

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS DE CINÉTICA QUÍMICA

PROBLEMA 1

La ecuación genérica de velocidad para esta reacción es:

$$v = k \cdot [X]^a \cdot [Y]^b$$

Sustituyendo para cada experimento:

$$v_1 = k \cdot (0,10)^a \cdot (0,10)^b = 0,020$$

$$v_2 = k \cdot (0,10)^a \cdot (0,20)^b = 0,080$$

$$v_3 = k \cdot (0,30)^a \cdot (0,30)^b = 0,540$$

Relacionando las velocidades, se obtienen los órdenes de reacción respecto a cada reactivo.

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k \cdot (0,10)^a \cdot (0,20)^b}{k \cdot (0,10)^a \cdot (0,10)^b} = \frac{0,080}{0,020} \Rightarrow 2^b = 2^2 \Rightarrow b = 2$$

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{k \cdot (0,30)^a \cdot (0,30)^b}{k \cdot (0,10)^a \cdot (0,10)^b} = \frac{0,540}{0,020} \Rightarrow 3^b \cdot 3^a = 3^3 \Rightarrow a = 1$$

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k \cdot [X] \cdot [Y]^2$$

Los órdenes de reacción respecto del reactivo X es 1 y respecto del reactivo Y es 2.

Para hallar la constante de velocidad, se sustituye el experimento 1 en la ecuación de velocidad:

$$v_1 = k \cdot (0,10) \cdot (0,10)^2 = 0,020 \Rightarrow k = 20$$

Se hallan las unidades de la constante de velocidad:

$$v = k \cdot [X] \cdot [Y]^2 \Rightarrow [k] = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \cdot (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2} = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

La ecuación de velocidad será:

$$v = 20 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot [X] \cdot [Y]^2$$



PROBLEMA 2

El orden de reacción respecto de la sustancia A es 2 y el orden global también, luego la ecuación de velocidad será:

$$v = k \cdot [A]^2$$

1. Si aumenta [A] el valor de v aumenta.
2. Si aumenta [B] el valor de v permanece constante.
3. De acuerdo con la ecuación de Arrhenius

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$$

si aumenta la temperatura aumenta el valor de k y también aumenta el valor de v .

Donde A es un factor de frecuencia, k la constante cinética, T la temperatura, R la constante de los gases ideales y E_a , la energía de activación de la reacción.

Las respuestas correctas son 1 y 3, ambos cambios aumentan la velocidad de la reacción.

PROBLEMA 3

La ecuación de velocidad correspondiente a la reacción es

$$v = k \cdot [A]^2$$

Sustituyendo los valores:

$$v = 0,012 \cdot (0,125)^2 = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{min}^{-1}$$

La velocidad de la reacción es de $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{min}^{-1}$.

PROBLEMA 4

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k \cdot [\text{CH}_3\text{COCH}_3]^a \cdot [\text{I}_2]^b \cdot [\text{H}^+]^c$$

Sustituyendo para cada experimento:

$$v_1 = k \cdot (0,01)^a \cdot (0,01)^b \cdot (0,01)^c = 1$$

$$v_2 = k \cdot (0,02)^a \cdot (0,01)^b \cdot (0,01)^c = 2$$

$$v_3 = k \cdot (0,02)^a \cdot (0,02)^b \cdot (0,01)^c = 2$$

$$v_4 = k \cdot (0,02)^a \cdot (0,01)^b \cdot (0,02)^c = 4$$



Relacionando las velocidades, se obtienen los órdenes de reacción respecto a cada reactivo.

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k \cdot (0,02)^a \cdot (0,01)^b \cdot (0,01)^c}{k \cdot (0,01)^a \cdot (0,01)^b \cdot (0,01)^c} = \frac{2}{1} \Rightarrow 2^a = 2 \Rightarrow a = 1$$

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{k \cdot (0,02)^a \cdot (0,02)^b \cdot (0,01)^c}{k \cdot (0,02)^a \cdot (0,01)^b \cdot (0,01)^c} = \frac{2}{2} \Rightarrow 2^b = 1 \Rightarrow b = 0$$

$$\frac{v_4}{v_2} = \frac{k \cdot (0,02)^a \cdot (0,01)^b \cdot (0,02)^c}{k \cdot (0,02)^a \cdot (0,01)^b \cdot (0,01)^c} = \frac{4}{2} \Rightarrow 2^c = 2 \Rightarrow c = 1$$

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k \cdot [\text{CH}_3\text{COCH}_3] \cdot [\text{H}^+]$$

Los órdenes de reacción respecto del reactivo CH_3COCH_3 es 1 y respecto del reactivo H^+ también es 1, mientras que para el reactivo I_2 es cero.

Para hallar la constante de velocidad, se sustituye el experimento 1 en la ecuación de velocidad:

$$v_1 = k \cdot (0,01) \cdot (0,01) = 1 \Rightarrow k = 10\,000$$

Se hallan las unidades de la constante de velocidad:

$$v = k \cdot [\text{CH}_3\text{COCH}_3] \cdot [\text{H}^+] \Rightarrow [k] = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \cdot (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})} = \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

La ecuación de velocidad será:

$$v = 10\,000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot [\text{CH}_3\text{COCH}_3] \cdot [\text{H}^+]$$

PROBLEMA 5

La ecuación de velocidad para la experiencia I es:

$$v_I = k \cdot [A] \cdot [B] = k \cdot \frac{\text{N}^\circ \text{ moles de A}}{2 \cdot V} \cdot \frac{\text{N}^\circ \text{ moles de B}}{2 \cdot V}$$

La ecuación de velocidad para la experiencia II es:

$$v_{II} = k \cdot [A] \cdot [B] = k \cdot \frac{\text{N}^\circ \text{ moles de A}}{V} \cdot \frac{\text{N}^\circ \text{ moles de B}}{V}$$

Relacionando las velocidades:



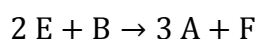
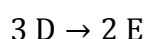
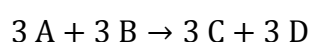
$$\frac{v_I}{v_{II}} = \frac{k \cdot \frac{\text{N}^\circ \text{ moles de A}}{2 \cdot V} \cdot \frac{\text{N}^\circ \text{ moles de B}}{2 \cdot V}}{k \cdot \frac{\text{N}^\circ \text{ moles de A}}{V} \cdot \frac{\text{N}^\circ \text{ moles de B}}{V}} = \frac{1}{4}$$

De donde resulta que *la velocidad en la experiencia II es 4 veces mayor que en la experiencia I:*

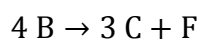
$$4 \cdot v_I = v_{II}$$

PROBLEMA 6

Reescribiendo las ecuaciones químicas del proceso y sumándolas se obtiene la ecuación química correspondiente a la reacción global:



La ecuación global es:



De las reacciones parciales y de la reacción global se deduce que:

B es un reactivo

C y F son productos

D y E son productos intermedios

A es un catalizador

La respuesta correcta es la letra c.

PROBLEMA 7

Según establece la ley de Arrhenius:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$$

Al aumentar la temperatura, el cociente disminuye, pero la exponencial con exponente negativo, aumenta, luego la constante de velocidad aumenta y por lo tanto la velocidad aumenta. Con el aumento de temperatura, la energía cinética de las moléculas crece y



habrá una mayor cantidad de ellas que podrán superar la barrera de la energía de activación.

La respuesta correcta es la letra b.

PROBLEMA 8

a. VERDADERO.

La ecuación de velocidad muestra una dependencia de la velocidad con respecto a la concentración de los reactivos. Al avanzar la reacción disminuye la concentración de los reactivos, y por consiguiente la velocidad. El modo en que la concentración de un reactivo determina la velocidad de la reacción depende del orden parcial de la reacción con respecto a ese reactivo.

b. FALSO.

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius, la constante de velocidad de una reacción solo depende de la temperatura.

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$$

c. FALSO.

Solo coinciden en una reacción que transcurra en una etapa elemental, como por ejemplo, $a A + b B \rightarrow \text{Productos}$. Solo entonces los coeficientes estequiométricos coinciden con los órdenes de reacción respecto de cada uno de los reactivos.

La ecuación de velocidad correspondiente a la reacción es:

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

donde a y b son los órdenes de reacción respecto a cada uno de los reactivos. El orden total de reacción es (a + b).

d. FALSO.

No existe ninguna relación entre el orden de una reacción y su variación de entalpía.

La respuesta correcta es la letra a.

PROBLEMA 9



Suponiendo la reacción: $a A + b B \rightarrow \text{Productos}$.

La ecuación de velocidad será:

$$v = v_1 = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

Si se duplica la concentración del reactivo A, la velocidad será entonces:

$$v_2 = 2 \cdot v = k \cdot (2 \cdot [A])^a \cdot [B]^b$$

Si se triplica la concentración del reactivo B, la velocidad será entonces:

$$v_3 = 9 \cdot v = k \cdot [A]^a \cdot (3 \cdot [B])^b$$

Relacionando las velocidades:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k \cdot (2 \cdot [A])^a \cdot [B]^b}{k \cdot [A]^a \cdot [B]^b} = 2 \Rightarrow 2^a = 2 \Rightarrow a = 1$$

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{k \cdot [A]^a \cdot (3 \cdot [B])^b}{k \cdot [A]^a \cdot [B]^b} = 9 \Rightarrow 3^b = 9 \Rightarrow b = 2$$

El orden total de la reacción es $2 + 1 = 3$.

PROBLEMA 10

a. VERDADERO.

Los catalizadores son específicos de cada reacción. Por ejemplo, la síntesis del amoníaco está catalizada por el trióxido de dihierro, Fe_2O_3 ; el níquel cataliza la hidrogenación de aceites vegetales; platino y paladio se usan como catalizadores en la destrucción de compuestos orgánicos volátiles (COV) en las incineradores y las enzimas son biocatalizadores que catalizan reacciones en los organismos vivos.

b. VERDADERO.

Los catalizadores no afectan al equilibrio ya que disminuyen por igual las energías de activación de las reacciones directa e inversa.

c. FALSO.



Los catalizadores actúan en pequeñas cantidades y se recuperan íntegros al final de la reacción.

d. VERDADERO.

Por ejemplo, en la obtención del amoníaco, la pureza del N_2 y H_2 gaseosos influyen en el envenenamiento del catalizador Fe_2O_3 y la presencia de silicio, fósforo, arsénico, u otros metales pesados en las corrientes de desecho del COV producen el envenenamiento del catalizador de platino.

La respuesta correcta es la letra c.

PROBLEMA 11

La constante de velocidad es proporcional a la velocidad de la reacción, por tanto, la relación entre velocidades es la misma que la relación entre constantes de velocidad, 5 a 1. La ecuación de Arrhenius permite obtener la energía de activación, conocidas las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas distintas:

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

Sustituyendo:

$$\ln 5 = \frac{E_a}{8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{273 + 5} - \frac{1}{273 + 27} \right)$$

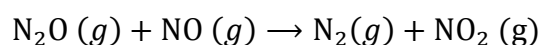
De donde se obtiene:

$$E_a = 50,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

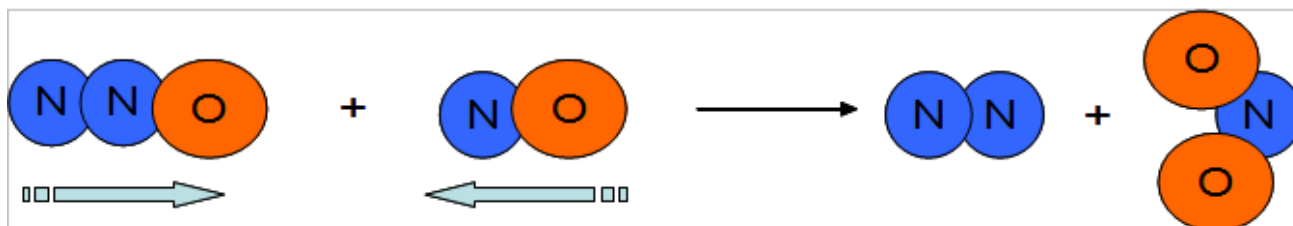
La energía de activación de la reacción es de $50,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

PROBLEMA 12

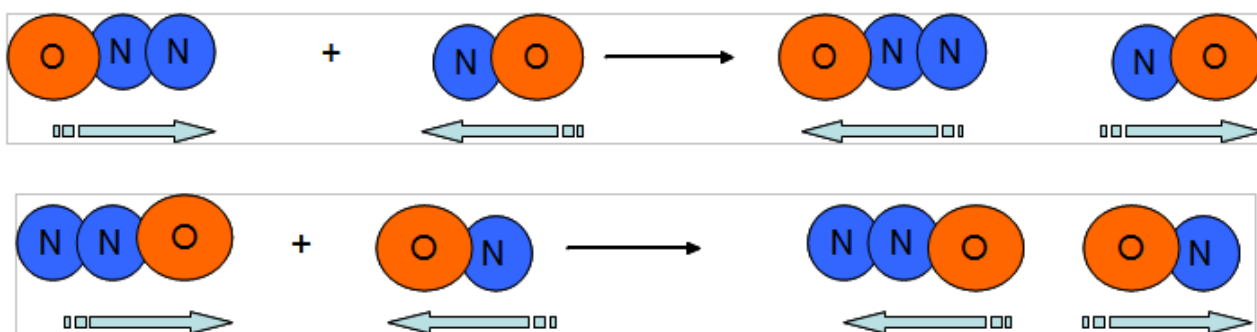
El factor esférico p indica que solo los choques con orientación favorable dan lugar a la formación de productos. Por ejemplo, en la reacción:



Los choques con orientación favorable son:



Los choques con orientación desfavorable son:



La respuesta correcta es la letra d.

PROBLEMA 13

a. FALSO.

La ecuación de velocidad correspondiente a esta reacción es:

$$v = k \cdot [\text{HBr}]^a \cdot [\text{O}_2]^b \Rightarrow k = \frac{v}{[\text{HBr}]^a \cdot [\text{O}_2]^b}$$

Teniendo en cuenta que las unidades de la velocidad son $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y las de las concentraciones de los reactivos, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, las unidades de la constante cinética serán:

$$k = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^a \cdot (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^b} = \text{mol}^{(1-a-b)} \cdot \text{L}^{(a+b-1)} \cdot \text{s}^{-1}$$

Se observa que la constante k tiene unidades dependientes de los valores a y b , que a su vez, son específicos de cada reacción.

b. FALSO.



El orden total de la reacción no se obtiene a partir de la estequiometría de la reacción, se obtiene de la ecuación de velocidad correspondiente a la reacción:

$$v = k \cdot [\text{HBr}]^a \cdot [\text{O}_2]^b$$

El orden total de reacción es igual a la suma (a + b).

c. VERDADERO.

Las velocidades de desaparición del HBr y de formación del H₂O son, respectivamente:

$$v_{\text{HBr}} = -\frac{1}{4} \cdot \frac{d[\text{HBr}]}{dt} \qquad v_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

Relacionando ambas velocidades se observa que:

$$\frac{v_{\text{HBr}}}{v_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1}{2} \Rightarrow v_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{v_{\text{HBr}}}{2}$$

d. FALSO.

Según lo visto en el apartado anterior.

e. FALSO.

La velocidad de una reacción se define como la cantidad de sustancia transformada o formada por unidad de tiempo, respectivamente:

$$v_{\text{HBr}} = -\frac{1}{4} \cdot \frac{d[\text{HBr}]}{dt} \qquad v_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

Las unidades serán entonces mol · L⁻¹ · s⁻¹.

f. VERDADERO.

La solución es verdadera tal como se visto en el apartado anterior.

g. FALSO.

El que la velocidad de una reacción sea elevada dependen de cuál sea el orden de magnitud de la constante de velocidad, no depende del estado de agregación de las sustancias reaccionantes.

Las respuestas correctas son las letras c y f.

PROBLEMA 14



a. FALSO.

De acuerdo con la teoría cinético-molecular de Boltzmann, como ambos gases están a la misma temperatura tiene la misma energía cinética media:

$$E_c = \frac{3}{2} \cdot K \cdot T$$

Siendo K la constante de Boltzmann.

b. VERDADERO.

Tal como se muestra en la ecuación de Arrhenius

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$$

la energía de activación, E_a , y el factor de frecuencia de choques A, son constantes específicas de cada reacción y no dependen de la temperatura.

c. FALSO.

Sea, por ejemplo, la reacción: $A + B + C \rightarrow \text{Productos}$, cuya ecuación de velocidad es:

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c$$

en la que el orden de la reacción es igual a $(a + b + c)$ que sí puede ser cero.

En una reacción más simple, $A \rightarrow \text{Productos}$, la ecuación de velocidad es

$$v = k \cdot [A]^a$$

Si la reacción es de orden cero ($a = 0$), se cumple que $v = k$. En este caso la velocidad de la reacción permanece constante a lo largo de toda la reacción.

d. FALSO.

Un catalizador no actúa sobre el estado de equilibrio de una reacción, su misión es disminuir las energías de activación de las reacciones directa e inversa haciendo que se consiga el equilibrio en menos tiempo, por tanto, no aumenta el rendimiento de los productos.

e. FALSO.



De acuerdo con la ecuación de Arrhenius, conociendo las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas, se puede obtener su energía de activación, no su entalpía. Ésta no tiene relación alguna con la cinética química.

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

f. FALSO.

El mecanismo de una reacción es el conjunto de reacciones que hacen que los reactivos se transformen en productos.

La respuesta correcta es la letra b.

PROBLEMA 15

a. FALSO.

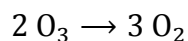
Sin datos cinéticos no se puede determinar cuál es la ecuación de velocidad, es decir, saber cuál es la etapa lenta o rápida del mecanismo, supuesto éste correcto.

b. FALSO.

El mecanismo propuesto es correcto, pero puede no responder a la ecuación química de descomposición del ozono, sino a otra reacción.

c. VERDADERO.

Sumando las ecuaciones dadas se obtiene la ecuación química correspondiente a la reacción global:



Como se observa, el NO es una sustancia que no aparece en esta ecuación, lo que quiere decir que ni se consume ni se forma en la misma, por tanto, no se trata de un reactivo ni de un producto, sino de un catalizador.

d. FALSO.



Sin conocer las constantes de velocidad no se puede determinar cuál es la etapa determinante de la ecuación de velocidad.

La respuesta correcta es la letra c.

PROBLEMA 16

La ecuación genérica de velocidad para esta reacción es:

$$v = k \cdot [X] \cdot [Y]$$

Sustituyendo para cada experimento:

$$v_1 = k \cdot (0,01) \cdot (0,01) = 6 \cdot 10^{-4}$$

$$v_2 = k \cdot (0,02) \cdot (0,01) = X_1$$

$$v_3 = k \cdot (0,01) \cdot (X_2) = 18 \cdot 10^{-4}$$

Relacionando las velocidades, se obtienen los valores de las incógnitas propuestas.

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k \cdot (0,02) \cdot (0,01)}{k \cdot (0,01) \cdot (0,01)} = \frac{X_1}{6 \cdot 10^{-4}} \Rightarrow X_1 = 12 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

La opción de la letra a es FALSA.

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{k \cdot (0,01) \cdot (X_2)}{k \cdot (0,01) \cdot (0,01)} = \frac{18 \cdot 10^{-4}}{6 \cdot 10^{-4}} \Rightarrow X_2 = 0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La opción de la letra b es VERDADERA.

En el experimento número 1 se despeja la constante cinética.

$$k \cdot (0,01) \cdot (0,01) = 6 \cdot 10^{-4} \Rightarrow k = \frac{6 \cdot 10^{-4}}{10^{-4}} = 6$$

Veamos sus unidades:

$$[k] = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

El valor de la constante cinética es de $k = 6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. El enunciado de la letra c es FALSO.

PROBLEMA 17



a.

La ecuación de velocidad para esta reacción es:

$$v = k \cdot [A]^n$$

Para determinar el orden de la reacción, analizamos las unidades de la ecuación de velocidad y las comparamos con las dadas:

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

El orden de reacción es dos.

b.

La ecuación de velocidad será:

$$v = k \cdot [A]^2$$

c.

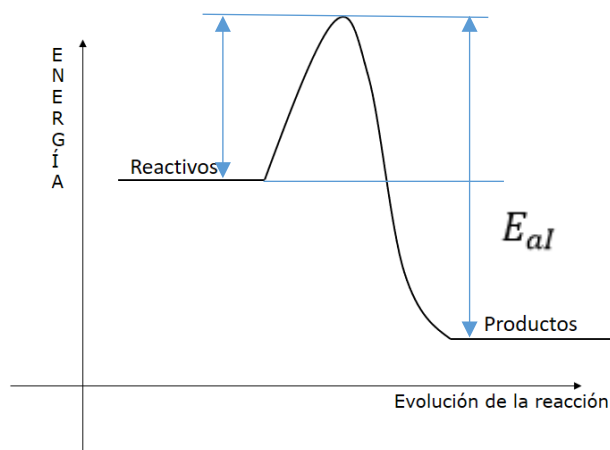
A la misma temperatura la constante de velocidad es la misma, luego:

$$v = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot [0,242]^2 (\text{mol}^{-1} \cdot \text{L})^2 = 8,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

La velocidad, a la misma temperatura, será de $8,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

PROBLEMA 18

Diagrama de energía para una reacción química:



a. VERDADERO.

La entalpía de los productos es inferior a la de los reactivos y se desprenderá energía en la reacción.

b. FALSO.

En la figura se puede apreciar que la energía de activación de la reacción directa E_{aD} es menor que la energía de activación de la reacción inversa E_{aI} .

c. FALSO.

La energía de la reacción química es igual a la diferencia entre las energías de activación de la reacción directa e inversa $\Delta H = E_{aD} - E_{aI}$.

PROBLEMA 19

a.

La molécula Cl_2 a menudo se disocia en 2 átomos cloro, los que reaccionan individualmente.

Si estos átomos participan en los pasos determinantes de la ecuación de velocidad global, esta ecuación será proporcional a $[\text{Cl} \cdot] = [\text{Cl}_2]^{1/2}$.

b.

Según la Teoría Cinética, la temperatura aumenta la energía cinética de las moléculas o iones, y por consiguiente el movimiento de los mismos, lo que lleva a un aumento de la posibilidad de choques entre las moléculas o iones de los reactivos. Por lo tanto, todas las reacciones incrementan su velocidad con un incremento de la temperatura debido a un incremento de la frecuencia de las colisiones.

Sin embargo, el incremento de la velocidad de la reacción no depende tanto del incremento del número de colisiones, cómo del número de moléculas que han alcanzado la energía de activación. La mayor velocidad de las partículas aporta mayor energía a las colisiones en las que participan, ya que son más propensas a superar la energía de activación.



La velocidad de una reacción crece, en general, con la temperatura, y se duplica, aproximadamente, por cada 10°C que aumenta la temperatura, según se puede deducir de la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$$

El que una reacción sea exotérmica o endotérmica no tiene relación con su cinética o el efecto de la temperatura.

c.

Las reacciones A y B deben tener distinta energía de activación, según se deduce del enunciado.

Si tomamos logaritmos en la ecuación de Arrhenius,

$$\ln k = -\frac{E_a}{R \cdot T} + \ln A$$

y la representamos gráficamente el $\ln k$ en función de la inversa de la temperatura, obtenemos una línea recta tal que la ordenada en el origen es $\ln A$ y la pendiente es $-E_a/R$. Esta pendiente será mayor cuanto más alta sea la energía de activación de la reacción química.

Las reacciones A y B tienen pendientes diferentes que se cruzan a 25°C. La energía de activación para la reacción A es mayor que la de B porque un aumento de la temperatura afecta más a su constante de velocidad.

Una energía de activación alta corresponde a una velocidad de reacción muy sensible a la temperatura (la representación de Arrhenius tiene una pendiente muy pronunciada) y al revés, una energía de activación pequeña corresponde a una velocidad de reacción relativamente insensible a cambios de temperatura.

d.

La velocidad de la reacción crece con altas temperaturas porque se produce un incremento de la fase de colisiones y crece la fracción de moléculas que tienen la energía necesaria para reaccionar haciendo que la velocidad de la reacción aumente.

A temperaturas todavía más altas, las enzimas se desnaturalizan, por ello no son todo lo que debería esperarse de un catalizador eficaz.



En consecuencia, superada esta temperatura límite, la velocidad de la reacción decrece hasta alcanzar los valores que se obtendrían si no se utilizase un catalizador.

PROBLEMA 20

Aplicando a esta reacción la definición de velocidad:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt}$$

De esta expresión se deduce que:

$$\begin{aligned} \text{Velocidad de aparición de D} &= \text{velocidad de desaparición de A} = \\ &= \frac{\text{velocidad de desaparición de B}}{3} = \frac{\text{velocidad de aparición de C}}{2} \end{aligned}$$

Como la velocidad de aparición de D es $0,065 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ tendremos:

$$\text{Velocidad de desaparición de A} = 0,065 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{Velocidad de desaparición de B} = 3 \cdot 0,065 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 0,195 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{Velocidad de aparición de C} = 2 \cdot 0,065 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 0,130 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

PROBLEMA 21

Utilizando la ecuación de Arrhenius

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$$

se obtiene:

$$k = 2 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{200 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 565 \text{ K}}\right) = 6,33 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

La constante de velocidad a la temperatura indicada es $6,33 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.



PROBLEMA 22

a.

Cuando la concentración de A es el doble, la velocidad v' será:

$$v' = k \cdot 2 \cdot [A] \cdot [B]^2$$

Dividendo ambas velocidades:

$$\frac{v'}{v} = \frac{k \cdot 2 \cdot [A] \cdot [B]^2}{k \cdot [A] \cdot [B]^2} = 2 \Rightarrow v' = 2 \cdot v$$

La velocidad se hace el doble.

b.

Si la concentración de B se duplica, v' valdrá:

$$v' = k \cdot [A] \cdot (2 \cdot [B])^2$$

Hallamos la relación entre ambas velocidades:

$$\frac{v'}{v} = \frac{k \cdot 4 \cdot [A] \cdot [B]^2}{k \cdot [A] \cdot [B]^2} = 4 \Rightarrow v' = 4 \cdot v$$

La velocidad es cuatro veces mayor.

c.

Cuando la concentración de B se reduce a la mitad, v' valdrá:

$$v' = k \cdot [A] \cdot \left(\frac{[B]}{2}\right)^2$$

Hallamos la relación entre ambas velocidades:

$$\frac{v'}{v} = \frac{k \cdot \frac{1}{4} \cdot [A] \cdot [B]^2}{k \cdot [A] \cdot [B]^2} = \frac{1}{4} \Rightarrow v' = \frac{1}{4} \cdot v$$

La velocidad es cuatro veces menor.

PROBLEMA 23

La velocidad de reacción es la de la etapa lenta, por tanto:

$$v = k_1 \cdot [O_3] \cdot [O]$$

Como en esta expresión interviene un compuesto intermedio, el O, que no aparece como reactivo en la reacción, tenemos que eliminarlo, y para ello vamos a utilizar el valor de la constante K del equilibrio rápido (la constante de equilibrio se define como



el cociente de las concentraciones de los productos y las concentraciones de los reactivos):

$$K = \frac{[O_2] \cdot [O]}{[O_3]}$$

Despejamos [O] y la sustituimos en la ecuación de la velocidad:

$$[O] = \frac{[O_3] \cdot K}{[O_2]} \Rightarrow v = k_1 \cdot [O_3] \cdot \frac{K \cdot [O_3]}{[O_2]}$$

Englobando bajo la constante de velocidad k los valores de K y k_1 , obtenemos la ecuación de velocidad dada:

$$v = k \cdot \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

PROBLEMA 24

a.

Las velocidades de reacción para estos procesos vendrán dadas por:

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

Según la ley de Arrhenius, la constante de velocidad es:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$$

En consecuencia, la reacción II es la más rápida, pues es la que tiene menor energía de activación, mayor constante de velocidad y mayor velocidad de reacción.

b.

A presión y temperatura constantes, lo que puede ser una situación habitual en las reacciones químicas, una reacción es espontánea cuando su variación de la energía libre de Gibbs es negativa.

Las reacciones I y IV son espontáneas.



c.

Para una reacción endotérmica su variación de entalpía es positiva, dado que, al realizarse absorbiendo calor, la energía de los productos es mayor que la de los reactivos. Por tanto:

La reacción III es la más endotérmica, al ser aquella con ΔH mayor.

d.

Un catalizador modifica la energía de activación. Un catalizador positivo la disminuye, y un inhibidor (catalizador negativo) la aumenta, y de este modo cambia la constante de velocidad y, en definitiva, la velocidad de la reacción, pero sin afectar a otras variables termodinámicas.

De las magnitudes de la tabla del enunciado, un catalizador modificaría únicamente la energía de activación.

PROBLEMA 25

Si fijamos la concentración de B y variamos la de A (ensayos 1º y 2º), comprobamos que si se duplica la concentración de A también se duplica la velocidad de la reacción, luego la velocidad es proporcional a la concentración de A.

Por otro lado si fijamos la concentración de A y variamos la de B (ensayos 1º y 3º), vemos que si se duplica la concentración de B la velocidad de reacción se multiplica por 4, luego la velocidad será proporcional de la concentración de B elevada al cuadrado.

Resultando la ecuación de velocidad:

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

b.

Despejando la constante cinética k obtenemos las unidades de esta constante:

$$k = \frac{v}{[A] \cdot [B]^2} \Rightarrow [k] = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \cdot (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2}$$

$$[k] = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$



c.

La relación matemática que define la velocidad de esta reacción es:

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

De la que se deduce que:

Los reactivos A y B se consumen al mismo ritmo.

d.

La constante cinética k solo depende de la temperatura, según la ley de Arrhenius, y no depende de las concentraciones de los reactivos.

Si se añade más reactivo B la constante cinética no se modifica.

