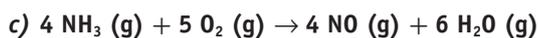
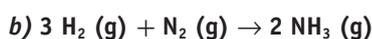


Actividades

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



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

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

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

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

| [A] (mol L ⁻¹) | (mol L ⁻¹ s ⁻¹) |
|----------------------------|--|
| 0,01 | 0,040 |
| 0,02 | 0,16 |
| 0,04 | 0,64 |

Al duplicarse la concentración, la velocidad aumenta 4 veces; por tanto, el orden de reacción es 2.

$$v = k [\text{A}]^2; k = \frac{v}{[\text{A}]^2} = \frac{0,16}{0,02^2} = 400$$

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

$$[\text{A}]_{50'} = 2 \cdot e^{-0,01 \cdot 50} = 1,213$$

$$[\text{B}] = 1 \cdot e^{-0,01 \cdot 50} = 0,606$$

$$[\text{C}] = 3 ([\text{B}_0] - [\text{B}]) = 3 \cdot (1 - 0,606) = 1,18$$

$$[\text{D}] = [\text{B}_0] - [\text{B}] = 1 - 0,606 = 0,394$$

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

El orden global de la reacción es 5, que es la suma de los órdenes parciales (2, frente al compuesto A, y 3, debido al compuesto B).

Hay que aclararles a los alumnos que este problema es teórico, ya que un orden total con ese valor es casi imposible que se dé, ya que implica el choque de 5 moléculas o átomos al mismo tiempo y con las condiciones precisas.

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

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[\text{A}]_0}; \quad 19,8 = \frac{1}{k[\text{A}]_0}; \quad k = \frac{1}{19,8 [\text{A}]_0}$$

El $t_{1/2}$ dependerá de la concentración inicial del peróxido de benzoilo.

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

$$A \rightarrow B + C$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}; \quad t_{1/2} = \frac{0,693}{0,045 \text{ s}^{-1}} = 15,4 \text{ s}$$

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

| Etapas 1 | Etapas 2 |
|--|---|
| N ₂ O → N ₂ + O• | N ₂ O + O• → N ₂ + O ₂ |

Experimentalmente se comprobó que la ley de velocidad es: $v = k [\text{N}_2\text{O}]$.

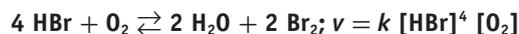
- a) Escribe la ecuación para la reacción global.
 b) Explica cuáles son las especies intermedias.
 c) ¿Qué puede decirse de las velocidades relativas de las etapas 1 y 2?



b) El O•

c) La velocidad de la etapa 1.^a es la que controla la ecuación de velocidad y, por tanto, será la más lenta.

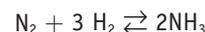
8. Para el equilibrio dado, ¿qué probabilidad tiene de ser correcta la ecuación de velocidad siguiente?



Ninguna, pues requiere el choque de 5 moléculas con la oportuna orientación y energía suficiente, lo cual es prácticamente imposible.

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

No, por la misma razón que acabamos de explicar:



sería muy complicado que en la etapa elemental que controlara la velocidad y, por tanto, la cinética chocasen 3 moléculas de H₂ y 1 de N₂ con la orientación y energía suficiente.

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

Cuatro veces, ya que:

$$v = k [\text{A}]^2 = k A^2; \quad v' = k [2\text{A}]^2 = k 4 A^2$$

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

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left[\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right];$$

$$\ln \frac{7,02 \cdot 10^{-1}}{k_2} = \frac{50,2 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/mol K}} \cdot \left(\frac{350 - 700}{350 \cdot 700} \right)$$

$$k_2 = 5,52 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$$

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

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left[\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right];$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{50 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/K mol}} \cdot \left[\frac{298 - 313}{298 \cdot 313 \text{ K}} \right];$$

$$\frac{k_1}{k_2} = 0,38; \quad k_1 = 0,38 k_2$$

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

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \cdot \left[\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right];$$

$$\ln \frac{3,2 \cdot 10^{-6}}{7,4 \cdot 10^{-6}} = \frac{E_a}{8,314} \left(\frac{293 - 323}{293 \cdot 323} \right); \quad E_a = 21978 \text{ J/mol}$$

14. A 600 K, el valor de la constante de velocidad de la descomposición de una sustancia A es:

$$k = 0,55 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

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

a)

$$v = k [A]^2;$$

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

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

b) $E_a = 261572,6 \text{ J/mol} = 261,6 \text{ kJ/mol}$

c) Una cinética de 2.º orden.

■ Cuestiones y problemas

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

Las bajas temperaturas evitan que la descomposición de los alimentos se haga a una velocidad apreciable. Por ello, los alimentos, sobre todo en verano, hay que guardarlos a baja temperatura, ya que la temperatura favorece un aumento en la velocidad de reacción:

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

Un aumento de T favorece la velocidad de reacción porque la energía cinética de las moléculas aumenta, y con ello el número de choques efectivos entre las mismas. Por otra parte, la energía que adquieren las moléculas con el aumento de T hace que muchas de ellas recuperen la energía de activación, con lo que, según la ecuación de Arrhenius, aumentará la k de velocidad, y con ello la velocidad de reacción. En definitiva:

$$\uparrow T \Rightarrow \uparrow e^{-E_a/RT} \Rightarrow \uparrow k \Rightarrow \uparrow v$$

2. Explica brevemente el significado de los siguientes conceptos cinéticos:

a) Velocidad de reacción.

b) Ecuación de velocidad.

c) Energía de activación.

d) Orden de reacción.

- a) La velocidad de una reacción química se mide como la variación de la concentración de reactivos o productos con el tiempo.
- b) La ecuación que relaciona las concentraciones con la velocidad se denomina ecuación de velocidad; no puede determinarse a partir de la reacción estequiométrica, solo experimentalmente.
- c) La energía de activación es la mínima energía que han de alcanzar las moléculas de los reactivos para transformarse en el complejo activado (especie intermedia), y terminar dando los productos.
- d) Los órdenes de reacción son los exponentes a que están elevadas las concentraciones de las sustancias que intervienen en la reacción en la ecuación de velocidad. Como ya se ha indicado, solo pueden determinarse experimentalmente.

3. La reacción en fase gaseosa $A + B \rightarrow C + D$ es endotérmica, $\Delta H > 0$ y su ecuación cinética es: $v = k [A]^2$. Justifica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

a) El reactivo A se consume más rápido que el B.

b) Un aumento de presión total produce un aumento de la velocidad de la reacción.

c) Una vez iniciada la reacción, la velocidad de reacción es constante si la temperatura no varía.

d) Por ser endotérmica, un aumento de temperatura disminuye la velocidad de reacción.

a) Falsa. Por definición $v = -d[A]/dt = -d[B]/dt$, por tanto, las concentraciones de A y B cambian a igual velocidad; también

por la estequiometría de la reacción, se consumen mol a mol, luego desaparecen al mismo ritmo.

- b) Verdadera. $[A] = \frac{n_A}{V} = \frac{n_A p}{n_T RT}$, luego un aumento de presión produce un aumento de $[A]$ y, por tanto, de la velocidad.
- c) Falsa. La velocidad depende de la T y de la $[A]$. Al producirse la reacción, disminuye la $[A]$ y, por tanto, la velocidad irá disminuyendo.
- d) Falsa. A través de la ecuación de Arrhenius, la temperatura produce siempre un aumento de la constante de velocidad y, por tanto, de la velocidad de reacción. También puede justificarse porque los aspectos termodinámicos no influyen en la cinética.

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

- a) Se define la velocidad de reacción como el cambio en la concentración de reactivo o producto por unidad de tiempo. Cuando los coeficientes estequiométricos no coinciden, como ocurre en nuestro ejemplo, las concentraciones varían a diferentes velocidades:

$$v = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NO}_2\text{F}]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{F}_2]}{\Delta t}$$

Cuando la velocidad de una reacción química se puede expresar por una ecuación del tipo:

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta,$$

siendo A y B las sustancias reaccionantes, se llama orden de reacción a la suma de α y β . Hay que tener en cuenta que α y β no tienen por qué ser iguales a los coeficientes estequiométricos. En nuestro ejemplo, el orden de reacción es 2.

La molecularidad de una reacción está relacionada con los mecanismos de reacción. En una reacción elemental, la molecularidad está relacionada con el número total de especies que intervienen como reactivos en la etapa elemental. En nuestro ejemplo, como la ecuación de velocidad indica que es un mecanismo por etapas y no se da información sobre los intermedios de reacción, no se puede decir cuál es la molecularidad.

- b) De acuerdo con la ecuación de la velocidad de reacción, la velocidad de reacción se aumentaría en el mismo grado duplicando la cantidad inicial de dióxido de nitrógeno sobre la cantidad de flúor.

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

- a) La velocidad de desaparición de B es la mitad de la velocidad de formación de P.
- b) La concentración de P aumenta a medida que disminuyen las concentraciones de A y B.

c) El valor de la constante de velocidad es función solamente de la concentración inicial de B.

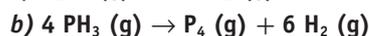
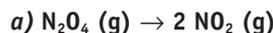
d) El orden total de la reacción es 3.

- a) Dado que la velocidad relativa de formación o descomposición de una especie frente a otra es inversamente proporcional a sus coeficientes estequiométricos $-v_A/2 = -v_B/1 = v_P/1$, es evidente que:

$$v_B = v_P, \text{ por tanto, la propuesta es falsa.}$$

- b) La segunda propuesta es cierta, pues P se forma al consumirse A y B.
- c) El valor de k solo depende de la energía de activación y de la temperatura; por tanto es falsa.
- d) El orden total es 2 porque el exponente de la concentración es 2; por tanto, es falsa.

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



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

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

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

Al aumentar T , aumenta la energía de las moléculas, ya que: $E_c = 3/2 K_B T$, y al aumentar T , aumenta una de las dos condiciones que se deben dar en una reacción química. Por otra, parte al aumentar la E_c , aumenta la rapidez y la probabilidad de que el número de choques efectivos aumente es aún mayor.

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

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

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

b) Unidades de $v = \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$; unidades de $k = \text{L}^{-2} \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$

c) Según la teoría de Arrhenius, un aumento de la temperatura produce un aumento en la constante cinética, k ; por tanto, se producirá también un aumento en la velocidad de reacción.

d) Un aumento de volumen produce una disminución en las concentraciones de las especies reaccionantes A y B, y por lo tanto la velocidad de reacción disminuye.

9. Para la reacción en fase gaseosa ideal:

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

- Al disminuir el volumen del sistema a la mitad.
 - Al variar las concentraciones de los productos sin modificar el volumen del sistema.
 - Al utilizar un catalizador.
 - Al aumentar la temperatura.
- Al disminuir el volumen a la mitad, la $[A]$ se duplica y, por tanto, la velocidad también.
 - No varía, ya que la velocidad depende solo de la $[A]$.
 - Se aumenta la velocidad de reacción porque se disminuye la energía de activación.
 - La velocidad de reacción aumenta con el aumento de la temperatura porque aumenta el número de partículas para la que los choques son eficaces.

10. Para la reacción en fase gaseosa:

PAU $CO + NO_2 \rightarrow CO + NO$

la ecuación de velocidad es $v = k [NO_2]^2$. Justifica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- La velocidad de desaparición del CO es igual que la velocidad de desaparición del NO_2 .
 - La constante de velocidad no depende de la temperatura porque la reacción se produce en fase gaseosa.
 - El orden total de la reacción es 2.
 - Las unidades de la constante de velocidad serán: $mol L^{-1} s^{-1}$.
- Verdadera. $v = -d[CO]/dt = -d[NO_2]/dt$, porque la estequiometría es 1:1.
 - Falsa. La constante de velocidad, k , es función de la T según Arrhenius y no del estado físico de los reactivos o productos.
 - Verdadera. A la vista de la ecuación de velocidad, $v = k [NO_2]^2$, el orden total es 2.
 - Falsa. $k = v/[NO_2]^2 = (mol L^{-1} s^{-1})/(mol L^{-1})^2 = L mol^{-1} s^{-1}$.

11. La reacción: $2 X + Y \rightarrow X_2Y$ tiene orden de reacción 2 y 1 respecto a los reactivos X e Y, respectivamente.

- ¿Cuál es el orden total de reacción? Escribe la ecuación de velocidad del proceso.
 - ¿Qué relación existe entre la velocidad de desaparición de X y la de aparición de X_2Y ?
 - ¿En qué unidades se puede expresar la velocidad de esta reacción? ¿Y la constante de velocidad?
 - ¿De qué factor depende el valor de la constante de velocidad de esta reacción?
- El orden total de reacción es 3. La ecuación de velocidad de la reacción es $v = k [X]^2 [Y]$.

- Ya que por cada mol de productos X_2Y desaparecen 2 moles de reactivo X, la relación entre las velocidades de formación de X_2Y y de desaparición de X será:

Velocidad de desaparición de X = 2; velocidad de aparición de X_2Y o $-d[X]/dt = 2d[X_2Y]/dt$

- La velocidad de reacción se puede expresar en unidades de concentración · tiempo⁻¹, por ejemplo: $mol L^{-1} s^{-1}$. Se trata de una reacción de orden 3, por tanto, las unidades de k son de: concentración⁻² tiempo⁻¹, normalmente, $L^2 mol^{-2} s^{-1}$
- La constante de velocidad solo depende de la temperatura, según la ecuación de Arrhenius.

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

En las reacciones elementales coinciden los órdenes de reacción de los reactivos con sus coeficientes estequiométricos; se producen en un solo choque o en una sola etapa. En un proceso elemental, la ecuación cinética de velocidad coincide con la ecuación estequiométrica; y en uno global no tiene por qué coincidir, y de hecho en la mayoría de los casos no coincide, con la ecuación de velocidad.

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

- La entalpía de la reacción aumenta.
 - Varía el orden de la reacción.
 - La velocidad de reacción aumenta.
 - Se modifica el mecanismo de la reacción.
- Incorrecto. El catalizador no afecta a los estados energéticos inicial y final de la reacción, sino exclusivamente a la energía de activación que, al rebajarla, hace que la reacción transcurre con mayor velocidad.
 - Incorrecta. El orden de reacción depende de los coeficientes de las moléculas reaccionantes en el proceso elemental que normalmente es el más lento de todos los que componen el mecanismo de reacción.
 - Correcto. El catalizador aumenta la velocidad de reacción porque disminuye la energía de activación.
 - Correcto. El catalizador modifica el mecanismo de la reacción, posibilitando que esta transcurre a través de una serie de etapas elementales con cinéticas más favorables que las que se darían en su ausencia.

14. En la reacción: $N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$, el nitrógeno está reaccionando con una velocidad de 0,4 moles/min.

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



b) ¿Con esos valores sería posible proponer valores adecuados para los exponentes α y β de la ecuación:

$$v = k [N_2]^\alpha [H_2]^\beta$$

o se necesitarían más datos?

$$v = \frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$$

a) $0,4 = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} \Rightarrow$ que la velocidad de desaparición $H_2 = 3 \cdot 0,4 = 1,2 \text{ mol/L}$

$0,4 = \frac{1}{2} \frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} \Rightarrow$ que la velocidad de aparición $NH_3 = 2 \cdot 0,4 = 0,8 \text{ mol/L}$

b) Deberíamos conocer qué le ocurre a la velocidad del proceso si manteniendo constante la $[N_2]$ duplicamos la $[H_2]$ y viceversa.

15. La velocidad de una reacción entre sustancias gaseosas: $A + B \rightarrow C$ se expresa como:

$$v = k [A] [B]^2$$

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

- a) ¿Cuál es el orden de la reacción respecto al compuesto A? ¿Y respecto al B?
- b) ¿Esa reacción es bimolecular?
- c) ¿Un cambio de temperatura afectaría a esta reacción?
- d) Si se duplicara la concentración del compuesto A, ¿cómo se modificaría la velocidad de reacción? ¿Y si se duplicara al compuesto B?

- a) 1 y 2, respectivamente.
- b) Sí, porque intervienen 2 moléculas en la ecuación cinética.
- c) Sí, porque un cambio de T afecta a la E_a , ya que afecta a k.
- d) Aumentaría 2 y 4 veces, respectivamente.

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

| Experimento | 1 | 2 | 3 |
|-------------|----|----|----|
| E_a (J) | 15 | 20 | 40 |

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

La reacción mas rápida será la del experimento 1, porque es la que tiene menor E_a .

Un aumento de T será más efectivo y, por tanto, producirá una mayor velocidad de reacción en el experimento 3 que en el 2 o en el 1, en este orden, ya que para que la misma ecuación, es decir, igual E_a , realizada a dos velocidades distintas y aplicando la ecuación de Arrhenius, tenemos:

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

Exp-1: $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{15}{8,3} \cdot \left(\frac{1}{100} - \frac{1}{200} \right) \Rightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = 9 \cdot 10^{-3}$

Exp-2: $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{20}{8,3} \cdot \left(\frac{1}{100} - \frac{1}{200} \right) \Rightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = 1,2 \cdot 10^{-2}$

Exp-3: $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{40}{8,3} \cdot \left(\frac{1}{100} - \frac{1}{200} \right) \Rightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = 2,4 \cdot 10^{-2}$

Es decir, la relación de las constantes de velocidad aumenta con la energía de activación para un mismo intervalo de temperaturas.

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

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



$$v = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

- a) $v = k [N_2O_5]; \frac{\text{mol L}^{-1}}{\text{s}} = k \text{ mol L}^{-1}; k = s^{-1}$
- b) Como es 1^{er} orden:
 $v = k [A]; v = 6,08 \cdot 10^{-4} \cdot (0,25) = 1,52 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- c) Sí, porque al aumentar T aumenta k y v es directamente proporcional a k.
- d) $v = 6,08 \cdot 10^{-4} \cdot (0,05) = 3,04 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

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

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

La velocidad de reacción depende exclusivamente del valor de la energía de activación (que es la diferencia de energía entre la que tiene el estado de transición —o el punto más alto en valor

energético de la reacción— y la energía de los reactivos) y de la temperatura. Por lo tanto, las respuestas son:

- a) y b) Falsas. Porque no depende de la energía de los productos, en ningún caso, y menos aún de la que corresponde al estado estándar, que no se da en todos los márgenes de temperatura.
- c) Verdadera. Por lo anteriormente expuesto.
- d) Falsa. Sería verdadera si nos referimos a la reacción inversa, puesto que en ella los productos se comportan como reactivos.

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

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

Explica razonadamente cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas:

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

- a) Es correcta, ya que de los experimentos 1 y 2 se deduce que manteniendo constante la [B] y duplicando la [A], la velocidad de reacción se duplica.
- b) No es correcta, ya que de los experimentos 1 y 3 se deduce que, manteniendo constante la [A] y al duplicar la [B], la velocidad del proceso se ve multiplicada por 4, lo que implica que el orden de reacción respecto a B es 2.
- c) Correcta: $v = k[A] [B]^2$ orden total $1 + 2 = 3$.
- d) Correcta.
- e) Correcta:
 $0,015 = k \cdot [0,25] \cdot [0,25]^2$, de donde: $k = 0,96 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$

20. La reacción de formación del HI es bimolecular según la reacción: $H_2 + I_2 \rightarrow 2 HI$, ¿se podría asegurar que si la energía de las moléculas reaccionantes H_2 e I_2 es elevada, la reacción se producirá con alto rendimiento?

No, porque los factores que intervienen en el rendimiento de la reacción son dos: 1) energía y 2) orientación adecuada. Se precisan los dos para que la reacción se produzca con alto rendimiento.

21. En la reacción $2 NO + O_2 \rightleftharpoons 2 NO_2$ a una determinada temperatura, se ha obtenido la siguiente información:

| [NO] inicial (mol/L) | [O ₂] inicial (mol/L) | Velocidad inicial (mol/L s) |
|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| 0,020 | 0,010 | 0,028 |
| 0,020 | 0,020 | 0,057 |
| 0,040 | 0,020 | 0,224 |
| 0,010 | 0,020 | 0,014 |

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

La ecuación de velocidad para esta reacción será:

$$v = k [NO]^x [O_2]^y$$

Siendo x e y los órdenes parciales de reacción, cuyo valor se ha de calcular y sumar para obtener el orden total.

Para ello, se realiza el cociente entre velocidades de reacción, tomadas 2 a 2, manteniendo la concentración de uno de los reactivos constante, de la siguiente manera:

$$v_2/v_1 = 0,057/0,028 = 2$$

Y a su vez, expresando las velocidades en función de las ecuaciones de velocidad, se puede escribir:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{[k \cdot (0,020)^x \cdot (0,020)^y]}{[k \cdot (0,020)^x \cdot (0,010)^y]}$$

Igualando ambas expresiones se tiene: $2y = 2$; de donde: $y = 1$.

Del mismo modo, se procede con otro par de valores y expresiones de velocidad:

$$v_3/v_2 = 0,224/0,057 = 3,93$$

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{[k \cdot (0,020)^x \cdot (0,020)^y]}{[k \cdot (0,020)^x \cdot (0,010)^y]}$$

De donde: $2x = 4 = 2^2$; $x = 2$.

Y la ecuación de velocidad, quedaría:

$$v = k [NO]^2 [O_2]$$

Siendo el orden total de reacción:

$$n = x + y = 2 + 1 = 3$$

De la expresión de velocidad para cualquiera de los datos dados, y puesto que ya se conocen los órdenes parciales, se deduce el valor de k :

$$k = v_1 / [(NO)^x (O_2)^y]$$

$$k = 0,028 / (0,020^2 \cdot 0,010)$$

$$k = 7\,000 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$$

22. Una reacción tiene a 80 °C una energía de activación de 50 kJ/mol, y una velocidad de $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L s}$. ¿Cuál sería su velocidad si se añadiera un catalizador que redujera su energía de activación en 1/3 de la original? ($R = 8,31 \text{ J/mol K}$)

Inicialmente: $v = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L s}$

$$E_a = 50 \text{ kJ/mol} = 50\,000 \text{ J/mol}$$

$$T = 80 \text{ °C} = 353 \text{ K}$$



Al final, tras añadir un catalizador: $v' = ?$

$$E_a = 50\,000/3 \text{ J/mol}; T = 353 \text{ K}$$

se escriben las expresiones de la constante de velocidad en función de la energía de activación para los dos estados:

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

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

Y suponiendo que la reacción que tiene lugar es: $A + B \rightleftharpoons C$,

se escriben las ecuaciones de velocidad:

$$v = k [A]^x [B]^y$$

$$v' = k' [A]^x [B]^y$$

Se dividen, en primer lugar, las expresiones de las constantes, y se sustituyen la temperatura, R y la energía de activación, obteniendo:

$$\frac{k}{k'} = \frac{A e^{(-E_a/RT)}}{A e^{(-E_a'/RT)}} = \frac{e^{(-50\,000/3,31 \cdot 353)}}{e^{\left(\frac{-50\,000}{3} / 3,31 \cdot 353\right)}}$$

$$\frac{k}{k'} = e^{(-11,36)} = 1,16 \cdot 10^{-5}$$

Y, de igual forma, se dividen las expresiones de las velocidades:

$$\frac{v}{v'} = \frac{k[A]^x [B]^y}{k'[A]^x [B]^y}$$

De donde se tiene: $v/v' = k/k'$

Y como: $k/k' = 1,16 \cdot 10^{-5}$

$$v' = v / 1,16 \cdot 10^{-5} = 1,3 \cdot 10^{-5} / 1,16 \cdot 10^{-5}$$

$$v' = 1,12 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Como era de esperar, la velocidad aumenta al añadir un catalizador.

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

| [NO] inicial (mol/L) | [H ₂] inicial (mol/L) | Velocidad inicial (mol/L s) |
|----------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| 0,005 | 0,0025 | $3 \cdot 10^{-5}$ |
| 0,015 | 0,0025 | $9 \cdot 10^{-5}$ |
| 0,015 | 0,010 | $3,6 \cdot 10^{-4}$ |

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

La ecuación de velocidad para la reacción dada será:

$$v = k [\text{H}_2]^a [\text{NO}]^b$$

Donde «a» y «b» son los órdenes parciales de la reacción, que solo pueden determinarse experimentalmente; para ello se recurre a los datos de la tabla.

Se plantean las ecuaciones de velocidad para dos casos en los que la concentración de uno de los reactivos sea la misma, determinando el orden parcial del otro reactivo:

$$3 \cdot 10^{-5} = k \cdot (0,005)^a \cdot (0,0025)^b$$

$$9 \cdot 10^{-5} = k \cdot (0,015)^a \cdot (0,0025)^b$$

Dividiendo ambas expresiones, se tiene: $1/3 = (1/3)^a$

De donde: $a = 1$

Lo mismo se hace para averiguar el valor de «b»:

$$9 \cdot 10^{-5} = k \cdot (0,015)^a \cdot (0,0025)^b$$

$$3,6 \cdot 10^{-4} = k \cdot (0,015)^a \cdot (0,010)^b$$

$$1/4 = (1/4)^b$$

Por lo tanto: $b = 1$

Luego: órdenes parciales: $a = 1, b = 1$

Orden total: $a + b = 2$

Y ahora la k se halla con una de las tres ecuaciones de velocidad:

$$9 \cdot 10^{-5} = k \cdot (0,015) \cdot (0,0025)$$

Obteniendo: $k = 2,4$

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

| Experimento | [A] (mol L ⁻¹) | [B] (mol L ⁻¹) | v (mol L ⁻¹ s ⁻¹) |
|-------------|----------------------------|----------------------------|--|
| 1 | 0,10 | 0,30 | 0,030 |
| 2 | - | 0,60 | 0,120 |
| 3 | 0,30 | - | 0,090 |
| 4 | 0,40 | - | 0,300 |

$$k = \frac{v}{[A][B]^2} = \frac{0,030}{0,10 \cdot (0,30)^2} = 3,33 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$[A] = \frac{v}{k[B]^2} = \frac{0,120}{3,33 \cdot (0,60)^2} = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[B] = \sqrt{\frac{v}{k[A]}} = \sqrt{\frac{0,090}{3,33 \cdot 0,30}} = 0,30 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[C] = \sqrt{\frac{v}{k[A]}} = \sqrt{\frac{0,300}{3,33 \cdot 0,40}} = 0,47 \text{ mol L}^{-1}$$

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

- Disminuye el calor de reacción.
 - Se hace ΔG más negativo y, por tanto, la reacción es más espontánea.
 - Aumenta únicamente la velocidad de reacción.
 - Aumentan en la misma proporción las dos velocidades, directa e inversa.
- Un catalizador no afecta a las variables de estado: ΔH , ΔG o ΔS ; por tanto, las respuestas a) y b) son falsas.
 - El efecto del catalizador es hacer disminuir la E_a , con lo que se conseguiría antes el estado de transición y el equilibrio de reacción; esto nos lleva a deducir que aumentará la velocidad de reacción, tanto directa como inversa, con el fin de conseguir antes el equilibrio.

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

| Experiencia | [A] (mol L ⁻¹) | [B] (mol L ⁻¹) | v (mol L ⁻¹ s ⁻¹) |
|-------------|-------------------------------|-------------------------------|---|
| 1 | 0,10 | 0,20 | $5,8 \cdot 10^{-5}$ |
| 2 | - | 0,30 | $2,17 \cdot 10^{-4}$ |
| 3 | 0,40 | - | $1,16 \cdot 10^{-4}$ |

La ecuación de velocidad será: $v = k [A] [B]$

Sustituyendo los valores de la experiencia-1 tenemos:

$$5,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} = k \cdot 0,10 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,20 \text{ mol L}^{-1}$$

de donde:

$$k = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

En la experiencia 2 la [A] será:

$$2,17 \cdot 10^{-4} = 2,9 \cdot 10^{-3} [A] \cdot 0,30 \Rightarrow [A] = 0,25 \text{ mol/L}$$

En la experiencia 3 la [B] será:

$$1,16 \cdot 10^{-4} = 2,9 \cdot 10^{-3} \cdot 0,40 \cdot [B] \Rightarrow [B] = 0,10 \text{ mol/L}$$

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

| Experiencia | [A] (mol L ⁻¹) | [B] (mol L ⁻¹) | v (mol L ⁻¹ s ⁻¹) |
|-------------|-------------------------------|-------------------------------|---|
| 1 | 0,05 | 0,05 | $1,27 \cdot 10^{-4}$ |
| 2 | 0,10 | 0,05 | $2,54 \cdot 10^{-4}$ |
| 3 | 0,10 | 0,10 | $5,08 \cdot 10^{-4}$ |

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

- a) Analizando la tabla observamos que la duplicar al [A] manteniendo constante la [B], la velocidad se duplica, lo que indica que la velocidad es proporcional a [A].

Si se duplica la [B] manteniendo constante la [A], la velocidad se duplica, lo que indica que la velocidad es proporcional a [B].

La ecuación de velocidad será por tanto: $v = k [A] [B]$, orden total = 2.

- b) Despejando k, tenemos:

$$k = \frac{v}{[A][B]} = \frac{1,27 \cdot 10^{-4}}{0,05 \cdot 0,05} = 5,08 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

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

| | | | |
|--|---------------------|----------------------|---------------------|
| [A] (mol L ⁻¹) | 0,02 | 0,03 | 0,05 |
| v (mol L ⁻¹ s ⁻¹) | $4,8 \cdot 10^{-6}$ | $1,08 \cdot 10^{-5}$ | $3,0 \cdot 10^{-5}$ |

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

- a) La ecuación de velocidad será: $v = k [A]^\alpha$, por tanto:

$$4,8 \cdot 10^{-6} = k (0,02)^\alpha$$

$$1,08 \cdot 10^{-5} = k (0,03)^\alpha$$

Dividiendo ambas entre sí:

$$\frac{1,08 \cdot 10^{-5}}{4,8 \cdot 10^{-6}} = \frac{(0,03)^\alpha}{(0,02)^\alpha}$$

de donde: $2,25 = (1,5)^\alpha$, y tomando logaritmos $\alpha = 2$.

- b) Sustituyendo valores en la ecuación de segundo orden:

$$v = k [A]^2,$$

tenemos:

$$4,8 \cdot 10^{-6} = k (0,02)^2, \text{ de donde } k = 0,012 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

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

$$v = k [C_2H_4] [H_2]$$

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

Un aumento de presión a T constante implica una disminución de volumen, ya que:

$$\frac{pV}{T} = cte.$$

Si $T = cte. \Rightarrow pV = cte.$ Al aumentar la presión el volumen debe disminuir para que su producto siga siendo constante. Al disminuir el volumen, aumenta la concentración y, por tanto, aumenta la velocidad de reacción. En este caso, un aumento al doble de la presión implicaría una disminución del volumen a la mitad, y la concentración de etileno e hidrógeno aumentarían al doble, con lo que:

$$v = k [2 C_2H_4] [2 H_2] = 4 [C_2H_4] [H_2]$$

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

No tiene por qué ser cierto. Lo que sí es muy probable es que la reacción se produzca espontáneamente, pero puede que la energía de activación de la misma sea muy alta, en cuyo caso el proceso se producirá lentamente. Un claro ejemplo de ello es la producción de NH_3 , cuyo proceso es exotérmico y necesita la ayuda de catalizadores apropiados para que se produzca a una velocidad que sea rentable industrialmente.

Para profundizar

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

Llamamos c^x a la expresión que presentan las concentraciones en la ecuación de velocidad para dos temperaturas diferentes:

$$v_1 = k_1 c^x \text{ y } v_2 = k_2 c^x$$

Suponemos que al variar la T no varía la cinética de reacción lo que sí varía es la k , por ello hemos puesto k_1 y k_2 . Dividiendo ambas entre sí, tenemos:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1}$$

y dado que $v_2 = 4 v_1$

tenemos que: $\frac{k_2}{k_1} = 4$

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

sustituyendo valores:

$$\ln 4 = \frac{E_a}{8306} \cdot \left(\frac{1}{290} - \frac{1}{312} \right)$$

de donde: $E_a = 47379 \text{ J/mol}$

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

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{[2 - 10]}{50} = 0,16 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

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

A temperatura ordinaria será más rápida aquella que tenga menor E_a . Un aumento de la temperatura influirá más en la reacción que tiene mayor E_a , ya que:

$$\left. \begin{aligned} aT_1 k_1 &= A e^{-E_a/RT_1} \\ aT_2 k_2 &= A e^{-E_a/RT_2} \end{aligned} \right\} T_2 > T_1; \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

La E_a es un factor directamente proporcional a la k , y a mayor E_a mayor será el $\ln k$.

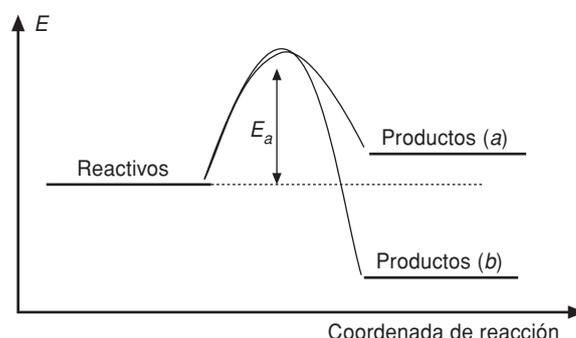
34. Si el periodo de semirreacción del peróxido de benzoilo es de 438 minutos a 70°C , ¿cuál es la energía de activación en kJ/mol para la descomposición del peróxido de benzoilo, sabiendo que la constante de reacción a 70°C vale $1,58 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y a 100°C vale $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$?

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

$$E_a = 0,8314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot \left(\frac{343 \text{ K} \cdot 373 \text{ K}}{373 \text{ K} - 343 \text{ K}} \right) \ln \frac{0,0350 \text{ min}^{-1}}{0,00158 \text{ min}^{-1}} = 110 \text{ kJ/mol}$$

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

Sí es posible:



Reacción endotérmica $\Delta H > 0$.

Reacción exotérmica $\Delta H < 0$.

La E_a es la misma para ambos casos.

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

Al ser de primer orden se cumple:

$$\ln \frac{[A_0]}{[A]} = k t$$

$$\ln \frac{[A_0]}{[A]} = k \cdot 30; k = \frac{0,69}{30} = 0,023 \text{ min}^{-1}$$

$$\ln \frac{[A_0]}{[A]} = 0,023 \cdot t, \text{ de donde } t = \frac{\ln 10}{0,023} = 100 \text{ min}$$

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

Si fuera de segundo orden se cumpliría:

$$\frac{1}{[A_0]} = \frac{1}{[A_0]} + k t \rightarrow \frac{1}{[A_0]} = \frac{1}{[A_0]} + 30t$$

$$\frac{1}{[A_0]} = 30k \rightarrow k = \frac{1}{30[A_0]}$$

$$\frac{1}{[A_0]} - \frac{1}{[A_0]} = \frac{1}{30[A_0]} \cdot t \rightarrow \frac{4}{[A_0]} = \frac{t}{30[A_0]}$$

De donde: $t = 30 \cdot 4 = 120 \text{ minutos}$

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

$$v = k [A]^2; 2,8 \cdot 10^{-4} = k_1 [0,01]^2; k_1 = 2,8$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{8,306} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right); \frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1}; \frac{2v_1}{v_1} = \frac{k_2}{2,8}; k_2 = 5,6$$

$$\ln \frac{5,6}{2,8} = \frac{E_a}{8,306} \left(\frac{1}{313} - \frac{1}{323} \right) \Rightarrow E_a = 58\,200,8 \text{ J/mol}$$

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

A → Productos; $v = k [A]^2$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + k t; \frac{1}{\frac{[A_0]}{2}} = \frac{1}{[A_0]} + 90 \cdot 60 k$$

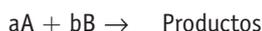
$$\frac{1}{[A_0]} = 5\,400 k;$$

$$k = \frac{1}{0,1 \cdot 5\,400 \text{ s}} = 1,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

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

| Experimento | [A] (M) | [B] (M) | Velocidad (mol L ⁻¹ s ⁻¹) |
|-------------|---------|---------|--|
| 1 | 0,02 | 0,01 | 0,00044 |
| 2 | 0,02 | 0,02 | 0,00146 |
| 3 | 0,04 | 0,02 | 0,00352 |
| 4 | 0,04 | 0,04 | 0,01408 |

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



Analizando los datos de la tabla vemos que, al duplicar la [B] manteniendo constante la [A], la velocidad aumenta 4 veces, lo que implica que el orden de reacción respecto a B es 2.

- a) Relación de experimentos 1 y 2:

$$v = k[A]^x [B]^y$$

Dividiendo la segunda entre la primera nos queda:

$$4v = k[A]^x [2B]^y; 4 = \frac{2^y \cdot B^y}{B^y} \Rightarrow 4 = 2^y \Rightarrow y = 2; \text{ por tanto, } v = [A]^x [B]^2$$

Al duplicar la [A] manteniendo constante la [B], la velocidad aumenta 2 veces, lo que implica que el orden de reacción respecto a A es 1.

La ecuación de velocidad será: $v = [A] [B]^2$

El orden total de reacción será: $1 + 2 = 3$

b) $4,4 \cdot 10^{-4} = k [0,02] \cdot [0,01]^2$; de donde: $k = 220 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$

c) $\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1}$; $k_2 = 74 k_1$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{8,306} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right);$$

$$\ln \frac{74 k_1}{k_1} = \frac{E_a}{8,306} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{400} \right)$$

De donde: $E_a = 42\,900 \text{ J/mol}$

- d) A la velocidad de reacción afecta haciéndola más rápida si el catalizador es positivo. En los demás factores no afecta de ninguna manera.

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



a) $v = k [A]^2$

b) $0,04 = k [0,01]^2$, de donde $k = 4$

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

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{8,306} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right);$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{196,8 \cdot 10^3}{8,306} \cdot \left(\frac{1}{673} - \frac{1}{773} \right)$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = 4,554 \Rightarrow \frac{k_2}{k_1} = 95,057$$

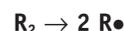
$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} \Rightarrow \frac{v_2}{v_1} = 95,057 \Rightarrow v_2 = 95 v_1$$

■ Obtención del polietileno

Cuestiones

1. Escribe las leyes de velocidad para las tres etapas elementales del proceso que acabamos de describir.

Iniciación



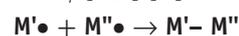
$$v = k_i [R_2]$$

Propagación



$$v = k_p [M_1\bullet] [M]$$

Terminación



$$v = k_t [M'\bullet] [M''\bullet]$$



2. ¿Qué condición favorecería el crecimiento de polietilenos de elevada masa molecular?

Hay muchas condiciones que determinan el tamaño de la cadena de polietileno pero, al alcance de los alumnos, se puede mencionar que la presencia de poca cantidad del iniciador (con lo que se empiezan muy pocas cadenas) unida a una gran concentración de etileno (que impide que se choquen los radicales que se están formando, por una simple cuestión de que entre tantas moléculas no se «encuentran») hace que las cadenas sean mucho más largas y, por lo tanto, que se obtenga un polietileno con mayor masa molecular.

3. En el texto se afirma sobre la masa molecular del polietileno: «entre miles y cientos de miles de gramos». Elige entre las siguientes opciones las que sean correctas.

a) Está bien expresado.

b) Deberíamos cambiar «gramos» por «umas».

c) Deberíamos cambiar «gramos» por «gramos/moléculas».

d) Deberíamos cambiar «gramos» por «gramos/mol».

Cualquiera de las dos opciones *b)* y *d)* sería correcta, sin serlo ni la *a)* ni la *c)*. Entre ellas parece más clara y define mejor el concepto de masa molecular la *d)*, aunque la *b)* podría mejorarse poniendo umas/molécula. Sin embargo, al ser prácticamente imposible que las moléculas presentes del polietileno tengan todas la misma longitud y, por lo tanto, la misma masa molecular, es más correcta la expresión gramos/mol que define la masa molecular media del polietileno presente.