor de la constante de velocidad.



a) la ecuación de velocidad tendrá una expresión como:

$v = k \cdot [\text{NO}]^\alpha \cdot [\text{O}_3]^\beta$ para calcular los órdenes de reacción α y β utilizamos la tabla del enunciado:

✿ Si relacionamos las dos primeras experiencias:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k[\text{NO}]_1^\alpha \cdot [\text{O}_3]_1^\beta}{k[\text{NO}]_2^\alpha \cdot [\text{O}_3]_2^\beta} \Rightarrow \frac{0,66 \cdot 10^{-6}}{1,98 \cdot 10^{-6}} = \frac{1}{3} = \frac{(1,0 \cdot 10^{-6})^\alpha (3,0 \cdot 10^{-6})^\beta}{(1,0 \cdot 10^{-6})^\alpha (9,0 \cdot 10^{-6})^\beta} = \frac{(3,0 \cdot 10^{-6})^\beta}{(9,0 \cdot 10^{-6})^\beta} = \left(\frac{3}{9}\right)^\beta = \left(\frac{1}{3}\right)^\beta \Rightarrow \beta = 1$$

✿ Si relacionamos las dos últimas experiencias:

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{k[\text{NO}]_3^\alpha \cdot [\text{O}_3]_3^\beta}{k[\text{NO}]_2^\alpha \cdot [\text{O}_3]_2^\beta} \Rightarrow \frac{5,94 \cdot 10^{-6}}{1,98 \cdot 10^{-6}} = 3 = \frac{(3,0 \cdot 10^{-6})^\alpha (9,0 \cdot 10^{-6})^\beta}{(1,0 \cdot 10^{-6})^\alpha (9,0 \cdot 10^{-6})^\beta} = \frac{(3,0 \cdot 10^{-6})^\alpha}{(1,0 \cdot 10^{-6})^\alpha} = (3)^\alpha \Rightarrow \alpha = 1$$

Luego la ecuación de velocidad es $v = k \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]$

b) Como conocemos los órdenes parciales, las concentraciones y la velocidad podemos utilizar los datos de cualquiera de las experiencias para hallar k:

$$k = \frac{v_1}{[\text{NO}]_1 \cdot [\text{O}_3]_1} = \frac{0,66 \cdot 10^{-4}}{1,0 \cdot 10^{-6} \cdot 3,0 \cdot 10^{-6}} = 2,2 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$



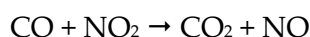
5) Si una reacción química es fuertemente exotérmica, ¿se realiza con una gran velocidad? Razonar la respuesta.



Los datos termoquímico nada tienen que ver con los cinético, hay reacciones exotérmicas rápidas y lentas, luego nada podemos decir de su velocidad con ese único dato.



6) Consideremos la siguiente reacción:



Si dos moléculas de CO y NO₂ chocan entre sí con gran energía cinética, ¿es suficiente esta condición para que se produzca reacción? Razonar la respuesta.



No es suficiente ya que además de tener la energía suficiente, para que un choque sea eficaz, de lugar a reacción, los reactivos han de chocar con la orientación adecuada según la teoría de las colisiones.



7) Para la reacción del ejercicio anterior se conocen las energías de activación de las reacciones directa e inversa, que son

$$E_a = 134 \text{ kJ}; E_i = 473,5 \text{ kJ}$$

Calcular la entalpía de reacción.



$$\Delta H_r^\circ = E_a(\text{directo}) - E_a(\text{inverso}) = 134 \text{ kJ} - 473,5 \text{ kJ} = - 339,5 \text{ kJ}.$$



8) Tenemos una cierta cantidad de sustancia sólida, en forma de cubos de un centímetro de arista, que reacciona con un gas. Si dividimos todo el sólido, primero en forma de cubitos de un milímetro de arista y después de un micrómetro de arista. ¿Cuánto aumentaría, aproximadamente, la velocidad de reacción?



Si consideramos que la velocidad será proporcional a la superficie de contacto, hemos de saber la relación de superficies para ver la relación entre las velocidades de reacción.

$$\text{Superficie del cubo inicial: } S_1 = 6 \cdot l^2 = 6 \cdot (1\text{cm})^2 = 6 \text{ cm}^2$$

Como dividimos el lado de un centímetro en 10 mm, salen 10x10x10 = 1000 cubitos de lado 1 mm y como la superficie de cada uno de ellos es $S_2 = 6 \cdot l^2 = 6 \cdot (0,1\text{cm})^2 = 6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ la superficie total ahora será $1000 \cdot 6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 = 60 \text{ cm}^2$ o sea 10 veces mayor luego la velocidad se multiplica por 10.

Si lo dividimos en cubitos de micrometro = $10^{-6} \text{ m} = 10^{-4} \text{ cm}$ habrá $(10000)^3 = 10^{12}$ cubitos y cada uno de ellos con una superficie $S_3 = 6 \cdot l^2 = 6 \cdot (10^{-4} \text{ cm})^2 = 6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$, luego la superficie total ahora

será $10^{12} \cdot 6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 = 6 \cdot 10^4 \text{ cm}^2$ es decir 10 000 veces mayor, luego la velocidad aumentará en 10 000 veces.



⑨ Explicar por qué al elevar la temperatura aumenta tanto la velocidad de las reacciones químicas.



Al aumentar la temperatura aumenta la energía cinética media de las partículas y con ello el número de colisiones entre ellas, pero ese aumento (un 2 %) no explica el aumento de velocidad tan grande, el notable aumento de velocidad se debe a que, al elevar la temperatura, aumenta mucho el porcentaje de moléculas activadas, con energía mayor de la de activación, y con ello aumenta el número de choques eficaces, que dan lugar a reacción.



⑩⑩ En una reacción química se añade un catalizador positivo, con lo que la velocidad de la reacción directa se hace 50 veces mayor. ¿Cuánto se modificará la constante de velocidad de la reacción inversa? Razonar la respuesta.



De la misma forma que la directa ya que lo que hacen es disminuir la E_a necesaria para que se de reacción, esa disminución afecta a la reacción directa y a la inversa.



EJERCICIOS COMPLEMENTARIOS

⑩⑩ Si el tiempo se expresa en segundos y las concentraciones en mol L^{-1} , deducir las unidades de la constante de velocidad, k , para una reacción de segundo orden total.

$$k = \frac{v_1}{[A]^2} = \frac{\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}}{\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$



⑩② Para la reacción de oxidación con oxígeno del óxido nítrico a dióxido de nitrógeno, se han obtenido los siguientes datos:

Experiencia	Concentración inicial (mol L^{-1})		Velocidad inicial ($\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
	[NO]	[O ₃]	
1ª	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$
2ª	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$26 \cdot 10^{-6}$
3ª	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$19,5 \cdot 10^{-6}$

A partir de estos datos:

a) determinar la ecuación diferencial de velocidad;

- b) calcular el valor de la constante de velocidad;
 c) calcular la velocidad inicial, cuando: $[\text{NO}] = [\text{O}_2] = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.



a) $v = k \cdot [\text{NO}]^\alpha \cdot [\text{O}_2]^\beta$ para calcular los órdenes de reacción α y β utilizamos la tabla del enunciado:

☀ Si relacionamos las dos primeras experiencias:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k[\text{NO}]_1^\alpha \cdot [\text{O}_2]_1^\beta}{k[\text{NO}]_2^\alpha \cdot [\text{O}_2]_2^\beta} \Rightarrow \frac{6,5 \cdot 10^{-6}}{26,0 \cdot 10^{-6}} = \frac{1}{4} = 2^{-2} = \frac{(1,0 \cdot 10^{-3})^\alpha (1,0 \cdot 10^{-3})^\beta}{(2,0 \cdot 10^{-3})^\alpha (1,0 \cdot 10^{-3})^\beta} = \frac{(1,0 \cdot 10^{-3})^\alpha}{(2,0 \cdot 10^{-3})^\alpha} = \left(\frac{1}{2}\right)^\alpha = 2^{-\alpha} \Rightarrow \alpha = 2$$

☀ Si relacionamos la primera y la 3ª experiencias:

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{k[\text{NO}]_3^\alpha \cdot [\text{O}_2]_3^\beta}{k[\text{NO}]_1^\alpha \cdot [\text{O}_2]_1^\beta} \Rightarrow \frac{19,5 \cdot 10^{-6}}{6,5 \cdot 10^{-6}} = 3 = \frac{(1,0 \cdot 10^{-3})^\alpha (3,0 \cdot 10^{-3})^\beta}{(1,0 \cdot 10^{-3})^\alpha (1,0 \cdot 10^{-3})^\beta} = \frac{(3,0 \cdot 10^{-3})^\beta}{(1,0 \cdot 10^{-3})^\beta} = (3)^\beta \Rightarrow \beta = 1$$

Luego la ecuación de velocidad es $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$

b) Como conocemos los órdenes parciales, las concentraciones y la velocidad podemos utilizar los datos de cualquiera de las experiencias para hallar k:

$$k = \frac{v_1}{[\text{NO}]_1^2 \cdot [\text{O}_2]_1} = \frac{6,5 \cdot 10^{-6}}{(1,0 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 1,0 \cdot 10^{-3}} = 6500 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

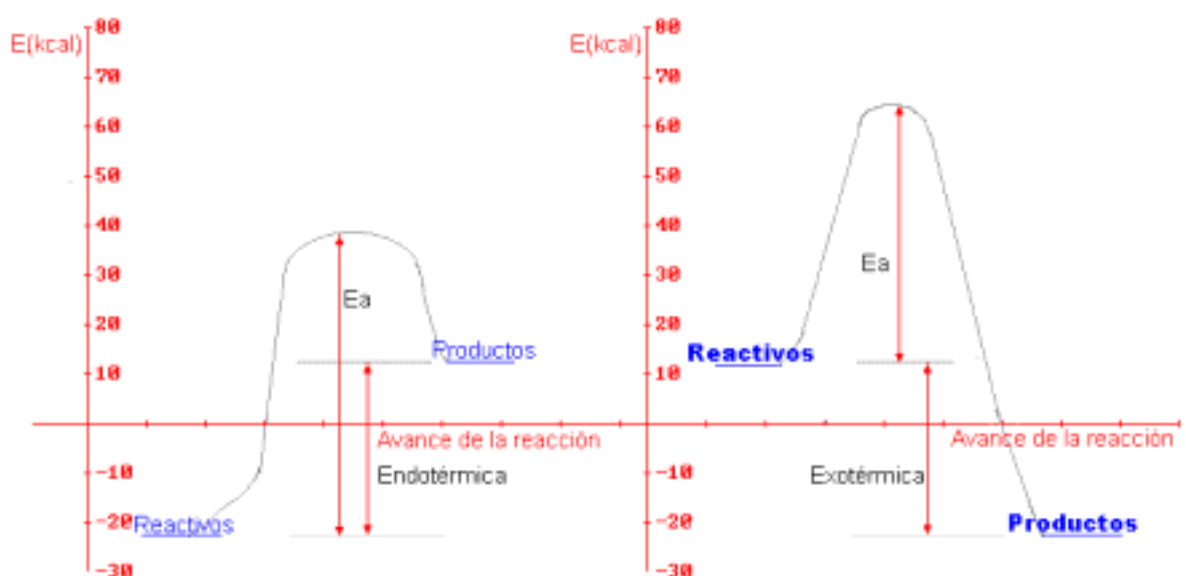
c) $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2] = 6500 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot (4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L})^3 = 4,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.



①③ En un mismo diagrama entálpico, dibujar el camino de una reacción exotérmica lenta y de una endotérmica más rápida que la anterior.



En la primera los reactivos han de tener más energía que los producto (exotérmica) y una E_a alta (lenta) y en la segunda los reactivos tienen menos energía que los productos (endotérmica) y una E_a menor que la anterior (es más rápida):



①④ La reacción de síntesis del fluoruro de hidrógeno es muy rápida a la temperatura ordinaria, mientras que la del yoduro de hidrógeno es muy lenta. Dar una posible explicación, considerando la formación del complejo activado. (Indicación: Distancias interatómicas (Å): H₂= 0,80; F₂ = 1,4; I₂ = 2,8.)



Como el radio del F es la mitad que el del Yodo el complejo activado que se forma es más inestable debido a que las repulsiones son mayores y se reorganizan antes para dar el producto (HF), por otro lado al ser más pequeño las colisiones eficaces (por el factor estérico) son mayores.



①⑤ ¿Cuántas son las posibilidades de choque entre 3 moléculas de A y 4 moléculas de B? Hacer el dibujo correspondiente.



Suponemos las tres moléculas de A indistinguibles entre sí y lo mismo las cuatro de B.

A = ●
B = ●

Binarias	Ternarias	Cuaternarias	De 5 moléculas	De 6 moléculas	De 7 moléculas
●●	●●●	●●●●	●●●●●	●●●●●●	●●●●●●●
●●●	●●●●	●●●●●	●●●●●●	●●●●●●●	
●●●●	●●●●●	●●●●●●	●●●●●●●		
	●●●●●●	●●●●●●●			

Los choques en los que intervengan más de tres partículas son casi improbables.

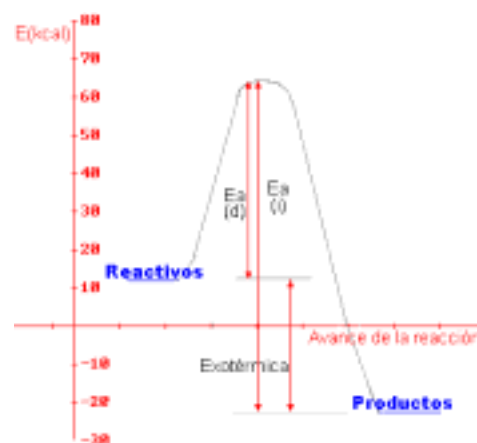


①⑥ ¿Hay alguna relación entre la energía de activación de una reacción y su calor de reacción? Razonar la respuesta.



Como puede apreciarse en la figura adjunta para un proceso exotérmico, se cumple: $\Delta H_r^0 = E_a(\text{directo}) - E_a(\text{inverso})$.

Si el proceso fuese endotérmica la relación es la misma



17 Decir si el siguiente enunciado es verdadero o falso.

"Al aumentar la temperatura, aumenta mucho la velocidad de las reacciones endotérmicas, pero disminuye la de las reacciones exotérmicas."



Es falso ya que un aumento de temperatura aumenta la velocidad de cualquier reacción independientemente de cómo sea la entalpía de la reacción (endotérmica o exotérmica).



18 ¿Cómo afecta un catalizador los valores de ΔH , ΔG y E_a de una reacción? .



Los catalizadores no afectan a las funciones termodinámicas de una reacción, ni al calor de reacción (ΔH) ni a la espontaneidad (ΔG), pero sí disminuyen (los positivos) o aumentan (los negativos) la E_a .



19 Los alquenos pueden obtenerse por eliminación de hidrácido de un halogenuro de alquilo. Así, el etileno se obtiene según la ecuación:



La energía de activación de esta reacción vale 226 kJ/mol. Calcular la energía de activación de la reacción inversa.



Como $:\Delta H_r^\circ = E_a(\text{directa}) - E_a(\text{inversa})$, $E_a(\text{inversa}) = E_a(\text{directa}) - :\Delta H_r^\circ = 226 \text{ kJ/mol} - 75 \text{ kJ/mol} = 151 \text{ kJ/mol}$.



20 De las siguientes proposiciones, señalar las que se consideren correctas:

- a) La energía de activación varía mucho al añadir un catalizador.
- b) La energía de activación de la reacción directa es siempre mayor que la de la reacción inversa.
- c) Para una reacción endotérmica, la energía de activación debe ser mayor que la entalpía de reacción.



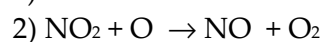
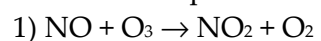
a) Se puede considerar correcto que los catalizadores alteran "mucho" la E_a y así hay más partículas que la alcanzan y reaccionan o viceversa.

b) Si la reacción es exotérmica $E_a(\text{inversa}) > E_a(\text{directa})$ (ver ejercicios 13 y 16) pero si es endotérmica $E_a(\text{inversa}) < E_a(\text{directa})$.

c) Es verdadero, véase el ejercicio 16.



②① Para la descomposición del ozono por el óxido nítrico, se ha propuesto el mecanismo:



¿Qué papel desempeña el NO? ¿Cuál es la reacción global?



Es un compuesto intermedio que actúa como propagador de las reacciones en cadena.

