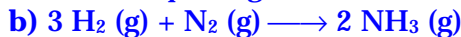
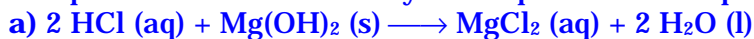


① Escribe las expresiones de velocidad para las siguientes reacciones en términos de la desaparición de los reactivos y de la aparición de los productos:



$$\text{a) } v = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HCl}]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{Mg(OH)}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{MgCl}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

$$\text{b) } v = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t}$$

$$\text{c) } v = -\frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{5} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} = \frac{1}{6} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$



② Para una determinada reacción: $\text{A} \longrightarrow \text{Productos}$, se han obtenido los datos de la tabla. Calcula el orden de reacción y la constante de velocidad:

[A] (mol·L ⁻¹)	(mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
0,01	0,04
0,02	0,16
0,04	0,64



La ecuación de velocidad o cinética será $v = k [\text{A}]^\alpha$, para calcular el orden de reacción α , aplicamos esa ecuación a dos de las series de datos:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k[\text{A}]_1^\alpha}{k[\text{A}]_2^\alpha} = \frac{[\text{A}]_1^\alpha}{[\text{A}]_2^\alpha} = \left(\frac{[\text{A}]_1}{[\text{A}]_2}\right)^\alpha \xrightarrow{\text{sustituyendo}} \frac{0,04}{0,16} = \left(\frac{0,01}{0,02}\right)^\alpha \Leftrightarrow \frac{1}{4} = \left(\frac{1}{2}\right)^2 = \left(\frac{1}{2}\right)^\alpha \Rightarrow \alpha = 2$$

Y una vez que sabemos que el orden de reacción α es 2, despejamos la constante de velocidad, k , de cualquiera de las tres series de datos:

$$k = \frac{v_1}{[\text{A}]_1^2} = \frac{0,04}{0,01^2} = 400 \frac{\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}}{\frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}} = 400 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



③ Calcula los valores que tendrían todas las especies de la tabla del Ejemplo 2 a los 50 minutos.



50 minutos = 50 · 60 = 3 000 s.

Para una cinética de segundo orden como es esta:

$$\frac{1}{[A]_{50}} = k \cdot \Delta t + \frac{1}{[A]_0} = \begin{cases} 400 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}} \cdot 3000 \text{ s} + \frac{1}{0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 1200100 \frac{\text{L}}{\text{M}} \Rightarrow [A]_{50} = \frac{1}{1200100} = 8,3 \cdot 10^{-7} \text{ M} \\ 400 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}} \cdot 3000 \text{ s} + \frac{1}{0,02 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 1200050 \frac{\text{L}}{\text{M}} \Rightarrow [A]_{50} = \frac{1}{1200050} = 8,3 \cdot 10^{-7} \text{ M} \\ 400 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}} \cdot 3000 \text{ s} + \frac{1}{0,04 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 1200025 \frac{\text{L}}{\text{M}} \Rightarrow [A]_{50} = \frac{1}{1200025} = 8,3 \cdot 10^{-7} \text{ M} \end{cases}$$

De la sustancia A queda muy poco sin embargo de los Productos habrá aparecido:

$[Productos]_{50} = [A]_0 - [A]_{50} = 0,01 - 8,3 \cdot 10^{-7} = 9,999 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, en el primer caso. Es decir casi todo está ya a los 50 minutos en forma de producto.



4) Contesta cuál es el orden global de una reacción cuy ecuación de velocidad es $v = k[A]^2 [B]^3$. Di también el orden parcial respecto a los dos reactivos A y B.



El orden parcial respecto de A es $\alpha = 2$.
 El orden parcial respecto de B es $\beta = 3$.
 El orden global de la reacción es $\alpha + \beta = 2 + 3 = 5$.



5) El periodo de semirreacción de la descomposición del peróxido de benzoilo, que sigue una cinética de orden dos, es de 19,8 minutos a 100 °C. ¿Cuál será la constante de velocidad en min^{-1} de dicha reacción?



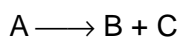
Sabemos, por el libro, que para una cinética de segundo orden:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \Leftrightarrow k = \frac{1}{t_{1/2} \cdot [A]_0} = \frac{1}{19,8 \cdot [A]_0} = \frac{0,0505}{[A]_0} \text{ min}^{-1}$$

depende pues de la concentración inicial de la que partimos.



6) ¿Cuál será la vida media de un compuesto «A» que se descompone para formar dos compuestos B y C a través de un proceso de primer orden, sabiendo que a 25 °C la constante de velocidad para dicho proceso es de 0,045 s^{-1} ?



Para una cinética de primer orden: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0,045 \text{ s}^{-1}} = 15,4 \text{ s}$.



7 La descomposición en fase gaseosa del óxido nitroso (N₂O) ocurre en dos etapas elementales:

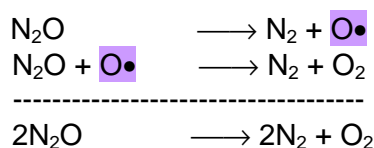
Etapa 1	Etapa 2
$N_2O \longrightarrow N_2 + O\bullet$	$N_2O + O\bullet \longrightarrow N_2 + O_2$

Experimentalmente se comprobó que la ley de velocidad es: $v = k [N_2O]$.

- a) Escribe la ecuación para la reacción global.
- b) Explica cuáles son las especies intermedias.
- c) ¿Qué puede decirse de las velocidades relativas de las etapas 1 y 2?



a) Si sumamos las dos etapas nos da la reacción global:

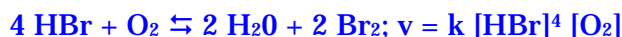


b) La especie intermedia es el radical O• que se forma en la primera etapa y se consume en la segunda.

c) Como es una cinética de primer orden, la primera etapa es la más lenta (la segunda etapa es de molecularidad dos, supuesta elemental) que es la limitante y establece la cinética de la reacción.



8 Para el equilibrio dado, ¿qué probabilidad tiene de ser correcta la ecuación de velocidad siguiente?



En la ecuación de velocidad de un equilibrio han de influir todas las sustancias presentes, los reactivos, que desaparecen, y los productos, que se forman, es pues improbable que sea esa la ecuación cinética del equilibrio.



9 En la reacción de formación del amoníaco, ¿podríamos asegurar que la reacción es de orden cuatro? ¿Por qué?



La reacción es: $N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$

Esta reacción en realidad es un equilibrio pues parte de amoníaco se descompone en sus componentes hidrógeno y nitrógeno. Además es improbable que sea una reacción elemental, pues una molecularidad (que coincidiría con su orden) de cuatro es difícil de imaginar, ya que coincidan cuatro moléculas en un mismo lugar del espacio al mismo tiempo para interaccionar entre ellas y dar lugar a reacción es casi imposible.



11 ¿Cuál será el aumento de velocidad de una reacción en la que se duplica la concentración de reactivo, si la reacción es de segundo orden respecto a él?



$v = k [A]^2 \Rightarrow \begin{cases} v_0 = k[A]_0^2 \\ v_1 = k[A]_1^2 \end{cases}$ si $[A]_1 = 2 \cdot [A]_0 \Rightarrow v_1 = k[A]_1^2 = k(2 \cdot [A]_0)^2 = 4k[A]_0^2 = 4v_0$, es decir si la concentración se duplica la velocidad será cuatro veces mayor es decir el factor de aumento es n^2 en donde n es el factor por el multiplicamos la concentración inicial. Si la concentración inicial se triplicase, $n = 3$, la velocidad aumentaría $3^2 = 9$ veces.



11 La constante de velocidad de una reacción de primer orden es $7,02 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 350 K. ¿Cuál será la constante de velocidad a 700 K si la energía de activación es 50,2 kJ/mol?



Aplicando la ecuación de Arrhenius, tenemos:

$$\begin{cases} k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \\ k_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \end{cases} \xrightarrow{\text{dividiendo}} \frac{k_1}{k_2} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}} = \frac{e^{-\frac{E_a}{RT_1}}}{e^{-\frac{E_a}{RT_2}}} = e^{\left(\frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1}\right)} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

sustituyendo valores:

$$\frac{7,02 \cdot 10^{-1}}{k_2} = e^{\frac{50200}{8,314} \left(\frac{1}{700} - \frac{1}{350}\right)} \Leftrightarrow k_2 = \frac{7,02 \cdot 10^{-1}}{1,79 \cdot 10^{-4}} = 3912,4 \text{ s}^{-1}$$



12 La energía de activación de una reacción química a 25 °C es de 50 kJ/mol. Determina cuánto aumenta la constante de velocidad de dicha reacción si la temperatura aumenta a 40 °C.



$$T_1 = (25^\circ\text{C} + 273) \text{ K} = 298 \text{ K}$$

$$T_2 = ((25+40)^\circ\text{C} + 273) = (65^\circ\text{C} + 273) \text{ K} = 338 \text{ K}$$

Utilizando la ecuación de Arrhenius, tenemos:

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = e^{\frac{50000}{8,314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{338}\right)} = 10,89$$

luego la constante de velocidad aumenta unas 11 veces o por un factor de 11, se hace 11 veces mayor.



13 A 20 °C la constante de velocidad para la descomposición de una sustancia es $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, mientras que su valor a 50 °C es de $7,4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Calcula la energía de activación de la misma. ¿Podrías decir cuál es el orden total de la reacción?



Ecuación de Arrhenius:

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}, \frac{3,2 \cdot 10^{-6}}{7,4 \cdot 10^{-6}} = e^{\frac{E_a}{8,314} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{323} \right)} \Leftrightarrow \ln 0,4324 = \frac{E_a}{8,314} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{323} \right) = 3,8 \cdot 10^{-5} E_a$$

$$E_a = \ln 0,4324 / 3,8 \cdot 10^{-5} = 11\,380 \text{ J/mol} = 11,38 \text{ kJ/mol.}$$

El orden se puede deducir a partir de la constante de la ecuación de velocidad:

$v = k [A]^\alpha$ ya que la velocidad al ser el cociente entre una concentración y el tiempo tiene unidades de mol/L·s, y $[A] = \text{mol/L}$, luego la cinética ha de ser de primer orden, $\alpha = 1$:

$$v = k[A] \Rightarrow k = \frac{v}{[A]} = \left\{ \frac{\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}}{\frac{\text{mol}}{\text{L}}} \right\} = \left\{ \frac{1}{\text{s}} \right\} = \left\{ \text{s}^{-1} \right\}$$



14 A 600 K, el valor de la constante de velocidad de la descomposición de una sustancia A es: $k = 0,55 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

- a) ¿Cuál es la velocidad de descomposición de la sustancia a esta temperatura si $[A] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$?
- b) Si a 625 K, la constante de velocidad es $k = 1,50 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ¿cuánto vale la energía de activación E_a ?
- c) Fijándote en las unidades de la constante, ¿serías capaz de decir qué cinética (su orden) sigue la descomposición de A?



a) Como las unidades de k son $\text{L mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ la ecuación cinética ha de ser de segundo orden ya que:

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

Luego su velocidad de descomposición será $v = k \cdot [A]^2 = 0,55 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}} \left(3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^2 = 4,95 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \cdot \text{s}$

b) $\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}, \frac{1,50}{0,55} = e^{\frac{E_a}{8,314} \left(\frac{1}{600} - \frac{1}{625} \right)} \Leftrightarrow \ln 2,73 = \frac{E_a}{8,314} \left(\frac{1}{600} - \frac{1}{625} \right) = 8,02 \cdot 10^{-6} E_a$

$$E_a = \ln 2,73 / 8,02 \cdot 10^{-6} = 125\,122 \text{ J/mol} = 125,12 \text{ kJ/mol.}$$

c) Sí, lo he hecho al principio del apartado a) es $\alpha = 2$.



Cuestiones y problemas

1 ¿Cuál crees que es la explicación de que los alimentos y medicinas se deban guardar en «sitio fresco»? Razona la respuesta.



La putrefacción de los alimentos (y de la materia orgánica en general) sea debida a enzimas, fermentos, mohos o bacterias, al final se basa en una reacción química y, como sabemos porque nos hemos estudiado el tema, la velocidad de una reacción química aumenta con la temperatura (según la ecuación de Arrhenius) ya que aumenta la constante de velocidad. Por tanto si mantenemos los alimentos en sitio fresco (a bajas temperaturas) las reacciones químicas de la putrefacción se relantizarán y se conservarán más tiempo “frescos”.



② Explica brevemente el significado de los siguientes conceptos cinéticos:

- a) Velocidad de reacción.
- b) Ecuación de velocidad.
- c) Energía de activación.
- d) Orden de reacción.



a) La **velocidad de una reacción** es la variación de las sustancias que en ellas intervienen (reactivos y productos) al transcurrir el tiempo.

b) la **ecuación cinética o de velocidad** de reacción es una expresión que relaciona las variables de las que depende con la velocidad. $V = f$ ([concentración], T, catalizadores).

c) La **energía de activación** (según la teoría del estado de transición) es la energía mínima necesaria que han de tener las sustancias reaccionantes para alcanzar el complejo activado y dar lugar a reacción.

d) El **orden de reacción** es el exponente a que están elevados las concentraciones de la sustancias que intervienen en una ecuación de velocidad, si se refiere a cada sustancia que interviene en la ecuación cinética se le denomina **orden parcial** y si es la suma de todos los órdenes parciales entonces nos estamos refiriendo al **orden global** de la reacción.



③ La reacción en fase gaseosa $A + B \longrightarrow C + D$ es endotérmica, y su ecuación cinética es: $v = k [A]^2$. Justifica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- a) El reactivo A se consume más rápido que el B.
- b) Un aumento de presión total produce un aumento de la velocidad de la reacción.
- c) Una vez iniciada la reacción, la velocidad de reacción es constante si la temperatura no varía.
- d) Por ser endotérmica, un aumento de temperatura disminuye la velocidad de reacción.



a) Falso, ya que como la estequiometría es uno a uno en A/B, cada molécula de A que reaccione ha de hacerlo con una de B y su velocidad de desaparición será la misma.

b) Verdadero pues al ser gases un aumento de la presión conlleva una disminución del volumen y por tanto un aumento de la concentración y según la ecuación de velocidad dada esta es proporcional al cuadrado de la concentración de uno de los reactivos.

c) Falso, es la constante de velocidad k la que sólo depende de la temperatura, la velocidad de la reacción varía con la concentración del reactivo A y esta se va modificando en cada instante luego la velocidad será también cambiante con el transcurso del tiempo.

d) Falso, la termoquímica nada nos indica sobre la cinética, son dos campos de estudio de las reacciones separados, una reacción endotérmica puede ser lenta o rápida dependiendo de su cinética, la tendencia a que suceda o no (espontaneidad termoquímica) nada nos dice de la velocidad a la que ocurre esa reacción. La reacción entre el hidrógeno y el oxígeno para formar agua es una reacción no espontánea (de hecho podemos tener una mezcla de ambos gases indefinidamente sin que ocurra nada), pero una vez que se inicia (por una chispa o un catalizador adecuado) transcurre a una velocidad explosiva (y se libera una gran cantidad de energía).



④ Define velocidad, orden y molecularidad de una reacción química. Explica sus posibles diferencias para el caso: $2 \text{NO}_2 (\text{g}) + \text{F}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2\text{F} (\text{g})$ y justifica cómo se lograría aumentar más la rapidez de la reacción: duplicando la cantidad inicial de dióxido de nitrógeno o duplicando la cantidad inicial de flúor.



En el ejercicio nº 2 ya hemos tratado sobre la velocidad y el orden de una reacción, la molecularidad, de una reacción elemental (su ecuación cinética se corresponde con la estequiometría) es el número de moléculas (partículas) que intervienen en la reacción y que pueden ser de uno, do o tres como máximo.

Esta reacción es un equilibrio químico luego hay que hablar de velocidad de la reacción directa y de la inversa, la ecuación de velocidad puede depender (ser función), en general, de las tres sustancias que intervienen. En la reacción directa, si es elemental el orden será 3 y también su molecularidad pero si no es elemental puede que el orden y la molecularidad no coincidan.

Si atendemos a la esquiometría, como por cada 2 moléculas de dióxido de nitrógeno reacciona una de flúor será más rápida si aumentamos la concentración del primero (siempre que haya suficiente cantidad del segundo) que si duplicamos la concentración de flúor.



⑤ Se determinó experimentalmente que la reacción: $2 \text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{P}$, sigue la ecuación de velocidad, $v = k [\text{B}]^2$. Contesta de forma razonada si las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas:

- a) La velocidad de desaparición de B es la mitad de la velocidad de formación de P.
- b) La concentración de P aumenta a medida que disminuyen las concentraciones de A y B.
- c) El valor de la constante de velocidad es función solamente de la concentración inicial de B.
- d) El orden total de la reacción es 3.



a) Falso pues $v = -\frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{d[\text{P}]}{dt}$ son iguales pero de signo contrario.

b) Verdadero, la concentración de los productos de una reacción aumenta a medida que reaccionan los reactivos y desaparecen para formar los productos.

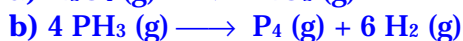
c) Falso, pues $v = k[\text{B}]^2 \Leftrightarrow k = \frac{v}{[\text{B}]^2} = \left\{ \frac{\frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}}}{\frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}} \right\} = \left\{ \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}} \right\} = \left\{ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} \right\}$ depende del tiempo y además

de la temperatura según la ecuación de Arrhenius.

d) Falso el orden de reacción es el exponente de [B] $\alpha = 2$.



6) Expresa la ecuación diferencial de velocidad para los siguientes procesos:



a) $v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_4]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$

b) $v = -\frac{1}{4} \frac{d[\text{PH}_3]}{dt} = \frac{d[\text{P}_4]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$



7) Da una explicación razonada al hecho de que, al aumentar la temperatura de una reacción, se produzca un gran aumento de la velocidad de reacción.



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 completamente 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.



8) La reacción en fase gaseosa $2 \text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 3 \text{C}$ es una reacción elemental, y por tanto de orden 2 respecto a A y de orden 1 respecto a B.

- a) Formula la expresión para la ecuación de la velocidad.
- b) Indica las unidades de la velocidad de reacción y de la constante cinética.
- c) Justifica cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento de la temperatura, a volumen constante.
- d) Justifica cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento del volumen, a temperatura constante.



a) $v = k[\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]$.

b) Las unidades de v son las de variación de concentración con el tiempo: $v = \frac{d[\text{concentración}]}{dt} = \left\{ \frac{\text{mol/L}}{\text{s}} \right\} = \left\{ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \right\}$. Las de la constante cinética las obtenemos despejándola de

la velocidad: $v = k[\text{A}]^2 \cdot [\text{B}] \Leftrightarrow k = \frac{v}{[\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]} = \left\{ \frac{\text{mol/L} \cdot \text{s}}{\text{mol}^3 / \text{L}^3} \right\} = \left\{ \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^3}{\text{mol}^3 \cdot \text{L} \cdot \text{s}} \right\} = \left\{ \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}} \right\} = \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

c) A través de la constante cinética pues según la ley de Arrhenius la constante aumenta con la temperatura según la fórmula $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$. 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 completamente 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.

d) Al aumentar el volumen las concentraciones de las especies A y B disminuyen (hay el mismo número de moles en un volumen mayor) y como la velocidad es proporcional al producto del cuadrado de la concentración de A por la de B, al disminuir estas concentraciones la velocidad de reacción disminuirá (la constante cinética k permanece igual pues sólo depende de la temperatura y esta permanece constante).



9) Para la reacción en fase gaseosa ideal:

$A + B \longrightarrow C + D$, cuya ecuación cinética o ley de velocidad es $v = k[A]$, indica cómo varía la velocidad de reacción:

- a) Al disminuir el volumen del sistema a la mitad.
- b) Al variar las concentraciones de los productos sin modificar el volumen del sistema.
- c) Al utilizar un catalizador.
- d) Al aumentar la temperatura.



a) Al disminuir el volumen del sistema a la mitad, las concentraciones de las sustancias presentes, y por tanto la de A que es la que influye en la ecuación cinética, aumentarán al doble, con lo que la velocidad se duplicará.

b) Como no es equilibrio la modificación de las concentraciones de los productos no afecta a la concentración del reactivo A que es la que influye en la ecuación de velocidad, luego no afecta a la velocidad de la reacción.

c) Los catalizadores son sustancias que se añaden (en pequeñas cantidades) a la reacción para modificar su energía de activación (aumentándola si es un catalizador negativo o disminuyéndola si es positivo) de manera que el número de choques eficaces (que dan lugar a reacción) se modifica y altera la velocidad de la reacción disminuyéndola (negativo) o aumentándola (positivo) que es lo más común.

d) A través de la constante cinética pues según la ley de Arrhenius la constante aumenta con la temperatura según la fórmula $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$. 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 completamente 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.



①① Para la reacción en fase gaseosa:



la ecuación de velocidad es $v = k [\text{NO}_2]^2$. Justifica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- La velocidad de desaparición del CO es igual que la velocidad de desaparición del NO₂.
- La constante de velocidad no depende de la temperatura porque la reacción se produce en fase gaseosa.
- El orden total de la reacción es 2.
- Las unidades de la constante de velocidad serán: mol L⁻¹ s⁻¹.



- Verdadera, el que la ecuación de velocidad dependa de la concentración de NO₂ no impide que, según la estequiometría, cada molécula de dióxido de nitrógeno que desaparezca deba reaccionar (y hacer desaparecer) a una molécula de monóxido de carbono y por tanto su velocidad de desaparición (que depende del cuadrado de la concentración de NO₂) es la misma para ambas especies.
- Falso, la temperatura, influye a través de la constante cinética k, en la velocidad de reacción según ya hemos dicho en cuestiones anteriores repetidamente, según la ecuación de Arrhenius.
- Verdadero el orden parcial y global de la velocidad de reacción es 2 ya que esta sólo depende de la concentración de una de las sustancias reaccionantes A, cuya concentración tiene este exponente.
- Falso, como es una cinética de segundo orden su constante de velocidad tiene las unidades:

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



①① La reacción: $2 \text{X} + \text{Y} \longrightarrow \text{X}_2\text{Y}$ tiene orden de reacción 2 y 1 respecto a los reactivos X e Y, respectivamente.

- ¿Cuál es el orden total de reacción? Escribe la ecuación de velocidad del proceso.
- ¿Qué relación existe entre la velocidad de desaparición de X y la de aparición de X₂Y?
- ¿En qué unidades se puede expresar la velocidad de esta reacción? ¿Y la constante de velocidad?
- ¿De qué factor depende el valor de la constante de velocidad de esta reacción?



- El orden global o total es la suma de los órdenes parciales respecto de X e Y, $2 + 1 = 3$.

La ecuación de velocidad del proceso será, por tanto, $v = k [\text{X}]^2 \cdot [\text{Y}]$.

- Es la misma pero de signo contrario, pues X desaparece y X₂Y aparece, pues la velocidad de reacción es una magnitud específica e intensiva que no depende de la especie química a que se refiera:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[X]}{dt} = +\frac{d[X_2Y]}{dt}$$

c) Las unidades de la velocidad de reacción (referida a concentraciones como lo hace el texto) es siempre la misma una unidad de concentración (molar) partido por una unidad de tiempo (segundo), es decir sus unidades son mol/L·s = mol·L⁻¹·s⁻¹.

Sin embargo las unidades de la constante cinética sí dependen del orden o tipo de cinética mediante la que transcurre, que este caso al ser de orden 3:

$$v = k[X]^2 \cdot [Y] \Leftrightarrow k = \frac{v}{[X]^2 \cdot [Y]} = \left\{ \frac{\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}}{\frac{\text{mol}^3}{\text{L}^3}} \right\} = \left\{ \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^3}{\text{mol}^3 \cdot \text{L} \cdot \text{s}} \right\} = \left\{ \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}} \right\} = \left\{ \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \right\}$$

d) La constante de velocidad de esta reacción, como la de todas, depende además de la acción de los catalizadores, de la temperatura a través de la ecuación de Arrhenius.



①② Explica la diferencia que existe entre la reacción estequiométrica y la ecuación cinética de velocidad en un proceso elemental y en otro global.



En un proceso elemental no existe ninguna diferencia, mejor dicho, la cinética se ajusta o corresponde a la estequiometría en una reacción elemental. En un proceso no elemental la cinética no se corresponde con la estequiometría.

Por ejemplo, la reacción de obtención del amoníaco: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$, si fuese un proceso elemental su ecuación de velocidad obedecería a la expresión $v = k [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3$ pero como no lo es su ecuación de velocidad no tendrá esa expresión.



①③ Si a una reacción le añadimos un catalizador positivo, razona si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:

- La entalpía de la reacción aumenta.
- Varía el orden de la reacción.
- La velocidad de reacción aumenta.
- Se modifica el mecanismo de la reacción.



a) Falso, los catalizadores modifican la cinética de la reacción (si es positivo aumentando la velocidad a que transcurre) pero no afectan a la termoquímica (entalpía).

b) Falso, el aumento de la velocidad del proceso conseguido por los catalizadores positivos se debe a su influencia sobre la energía de activación, disminuyéndola, haciendo que el complejo activado sea menos energético y aumentando los choques eficaces (que dan lugar a reacción) pero no influyen sobre el orden de la reacción sino sobre la constante de ecuación de velocidad de la reacción.

c) Verdadero, esta es la definición de catalizador positivo, la sustancia que aumenta la velocidad de la reacción.

d) Correcto, ya hemos explicado en el apartado b) que los catalizadores actúan (según se cree) sobre el complejo activado intermedio en el mecanismo de la reacción.



①④ En la reacción: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{NH}_3$, el nitrógeno está reaccionando con una velocidad de 0,4 moles/min.

a) ¿A qué velocidad está reaccionando el hidrógeno? ¿Con qué velocidad se está formando el amoníaco?

b) ¿Con esos valores sería posible proponer valores adecuados para los exponentes α y β de la ecuación: $v = k [\text{N}_2]^\alpha [\text{H}_2]^\beta$ o se necesitarían más datos?



a) Si desaparecen 0,4 moles/min de hidrógeno es por que encuentran $3 \cdot 0,4 = 1,2$ moles/min de hidrógeno con los que reaccionar y forman $2 \cdot 0,4 = 0,8$ moles de amoníaco por minuto.

b) No, pues la estequiometría no tiene por que corresponderse con la cinética si no es una reacción elemental, es muy improbable, no se han encontrados cinéticas de molecularidad mayor que tres, que tres partículas coincidan en el mismo punto del espacio al mismo tiempo.



①⑤ La velocidad de una reacción entre sustancias gaseosas: $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{C}$ se expresa como:

$$v = k [\text{A}] [\text{B}]^2$$

En función de esa ecuación, contesta a las siguientes preguntas:

a) ¿Cuál es el orden de la reacción respecto al compuesto A? ¿Y respecto al B?

b) ¿Esa reacción es bimolecular?

c) ¿Un cambio de temperatura afectaría a esta reacción?

d) Si se duplicara la concentración del compuesto A, ¿cómo se modificaría la velocidad de reacción? ¿Y si se duplicara al compuesto B?



a) Como la concentración de A está elevado a uno, su orden parcial es 1. Como la concentración de B está elevada al cuadrado el orden parcial respecto de B es 2.

b) Si entendemos por bimolecular como que intervienen dos moléculas distintas, si es cierto.

c) Sí como a todas, si aumentase la temperatura la velocidad aumentaría y viceversa.

d) Si la concentración de A se duplicase, la velocidad de la reacción se duplicaría pues es proporcional a esa concentración, pero si se duplicase la concentración de B la velocidad de la reacción se cuadruplicaría pues es esta última es proporcional al cuadrado de la concentración de B.



①⑥ Se han realizado en el laboratorio tres reacciones, las cuales han dado las siguientes energías de activación:

Experimento	1	2	3
Ea (J)	15	20	40

Indica cuál de las tres reacciones será la más rápida y qué efecto producirá un aumento de temperatura en cada una de ellas.



Cuanto menor sea la energía de activación, mayor número de choques alcanzarán esa energía, formarán el complejo activado y darán lugar a reacción (serán eficaces) lo que también puede razonarse a partir de la ecuación de Arrhenius $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$ ya que a igualdad de otros factores, a menor E_a mayor será la exponencial y por lo tanto la k y su velocidad.

Un aumento de temperatura hace aumentar la velocidad de la reacción como ya hemos comentados en reiteradas ocasiones.



①⑦ En presencia del tetracloruro de carbono, el pentaóxido de dinitrógeno se disocia en oxígeno molecular y dióxido de nitrógeno. Experimentalmente se ha comprobado que la cinética de este proceso es de primer orden respecto del reactivo y que la constante de velocidad a 45 °C vale $6,08 \cdot 10^{-4}$.

- a) ¿Qué unidades tiene esa constante de velocidad?
- b) Determina el valor de la velocidad de la reacción, a esa temperatura, si la concentración inicial de pentaóxido de dinitrógeno es 0,25 M.
- c) Si se aumentara la temperatura, ¿aumentaría la velocidad de reacción?
- d) Si la concentración inicial disminuyera hasta 0,05 M, ¿en cuánto se modificaría la velocidad de reacción? ¿Por qué?



La reacción es: $N_2O_5 (g) \longrightarrow \frac{1}{2} O_2 (g) + 2NO_2 (g)$

a) $v = k [N_2O_5]$, luego $k = \frac{v}{[N_2O_5]} = \frac{\left\{ \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} \right\}}{\left\{ \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right\}} = \left\{ \frac{\text{mol} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{L} \cdot \text{s}} \right\} = \left\{ \frac{1}{\text{s}} \right\} = \left\{ \text{s}^{-1} \right\}$.

b) $v = k [N_2O_5] = 6,08 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot 0,25 \text{ mol/L} = 1,52 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

c) Sí, por n-ésima vez, la temperatura aumenta la velocidad de cualquier reacción.

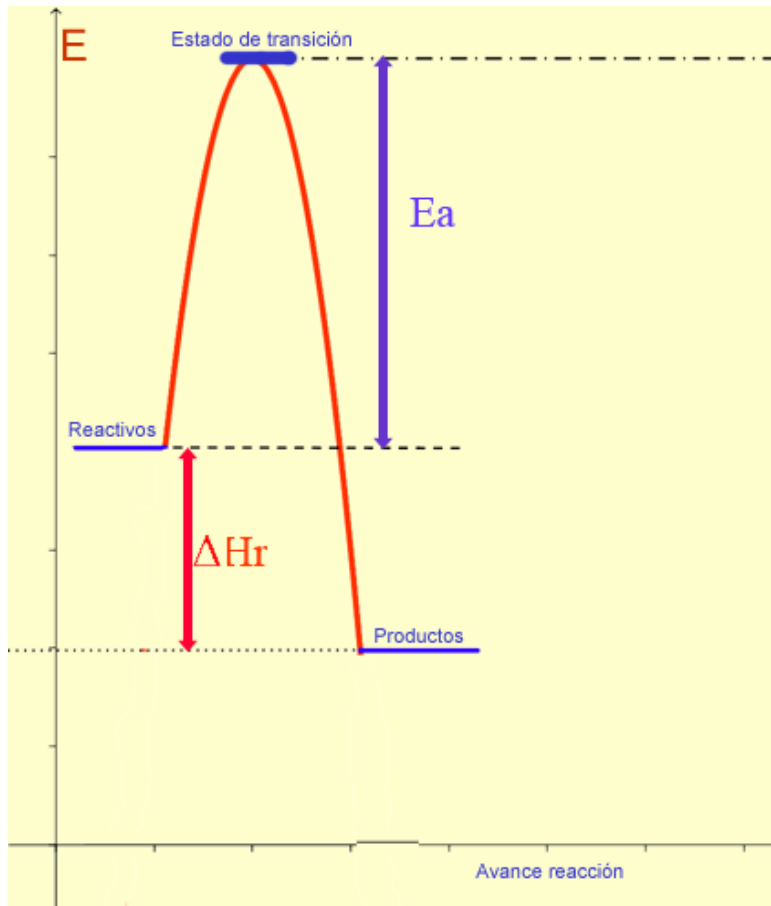
d) $\frac{v_1}{v_2} = \frac{k[N_2O_5]_1}{k[N_2O_5]_2} = \frac{[N_2O_5]_1}{[N_2O_5]_2} = \frac{0,25}{0,05} = 5 \xrightarrow{\text{despejando}} v_2 = \frac{1}{5} v_1$, disminuiría en una quinta parte.



①⑧ Mediante un diagrama de energía-coordenada de la reacción, justifica si la velocidad de reacción depende de la diferencia de energía entre:

- a) Reactivos y productos, en cualquier estado de agregación.
- b) Reactivos y productos en su estado estándar.
- c) Reactivos y estado de transición.
- d) Productos y estado de transición.





a) La velocidad del proceso está influenciada por la barrera energética de la energía de activación (E_a) que tienen que superar los reactivos para dar lugar a los productos, cuanto menor sea esta más rapidez tendrá el proceso, pero para nada influye la diferencia de energía entre reactivos y productos que es la entalpía de la reacción (ΔH_r). En el gráfico anterior puede verse la diferencia en una y otra.

b) El mismo comentario del apartado anterior, en la cinética no intervienen la diferencia entre los valores energéticos de las sustancias reaccionantes sean cuales sean sus valores de presión y temperatura o estado de agregación.

c) Sí depende la velocidad de reacción de esta diferencia energética entre los reactivos y el estado de transición o complejo activado (E_a) de manera que cuanto más pequeña sea esta energía de activación necesaria (E_a) más cantidad de moléculas de los reactivos podrán pasar a formar los productos de la reacción y mayor será la velocidad de la reacción.

d) No influye en la reacción directa. Influiría en la velocidad de la reacción inversa de los productos a los reactivos.



①⑨ En la reacción: $a A + b B \longrightarrow \text{Productos}$, se obtuvieron los siguientes resultados:

Experimento	[A] (mol·L ⁻¹)	[B] (mol·L ⁻¹)	v (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,25	0,25	0,015
2	0,50	0,25	0,030
3	0,25	0,50	0,060
4	0,50	0,50	0,120

Explica razonadamente cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas:

- a) La reacción es de primer orden respecto a A.
- b) La reacción es de primer orden respecto a B.
- c) El orden total de la reacción es 3.
- d) La ecuación de velocidad es $v = k [A] [B]^2$.
- e) El valor de la constante de velocidad es $k = 0,96 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$.



La ecuación de velocidad del proceso será de la forma: $v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$.

a) Seleccionados dos experimentos en los cuales permanezca constante [B] (el 1 y 2) y comparando las ecuaciones de velocidad, despejamos α :

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k[A]_2^\alpha [B]_2^\beta}{k[A]_1^\alpha [B]_1^\beta} = \frac{[A]_2^\alpha [B]_2^\beta}{[A]_1^\alpha [B]_1^\beta} = \left(\frac{[A]_2}{[A]_1}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{[B]_2}{[B]_1}\right)^\beta \xrightarrow{\text{sustituyendo}} \frac{0,030}{0,015} = \left(\frac{0,50}{0,25}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{0,25}{0,25}\right)^\beta \xrightarrow{\text{simplificando}}$$

$2 = 2^\alpha \Rightarrow \alpha = 1$. Sí es de primer orden respecto al reactivo A.

b) Ahora realizamos el mismo proceso pero con los experimentos 1 y 3 (o 2 y 4) en que la concentración del reactivo A permanece constante, para hallar como influye la concentración de B en la ecuación cinética:

$$\frac{v_3}{v_1} = \left(\frac{[A]_3}{[A]_1}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{[B]_3}{[B]_1}\right)^\beta \xrightarrow{\text{sustituyendo}} \frac{0,060}{0,015} = \left(\frac{0,25}{0,25}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{0,50}{0,25}\right)^\beta \xrightarrow{\text{simplificando}} 4 = 2^\beta, \text{ luego } \beta = 2 \text{ y es}$$

de segundo orden respecto del reactivo B.

c) Verdadero ya que el orden total = suma de órdenes parciales = $\alpha + \beta = 1 + 2 = 3$.

d) Sustituyendo los órdenes parciales calculados en la ecuación cinética queda: $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$.

e) Despejando k de la ecuación cinética anterior para cualesquiera de los cuatro experimentos (1 por ejemplo) tenemos:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B]^2 \Rightarrow k = \frac{v_1}{[A]_1 \cdot [B]_1^2} = \frac{0,015 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}}{0,25 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,25^2 \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}} = 0,96 \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}}. \text{ Verdadero.}$$



②① La reacción de formación del HI es bimolecular según la reacción: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2 \text{HI}$, ¿se podría asegurar que si la energía de las moléculas reaccionantes H_2 e I_2 es elevada, la reacción se producirá con alto rendimiento?



Si entendemos por rendimiento, la proporción de reactivos que se convierten en productos por unidad de tiempo, sí, cuanto más energéticas sean las moléculas de reaccionantes mayor proporción de ellas tendrán choques eficaces y darán lugar al yoduro de hidrógeno.



21 En la reacción $2 \text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{NO}_2$ a una determinada temperatura, se ha obtenido la siguiente información:

Experimento	[NO] inicial (mol/L)	[O ₂] inicial (mol/L)	V inicial (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,020	0,010	0,015
2	0,020	0,020	0,057
3	0,040	0,020	0,224
4	0,010	0,020	0,014

Calcula el orden total de la reacción y su constante de velocidad.



La ecuación de velocidad del proceso será de la forma: $v = k \cdot [\text{NO}]^\alpha \cdot [\text{O}_2]^\beta$.

Seleccionados dos experimentos en los cuales permanezca constante [O₂] (el 2 y 3) y comparando las ecuaciones de velocidad, despejamos α :

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{k[\text{NO}]_3^\alpha [\text{O}_2]_3^\beta}{k[\text{NO}]_2^\alpha [\text{O}_2]_2^\beta} = \left(\frac{[\text{NO}]_3}{[\text{NO}]_2}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{[\text{O}_2]_3}{[\text{O}_2]_2}\right)^\beta \xrightarrow{\text{sustituyendo}} \frac{0,224}{0,057} = \left(\frac{0,040}{0,020}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{0,020}{0,020}\right)^\beta \xrightarrow{\text{simplificando}}$$

$3,93 = 2^\alpha \Rightarrow \alpha \approx 2$. El orden parcial respecto del monóxido de nitrógeno es 2.

Ahora realizamos el mismo proceso pero con los experimentos 1 y 2 en que la concentración del NO permanece constante, para hallar como influye la concentración de O₂ en la ecuación cinética:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k[\text{NO}]_2^\alpha [\text{O}_2]_2^\beta}{k[\text{NO}]_1^\alpha [\text{O}_2]_1^\beta} = \left(\frac{[\text{NO}]_2}{[\text{NO}]_1}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{[\text{O}_2]_2}{[\text{O}_2]_1}\right)^\beta \xrightarrow{\text{sustituyendo}} \frac{0,057}{0,028} = \left(\frac{0,020}{0,020}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{0,020}{0,010}\right)^\beta \xrightarrow{\text{simplificando}}$$

$2,04 = 2^\beta \Rightarrow \beta \approx 1$, El orden parcial respecto del O₂ es 1.

El orden total = suma de órdenes parciales = $\alpha + \beta = 2 + 1 = 3$. Luego la ecuación cinética queda:

$$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

Despejando k de la ecuación cinética anterior para cualesquiera de los cuatro experimentos (1 por ejemplo), tenemos:

$$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2] \Rightarrow k = \frac{v_1}{[\text{NO}]_1^2 \cdot [\text{O}_2]_1} = \frac{0,028 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}}{0,020^2 \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2} \cdot 0,010 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 7000 \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}}$$



22 Una reacción tiene a 80 °C una energía de activación de 50 kJ/mol, y una velocidad de 1,3·10⁻⁵ mol/Ls. ¿Cuál sería su velocidad si se añadiera un catalizador que redujera su energía de activación en 1/3 de la original? (R = 8,31 J/mol K.)



Como la velocidad (v) es proporcional a la constante de velocidad (k) si las concentraciones de los reactivos se mantienen constantes, aplicando ecuación de Arrhenius, a esa temperatura $T = 80^{\circ}\text{C} + 273 = 353\text{ K}$:

$$\begin{cases} v_1 = A \cdot e^{-\frac{E_{a1}}{RT}} \\ v_2 = A \cdot e^{-\frac{E_{a2}}{RT}} \end{cases} \xrightarrow{\text{dividiendo}} \frac{v_1}{v_2} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_{a1}}{RT}}}{A \cdot e^{-\frac{E_{a2}}{RT}}} = \frac{e^{-\frac{E_{a1}}{RT}}}{e^{-\frac{E_{a2}}{RT}}} = e^{\left(\frac{E_{a2}}{RT} - \frac{E_{a1}}{RT}\right)} = e^{\frac{1}{RT}(E_{a2} - E_{a1})} \text{ sustituyendo}$$

valores:

$$\frac{1,3 \cdot 10^{-5}}{v_2} = e^{\frac{1}{8,31 \cdot 353} \left(\frac{50000}{3} - 50000 \right)} \Leftrightarrow \frac{1,3 \cdot 10^{-5}}{v_2} = e^{-11,36} \Leftrightarrow v_2 = \frac{1,3 \cdot 10^{-5}}{e^{-11,36}} = 1,119 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



②③ En la reacción $2 \text{NO} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, a 1100 K , se obtuvieron los siguientes datos:

Experimento	[NO] inicial (mol/L)	[H ₂] inicial (mol/L)	V inicial (mol/L·s)
1	0,005	0,0025	$3 \cdot 10^{-5}$
2	0,015	0,0025	$9 \cdot 10^{-5}$
3	0,015	0,010	$3,6 \cdot 10^{-5}$

Calcula el orden de reacción y el valor de la constante de velocidad.



La ecuación de velocidad del proceso será de la forma: $v = k \cdot [\text{NO}]^{\alpha} \cdot [\text{H}_2]^{\beta}$.

Seleccionados dos experimentos en los cuales permanezca constante [H₂] (el 1 y 2) y comparando las ecuaciones de velocidad, despejamos α :

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k[\text{NO}]_2^{\alpha} [\text{H}_2]_2^{\beta}}{k[\text{NO}]_1^{\alpha} [\text{H}_2]_1^{\beta}} = \left(\frac{[\text{NO}]_2}{[\text{NO}]_1} \right)^{\alpha} \cdot \left(\frac{[\text{H}_2]_2}{[\text{H}_2]_1} \right)^{\beta} \xrightarrow{\text{sustituyendo}} \frac{9 \cdot 10^{-5}}{3 \cdot 10^{-5}} = \left(\frac{0,015}{0,005} \right)^{\alpha} \cdot \left(\frac{0,0025}{0,0025} \right)^{\beta} \xrightarrow{\text{simplificando}}$$

$3 = 3^{\alpha} \Rightarrow \alpha = 1$. El orden parcial respecto del monóxido de nitrógeno es 1.

Ahora realizamos el mismo proceso pero con los experimentos 2 y 3 en que la concentración del NO permanece constante, para hallar como influye la concentración de H₂ en la ecuación cinética:

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{k[\text{NO}]_3^{\alpha} [\text{H}_2]_3^{\beta}}{k[\text{NO}]_2^{\alpha} [\text{H}_2]_2^{\beta}} = \left(\frac{[\text{NO}]_3}{[\text{NO}]_2} \right)^{\alpha} \cdot \left(\frac{[\text{H}_2]_3}{[\text{H}_2]_2} \right)^{\beta} \xrightarrow{\text{sustituyendo}} \frac{3,6 \cdot 10^{-5}}{9 \cdot 10^{-5}} = \left(\frac{0,015}{0,015} \right)^{\alpha} \cdot \left(\frac{0,010}{0,0025} \right)^{\beta} \xrightarrow{\text{simplificando}}$$

$4 = 4^{\beta} \Rightarrow \beta = 1$, El orden parcial respecto del H₂ es 1.

El orden total = suma de órdenes parciales = $\alpha + \beta = 1 + 1 = 2$. Luego la ecuación cinética queda:

$$v = k \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{H}_2]$$

Despejando k de la ecuación cinética anterior para cualesquiera de los cuatro experimentos (1 por ejemplo), tenemos:

$$v = k \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{H}_2] \Rightarrow k = \frac{v_1}{[\text{NO}]_1 \cdot [\text{H}_2]_1} = \frac{3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}}{0,005 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,0025 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 2,4 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$



24 Completa la siguiente tabla de valores correspondientes a una reacción: $A + 3 B \longrightarrow C$, la cual es de primer orden respecto a A y de segundo orden respecto a B.

Experimento	[A] (mol/L)	[B] (mol/L)	V (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,1	0,30	0,03
2	[A] ₂	0,60	0,120
3	0,30	[B] ₃	0,090
4	0,40	[B] ₄	0,300



Como la ecuación cinética o de velocidad es: $v = k [A] \cdot [B]^2$, si comparamos los experimentos 1 y 2:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k[A]_2[B]_2^2}{k[A]_1[B]_1^2} = \frac{[A]_2[B]_2^2}{[A]_1[B]_1^2} = \left(\frac{[A]_2}{[A]_1}\right) \cdot \left(\frac{[B]_2}{[B]_1}\right)^2 \xrightarrow{\text{sustituyendo}} \frac{0,120}{0,03} = \left(\frac{[A]_2}{0,1}\right) \cdot \left(\frac{0,60}{0,30}\right)^2 \xrightarrow{\text{simplificando}}$$

$$4 = \frac{[A]_2}{0,1} \cdot 2^2 \Leftrightarrow \frac{[A]_2}{0,1} = 1 \Leftrightarrow [A]_2 = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Para hallar [B]₃ elegimos los experimentos 1 y 3:

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{k[A]_3[B]_3^2}{k[A]_1[B]_1^2} = \frac{[A]_3[B]_3^2}{[A]_1[B]_1^2} = \left(\frac{[A]_3}{[A]_1}\right) \cdot \left(\frac{[B]_3}{[B]_1}\right)^2 \xrightarrow{\text{sustituyendo}} \frac{0,090}{0,03} = \left(\frac{0,30}{0,1}\right) \cdot \left(\frac{[B]_3}{0,30}\right)^2 \xrightarrow{\text{simplificando}}$$

$$3 = 3 \cdot \frac{[B]_3^2}{0,30^2} \Leftrightarrow \frac{[B]_3^2}{0,30^2} = 1 \Leftrightarrow [B]_3^2 = 0,30^2 \Rightarrow [B]_3 = 0,3 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Para hallar [B]₄ elegimos los experimentos 1 y 4:

$$\frac{v_4}{v_1} = \frac{k[A]_4[B]_4^2}{k[A]_1[B]_1^2} = \frac{[A]_4[B]_4^2}{[A]_1[B]_1^2} = \left(\frac{[A]_4}{[A]_1}\right) \cdot \left(\frac{[B]_4}{[B]_1}\right)^2 \xrightarrow{\text{sustituyendo}} \frac{0,300}{0,03} = \left(\frac{0,40}{0,1}\right) \cdot \left(\frac{[B]_4}{0,30}\right)^2 \xrightarrow{\text{simplificando}}$$

$$10 = 4 \cdot \frac{[B]_4^2}{0,30^2} \Leftrightarrow \frac{[B]_4^2}{0,30^2} = \frac{5}{2} \Leftrightarrow [B]_4^2 = 0,30^2 \cdot \frac{5}{2} \Rightarrow [B]_4 = \sqrt{0,30^2 \cdot \frac{5}{2}} = 0,474 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$



25) Elige la/las respuestas correctas de entre las siguientes. Cuando a una reacción se le añade un catalizador:

- a) Disminuye el calor de reacción.
- b) Se hace ΔG más negativo y por tanto la reacción es más espontánea.
- c) Aumenta únicamente la velocidad de reacción.
- d) Aumentan en la misma proporción las dos velocidades, directa e inversa.



a) Falso, el catalizador (si es positivo) disminuye la energía de activación pero no afecta al calor de reacción que es una propiedad termoquímica relacionada con las entalpías de los reactivos y productos.

b) Falso, el catalizador influye en la cinética de la reacción modificando su velocidad, pero no influye en la energía libre de Gibbs que nos informa de su espontaneidad. (Ver ejercicio 3) b)

c) Verdadero, si el catalizado el positivo pues disminuye la energía de activación necesaria para alcanzar el estado de transición, haciendo que aumente el número de moléculas de reactivo que dan lugar a reacción

d) Falso, si es eficaz y es positivo, sólo lo es en un sentido de un equilibrio.



26) Completa la siguiente tabla de valores correspondientes a una reacción: $A + B \longrightarrow C$ que es de primer orden respecto a A y respecto a B.

Experiencia	[A] (mol/L)	[B] (mol/L)	V (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,1	0,20	5,8·10 ⁻⁵
2	[A] ₂	0,30	2,17·10 ⁻⁴
3	0,40	[B] ₃	1,16·10 ⁻⁴



Como la ecuación cinética o de velocidad es: $v = k [A] \cdot [B]$, si comparamos los experimentos 1 y 2:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k[A]_2[B]_2}{k[A]_1[B]_1} = \frac{[A]_2[B]_2}{[A]_1[B]_1} = \left(\frac{[A]_2}{[A]_1}\right) \cdot \left(\frac{[B]_2}{[B]_1}\right) \xrightarrow{\text{sustituyendo}} \frac{2,17 \cdot 10^{-4}}{5,8 \cdot 10^{-5}} = \left(\frac{[A]_2}{0,1}\right) \cdot \left(\frac{0,30}{0,20}\right) \xrightarrow{\text{simplificando}}$$

$$3,74 = \frac{[A]_2}{0,1} \cdot \frac{3}{2} \Leftrightarrow [A]_2 = 0,249 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Para hallar [B]₃ elegimos los experimentos 1 y 3:

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{k[A]_3[B]_3}{k[A]_1[B]_1} = \frac{[A]_3[B]_3}{[A]_1[B]_1} = \left(\frac{[A]_3}{[A]_1}\right) \cdot \left(\frac{[B]_3}{[B]_1}\right) \xrightarrow{\text{sustituyendo}} \frac{1,16 \cdot 10^{-4}}{5,8 \cdot 10^{-5}} = \left(\frac{0,40}{0,10}\right) \cdot \left(\frac{[B]_3}{0,20}\right) \xrightarrow{\text{simplificando}}$$

$$2 = 4 \cdot \frac{[B]_3}{0,20} \Leftrightarrow [B]_3 = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$



27 EL estudio experimental de una reacción entre los reactivos A y B ha dado los siguientes resultados:

Experiencia	[A] (mol/L)	[B] (mol/L)	V (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,05	0,05	1,27·10 ⁻⁴
2	0,10	0,05	2,54·10 ⁻⁴
3	0,10	0,10	5,08·10 ⁻⁴

Determina:

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



a) La ecuación de velocidad del proceso será de la forma: $v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$.

Seleccionados dos experimentos en los cuales permanezca constante [B] (el 1 y 2) y comparando las ecuaciones de velocidad, despejamos α :

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k[A]_2^\alpha [B]_2^\beta}{k[A]_1^\alpha [B]_1^\beta} = \frac{[A]_2^\alpha [B]_2^\beta}{[A]_1^\alpha [B]_1^\beta} = \left(\frac{[A]_2}{[A]_1}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{[B]_2}{[B]_1}\right)^\beta \xrightarrow{\text{sustituyendo}} \frac{2,54 \cdot 10^{-4}}{1,27 \cdot 10^{-4}} = \left(\frac{0,10}{0,05}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{0,05}{0,05}\right)^\beta \xrightarrow{\text{simplificando}}$$

$2 = 2^\alpha \Rightarrow \alpha = 1$. Sí es de primer orden respecto al reactivo A.

Ahora realizamos el mismo proceso pero con los experimentos 2 y 3 en los que la concentración del reactivo A permanece constante, para hallar como influye la concentración de B en la ecuación cinética:

$$\frac{v_3}{v_2} = \left(\frac{[A]_3}{[A]_2}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{[B]_3}{[B]_2}\right)^\beta \xrightarrow{\text{sustituyendo}} \frac{5,08 \cdot 10^{-4}}{2,54 \cdot 10^{-4}} = \left(\frac{0,1}{0,1}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{0,10}{0,05}\right)^\beta \xrightarrow{\text{simplificando}} 2 = 2^\beta, \text{ luego } \beta = 2 \text{ y}$$

es de primer orden respecto del reactivo B.

El orden total = suma de órdenes parciales = $\alpha + \beta = 1 + 1 = 2$. Sustituyendo los órdenes parciales calculados en la ecuación cinética queda: $v = k \cdot [A] \cdot [B]$.

b) Despejando k de la ecuación cinética anterior para cualesquiera de los cuatro experimentos (1 por ejemplo) tenemos:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B] \Rightarrow k = \frac{v_1}{[A]_1 \cdot [B]_1} = \frac{1,27 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}}{0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 0,0508 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$



28 Para una determinada reacción general, $A \rightarrow \text{Productos}$, se han obtenido los siguientes datos:

[A] (mol/L)	0,02	0,03	0,05
V (mol/L·s)	4,8·10 ⁻⁶	1,08·10 ⁻⁵	3,0·10 ⁻⁵

Calcula:

- a) el orden de reacción;
b) el valor de la constante de velocidad.



a) La ecuación cinética es $v = k [A]^\alpha$, utilizamos los dos primeros valores:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k[A]_2^\alpha}{k[A]_1^\alpha} \xrightarrow{\text{sustituimos}} \frac{1,08 \cdot 10^{-5}}{4,8 \cdot 10^{-6}} = \left(\frac{0,03}{0,02} \right)^\alpha \Rightarrow 2,25 = 1,25^\alpha \Rightarrow \alpha = 2.$$

$$\text{b) } v = k \cdot [A]^2 \Rightarrow k = \frac{v_1}{[A]_1^2} = \frac{4,8 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}}{0,02^2 \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}} = 0,012 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}.$$



29 La ecuación de velocidad de la reacción de hidrogenación del etileno para dar etano es:



¿Cómo afectará a la velocidad de reacción un aumento al doble de la presión, si la temperatura es constante?



Si la presión se duplica el volumen de la reacción se reducirá a la mitad y entonces la concentraciones de los reactivos se duplicarán y como la velocidad de reacción depende del producto de las dos concentraciones de los reactivos, la velocidad de la reacción se cuadruplicará, será cuatro veces mayor.



31 Razona si es correcta la siguiente afirmación: «Cuando en una reacción se desprende gran cantidad de energía, es decir, la reacción es fuertemente exotérmica, se produce a gran velocidad».



No es correcta pues la variación entálpica es un dato termoquímico y no informa sobre la cinética, pueden darse reacciones fuertemente exotérmicas lentas y rápidas.



Para profundizar

32 Calcula la energía de activación para una reacción cuya velocidad se multiplica por 4 al pasar la temperatura de 290 K a 312 K.



Si $T_1 = 290 \text{ K} \Rightarrow v_1$ y si $T_2 = 312 \text{ K} \Rightarrow v_2 = 4v_1$

Si las concentraciones no varían la velocidad es proporcional a la constante de velocidad, podemos pues usar la ecuación de Arrhenius relacionando velocidades:

$$\begin{cases} v_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \\ v_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \end{cases} \xrightarrow{\text{dividiendo}} \frac{v_1}{v_2} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}} = e^{-\frac{E_a}{RT_1} + \frac{E_a}{RT_2}} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \text{ sustituyendo}$$

$$\frac{v_1}{4v_1} = \frac{1}{4} = e^{8,314 \left(\frac{1}{312} - \frac{1}{290} \right)} \Leftrightarrow \ln \frac{1}{4} = -2,92 \cdot 10^{-5} E_a \Rightarrow E_a = \frac{\ln \frac{1}{4}}{-2,92 \cdot 10^{-5}} = 47402 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$



32 En una reacción $A \longrightarrow \text{Productos}$, la concentración de A desciende desde 10 mol L⁻¹ en el instante inicial hasta 2 moles/L a los 50 segundos. Calcula la velocidad de desaparición de A.



[A]₀ = 10 mol/L
[A]₁ = 2 mol/L
Δt = 50 s

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{[A]_1 - [A]_0}{\Delta t} = -\frac{2 - 10}{50} = 0,16 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$



33 Si tienes dos reacciones en las que la E_a de la primera vale 100 kJ y la energía de activación de la segunda vale 50 kJ, ¿cuál será más rápida a temperatura ordinaria? ¿Cómo influirá un aumento de temperatura en ambas reacciones?



La más rápida es la segunda pues tiene menor energía de activación con lo que habrá mayor número de moléculas que llegando o rebasando esa energía formen el complejo activado o estado de transición y den lugar a reacción.

En las dos reacciones un aumento de la temperatura incrementa la velocidad de reacción como ya hemos explicado antes en otros ejercicios.



34 Si el periodo de semirreacción del peróxido de benzoilo es de 438 minutos a 70 °C, ¿cuál es la energía de activación en kJ/mol para la descomposición del peróxido de benzoilo, sabiendo que la constante de reacción a 70 °C vale 1,58 · 10⁻³ min⁻¹ y a 100 °C vale 3,5 · 10⁻² min⁻¹?



T₁ = 70 + 273 = 343 K ⇒ k₁ = 1,58 · 10⁻³ min⁻¹.
T₂ = 100 + 273 = 373 K ⇒ k₂ = 3,5 · 10⁻² min⁻¹.

Aplicando la ecuación de Arrhenius, tenemos:

$$\begin{cases} k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \\ k_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \end{cases} \xrightarrow{\text{dividiendo}} \frac{k_1}{k_2} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}} = \frac{e^{-\frac{E_a}{RT_1}}}{e^{-\frac{E_a}{RT_2}}} = e^{\left(\frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1}\right)} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

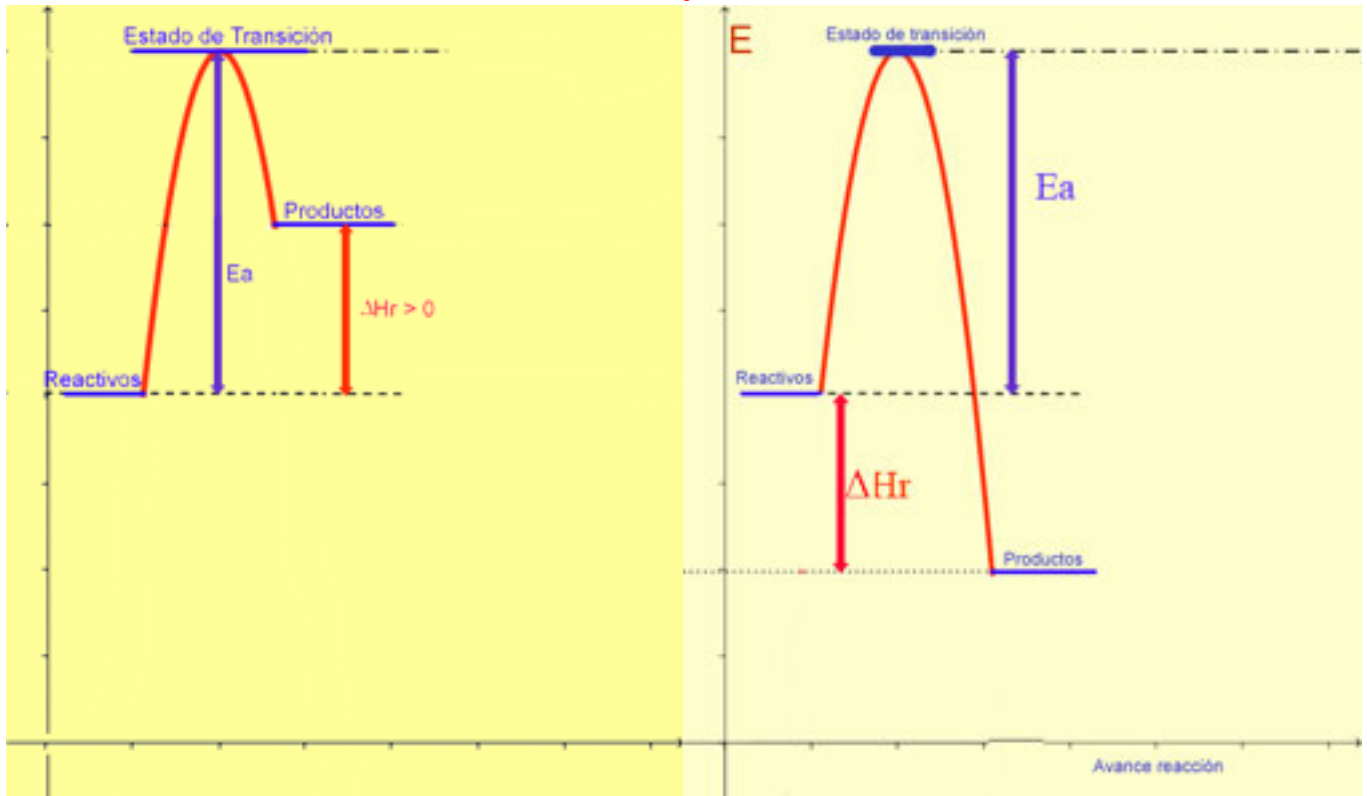
sustituyendo valores:

$$\frac{1,58 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}}{3,5 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}} = e^{\frac{E_a}{8,314} \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{343}\right)} \Leftrightarrow 0,045 = e^{-2,8 \cdot 10^{-5} E_a} \Leftrightarrow \ln 0,045 = -2,8 \cdot 10^{-5} E_a \Leftrightarrow E_a = \frac{\ln 0,045}{-2,8 \cdot 10^{-5}}$$

$E_a = 109840 \text{ J/mol} = 109,8 \text{ kJ/mol}$.



35 ¿Es posible que una reacción endotérmica y otra exotérmica tengan la misma energía de activación? Ayúdate de un dibujo para dar tu respuesta.



La imagen de la derecha corresponde a una reacción endotérmica (energía de los productos mayor que los reactivos) y la de la izquierda representa una reacción exotérmica (nivel energético de los productos menor que el de los reactivos) y sin embargo ambas tienen la misma energía de activación (E_a). El calor de reacción es la diferencia de energía (entalpía) entre los productos y los reactivos y la energía de activación es la diferencia de energía entre los reactivos y el estado de transición (complejo activado).



36 Una sustancia A se descompone siguiendo una cinética de primer orden, y su periodo de semirreacción es de 30 minutos. Halla el tiempo necesario para que la concentración se reduzca a la décima parte de la inicial.



Si su cinética es de primer orden, la ecuación de velocidad es $v = k \cdot [A]$, para este tipo de ecuaciones de velocidad, la relación tiempo concentración viene dada por la ecuación:

$$k\Delta t = \ln \frac{[A]_0}{[A]_f}, \text{ si sabemos que cuando } t_{1/2} = 30 \text{ min } [A]_{1/2} = \frac{1}{2} [A]_0, \text{ podemos hallar el tiempo para el cual } [A]_f = [A]_{1/10} = \frac{1}{10} [A]_0 :$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Leftrightarrow k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}, \text{ sustituyendo en la anterior:}$$

$$k\Delta t = \ln \frac{[A]_0}{[A]_f}; \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \cdot \Delta t = \ln \frac{[A]_0}{\frac{[A]_0}{10}} \xrightarrow{\text{simplicando } [A]_0} \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \cdot \Delta t = \ln 10 \xrightarrow{\text{despejando}} \Delta t = t_{1/2} \cdot \frac{\ln 10}{\ln 2} = 30 \frac{\ln 10}{\ln 2} = 99,65 \text{ min.}$$



③⑦ Si la cinética anterior fuera de segundo orden y el periodo de semirreacción fuera igualmente de 30 minutos, calcula el tiempo necesario para que se redujera a la quinta parte la concentración inicial.



Ahora $v = k \cdot [A]^2$, luego su periodo de semirreacción es:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \Rightarrow k = \frac{1}{t_{1/2} \cdot [A]_0} \text{ que sustituimos en la ecuación cinética integrada: } \frac{1}{[A]_f} = k\Delta t + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\frac{1}{\frac{[A]_0}{5}} = \frac{\Delta t}{t_{1/2} \cdot [A]_0} + \frac{1}{[A]_0} \xrightarrow{\text{suplicando } [A]_0} 5 = \frac{\Delta t}{t_{1/2}} + 1 \Leftrightarrow \frac{\Delta t}{t_{1/2}} = 4 \Leftrightarrow \Delta t = 4t_{1/2} = 4 \cdot 30 \text{ min} = 120 \text{ min}$$



③⑧ La reacción $A \longrightarrow B$ es de segundo orden. Cuando la concentración de A es 0,01 M, la velocidad de formación de B es de $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Calcula la constante de velocidad. Si la velocidad de esta reacción se duplica al pasar de 40°C a 50°C , calcula la energía de activación del proceso.



La ecuación de velocidad es $v = k \cdot [A]^2$, despejando: $k = \frac{v}{[A]_0^2} = \frac{2,8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}}{0,01^2 \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}} = 2,8 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$.

Ahora usamos la ecuación de Arrhenius:

$$\begin{cases} v_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \\ v_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \end{cases} \xrightarrow{\text{dividiendo}} \frac{v_1}{v_2} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}} = \frac{e^{-\frac{E_a}{RT_1}}}{e^{-\frac{E_a}{RT_2}}} = e^{\left(\frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1}\right)} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \text{ sustituyendo}$$

$$\frac{v_1}{2v_1} = \frac{1}{2} = e^{\frac{E_a}{8,314} \left(\frac{1}{323} - \frac{1}{313}\right)} \Leftrightarrow \ln \frac{1}{2} = -1,19 \cdot 10^{-5} E_a \Rightarrow E_a = \frac{\ln \frac{1}{2}}{-1,19 \cdot 10^{-5}} = 58262 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$



③⑨ El periodo de semirreacción para una reacción de segundo orden con reactivo único, es de 1 h 30 min, cuando la concentración inicial de A es de 0,1 M. Halla la constante de velocidad del proceso.



$$t_{1/2} = 1 \text{ hr } 30 \text{ min} = 90 \text{ min} = 5400 \text{ s.}$$

$v = k \cdot [A]^2$, su periodo de semireacción es:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \Rightarrow k = \frac{1}{t_{1/2} \cdot [A]_0} = \frac{1}{5400 \text{ s} \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 1,85 \cdot 10^{-3} \text{ L/mol}\cdot\text{s}$$



④⑩ En una reacción del tipo: $aA + bB \longrightarrow \text{Productos}$, estudiada experimentalmente en el laboratorio, se obtuvieron los siguientes valores:

Experimento	[A] (mol/L)	[B] (mol/L)	V (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,02	0,01	0,00044
2	0,02	0,02	0,00176*
3	0,04	0,02	0,00352
4	0,04	0,04	0,01408

- a) Calcula el orden de reacción respecto del compuesto A, del compuesto B y el orden de reacción global.
- b) Calcula la constante de velocidad.
- c) Calcula la energía de activación si se sabe que la constante de velocidad se multiplica por 74 al subir la temperatura de 300 a 400 K.
- d) Indica la forma en que la presencia de un catalizador afecta a: la velocidad de la reacción, la energía de la reacción, ΔH , ΔS y ΔG .

* Lo modifiko para que el orden parcial de A y B sean exactos.



a) La ecuación de velocidad del proceso será de la forma: $v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$.

Seleccionados dos experimentos en los cuales permanezca constante [B] (el 2 y 3) y comparando las ecuaciones de velocidad, despejamos α :

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{k[A]_3^\alpha [B]_3^\beta}{k[A]_2^\alpha [B]_2^\beta} = \frac{[A]_3^\alpha [B]_3^\beta}{[A]_2^\alpha [B]_2^\beta} = \left(\frac{[A]_3}{[A]_2}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{[B]_3}{[B]_2}\right)^\beta \xrightarrow{\text{sustituyendo}} \frac{0,00352}{0,00176} = \left(\frac{0,04}{0,02}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{0,02}{0,02}\right)^\beta \xrightarrow{\text{simplificando}} \rightarrow$$

$2 = 2^\alpha \Rightarrow \alpha = 1$. Si es de primer orden respecto al reactivo A.

Ahora realizamos el mismo proceso pero con los experimentos 1 y 2 (o 3 y 4) en los que la concentración del reactivo A permanece constante, para hallar como influye la concentración de B en la ecuación cinética:

$$\frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{[A]_1}{[A]_2}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{[B]_1}{[B]_2}\right)^\beta \xrightarrow{\text{sustituyendo}} \frac{0,00044}{0,00146} = \left(\frac{0,2}{0,2}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{0,01}{0,02}\right)^\beta \xrightarrow{\text{simplificando}} \frac{1}{4} = \left(\frac{1}{2}\right)^\beta, \text{ luego } \beta = 2$$

y es de primer orden respecto del reactivo B.

El orden total = suma de órdenes parciales = $\alpha + \beta = 1 + 2 = 3$. Sustituyendo los órdenes parciales calculados en la ecuación cinética queda: $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$.

b) Despejando k de la ecuación cinética anterior para cualesquiera de los cuatro experimentos (1 por ejemplo) tenemos:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B] \Rightarrow k = \frac{v_1}{[A]_1 \cdot [B]_1} = \frac{0,00044 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}}{0,02 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,01^2 \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}} = 220 \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}}$$

c) A estas alturas del tema ya cualquiera sabe que hemos de utilizar la ecuación de Arrhenius:

$$\begin{cases} k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \\ k_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \end{cases} \xrightarrow{\text{dividiendo}} \frac{k_1}{k_2} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}} = \frac{e^{-\frac{E_a}{RT_1}}}{e^{-\frac{E_a}{RT_2}}} = e^{\left(\frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1}\right)} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \text{ sustituyendo valores:}$$

$$\frac{k_1}{74k_1} = e^{\frac{E_a}{8,314} \left(\frac{1}{673} - \frac{1}{573}\right)} \Leftrightarrow \frac{1}{74} = e^{-3,12 \cdot 10^{-5} E_a} \Leftrightarrow \ln \frac{1}{74} = -3,12 \cdot 10^{-5} E_a \Leftrightarrow E_a = \frac{\ln(1/74)}{-3,12 \cdot 10^{-5}}$$

$E_a = 138000 \text{ J/mol} = 138 \text{ kJ/mol}$.

d) Si es un catalizador positivo (negativo o inhibidor) aumenta (disminuye) la velocidad de la reacción y disminuye (aumenta) la energía de activación (E_a), pero no afecta a las variaciones de entalpía, entropía o energía libre.



④① A 500 K, la descomposición de un compuesto A es de orden 2, la velocidad de desaparición es de $0,004 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Escribe la ecuación cinética y calcula el valor de la constante.

~~¿Calcula: a) el orden total de la reacción; b) su constante de velocidad.?~~



La ecuación cinética es $v = k \cdot [A]^2$, los datos son insuficientes para poder calcular la constante k.



④② Para la reacción de formación del HI a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, a partir de sus elementos H_2 e I_2 , la energía de activación vale $196,8 \text{ kJ/mol}$. Calcula el aumento que experimentará la velocidad de dicha reacción al elevar la temperatura a $500 \text{ }^\circ\text{C}$.



$T_1 = 400 + 273 = 673 \text{ K}$, $T_2 = 500 + 273 = 773 \text{ K}$

$$\begin{cases} v_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \\ v_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \end{cases} \xrightarrow{\text{dividiendo}} \frac{v_1}{v_2} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}} = \frac{e^{-\frac{E_a}{RT_1}}}{e^{-\frac{E_a}{RT_2}}} = e^{\left(\frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1}\right)} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \text{ sustituyendo}$$

$$\frac{v_1}{v_2} = e^{\frac{196800}{8,314} \left(\frac{1}{773} - \frac{1}{673}\right)} \Leftrightarrow \frac{v_1}{v_2} = 0,01057 \Leftrightarrow v_2 = \frac{v_1}{0,01057} = 94,6v_1$$

