

CINÉTICA QUÍMICA.

Ecuación de velocidad

- 1.- Escribe la ecuación de velocidad de las siguientes reacciones: **a)** $\text{NO(g)} + \text{O}_3\text{(g)} \rightarrow \text{NO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$ si sabemos que la reacción es de primer orden con respecto a cada reactivo; **b)** $2 \text{CO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{CO}_2\text{(g)}$ si sabemos que es de primer orden con respecto al O_2 y de segundo orden con respecto al CO . ☒
- 2.- Se ha medido la velocidad en la reacción: $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{C}$ a 25°C , para lo que se han diseñado cuatro experimentos, obteniéndose como resultados la siguiente tabla de valores:

Experimento.	$[\text{A}_0]$ ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	$[\text{B}_0]$ ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	v_0 ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
1	0,1	0,1	$5,5 \cdot 10^{-6}$
2	0,2	0,1	$2,2 \cdot 10^{-5}$
3	0,1	0,3	$1,65 \cdot 10^{-5}$
4	0,1	0,6	$3,3 \cdot 10^{-5}$

Determina los órdenes de reacción parciales y total, la constante de velocidad y la velocidad cuando las concentraciones de A y B sean ambas $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. ☒

- 3.- La velocidad para una reacción entre dos sustancia A y B viene dada por:

Experimento	$[\text{A}_0]$ ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	$[\text{B}_0]$ ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	v_0 ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$0,2 \cdot 10^{-2}$	$0,25 \cdot 10^{-4}$
2	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$0,4 \cdot 10^{-2}$	$0,50 \cdot 10^{-4}$
3	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$
4	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	$4,02 \cdot 10^{-4}$
5	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	$9,05 \cdot 10^{-4}$

Determina los órdenes de reacción parciales y total, la constante de velocidad y la velocidad cuando $[\text{A}_0] = 0,04 \text{ M}$ y $[\text{B}_0] = 0,05 \text{ M}$. ☒

- 4.- Completa la siguiente tabla correspondiente a una reacción: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ a 25°C , la cual es de primer orden respecto de B y de 2º orden respecto de A. Completa la tabla justificando de dónde has obtenido los valores: ☒

Experimento	$[\text{A}_0]$ ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	$[\text{B}_0]$ ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	v_0 ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
1	0,1	0,1	$5,5 \cdot 10^{-6}$
2		0,1	$2,2 \cdot 10^{-5}$
3	0,1		$1,65 \cdot 10^{-5}$
4	0,1	0,6	

- 5.- Los datos de la tabla siguiente pertenecen a la reacción: $\text{CO (g)} + \text{NO}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{(g)} + \text{NO (g)}$ en donde vemos cómo varía la velocidad de la misma en función de las diferentes concentraciones iniciales de ambos reactivos.

Experimento	$[\text{CO}]_0 \text{ (M)}$	$[\text{NO}_2]_0 \text{ (M)}$	$v_0 \text{ (mol/l}\cdot\text{h)}$
1	$3 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$	$2,28 \cdot 10^{-8}$
2	$3 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$	$4,56 \cdot 10^{-8}$
3	$3 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-8}$
4	$6 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$	$4,56 \cdot 10^{-8}$
5	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$	$13,68 \cdot 10^{-8}$

Determina el orden de reacción, la constante de velocidad y la velocidad cuando $[\text{CO}]_0 = 0,01 \text{ M}$ y $[\text{NO}_2]_0 = 0,02 \text{ M}$. ☒

- 6.- La destrucción de la capa de ozono es debida entre otras a la siguiente reacción: $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$. La velocidad que se ha obtenido en tres experimentos en los que se ha variado las concentraciones iniciales de los reactivos ha sido la siguiente:

Experimento	$[\text{NO}]_0 \text{ (M)}$	$[\text{O}_3]_0 \text{ (M)}$	$v_0 \text{ (mol/l}\cdot\text{s)}$
1	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
2	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$1,98 \cdot 10^{-4}$
3	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$5,94 \cdot 10^{-4}$

a) Determina la ecuación de velocidad. b) Calcular el valor de la constante de velocidad. ☒

Catalizadores. Energía de activación.

- 7.- Justifica razonadamente cuál de las siguientes afirmaciones es correcta. Para iniciar el proceso de combustión del carbón, éste debe calentarse previamente porque: **a)** la reacción de combustión es endotérmica; **b)** se necesita superar la energía de activación; **c)** la reacción de combustión es exotérmica; **d)** la reacción de combustión no es espontánea a temperatura ambiente. ☒
- 8.- **a)** Define velocidad de una ecuación química; **b)** Señala, justificando la respuesta, cuál/es de las siguientes propuestas relativas a la velocidad de reacción son correctas. I) Puede expresarse en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. II) Puede expresarse en $\text{mol} \cdot \Gamma^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. III) Cuando adiciona un catalizador, la velocidad se modifica. IV) Su valor numérico es constante durante todo el tiempo que dura la reacción. V) Su valor numérico depende de la temperatura a la que se realiza la reacción. (Cuestión Selectividad COU Salamanca Junio 1997) ☒
- 9.- Contesta a las siguientes preguntas: **a)** ¿Cuál es el concepto de velocidad de reacción? **b)** ¿En qué unidades se expresa? **c)** ¿Qué factores influyen en la velocidad de una reacción? **d)** ¿Por qué un catalizador aumenta la velocidad de una reacción? (Cuestión Selectividad. Madrid Previo 2000) ☒
- 10.- En la reacción $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$, se demuestra experimentalmente que $v = k [\text{A}] \cdot [\text{B}]$, en donde $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$. **a)** Explica el significado de cada uno de los términos que aparecen en la ecuación de Arrhenius. **b)** En determinadas ocasiones, la velocidad de la reacción es $v = 0,01 \text{ mol/l}\cdot\text{s}$. Indica razonadamente varias formas de conseguir que la reacción sea más rápida ☒.

- 11.- 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 COU Cantabria 1997) ☒
- 12.- Dadas las siguientes proposiciones indicar, justificando la respuesta, cuáles son verdaderas y cuáles son falsas. Cuando se añade un catalizador a un sistema: **a)** 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; **b)** la variación de energía estándar de Gibbs se hace más negativa y en consecuencia aumenta su velocidad; **c)** se modifica el estado de equilibrio; **d)** se modifica el mecanismo de la reacción y por ello aumenta la velocidad de la misma. (Cuestión Selectividad COU Salamanca 1997) ☒
-

Ejercicio 2: Solución: $n(A) = 2$, $m(B) = 1$; $k = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$; $v = 6,875 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Ejercicio 6: Solución: a) $v = k \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]$; b) $2,2 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

SOLUCIONES (Cinética Química)

1.-



2.-

Comparando el experimento 1 y el 2 vemos que al duplicar [A] manteniendo constante [B], se cuadruplica "v" lo que lleva a deducir que la reacción es de **segundo orden con respecto a A**.

Comparando el experimento 1 y el 3 vemos que al triplicar [B] manteniendo constante [A], se triplica "v" lo que lleva a deducir que la reacción es de **primer orden con respecto a B**.

La ecuación de velocidad será: $v = k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]$, es decir, su orden de reacción total será "3".

$$k = \frac{v}{[\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]} = \frac{5,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})^2 \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v = k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}] = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot (0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})^2 \cdot 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$v = 6,875 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

3.-

Comparando el experimento 1 y el 2 vemos que al duplicar [B] manteniendo constante [A], se duplica "v" lo que lleva a deducir que la reacción es de **primer orden con respecto a B**.

Comparando el experimento 3 y el 4 vemos que al duplicar [A] manteniendo constante [B], se cuadruplica "v" lo que lleva a deducir que la reacción es de **segundo orden con respecto a A**.

La ecuación de velocidad será: $v = k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]$, es decir, su orden de reacción total será "3".

$$k = \frac{v}{[\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]} = \frac{0,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})^2 \cdot 0,002 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 125 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}] = 125 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot (0,04 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})^2 \cdot 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

4.-

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

$$k = \frac{v_1}{[\text{A}_1]^2 \cdot [\text{B}_1]} = \frac{5,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})^2 \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$[\text{A}_2]^2 = \frac{v_2}{k \cdot [\text{B}_2]} = \frac{2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 0,04 \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

$$[\text{A}_2] = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$[\text{B}_3] = \frac{v_3}{k \cdot [\text{A}_3]^2} = \frac{1,65 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot (0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})^2} = 0,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$v_4 = k \cdot [\text{A}_4]^2 \cdot [\text{B}_4] = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot (0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})^2 \cdot 0,6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

5.-

Comparando el experimento 1 y el 2 vemos que al duplicar $[\text{NO}_2]$ manteniendo constante $[\text{CO}]$, se duplica “v” lo que lleva a deducir que la reacción es de **primer orden con respecto al NO_2** .

Comparando el experimento 1 y el 4 vemos que al duplicar $[\text{CO}]$ manteniendo constante $[\text{NO}_2]$, se duplica “v” lo que lleva a deducir que la reacción es de **primer orden con respecto al CO** .

La ecuación de velocidad será: $v = k \cdot [\text{CO}] \cdot [\text{NO}_2]$, es decir, su orden de reacción total será “2”.

$$k = \frac{v}{[\text{CO}] \cdot [\text{NO}_2]} = \frac{2,28 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 0,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 1,9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v = k \cdot [\text{CO}] \cdot [\text{NO}_2] = 1,9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$v = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

6.-

a) Comparando el experimento 1 y el 2 vemos que al triplicar $[\text{O}_3]$ manteniendo constante $[\text{NO}]$, se triplica “v” lo que lleva a deducir que la reacción es de primer orden con respecto al O_3 .

Comparando el experimento 2 y el 3 vemos que al triplicar $[\text{NO}]$ manteniendo constante $[\text{O}_3]$, se triplica “v” lo que lleva a deducir que la reacción es de primer orden con respecto al NO .

La ecuación de velocidad será: **$v = k \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]$** .

$$b) k = \frac{v}{[\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]} = \frac{6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 2,2 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$$

7.-

a) **FALSO**, pues la reacción globalmente desprende calor y por lo tanto es exotérmica.

b) **VERDADERO**, ya que si no se supera ésta no se producirá el complejo activado y la reacción no tendrá lugar aunque sea exotérmica.

c) La afirmación es **FALSA**, pues aunque todas las reacciones de combustión son exotérmicas, ésta no es la causa por la que debe calentarse previamente.

d) **FALSA**. El término que más influye en ΔG es ΔH sobre todo si la temperatura no es muy alta, por que $\Delta G < 0$ y la reacción es espontánea, lo cual no significa que no deba superar la energía de activación.

8.-

a) Es el valor absoluto de la variación de concentración de uno de los productos o reactivos con respecto al tiempo dividido por su coeficiente estequiométrico.

b) I) Es **FALSA** pues se expresa en $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; II) **VERDADERA**, aunque no es correcto que pueda expresarse sino que se expresa siempre en dichas unidades; III) **VERDADERA**, ya que cambia el mecanismo de la reacción y por tanto la constante de velocidad, al variar la energía de activación; IV) **FALSO**, la velocidad va disminuyendo hasta llegar a valer “0” cuando se alcanza el equilibrio, ya que entonces ya no varía ninguna concentración de reactivo o producto con el tiempo; V) **VERDADERA**, pues al

aumentar la temperatura hay más moléculas que tienen la energía necesaria para que en sus choques se produzca el complejo activado.

9.-

- a) Es el valor absoluto de la variación de concentración de uno de los productos o reactivos con respecto al tiempo dividido por su coeficiente estequiométrico.
- b) Se expresa en $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.
- c) Naturaleza de las sustancias.
Estado físico.
Superficie de contacto o grado de pulverización (en el caso de sólidos)
Concentración de los reactivos.
Temperatura.
Presencia de catalizadores.
- d) Porque varía el mecanismo de la reacción, y por tanto, la constante de velocidad.

10.-

- a) A es una constante que tiene las mismas unidades que la constante de velocidad, E_a es la energía de activación, R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta.
- b) Aumentando T, aumentará “k” y por tanto también aumentará “v”. Utilizando catalizadores, también podemos aumentar “k” pues podemos disminuir E_a . Igualmente podremos aumentar “v” aumentando [A] o [B].

11.-

- a) No influye en el calor de la reacción, pues éste es función de estado y no depende del mecanismo por el que transcurra la reacción.
- b) Varía el mecanismo de la reacción, y por tanto, la energía de activación. En la mayor parte de los casos disminuirá E_a , y por tanto aumentará “v”; sin embargo en algunos casos pueden utilizarse catalizadores que disminuyan la velocidad (porque aumenta E_a).
- c) Los catalizadores no influyen en el equilibrio y por tanto en la cantidad de producto obtenida, pues las constantes del mismo sólo dependen de las concentraciones o presiones parciales de reactivos y productos y de los coeficientes estequiométricos de la ecuación global ajustada.
- d) Varía la velocidad pues varían el mecanismo de la reacción, y por tanto, la energía de activación y, como consecuencia de esto, la constante de velocidad.

12.-

- a) **FALSO**, pues la entalpía de la reacción es función de estado y sólo depende del estado inicial y final del sistema, en donde no aparece el catalizador.
- b) **FALSO**, pues la energía libre de Gibbs también es función de estado y no varía por la presencia de catalizadores. Varía la velocidad porque varía la energía de activación.
- c) **FALSO**. Los catalizadores no influyen en el equilibrio, pues las constantes del mismo sólo dependen de las concentraciones o presiones parciales de reactivos y productos y de los coeficientes estequiométricos de la ecuación global ajustada.
- d) **VERDADERO**, pues el catalizador cambia el mecanismo por el que transcurra la reacción, y por tanto E_a , con lo que cambia también la constante de velocidad, y por tanto la velocidad de la reacción.

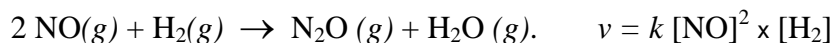
Soluciones a los ejercicios de los apuntes:

A.- Sustituyendo los datos resulta:

$$\begin{aligned}
 \text{a) } v &= 6,5 \times 10^{-3} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} \times (0,100 \text{ M})^2 \times 0,210 \text{ M} = 1,37 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} & K_c &= [\text{CO}_2] \times [\text{H}_2\text{O}] \\
 \text{b) } v &= 6,5 \times 10^{-3} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} \times (0,200 \text{ M})^2 \times 0,420 \text{ M} = 1,09 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}
 \end{aligned}$$

Como puede comprobarse, en el caso b), en el que ambas concentraciones se han duplicado, la velocidad es 8 veces mayor ($2^2 \times 2$).

B.- Por la simple inspección de los datos se puede ver que, cuando se duplica $[\text{H}_2]$, manteniendo constante $[\text{NO}]$ (experiencia 1ª y 2ª), la velocidad se hace el doble $v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$, es decir, que v es proporcional a $[\text{H}_2]$ en cambio, cuando se mantiene constante $[\text{H}_2]$ y se duplica $[\text{NO}]$ (experiencia 1ª y 3ª), la velocidad se multiplica por 4 (2×2), es decir, que la “v” es proporcional a $[\text{NO}]^2$. por tanto, la ecuación de velocidad será:



Se trata, pues, de una reacción de primer orden respecto al H_2 , de segundo orden respecto al NO y de orden total igual a tres. En este caso coinciden los órdenes de reacción parciales con los coeficientes estequiométricos de los reactivos, pero se recuerda que no tienen por qué coincidir.

Para calcular el valor de k , basta despejar de la ecuación anterior y sustituir los datos de cualquiera de las experiencias. Por ejemplo, sustituyendo las datos de la primera experiencia, resulta:

$$k = \frac{v}{[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]} = \frac{2,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0,064 \text{ mol} \times \text{L}^{-1})^2 \times (0,022 \text{ mol} \times \text{L}^{-1})} = 2,9 \times 10^2 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$$