

# **QUÍMICA GENERAL**

PROBLEMAS RESUELTOS

Dr. D. Pedro A. Cordero Guerrero

CINÉTICA QUÍMICA

2012

# CINÉTICA QUÍMICA: CONCEPTOS TEÓRICOS BÁSICOS

En todos los casos nos vamos a referir a la reacción:  $a.A + b.B \rightarrow c.C + d.D$

**VELOCIDAD DE REACCIÓN:** Es la variación de las concentraciones de las sustancias que intervienen en una

reacción (reactivos o productos) en un tiempo determinado.:  $V_A = -\frac{d[A]}{dt}$ ,  $V_B = -\frac{d[B]}{dt}$ ,  $V_C = \frac{d[C]}{dt}$ ,

$V_D = \frac{d[D]}{dt}$  El signo menos en el caso de  $V_A$  y  $V_B$  se debe a que en el transcurso de la reacción va disminuyendo la concentración de los reactivos, mientras que para los productos va aumentando.

**ECUACIÓN DE VELOCIDAD:** Es la expresión matemática que relaciona la velocidad de reacción con las concentraciones de los reactivos:  $V = k.[A]^\alpha.[B]^\beta$ , donde  $k$  es la constante de velocidad o factor de velocidad, cuyas unidades dependen del orden de reacción, y  $\alpha$  y  $\beta$  son los exponentes que afectan a las concentraciones y reciben el nombre de **orden de reacción** (orden  $\alpha$  respecto de A, orden  $\beta$  respecto de B o bien orden total  $(\alpha + \beta)$ . (1).

Esta ecuación de velocidad (vamos a referirla solamente al reactivo A), se expresa mediante

una ecuación diferencial:  $\frac{dX}{dt} = k([A]^0 - X)^n$

o integrada:  $\int_0^X \frac{dX}{([A]^0 - X)^n} = \int_0^t k \cdot dt$

donde:

[A]<sup>0</sup>: concentración inicial  
X: concentración transformada  
K: Constante de velocidad  
t: tiempo de reacción  
N: Orden de reacción

(Podríamos utilizar también los valores de la concentración inicial [A]<sup>0</sup> y concentración final [A]:y así , tendríamos que  $X = [A]^0 - [A]$ )

La resolución de esta integral depende del orden de reacción:

	Utilizando [A] <sup>0</sup> y X	Utilizando [A] <sup>0</sup> y [A]
Orden 0	$X = k.t$	$[A] = [A]^0 - k.t$
Orden 1	$\ln \frac{[A]^0}{[A]^0 - X} = k.t$	$\ln \frac{[A]^0}{[A]} = k.t$
Orden 2	$\frac{1}{[A]^0 - X} - \frac{1}{[A]^0} = k.t$	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]^0} = k.t$

**VIDA FRACCIONARIA** Es el tiempo que una cierta fracción de reactivo se convierte en producto. El caso más usual

<sup>1</sup>No deben confundirse los conceptos de orden de reacción y molecularidad. El primero de ellos procede de la ecuación de velocidad: es el exponente que afecta a la concentración de los reactivos en la ecuación de velocidad, (en este caso  $\alpha$  y  $\beta$ ) mientras que el concepto de molecularidad procede de la estequiometría de la reacción: es el número de moles de cada reactivo que aparecen en la reacción ajustada (en este caso  $a$  y  $b$ ). Pueden coincidir o no.

es la **VIDA MEDIA** (llamado también periodo de semidesintegración en el caso de las desintegraciones radioactivas, a las cuales les son aplicables también todos estos conceptos, como reacciones que son), que es el tiempo necesario para que reaccione la mitad de los reactivos:  $X = \frac{[A]^0}{2}$ , así, si es de orden 1:

$$\ln \frac{[A]^0}{\frac{[A]^0}{2}} = k \cdot t \Rightarrow \ln 2 = k \cdot t$$

**DETERMINACIÓN DEL ORDEN DE REACCIÓN** Se sustituyen los valores de las concentraciones y tiempos en las ecuaciones de velocidad correspondientes a los diferentes órdenes (0, 1, 2, ...) Calculando en cada caso el valor de la constante de velocidad. El orden buscado será aquel para el cual se mantenga constante el valor de k en todas las series de datos. Si ninguna la cumpliera, habría que pensar en órdenes fraccionarios o utilizar un método gráfico.

**INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN. ECUACIÓN DE ARRHENIUS:**

$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$ <p>o la logaritmica</p> $\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R \cdot T}$	<p>donde:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>k: Constante específica de velocidad a esa Temperatura</li> <li>A: Factor de frecuencia</li> <li><math>E_A</math>: Energía de activación</li> <li>R: Constante universal de los gases</li> <li>T: Temperatura absoluta</li> </ul>
--	--

Al término  $e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$  se le suele llamar factor energético o factor de Boltzman

**RELACIÓN ENTRE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD A DOS TEMPERATURAS:** Se obtiene aplicando la ecuación anterior a ambas temperaturas y dividiendo después ambas, quedandonos la expresión:

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

# ENUNCIADOS DE LOS PROBLEMAS RESUELTOS DE CINÉTICA

Grupo A: ASPECTOS TEÓRICOS DE LA CINÉTICA QUÍMICA

Grupo B. DETERMINACIÓN DE VELOCIDADES DE REACCIÓN Y CONSTANTES DE VELOCIDAD

Grupo C: DETERMINACIÓN DEL ORDEN DE REACCIÓN

Grupo D. MECANISMOS DE REACCIÓN

## Grupo A: ASPECTOS TEÓRICOS DE LA CINÉTICA QUÍMICA

**A-01** - Cuando se adiciona un catalizador a un sistema reaccionante, decir razonadamente si son ciertas o falsas las siguientes propuestas, corrigiendo las falsas. a) La variación de entalpía de la reacción se hace más negativa, es decir, la reacción se hace más exotérmica y por lo tanto es más rápida. b) La variación de la energía libre de Gibbs se hace más negativa y en consecuencia aumenta la velocidad. c) Hace disminuir la energía de activación del proceso y así aumenta la velocidad del mismo.

**A-02** -Para una reacción dada :  $aA + bB \rightarrow cC$ , explique como influye la presencia de un catalizador:

- En el mecanismo de la reacción;
- En la cantidad de productos obtenida;
- En la velocidad de reacción,
- En la modificación del estado de equilibrio.

**A-03** - Explique, razonadamente, la influencia existente entre la velocidad de reacción y los factores siguientes:

- Presencia de catalizadores.
- Variación de la concentración de los reactivos.
- Variación de la temperatura.

**A-04** - Se ha comprobado experimentalmente que la reacción:  $2A + B \rightarrow C$  es de primer orden respecto al reactivo A y de primer orden respecto al reactivo B:

- Escriba la ecuación de velocidad para este proceso
- ¿Cuál es el orden total de reacción?
- ¿Qué factores pueden modificar la velocidad de la reacción?

**A-05** - Escribir la ley de velocidad para las siguientes reacciones elementales:

- $CH_3NC_{(g)} \rightarrow CH_3CN_{(g)}$
- $O_{3(g)} \rightarrow O_{2(g)} + O_{(g)}$
- $O_{3(g)} + O_{(g)} \rightarrow 2 O_{2(g)}$

**A-06** - Indique, justificando la respuesta, si las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas:

- Cuando se añade un catalizador a una reacción, ésta se hace más exotérmica y su velocidad aumenta.
- En general, las reacciones químicas aumentan su velocidad cuanto más alta es su temperatura.
- Las reacciones químicas entre compuestos iónicos en disolución suelen ser más rápidas que en fase sólida.
- La velocidad de las reacciones químicas, en general, es mayor en las disoluciones concentradas que en las diluidas.

---

## Grupo B. DETERMINACIÓN DE VELOCIDADES DE REACCIÓN Y CONSTANTES DE VELOCIDAD

**B-01** Se sabe que la reacción de descomposición de una sustancia A es de primer orden respecto de A. También se ha observado, que cuando se parte de una disolución 0,1 M respecto de A, al cabo de 60 segundos se transforma el 5 por ciento de dicha sustancia. Con estos datos:

Calcular el valor y la unidades en que se expresa k, constante de velocidad específica

¿Cuales serán estos valores pero para una disolución 0,05M la velocidad de reacción y las unidades en que se expresa ésta?

## Grupo C: DETERMINACIÓN DEL ORDEN DE REACCIÓN

**C-01** - En la reacción  $A \rightarrow B$  se ha hallado experimentalmente que, para una concentración inicial de A de 0,02, 0,03 y 0,05 moles/L, la velocidad de reacción resultó ser  $4,8 \cdot 10^{-6}$ ;  $1,08 \cdot 10^{-5}$ ; y  $3,0 \cdot 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, respectivamente. Calcule el orden de esa reacción

**C-02** - A 35°C el N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se descompone en un 15,8% en 20 min, en un 35,0% en 50 min. Demostrar que se trata de una reacción de primer orden

**C-03** - El periodo de semidesintegración del U-238 es de  $4,51 \cdot 10^9$  años. Calcule el nº de átomos que se desintegran en 1 año en una muestra de 0,5 g. DATOS: Masa atómica del U-238 = 238

**C-04** - En una experiencia de laboratorio con la reacción:  $A + B \rightarrow AB$  se obtuvieron los siguientes datos en varios momentos de la experiencia:

Experiencia nº	Concentraciones iniciales (Mol/L)		Velocidad de reacción (Mol/L.s)
	[A]	[B]	
1	0,5	0,5	0,015
2	1	0,5	0,03
3	0,5	1	0,06
4	1	1	0,12

A partir de estos datos, determine la constante de velocidad, orden de reacción y ecuación de velocidad

**C-05** - Los resultados experimentales del estudio de la cinética para la reacción:  $A(g) + B(g) \rightarrow C(g)$  a 500°K se recogen en la siguiente tabla:

	Concentración inicial de A (M)	Concentración inicial de B (M)	Velocidad inicial de formación de C (M/minuto)
Experimento 1	0.15	0.15	0.020
Experimento 2	0.30	0.30	0.160
Experimento 3	0.30	0.15	0.080

Teniendo en cuenta estos datos:

- Indicar cuál es el orden de la reacción respecto a la sustancia A, justificando su respuesta.
- Deduzca la expresión de la velocidad de dicha reacción, justificando su respuesta.
- Calcule el valor de la constante de velocidad,  $k$ , de dicha reacción.
- Calcule la velocidad inicial de formación de C(g) si partiésemos de concentraciones iniciales de A y B iguales a 0.20M en ambos casos.

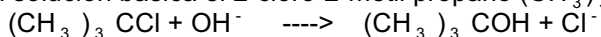
**C-06** - En un experimento sobre la descomposición del dióxido de nitrógeno en monóxido de nitrógeno y oxígeno a 327°C, se obtuvieron los siguientes datos:

Tiempo (s)	0	100	200	300
[NO <sub>2</sub> ] (Mol/L)	0,1	0,012	0,0062	0,0042

A partir de esos datos, determinar el orden de reacción con respecto al NO<sub>2</sub>

## Grupo D. MECANISMOS DE REACCIÓN

**D-01** - En solución básica el 2-cloro-2-metil propano (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCl reacciona según la siguiente reacción:



si la ecuación de velocidad observada es velocidad =  $k[(CH_3)_3CCl]$  proponga un mecanismo de reacción adecuado.

## Grupo A: ASPECTOS TEÓRICOS DE LA CINÉTICA QUÍMICA

**A-01 - Cuando se adiciona un catalizador a un sistema reaccionante, decir razonadamente si son ciertas o falsas las siguientes propuestas, corrigiendo las falsas. a) La variación de entalpía de la reacción se hace más negativa, es decir, la reacción se hace más exotérmica y por lo tanto es más rápida. b) La variación de la energía libre de Gibbs se hace más negativa y en consecuencia aumenta la velocidad. c) Hace disminuir la energía de activación del proceso y así aumenta la velocidad del mismo.**

### RESOLUCIÓN

La presencia de un catalizador en una reacción química afecta solamente a su velocidad al modificar la energía de activación, si la disminuye, la reacción es más rápida pero si la aumenta, la reacción catalizada es más lenta; no afectando a ninguna otra de las variables termodinámicas de la reacción, por lo que las afirmaciones dadas son:

- A) Es falsa,
- B) Es falsa;
- C) Es cierta

---

**A-02 - Para una reacción dada :  $aA + bB \rightarrow cC$ , explique como influye la presencia de un catalizador:**

- a) En el mecanismo de la reacción;
- b) En la cantidad de productos obtenida;
- c) En la velocidad de reacción,
- d) En la modificación del estado de equilibrio.

### RESOLUCIÓN

Los catalizadores son sustancia ajenas a la reacción que intervienen en ella modificando la energía de activación de la misma, con lo cual se modificará su velocidad, ya que forman compuestos intermedios con los reactivos los cuales se descomponen para regenerar el catalizador , pero por sí solos no modifican para nada el estado de equilibrio. Por tanto:

- A) Intervienen en el mecanismo de la reacción al formar compuestos intermedios que se descomponen antes de finalizar la reacción regenerando el catalizador.
- B) No influyen en la cantidad de productos obtenida, la cual depende de la estequiometría de la reacción y del estado de equilibrio.
- C) Modifican la velocidad de reacción ya que varían la energía de activación. Si la disminuyen, la reacción se produce con más facilidad, por lo que la velocidad de reacción aumenta, aunque en ocasiones se utilizan para frenar algunas reacciones perjudiciales; en estos casos el compuesto intermedio que forma el catalizador tiene una energía de activación más alta, por lo que la reacción se producirá con más dificultad, siendo, por lo tanto, más lenta.
- D) Al no intervenir en la reacción ya que se recupera al final de la misma, no es ni un reactivo ni un producto, no apareciendo por tanto en la expresión de la constante de equilibrio ya que no influye para nada en él.

---

**A-03 - Explique, razonadamente, la influencia existente entre la velocidad de reacción y los factores siguientes:**

- a) **Presencia de catalizadores.**
- b) **Variación de la concentración de los reactivos.**
- c) **Variación de la temperatura.**

### RESOLUCIÓN:

Entre los factores que influyen sobre la velocidad de reacción están:

**Presencia de los catalizadores:** Existen sustancias cuya presencia en una reacción, incluso cuando actúan en cantidades muy pequeñas, modifican sensiblemente la velocidad de la misma. Gracias a ellas, por ejemplo, se consiguió la rentabilidad, desde una óptica industrial, de muchos procesos que debido a su lentitud y bajo rendimiento no eran rentables.

Tales sustancias se denominan **catalizadores** (nombre dado por Berzelius), y la acción que ejercen, **catálisis** (palabra que deriva del griego con el significado de descomponer o soltar).

Catalizadores son aquellas sustancias ajenas a una reacción cuya presencia modifica la velocidad de la misma sin que ellas experimenten alteración permanente alguna. La catálisis es **positiva** si aumenta la velocidad de reacción, y **negativa** en caso contrario.

Los catalizadores presentan las siguientes características:

- Su composición química no se altera en las reacciones en las que intervienen.
- Pequeñas cantidades de catalizador son suficientes para producir la transformación de grandes cantidades de reactivos.
- Los catalizadores no son capaces de provocar reacciones que sin ellos no hubieran tenido lugar. Su «papel» se reduce a modificar la velocidad de la reacción.

Antiguamente se sospechaba que la acción de un catalizador se limitaba a que con su sola presencia se rebajaba la energía de activación precisa para la formación del complejo activado. Actualmente el fenómeno se interpreta suponiendo que el catalizador toma parte activa en la reacción, originándose un **complejo activado distinto**, más lábil y menos energético, que el que se formaría si no existiera el catalizador.

La variación de entalpía ( $\Delta H$ ) experimentada en la reacción es la misma tanto si ésta está catalizada o no, al igual que le sucede a  $\Delta G$ , o función de Gibbs, puesto que el catalizador, al permanecer inalterado antes y después del proceso, no puede comunicar o sustraer energía al sistema ya que tanto la entalpía como la energía libre de Gibbs son funciones de estado, sus variaciones dependen solamente de los estados inicial (reactivos) y final (productos), no del camino recorrido:

$$\Delta G_{\text{reacción}} = \Delta G_{\text{productos}} - \Delta G_{\text{reactivos}} \qquad \Delta H_{\text{reacción}} = \Delta H_{\text{productos}} - \Delta H_{\text{reactivos}}$$

Por tanto: Si la reacción es espontánea ( $\Delta G < 0$ ), lo será con catalizador o sin él. Si el proceso no es espontáneo ( $\Delta G > 0$ ), el catalizador no puede convertirlo en espontáneo. Y si el sistema estuviera en equilibrio ( $\Delta G = 0$ ) la presencia del catalizador no modifica el equilibrio del proceso.

**En resumen:** El mecanismo de la reacción, la energía de activación y la constitución del complejo activado **son distintos** según que el proceso se efectúe con catalizador o sin él; pero las sustancias iniciales (reactivos) y finales (productos) son siempre **los mismos**, tanto si la reacción está catalizada como si no lo está.

**Variación de la concentración de los reactivos.** Cuanto mayor sea ésta, mayor será el número de moléculas reaccionantes por unidad de volumen y, en consecuencia, aumentará el número de choques eficaces entre ellas y la velocidad de reacción será mayor.

**Variación de la temperatura.** Un aumento de temperatura supone una mayor energía de las moléculas reaccionantes pues aumenta su energía cinética por lo que se moverán a mayor velocidad, lo que trae, como consecuencia, un aumento en el número de colisiones intermoleculares y, por tanto, una mayor velocidad de reacción.

En general, se admite que, hasta cierto límite, la velocidad de reacción se duplica por cada  $10^\circ\text{C}$  de aumento de temperatura. Una vez alcanzado ese límite todo exceso de temperatura suele ser perjudicial porque normalmente se produce la descomposición de los productos de reacción.

- 
- A-04 - Se ha comprobado experimentalmente que la reacción:  $2.A + B \rightarrow C$  es de primer orden respecto al reactivo A y de primer orden respecto al reactivo B:**
- A) Escriba la ecuación de velocidad para este proceso**
  - B) ¿Cuál es el orden total de reacción?**
  - C) ¿Qué factores pueden modificar la velocidad de la reacción?**

RESOLUCIÓN

- A) La reacción que nos dan:  $2A + B \rightarrow C$  tiene una ecuación de velocidad de la forma:  $v = k.[A]^\alpha .[B]^\beta$  en la cual los exponentes que afectan a las concentraciones de ambos reactivos reciben el nombre de "ORDEN DE REACCIÓN CON RELACIÓN A CADA UNO DE ELLOS.

Dado que nos indican que es de primer orden con respecto a A y con respecto a B, los valores de estos dos exponentes son:  $\alpha = 1$  ;  $\beta = 1$  , por lo que la ecuación de velocidad es:  $v = k.[A] .[B]$

- B) El orden total de una reacción es igual a la suma de los ordenes parciales de todos los reactivos, por lo que para esta reacción, como es de orden 1 con respecto a A y con respecto a B, el **ORDEN TOTAL = 2**

- C) Si tenemos presente la ecuación de velocidad, la velocidad de reacción puede modificarse

1) cambiando las concentraciones de los reactivos, pues el valor de la velocidad de reacción depende directamente de sus concentraciones:  $v = k.[A] .[B]$

Pero, además, también puede modificarse variando los siguientes factores:

2) **Grado de división de los reactivos.** Para que la reacción transcurra con eficacia es preciso que la «superficie de contacto» de los reactivos sea máxima y, así, se faciliten las posibilidades de colisión entre sus moléculas. Esto se consigue cuanto más libres estén dichas moléculas, por lo que los gases y líquidos reaccionan más rápidamente que los sólidos, y éstos, cuanto más finamente estén divididos, reaccionan también más rápidamente.

3) **Presión.** Cuando se trata de reacciones entre sustancias gaseosas, un aumento de la presión parcial de cada una de ellas provoca un aumento en la concentración pues disminuye el volumen y, en consecuencia, la velocidad de reacción se verá favorecida.

4) **Temperatura.** Un aumento de temperatura supone una mayor energía de las moléculas reaccionantes pues aumenta su energía cinética por lo que se moverán a mayor de velocidad, lo que trae, como consecuencia, un aumento en el número de colisiones intermoleculares y, por tanto, una mayor velocidad de reacción.

En general, se admite que, hasta cierto límite, la velocidad de reacción se duplica por cada 10°C de aumento de temperatura. Una vez alcanzado ese límite todo exceso de temperatura suele ser perjudicial porque normalmente se produce la descomposición de los productos de reacción..

5) **Catalizadores:** Existen sustancias cuya presencia en una reacción, incluso cuando actúan en cantidades muy pequeñas, modifican sensiblemente la velocidad de la misma. Gracias a ellas, por ejemplo, se consiguió la rentabilidad, desde una óptica industrial, de muchos procesos que debido a su lentitud y bajo rendimiento no eran rentables. En general los catalizadores forman compuestos intermedios, que modifican la energía de activación de la reacción, los cuales se descomponen más adelante regenerando el catalizador.

En resumen, el mecanismo de la reacción, la energía de activación y la constitución del complejo activado **son distintos** según que el proceso se efectúe con catalizador o sin él; pero las sustancias iniciales (reactivos) y finales (productos) son siempre **los mismos**, tanto si la reacción está catalizada como si no .

---

#### A-05 - Escribir la ley de velocidad para las siguientes reacciones elementales:

- a)  $CH_3NC_{(g)} \rightarrow CH_3CN_{(g)}$   
b)  $O_{3(g)} \rightarrow O_{2(g)} + O_{(g)}$   
c)  $O_{3(g)} + O_{(g)} \rightarrow 2 O_{2(g)}$

#### RESOLUCIÓN

Vamos a expresar las ecuaciones de velocidad en forma diferencial e integrada:

$$a) \quad dV = \frac{-d[CH_3NC]}{dt} \quad ; ; \Rightarrow V_A = K_A [CH_3NC]^a$$

Siendo "a" el orden de reacción y  $K_A$  la constante de velocidad para esta reacción a)



b) 
$$dV = \frac{-d[O_3]}{dt} ; ; \Rightarrow V_B = K_B [O_3]^b$$
 Siendo "b" el orden de reacción y  $K_B$  la constante de velocidad para esta reacción b)

a) 
$$dV = \frac{-d[O_3]}{dt} ; ; dV' = \frac{-d[O]}{dt} ; \Rightarrow V_{C-TOTAL} = K_C [O_3]^c \cdot [O]^d$$
 Siendo "c" el orden de reacción con respecto al  $O_3$  y "d" el orden de reacción con respecto a O, mientras que el orden total será: (C + d), y  $K_C$  la constante de velocidad

**A-06 - Indique, justificando la respuesta, si las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas:**

- Quando se añade un catalizador a una reacción, ésta se hace más exotérmica y su velocidad aumenta.
- En general, las reacciones químicas aumentan su velocidad cuanto más alta es su temperatura.
- Las reacciones químicas entre compuestos iónicos en disolución suelen ser más rápidas que en fase sólida.
- La velocidad de las reacciones químicas, en general, es mayor en las disoluciones concentradas que en las diluidas.

RESOLUCIÓN

**a) Cuando se añade un catalizador a una reacción, ésta se hace más exotérmica y su velocidad aumenta.**

**FALSA:** Modifican la velocidad de reacción, pero no la entalpía de la misma.

Los catalizadores son sustancias ajenas a una reacción cuya presencia modifica la velocidad de la misma sin que ellas experimenten alteración permanente alguna. La catálisis es **positiva** si aumenta la velocidad de reacción, y **negativa** en caso contrario. No son capaces de provocar reacciones que sin ellos no hubieran tenido lugar. Su «papel» se reduce a modificar la velocidad de la reacción.

La variación de entalpía ( $\Delta H$ ) experimentada en la reacción es la misma tanto si ésta está catalizada o no, al igual que le sucede a  $\Delta G$ , o función de Gibbs, puesto que el catalizador, al permanecer inalterado antes y después del proceso, no puede comunicar o sustraer energía al sistema ya que tanto la entalpía como la energía libre de Gibbs son funciones de estado, sus variaciones dependen solamente de los estados inicial (reactivos) y final (productos), no del camino recorrido:

**b) En general, las reacciones químicas aumentan su velocidad cuanto más alta es su temperatura**

**VERDADERA**

Un aumento de temperatura supone una mayor energía de las moléculas reaccionantes pues aumenta su energía cinética por lo que se moverán a mayor de velocidad, lo que trae, como consecuencia, un aumento en el número de colisiones intermoleculares y, por tanto, una mayor velocidad de reacción.

En general, se admite que, hasta cierto límite, la velocidad de reacción se duplica por cada 10°C de aumento de temperatura. Una vez alcanzado ese límite todo exceso de temperatura suele ser perjudicial porque normalmente se produce la descomposición de los productos de reacción..

**c) Las reacciones químicas entre compuestos iónicos en disolución suelen ser más rápidas que en fase sólida.**

**VERDADERA**

En general, suelen producir reacciones lentas aquellas sustancias que exigen la ruptura de enlaces intramoleculares fuertes, como suelen ser los enlaces covalentes; mientras que originan reacciones rápidas aquellas sustancias en las que la ruptura del enlace requiere poca energía.

Se adopta como criterio general, válido en muchas ocasiones, que:

- Las sustancias covalentes dan lugar a reacciones relativamente lentas a temperatura ordinaria.
- Las sustancias iónicas disueltas (los enlaces ya están «rotos» como consecuencia de la disolución) suelen reaccionar rápidamente a temperatura ordinaria.

Además, para que la reacción transcurra con eficacia es preciso que la «superficie de contacto» de los reactivos sea máxima y, así, se faciliten las posibilidades de colisión entre sus moléculas. Esto se consigue cuanto más libres estén dichas moléculas, por lo que los gases y líquidos reaccionan más rápidamente que los sólidos, y éstos, cuanto más finamente estén divididos, reaccionan también más rápidamente.

**d) La velocidad de las reacciones químicas, en general, es mayor en las disoluciones concentradas que en las diluidas.**

**VERDADERA**

Cuanto mayor sea la concentración, mayor será el número de moléculas reaccionantes por unidad de volumen y, en consecuencia, aumentará el número de choques eficaces entre ellas y la velocidad de reacción será mayor. Además, la propia ecuación de velocidad es:  $v = k \cdot [A]^n$  donde vemos que la velocidad aumentará con la concentración del reactivo (A en este caso) siempre y cuando el orden de reacción sea positivo ( $n \geq 0$ )

## Grupo B. DETERMINACIÓN DE VELOCIDADES DE REACCIÓN Y CONSTANTES DE VELOCIDAD

**B-01 - Se sabe que la reacción de descomposición de una sustancia A es de primer orden respecto de A. También se ha observado, que cuando se parte de una disolución 0,1 M respecto de A, al cabo de 60 segundos se transforma el 5 por ciento de dicha sustancia. Con estos datos: Calcular el valor y la unidades en que se expresa k, constante de velocidad específica  
¿Cuales serán estos valores pero para una disolución 0,05M la velocidad de reacción y las unidades en que se expresa ésta?**

### RESOLUCIÓN

Si la reacción es de orden 1, la constante de velocidad viene dada por la expresión:  $K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ , siendo K: constante de velocidad; t: tiempo en segundos, a: concentración inicial del reactivo A, x: la cantidad transformada de dicho reactivo.

Así, con los datos que nos dan: t = 60 s; a = 0,1M , x= 5% de 0,1, al sustituir, tenemos:

$$K = \frac{1}{60} \ln \frac{0,1}{0,1 - 0,05 \cdot 0,1}; K = 8,55 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Por su parte, la velocidad de reacción viene dada por la expresión:  $dV = \frac{-d[A]}{dt}$ , la cual aplicada a los datos que nos dan:  $V = k \cdot [A] = 8,55 \cdot 10^{-4} \cdot 0,05$  ; **V = 4,27 · 10<sup>-5</sup> mol/L.s**

## Grupo C: DETERMINACIÓN DEL ORDEN DE REACCIÓN

**C-01** - En la reacción  $A \rightarrow B$  se ha hallado experimentalmente que, para una concentración inicial de A de 0,02, 0,03 y 0,05 moles/L, la velocidad de reacción resultó ser  $4,8 \cdot 10^{-6}$ ;  $1,08 \cdot 10^{-5}$ ; y  $3,0 \cdot 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, respectivamente. Calcule el orden de esa reacción.

### RESOLUCIÓN

La ecuación de velocidad referida al reactivo A viene dada por la expresión:  $V = k \cdot [A]^n$ , donde **v** es la velocidad de reacción, **k** es la constante de velocidad **[A]** es la concentración inicial del reactivo A y **n** es el orden de reacción.

En los tres casos dados, la constante de velocidad ha de tener el mismo valor, por lo que vamos a calcular este valor suponiendo que la reacción es de orden 1, 2, 3, etc hasta encontrar uno que nos dé el mismo valor para la constante.

El valor de esta constante, despejado de la anterior ecuación de velocidad es:  $k = \frac{V}{[A]^n}$

Concen- tración inicial <b>[A]</b>	Velocidad de reacción <b>v</b>	Constante de velocidad: <b>k</b>		
		Orden 1: $k = \frac{V}{[A]}$	Orden 2: $k = \frac{V}{[A]^2}$	Orden 3: $k = \frac{V}{[A]^3}$
2	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	<b>12</b>	6
3	$1,08 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	<b>12</b>	4
5	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	<b>12</b>	24

Donde, como podemos comprobar, la constante de velocidad tiene el mismo valor cuando se trata de una reacción de **orden 2**, siendo su ecuación de velocidad:  $V = k \cdot [A]^2$

**C-02** - A 35°C el  $N_2O_5$  se descompone en un 15,8% en 20 min, en un 35,0% en 50 min. Demostrar que se trata de una reacción de primer orden

### RESOLUCIÓN

Para comprobar el orden de reacción, vamos a comprobar que cumple la ecuación de velocidad establecida para orden 1.

Si se trata de una reacción de primer orden, debe ajustarse a la siguiente ecuación de velocidad:

$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = K \cdot [N_2O_5 - x] \quad \text{o lo que es lo mismo:} \quad -\frac{da}{dt} = K(a - x)$$

siendo: **a** =  $[N_2O_5]$ : Concentración inicial de  $N_2O_5$  y **x**: Cantidad transformada de  $N_2O_5$  por lo que podemos decir que la disminución de la concentración inicial es igual a la cantidad transformada:  $-da = dx$  y así, la expresión de

la ecuación de velocidad nos quedará de la forma siguiente:  $\frac{dx}{dt} = K(a - x)$  la cual hemos de resolver por medio

de la correspondiente integral:  $\frac{dx}{dt} = K(a - x) \implies \frac{dx}{(a - x)} = K \cdot dt$  y así:  $\int_0^x \frac{dx}{(a - x)} = \int_0^t K \cdot dt \implies$

$$\left[-\text{Ln}(a-x)\right]_0^x = K.t \implies K.t = \text{Ln}\frac{a}{a-x} \implies \boxed{K = \frac{1}{t} \text{Ln}\frac{a}{a-x}}$$

Que es la expresión de la constante de velocidad K en función del tiempo y de las cantidades de reactivos transformadas.

Para comprobar si se trata de una reacción de orden 1, vamos a calcular el valor de esta constante de velocidad K en los dos momentos para los que conocemos datos, y si mantiene constante su valor, se tratará de una reacción de orden 1, mientras que si su valor no es el mismo, no será de orden 1.

Tomando como concentración inicial **a**, los valores de t y de x son:

$$\text{A) } t = 20 \text{ min ; } x = 0,158.a, \text{ y así: } K = \frac{1}{20} \text{Ln}\frac{a}{a-0,158.a} = \frac{1}{20} \text{Ln}\frac{1}{0,842}; K = 8,60.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$\text{A) } t = 50 \text{ min ; } x = 0,35.a, \text{ y así: } K = \frac{1}{50} \text{Ln}\frac{a}{a-0,35.a} = \frac{1}{50} \text{Ln}\frac{1}{0,65}; K = 8,61.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Por tanto como el valor de K es prácticamente el mismo podemos afirmar que **sí se trata de una reacción de orden 1**

**C-03 - El periodo de semidesintegración del U-238 es de  $4,51.10^9$  años. Calcúle el nº de átomos que se desintegran en 1 año en una muestra de 0,5 g. DATOS: Masa atómica del U-238 = 238**

RESOLUCIÓN

$$\text{El número de átomos de la muestra es: } \frac{0,5}{238} \cdot 6,023.10^{23} = 1,26.10^{21} \text{ átomos}$$

Teniendo en cuenta que el Periodo de semidesintegración es el tiempo que una cantidad de material radioactivo tarda en reducirse a la mitad y que estas desintegraciones son reacciones de orden 1, su ecuación de velocidad es:

$$\text{Ln}\frac{N_0}{N} = K.t \text{ Donde } N_0 \text{ es el número inicial de átomos y } N \text{ es el nº final, que es la mitad del inicial, así,}$$

tendremos que:  $\frac{N_0}{N} = 2$ , y t es el tiempo en el cual transcurre esa transformación, que en este caso es:

$4,51.10^9$  años, por lo que la ecuación anterior nos queda:  $\text{Ln } 2 = k.4,51.10^9 \implies k = 1,536.10^{-10} \text{ años}$ , que es la constante de desintegración.

Si aplicamos este valor a la ecuación de velocidad anterior, en la que conocemos tanto el número inicial de átomos ( $N_0 = 1,26.10^{21}$ ) como el tiempo ( $t = 1$  año):  $\text{Ln}\frac{1,26.10^{21}}{N} = 1,536.10^{-10} \cdot 1$ , de donde al despejar:

$$\frac{1,26.10^{21}}{N} = e^{1,536.10^{-10}} \implies N = \frac{1,26.10^{21}}{e^{1,536.10^{-10}}} \text{ donde dado que el valor del denominador es prácticamente 1, no podríamos resolverlo de esta forma.}$$

Este hecho puede predecirse ya que utilizamos un tiempo muy pequeño (1 año) comparado con el periodo de semidesintegración ( $4,51 \cdot 10^9$  años).

Para resolver estos casos debemos utilizar la ecuación de velocidad sin integrar:  $-\frac{dN}{dt} = k \cdot N_0$  en la cual dado que el intervalo de tiempo es muy pequeño (1 año) comparado con el periodo de semidesintegración ( $4,51 \cdot 10^9$  años), nos permite transformar esta ecuación diferencial en otra expresada como ( $\Delta$ ) incrementos, a saber:  $-\frac{\Delta N}{\Delta t} = k \cdot N_0$  en la cual  $\Delta t = 1$  año, y  $\Delta N = N_{\text{FINAL}} - N_0$  (Variación del nº de átomos, o lo que es lo mismo, número de átomos desintegrados, que es lo que nos piden:

$$-\Delta N = 1,536 \cdot 10^{-10} \cdot 1,26 \cdot 10^{21} ; ; \Delta N = -1,935 \cdot 10^{11} \text{ átomos desintegrados}$$

(El signo “ - “ se debe a que disminuye el número de átomos a medida que transcurre la reacción, por lo que la variación total de átomos es negativa).

**C-04 - En una experiencia de laboratorio con la reacción:  $A + B \rightarrow AB$  se obtuvieron los siguientes datos en varios momentos de la experiencia:**

Experiencia nº	Concentraciones iniciales (Mol/L)		Velocidad de reacción (Mol/L.s)
	[A]	[B]	
1	0,5	0,5	0,015
2	1	0,5	0,03
3	0,5	1	0,06
4	1	1	0,12

**A partir de estos datos, determine la constante de velocidad, orden de reacción y ecuación de velocidad**

RESOLUCIÓN:

La ecuación de velocidad viene dada por la expresión:

$$V = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b, \text{ donde } k \text{ es la constante de velocidad}$$

**a** es el orden de reacción con respecto al reactivo A

**b** es el orden de reacción con respecto al reactivo B

**(a + b)** es el orden total de reacción

Aplicando la ecuación de velocidad a las 4 series de datos, tenemos

Exp.nº	Conc. iniciales (Mol/L)		Velocidad de reacción (Mol/L.s)	Ecuación de velocidad: $V = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b$
	[A]	[B]		
1	0,5	0,5	0,015	$0,015 = k \cdot (0,5)^a \cdot (0,5)^b$
2	1	0,5	0,03	$0,030 = k \cdot (1,0)^a \cdot (0,5)^b$
3	0,5	1	0,06	$0,060 = k \cdot (0,5)^a \cdot (1,0)^b$
4	1	1	0,12	$0,120 = k \cdot (1,0)^a \cdot (1,0)^b$

De los datos de la 4ª experiencia deducimos que:

$$0,120 = k.(1,0)^a.(1,0)^b \implies 0,120 = k.1.1 \implies \mathbf{k = 0,120}$$

A partir de este dato, aplicado a la experiencias 2 y 3, nos permite determinar los ordenes de reacción con respecto a A y B, respectivamente:

$$\text{- Exp. 2: } 0,030 = k.(1,0)^a.(0,5)^b \implies 0,030 = 0,120.1.(0,5)^b \implies \frac{0,030}{0,120} = 0,5^b \implies 0,25 = 0,5^b$$

$$0,5^2 = 0,5^b; \text{ de donde: } \mathbf{b = 2, Orden con respecto al reactivo "B"}$$

$$\text{- Exp. 3: } 0,060 = k.(0,5)^a.(1,0)^b \implies 0,060 = 0,120.(0,5)^a.1^2 \implies \frac{0,060}{0,120} = 0,5^a \implies 0,5 = 0,5^a$$

$$0,5^1 = 0,5^a; \text{ de donde: } \mathbf{a = 1, Orden con respecto al reactivo "A"}$$

$$\text{Orden de reacción total} = a + b = 1 + 2 = 3$$

$$\text{Ecuación de velocidad: } \mathbf{V = 0,120.[A].[B]^2}$$

C 05 - Los resultados experimentales del estudio de la cinética para la reacción:  $A(g) + B(g) \rightarrow C(g)$  a 500°K se recogen en la siguiente tabla:

	Concentración inicial de A (M)	Concentración inicial de B (M)	Velocidad inicial de formación de C (M/minuto)
Experimento 1	0.15	0.15	0.020
Experimento 2	0.30	0.30	0.160
Experimento 3	0.30	0.15	0.080

Teniendo en cuenta estos datos:

- Indicar cuál es el orden de la reacción respecto a la sustancia A, justificando su respuesta.
- Deduzca la expresión de la velocidad de dicha reacción, justificando su respuesta.
- Calcule el valor de la constante de velocidad,  $k$ , de dicha reacción.
- Calcule la velocidad inicial de formación de C(g) si partiésemos de concentraciones iniciales de A y B iguales a 0.20M en ambos casos

RESOLUCIÓN

a) Indicar cuál es el orden de la reacción respecto a la sustancia A, justificando su respuesta.

La expresión de la velocidad de reacción en función de las concentraciones es:  $v = k.[A]^n$ , donde  $n$  es el orden de reacción. ;

$$0,080 = k.[0,30]^n \text{ dividiendo una por otra: } \frac{0,080 = k.[0,30]^n}{0,020 = k.[0,15]^n} \text{ de donde: } 4 = \frac{(2.0,15)^n}{(0,15)^n};$$

$$4 = 2^n \implies n=2. \text{ Es decir, que el orden de reacción respecto a la sustancia A es igual a 2}$$

b) Deducir la expresión de la velocidad de dicha reacción, justificando su respuesta.

Como hemos visto antes, el orden con respecto a A es 2. Operamos de la misma forma comparando las experiencias 2 y 3 para deducir el orden con respecto a B:

$$0,080 = k.[0,15]^n; 0,160 = k.[0,30]^n \text{ dividiendo una por otra: } \frac{0,160 = k.[0,30]^n}{0,080 = k.[0,15]^n} \text{ de donde:}$$

$$2 = \frac{(2,0,15)^n}{(0,15)^n}; 2 = 2^n \implies n=1. \text{ Es decir, que el orden de reacción respecto a la sustancia B es}$$

igual a 1.

Por tanto, la ecuación de velocidad es:  $v = k[A]^2 \cdot [B]$

c) Calcular el valor de la constante de velocidad,  $k$ , de dicha reacción.

De la ecuación anterior, Despejando  $k$  en la ecuación anterior y aplicándola a uno cualquiera de los

experimentos, tendremos:  $k = \frac{v}{[A]^2 \cdot [B]}$  y sustituyendo, en el primero, por ejemplo, tendremos

$$\text{que: } k = \frac{0,020}{(0,15)^2 \cdot 0,15}; k = 5,92, \text{ por lo que la ecuación de velocidad es: } v = 5,92[A]^2 \cdot [B]$$

d) Calcular la velocidad inicial de formación de C(g) si partiésemos de concentraciones iniciales de A y B iguales a 0.20M en ambos casos.

Sustituyendo directamente en la ecuación anterior.

$$V = 5,92 \cdot (0,20)^2 \cdot (0,20); V = 0,477 \text{ Mol/min}$$

e) Deducir cuál sería, la velocidad inicial de formación del compuesto C, si inmediatamente iniciada la reacción en el experimento tres, el volumen del recipiente se duplicara

Al duplicarse el volumen de reacción las concentraciones iniciales correspondientes a A y B se reducirían a la mitad. Es decir, que ahora serían de 0,15M y 0,075M, respectivamente, por lo que al sustituir en la

ecuación de velocidad estos valores, nos quedaría:  $V = 5,92 \cdot (0,15)^2 \cdot (0,075); v = 0,01 \text{ Mol/min}$

## CINÉTICA C-06

En un experimento sobre la descomposición del dióxido de nitrógeno en monóxido de nitrógeno y oxígeno a 327°C, se obtuvieron los siguientes datos:

Tiempo (s)	0	100	200	300
[NO <sub>2</sub> ] (Mol/L)	0,100	0,012	0,0062	0,0042

A partir de esos datos, determinar el orden de reacción con respecto al NO<sub>2</sub>

### RESOLUCIÓN

En cualquier reacción, la constante de velocidad debe mantenerse "constante", por lo que vamos a determinar su valor para orden 1, orden 2, ... de tal manera que si en alguno de los casos obtenemos valores muy similares, esta reacción será de ese orden.

Llamando [A]<sup>o</sup> a la concentración inicial del reactivo, [A] a su concentración final,  $k$ : constante de velocidad y  $t$ : tiempo, para los diferentes órdenes de reacción, tendremos que:

Las ecuaciones de velocidad son:

$$\text{- Orden 0: } [A] = [A]^o - k \cdot t \implies k = \frac{[A]^o - [A]}{t}$$

$$\text{- Orden 1: } \ln \frac{[A]^o}{[A]} = k \cdot t \implies k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{[A]^o}{[A]}$$

$$\text{- Orden 2: } \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]^o} = k \cdot t \implies k = \frac{1}{t} \cdot \left( \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]^o} \right) \implies k = \frac{1}{t} \cdot \frac{[A]^o - [A]}{[A]^o \cdot [A]}$$

Al sustituir los valores dados, obtenemos los siguientes resultados para la constante de velocidad:



Tiempo (s)	[NO <sub>2</sub> ] (Mol/L)	k (orden 0)	k (orden 1)	k (orden 2)
0	0,100			
100	0,012	$8.8 \cdot 10^{-4}$	0.021	0.73
200	0,0062	$4.7 \cdot 10^{-4}$	0.014	0.76
300	0,0042	$3.2 \cdot 10^{-4}$	0.010	0.76

Donde podemos comprobar que se trata de una reacción de orden 2, pues es ébste en el cual se mantiene constante el valor de la constante de velocidad para las tres experiencias realizadas.

## Grupo D. MECANISMOS DE REACCIÓN

D-01 - En solución básica el 2-cloro-2-metilpropano  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$  reacciona según la siguiente reacción:



si la ecuación de velocidad observada es  $\text{velocidad} = k[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$  proponga un mecanismo de reacción adecuado.

El hecho que se nos indique que la velocidad de reacción depende de la concentración del 2-cloro-2-metilpropano, nos indica que el complejo activado intermedio que se forma se va a decomponer rápidamente, por lo que será poco estable. De esta forma, podemos suponer que este complejo activado tendrá algún enlace muy débil o una agrupación inestable de átomos. Como puede ser, por ejemplo, un átomo con un exceso de electrones. Partiendo de este supuesto, podemos suponer que el grupo hidróxido se adiciona al Carbono secundario en una primera etapa quedando este átomo de Carbono con un exceso de carga negativa (tiene un electrón más en la capa electrónica que lo rodea) para, inmediatamente, romperse el enlace C-Cl llevándose el Cloro los dos electrones de su enlace con el carbono quedando libre como ion cloruro:

