

Ejercicios resueltos sobre Cinética de Reacción

CUESTIÓN RESUELTA

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

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

Resolución:

- a) FALSA
- b) CORRECTA
- c) FALSA
- d) FALSA
- e) FALSA
- f) CORRECTA

Ejercicio resuelto nº 1 (Autor Eunciado: Manuel Díaz Escalera. Resolución A. Zaragoza)

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

Resolución:

Reacción química: $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

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

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

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

CINÉTICA DE REACCIÓN

De la ecuación (1) deducimos:

$$V_{H_2} = 2 V_{O_2} \quad (2)$$

$$V_{H_2O} = 2 V_{O_2} \quad (3)$$

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

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

De la ecuación (2):

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

De la ecuación (3):

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

Ejercicio resuelto nº 2 (Autor Enunciado: Manuel Díaz Escalera. Resolución A. Zaragoza)

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

Resolución:



$$V_{REACCIÓN} = 1/1 d[H_2C=CH_2]/dt = 1/1 d[H_2]/dt = 1/1 d[H_3C - CH_3]/dt$$

De donde podemos deducir que:

$$- V_{H_2C-CH_2} = - V_{H_2} = V_{H_3C-CH_3} \quad (1)$$

$$V_{H_2C=CH_2} = \Delta[H_2C-CH_2]/\Delta t = 5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} / 15 \text{ s} = 0,33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

Según la condición (1):

$$V_{H_2} = 0,33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$V_{H_3C-CH_3} = 0,33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

CINÉTICA DE REACCIÓN

Ejercicio resuelto nº 3 (Autor Enunciado: Manuel Díaz Escalera. Resolución A. Zaragoza)

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



Resolución:

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

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

De última ecuación podemos deducir:

$$V_{\text{H}_2} = 3 V_{\text{N}_2}$$

$$V_{\text{NH}_3} = 2 V_{\text{N}_2}$$

$$V_{\text{N}_2} = \Delta[\text{N}_2]/\Delta t = 85 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / 45 \text{ s} = 1,88 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$V_{\text{H}_2} = 3 V_{\text{N}_2} = 3 \cdot 1,88 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 5,64 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$V_{\text{NH}_3} = 2 V_{\text{N}_2} = 2 \cdot 1,88 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 3,76 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

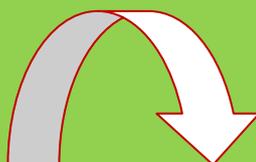
Ejercicio propuesto nº 4 (Autor: Manuel Díaz Escalera)

En la reacción de combustión del metano:



han desaparecido 24 mol/L del mismo en 10 s. Calcula la velocidad de reacción en ese intervalo de tiempo, referida a los reactivos y a los productos.

Sol: Velocidades en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$: $V_{\text{CH}_4} = 2,4$; $V_{\text{O}_2} = 4,8$; $V_{\text{CO}_2} = 2,4$; $V_{\text{H}_2\text{O}} = 4,8$



Ejercicio resuelto nº 5

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

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

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

Resolucion:

- a) $V = \Delta[A]/\Delta t = [A]_5 - [A]_0 / t_f - t_0 = (0,48 - 0,50) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / (5-0)\text{s} = -4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (el signo negativo representa consumo)
- b) $V = \Delta[A]/\Delta t = [A]_{15} - [A]_5 / t_f - t_0 = (0,30 - 0,48) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / (15 - 5)\text{s} = -1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (el signo negativo representa consumo)

Ejercicio resuelto nº 6

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

Resolución:

- a) $V = d[A]/dt$
 b) $V_0 = d(0,05 - 4 \cdot 10^{-4} \cdot t)/dt = 0 - 4 \cdot 10^{-4} = -4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
 La Vo es una constante y por lo tanto no depende del tiempo. Esta velocidad la mantendrá durante todo el proceso hasta que el reactivo A se consuma totalmente.
 c) Por lo dicho anteriormente, $V_{25} = -4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Cuestión resuelta nº 7

Escribe la ecuación de velocidad de las siguientes reacciones:

- a) $\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ si sabemos que la reacción es de primer orden con respecto a cada reactivo.
 b) $2 \text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g})$ si sabemos que es de primer orden con respecto al O_2 y de segundo orden con respecto al CO.

CINÉTICA DE REACCIÓN

Resolución:



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



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

Cuestión resuelta nº 8 (Fuente Enunciado: www.clasesdeapoyo.com.

Resolución A. Zaragoza)

Señalar las proposiciones correctas:

- a) La K de velocidad, de cualquier reacción química, puede expresarse siempre en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
- b) La unidades de K dependen de la ecuación de velocidad.
- c) La K de velocidad conserva siempre el mismo valor durante toda la reacción.
- d) El valor de K es independiente de la temperatura a la que se realiza la reacción.
- e) El orden total de reacción es siempre igual a la suma de los coeficientes estequiométricos de los reactivos.
- f) El orden total de cualquier reacción química es siempre un número entero.

Resolución:

- a) FALSA
- b) CORRECTA
- c) CORRECTA
- d) FALSA
- e) FALSA
- f) CORRECTA

Cuestión resuelta nº 9 (Fuente Enunciado: www.clasesdeapoyo.com.

Resolución A. Zaragoza)

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

CINÉTICA DE REACCIÓN

Resolución:

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

$$V_2 = K \cdot [(\text{mol}_A/(v_1/2))] \cdot [(\text{mol}_B/v_1/2)] \quad ; \quad V_2 = K \cdot (2 \text{ mol}_A/v_1) \cdot (2 \text{ mol}_B/v_1)$$

$$V_2 = 4 K \cdot (\text{mol}_A/v_1) (\text{mol}_B/v_1) \quad (2)$$

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

$$V_2/V_1 = 4 K (\text{mol}_A/v_1) (\text{mol}_B/v_1) / K (\text{mol}_A/v_1) (\text{mol}_B/v_1)$$

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

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

Cuestión resuelta nº 10 (Fuente: Editorial Everest. Resolución A. Zaragoza)

Deducir las unidades de K para una reacción de tercer orden total

Resolución:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Cuestión resuelta nº 11 (Fuente Enunciado: Editorial Everest.

Resolución A. Zaragoza)

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

Indicar:

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

Resolución:

- Orden **2** con respecto al reactivo **H₂**
Orden **1** con respecto al reactivo **O₂**
Orden Total = 2 + 1 = 3

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

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

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

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

Problema resuelto nº 12 (Fuente Enunciado: www.clasesdeapoyo.com.

Resolución A. zaragoza)

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

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

Indicar:

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

Resolución:

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

b) Pongamos unidades a la ecuación:

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

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

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

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

Problema resuelto nº 14 (Fuente Enunciado: www.clasesdeapoyo.com. Resolución A. Zaragoza)

La reacción $A + B \rightarrow AB$ es de primer orden respecta a A y a B.

Cuando las concentración de A es 0,2 M y la de B 0,8 M, la velocidad de formación de AB es de $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

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

Resolución:

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

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

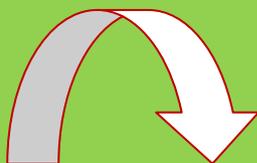
$$5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1} = K \cdot 0,2 \text{ mol.L}^{-1} \cdot 0,8 \text{ mol.L}^{-1}$$

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

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

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

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



CINÉTICA DE REACCIÓN

Problema resuelto nº 15 (Autor Enunciado: Manuel Díaz Escalera. Resolución A. Zaragoza)

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

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

Utilizando los datos de la tabla siguiente:

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

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

Resolución:

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

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

$$V_1/V_2:$$

$$6 \cdot 10^{-4}/2,4 \cdot 10^{-3} = K (0,1)^{\alpha} / K (0,2)^{\alpha} ; 0,25 = (1/2)^{\alpha} ; 1/4 = (1/2)^{\alpha}$$

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

Orden total = 2

Problema resuelto nº 16 (Autor Enunciado: Manuel Díaz Escalera. Resolución A. Zaragoza)

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

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

Halla su ecuación de velocidad.

CINÉTICA DE REACCIÓN

Resolución:

La ecuación de velocidad será de la forma:

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

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

$$\begin{matrix} V_1 = K [A]^{\alpha} [B]^{\beta} \\ V_2 = K [A]^{\alpha} [B]^{\beta} \end{matrix} \left\{ \begin{array}{l} 4,4 \cdot 10^{-4} = K (0,02)^{\alpha} (0,01)^{\beta} \\ 17,6 \cdot 10^{-4} = K (0,02)^{\alpha} (0,02)^{\beta} \end{array} \right.$$

$$4,4 \cdot 10^{-4} / 17,6 \cdot 10^{-4} = K (0,02)^{\alpha} (0,01)^{\beta} / K (0,02)^{\alpha} (0,02)^{\beta}$$

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

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

A bases iguales, exponentes iguales:

$$\beta = 2$$

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

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

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

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

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

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

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

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

CINÉTICA DE REACCIÓN

La Ecuación de velocidad es de la forma:

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

Problema resuelto nº 17 (Autor Enunciado: Manuel Díaz Escalera.
Resolución A. zaragoza)

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

<u>Experimento</u>	<u>[Ao] (mol·l⁻¹)</u>	<u>[Bo] (mol·l⁻¹)</u>	<u>Vo (mol . l⁻¹ . s⁻¹)</u>
1º	0,1	0,1	$4 \cdot 10^{-4}$
2º	0,2	0,1	$1,6 \cdot 10^{-3}$
3º	0,5	0,1	$1 \cdot 10^{-2}$
4º	0,5	0,5	$1 \cdot 10^{-2}$

Halla:

- Su ecuación de Velocidad
- La velocidad cuando $[A]=[B]= 0,3 \text{ M}$.

Resolución:

- Ecuación de la velocidad:

Será de la forma:

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

Calculemos los Ordenes de Reacción:

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

Dividiremos, miembro a miembro, el experimento N° 1 por el N° 2:

$$\begin{cases} V_1 = K [A]^{\alpha}[B]^{\beta} \\ V_2 = K [A]^{\alpha}[B]^{\beta} \end{cases} \begin{cases} 4 \cdot 10^{-4} = K (0,1)^{\alpha}(0,1)^{\beta} \\ 1,6 \cdot 10^{-3} = K (0,2)^{\alpha}(0,1)^{\beta} \end{cases}$$

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

CINÉTICA DE REACCIÓN

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

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

A bases iguales, exponentes iguales:

$$\alpha = 2$$

Dividamos el experimento N° 3 entre el experimento N° 4:

$$\left. \begin{array}{l} V_3 = K (0,5)^{\alpha}(0,1)^{\beta} \\ V_4 = K (0,5)^{\alpha}(0,5)^{\beta} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1 \cdot 10^{-2} / 1 \cdot 10^{-2} = (0,5/0,5)^{\alpha}(0,1/0,5)^{\beta} \\ 1 = 1^{\alpha} \cdot (0,1/0,5)^{\beta} ; 1 = (1/5)^{\beta} \end{array}$$

Tomemos Ln en ambos miembros:

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

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

La K de velocidad es la suma para todos los experimentos. Tomemos el experimento N° 1:

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

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

La ecuación de velocidad será:

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

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

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

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



Problema resuelto nº 18 (Autor Enunciado: Manuel Díaz Escalera. Resolución A. Zaragoza)

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

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

Halla:

- Su ecuación de velocidad
- La velocidad cuando [A]=[B] = 0,5 M

Resolución:

- La ecuación de velocidad será de la forma:

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

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

Dividamos el experimento 1º entre el experimento 2

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

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

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

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

A bases iguales exponentes iguales $\rightarrow \alpha = 2$



CINÉTICA DE REACCIÓN

Dividimos el experimento 3 entre el experimento 4:

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

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

Tomamos Ln en ambos miembros:

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

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

$$\beta = 0$$

La K la podremos conocer con cualquiera de los 4 experimentos.

Tomemos, por ejemplo, el 1^a:

$$V_1 = K [A]^a [B]^b ;$$

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

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

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

La ecuación de velocidad será:

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

$$\text{b) } V = K [A]^2 ; V = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (0,5 \text{ mol.L}^{-1})^2$$

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

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



CINÉTICA DE REACCIÓN

Problema resuelto nº 19 (Autor Enunciado: Manuel Díaz Escalera. Resolución A. Zaragoza)

Escribe la ecuación de velocidad de una reacción:



Para la cual:

<u>Nº EXPER.</u>	<u>[A] M</u>	<u>[B] M</u>	<u>[C] M</u>	<u>Vo (mol . L⁻¹ . s⁻¹)</u>
1º	0,4	0,1	0,2	4 . 10 ⁻⁴
2º	0,4	0,2	0,4	3,2 . 10 ⁻³
3º	0,2	0,2	0,2	4 . 10 ⁻⁴
4º	0,4	0,1	0,4	1,6 . 10 ⁻³

Resolución:

La ecuación de velocidad tendrá la expresión:

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

Determinemos los Órdenes de Reacción.

Dividamos, miembro a miembro, el experimento N° 1 entre el experimento N° 4:

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

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

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

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

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

Dividamos el experimento N° 2 entre el experimento n°4:

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

CINÉTICA DE REACCIÓN

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

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

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

Dividamos el experimento N° 2 entre el experimento N° 3:

$$V_2 = K (0,4)^{\alpha} (0,2)^{\beta} (0,4)^{\gamma}$$

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

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

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

$$\alpha = 1$$

Tomaremos el experimento N° 1 para determinar la K:

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

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

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

La ecuación de velocidad es:

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

Problema propuesto n° 20 (Autor Enunciado: Manuel Díaz Escalera)

Escribe la ecuación de velocidad de una reacción:



Para la cual:

<u>N° EXPER.</u>	<u>[A] M</u>	<u>[B] M</u>	<u>[C] M</u>	<u>Vo (mol . L⁻¹ . s⁻¹)</u>
1°	0,2	0,05	0,1	4 . 10 ⁻⁵
2°	0,2	0,1	0,2	3,2 . 10 ⁻⁴
3°	0,1	0,1	0,1	4 . 10 ⁻⁵
4°	0,2	0,05	0,2	1,6 . 10 ⁻⁴

$$\text{Sol: } V = 0,4 [A][B][C]^2$$

Cuestión resuelta nº 21 (Enunciado: www.clasesdeapoyo.com. Resolución A. Zaragoza)

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

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

Resolución:

- a) **FALSO**. La *E_a* es independiente del carácter exotérmico o endotérmico del proceso químico. Es un **nivel energético** que deben alcanzar las moléculas de los reactivos para que la reacción se produzca.
- b) **CORRECTA**. La Cinética Química es independiente de las variables termodinámicas.
- c) **CORRECTA**. Se sabe que al aumentar la temperatura 10°C la velocidad se duplica por lo que la *E_a* debe disminuir.
- d) **CORRECTO**. El catalizador actúa disminuyendo la *E_a*.
- e) **FALSO**. Esta afirmación implicaría que la reacción directa fuese siempre exotérmica.

Problema resuelto nº 22
(Fuente Enunciado: www.clasesdeapoyo.com. Resolución A. Zaragoza)

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

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

Resolución:

- a) Reacción química: $A \rightarrow \text{Productos}$
Ecuación de velocidad: $V = K [A]^2$

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

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

CINÉTICA DE REACCIÓN

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

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

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

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

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

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

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

Problema resuelto nº 23 (Fuente Enunciado: Manuel Díaz Escalera. Resolución A. Zaragoza)

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

Resolución:

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

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

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

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

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

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

$$K_2 = 0,329$$

Problema resuelto nº 24 (Fuente Enunciado: Manuel Díaz Escalera. Resolución A. Zaragoza)

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

a) La energía de activación.

b) La constante de velocidad a 350°C si a 298 K es 0,015.

Resolución:

a) $K_2 = 2 K_1$

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

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

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

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

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

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

b)

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

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

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

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

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

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

Problema resuelto nº 25 (Fuente Enunciado: Manuel Díaz Escalera. Resolución A. Zaragoza)

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

a) La energía de activación.

b) La constante de velocidad a 50°C si a 25°C es 0,024

Resolución:

a)

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

$$K_2 = 3 K_1$$

CINÉTICA DE REACCIÓN

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

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

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

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

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

b)

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

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

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

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

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

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

Problema propuesto n° 26 (Fuente Enunciado: Manuel Díaz Escalera)
La constante de velocidad de una reacción a 25°C es $3,46 \cdot 10^{-2}$. ¿Cuál será la constante de velocidad a 350 K sabiendo que la energía de activación de la misma es 50,2 KJ/mol?.

SOL: 0,7

Problema propuesto n° 28 (Enunciado: Manuel Díaz Escalera)
Una reacción reduce a la cuarta parte su constante de velocidad cuando pasa de 25°C a 0°C. Calcula el valor de la energía de activación.

SOL: 37506,3 J/mol

Problema propuesto n° 29 (Enunciado: Manuel Díaz Escalera)
Para cierta reacción química, la constante de velocidad se triplica al aumentar la temperatura desde 50°C hasta 100°C. Calcula:

a) La energía de activación.

b) La constante de velocidad a 15°C si a 25°C es 0,016

SOL: a) 22008,7 J/mol ; b) 0,011

Cuestión resuelta nº 30

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

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

(Cuestión Selectividad Cantabria 1997)

Resolución:

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

Cuestión resuelta nº 31

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)

Resolución:

- a) No influye en el carácter exotérmico o endotérmico e la reacción.
- b) No influye en las variables termodinámicas.
- c) No modifica el estado de equilibrio. Permite llegar antes a la situación de equilibrio.

d) No modifica el mecanismo, disminuye la *E_a*.

----- 0 -----

Antonio Zaragoza López