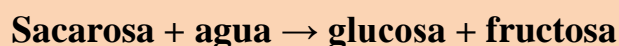


TEMA Nº 3. EJERCICIOS RESUELTOS DE CINÉTICA QUÍMICA

1.- La reacción de la hidrólisis de la sacarosa consiste en:



La reacción es de primer orden y la ecuación de su velocidad viene dada por la ecuación:

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

Determinar las unidades de la constante de velocidad:

- a) L . mol⁻¹ . s⁻¹
- b) L² . mol⁻² . s⁻¹
- c) S⁻¹
- d) L . mol⁻¹ . s

Resolución:

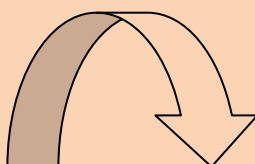
$$V = K [\text{sacarosa}] \quad (1)$$

Sabemos que:

$$V = - \frac{d[\text{sacarosa}]}{dt}$$

Trabajando con las unidades:

$$V = \frac{\text{moles}_{\text{sacarosa}}/\text{L}}{\text{s}} = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

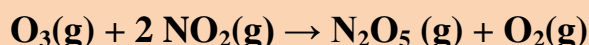


Si nos vamos a la ecuación (1):

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = K \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}} ; K = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{L}}{\text{mol}} = \text{s}^{-1}$$

La solución corresponde al *apartado c)*

2.- La reacción entre el ozono y el dióxido de nitrógeno responde:



Su ecuación de velocidad responde a la igualdad:

$$V = K [\text{NO}_2] [\text{O}_3]$$

De donde podemos deducir que:

- a) Es de Segundo orden total
- b) Es de 2º orden respect a NO2
- c) Es de primer orden al NO2
- d) El proceso puede implicar varias etapas

Resolución:

- a) El orden total de reacción es la suma de los exponentes de las concentraciones de los reactivos (1 + 1). *Se cumple.*
- b) *Falso* según la ecuación de velocidad
- c) *Cierto*
- d) *Cierto*. Los exponentes de las concentraciones de los reactivos no coinciden con los coeficientes estequiométricos de reacción.

3.- Señalar las proposiciones correctas referentes a la velocidad de una reacción química:

- a) Se puede expresar en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- b) Se puede expresar en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- c) Se puede expresar en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
- d) Las unidades de su expresión dependen de la ecuación de la velocidad.
- e) Su valor numérico es constante durante todo el tiempo que dure la reacción.

- f) Su valor numérico depende de la temperatura a la que se realice la reacción

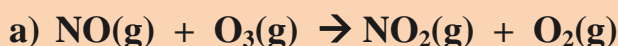
Resolución:

- a) **FALSA.** Las unidades de la velocidad de reacción son $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$
b) **CORRECTA.** Siempre en $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$
c) **FALSA.** Nunca. Las unidades son las presentadas en el apartado b)
d) **FALSA.** Las unidades son únicas y no dependen de la ecuación de velocidad
e) **FALSA.** La velocidad no permanece constante durante todo el proceso químico puesto que las concentraciones de los reactivos van disminuyendo y por lo tanto también disminuye la velocidad.
f) **CORRECTA.** La constante de velocidad depende de la temperatura, luego la velocidad de reacción depende de la temperatura.

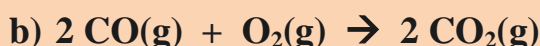
4.- Escribe la ecuación de velocidad de las siguientes reacciones:

- a) $NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g)$ si sabemos que la reacción es de primer orden con respecto a cada reactivo.
b) $2 CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g)$ si sabemos que es de primer orden con respecto al O_2 y de segundo orden con respecto al CO .

Resolución:



$$V = K [NO] \cdot [O_3]$$



$$V = K [CO]^2 \cdot [O_2]$$

5.- Señalar las proposiciones correctas:

- a) La K de velocidad, de cualquier reacción química, puede expresarse siempre en $mol^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$
b) Las unidades de K dependen de la ecuación de velocidad.
c) La K de velocidad conserva siempre el mismo valor durante toda la reacción.

- d) El valor de K es independiente de la temperatura a la que se realiza la reacción.
- e) El orden total de reacción es siempre igual a la suma de los coeficientes estequiométricos de los reactivos.
- f) El orden total de cualquier reacción química es siempre un número entero.

Resolución:

- a) **FALSA.** Las unidades de la constante de velocidad pueden variar según el tipo de reacción química.
- b) **CORRECTA.** Se constata en el apartado anterior.
- c) **CORRECTA.** El valor de la constante de velocidad siempre es el mismo para una reacción química determinada. Por otra parte el valor de K se puede establecer por la ecuación:

$$V = A \cdot e^{(-E_a/R.T)}$$

- d) **FALSA.** La cuestión anterior pone de masnifiesto la relación entre K y la Temperatura.
- e) **FALSA.** Cuando una reacción se produce en varias etapas los exponentes de las concentraciones de los reactivos no coinciden con los coeficientes estequiométricos de la reacción. Si la reacción se produjera en una sola etapa sería cierta la afirmación inicial.
- f) **FALSA.** Los órdenes de reacción pueden ser números positivos o negativos, enteros o fraccionarios y no están ligados a los coeficientes estequiométricos de la reacción (global).

6.- La velocidad de una cierta reacción química, en fase gaseosa, está relacionada con la concentración de las sustancias reaccionantes A y B, por la ecuación: $V = K \cdot [A] \cdot [B]$. Sin variar las cantidades absolutas de A y B, se cambia el recipiente de reacción por otro cuyo volumen es la mitad del primitivo ¿Variará su velocidad?

Resolución:

$$V_1 = K \cdot (\text{mol}_A/v_1) \cdot (\text{mol}_B/v_1) \quad (1)$$

$$V_2 = K \cdot [(mol_A/v_1/2)] \cdot [(mol_B/v_1/2)] ; V_2 = K \cdot (2 mol_A/v_1) \cdot (2 mol_B/v_1)$$

$$V_2 = 4 K \cdot (mol_A/v_1) (mol_B/v_1) \quad (2)$$

Si dividimos (2) entre (1), miembro a miembro:

$$V_2/V_1 = 4 K (mol_A/v_1) (mol_B/v_1) / K (mol_A/v_1) (mol_B/v_1)$$

$$V_2/V_1 = 4 \rightarrow V_2 = 4 V_1$$

La **VELOCIDAD** se hace **CUATRO VECES MAYOR**.

7.- Deducir las unidades de **K** para una reacción de tercer orden total

Resolución:

La ecuación de velocidad de una reacción de **TERCER ORDEN** podría ser:

$$V = K \cdot [A] \cdot [B]^2 \quad (1)$$

$$V = mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

$$[A] = mol/L = mol \cdot L^{-1}$$

$$[B] = mol/L = mol \cdot L^{-1}$$

Llevando las unidades a la ecuación (1), nos queda:

$$mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1} = K \cdot mol \cdot L^{-1} \cdot (mol \cdot L^{-1})^2$$

$$mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1} = K \cdot mol \cdot L^{-1} \cdot mol^2 \cdot L^{-2}$$

$$K = \cancel{mol} \cdot \cancel{L^{-1}} \cdot s^{-1} / \cancel{mol} \cdot \cancel{L^{-1}} \cdot mol^2 \cdot L^{-2}$$

$$K = L^{-2} \cdot s^{-1} / L^{-2} \cdot mol^2$$

$$K = mol^{-2} \cdot L^2 \cdot s^{-1}$$

8.- En ciertas condiciones la velocidad de formación del agua viene dada por la ecuación: $V = K \cdot [H_2]^2 \cdot [O_2]$

Indicar:

- El orden de la reacción.
- Las unidades de la K de velocidad

Resolución:

- Orden **2** con respecto al reactivo H_2
Orden **1** con respecto al reactivo O_2
Orden Total = 2 + 1 = 3

b) $K = V / [H_2]^2 \cdot [O_2]$

$$K = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K = \cancel{\text{mol}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot \cancel{\text{mol}} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K = \text{mol}^2 \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

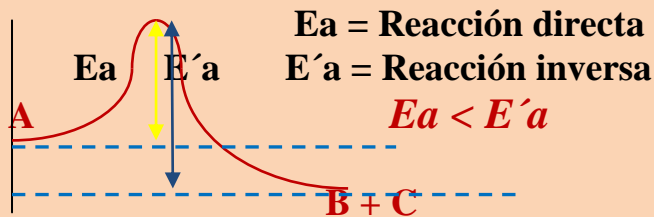
9.- De las siguientes proposiciones referentes a la energía de activación, señalar las que considere correctas:

- En general es pequeña en las reacciones exotérmicas y grande en las endotérmicas.
- Es independiente de la variación de Entalpía de la reacción.
- En general se reduce a la mitad al elevar 10°C la temperatura.
- En general varía notablemente al introducir un catalizador.
- La energía de activación de la reacción directa es siempre menor que la de la inversa.

Resolución:

- FALSO.** La E_a es independiente del **carácter exotérmico** o **endotérmico** del proceso químico. Es un **nivel energético** que deben alcanzar las moléculas de los reactivos para que la reacción se produzca.
- CORRECTA.** La Cinética Química es independiente de las variables termodinámicas.

- c) **CORRECTA**. Se sabe que al aumentar la temperatura 10°C la velocidad se duplica por lo que la E_a debe disminuir.
 d) **CORRECTO**. El catalizador actúa disminuyendo la E_a .
 e) **FALSO**. Esta afirmación implicaría que la reacción directa fuese siempre *exotérmica*.



10.- Considera el proceso $A + b B \rightarrow \text{productos}$. Indica cómo influye la presencia de un catalizador en :

- a) el calor de reacción;
 b) la energía de activación de la reacción;
 c) la cantidad de producto obtenida;
 d) la velocidad de la reacción.

(Cuestión Selectividad Cantabria 1997)

Resolución:

- a) **No tiene influencia alguna**. No favorece que la reacción sea exotérmica o endotérmica.
 b) **Disminuyen** la energía de activación del proceso químico.
 c) No influye para nada en la **cantidad de producto obtenido** o **reactivo consumido**.
 d) **Aumenta la velocidad de reacción disminuyendo la E_a** siempre que no se encuentre en cantidad excesiva, entonces produce el fenómeno contrario, la retrasa.

11.- Escribe las expresiones de la velocidad media para las siguientes reacciones:

- a) $2 \text{Fe} + 6 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{FeCl}_3 + 3 \text{H}_2$
 b) $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{NO}_2$
 c) $2 \text{NaBr} + 4 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{NO}_2 + 2 \text{NaNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Resolución:

a) $V_m = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{Fe}]}{\Delta t} = -\frac{1}{6} \cdot \frac{\Delta[\text{HCl}]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{FeCl}_3]}{\Delta t} =$

$$= \frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}$$

$$\text{b) } V_m = - \frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_4]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}$$

$$\text{c) } V_m = - \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{NaBr}]}{\Delta t} = - \frac{1}{4} \cdot \frac{\Delta[\text{HNO}_3]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t}$$

$$= \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{NaNO}_3]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

12.- Dadas las siguientes proposiciones indicar, justificando la respuesta, cuáles son verdaderas y cuáles son falsas. Cuando se añade un catalizador a un sistema:

- la variación de entalpía de la reacción se hace más negativa, es decir, la reacción se hace más exotérmica y por lo tanto más rápida
- La variación de energía estándar de Gibbs se hace más negativa y en consecuencia aumenta su velocidad;
- Se modifica el estado de equilibrio;
- Se modifica el mecanismo de la reacción y por ello aumenta la velocidad de la misma.

(Cuestión Selectividad COU Salamanca 1997)

Resolución:

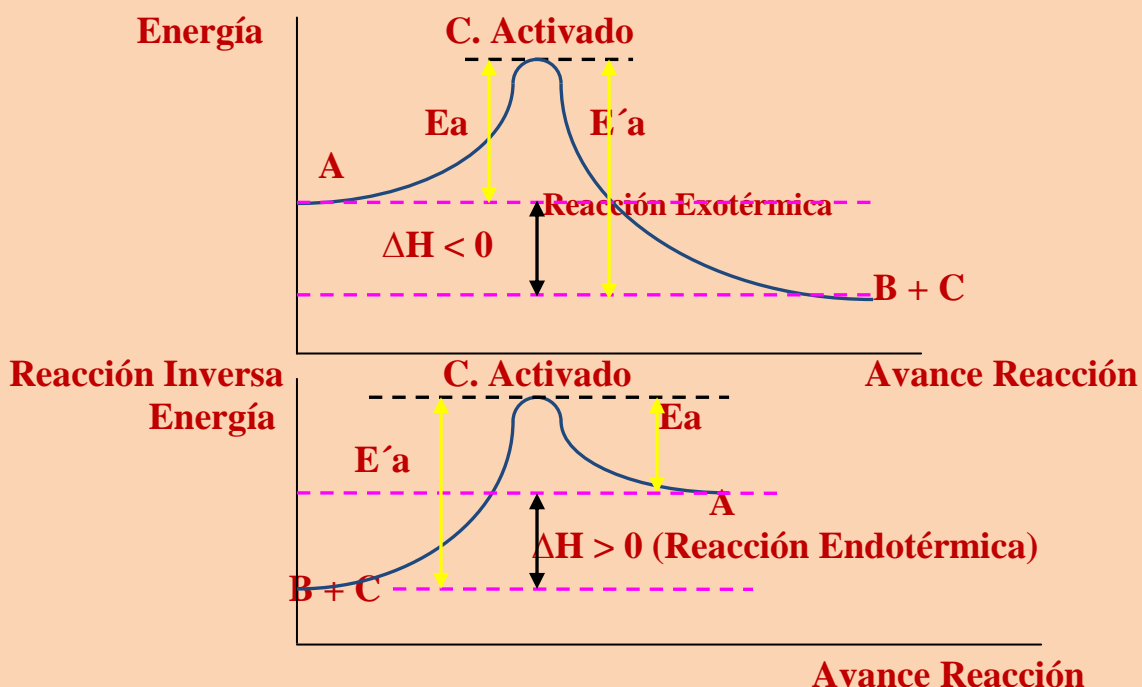
- Falso.** No influye en el *carácter exotérmico* o *endotérmico* e la reacción.
- Falso.** No influye en las *variables termodinámicas*.
- Falso.** No modifica el *estado de equilibrio*. Permite llegar antes a la situación de equilibrio.
- Cierto** (en parte). No se modifica el *mecanismo de reacción* al forma parte del *Complejo Activado*, Es capaz de disminuir la *Ea* y aumentar la velocidad del proceso químico.

13.- Expresa con un diagrama de entalpías el transcurso de la reacción de descomposición $A \rightarrow B + C$, que es exotérmica, y marca en el gráfico:

- La energía de activación
- La energía de reacción
- El estado de complejo activado
- La energía de activación de la reacción inversa $B + C \rightarrow A$

Resolución:

Reacción Directa:



Para la reacción directa:

La variación de energías de reacción, ΔH , es igual a la diferencia de la **Energía de Activación** de la reacción directa (E_a), menos la Energía de Activación de la reacción inversa ($E'a$):

$$\Delta H = E_a - E'a \quad ; \quad \Delta H < 0 \quad (\text{Reacción Exotérmica})$$

Para la reacción Inversa:

La variación de energía de la reacción, ΔH , es igual a la diferencia entre la *Energía de Activación de la reacción inversa, $E'a$* , menos la *Energía de Activación de la reacción directa*:

$$\Delta H = E'a - E_a \quad ; \quad \Delta H > 0 \quad (\text{Reacción Endotérmica})$$

14.- La reacción en fase gaseosa:



es una reacción elemental y, por tanto, de orden dos respecto de A y de orden uno respecto de B.

- Formule la expresión para la ecuación de velocidad.
- Indique las unidades de la velocidad de reacción y de la constante cinética.
- Justifique cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento de la temperatura a volumen constante.
- Justifique cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento del volumen a temperatura constante.

Resolución:

- $V = K \cdot [A]^2 \cdot [B]$
- Basandonos en el concepto de velocidad de reacción como la variación (aumento o disminución) de la concentración de los reactivos con respecto al tiempo:

$$V = \frac{d[\quad]}{dt} = \frac{\text{mol} / L}{s} = \text{mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

Si nos vamos a la ecuación de velocidad:

$$V = K [A]^2 \cdot [B]$$

y sustituimos unidades:

$$\text{mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1} = K \cdot \frac{\text{mol}^2_A}{L} \cdot \frac{\text{mol}_B}{L}$$

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = K \frac{\text{mol}^2_{\text{A}}}{\text{L}^2} \cdot \frac{\text{mol}_{\text{B}}}{\text{L}}$$

$$K = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}} = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

c) Arrhenius nos dice que:

$$K = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}}$$

Si nos vamos a la ecuación de la velocidad de reacción:

$$V = K \cdot [A]^2 \cdot [B]$$

y sustituimos el valor de K:

$$V = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \cdot \frac{\text{moles}^2_{\text{A}}}{\text{V}^2} \cdot \frac{\text{moles}_{\text{B}}}{\text{V}}$$

En base a esta ecuación:

- 1.- Un ***aumento de la Temperatura*** a ***Volumen constante*** lleva consigo un incremento (aumento) en el valor de ***K*** y por lo tanto implica un ***aumento de la velocidad de reacción***.
- 2.- Si aumentamos el ***volumen a temperatura constante*** las ***concentraciones de los reactivos disminuirán*** y por lo tanto la velocidad de reacción disminuye.

15.- Tres reacciones tienen las siguientes energías de activación: 145, 210 y 48 kJ. Indica, razonando la respuesta, cuál será la reacción más lenta y cuál la más rápida.

Resolución:

La *velocidad de reacción es inversamente proporcional a la Energía de Activación (Ea)*. Cuanto mayor sea la *Ea*, *menor será la velocidad de la reacción*.

En base a esta proporcionalidad y según los datos aportados podemos decir que la *reacción más lenta* es la que corresponde a una *Ea de 210 kJ*, y la *más rápida*, la de *energía de activación menor, 48 kJ*.

16.- Si la velocidad de descomposición del HI es $0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, ¿cuál será la velocidad de formación del H_2 y del I_2 ?

Resolución:

Reacción problema:



La velocidad de reacción viene determinada por las igualdades:

$$V = - \frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{HI}]}{dt} = \frac{1}{1} \cdot \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{1} \cdot \frac{d[\text{I}_2]}{dt} \quad (1)$$

La interpretación de la ecuación anterior nos dice:

Por cada 2 moles que se consumen de HI/ Se forma 1 mol de H_2
y 1 mol de I_2

Importante: El signo menos que aparece en la ecuación nace por el hecho de que el HI se está DESCOMPONRIENDO. Si el signo es positivo es porque el producto se está formando.

Si nos vamos a la expresión (1), podemos escribir:

$$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot V_{\text{HI}}$$

$$V_{\text{H}_2} = V_{\text{I}_2} = \frac{1}{2} \cdot V_{\text{HI}} = \frac{1}{2} \cdot 0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0,0125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

17.- Considera la reacción siguiente $\text{CO (g)} + \text{NO}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{(g)} + \text{NO (g)}$, cuya ley de velocidad es $v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$. Razona si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: a) La velocidad de desaparición del CO es igual que la del NO_2 . b) La constante de velocidad no depende de la temperatura porque la reacción se produce en fase gaseosa. c) El orden total de la reacción es cuatro. d) Las unidades de la constante de velocidad serán $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

(Comunidad Valenciana 2018)

Resolución:

- a) **VERDADERA.** La velocidad de reacción en función de cada especie viene determinada por la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} v_{\text{reacción}} &= -1/1 \cdot \frac{d[\text{CO}]}{dt} = -1/1 \cdot \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 1/1 \cdot \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = \\ &= 1/1 \cdot \frac{d[\text{NO}]}{dt} \end{aligned}$$

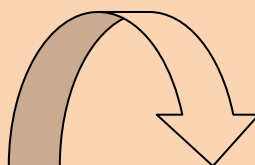
La velocidad es **negativa** para los **reactivos** de la reacción porque estos se **consumen** mientras que la velocidad con respecto a los productos es positiva porque se van **formando**. La velocidad de desaparición de los reactivos **CO** y **NO₂** es la misma según se manifiesta en la ecuación anterior.

- b) **FALSO.** La ecuación de velocidad responde a la ecuación:

$$V = K [\text{NO}_2]^2$$

y la constante de velocidad viene dada por la ecuación (Ecuación de Arrhenius):

$$K = A \cdot e^{(-E_a/R.T)}$$



La ecuación de Arrhenius pone de manifiesto que una variación de la temperatura influye en el valor de la constante de velocidad y la velocidad de reacción depende de dicha constante. En efecto,

E_a

si aumenta la temperatura la potencia (- -----) incrementa su
 $R \cdot T$

valor y, en consecuencia aumenta la velocidad de reacción.

c) **FALSO.**- Según la ecuación de velocidad el orden de reacción total es 2.

d) **FALSO.** Las unidades de velocidad de reacción son:

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

18.- En la reacción de formación de agua a partir de sus componentes han desaparecido 0,2 mol/L de oxígeno en 3 s. Calcula la velocidad de reacción en ese intervalo de tiempo, referido a un reactivo y al producto.

Resolución:



$$V_{\text{REACCIÓN}} = - \frac{1}{1} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = - \frac{1}{(1/2)} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{1} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

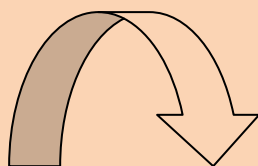
$$V_{\text{REACCIÓN}} = - V_{\text{H}_2} = - 2 V_{\text{O}_2} = V_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

Los signos **negativos** nos indican **consumo de reactivo** y los **positivos obtención de productos**.

De la ecuación (1) deducimos:

$$V_{\text{H}_2} = 2 V_{\text{O}_2} \quad (2)$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 2 V_{\text{O}_2} \quad (3)$$



Si calculamos la **velocidad de consumo del O_2** podremos conocer las otras velocidades. Velocidad de reacción con respecto al O_2 :

$$V_{O_2} = \Delta[O_2]/\Delta t = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / 3 \text{ s} = 0,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

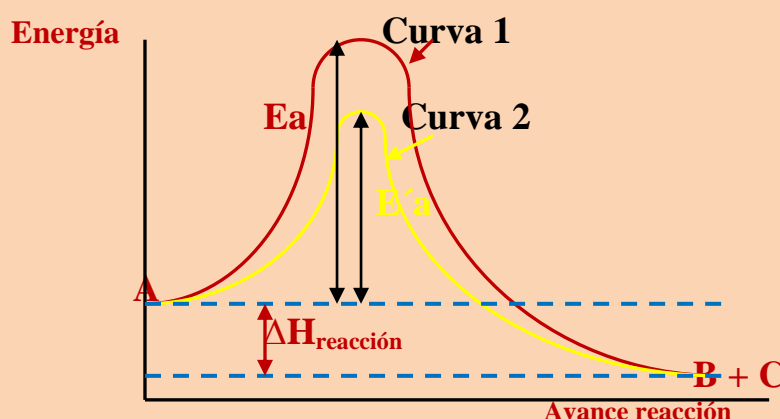
De la ecuación (2):

$$V_{H_2} = 2 V_{O_2} = 2 \cdot 0,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

De la ecuación (3):

$$V_{H_2O} = 2 \cdot V_{O_2} = 2 \cdot 0,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

19.- Considerando el diagrama de energía que se muestra, para la reacción: $A \rightarrow B + C$ conteste razonadamente a las siguientes preguntas:



- a) ¿Cuál puede ser la causa de la diferencia entre la curva 1 y la 2?. b) ¿Para cuál de las dos curvas la reacción transcurre a mayor velocidad?. c) ¿Qué le sucederá a las constantes de velocidad de reacción si se aumenta la temperatura?. d) ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?.

Septiembre 2008

Resolución:

- a) Se observa claramente que $E'a < E_a$. La curva nº 2 corresponde a un proceso que ha sido **catalizado disminuyendo la Energía de Activación** del proceso

- b) La *curva nº 2* tiene una Energía de Activación menor lo que *provoca un aumento de la velocidad*. Una reacción es tanto más rápida cuanto menor es su Energía de Activación.
- c) Al *aumentar la temperatura* aumenta el valor de la *Constante de velocidad* y por lo tanto *aumentando la velocidad del proceso*.
- d) La Energía de reacción viene dada por la ecuación:

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{productos}} - \sum \Delta H_{\text{reactivos}} \quad (1)$$

Se observa claramente que:

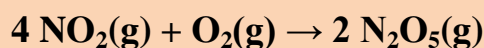
$$\sum \Delta H_{\text{productos}} < \sum \Delta H_{\text{reactivos}}$$

Luego en la ecuación (1) se cumple:

$$\Delta H_{\text{reacción}} < 0$$

Se trata de un proceso *Exotérmico*.

20.- Escribe la expresión de la velocidad instantánea para la siguiente reacción química referida a la formación de productos:



El oxígeno molecular en un instante dado se está consumiendo con una velocidad de $0,024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. ¿Con qué velocidad se está formando en ese mismo instante el producto N_2O_5 ?

Resolución:

$$V = - \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = - \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}$$

En lo referente a la velocidad de formación del N_2O_5 :

$$V = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = - (-0,024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = 0,024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Sabemos que:

$$V = \frac{1}{2} \cdot \frac{d [N_2O_5]}{dt} ; \quad \frac{1}{2} \cdot \frac{d [N_2O_5]}{dt} = 0,024 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

Luego:

$$\frac{d [N_2O_5]}{dt} = 0,048 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

21.- A partir de los datos de la tabla adjunta, referidos a la reacción
 $2 A + B \rightarrow C$, calcula la velocidad media de reacción en los intervalos:
 $t = 0 \text{ s} \rightarrow t = 10 \text{ s}$ y $t = 6 \text{ s} \rightarrow t = 10 \text{ s}$

TIEMPO	0	2	4	6	8	10
[A]mol/L	2,00	1,05	0,75	0,59	0,48	0,41
[B]mol/L	1,00	0,53	0,37	0,29	0,24	0,21

Resolución:

Utilizaremos el reactivo A para el cálculo de las V_m .

$$\text{De } t = 0 \rightarrow t = 10 \text{ s} \rightarrow V_m = - \frac{1}{2} \frac{[A]_{10} - [A]_0}{10 \text{ s} - 0 \text{ s}}$$

$$V_m = - \frac{1}{2} \frac{0,41 \text{ mol/L} - 2,00 \text{ mol/L}}{10 \text{ s}} =$$

$$V_m = 0,079 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

$$\text{De } t = 6 \text{ s} \rightarrow t = 10 \text{ s} \rightarrow V_m = - \frac{1}{2} \cdot \frac{[A]_{10} - [A]_6}{10 \text{ s} - 6 \text{ s}}$$

$$V_m = - \frac{1}{2} \cdot \frac{0,41 \text{ mol/L} - 0,59 \text{ mol/L}}{4 \text{ s}} =$$

$$V_m = 0,0225 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

22.- En la reacción de obtención del etano por hidrogenación del eteno han desaparecido 5 mol/L de eteno durante los primeros 15 s de la reacción. Calcula la velocidad de formación del etano así como, la desaparición del eteno y del hidrógeno.

Resolución:



$$V_{\text{REACCIÓN}} = - 1/1 \text{ d}[\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2]/\text{dt} = - 1/1 \text{ d}[\text{H}_2]/\text{dt} = 1/1 \text{ d}[\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3]/\text{dt}$$

De donde podemos deducir que:

$$- V_{\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2} = - V_{\text{H}_2} = V_{\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3} \quad (1)$$

$$V_{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2} = \Delta[\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2]/\Delta t = 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / 15 \text{ s} = 0,33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Según la condición (1):

$$V_{\text{H}_2} = 0,33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$V_{\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3} = 0,33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

23.- En la reacción de obtención del amoníaco a partir de sus componentes han desaparecido 85 mol/L de nitrógeno en 45 s. Calcula la velocidad de reacción en ese intervalo de tiempo, referida a los reactivos y al producto.



Resolución:

$$V_R = - 1/3 \text{ d}[\text{H}_2]/\text{dt} = - 1/1 \text{ d}[\text{N}_2]/\text{dt} = 1/2 \text{ d}[\text{NH}_3]/\text{dt}$$

$$V_R = 1/3 V_{\text{H}_2} = V_{\text{N}_2} = 1/2 V_{\text{NH}_3}$$

De última ecuación podemos deducir:

$$V_{H_2} = 3 V_{N_2}$$

$$V_{NH_3} = 2 V_{N_2}$$

$$V_{N_2} = \Delta[N_2]/\Delta t = 85 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / 45 \text{ s} = 1,88 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$V_{H_2} = 3 V_{N_2} = 3 \cdot 1,88 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 5,64 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$V_{NH_3} = 2 V_{N_2} = 2 \cdot 1,88 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 3,76 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

24.- La reacción en fase gaseosa:

$A + B \rightarrow C + D$ es endotérmica y su ecuación cinética es: $v = k \cdot [A]^2$. Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: a) El reactivo A se consume más deprisa que el B. b) Un aumento de la 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. Septiembre 2004

Resolución:

- a) El consumo del reactivo A es exactamente el mismo que el del reactivo B. Podemos establecer que:

$$V = - \frac{d[A]}{dt} ; V = - \frac{d[B]}{dt}$$

por lo que podemos establecer que:

$$V = - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[B]}{dt}$$

- b) Según la ecuación General de los Gases Perfectos:

$$P \cdot V = n_{\text{totales}} \cdot R \cdot T$$

Despejamos el V:

$$V = \frac{n_{\text{totales}} \cdot R \cdot T}{P}$$

En la ecuación:

$$[A] = \frac{n_A}{V}$$

podemos sustituir el valor de V:

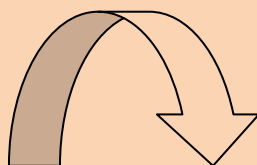
$$[A] = \frac{n_A}{\frac{n_{\text{totales}} \cdot R \cdot T}{P}} = \frac{n_A \cdot P}{n_{\text{totales}} \cdot R \cdot T} = X_A \cdot \frac{P}{R \cdot T} \quad (1)$$

En donde X_A = Fracción Molar del reactivo A

Al *aumentar la presión*, según (1), *aumenta la [A]* y por lo tanto *aumenta la velocidad* de reacción.

- c) La velocidad de reacción no puede permanecer constante puesto que depende de la $[A]$ y esta *va disminuyendo* en el transcurso de la reacción.
- d) El *aumento de la velocidad de reacción* al *aumentar la temperatura* es independiente de que la reacción sea *Endo* o *Exotérmica*.

La única afirmación *verdadera es la b)*.



26.- Supongamos la reacción: $A \rightarrow B + C$. La concentración de A varía con el tiempo de la forma siguiente:

<u>[A]mol. L⁻¹</u>	<u>TIEMPO (s)</u>
0,50	0
0,48	5
0,41	10
0,30	15

- a) ¿Cuál es la velocidad media de la reacción en los primeros 5 s?
 b) ¿Y entre los 5 y 15 s?

Resolucion:

a) $V = \Delta[A]/\Delta t = [A]_5 - [A]_0 / t_f - t_0 = (0,48 - 0,50) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / (5-0)\text{s} =$
 $= -4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (el signo negativo representa consumo)

b) $V = \Delta[A]/\Delta t = [A]_{15} - [A]_5 / t_f - t_0 = (0,30 - 0,48) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / (15 - 5)\text{s} =$
 $= -1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (el signo negativo representa consumo)

27.- Para la reacción: $4 \text{NH}_3 (\text{g}) + 3 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{N}_2 (\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$, experimentalmente se determinó que, en un momento dado, la velocidad de formación del N_2 era de $0,27 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Responde a las siguientes cuestiones: a) ¿Cuál era la velocidad de la reacción en ese momento? b) ¿Cuál era la velocidad de formación del agua en ese momento? c) ¿A qué velocidad se estaba consumiendo el NH_3 en ese momento? d) Si la ley de velocidad para esta reacción fuera: $v = k \cdot [\text{NH}_3]^2 \cdot [\text{O}_2]$. ¿Cuáles serían las unidades de la constante de velocidad?
 (Comunidad Valenciana 2017)

Solución:

- a) La velocidad de reacción viene dada por la ecuación:

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

$$V_{\text{reacción}} = -\frac{1}{4} V_{\text{NH}_3} = -\frac{1}{3} V_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} \cdot V_{\text{N}_2} = \frac{1}{6} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$V_{\text{N}_2} = \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = 0,27 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$V_{\text{reacción}} = \frac{1}{2} V_{\text{N}_2} = \frac{1}{2} \cdot 0,27 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0,135 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{b) } V_{\text{reacción}} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} ; V_{\text{reacción}} = \frac{1}{6} V_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \cdot V_{\text{reacción}} = 6 \cdot 0,135 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0,81 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

c) Según el apartado a)

$$V_{\text{reacción}} = -\frac{1}{4} V_{\text{NH}_3} ; V_{\text{NH}_3} = -4 \cdot 0,135 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$V_{\text{NH}_3} = -0,54 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

El signo negativo representa consumo.

d) Si la ecuación de velocidad obedece a la expresión:

$$v = k \cdot [\text{NH}_3]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

Las unidades de K son:

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = K \cdot (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 \cdot (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = K \cdot \text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$$

Despejamos K:

$$K = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}} = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

28.- En el roceso $2 A \rightarrow B + C$, la concentración del reactivo A varía con el tiempo según: $[A] = 0,05 - 4 \cdot 10^{-4} \cdot t$, donde t está en minutos.
a) Obtén la formula que da la velocidad de reacción del proceso; b) calcula la V_0 ; c) calcula la velocidad al cabo de 25 minutos.

Resolución:

a) $V = d[A]/dt$

b) $V_0 = d(0,05 - 4 \cdot 10^{-4} \cdot t)/dt = 0 - 4 \cdot 10^{-4} =$

$= - 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

El valor **NEGATIVO** implica consumo de reactivo.

c) Según hemos visto en el apartado anterior, la ecuación de la velocidad ($V_0 = 0,05 - 4 \cdot 10^{-4}$) **NO DEPENDE DEL TIEMPO** y por lo tanto su valor a los 25 minutos será igual a la velocidad inicial, es decir, $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Hagamos unos cálculos:

$$[A]_0 = 0,05 - 4 \cdot 10^{-4} t = 0,05 - 4 \cdot 10^{-4} \cdot 0 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[A]_{25} = 0,05 - 4 \cdot 10^{-4} \cdot 25 = 0,05 - 0,01 = 0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$V_m = \frac{\Delta[]}{\Delta t} = \frac{[A]_{25} - [A]_0}{t_f - t_0} = \frac{0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{25 - 0} =$$

$$\frac{-0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{25 \text{ min}}$$

$$= - 0,0004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = - 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Obtenemos el mismo valor de V_0 .

Sin embargo es interesante recordar que la **velocidad de reacción no es constante**. Al principio, cuando la **concentración de reactivos es mayor**, también es **mayor la probabilidad de que se den choques entre las moléculas de reactivo**, y la **velocidad es mayor**. A medida que la reacción avanza, al ir disminuyendo la concentración de los

reactivos, disminuye la probabilidad de choques y con ella la velocidad de la reacción.

En este ejemplo, en el apartado **a)** hemos demostrado que la ecuación de la velocidad ($V_0 = 0,05 - 4 \cdot 10^{-4}$) no dependía del tiempo y por lo tanto **PERMACE CONSTANTE**.

Nuestra reacción obedece a una ecuación de velocidad del tipo:

$$V = k [A]^2$$

Según esta ecuación, conociendo el valor de la constante de velocidad, podríamos conocer la velocidad de reacción en función del cambio de la concentración del reactivo.

29.- La constante de velocidad de una reacción de primer orden es 0,0346 a 25°C. Si la Energía de Activación es 50,2 KJ/mol, ¿Cuánto vale K a 40°C? ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad?
DATO: $R = 8,31 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Resolución:

Arrhenius nos permite establecer la ecuación:

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

$$\text{A } T_1 = 273 + ^\circ\text{C} = 273 + 25 = 298 \text{ K} \rightarrow K_1 = 0,0346$$

$$\text{A } T_2 = 273 + 40 ^\circ\text{C} = 313 \text{ K} \rightarrow K_2?$$

$$E_a = 50,2 \text{ KJ/mol} = 50200 \text{ J/mol}$$

Nos vamos a (1):

$$\ln \frac{0,0346}{K_2} = \frac{50200 \text{ J/mol}}{8,31 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{313} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\ln 0,0346 - \ln K_2 = \frac{50200 \text{ J/mol}}{8,31 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} (0,0032 - 0,0033) 1/\text{K}$$

$$-3,36 - \ln K_2 = -1,2 ; -\ln K_2 = 3,36 - 1,2 ; \ln K_2 = -3,36 + 1,2$$

$$\ln K_2 = -2,16 ; K_2 = e^{(-2,16)} ; K_2 = 0,11$$

(K₂ no tiene unidades según este desarrollo)

Las unidades de K₂, como la reacción es de orden 1, la ecuación de velocidad toma la forma de:

$$V = K [A]$$

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = K \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \text{s}^{-1}$$

30.- En ciertas condiciones la velocidad de formación del agua viene dada por la ecuación:

$$V = K [\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2] \quad (1)$$

Indicar:

- El orden de reacción
- Las unidades de la K de velocidad

Resolución:

- Orden **2** con respecto al **H₂**.
Orden **1** con respecto al **O₂**
Orden total = 2 + 1 = **3** → **Tercer orden**

b) Nos vamos a la ecuación (1) y sustituimos unidades:

$$V = K [H_2]^2 \cdot [O_2]$$

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = K (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = K \text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$$

$$K = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / \text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3} = \text{mol}^2 \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

31.- La reacción $A + B \rightarrow AB$ es de primer orden respecta a A y a B. Cuando las concentración de A es 0,2 M y la de B 0,8 M, la velocidad de formación de AB es de $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

a) Calcula el valor de la K de velocidad.

b) ¿Cuánto valdrá la velocidad de reacción en el momento en que $[A] = 0,1 \text{ moles/L}$ y $[B] = 0,4 \text{ moles/L}$?

Resolución:

a) Reacción química: $A + B \rightarrow AB$

Ecuación de velocidad: $V = K \cdot [A] \cdot [B]$

Sustituímos unidades:

$$5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = K \cdot 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / 0,16 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

$$K = 35 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

b) Recordemos que:

$$V = K [A] [B]$$

La **K** solo depende de la temperatura, como no nos dicen nada al respecto, el valor de **K permanece constante**.

Sustituimos valores:

$$V = 35 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \\ = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

32.- La descomposición de una sustancia A sigue una cinética de primer orden, cuya constante vale $K = 0,6 \text{ s}^{-1}$. Si la concentración inicial de A es de 0,5 M, ¿Cuál será la concentración de A cuando hayan transcurrido 3 segundos.

Resolución:

Según Arrhenius:

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{(-K \cdot t)}$$

$$[A] = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot e^{(-0,6 \cdot \text{s}^{-1} \cdot 3 \text{ s})}$$

$$[A] = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot e^{(-1,8)}$$

$$[A] = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,16 = 0,08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

33.- La ecuación de velocidad para la reacción $A \rightarrow B$, es de la forma:

$$V = K \cdot [A]^a$$

Utilizando los datos de la tabla siguiente:

<u>[A] (M)</u>	<u>Velocidad (mol · l⁻¹ · s⁻¹)</u>
0,1	$6 \cdot 10^{-4}$
0,2	$2,4 \cdot 10^{-3}$

Encuentra el Orden de Reacción respecto a A y el Orden Total.

Resolución:

Utilizando la reacción:

$$V = K \cdot [A]^{\alpha}$$

Podemos estudiar los valores de la tabla y sustituir:

$$V_1 = K (0,1)^{\alpha} ; 6 \cdot 10^{-4} = K (0,1)^{\alpha}$$

$$V_2 = K (0,2)^{\alpha} ; 2,4 \cdot 10^{-3} = K (0,2)^{\alpha}$$

Si dividimos V_1 entre V_2 :

$$6 \cdot 10^{-4} / 2,4 \cdot 10^{-3} = K (0,1)^{\alpha} / K (0,2)^{\alpha}$$

$$0,25 = (1/2)^{\alpha} ; 1/4 = (1/2)^{\alpha}$$

$$(1/2)^2 = (1/2)^{\alpha} \rightarrow \alpha = 2$$

Orden de reacción respecto a A = 2 → Orden total = 2

34.- Una reacción de un reactivo A con un reactivo B muestra los siguientes datos de velocidad cuando se estudia a diferentes concentraciones de A y de B:

<u>Nº EXPERIMENTO</u>	<u>[A] M</u>	<u>[B] M</u>	<u>V_0 (mol.L⁻¹.s⁻¹)</u>
1º	0,02	0,01	$4,4 \cdot 10^{-4}$
2º	0,02	0,02	$17,6 \cdot 10^{-4}$
3º	0,04	0,02	$35,2 \cdot 10^{-4}$
4º	0,04	0,04	$140,8 \cdot 10^{-4}$

Halla su ecuación de velocidad.

Resolución:

La ecuación de velocidad será de la forma:

$$V = K [A]^{\alpha} [B]^{\beta}$$

Vamos a calcular los Ordenes de Reacción " α " y " β ". Para ello dividiremos, miembro a miembro, el experimento N°1 por el N° 2:

$$\begin{cases} V_1 = K [A]^\alpha [B]^\beta \\ V_2 = K [A]^\alpha [B]^\beta \end{cases} \begin{cases} 4,4 \cdot 10^{-4} = K (0,02)^\alpha (0,01)^\beta \\ 17,6 \cdot 10^{-4} = K (0,02)^\alpha (0,02)^\beta \end{cases}$$
$$4,4 \cdot 10^{-4} / 17,9 \cdot 10^{-4} = K (0,02)^\alpha (0,01)^\beta / K (0,02)^\alpha (0,02)^\beta$$

$$0,25 = (0,02/0,02)^\alpha (0,01/0,02)^\beta ; 0,25 = 1^\alpha \cdot (1/2)^\beta ; 1^\alpha = 1$$

$$1/4 = (1/2)^\beta ; (1/2)^2 = (1/2)^\beta$$

A bases iguales, exponentes iguales:

$$\beta = 2$$

Si dividimos el experimento N°2 entre el experimento N° 3:

$$\begin{cases} V_2 = K (0,02)^\alpha (0,02)^\beta \\ V_3 = K (0,04)^\alpha (0,02)^\beta \end{cases} \begin{cases} 17,6 \cdot 10^{-4} / 35,2 \cdot 10^{-4} = (0,02/0,04)^\alpha (0,02/0,02)^\beta \\ 0,5 = (1/2)^\alpha \cdot 1^\beta ; 1^\beta = 1 \end{cases}$$

$$(1/2)^1 = (1/2)^\alpha \rightarrow \alpha = 1$$

El valor de la K de equilibrio podemos determinarlo con cualquiera de los experimentos, mientras no cambie la temperatura. La K depende únicamente de la temperatura. Tomemos el experimento N° 1.

Apliquemos la ecuación:

$$V_1 = K [A] \cdot [B]^2$$

Sustituámos valores:

$$4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = K (0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) (0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2$$

$$K = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$$

$$K = 2,2 \cdot 10^2 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

La Ecuación de velocidad es de la forma:

$$V = 2,2 \cdot 10^2 [A] [B]^2$$

35.- Considera la reacción $2 A + B \rightarrow C$ que resulta ser de orden 1 respecto de cada uno de los reactivos. Responde razonadamente las siguientes cuestiones: a) Si la constante de velocidad tiene un valor de $0,021 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y las concentraciones iniciales de A y B son 0,1 y 0,2 M respectivamente, ¿cuál es la velocidad inicial de la reacción? b) Calcula las velocidades de desaparición de A y B en estas condiciones. c) Si, en un experimento distinto, la concentración de A se duplica respecto de las condiciones del apartado a), ¿cuál debe ser la concentración de B para que la velocidad inicial de la reacción sea la misma que en dicho apartado? d) ¿Cómo variará la velocidad de la reacción a medida que avance el tiempo?

Resolución:

a) En función de las ordenes de reacción de los reactivos **A** y **B** la ecuación de la velocidad obedece a la expresión:

$$V = K [A] \cdot [B]$$

Sustituimos los datos:

$$V = 0,021 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,1 \text{ M} \cdot 0,2 \text{ M} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

Recordemos que Molaridad (M) es igual a:

$$M = \frac{\text{mol}}{L} = \text{mol} \cdot L^{-1}$$

$$\text{b) } V_{\text{reacción}} = -\frac{1}{2} \frac{D[A]}{Dt} = -\frac{1}{1} \cdot \frac{d[B]}{dt}$$

$$V_{\text{reacción}} = \frac{1}{2} V_{A \rightarrow} \quad V_A = 2 V_{\text{reacción}}$$

$$V_A = - 2 \cdot V_{\text{reacción}} = - 2 \cdot 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1} = -8,4 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$V_B = - V_{\text{reacción}} = - 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

c) Si $V_{2A} = 2 V_{1A} \rightarrow [A]_2 = 2 [A]_1$; [] = *Concentración Molar*

$$\cancel{K} \cdot [A]_1 \cdot [B]_1 = \cancel{K} \cdot [A]_2 \cdot [B]_2$$

$$[A]_1 \cdot [B]_1 = [A]_2 \cdot [B]_2$$

$$[A]_2 = 2 [A]_1$$

$$\cancel{[A]_1} \cdot [B]_1 = 2 \cancel{[A]_1} \cdot [B]_2$$

$$[B]_1 = 2 [B]_2 ; [B]_2 = \frac{[B]_1}{2} = 0,2/2 = 0,1 \text{ M}$$

d) A medida que transcurre el tiempo la concentración va disminuyendo y según la expresión de velocidad del apartado a):

$$V = K [A] \cdot [B]$$

la velocidad también disminuye.

36.- A 25 °C, una reacción química del tipo: $A (g) \rightarrow B (g) + C (g)$ tiene una constante cinética: $k = 5 \cdot 10^{12} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Conteste a las siguientes preguntas, justificando en todos los casos su respuesta: a) ¿Cuáles son las unidades de la velocidad de reacción?. b) ¿Cuál es el orden global de la reacción?. c) ¿Qué le ocurre a la constante cinética si disminuye la temperatura del sistema?. d) ¿Se trata de una reacción elemental?. Junio 2015 (Materias coincidentes)

Resolución:

a) La ecuación de velocidad de reacción es de la forma:

$$V = K \cdot [A]^x \quad (1)$$

$$K = 5 \cdot 10^{12} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Por otra parte:

$$V = - \frac{d[A]}{dt}$$

en unidades: $V = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Nos vamos a la ecuación (1):

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\text{mol/L})^x$$

$$\frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}} = (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^x$$

$$\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} = (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^x$$

$$(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 = (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^x$$

de donde $X = 2$

El *orden de reacción* no tiene por qué coincidir con el *coeficiente estequiométrico* del reactivo A en el proceso químico. Tal condición solo se produce cuando la reacción se produce en *una sola etapa (reacción elemental)*.

b) También sabemos que:

$$K = A \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}}$$

Por lo que al *descender la temperatura disminuye el valor de K* y por lo tanto la velocidad de reacción también disminuye.

c) Explicado en el apartado a)

d) En estas condiciones la ecuación de velocidad es del tipo:

$$V = K [A]$$

Si trabajamos con unidades:

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = K \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \text{s}^{-1}$$

37.- Para la reacción $aA + bB \rightarrow \text{Productos}$ se obtuvieron los siguientes resultados:

EXPERIENCIA	[A] (MOL . l ⁻¹)	[B] (MOL . l ⁻¹)	VELOCIDAD
1 ^a	0,25	0,25	0,015 (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
2 ^a	0,50	0,25	0,030
3 ^a	0,25	0,50	0,060
4 ^a	0,50	0,50	0,120

Indicar 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, $V = K [A] \cdot [B]^2$
- e) El valor de la constante de velocidad es: $K = 0,96 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Resolución:

- a) **CORRECTA**. Estudiando las experiencias 1 y 2, observamos que al duplicar la [A] manteniendo constante la [B], la velocidad de reacción se duplica. El orden de reacción con respecto a A es $\alpha = 1$.
- b) **FALSA**. Al duplicar la [B] manteniendo constante la de A la velocidad se hace 4 veces mayor. La reacción es de 2º orden respecto a B.
- c) **CORRECTA**. (1 + 2 = 3) Orden total = 3
- d) **CORRECTA**. De la ecuación de velocidad deducimos:

$$V = K \cdot [A] \cdot [B]^2$$

$$K = \frac{V}{[A] \cdot [B]^2}$$

$$K = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \cdot (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2} = \text{mol}^2 \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

38.- Una reacción de un reactivo A con un reactivo B muestra los siguientes datos de velocidad cuando se estudia a diferentes concentraciones de A y de B.

<u>Experimento</u>	<u>[A₀] (mol·l⁻¹)</u>	<u>[B₀] (mol·l⁻¹)</u>	<u>V₀ (mol·l⁻¹·s⁻¹)</u>
1º	0,1	0,1	4 · 10 ⁻⁴
2º	0,2	0,1	1,6 · 10 ⁻³
3º	0,5	0,1	1 · 10 ⁻²
4º	0,5	0,5	1 · 10 ⁻²

Halla:

- a) Su ecuación de Velocidad
 b) La velocidad cuando [A]=[B]= 0,3 M.

Resolución:

- a) Ecuación de la velocidad obedece a la igualdad:

$$V = K [A]^\alpha [B]^\beta$$

Calculemos los Ordenes de Reacción:

Estudiando los experimentos buscaremos aquellos, dos, que nos permitan obtener lo que buscamos.

Dividiremos, miembro a miembro, el experimento Nº 1 por el Nº 2:

$$\begin{cases} V_1 = K [A]^{\alpha}[B]^{\beta} & \left\{ \begin{array}{l} 4 \cdot 10^{-4} = K (0,1)^{\alpha}(0,1)^{\beta} \\ 1,6 \cdot 10^{-3} = K (0,2)^{\alpha}(0,1)^{\beta} \end{array} \right. \end{cases}$$

$$4 \cdot 10^{-4} / 1,6 \cdot 10^{-3} = K (0,1)^{\alpha}(0,1)^{\beta} / K (0,2)^{\alpha}(0,1)^{\beta}$$

$$0,25 = (0,1/0,2)^{\alpha} \cdot (0,1/0,1)^{\beta}$$

$$0,25 = (1/2)^{\alpha} \cdot 1^{\beta} ; 1^{\beta} = 1$$

$$1/4 = (1/2)^{\alpha} ; (1/2)^2 = (1/2)^{\alpha}$$

A bases iguales, exponentes iguales:

$$\alpha = 2$$

Dividamos el experimento Nº 3 entre el experimento Nº 4:

$$\begin{cases} V_3 = K (0,5)^{\alpha}(0,1)^{\beta} & \left\{ \begin{array}{l} 1 \cdot 10^{-2} / 1 \cdot 10^{-2} = (0,5/0,5)^{\alpha}(0,1/0,5)^{\beta} \\ 1 = 1^{\alpha} \cdot (0,1/0,5)^{\beta} ; 1 = (1/5)^{\beta} (1) \\ 1^{\alpha} = 1 \end{array} \right. \end{cases}$$

Tomemos Ln en ambos miembros de (1):

$$\ln 1 = \ln (1/5)^{\beta} ; 0 = \beta \ln(1/5) ; 0 = \beta (\ln 1 - \ln 5)$$

$$0 = \beta \ln 1 - \beta \ln 5$$

$$0 = \beta \cdot 0 - 1,6 \beta ; 0 = 0 - 1,6 \beta ; \beta = 0 / 1,6 = 0 \rightarrow \beta = 0$$

La K de velocidad es misma para todos los experimentos. Tomemos el experimento Nº 1:

$$V_1 = K (0,1)^2 \cdot (0,1)^0 ; 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = K 10^{-2} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

$$K = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / 10^{-2} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} ; K = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

La ecuación de velocidad será:

$$V = 4 \cdot 10^{-2} [A]^2$$

b) Partimos de la ecuación:

$$V = K [A]^2$$

$$V = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} (0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 ;$$

$$V = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

$$V = 36 \cdot 10^{-4} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

39.- La constante de velocidad para la reacción de segundo orden:

$2 \text{ NOBr (g)} \rightarrow 2 \text{ NO (g)} + \text{ Br}_2 \text{ (g)}$ es $0,80 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ a $10 \text{ }^\circ\text{C}$. a)

Escribe la velocidad en función de la desaparición de reactivos y aparición de productos. b) Escribe la ecuación de velocidad en función de la concentración de reactivo. c) ¿Cómo se modificaría la velocidad de reacción si se triplicase la concentración de $[\text{NOBr}]$? d) Calcula la velocidad de la reacción a esta temperatura si $[\text{NOBr}] = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. (Comunidad Valenciana 2015)

Resolución:

$$\text{a) } V_{\text{reacción}} = - \frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{NOBr}]}{dt} \quad (\text{consumo de NOBr})$$

$$V_{\text{reacción}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{NO}]}{dt}$$

$$V_{\text{reacción}} = \frac{1}{1} \cdot \frac{d[\text{Br}_2]}{dt}$$

b) La ecuación de velocidad, siendo de 2º orden respecto a NOBr, es de la forma:

$$V = K \cdot [\text{NOBr}]^2$$

c) Si $[\text{NOBr}]_2 = 3 [\text{NOBr}]_1$

$$V = K \cdot [\text{NOBr}]_2^2$$

$$V = K \cdot [3 \text{ NOBr}]_1^2$$

$$V = K \cdot 9 [\text{NOBr}]_1 = 9 K [\text{NOBr}]_1$$

d) Si $[\text{NOBr}] = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $K = 0,80 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

$$V = K [\text{NOBr}]^2 = 0,8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2$$

$$V = 0,05 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

$$V = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

40.- Una reacción de un reactivo A con un reactivo B muestra los siguientes datos de velocidad cuando se estudia a diferentes concentraciones de A y de B:

<u>Nº EXPERIMENTO</u>	<u>[A] M</u>	<u>[B] M</u>	<u>Vo (mol · L⁻¹ · s⁻¹)</u>
1º	0,2	0,2	8 · 10 ⁻⁴
2º	0,4	0,2	3,2 · 10 ⁻³
3º	1	0,2	2 · 10 ⁻²
4º	1	1	2 · 10 ⁻²

Halla:

- Su ecuación de velocidad
- La velocidad cuando $[\text{A}]=[\text{B}] = 0,5 \text{ M}$

Resolución:

a) La ecuación de velocidad será de la forma:

$$V = K [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$$

Calculemos los Ordenes de Reacción. Para ello trabajamos con los cuatro experimentos, dos a dos.

Dividamos el experimento 1º entre el experimento 2

$$\begin{cases} V_1 = K [0,2]^{\alpha}[0,2]^{\beta} \\ V_2 = K [0,4]^{\alpha}[0,2]^{\beta} \end{cases} \left\{ \begin{array}{l} \text{Recordar que la } K \text{ vale lo mismo para los} \\ \text{cuatro experimentos, mientras no cambie} \\ \text{la temperatura.} \end{array} \right.$$

$$V_1/V_2 = K [0,2]^{\alpha}[0,2]^{\beta} / K [0,4]^{\alpha}[0,2]^{\beta}$$

$$8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = (0,2/0,4)^{\alpha} (0,2/0,2)^{\beta}$$

$$0,25 = (1/2)^{\alpha} 1^{\beta} ; 1^{\beta} = 1$$

$$1/4 = (1/2)^{\alpha} ; (1/2)^2 = (1/2)^{\alpha}$$

A bases iguales exponentes iguales:

$$\alpha = 2$$

Dividimos el experimento 3 entre el experimento 4:

$$\begin{cases} V_3 = K [1]^{\alpha}[0,2]^{\beta} \\ V_4 = K [1]^{\alpha}[1]^{\beta} \end{cases} \left\{ \begin{array}{l} V_3/V_4 = K [1]^{\alpha}[0,2]^{\beta} / K [1]^{\alpha}[1]^{\beta} \\ 2 \cdot 10^{-2} / 2 \cdot 10^{-2} = (1)^{\alpha} (0,2/1)^{\beta} \end{array} \right.$$

$$1 = 1^{\alpha} (0,2/1)^{\beta} ; 1^{\alpha} = 1$$

$$1 = (0,2/1)^{\beta} ; 1 = (2 \cdot 10^{-1})^{\beta} ; 1 = 2^{\beta} \cdot 10^{-\beta}$$

Tomamos Ln en ambos miembros:

$$\text{Ln } 1 = \text{Ln } (2^{\beta} \cdot 10^{-\beta}) ; 0 = \text{Ln } 2^{\beta} + \text{Ln } 10^{-\beta} ; 0 = \beta \text{ Ln } 2 - \beta \cdot \text{Ln } 10$$

$$0 = \beta \cdot 0,69 - \beta \cdot 2,3 ; 0 = 0,69\beta - 2,3\beta ; 0 = -1,61 \beta$$

$$\beta = 0/-1,61$$

$$\beta = 0$$

La **K** la podremos conocer con cualquiera de los 4 experimentos.
Tomemos, por ejemplo, el 1ª:

$$V_1 = K [A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

$$8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = K (0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 (0,2)^0 ;$$

$$K = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / 0,04 \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$$

$$K = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

La ecuación de velocidad será:

$$V = 2 \cdot 10^{-2} [A]^2[B]^0 ; [B]^0 = 1 \rightarrow V = 2 \cdot 10^{-2} [A]^2$$

b) Del apartado anterior sabemos que:

$$V = K [A]^2$$

$$V = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2$$

$$V = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 0,25 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

$$V = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

41.- Una sustancia A se descompone según una reacción de segundo orden. A 600 K el valor de la constante de velocidad es $K = 0,55 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

- ¿Cuál es la velocidad de descomposición a esta temperatura, si $[A] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ moles/L}$?
- Si a 6725 K, $K = 1,50 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, ¿Cuál es la energía de activación de la reacción en el intervalo de temperatura considerado?

Resolución:

a) La ecuación cinética de velocidad obedece a la igualdad:

$$V = K [A]^2$$

A 600 K:

$$V = 0,55 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L})^2$$

$$V = 4,95 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

b) La constante de velocidad depende de la temperatura, según la ecuación:

$$K = A \cdot e^{(-E_a/R.T)}$$

A 600 K:

$$0,55 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot 600 \text{ K}}} \quad (1)$$

A 625 K:

$$1,50 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot 625 \text{ K}}} \quad (2)$$

Dividiendo (2) entre (1):

$$\frac{1,50}{0,55} = e^{\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{625} - \frac{1}{600} \right)}$$

$$2,72 = e^{\frac{25 \cdot E_a}{(25 \cdot E_a / 3,75 \cdot 10^5 \cdot \text{K} \cdot R)}}$$

Tomando Ln:

$$\text{Ln } 2,72 = \frac{25 \cdot E_a}{3,75 \cdot 10^5 \text{ K} \cdot 8,31 \text{ J/K} \cdot \text{mol}} \cdot \text{Ln } 2$$

$$1. 3,75 \cdot 10^5 \text{ K} \cdot 8,31 \text{ J/K} \cdot \text{mol} = 25 \text{ Ea} \cdot 1$$

$$Ea = 1,24 \cdot 10^5 \text{ J/mol} = 125000 \text{ J/mol}$$

42.- Para la reacción, $\text{NO (g)} + \text{O}_3 \text{ (g)} \rightarrow \text{NO}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)}$, la ley de velocidad es: $v = k \cdot [\text{NO}] [\text{O}_3]$. Cuando las concentraciones iniciales de NO y O₃ son $[\text{NO}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-6}$, $[\text{O}_3]_0 = 3,0 \cdot 10^{-6}$ moles · L⁻¹, respectivamente, la velocidad inicial de reacción es $6,6 \cdot 10^{-5}$ mol · L⁻¹ · s⁻¹. a) Determina las unidades de la constante de velocidad k. b) Calcula el valor de la constante de velocidad, k, de la reacción. c) Calcula la velocidad de la reacción si las concentraciones iniciales son $[\text{NO}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-6}$ y $[\text{O}_3]_0 = 9,0 \cdot 10^{-6}$ moles · L⁻¹, respectivamente. (Comunidad Valenciana 2014)

Resolución:

- a) En función de la ecuación de velocidad podemos determinar el valor y las unidades de la Constante de velocidad:

$$V = K [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]$$

Sustituimos valores:

$$6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = K \cdot 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$$

Despejamos K:

$$K = \frac{6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} =$$
$$K = \frac{6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{3 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = 2,2 \cdot 10^7 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

- b) Resuelto en el apartado a)
c) Calcular la velocidad de reacción cuando:

$$[\text{NO}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ y } [\text{O}_3]_0 = 9,0 \cdot 10^{-6} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$V = K [NO] \cdot [O_3]$$

$$V = 2,2 \cdot 10^7 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 9 \cdot 10^{-6} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} =$$

$$= 594 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

43.- Determinar el valor de la Energía de Activación para una reacción cuya constante de velocidad se duplica cuando pasamos de 15 a 25°C.

DATO: R 0 8,31J/(K . mol)

Resolución:

$$A T = 273 + 15^\circ\text{C} = 288 \text{ K} \rightarrow K_1$$

$$A T = 273 + 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K} \rightarrow K_2$$

Recordemos que :

$$\text{Ln} \frac{K_1}{K_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1)$$

Al pasar de 15°C a 25°C el valor de la constante de velocidad se duplica:

$$K_2 = 2 K_1$$

Nos vamos a la ecuación (1):

$$\text{Ln} \frac{K_1}{2 K_1} = \frac{E_a}{8,31 \cdot \text{J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{288} \right) \frac{1}{\text{K}}$$

$$\text{Ln} \frac{1}{2} = \frac{E_a}{8,31 \text{ J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1}} (0,0033 - 0,0034) \frac{1}{\text{K}}$$

$$\text{Ln} 1 - \text{Ln} 2 = -1,20 \cdot 10^{-5} \frac{E_a}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$0 - 0,69 = -1,20 \cdot 10^{-5} \frac{E_a}{J \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$E_a = \frac{-0,69 \cdot J \cdot \text{mol}^{-1}}{-1,20 \cdot 10^{-5}} = 5,7 \cdot 10^4 J \cdot \text{mol}^{-1}$$

44.- El N₂O a temperaturas altas se descompone según la reacción:



Dicha reacción es de orden 1 y su constante de velocidad a 780°C es K = 3,4 s⁻¹. Si [N₂O]₀ = 0,40 mol · L⁻¹, calcula su concentración al cabo de 0,4 s.

Resolución:

Para una ecuación de primer orden se cumple que:

$$\ln [\text{N}_2\text{O}] = -K \cdot t + \ln [\text{N}_2\text{O}]_0$$

Sustituyendo valores:

$$\ln [\text{N}_2\text{O}] = -3,4 \cancel{\text{s}^{-1}} \cdot 0,4 \cancel{\text{s}} + \ln 0,40 = -2,3$$

$$[\text{N}_2\text{O}] = e^{-2,3} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

45.- La velocidad de la reacción A + 2B → C en fase gaseosa solo depende de la temperatura y de la concentración de A, de tal manera que si se duplica la concentración de A la velocidad de reacción también se duplica.

- Justifique para qué reactivo cambia más deprisa la concentración.
- Indique los órdenes parciales respecto de A y B y escriba la ecuación cinética.
- Indique las unidades de la velocidad de reacción y de la constante cinética.
- Justifique cómo afecta a la velocidad de reacción una disminución de volumen a temperatura constante.

Resolución:

- a) La relación entre las velocidades de consumo de los reactivos A y B de esta reacción viene dada por:

$$V_B = 2 V_A \longleftrightarrow V_A = \frac{1}{2} V_B$$

Una molécula de A necesita dos moléculas de B.

Deducimos que la **velocidad de consumo de A** es **menor que la de B** (concretamente, la mitad), y, por lo tanto la **[B]** cambia más deprisa ya que se consume a una **velocidad mayor**.

- b) La reacción objeto de nuestro estudio es:



Nos dicen que la velocidad de la reacción solo **depende** de la **temperatura** y de la **concentración del reactivo A**. Según lo dicho el reactivo **B** ni pincha ni corta en esta reacción, situación que se podría explicar con la ecuación cinética de la velocidad:

$$V = K [A] \cdot [B]^2$$

El reactivo **B** tiene que tener un **orden de reacción igual a cero**:

$$V = K [A] \cdot [B]^0 \rightarrow V = K [A]$$

El orden de reacción respecto al reactivo **A** es de **1**.

La ecuación $V = K [A]$ constata el hecho de que al **duplicar** la concentración del reactivo A se **duplica** el valor de la velocidad de reacción.

- c) Unidades de la velocidad de una reacción, sea cual sea esta, son:

$$V = \frac{d[A]}{dt} \quad ; \quad V = \frac{\text{moles}_A / L}{s} \quad ; \quad V = \text{mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

Si nos vamos a la ecuación cinética de velocidad:

$$V = K [A]$$

Despejamos el valor de K:

$$K = \frac{V}{[A]}$$

Sustituimos las unidades:

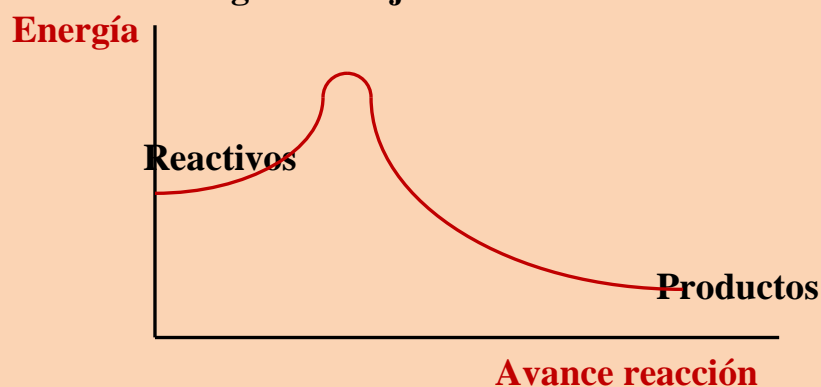
$$K = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{moles}_A / \text{L}} = \frac{\cancel{\text{mol}} \cdot \cancel{\text{L}^{-1}} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \cancel{\text{L}}}{\cancel{\text{mol}}} = \text{s}^{-1}$$

d) Si recordamos que:

$$[A] = \frac{\text{N}^\circ \text{ moles}_A}{V}$$

Una *disminución de volumen* supondría un *aumento de la concentración* del reactivo *A*, con lo cual, la *velocidad aumentará*.

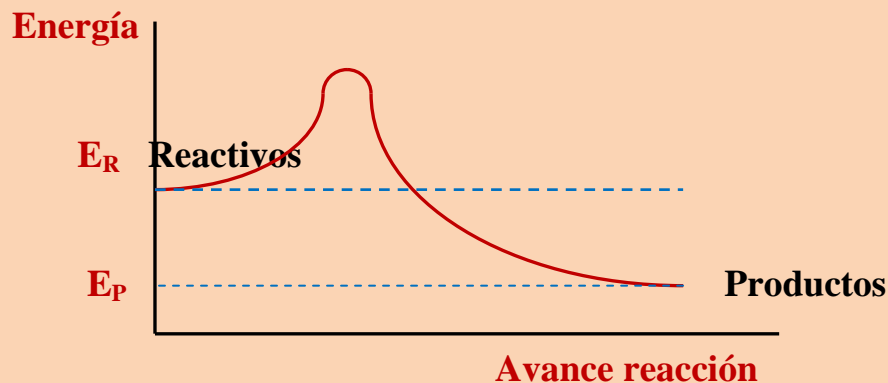
46.- Teniendo en cuenta la gráfica adjunta:



- Indique si la reacción es exotérmica o endotérmica
- Represente ΔH de reacción
- Represente la curva de la reacción al añadir un catalizador positivo
- ¿Qué efecto produce el añadir el catalizador positivo?

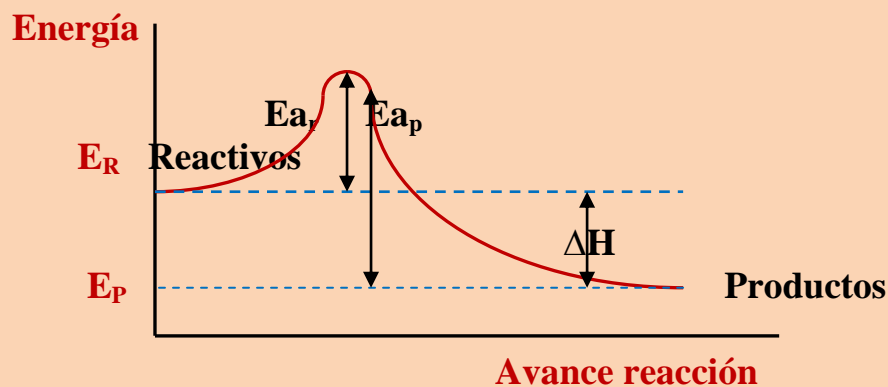
Resolución:

a)



Se trata de una reacción exotérmica puesto que el contenido energético de los productos es inferior al de los reactivos.

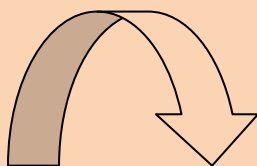
b)



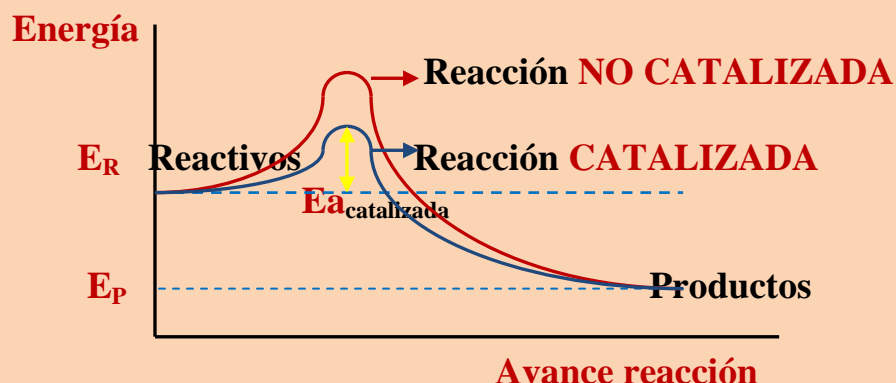
$$\Delta H = E_{\text{productos}} - E_{\text{reactivos}}$$

Como $E_{\text{reactivos}} > E_{\text{productos}}$, la ecuación anterior quedaría:

$$\Delta H < 0 \text{ (corresponde a una reacción exotérmica)}$$



c)



d) El catalizador positivo hace posible la disminución de la Energía de Activación, con lo cual los choques entre las moléculas de los reactivos alcanzarán rápidamente la citada Energía. Como consecuencia la velocidad de la reacción química AUMENTA.

47.- La descomposición del amoniaco (NH_3) no es espontánea en ausencia de un catalizador. ¿Estás de acuerdo con tal afirmación?

Resolución:

NO. Un catalizador no hace un proceso espontáneo en otro no espontáneo.

El catalizador es capaz de *disminuir* la Energía de Activación de un proceso químico lo que lleva consigo un *aumento en la velocidad* de reacción.

48.- Escribe la ecuación de velocidad de una reacción:



Para la cual:

Nº EXPER.	[A] M	[B] M	[C] M	V_0 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
1º	0,4	0,1	0,2	$4 \cdot 10^{-4}$
2º	0,4	0,2	0,4	$3,2 \cdot 10^{-3}$
3º	0,2	0,2	0,2	$4 \cdot 10^{-4}$
4º	0,4	0,1	0,4	$1,6 \cdot 10^{-3}$

Resolución:

La ecuación de velocidad tendrá la expresión:

$$V = K [A]^{\alpha} [B]^{\beta} [C]^{\gamma}$$

Determinemos los Órdenes de Reacción:

Dividamos, miembro a miembro, el experimento Nº 1 entre el experimento Nº 4:

$$\left. \begin{aligned} V_1 &= K (0,4)^{\alpha} (0,1)^{\beta} (0,2)^{\gamma} \\ V_4 &= K (0,4)^{\alpha} (0,1)^{\beta} (0,4)^{\gamma} \end{aligned} \right\}$$

$$V_1/V_4 = K (0,4)^{\alpha} (0,1)^{\beta} (0,2)^{\gamma} / K (0,4)^{\alpha} (0,1)^{\beta} (0,4)^{\gamma}$$

$$4 \cdot 10^{-4} / 1,6 \cdot 10^{-3} = (0,4/0,4)^{\alpha} (0,1/0,1)^{\beta} (0,2/0,4)^{\gamma}$$

$$0,25 = 1^{\alpha} \cdot 1^{\beta} \cdot (1/2)^{\gamma} \quad 1^{\alpha} = 1 \quad 1^{\beta} = 1$$

$$0,25 = (1/2)^{\gamma} ; \quad 1/4 = (1/2)^{\gamma}$$

$$(1/2)^2 = (1/2)^{\gamma} \rightarrow \gamma = 2$$

Dividamos el experimento Nº 2 entre el experimento n°4:

$$\left. \begin{aligned} V_2 &= K (0,4)^{\alpha} (0,2)^{\beta} (0,4)^{\gamma} \\ V_4 &= K (0,4)^{\alpha} (0,1)^{\beta} (0,4)^{\gamma} \end{aligned} \right\}$$

$$3,2 \cdot 10^{-3} / 1,6 \cdot 10^{-3} = K (0,4)^{\alpha} (0,2)^{\beta} (0,4)^{\gamma} / K (0,4)^{\alpha} (0,1)^{\beta} (0,4)^{\gamma}$$

$$2 = (0,4/0,4)^{\alpha} (0,2/0,1)^{\beta} (0,4/0,4)^{\gamma}$$

$$2 = 1^{\alpha} \cdot (2)^{\beta} \cdot 1^{\gamma} \quad 1^{\alpha} = 1 ; 1^{\gamma} = 1$$

$$2^1 = 2^{\beta} ; \quad \beta = 1$$

Dividamos el experimento Nº 2 entre el experimento Nº 3:

$$\left. \begin{aligned} V_2 &= K (0,4)^{\alpha} (0,2)^{\beta} (0,4)^{\gamma} \\ V_3 &= K (0,2)^{\alpha} (0,2)^{\beta} (0,2)^{\gamma} \end{aligned} \right\}$$

$$3,2 \cdot 10^{-3} / 4 \cdot 10^{-4} = 2^{\alpha} \cdot 1^{\beta} \cdot 2^{\gamma} \quad ; 1^{\beta} = 1$$

$$8 = 2^{\alpha} \cdot 2^{\gamma} \quad ; \quad 2^3 = 2^{\alpha} \cdot 2^{\gamma}$$

$$2^3 = 2^{\alpha+\gamma} \quad ; \quad 3 = \alpha + \gamma \quad ; \quad \gamma = 2$$

$$3 = \alpha + 2$$

$$\alpha = 1$$

Tomaremos el experimento Nº 1 para determinar la K de velocidad:

$$4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = K (0,4 \text{ mol.L}^{-1})^1 \cdot (0,1 \text{ mol.L}^{-1})^1 \cdot (0,2 \text{ mol.L}^{-1})^2$$

$$K = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / 16 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^4 \cdot \text{L}^{-4}$$

$$K = 0,25 \text{ mol}^{-3} \cdot \text{L}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

La ecuación de velocidad es:

$$V = 0,25 [A][B][C]^2$$

49.- Considera la reacción de descomposición térmica de la fosfina:



En un momento se está formando P_4 a una velocidad de $0,013 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

- ¿A qué velocidad se está formando el H_2 ? ¿Cuál es la velocidad de desaparición de PH_3 ?
- Determina la velocidad de reacción en ese instante

Resolución:



- Según la estequiometría de la reacción:

$$\Delta[\text{H}_2] = 6 \Delta[\text{P}_4] \quad ; \quad -\Delta[\text{PH}_3] = 4 \Delta[\text{P}_4]$$

Por tanto:

$$V_{(H_2)} = \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = 6 \cdot \frac{\Delta[P_4]}{\Delta t} = 6 \cdot 0,013 = 0,078 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$V_{(PH_3)} = - \frac{\Delta[PH_3]}{\Delta t} = 4 \frac{\Delta[P_4]}{\Delta t} = 4 \cdot 0,013 = 0,052 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

b) La velocidad de reacción en ese instante es:

$$V = \frac{\Delta[P_4]}{\Delta t} = -1/4 \cdot \frac{\Delta[PH_3]}{\Delta t} = 1/6 \cdot \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = 0,013 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

El signo (-) de (-1/4) corresponde a consumo del reactivo PH₃.

50.- Una sustancia A se descompone según una reacción de segundo orden. A 600 K el valor de la constante de velocidad es $K = 0,55 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

- ¿Cuál es la velocidad de descomposición a esta temperatura si $[A] = 3 \cdot 10^{-5} \text{ moles/l}$?
- Si a 625 K, $K = 1,50 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, ¿Cuál es la energía de activación de la reacción en el intervalo de temperaturas considerado?.

Resolución:

a) Reacción química: $A \rightarrow \text{Productos}$

Ecuación de velocidad: $V = K [A]^2$

600 grados K $\rightarrow K = 0,55 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$$V = K [A]^2$$

$$V = 0,55 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} (3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 =$$

$$= 4,95 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

- b) 600 grados K $\rightarrow K = 0,55 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
625 grados K $\rightarrow K = 1,50 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

Se cumple la ecuación:

$$\ln K_1/K_2 = E_a/R (1/T_2 - 1/T_1)$$

$$\ln (0,55 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / 1,50 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}) = E_a / 8,3 \text{ mol} \cdot \text{K} (1/625 - 1/600) \text{ K}^{-1}$$

$$\ln 0,36 = E_a / 8,3 \text{ J} / \text{mol} \cdot \text{K} (0,0016 - 0,0017) \text{ K}^{-1}$$

$$E_a = \ln 0,36 \cdot 8,3 \text{ J} / \text{mol} \cdot \text{K} / (-0,0001) \text{ K}^{-1}$$

$$E_a = 8,47 \cdot 10^{-4} \text{ J} / \text{mol}$$

51.- La ley de velocidad para la reacción:



es de primer orden con respecto a X e Y. Cuando la concentración de X es $0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ y la de Y es $0,75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la velocidad de reacción es $4,2 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Calcula:

- El valor de la constante de velocidad
- La velocidad de reacción cuando las concentraciones de X e Y son $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(Comunidad Valenciana)

Resolución:

- Nos dice el enunciado que la reacción es de primer orden respecto a X y a Y, la ecuación de velocidad tendrá la expresión:

$$V = K [X] \cdot [Y]$$

De donde podemos despejar la constante de velocidad:

$$K = \frac{V}{[X] \cdot [Y]}$$

Sustituyendo los datos aportados:

$$K = \frac{4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$K = 37,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

b) La ecuación de velocidad de reacción es:

$$V = K [X] \cdot [Y]$$

El valor de K ha sido conocido en el apartado anterior y las concentraciones son también conocidas, por tanto:

$$V = 37,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \\ = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

52.- Se han obtenido los siguientes datos para la reacción
 $A + B \rightarrow C$ a una temperatura determinada:

<i>EXPERIEN.</i>	$[A]_{\text{INICIAL}} \text{ (MOL/L)}$	$[B]_{\text{INICIAL}} \text{ (MOL/L)}$	<i>VELOCIDAD INICIAL</i> (mol · L ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,2	0,2	$8 \cdot 10^{-3}$
2	0,6	0,2	$24 \cdot 10^{-3}$
3	0,2	0,4	$32 \cdot 10^{-3}$

Determina el orden de reacción respecto de A y de B, la ecuación de velocidad y la constante de velocidad con sus correspondientes unidades.

Asturias 2007

Resolución:

Orden de Reacción:

La ecuación de velocidad responde a la expresión:

$$V = K [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$$

Estudiamos la experiencia 1 y 3:

$$V_1 = K \cdot (0,2)^{\alpha} \cdot (0,2)^{\beta}$$

$$V_3 = K (0,2)^{\alpha} \cdot (0,4)^{\beta}$$

Dividamos V_1 entre V_3 :

$$\frac{V_1}{V_3} = \frac{K \cdot (0,2)^{\alpha} \cdot (0,2)^{\beta}}{K \cdot (0,2)^{\alpha} \cdot (0,4)^{\beta}} ; \frac{8 \cdot 10^{-3}}{32 \cdot 10^{-3}} = \left[\frac{0,2}{0,2} \right]^{\alpha} \cdot \left[\frac{0,2}{0,4} \right]^{\beta}$$

$$\frac{1}{4} = 1^{\alpha} \cdot \left[\frac{2}{4} \right]^{\beta} ; \left[\frac{1}{2} \right]^2 = \left[\frac{1}{2} \right]^{\beta} \quad \text{a bases iguales exponentes iguales}$$

Luego $\beta = 2$

El orden de reacción respecto a B es de **2º Orden**.

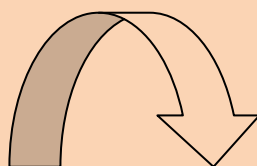
Nos vamos a la experiencia 1 y 2:

$$V_1 = K (0,2)^{\alpha} \cdot (0,2)^{\beta}$$

$$V_2 = K (0,6)^{\alpha} \cdot (0,2)^{\beta}$$

Dividamos V_1 entre V_2 :

$$\frac{8 \cdot 10^{-3}}{24 \cdot 10^{-3}} = \frac{K \cdot (0,2)^{\alpha} \cdot (0,2)^{\beta}}{K \cdot (0,6)^{\alpha} \cdot (0,2)^{\beta}} ; \frac{1}{3} = \left[\frac{1}{3} \right]^{\alpha} \cdot \left[\frac{0,2}{0,2} \right]^{\beta}$$



$$\left(\begin{array}{c} 1 \\ \text{-----} \\ 3 \end{array} \right)^1 = \left(\begin{array}{c} 1 \\ \text{-----} \\ 3 \end{array} \right)^\alpha \cdot 1^\beta ; \alpha = 1$$

El orden de reacción con respecto al reactivo **A** es de **Primer Orden**.

La ecuación de velocidad obedecerá a la expresión:

$$V = K \cdot [A] \cdot [B]^2$$

En lo referente a la constante de velocidad trabajaremos con la experiencia 1:

$$8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = K \cdot 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot (0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2$$

$$8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = K \cdot 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$$

Despejamos K:

$$K = \frac{8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}} = 1 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

53.- Calcula la Energía de Activación de una reacción para la cual la constante de velocidad se duplica cuando la temperatura aumenta de 15°C a 25°C.

DATO: R = 8,31 J / (K · mol)

Resolución:

La constante de velocidad tiene un valor que depende de la temperatura. Para 15°C → K₁ y para 25°C → K₂, se cumple que:

$$\ln K_2 = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T_2} \quad (1)$$

$$\ln K_1 = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T_1} \quad (2)$$

Si a la ecuación (1) restamos la (2):

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

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T_2} - \ln A + \frac{E_a}{R \cdot T_1}$$

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{E_a}{R \cdot T_1} - \frac{E_a}{R \cdot T_2}$$

Operando:

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

Recordando:

Al pasar de 15°C a 25°C la K se duplica → $K_2 = 2K_1$

$$T_1 = 273 + 15 = 288^\circ\text{C}$$

$$T_2 = 273 + 25 = 298^\circ\text{C}$$

$$R = 8,32 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

Nos vamos a la ecuación anterior:

$$\ln \frac{2K_1}{K_1} = \frac{E_a}{8,32 \text{ J/K} \cdot \text{mol}} \left(\frac{1}{288 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right)$$

$$\ln 2 = \frac{E_a}{8,32 \text{ J/K} \cdot \text{mol}} \left(0,0034 - 0,0033 \right) \frac{1}{\text{K}}$$

$$Ea = \text{Ln } 2 \cdot 8,32 \text{ J/K}\cdot\text{mol} \cdot \text{K} / 0,0001 = 5,76 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$$

54.- La constante de velocidad para la descomposición del acetaldehído a 700 K es de 0,011. ¿Cuál será la constante de velocidad a 790 K sabiendo que la energía de activación de la misma es 177 KJ/mol?.

Resolución:

Sabemos que:

$$\text{Ln } K_1/K_2 = Ea/R (1/T_2 - 1/T_1)$$

$$\text{Ln } 0,011 - \text{Ln } K_2 = 177 \text{ KJ/mol} / 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ KJ/mol}\cdot\text{K} (1/790 - 1/700) \text{ 1/K}$$

$$-4,51 - \text{Ln } K_2 = 21,29 \cdot 10^3 \text{ K} (0,00126 - 0,00142) \text{ K}^{-1}$$

$$\text{Ln } K_2 = - 4,51 + 21,29 \cdot 10^3 (0,00016)$$

$$\text{Ln } K_2 = - 4,51 + 34,064 \cdot 10^{-1}$$

$$\text{Ln } K_2 = - 1,11$$

$$K_2 = 0,329$$

55.- Para cierta reacción química, la constante de velocidad se duplica al aumentar la temperatura desde 260 K a 300 K. Calcular:

- La energía de activación.
- La constante de velocidad a 350°C si a 298 K es 0,015.

Resolución:

$$a) K_2 = 2 K_1$$

Recordemos que:

$$\text{Ln } K_1/K_2 = Ea/R (1/T_2 - 1/T_1)$$

$$\text{Ln } K_1/2 K_1 = Ea / 8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K} (1/300 - 1/260) \text{ 1/K}$$

$$\ln \frac{1}{2} = \frac{E_a}{8,31 \text{ J/mol.K}} (0,00333 - 0,00384) \text{ 1/K}$$

$$\ln 1 - \ln 2 = \frac{E_a}{8,31} (- 6,13 \cdot 10^{-5}) \text{ mol/J}$$

$$0 - 0,69 = - 6,13 \cdot 10^{-5} E_a \text{ mol/j}$$

$$E_a = - 0,69 / - 6,13 \cdot 10^{-5} \text{ J/mol} =$$

$$= 0,112 \cdot 10^5 \text{ J/mol} = 11200 \text{ J/mol}$$

b)

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

$$\ln 0,015/K_2 = 11200 \text{ J/mol/ } 8,31 \text{ J/mol.K} (1/350 - 1/298) \text{ 1/K}$$

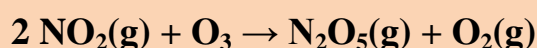
$$0,015 - \ln K_2 = 11200 \text{ J/mol/} 8,31 \text{ J/mol.K} (0,00285 - 0,00335) \text{ 1/K}$$

$$- 4,2 - \ln K_2 = - 0,67$$

$$\ln K_2 = - 4,2 + 0,67$$

$$\ln K_2 = - 3,53 ; K_2 = 0,029$$

56.- La reacción:

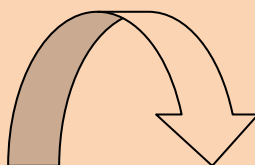


ocurre en atmosfera contaminada. La ley de velocidad determinada experimentalmente obedece a la ecuación:

$$V = K [\text{NO}_2] \cdot [\text{O}_3]$$

¿Se puede tratar de una reacción elemental (una sola etapa)?

Resolución:



Si se tratara de una reacción elemental los *exponentes de las concentraciones* de los reactivos en la ecuación de velocidad deberían coincidir con los *coeficientes estequiométricos*, es decir, la ecuación de velocidad sería:

$$V = K \cdot [NO_2]^2 \cdot [O_3]$$

NO se trata de una reacción elemental.

57.- Para cierta reacción química, la constante de velocidad se triplica al aumentar la temperatura desde 10°C hasta 30°C. Calcular:

- La energía de activación.
- La constante de velocidad a 50°C si a 25°C es 0,024

Resolución:

- Recordemos:

$$\ln K_1/K_2 = E_a/R (1/T_2 - 1/T_1)$$

$$K_2 = 3 K_1$$

$$\ln K_1/3 K_1 = E_a / 8,31 \text{ J/mol.K} [(1/(273+30) - 1/(273+10))] 1/K$$

$$\ln 1/3 = E_a / 8,31 \text{ J/mol.K} (1/303 - 1/283) 1/K$$

$$\ln 1 - \ln 3 = E_a/8,31 \text{ J/mol.K} (0,0033 - 0,0035) 1/K$$

$$0 - 1,098 = E_a \cdot (- 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/J})$$

$$E_a = - 1,098 / (- 2,4 \cdot 10^{-5}) \text{ J/mol} = 0,45 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$$

-

$$\ln K_1/K_2 = E_a/R (1/T_2 - 1/T_1)$$

$$\ln 0,024/K_2 = (0,45 \cdot 10^5 \text{ J/mol}/8,31 \text{ J/mol.K})(1/(273+50) - 1/(273+25)) 1/K$$

$$\ln 0,024 - \ln K_2 = 0,054 \cdot 10^5 (1/323 - 1/298)$$

$$-3,73 - \ln K_2 = 0,054 \cdot 10^5 (0,0031 - 0,0033)$$

$$-3,73 - \ln K_2 = -1,8 \quad ; \quad \ln K_2 = -3,73 + 1,8$$

$$\ln K_2 = -1,93 \quad ; \quad K_2 = 0,145$$

58.- La constante de velocidad de la reacción de primer orden:



es $K = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Calcular el tiempo necesario para que la concentración de N_2O_5 se reduzca a la sexta parte del valor original

Resolución:

$$[\text{N}_2\text{O}_5]_F = 1/6 [\text{N}_2\text{O}_5]_o$$

Se cumple que:

$$\ln [A]_F = -K \cdot t + \ln [A]_o$$

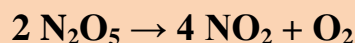
$$K \cdot t = \ln [A]_o - \ln [A]_F$$

$$K \cdot t = \ln \frac{[A]_o}{[A]_F} \quad ; \quad t = \frac{1}{K} \cdot \ln \frac{[A]_o}{[A]_F}$$

$$t = \frac{1}{5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}} \cdot \ln \frac{[A]_o}{1/6 \cdot [A]_o}$$

$$t = 0,2 \cdot 10^4 \cdot \text{s} \cdot \ln 6 = 3583,5 \text{ s}$$

59.- La descomposición del N_2O_5 viene dada por la reacción:



Para un valor inicial de $[\text{N}_2\text{O}_5] = 3,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la velocidad vale $5,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y cuando la $[\text{N}_2\text{O}_5] = 0,78 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ la $V = 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Determinar el orden de reacción.

Resolución:

La ecuación cinética responde a la ecuación:

$$V = K [N_2O_5]^a$$

Para conocer el valor de "a" dividimos V_2 entre V_1 :

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{1,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{5,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = 0,25$$

Sabemos que:

$$V_2 = K \cdot [N_2O_5]_{\text{final}}^a$$

$$V_1 = K \cdot [N_2O_5]_{\text{inicial}}^a$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{K \cdot [N_2O_5]_{\text{final}}^a}{K \cdot [N_2O_5]_{\text{inicial}}^a} ; \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{[N_2O_5]_{\text{final}}}{[N_2O_5]_{\text{inicial}}} \right)^a \quad (1)$$

$$[N_2O_5]_{\text{final}} = 0,78 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[N_2O_5]_{\text{inicial}} = 3,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\frac{[N_2O_5]_{\text{final}}}{[N_2O_5]_{\text{inicial}}} = \frac{0,78 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{3,15 \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,25$$

Nos vamos a la ecuación (1) y nos queda:

$$0,25 = (0,25)^a \rightarrow a = 1$$

○