6. Cinética química

ACTIVIDADES (pág. 145)

Datos:
$$m(NaCl) = 3.0 g$$

$$A_{r}$$
 (Cl) = 35,45 u

$$V = 200 \text{ mL}$$

$$A_{..}(Na) = 22.99 u$$

Calculamos:

$$M_r (NaCl) = A_r (Cl) + A_r (Na)$$

$$M_r$$
 (NaCl) = 35,45 u + 22,99 u = 58,44 u

$$\begin{aligned} M = &\frac{3 \text{ g NaCl}}{200 \text{ mL disolucion}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaCl}}{58,44 \text{ g NaCl}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = \\ &= 0.26 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

La molaridad es 0,26 mol·L⁻¹.

2. VELOCIDAD DE REACCIÓN (pág. 149)

1.
$$a)$$
 I⁻ (aq) + ClO⁻ (aq) \rightarrow Cl⁻ (aq) + IO⁻ (aq)

$$v_{m} = -\frac{\Delta \left[I^{-}\right]}{\Delta t} = -\frac{\Delta \left[CIO^{-}\right]}{\Delta t} = \frac{\Delta \left[CI^{-}\right]}{\Delta t} = \frac{\Delta \left[IO^{-}\right]}{\Delta t}$$

b)
$$3 O_9(g) \rightarrow 2 O_3(g)$$

$$v_{m} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta [O_{2}]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta [O_{3}]}{\Delta t}$$

c)
$$4 \text{ NH}_3 (g) + 5 \text{ O}_2 (g) \rightarrow 4 \text{ NO } (g) + 6 \text{ H}_2 \text{O } (g)$$

$$v_m = -\frac{1}{4}\frac{\Delta \left[NH_3\right]}{\Delta t} = -\frac{1}{5}\frac{\Delta \left[O_2\right]}{\Delta t} = \frac{1}{4}\frac{\Delta \left[NO\right]}{\Delta t} = \frac{1}{4}\frac{\Delta \left[H_2O\right]}{\Delta t}$$

2. Datos:
$$2 \operatorname{ICl}(g) + H_2(g) \rightarrow I_2(g) + 2 \operatorname{HCl}(g)$$

$$t = 0 s y t = 4 s$$

$$t = 4 s y t = 8 s$$

La velocidad media entre t = 0 s y t = 4 s:

$$v_{\rm m} = -\frac{\Delta \left[H_2\right]}{\Delta t} = -\frac{\left(0.374 - 1.000\right) {\rm mol} \cdot L^{-1}}{\left(4 - 0\right) s}$$

$$v_{\rm m} = 0.157 \ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

La velocidad media entre t = 4 s y t = 8 s:

$$v_{m} = -\frac{\Delta[H_{2}]}{\Delta t} = -\frac{(0.242 - 0.374) \, \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}{(8 - 4) \, \text{s}}$$

$$v_m = 0.033 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

La velocidad media de la reacción disminuye con el tiempo.

3. $Para \ t = 0 \ s \ y \ t = 4 \ s$:

$$-\frac{\Delta[ICl]}{\Delta t} = -\frac{(0,748 - 8,00) \text{ mol} \cdot L^{-1}}{(4 - 0) \text{ s}} = \mathbf{0,313 \text{ mol}} \cdot L^{-1} \cdot \mathbf{s}^{-1}$$

Para t = 4 s y t = 8 s:

$$-\frac{\Delta \left[ICl\right]}{\Delta t} = -\frac{\left(0,484 - 0,748\right) mol \cdot L^{-1}}{\left(8 - 4\right) s} = \textbf{0,066 mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

Los resultados obtenidos en este cálculo son el doble que las velocidades de reacción del ejercicio anterior.

La velocidad media de reacción en función de [ICI] debe expresarse del modo siguiente:

$$\mathbf{v}_{\mathbf{m}} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta [ICI]}{\Delta t}$$

4. Datos: $2 \text{ HI } (g) \rightarrow H_2 (g) + I_2 (g)$

$$\Delta t = 100 \text{ s}$$

$$\Delta[HI] = -0.50 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$v = -\frac{\Delta[HI]}{\Delta t} = -\frac{-0.50 \text{ mol} \cdot L^{-1}}{100 \text{ s}} = 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v = \frac{\Delta [H_2]}{\Delta t} = \frac{0.25 \text{ mol} \cdot L^{-1}}{100 \text{ s}} = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

La velocidad de descomposición del yoduro de hidrógeno es $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, y la de formación de hidrógeno gas: $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

3. TEORÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS (pág. 151)

5.
$$H_2(g) + I_2(g) \Leftrightarrow \vdots \quad \vdots \rightarrow 2 \text{ HI } (g)$$

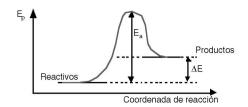
a) Cuando las moléculas de H₂ e I₂ chocan, dan lugar a un estado intermedio de alta energía y corta duración que se denomina complejo activado.

El complejo activado es una combinación de ambas moléculas que puede dar lugar a los productos, o bien, volver a producir los reactivos iniciales.

Para la formación del complejo activado es necesario que las moléculas de los reactivos dispongan de una energía igual o superior a la energía de activación.

b) Datos:
$$\Delta E = -12,54 \text{ kJ}$$

$$E_a = 170,54 \text{ kJ}$$



6. La energía de activación debe ser igual o mayor que la variación de entalpía para una reacción endotérmica.

En una reacción endotérmica, los productos tienen una energía mayor que los reactivos. Por tanto, como mínimo, las partículas de los reactivos deberán poseer una energía igual a ΔE para transformarse en productos. Ahora bien, como la energía del estado de transición es mayor que la de los productos ($E_a > \Delta E$), las partículas de los reactivos deberán tener una energía igual a E_a para poder dar lugar a la reacción.

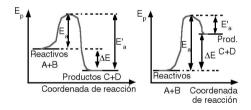
7. Datos:
$$A + B \rightarrow C + D$$
 $E_a = 140 \text{ kJ}$ $C + D \rightarrow A + B$ $E_a' = 490 \text{ kJ}$

• Para la reacción directa:

$$\Delta H = \Delta E = E_3 - E_3' = 140 \text{ kJ} - 490 \text{ kJ} = -350 \text{ kJ}$$

La variación de entalpía es negativa; esto significa que la reacción es exotérmica.

En las figuras siguientes puede verse que para que la reacción sea exotérmica: E_a ' > E_a , es decir, la energía de activación de la reacción inversa debe ser mayor, como ocurre en este caso.



8. *Datos*: $\Delta H^0 = +180 \text{ kJ}$

En una reacción endotérmica como ésta (ya que $\Delta H^0 > 0$), el valor mínimo de la energía de activación es $\Delta H = +180$ kJ, que correspondería a un caso en que E_a ' = 0.

$$\Delta H = E_a - E_a' = E_a = 180 \text{ kJ}$$

4. ECUACIÓN DE VELOCIDAD (pág. 154)

9. *a)* 3 NO (g)
$$\rightarrow$$
 N₂O (g) + NO₂ (g)

 $v = K \cdot [NO]^2$

Orden respecto de NO = 2

Orden global de la reacción = 2

$$\begin{split} b) \ \ H_2O_2\ (aq) + 3\ I^-\ (aq) + 2\ H^+\ (aq) \rightarrow \\ \rightarrow 2\ H_2O\ (l) + I_3^+\ (aq) \\ v = K\cdot \left[H_2O_2\right]\cdot \left[\Gamma^-\right] \end{split}$$

Orden respecto de H₂O₂= 1

Orden respecto de I-= 1

Orden respecto de H+= 0

Orden global de la reacción: 1 + 1 = 2

$$c) \ 2 \ \mathrm{NO} \ (\mathrm{g}) + \mathrm{O}_2 \ (\mathrm{g}) \rightarrow 2 \ \mathrm{NO}_2 \ (\mathrm{g})$$

$$\mathbf{v} = \mathbf{K} \cdot \left[\mathbf{NO} \right]^2 \cdot \left[\mathbf{O}_2 \right]$$

Orden respecto de NO = 2

Orden respecto de $O_2 = 1$

Orden global de la reacción: 2 + 1 = 3

10. Datos:
$$2 A + B \rightarrow C$$

Orden respecto de A = 1

Orden respecto de B = 2

$$K = 5.1 \cdot 10^{-3} \,\text{mol}^{-2} \cdot L^2 \cdot s^{-1}$$

$$[A] = 0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[B] = 0.02 \,\mathrm{mol} \cdot L^{-1}$$

La expresión de la velocidad será:

$$\mathbf{v} = \mathbf{K} \cdot \left[\mathbf{A} \right] \cdot \left[\mathbf{B} \right]^2$$

$$\begin{aligned} v &= 5.1 \cdot 10^{-3} \; \frac{L^2}{mol^2 \cdot s} \cdot 0.01 \, \frac{mol}{L} \cdot \left(0.02 \, \frac{mol}{L} \right)^2 = \\ &= 2.04 \cdot 10^{-8} mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1} \end{aligned}$$

La velocidad de la reacción es $2,04 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

11. Datos: Orden respecto de A: 0

Orden respecto de B: 2

Ecuación de velocidad:
$$v = [A]^0 \cdot [B]^2 = K \cdot [B]^2$$

Si se duplican las concentraciones de A, la velocidad de reacción no variará.

Si se duplica la concentración de B: $[B]' = 2 \cdot [B]$, tendre-

$$\mathbf{v}' = \mathbf{K} \cdot \left(\left[\mathbf{B} \right]' \right)^2 = \mathbf{K} \cdot \left(2 \cdot \left[\mathbf{B} \right] \right)^2 = 4 \mathbf{K} \cdot \left[\mathbf{B} \right]^2 = 4 \cdot \mathbf{v}$$

La velocidad de la reacción se multiplica por 4.

12. Datos: Orden respecto NO_2 : 2 $[NO_2] = 0.075 \text{ M}$

$$K = 0.673 \text{ mol}^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$$

Escribimos la reacción y sustituimos los datos en la ecuación de velocidad:

$$2 \text{ NO}_9 (g) \rightarrow 2 \text{ NO} (g) + O_9 (g)$$

$$v = K \left[NO_2 \right]^2 = 0.673 \frac{L}{\text{mol s}} \cdot \left(0.075 \frac{\text{mol}}{L} \right)^2 =$$

$$= 3.79 \cdot 10^{-3} \, \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

La velocidad de reacción es $3.79 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

13. Datos: $A + B \rightarrow C + D$

Orden respecto de A: 1

Orden respecto de B: 1

$$[A] = 0.2 \,\mathrm{mol} \cdot L^{-1}$$

$$[B] = 0.8 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$v = 5.6 \cdot 10^{-3} \,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Calculamos el valor de la constante de velocidad a partir de la ecuación de velocidad:

$$v = K \cdot [A] \cdot [B]$$
 $K = \frac{v}{[A] \cdot [B]}$

$$K = \frac{5.6 \cdot 10^{-3} \; \frac{mol}{L \cdot s}}{0.2 \, \frac{mol}{L} \cdot 0.8 \, \frac{mol}{L}} = 0.035 \, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$$

La constante de velocidad vale $0.035 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Calculamos la velocidad de reacción cuando tenemos: $[A] = 0.2 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ y } [B] = 0.2 \text{ mol} \cdot L^{-1}.$

$$v = K \cdot [A] \cdot [B]$$

$$v = 0.035 \frac{L}{\text{mol} \cdot s} \cdot 0.2 \frac{\text{mol}}{L} \cdot 0.2 \frac{\text{mol}}{L} = 1.4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{L \cdot s}$$

La velocidad de reacción es $1.4 \cdot 10^{-3}$ mol· $L^{-1} \cdot s^{-1}$.

14. Datos: A (g) + B (g)
$$\rightarrow$$
 C (g) $v = K \cdot [A] \cdot [B]$

Si se reduce a la mitad el volumen de los gases, las concentraciones de cada uno aumentan el doble, y entonces tenemos:

$$[A]' = 2 \cdot [A]$$
 $[B]' = 2 \cdot [B]$

De manera que, sustituyendo en la expresión de la velocidad, se tiene:

$$\mathbf{v}' = \mathbf{K} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{A} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{B} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{v}' = \mathbf{K} \cdot 2 \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{A} \end{bmatrix} \cdot 2 \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{B} \end{bmatrix} = 4 \cdot \mathbf{K} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{A} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{B} \end{bmatrix} = 4 \cdot \mathbf{v}$$

La velocidad de reacción aumentará cuatro veces.

5. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA VELOCIDAD DE **REACCIÓN** (pág. 157 y 160)

15. *Datos*: $E_{a1} = 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$E_{a9} = 120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_{33} = 85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Según la ecuación de Arrhenius: $K = A \cdot e^{-RT}$

Para un mismo valor de A, K será mayor cuanto menor sea E_a.

La reacción 1 tendrá la mayor constante de velocidad y la reacción 2 tendrá la menor constante de velocidad.

16. Datos: $A = 1.0 \cdot 10^{14} \,\mathrm{s}^{-1}$

$$t_1 = 27 \, ^{\circ}\text{C}$$

$$E_a = 83.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$t_9 = 37 \, ^{\circ}\text{C}$$

Calculamos el valor de K para $t_1 = 27$ °C.

$$T_1 = 27 + 273 = 300 \text{ K}$$

$$\begin{split} K_l &= A \; e^{-\frac{E_a}{RT}} = 1,0 \cdot 10^{14} \, s^{-1} \cdot e^{-\frac{83,6 \cdot 10^3 \; \frac{J}{mol}}{8,314 \; \frac{J}{K \cdot mol} \cdot 300 K}} \\ K_1 &= 2,77 \cdot 10^{-1} s^{-1} \end{split}$$

Calculamos el valor de K para t₂ = 37 °C.

$$T_9 = 37 + 273 = 310 \text{ K}$$

$$K_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} = 1,0 \cdot 10^{14} s^{-1} \cdot e^{-\frac{836 \cdot 10^3 \frac{J}{mol}}{8314 \frac{J}{Kmol} \cdot 310 \text{ K}}}$$

$$K_2 = 8,16 \cdot 10^{-1} s^{-1}$$

El valor de la constante de velocidad a 27 °C es de $2,77 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ y el valor a } 37 \, ^{\circ}\text{C} \text{ es de } 8,16 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}.$

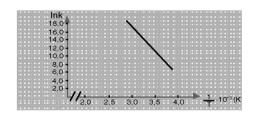
La velocidad aumentará en la misma proporción en que aumente la constante:

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{8.18 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}}{2.78 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}} = 2.94$$

La velocidad aumentará en 2,94 veces.

17. Añadimos las columnas de ln Ky $\frac{1}{T}$ en la tabla dada:

t (°C)	T (K)	$\frac{1}{T}$ (K ⁻¹)	$K(s^{-1})$	ln K
0	273	$\frac{1}{3,66 \cdot 10^{-3}}$	$\overline{7,87\cdot 10^3}$	8,97
25	298	$3{,}66\cdot10^{-3}$	$3{,}46\cdot10^{5}$	12,75
45	318	$3{,}14\cdot10^{-3}$	$4{,}98\cdot10^6$	15,42
65	338	$2.96 \cdot 10^{-3}$	$4.87 \cdot 10^{7}$	17,70



La pendiente de la recta obtenida:

$$m = -12 442,08 K$$

Calculamos E, según:

$$m = \frac{E_a}{P}$$
 \Rightarrow $E_a = -m \cdot R$

$$E_a = -(-12442,08 \text{ K}) \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 104 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

La energía de activación vale 104 kJ·mol-1.

18. Datos: $K = 0.28 \cdot 10^{-3} L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ $t_2 = 50 \, ^{\circ}C$

$$t_1 = 25 \, ^{\circ}\text{C}$$

$$F_a = 89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T_1 = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$
 $T_2 = 50 + 273 = 323 \text{ K}$

$$T = 50 \pm 973 = 393 I$$

Según la ecuación de Arrhenius:

$$K_1 = A e^{-\frac{E_a}{RT_1}} y K_2 = A e^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

Dividiendo miembro a miembro ambas expresiones, se tiene:

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}} \implies \frac{K_2}{K_1} = e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}$$

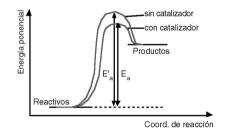
$$\mathbf{K}_2 = \mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{e}^{\frac{\mathbf{E}_a}{R} \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right)}$$

$$K_2 = 0.28 \cdot 10^{-3} \; \frac{L}{\text{mol} \cdot s} \cdot e^{\frac{89 \cdot 10^3 \; \frac{J}{\text{mol}}}{8.314 \frac{J}{K \, \text{mol}}} \left(-\frac{1}{298 \, \text{K}} + \frac{1}{323 \, \text{K}} \right)}$$

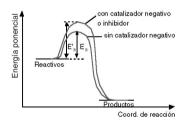
$$K_2 = 4,52 \cdot 10^{-3} \frac{L}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

El valor de K a 50 °C es $4,52 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

19.



 Los catalizadores negativos o inhibidores disminuyen la velocidad de reacción debido a que aumentan la energía de activación.



- 21. *a) Falsa*. El catalizador se recupera inalterado al final de la reacción pero sí interviene en algunas de las etapas.
 - b) Cierta. (Siempre que por la palabra catalizador se entienda un catalizador positivo.)

6. MECANISMOS DE REACCIÓN (pág. 162)

22. 2 NO (g) +
$$\text{Cl}_2$$
 (g) \rightarrow 2 NOCl (g) $v = K \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{Cl}_2]$

Mecanismo:

$$\begin{split} & \text{NO (g)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{NOCl}_2 \text{ (g)} & v_1 = \text{K}_1 \cdot \left[\text{NO} \right] \cdot \left[\text{Cl}_2 \right] \\ & \text{NOCl}_2 \text{ (g)} + \text{NO (g)} \rightarrow 2 \text{ NOCl} \cdot v_2 = \text{K}_2 \cdot \left[\text{NOCl}_2 \right] \cdot \left[\text{NO} \right] \end{split}$$

a) Si se considera que la primera etapa es lenta y la segunda es rápida, la velocidad de la reacción vendrá determinada por la velocidad de la primera etapa.

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_1 = \mathbf{K} \cdot \left[\mathbf{NO} \right] \cdot \left[\mathbf{Cl}_2 \right]$$

- $b)\,$ Molecularidad primera etapa: 2
 - Molecularidad segunda etapa: 2
 - Orden global de la reacción: 2

23.
$$2 \text{ ICl } (g) + H_9 (g) \rightarrow 2 \text{ HCl } (g) + I_9 (g)$$

$$v = K \cdot \lceil ICl \rceil \cdot \lceil H_2 \rceil$$

Mecanismo:

$$ICl(g) + H_2(g) \rightarrow HI(g) + HCl(g)$$
 (lenta)

$$HI(g) + ICl(g) \rightarrow HCl(g) + I_2(g)$$
 (rápida)

- a) Puesto que la primera etapa es lenta y la segunda es rápida, la velocidad de la reacción vendrá determinada por la velocidad de la primera etapa.
- b) La etapa determinante es la primera por ser la más lenta.
- c) El producto intermedio es HI, ya que no se encuentra ni en los reactivos ni en los productos de la reacción global.
- d) Molecularidad primera etapa: 2.

Molecularidad segunda etapa: 2.

RESOLUCIÓN DE EJERCICIOS Y PROBLEMAS (pág. 165)

24. Datos: $A + 2B \rightarrow AB_9$

Calculamos el orden de reacción respecto de A y B:

Comparamos las experiencias 1 y 2:

Al variar la [B] no varía la velocidad de reacción; por tanto, la reacción es de orden 0 respecto de B.

Comparamos las experiencias 1 y 3:

Al duplicar la [A] se multiplica por 4 la velocidad de reacción y, por tanto, la reacción es de orden 2 respecto de A.

La ecuación de velocidad será: $\mathbf{v} = \mathbf{K} \cdot [\mathbf{A}]^2$

Calculamos el valor de la constante de velocidad sustituyendo en la ecuación los valores de la primera experiencia:

$$v = K \cdot \left[A\right]^2$$

$$K = \frac{v}{[A]^{2}} = \frac{1.5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{s}}}{\left(1.0 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{2}} = 1.5 \frac{L}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

El valor de la constante es 1,5 L·mol⁻¹·s⁻¹.

EJERCICIOS Y PROBLEMAS (págs. 166 y 167)

25. a)
$$H_9(g) + I_9(g) \rightarrow 2 HI(g)$$

$$v = -\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[HI]}{\Delta t}$$

b)
$$2 H_9 (g) + O_9 (g) \rightarrow 2 H_9 O (g)$$

$$v = -\frac{1}{2} \frac{\Delta \left[H_2\right]}{\Delta t} = -\frac{\Delta \left[O_2\right]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta \left[H_2O\right]}{\Delta t}$$

c) 5 Br^(aq) + BrO_3^(aq) + 6 H^+(aq)
$$\rightarrow$$
 3 Br_2(aq) + + 3 H_2O(l)

$$\begin{aligned} \mathbf{v} &= -\frac{1}{5} \frac{\Delta \left[\mathbf{Br}^{-} \right]}{\Delta t} = -\frac{\Delta \left[\mathbf{Br} \mathbf{O}_{3}^{-} \right]}{\Delta t} = -\frac{1}{6} \frac{\Delta \left[\mathbf{H}^{+} \right]}{\Delta t} = \\ &= \frac{1}{3} \frac{\Delta \left[\mathbf{Br}_{2} \right]}{\Delta t} = \frac{1}{3} \frac{\Delta \left[\mathbf{H}_{2} \mathbf{O} \right]}{\Delta t} \end{aligned}$$

d)
$$4 \text{ PH}_3 (g) \rightarrow P_4 (g) + 6 \text{ H}_9 (g)$$

$$v = -\frac{1}{4} \frac{\Delta [PH_3]}{\Delta t} = \frac{\Delta [P_4]}{\Delta t} = \frac{1}{6} \frac{\Delta [H_2]}{\Delta t}$$

e)
$$2 \text{ NOCl } (g) \rightarrow 2 \text{ NO } (g) + \text{Cl}_2 (g)$$

$$v = -\frac{1}{2} \frac{\Delta [NOCl]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta [NO]}{\Delta t} = \frac{\Delta [Cl_2]}{\Delta t}$$

26. Datos:
$$-\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = 0.090 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

 $N_9 \text{ (g)} + 3 \text{ H}_9 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{ NH}_8 \text{ (g)}$

 a) Por cada 3 moles de H₂ que reaccionan, reacciona 1 mol de N₃. Por lo tanto:

$$-\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} \right) = \frac{1}{3} 0,090 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} = 0,030 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

b) Por cada 3 mol de H₂ que reaccionan, se producen 2 mol de NH₃. Por lo tanto:

$$-\frac{\Delta[\mathrm{NH}_3]}{\Delta t} = \frac{2}{3} \left(-\frac{\Delta[\mathrm{H}_2]}{\Delta t} \right) = \frac{2}{3} 0,090 \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L} \cdot \mathrm{s}} = 0,060 \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L} \cdot \mathrm{s}}$$

La velocidad de desaparición del N_2 es de $\mathbf{0.030}$ mol·L⁻¹· \mathbf{s}^{-1} y la de formación del NH_3 , de $\mathbf{0.060}$ mol·L⁻¹· \mathbf{s}^{-1} .

27. Datos:
$$\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = 0.006 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$
$$N_9 O_4(g) \rightarrow 2 \text{ NO}_9(g)$$

Por cada 2 moles de NO₂ que que se forman, reacciona 1 mol de N₂O₄. Por lo tanto:

$$-\frac{\Delta \left[\mathrm{N}_{2}\mathrm{O}_{4}\right]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\,\frac{\Delta \left[\mathrm{NO}_{2}\right]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\,0,006\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}\cdot\mathrm{s}} = 0,003\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}\cdot\mathrm{s}}$$

La velocidad de descomposición del N_2O_4 es de **0,003** mol· $L^{-1}\cdot s^{-1}$.

28. Datos:

 $Br_2(aq) + HCOOH(aq) \rightarrow 2 Br^-(aq) + 2 H^+(aq) + CO_2(g)$ Calculamos la velocidad media entre $t_1 = 0$ s y $t_2 = 50$ s:

$$v_{m} = -\frac{\Delta[Br_{2}]}{\Delta t} = -\frac{0.0101 \frac{mol}{L} - 0.0120 \frac{mol}{L}}{(50 - 0) \cdot s} =$$

$$= 3.8 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{L \cdot s}$$

La velocidad media es de $3.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Calculamos la velocidad media entre $t_2 = 50 \text{ s y } t_3 = 100 \text{ s}$:

$$v_{m} = -\frac{\Delta[Br_{2}]}{\Delta t} = -\frac{0.0085 \frac{mol}{L} - 0.0101 \frac{mol}{L}}{(100 - 50) \cdot s} =$$

$$= 3.2 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{L \cdot s}$$

La velocidad media es de $3.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Calculamos la velocidad media entre $t_3 = 100 \text{ s y } t_4 = 150 \text{ s}$:

$$v_{m} = -\frac{\Delta[Br_{2}]}{\Delta t} = -\frac{(0.0071 - 0.0085)\frac{mol}{L}}{(150 - 100) \cdot s} =$$

$$= 2.8 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{L \cdot s}$$

La velocidad media es de $2.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Calculamos la velocidad media entre $t_4 = 150 \text{ s y } t_5 = 200 \text{ s}$:

$$v_{m} = -\frac{\Delta[Br_{2}]}{\Delta t} = -\frac{(0.0060 - 0.0071)\frac{mol}{L}}{(200 - 150) \cdot s} =$$

$$= 2.2 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{L \cdot s}$$

La velocidad media es de $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$.

29.
$$\it Datos: \ \Delta H^0 = 90 \ kJ$$
 reacción endotérmica
$$E_{a1} = 120 \ kJ$$

$$E_{a2} = 80 \ kJ$$

$$E_{a3} = 110 \ kJ$$

$$E_{a4} = 90 \ kJ$$

En cualquier reacción tenemos que: $\Delta H = E_a - E'_a$, de manera que: $E_a = \Delta H + E'_a$.

El valor mínimo de la E_a corresponde a E'_a = 0, es decir, E_a = ΔH . Cualquier otro valor de E_a superior a ΔH es posible.

El único valor que no puede darse para E_a es el que corresponde a E'_a = 80 kJ, por ser menor que ΔH .

- 30. *a) Falsa.* Cuanto mayor sea la energía de activación, menor será la velocidad de reacción, porque el porcentaje de moléculas de reactivos capaces de superar la barrera energética será menor.
 - b) Correcta. Cuanto menor sea la energía de activación, mayor será el porcentaje de moléculas de reactivos que tendrán energía suficiente para transformarse en productos y, por tanto, la velocidad de la reacción será mayor.

31. Datos:
$$A + B \rightarrow C + D$$
 $E_a = 45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $C + D \rightarrow A + B$ $E_a' = 70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Calculamos la variación de entalpía para la reacción directa:

$$\Delta H = E_a - E_a' = 45 \frac{kJ}{mol} - 70 \frac{kJ}{mol} = -25 \frac{kJ}{mol}$$

La reacción directa, $A+B\to C+D$, es **exotérmica** porque $\Delta H<0$.

Calculamos la variación de entalpía para la reacción inversa:

$$\Delta H = E_a - E_a' = 70 \frac{kJ}{mol} - 45 \frac{kJ}{mol} = 25 \frac{kJ}{mol}$$

La reacción inversa, C + D \rightarrow A + B, es **endotérmica** porque $\Delta H > 0$.

- 32. Datos: $A + B \rightarrow C$
 - a) $E_a = 60 \frac{kJ}{mol} 20 \frac{kJ}{mol} = 40 \frac{kJ}{mol}$

La energía de activación vale $E_a = 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b)
$$\Delta H = 45 \frac{kJ}{mol} - 20 \frac{kJ}{mol} = 25 \frac{kJ}{mol}$$

La variación de entalpía de la reacción directa es ΔH = 25 kI·mol⁻¹.

- c) Como ΔH de la reacción directa es ΔH > 0, la reacción es endotérmica.
- 33. a) $\mathbf{v} = \mathbf{K} \cdot [\mathbf{N}_2 \mathbf{O}_5]$

Orden global de la reacción: 1

Orden respecto de N₂O₅: 1

b)
$$\mathbf{v} = \mathbf{K} \cdot [\mathbf{NO}]^2 \cdot [\mathbf{O}_2]$$

Orden global de la reacción: 3

Orden respecto de NO: 2

Orden respecto de O₉: 1

c)
$$\mathbf{v} = \mathbf{K} \cdot \left[\mathbf{H}_2\right] \cdot \left[\mathbf{Br}_2\right]^{\frac{1}{2}}$$

Orden global de la reacción: $\frac{3}{9}$

Orden respecto de H₂: 1

Orden respecto de Br₂: $\frac{1}{2}$

34. • Reacciones de orden 0: v = K

Las unidades de K han de ser las mismas que las de la velocidad, es decir, $\mathbf{mol} \cdot \mathbf{L}^{-1} \cdot \mathbf{s}^{-1}$.

• Orden 1: $v = K \cdot [A] \Rightarrow K = \frac{v}{[A]}$

Las unidades de K serán: $\frac{\frac{\text{mol}}{\text{L·s}}}{\frac{\text{mol}}{\text{I}}} = \frac{1}{\text{s}} = \text{s}^{-1}$

• Orden 2: $v = K \cdot [A]^2 \Rightarrow K = \frac{v}{[A]^2}$

Las unidades de K serán:

$$\frac{\frac{mol}{L \cdot s}}{\left|\frac{mol}{L}\right|^2} = \frac{mol \cdot L^2}{mol^2 \cdot L \cdot s} = \frac{L}{mol \cdot s} = L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$$

• Orden 3: $v = K \cdot [A]^3 \Rightarrow K = \frac{v}{[A]^3}$

Las unidades de K serán:

$$\frac{\frac{mol}{L \cdot s}}{\left|\frac{mol}{L}\right|^3} = \frac{mol \cdot L^3}{L \cdot s \cdot mol^3} = \frac{L^2}{s \cdot mol} = L^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$$

- 35. Según la ecuación de Arrhenius: $K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ para una reacción determinada, por tanto:
 - a) No depende de las concentraciones de los reactivos.
 - b) No depende de las concentraciones de los productos.
 - c) Sí depende de la naturaleza de la reacción, ya que cada reacción tiene una E_a y una A características.
 - d) Sí depende de la temperatura, ya que esta variable aparece en la ecuación de Arrhenius.
- 36. Si al triplicar la concentración de un reactivo la velocidad de reacción aumenta 9 veces, quiere decir que la reacción es de segundo orden respecto de ese reactivo:

$$\mathbf{v} = \mathbf{K} \cdot [\mathbf{A}]^2 \cdot [\mathbf{B}]^y \cdots$$

$$\mathbf{v}' = \mathbf{K} \cdot ([\mathbf{A}])^2 \cdot [\mathbf{B}]^y \cdots$$

$$\mathbf{v}' = \mathbf{K} \cdot (3 \cdot [\mathbf{A}])^2 \cdot [\mathbf{B}]^y \cdots$$

$$\mathbf{v}' = \mathbf{K} \cdot 9 \cdot [\mathbf{A}]^2 \cdot [\mathbf{B}]^y \cdots$$

$$\mathbf{v}' = 9 \cdot \mathbf{K} \cdot [\mathbf{A}]^2 \cdot [\mathbf{B}]^y \cdots = 9 \mathbf{v}$$

37. • Si se duplica sólo la concentración de B, la velocidad se hace el doble. Según esto:

$$v = K \cdot [A]^{x} \cdot [B]^{y}$$

$$v' = K \cdot [A]^{x} \cdot ([B])^{y} = K \cdot [A]^{x} \cdot (2 \cdot [B])^{y}$$

$$v' = K \cdot 2^{y} [A]^{x} \cdot [B]^{y}$$

$$v' = 2^{y} \cdot K \cdot [A]^{x} \cdot [B]^{y} \implies v' = 2^{y} \cdot v$$

Para que v' = 2 v, es necesario que y = 1. Por tanto, la reacción es de orden 1 respecto de B.

Si se duplica la de A y la de B, la velocidad se hace 8 veces mayor:

$$v = K \cdot [A]^{x} \cdot [B]$$

$$v'' = K \cdot ([A]')^{x} \cdot [B]' = K \cdot (2 \cdot [A])^{x} \cdot 2 \cdot [B]$$

$$v'' = K \cdot 2^{x} \cdot [A]^{x} \cdot 2 \cdot [B]$$

$$v'' = 2^{x} \cdot 2 \cdot K \cdot [A]^{x} \cdot [B] \implies v'' = 2^{x} \cdot 2 \cdot v$$

Para que v'' = 8 v, es necesario que $2^x \cdot 2 = 8$, y en consecuencia, x = 2. Por tanto, la reacción es de orden 2 respecto de A.

La posible expresión para la ecuación de velocidad es: $v = K \cdot \lceil A \rceil^2 \cdot \lceil B \rceil$

38.
$$Datos$$
: $\left[NH_{4}^{+}\right] = 0.26 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

$$\left[NO_{2}^{-}\right] = 0.080 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$K = 3.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$$

$$NH_{4}^{+} \text{ (aq)} + NO_{2}^{-} \text{ (aq)} \rightarrow N_{2} \text{ (g)} + 2 \text{ H}_{2}O \text{ (l)}$$

$$v = K \cdot \left[NH_{4}^{+}\right] \cdot \left[NO_{2}^{-}\right]$$

$$v = 3.0 \cdot 10^{-4} \frac{L}{\text{mol} \cdot s} \cdot 0.26 \frac{\text{mol}}{L} \cdot 0.080 \frac{\text{mol}}{L}$$

$$v = 6.24 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{L \cdot s}$$

La velocidad es $6.24 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

$$\begin{split} 39. \ \ \textit{Datos} \colon \ & \text{K} = 7.5 \ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ & \text{[H_2]} = 0.2 \ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ & \text{[F_2]} = 0.1 \ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ & \text{H}_2 \ (\text{g}) + \text{F}_2 \ (\text{g}) \rightarrow 2 \ \text{HF} \ (\text{g}) \\ & \text{v} = \text{K} \cdot \text{[H_2]} \cdot \text{[F_2]} \\ & \text{v} = 7.5 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}} \cdot 0.2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0.15 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} \end{split}$$

La velocidad de la reacción es $0,15 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$.

40. Datos:
$$[A] = 3 \cdot 10^{-3} \ mol \cdot L^{-1}$$

$$v_m = 1, 5 \cdot 10^{-6} \ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$
 De primer orden:
$$v = K \cdot [A]$$

Calculamos la constante a partir de la ecuación de la velocidad:

$$v = K \cdot [A] \implies K = \frac{v}{[A]}$$

$$K = \frac{1.5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}}{3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

El valor de la constante es $5.0 \cdot 10^{-4} \cdot s^{-1}$.

41. Datos: $A \rightarrow 2 B$

Comparando los datos de las diversas experiencias, observamos que la velocidad de la reacción no varía con la concentración del reactivo, es decir, en la expresión de la velocidad no aparece [A].

La reacción es de orden 0 respecto de A: v = K.

A partir de cualquier experiencia, obtenemos:

$$K = v = 1,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

La constante de la velocidad es $1,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$, y la ecuación de la velocidad: v = K.

42. Datos: $2 A + B \rightarrow C + D$

Para calcular la ecuación de velocidad comparamos los datos de las experiencias:

1) Comparando la experiencia 1 y la 2, donde la [B] es constante y la [A] se duplica, vemos que se duplica la velocidad:

$$\frac{\mathbf{v}_2}{\mathbf{v}_1} = \frac{[\mathbf{A}]_2}{[\mathbf{A}]_1} = \frac{0.2}{0.1} = 2 \implies \mathbf{v}_2 = 2 \cdot \mathbf{v}_1$$

Por tanto, será de orden 1 respecto de A.

2) Comparando la experiencia 2 y la 3, donde la [A] es constante y la [B] se duplica, vemos que también se duplica la velocidad:

$$\frac{\mathbf{v}_3}{\mathbf{v}_2} = \frac{[\mathbf{B}]_3}{[\mathbf{B}]_2} = \frac{0.2}{0.1} = 2 \implies \mathbf{v}_3 = 2 \cdot \mathbf{v}_2$$

Por tanto, será de orden 1 respecto de B.

La ecuación de la velocidad será: $\mathbf{v} = \mathbf{K} \cdot [\mathbf{A}] \cdot [\mathbf{B}]$

Calculamos la constante a partir de una de las experiencias; en este caso, de la primera:

$$\begin{split} & [A] = 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1} \\ & [B] = 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1} \\ & v = 1.35 \cdot 10^{-2} \, \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} \\ & v = \text{K} \cdot [A] \cdot [B] \quad \Rightarrow \quad \text{K} = \frac{v}{[A] \cdot [B]} \\ & K = \frac{1.35 \cdot 10^{-2} \, \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}}{0.1 \, \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0.1 \, \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 1.35 \, \frac{L}{\text{mol} \cdot \text{s}} \end{split}$$

La constante de velocidad es $1,325 \text{ L} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$.

Calculamos la velocidad cuando [A] = 0,15 mol \cdot L⁻¹ y [B] = 0,15 mol \cdot L⁻¹:

$$\begin{split} v &= K \cdot \left[A\right] \cdot \left[B\right] \\ v &= 1,35 \frac{L}{\text{mol} \cdot s} \cdot 0.15 \frac{\text{mol}}{L} \cdot 0.15 \frac{\text{mol}}{L} = 3.0 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{L \cdot s} \end{split}$$

La velocidad es $3.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

43. Datos:
$$A = 2.5 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$$

$$E_a = 384 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$t = 600 \text{ °C}$$

$$C_0 H_c \rightarrow 2 \text{ CH}_0 \qquad T = 600 + 273 = 873 \text{ K}$$

Según la ecuación de Arrhenius: $K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

$$K = 2, 5 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1} \cdot e^{-\frac{384 \cdot 10^3 \frac{J}{\text{mol}}}{8.314 \frac{J}{\text{K·mol}} \cdot 873 \text{K}}} = 2,63 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

El valor de la constante es $2.63 \cdot 10^{-6}$ s⁻¹.

44. Datos: $2 A + B + 2 C \rightarrow D + 2 E$

Comparamos la experiencia 1 y la 3, donde la [B] y la [C] se mantienen constantes. Se observa que la velocidad no varía con la concentración de A; por tanto, será de orden 0 respecto de A.

Comparamos la experiencia 2 y la 4, donde se mantiene constante la [C], y aunque varía la [A], ésta ya hemos visto que no modifica la velocidad de la reacción. Al triplicar la concentración de B, se triplica la velocidad:

$$\frac{v_4}{v_2} = \frac{[B]_4}{[B]_2} = \frac{0.60}{0.20} = 3 \implies v_4 = 3v_2$$

Por tanto, la reacción es de orden 1 respecto de B.

Si comparamos la experiencia 1 y la 2, observamos que al triplicar la [C] se triplica la velocidad:

$$\frac{\mathbf{v}_2}{\mathbf{v}_1} = \frac{[\mathbf{C}]_2}{[\mathbf{C}]_1} = \frac{0.30}{0.10} = 3 \implies \mathbf{v}_2 = 3\,\mathbf{v}_1$$

Por tanto, la reacción es de orden 1 respecto de C.

La ecuación de la velocidad será: $\mathbf{v} = \mathbf{K} \cdot [\mathbf{B}] \cdot [\mathbf{C}]$

Para calcular la constante nos fijamos en los datos de la primera experiencia:

$$v = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$[B]_{0} = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[C]_{0} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

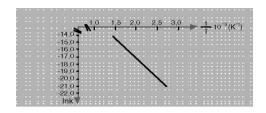
$$v = \text{K} \cdot [\text{B}] \cdot [\text{C}] \implies \text{K} = \frac{\text{v}}{[\text{B}] \cdot [\text{C}]}$$

$$K = \frac{4,0 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}}{0,20 \frac{\text{mol}}{\text{I}} \cdot 0,10 \frac{\text{mol}}{\text{I}}} = 0,02 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

La constante de la reacción es $0.02 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

45. Calculamos los valores de ln K y $\frac{1}{T}$ para representar la gráfica:

$$\frac{\text{t (°C)}}{100} \quad \frac{\text{T (K)}}{373} \quad \frac{\frac{1}{\text{T}} \text{ (K-1)}}{2,68 \cdot 10^{-3}} \quad \frac{\text{K (L · mol^{-1} · s^{-1})}}{1,1 \cdot 10^{-9}} \quad \frac{\ln \text{ K}}{-20,6}$$



La pendiente de la recta obtenida es:

$$m = -5055,06 \text{ K}$$

Tomando logaritmos en la expresión de Arrhenius, $K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad \text{resulta} \quad \ln K = \ln A \cdot \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad \text{de} \quad \text{donde}$ $m = -\frac{E_a}{R} \quad \text{y, por tanto, } E_a = -m \quad R. \quad A \quad \text{partir de esta}$

expresión, calcularemos Ea:

$$E_a = -m \cdot R = -(-505506 \text{ K}) \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol}} =$$

= $42 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

La energía de activación es de 42 kJ·mol⁻¹.

46. Datos:
$$K = 3,46 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$
 $t_2 = 77 \text{ °C}$ $t_1 = 25 \text{ °C}$ $E_a = 50,2 \text{ kJ·mol}$ $T_1 = 25 + 273 = 298 \text{ K}$ $T_9 = 77 + 273 = 350 \text{ K}$

Tomamos logaritmos en la expresión de Arrhenius, $K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$, y resulta:

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln K_{25^\circ} = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A$$

$$\ln K_{77^\circ} = -\frac{E_a}{RT_9} + \ln A$$

Restamos miembro a miembro las dos expresiones:

$$\ln K_{77^{\circ}} - \ln K_{25^{\circ}} = -\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1}$$

Transformamos la resta de logaritmos en logaritmo de un cociente y resolvemos la suma de fracciones del segundo miembro:

$$\begin{split} &\ln\frac{K_{77^{\circ}}}{K_{25^{\circ}}} = \frac{E_{a}}{R} \left(\frac{T_{2} - T_{1}}{T_{2} \cdot T_{1}} \right) \\ &\ln\frac{K_{77^{\circ}}}{K_{25^{\circ}}} = \frac{50.2 \cdot 10^{3}}{8.314} \cdot \frac{J}{K \cdot mol} \left(\frac{350 \, k - 298 \, K}{350 \, k \cdot 298 \, K} \right) \end{split}$$

$$\ln \frac{K_{77^{\circ}}}{K_{25^{\circ}}} = 3{,}01 \implies \frac{K_{77^{\circ}}}{K_{25^{\circ}}} = e^{3{,}01}$$

$$\begin{split} K_{77^\circ} &= K_{25^\circ} \cdot e^{3,01} = 3,46 \cdot 10^{-2} \, s^{-1} \cdot e^{3,01} \\ K_{77^\circ} &= 0,702 \, s^{-1} \end{split}$$

El valor de la constante a 77 °C es de 0,702 s⁻¹.

47. Un catalizador es una sustancia que, estando presente en una reacción química, produce una variación de su velocidad sin ser consumido durante el transcurso de la reacción.

El catalizador no cambia las variables termodinámicas de la reacción, tales como ΔH^0 o ΔG^0 . Sólo modifica el valor de su energía de activación.

Los catalizadores positivos disminuyen la energía de activación, de manera que aumenta la velocidad de reacción

Los catalizadores negativos o inhibidores aumentan la energía de activación de manera que disminuye la velocidad de la reacción.

48. Reacción: 2 NO (g) + 2 H_2 (g) \rightarrow N_2 (g) + H_2 O (g)

Mecanismo:

2 NO (g) +
$$H_2$$
 (g) $\to N_2O$ (g) H_2O (g) lenta
 N_2O (g) + H_2 (g) $\to N_2$ (g) + H_2O (g) rápida

La velocidad de la reacción vendrá determinada por la velocidad de la etapa más lenta; en este caso, por la primera etapa.

$$v = K \cdot [NO]^2 \cdot [H_2]$$

El orden global de la reacción será 3.

49. Reacción: 2 N₂O (g)
$$\rightarrow$$
 2 N₂ (g) + O₂ (g)
$$v = K \cdot [N_2O]$$

Mecanismo:

$$\begin{aligned} N_2O~(g) &\to N_2~(g) + O~(g) \\ N_9O~(g) + O~(g) &\to N_2~(g) + O_2~(g) \end{aligned}$$

Según la ecuación de velocidad, la etapa determinante será la más lenta, y en este caso es la primera etapa, ya que la ecuación de velocidad depende de ella.

Hay un producto intermedio que es O (g), ya que no aparece ni en los reactivos ni en los productos.