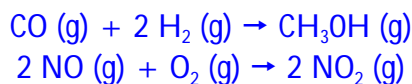


CONCEPTO DE VELOCIDAD DE REACCIÓN

① Indicar cómo se relaciona la velocidad de desaparición de cada reactivo con la velocidad de formación de cada producto en las siguientes reacciones:

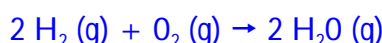


$$\text{Velocidad de reacción} = -\frac{d[\text{CO}]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{d[\text{CH}_3\text{OH}]}{dt} \Rightarrow v_{\text{CO}} = \frac{1}{2} v_{\text{H}_2} = -v_{\text{CH}_3\text{OH}}$$

$$\text{Velocidad} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} \Rightarrow v_{\text{NO}} = 2v_{\text{O}_2} = -v_{\text{NO}_2}$$



② En el estudio de la reacción de combustión del hidrógeno se determina que la velocidad inicial de consumo de hidrógeno es 6,4 mol/l · s.



¿Cuál es la velocidad de consumo de oxígeno? ¿Cuál es la velocidad de formación de vapor de agua?

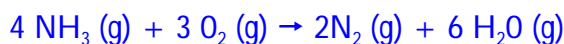


$$\text{Velocidad de reacción} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} \Rightarrow v_{\text{H}_2} = 2v_{\text{O}_2} = v_{\text{H}_2\text{O}} \text{ luego}$$

$$v_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} v_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} 6,4 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} = 3,2 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} \text{ y } v_{\text{H}_2\text{O}} = v_{\text{H}_2} = 6,4 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$$



③ Un estudio cinético de la reacción de oxidación de amoníaco a nitrógeno molecular indica que la velocidad de formación del N_2 es 0,37 mol/l · s en un momento determinado.



a) ¿Cuál es la velocidad de formación del agua?

b) ¿A qué velocidad se consumen el amoníaco y el oxígeno?



$$\text{Velocidad de reacción} = -\frac{1}{4} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

a) Luego $\frac{1}{2} v_{\text{N}_2} = \frac{1}{6} v_{\text{H}_2\text{O}} \Leftrightarrow v_{\text{H}_2\text{O}} = 3v_{\text{N}_2} = 3 \cdot 0,37 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} = 1,1 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$

$$b) \frac{1}{4} v_{\text{NH}_3} = \frac{1}{2} v_{\text{N}_2} \Leftrightarrow v_{\text{NH}_3} = 2 \cdot v_{\text{N}_2} = 2 \cdot 0,37 = 0,74 \frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{s}}$$

$$\frac{1}{3} v_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} v_{\text{N}_2} \Leftrightarrow v_{\text{O}_2} = \frac{3}{2} \cdot v_{\text{N}_2} = \frac{3}{2} \cdot 0,37 = 0,555 \frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{s}}$$



ECUACIÓN DE VELOCIDAD

④ Si la concentración se expresa en mol/l y el tiempo en segundos, ¿en qué unidades se expresa la constante de velocidad k para una reacción cuya ecuación de velocidad es: $\text{velocidad} = k [\text{A}][\text{B}]^{1/2}$?



$$\text{velocidad} = k [\text{A}][\text{B}]^{1/2} \Leftrightarrow \frac{\text{mol/l}}{\text{s}} = k \frac{\text{mol}}{\text{l}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^{1/2} = k \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^{3/2} \Leftrightarrow k = \frac{\frac{\text{mol/l}}{\text{s}}}{\left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^{3/2}} = \text{mol}^{1-\frac{3}{2}} \cdot \text{l}^{\frac{3}{2}-1} \cdot \text{s}^{-1} = \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}.$$



⑤ ¿Cuáles de las siguientes afirmaciones son falsas?

- a) La velocidad de una reacción se puede expresar en mol/l - s.
- b) La constante de velocidad de una reacción de primer orden se expresa en mol/l - s.
- c) En una reacción de segundo orden las unidades de k son l/mol - s.
- d) La velocidad de una reacción se expresa como el cambio de concentración con el tiempo de alguna de las especies que participan en ella.



a) Velocidad de reacción = $\frac{\text{Variación de concentración}}{\text{tiempo}} = \frac{\text{mol/l}}{\text{s}} = \frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{s}}$, es verdadera.

b) Si es de primer orden $v = k[\text{A}]$, $\frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{s}} = k \frac{\text{mol}}{\text{l}} \Leftrightarrow k = \text{s}^{-1}$, luego es falso.

c) Si es de segundo orden $v = k[\text{A}]^2$, $\frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{s}} = k \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^2 \Leftrightarrow k = \frac{\text{l}}{\text{mol}\cdot\text{s}}$, luego es verdadera.

d) Es cierta, es la definición.



6) Una de las reacciones que participan en la destrucción de la capa de ozono es:



Los resultados del estudio de la velocidad de reacción A 25 °C son los siguientes:

	[NO] inicial (mol/l)	[O ₃] inicial (mol/l)	Velocidad inicial (mol/l)
Experiencia 1	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$
Experiencia 2	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Experiencia 3	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$

Calcular el valor de la constante de velocidad a 25 °C y determinar la ecuación de velocidad.



La velocidad de reacción = $v = k [\text{NO}]^x [\text{O}_3]^y$

Las experiencias 1 y 2 se realizan con la misma concentración de NO, luego:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k[\text{NO}]_1^x [\text{O}_3]_1^y}{k[\text{NO}]_2^x [\text{O}_3]_2^y} = \frac{[\text{O}_3]_1^y}{[\text{O}_3]_2^y} \Rightarrow \frac{7,6 \cdot 10^{-3}}{2,3 \cdot 10^{-2}} = \left(\frac{2,3 \cdot 10^{-5}}{6,9 \cdot 10^{-5}} \right)^y \Leftrightarrow 0,33 \approx \frac{1}{3} = 3^{-1} = 3^{-y} \Leftrightarrow y = 1$$

Las experiencias 2 y 3 se realizan con la misma concentración de Ozono, luego:

$$\frac{v_2}{v_3} = \frac{k[\text{NO}]_2^x [\text{O}_3]_2^y}{k[\text{NO}]_3^x [\text{O}_3]_3^y} = \frac{[\text{NO}]_2^x}{[\text{NO}]_3^x} \Rightarrow \frac{2,3 \cdot 10^{-2}}{6,8 \cdot 10^{-2}} = \left(\frac{1,5 \cdot 10^{-5}}{4,5 \cdot 10^{-5}} \right)^x \Leftrightarrow 0,34 \approx \frac{1}{3} = 3^{-1} = 3^{-x} \Leftrightarrow x = 1$$

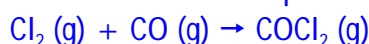
luego $v = k [\text{NO}][\text{O}_3]$.

Si partimos de cualquiera de las experiencias, la 1 por ejemplo:

$$k = \frac{v_1}{[\text{NO}]_1 \cdot [\text{O}_3]_1} = \frac{7,6 \cdot 10^{-3}}{1,5 \cdot 10^{-5} \cdot 2,3 \cdot 10^{-5}} = 2,2 \cdot 10^7 \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$



7) La determinación experimental de la ecuación de velocidad para la formación de COCl₂ (fosgeno):



indica que es de primer orden respecto al monóxido de carbono y de orden 3/2 respecto al cloro. Razonar sobre la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

- a) La velocidad de la reacción es independiente de la concentración de CO.
- b) El orden total de la reacción es 5/2.
- c) Las unidades de la constante de velocidad son mol⁻² l²s⁻¹.



La velocidad de reacción viene dada por: $v = k [\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]^{3/2}$, de primer orden respecto del CO y orden 3/2 respecto al Cl₂.

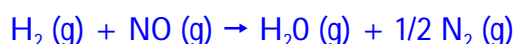
- a) Es falsa ya que es de orden uno respecto de [CO] como se ve en la ecuación anterior.
- b) Es verdadera ya que : orden total = $1 + \frac{3}{2} = \frac{5}{2}$.
- c) Despejamos la unidades de la ecuación de velocidad:

$$v = k[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]^{3/2} \Rightarrow k = \frac{v}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}} \Rightarrow \text{Unidades de } k = \frac{\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}}{\left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{5/2}} = \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{1-\frac{5}{2}} \cdot \frac{1}{\text{s}} = \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{-\frac{3}{2}} \cdot \text{s}^{-1} = \text{mol}^{-3/2} \cdot \text{l}^{3/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

luego es falsa.



Ⓜ El estudio de la reacción de reducción de monóxido de nitrógeno a una determinada temperatura ha permitido obtener la siguiente información:



	[H ₂] inicial (mol/l)	[NO] inicial (mol/l)	Velocidad inicial (mol/l)
Experiencia 1	1,5 · 10 ⁻²	1,4 · 10 ⁻³	2,0 · 10 ⁻⁶
Experiencia 2	1,5 · 10 ⁻²	2,8 · 10 ⁻³	8,0 · 10 ⁻⁶
Experiencia 3	4,5 · 10 ⁻²	1,4 · 10 ⁻³	6,0 · 10 ⁻⁶

Determinar la ecuación de velocidad. ¿Cuál es la velocidad de reacción cuando las concentraciones de hidrógeno y monóxido de nitrógeno son 3,0 · 10⁻³ mol/l y 4,4 · 10⁻² mol/l respectivamente?



La velocidad de reacción vendrá dada por $v = k [\text{H}_2]^x [\text{NO}]^y$

⊛ Las experiencias 1 y 2 se realizan con la misma concentración de H₂, luego:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k[\text{NO}]_1^y [\text{H}_2]_1^x}{k[\text{NO}]_2^y [\text{H}_2]_2^x} = \frac{[\text{NO}]_1^y}{[\text{NO}]_2^y} \Rightarrow \frac{2,0 \cdot 10^{-6}}{8,0 \cdot 10^{-6}} = \left(\frac{1,4 \cdot 10^{-3}}{2,8 \cdot 10^{-3}}\right)^y \Leftrightarrow 0,25 = \frac{1}{4} = 2^{-2} = 2^{-y} \Leftrightarrow y = 2$$

⊛ Las experiencias 1 y 3 se realizan con la misma concentración de NO, luego:

$$\frac{v_1}{v_3} = \frac{k[\text{NO}]_1^y [\text{H}_2]_1^x}{k[\text{NO}]_3^y [\text{H}_2]_3^x} = \frac{[\text{H}_2]_1^x}{[\text{H}_2]_3^x} \Rightarrow \frac{2,0 \cdot 10^{-6}}{6,0 \cdot 10^{-6}} = \left(\frac{1,5 \cdot 10^{-2}}{4,5 \cdot 10^{-2}}\right)^x \Leftrightarrow \frac{1}{3} = 3^{-1} = 3^{-x} \Leftrightarrow x = 1$$

luego $v = k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$.

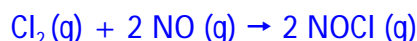
Si partimos de cualquiera de las experiencias, la 1 por ejemplo:

$$k = \frac{v_1}{[\text{NO}]_1^2 \cdot [\text{H}_2]_1} = \frac{2,0 \cdot 10^{-6}}{(1,4 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-2}} = 68,03 \frac{\text{l}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}} \text{ luego } v = 68,03 [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2].$$

Si $[\text{H}_2] = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ y $[\text{NO}] = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \Rightarrow v = k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2] = 68,03 \cdot (4,4 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 3,0 \cdot 10^{-3} = 3,95 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \cdot \text{s}$.



⑨ El cloro y el monóxido de nitrógeno reaccionan para formar cloruro de nitrosilo según la ecuación química:



Experimentalmente se observa que si se duplica la concentración de los dos reactivos, la velocidad queda multiplicada por ocho; pero si sólo se duplica la concentración del cloro, la velocidad queda multiplicada por dos. Calcular el orden parcial de la reacción respecto a cada uno de los reactivos.



La ecuación de velocidad es de la forma $v = k [\text{Cl}_2]^x \cdot [\text{NO}]^y$

Si $[\text{Cl}_2]_2 = 2[\text{Cl}_2]_1$ y $[\text{NO}]_2 = 2[\text{NO}]_1 \Rightarrow v_2 = 8v_1$ luego:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k[\text{Cl}_2]_2^x \cdot [\text{NO}]_2^y}{k[\text{Cl}_2]_1^x \cdot [\text{NO}]_1^y} \Rightarrow \frac{8v_1}{v_1} = \frac{(2[\text{Cl}_2]_1)^x \cdot (2[\text{NO}]_1)^y}{[\text{Cl}_2]_1^x \cdot [\text{NO}]_1^y} = 2^x \cdot 2^y = 2^{x+y} \Leftrightarrow 2^3 = 2^{x+y} \Leftrightarrow x + y = 3$$

Si $[\text{Cl}_2]_2 = 2[\text{Cl}_2]_1$ y $[\text{NO}]_2 = [\text{NO}]_1 \Rightarrow v_2 = 2v_1$ luego:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k[\text{Cl}_2]_2^x \cdot [\text{NO}]_2^y}{k[\text{Cl}_2]_1^x \cdot [\text{NO}]_1^y} \Rightarrow \frac{2v_1}{v_1} = \frac{(2[\text{Cl}_2]_1)^x \cdot ([\text{NO}]_1)^y}{[\text{Cl}_2]_1^x \cdot [\text{NO}]_1^y} = 2^x = 2^x \Leftrightarrow 2 = 2^x \Leftrightarrow x = 1$$

Como $x = 1$ y $x + y = 3 \Rightarrow y = 2$ luego es de orden uno respecto del cloro y orden dos respecto del monóxido de nitrógeno.



ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

①① Si una reacción tiene una energía de activación elevada, ¿podemos asegurar que es endotérmica? Una reacción fuertemente exotérmica, ¿siempre se produce a gran velocidad? Razonar las respuestas.



La energía de activación es la energía mínima que necesitan los reactivos para formar el complejo activado que da lugar a los productos. Si la energía de activación es elevada la velocidad de reacción será lenta y viceversa y no depende de que la reacción sea endotérmica

o exotérmica que depende de la diferencia de energía (entalpía) entre los productos y los reactivos, luego las dos afirmaciones del enunciado son falsas: el que la energía de activación sea elevada no nos informa sobre el calor de reacción, la reacción puede ser endotérmica o exotérmica y el que sea exotérmica nada nos dice sobre la energía de actividad que puede ser pequeña (reacción rápida) o elevada (reacción lenta).



①① ¿Cuáles de las siguientes afirmaciones son ciertas?

- a) Las reacciones endotérmicas tienen energías de activación mayores que las reacciones exotérmicas.
- b) La energía de activación no depende directamente de la variación de entalpía, ΔH , de la reacción.
- c) Si en una reacción las energías de activación del proceso directo y del inverso son idénticas, necesariamente $\Delta H = 0$.



- a) Como hemos visto en el ejercicio anterior una reacción es endotérmica cuando la energía de los reactivos es menor que la de los productos, que nada tiene que ver con la energía necesaria para que los choques entre partículas sean eficaces (den lugar a reacción) que es la energía de activación y puede ser mayor o menor independientemente del calor de reacción. Es falsa.
- b) Esta si es verdadera, es lo que venimos diciendo en este ejercicio y en el anterior, que la energía de activación es independiente del calor o entalpía de reacción.
- c) Volvemos a insistir que el calor de reacción (ΔH) nada tiene que ver con la energía de activación (E_A). Es falsa.



①② ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es correcta? Para iniciar la combustión del carbón, éste debe calentarse previamente porque:

- a) La reacción de combustión es endotérmica.
- b) Es necesario sobrepasar la energía de activación del proceso de combustión.
- c) La reacción de combustión es exotérmica.
- d) La reacción a temperatura ambiente no es espontánea.



Sólo es verdadera la **b)** ya que la energía de activación no depende del calor de reacción o la energía libre (espontaneidad).



VELOCIDAD DE REACCIÓN Y TEMPERATURA

①③ Dos reacciones distintas tienen la misma energía de activación. ¿Tienen la misma constante de velocidad aunque se lleven a cabo a la misma temperatura?



La relación entre las variables citadas viene dada por la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

en donde vemos que además de la energía de activación (E_a) y la temperatura, también influye el factor de frecuencia A que depende de los aspectos estéricos de las sustancias a reaccionar ya que la eficacia de un choque no sólo depende de la energía sino de la orientación con que el choque se produzca (función del tamaño y ángulo de choque), luego aunque la E_a y T sean iguales si son reacciones distintas puede que los factores estéricos (A) sean distintos y las constantes de velocidad sean diferentes.



①① La constante de velocidad para la reacción de descomposición de cloruro de nitrosilo es $k = 9,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a 25°C y la energía de activación es $98,9 \text{ kJ/mol}$.



Calcular la constante de velocidad a 50°C y a 150°C .



Utilizamos la ecuación de Arrhenius:

$$\frac{k_{25^\circ\text{C}}}{k_{50^\circ\text{C}}} = \frac{Ae^{-\frac{E_a}{298R}}}{Ae^{-\frac{E_a}{323R}}} \Leftrightarrow \frac{9,3 \cdot 10^{-5}}{k_{50^\circ\text{C}}} = e^{-\frac{98,9 \cdot 10^3}{8,3143} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{323} \right)} \Leftrightarrow k_{50^\circ\text{C}} = 2,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

$$\frac{k_{25^\circ\text{C}}}{k_{150^\circ\text{C}}} = \frac{Ae^{-\frac{E_a}{298R}}}{Ae^{-\frac{E_a}{423R}}} \Leftrightarrow \frac{9,3 \cdot 10^{-5}}{k_{150^\circ\text{C}}} = e^{-\frac{98,9 \cdot 10^3}{8,3143} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{423} \right)} \Leftrightarrow k_{150^\circ\text{C}} = 22,17 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$



①⑤ La constante de velocidad para algunas reacciones se duplica, aproximadamente, por cada 10°C de aumento en la temperatura. ¿Cuál debe ser la energía de activación para que la constante de velocidad se duplique al aumentar la temperatura de 295 K a 305 K ?



$$k_{305\text{K}} = 2 \cdot k_{295\text{K}}$$

$$\frac{k_{305\text{K}}}{k_{295\text{K}}} = \frac{Ae^{-\frac{E_a}{305R}}}{Ae^{-\frac{E_a}{295R}}} \Leftrightarrow 2 = e^{-\frac{E_a}{8,3143} \left(\frac{1}{305} - \frac{1}{295} \right)} \Leftrightarrow \ln 2 = 1,34 \cdot 10^{-5} E_a \Rightarrow E_a = \frac{\ln 2}{1,34 \cdot 10^{-5}} = 51645 \text{ J/mol}$$



①⑥ La energía de activación de una reacción química a 50 °C es 50,0 kJ/mol. Se desea llevar a cabo la misma reacción a temperatura ambiente (25 °C) pero a la misma velocidad. Se propone el empleo de un catalizador para reducir la energía de activación. ¿Cuánto se debe reducir la energía de activación?



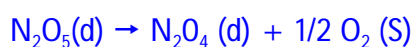
Como la velocidad a distintas temperaturas ha de ser la misma, la constante ha de ser igual $k_{25^{\circ}\text{C}} = k_{50^{\circ}\text{C}}$, aplicando la ecuación de Arrhenius:

$$\ln \frac{k_{50^{\circ}\text{C}}}{k_{25^{\circ}\text{C}}} = \frac{1}{R} \left(\frac{E_{a2}}{(25 + 273)} - \frac{E_{a1}}{(50 + 273)} \right) \Leftrightarrow 0 = \frac{E_{a2}}{298} - \frac{50000}{323} \Leftrightarrow E_{a2} = 46130 \text{ J/mol}$$

luego la disminución en la energía de activación ha de ser de $50\,000 - 46\,130 = 3\,870 \text{ J/mol}$



①⑦ Se determina la constante de velocidad a diferentes temperaturas para la descomposición de N_2O_5 en disolución obteniéndose los siguientes resultados:



Temperatura (K)	273	298	318	338
$k(\text{s}^{-1})$	$7,87 \cdot 10^{-7}$	$3,46 \cdot 10^{-5}$	$4,98 \cdot 10^{-4}$	$4,87 \cdot 10^{-3}$

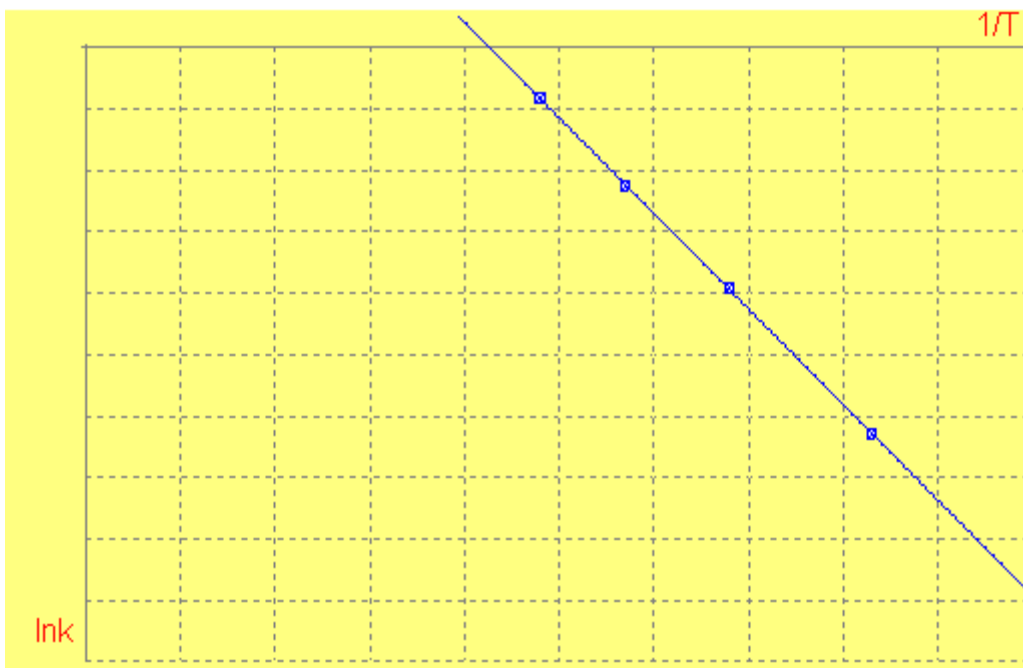
Determinar gráficamente la energía de activación para la reacción (representar $\ln k$ frente a $1/T$).



Ampliamos la tabla con dos filas para introducir $1/T$ y $\ln k$:

Temperatura (K)	273	298	318	338
$1/T$	$3,66 \cdot 10^{-3}$	$3,36 \cdot 10^{-3}$	$3,14 \cdot 10^{-3}$	$2,96 \cdot 10^{-3}$
$k(\text{s}^{-1})$	$7,87 \cdot 10^{-7}$	$3,46 \cdot 10^{-5}$	$4,98 \cdot 10^{-4}$	$4,87 \cdot 10^{-3}$
$\ln k$	-14,06	-10,27	-7,60	-5,32

Ahora representamos $1/T$ frente a $\ln k$ y la pendiente de la recta nos da el cociente $\frac{E_a}{R}$ de donde despejamos la E_a :



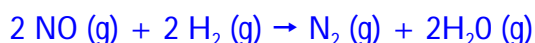
$$\frac{E_a}{R} = \frac{-10,27 - (-14,06)}{3,36 \cdot 10^{-3} - 3,66 \cdot 10^{-3}} = -12633,3 \Rightarrow E_a \approx 105 \text{ kJ/mol}$$

Si hacemos un ajuste por mínimo cuadrados obtenemos un coeficiente de regresión de $-0,999968$ (es prácticamente una correlación funcional) y una recta de regresión de pendiente -12456 , con lo que $\frac{E_a}{R} = -12456 \Rightarrow E_a \approx 104 \text{ kJ/mol}$



CUESTIONES Y PROBLEMAS GENERALES

①① La ecuación de velocidad de la siguiente reacción indica que es de primer orden respecto al H_2 y de segundo orden respecto a NO :



Si la constante de velocidad para esta reacción a 1.000 K es $6,0 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2\text{s}^{-1}$:

- a) ¿Cuál es la velocidad de reacción cuando las concentraciones son: $[\text{NO}] = 0,050 \text{ mol/l}$ y $[\text{H}_2] = 0,100 \text{ mol/l}$?
- b) ¿Cuál es la velocidad de reacción a 1.000 K cuando se duplica la concentración de NO y la de H_2 se reduce a la mitad?



La ecuación de velocidad, a 1000 K , es $v = 6,0 \cdot 10^4 [\text{H}_2] \cdot [\text{NO}]^2$

- a) Luego, si $[\text{NO}] = 0,050 \text{ mol/l}$ y $[\text{H}_2] = 0,100 \text{ mol/l} \Rightarrow v = 6,0 \cdot 10^4 \cdot 0,1 \cdot (0,050)^2 = 15 \text{ mol/l}\cdot\text{s}$
- b) Si $[\text{NO}] = 0,1 \text{ mol/l}$ y $[\text{H}_2] = 0,0500 \text{ mol/l} \Rightarrow v = 6,0 \cdot 10^4 \cdot 0,05 \cdot (0,1)^2 = 30 \text{ mol/l}\cdot\text{s}$



①① ¿Cuáles de estas afirmaciones son verdaderas?

- a) El orden total de una reacción química siempre debe ser un número positivo.
- b) Una reacción de segundo orden es una reacción bimolecular.
- c) El orden total de una reacción bimolecular es dos.
- d) En un proceso elemental el orden y la molecularidad coinciden.
- e) Los exponentes de la ley de velocidad de un proceso elemental coinciden con los coeficientes de los reactivos en la ecuación química solamente si es un proceso elemental.

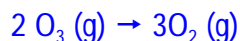


- a) Falso, puede ser fraccionario o nulo.
- b) Falso, nada tiene que ver el orden(exponente de las concentraciones en la ecuación de velocidad) con la molecularidad que es el número de especies químicas que intervienen como reactivos (normalmente menor o igual que 2), sólo coincidirán si la reacción es elemental (de una única etapa) sino puede ser bimolecular de cualquier orden (que es experimental).

- c) Falso, sólo es verdadero si es elemental, ocurre en una única etapa.
- d) Verdadero, si una reacción es elemental, coinciden orden y molecularidad.
- e) Verdadero, si es una reacción elemental que transcurre en una única etapa coinciden orden y coeficientes estequiométricos de la reacción ajustada.



②① Experimentalmente se determina que la reacción de descomposición del ozono en oxígeno es de segundo orden respecto al ozono:



¿Cuáles de estas proposiciones son verdaderas?

- a) La concentración de O_3 disminuye a medida que se forma oxígeno.
- b) El valor de la constante de velocidad depende de la concentración inicial de ozono y de la temperatura.
- c) La velocidad de formación de oxígeno es tres veces mayor que la de desaparición de ozono.
- d) El orden total de la reacción es 2.

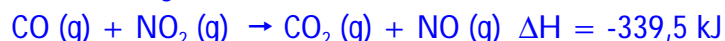


La ecuación de velocidad es $v = k [\text{O}_3]^2$.

- a) Siempre verdadero, lo dice la reacción de descomposición, el ozono se descompone y se forma oxígeno.
- b) Falso, en la constante de velocidad influye la temperatura y la orientación de los choques entre las especies reaccionantes.
- c) Falso, como $-\frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} \Leftrightarrow \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -\frac{3}{2} \frac{d[\text{O}_3]}{dt}$, la velocidad de formación del oxígeno es 3/2 la de desaparición del ozono.
- d) Verdadero, el orden parcial y total es 2, ya que sólo depende de un componente (O_3) y su orden parcial es 2.



②① La energía de activación de la siguiente reacción es 134 kJ:



Cuando se utiliza un catalizador la energía de activación se reduce a 104 kJ/mol. ¿Cuál es el valor de ΔH para la reacción catalizada?

- a) 339,5 kJ b) - 339,5 kJ c) 309,5 kJ d) -309,5 kJ



Sigue siendo $\Delta H = -339,5 \text{ kJ}$ ya que E_a no influye en la entalpía de la reacción, respuesta correcta la **b**).



🕒🕒 Justificar desde un punto de vista cinético las siguientes observaciones:

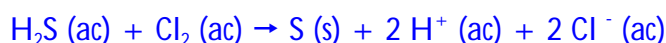
- El catalizador utilizado en la síntesis industrial de amoníaco a partir de hidrógeno y nitrógeno consiste en hierro finamente dividido.
- En general, las reacciones que se llevan a cabo en fase homogénea son más rápidas que las que se producen en fase heterogénea.
- Es aconsejable masticar bien los alimentos para que se realice mejor la digestión.



- El hierro proporciona una superficie mayor en la cual aumentan las colisiones eficaces entre los reactivos.
- Si los reactivos están en la misma fase es más fácil que entren en contacto y den lugar a choques eficaces que si están en distinta fase que la reacción sólo ocurre en la interfase que es donde entran en contacto.
- Cuanto mayor sea la superficie de contacto entre reactivos mayor será la velocidad de la reacción, si masticamos más los alimentos proporcionamos una mayor superficie de ataque a los jugos gástricos e intestinales.



🕒🕒 Una alternativa para eliminar el sulfuro de hidrógeno, H_2S , de las aguas residuales industriales es el tratamiento con cloro:



La ecuación de velocidad indica que la reacción es de primer orden respecto a cada reactivo. La constante de velocidad es $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ a 25°C . En un instante se determina que la concentración de H_2S es $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ y la de Cl_2 es $0,14 \text{ mol/l}$. ¿Cuál es la velocidad de formación de Cl^- ?

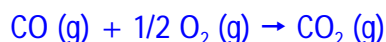


$k = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{S}] = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ y $[\text{Cl}_2] = 0,14 \text{ mol/l}$

Como $v = -\frac{d[\text{H}_2\text{S}]}{dt} = -\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = \frac{d[\text{S}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}^+]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} = k[\text{H}_2\text{S}][\text{Cl}_2]$, la velocidad de formación del Cl^- es $v_{\text{Cl}^-} = \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} = 2v = 2k[\text{H}_2\text{S}][\text{Cl}_2] = 2 \cdot 3,0 \cdot 10^{-2} \cdot 3,2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,14 = 2,69 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} \cdot \text{s}$.



🕒🕒 El monóxido de carbono que se obtiene en la combustión incompleta de los carburantes se podría eliminar de la atmósfera por reacción con oxígeno molecular:



$$K_p = 3 \cdot 10^{48} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

¿Por qué el CO sigue siendo uno de los principales contaminantes de la atmósfera?

- a) La reacción no está favorecida termodinámicamente.
- b) Porque la velocidad de transformación de CO en CO₂ es muy lenta a temperatura ambiente.
- c) Porque la energía de activación de la reacción es muy pequeña.
- d) Porque la transformación de CO en CO₂ es un proceso endotérmico.



b) Porque la velocidad de transformación de CO en CO₂ es muy lenta a temperatura ambiente, por eso se usan, en los automóviles los catalizadores que aceleran la oxidación del monóxido de carbono.



🕒🕒 La reacción en fase gaseosa entre A y B es de orden cero respecto al reactivo A y de segundo orden respecto a B. Cuando las concentraciones de A y B son 1,0 y 1,5 mol/l respectivamente, la velocidad es $7,75 \cdot 10^{-4}$ mol/l - s.

- a) Calcular la velocidad inicial cuando las concentraciones de A y B son 2,0 y 3,0 mol/l respectivamente.
- b) ¿Cómo se modifica la velocidad si:
 - el volumen del recipiente de reacción se hace tres veces mayor?
 - la presión de B se duplica?



$$\text{a) } v = k[\text{B}]^2 \Rightarrow \frac{v_1}{v_2} = \frac{k[\text{B}]_1^2}{k[\text{B}]_2^2} \Rightarrow \frac{7,75 \cdot 10^{-4}}{v_2} = \frac{(1,5)^2}{(3,0)^2} = \left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{4} \Leftrightarrow v_2 = 4 \cdot 7,75 \cdot 10^{-4} = 3,1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$$

b) Al aumentar el volumen del recipiente la concentración de la especie B disminuye y por tanto también lo hace la velocidad de reacción (en 1/9 ya que la concentración de B se hace 3 veces menor y la velocidad depende de $[\text{B}]^2$), lo que es lógico pues al aumentar el volumen se reduce la posibilidad de que se encuentren las especies reaccionantes y den lugar a choques eficaces.

Si se duplica la presión de B la reacción aumenta en un factor de 4 ya que su concentración se hará el doble.



26 Para la siguiente reacción en medio acuoso:



la velocidad del proceso viene dada por la expresión: $v = k [\text{Br}_2][\text{OH}^-]$. Discutir la veracidad de las siguientes afirmaciones:

- a) Las unidades de k son mol^2 .
- b) Si se duplica la concentración de Br_2 , permaneciendo constante la concentración de iones OH^- , la constante de velocidad también se duplicará.
- c) La reacción es catalizada por Br_2 .
- d) Si la concentración de Br_2 se duplica y la concentración de iones OH^- permanece constante, la velocidad se duplicará.



a) $|k| = \frac{|v|}{[\text{Br}_2][\text{OH}^-]} = \frac{\frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{s}}}{\frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = \frac{\text{l}}{\text{mol}\cdot\text{s}} \neq \text{mol}^2$ luego es falsa.

b) Falso lo que se duplica es la velocidad de reacción (es proporcional al producto de las concentraciones de bromo e hidroxilo), la constante de velocidad es la misma pues la temperatura lo es.

c) Falso, el catalizador debe ser ajeno a la reacción, inerte, y el bromo es uno de los reactivos, en todo caso la velocidad aumenta porque aumenta la concentración del bromo, no porque el bromo la catalice.

d) Verdadera, ya que es proporcional al producto de las concentraciones de bromo e hidroxilo, si una se duplica y la otra permanece constante, la velocidad se duplica.

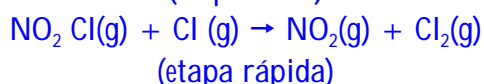
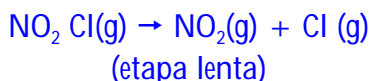


27 La ecuación de velocidad para la reacción de descomposición del cloruro de nitrilo:



es: velocidad = $k [\text{NO}_2\text{Cl}]$

Comprobar que el mecanismo propuesto está de acuerdo con la ecuación de velocidad. ¿Qué especie es el intermedio de reacción?

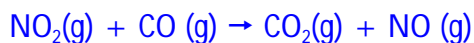


La etapa limitante o controlante es la etapa más lenta (la primera) ya que la velocidad global no puede ser mayor que la de la más lenta lo que está de acuerdo con la ecuación de

velocidad que es de primer orden respecto del cloruro de nitrilo, por tanto la especie intermedia es el Cl que no aparece en la ecuación de velocidad.



28 La siguiente reacción transcurre a través de dos mecanismos diferentes dependiendo de la temperatura:



Se determina que para temperaturas inferiores a 500 K la ecuación de velocidad es: velocidad = $k [\text{NO}_2]^2$, mientras que a temperaturas superiores a 500 K es: velocidad = $k [\text{NO}_3][\text{CO}]$. ¿Cuál de los siguientes mecanismos es operante a temperaturas inferiores a 500 K y cuál a temperaturas superiores?

- a) $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$ (proceso elemental)
b) $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_3(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$ (etapa lenta)
 $\text{NO}_3(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ (etapa rápida)



Es el **b)** ya que para $T < 500\text{K}$ la ecuación de velocidad indica que se trata de una reacción elemental pues de no ser así debería aparecer el CO en ella. Como la primera etapa es la más lenta es la que controla velocidad global a bajas temperaturas (velocidad = $k [\text{NO}_2]^2$) y a temperaturas superiores es la segunda etapa (la rápida) la que marca la velocidad de la reacción en la que intervienen el NO_3 y el CO.

