

## G11C. REACCIONES QUÍMICAS: CINÉTICA

- 1) Escriba las expresiones de velocidad para las siguientes reacciones en términos de la desaparición de los reactivos y aparición de productos. ¿Cuáles son sus unidades? ¿Qué relación tienen las mismas con la velocidad promedio de la reacción?
- $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI} (\text{g})$
  - $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
  - $5 \text{Br}^- (\text{ac}) + \text{BrO}_3^- (\text{ac}) + 6 \text{H}^+ (\text{ac}) \rightarrow 3 \text{Br}_2 (\text{ac}) + 3 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

Respuesta: a)  $v = -d[\text{H}_2]/dt = -d[\text{I}_2]/dt = 1/2 \times d[\text{HI}]/dt$ ; b)  $v = -d[\text{H}_2]/dt = -d[\text{O}_2]/dt = 1/2 \times d[\text{H}_2\text{O}]/dt$ ; c)  $v = -1/5 \times d[\text{Br}^-]/dt = -d[\text{BrO}_3^-]/dt = -1/6 \times d[\text{H}^+]/dt = 1/3 \times d[\text{Br}_2]/dt = 1/3 \times d[\text{H}_2\text{O}]/dt$

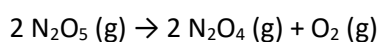
- 2) Grafique de forma cualitativa:
- para una reacción de orden cero:
    - velocidad vs concentración de reactivos
    - concentración de reactivos vs tiempo
  - para una reacción de orden uno:
    - velocidad vs concentración de reactivos,
    - concentración de reactivos vs tiempo y
    - logaritmo de concentración de reactivos vs tiempo.
  - para una reacción de orden dos:
    - velocidad vs concentración de reactivos,
    - concentración de reactivos vs tiempo y
    - inversa de la concentración de reactivos vs tiempo.
- 3) Para la reacción:  $\text{A} (\text{g}) \rightarrow \text{B} (\text{g})$  se sabe que el tiempo de vida media a 25 °C partiendo de una concentración inicial de A igual a 1 M es de 80 min; también se sabe que el tiempo de vida media a la misma temperatura, pero partiendo de una concentración inicial de 5 M, es el mismo. Calcule cuál será la concentración de A después de 10 minutos cuando la reacción se produce a 100 °C, partiendo de una concentración inicial de 2 M.  
Dato:  $E_a = 50 \text{ kJ/mol}$

Respuesta:  $[\text{A}]_{10 \text{ min}} (100^\circ\text{C}) = 0,0135 \text{ M}$

- 4) 10) La reacción:  $2 \text{A} + 3 \text{B} \rightarrow \text{C}$  es de primer orden con respecto a A y con respecto a B. Cuando las concentraciones iniciales son  $[\text{A}] = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  y  $[\text{B}] = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , la velocidad es de  $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ M/s}$ . Calcule la constante de velocidad de la reacción.

Respuesta:  $k = 106,8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

- 5) En la siguiente tabla se da la variación de la constante de velocidad con la temperatura para la reacción de orden 1:

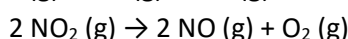
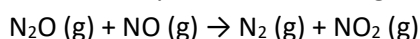


T (K)	K (s <sup>-1</sup> )
273	7,87·10 <sup>3</sup>
298	3,46·10 <sup>5</sup>
318	4,98·10 <sup>6</sup>
338	4,87·10 <sup>7</sup>

Determine gráficamente la energía de activación y el factor de frecuencia o pre-exponencial (A).

Respuesta:  $E_a = 103,2 \text{ kJ/mol}$ ; factor de frecuencia o pre-exponencial =  $4,37 \cdot 10^{23} \text{ s}$

6) El NO(g) cataliza la descomposición del N<sub>2</sub>O en N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> a través del siguiente mecanismo de reacción:



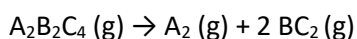
- ¿Por qué el NO (g) se considera un catalizador y no un intermediario?
- ¿Cuál es la ecuación química para la reacción global?
- Si el primer paso del mecanismo es el paso más lento, ¿cuál es la ecuación de velocidad para esta reacción?

Respuesta: a) Porque se agrega al inicio de la reacción y se regenera al final (cumple con la definición de catalizador, pero no con la de intermediario); b)  $2 \text{ N}_2\text{O (g)} \rightarrow 2 \text{ N}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)}$ ; c)  $v = k[\text{N}_2\text{O}][\text{NO}]$

7) La siguiente reacción:  $\text{NO}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{NO (g)} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 \text{ (g)}$  tiene una constante de velocidad de  $4,87 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a 65 °C y una Energía de Activación de  $1,04 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$ . Calcular la constante de velocidad a 100 °C

Respuesta:  $k_{100 \text{ °C}} = 0,156 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

8) Se obtuvieron los siguientes datos experimentales a 298 K para la reacción:



Experiencia Nº	[A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>4</sub> ] <sub>0</sub> (M)	Vel. de desaparición de A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>4</sub> (M/s)
1	0,04	1·10 <sup>-3</sup>
2	0,02	1·10 <sup>-3</sup>
3	0,01	1·10 <sup>-3</sup>

- ¿Cuál será la velocidad inicial de formación de A<sub>2</sub> (g) y de BC<sub>2</sub> (g) en la Experiencia 1? ¿Es la misma velocidad para el resto de las experiencias?
- ¿Cuál es el orden global de la reacción? Escribir la ley de velocidad indicando el valor y las unidades de k
- Deducir la expresión para la dependencia de la concentración de A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>4</sub> en función del tiempo.
- Realizar el gráfico de concentración A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>4</sub> en función del tiempo para la Experiencia 1.
- Calcular la concentración de A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>4</sub> a los 15 segundos para las tres experiencias.
- A partir de los datos de  $\Delta H^\circ_f$  de las distintas sustancias y de la energía de activación de la reacción, construir un gráfico de energía (kJ) en función del grado de avance de la reacción indicando el valor de la energía de

los reactivos y de los productos, la entalpía de reacción, la energía de activación de la reacción directa y de la reacción inversa. Datos:  $E_a = 20 \text{ kJ}$  (para la reacción del enunciado);  $\Delta H^\circ_f \text{A}_2\text{B}_2\text{C}_4 (\text{g}) = -120 \text{ kJ}$ ;  $\Delta H^\circ_f \text{BC}_2 (\text{g}) = -90 \text{ kJ}$ ;  $\text{A}_2 (\text{g})$  es una sustancia simple en su estado de agregación más estable.

Respuesta: a)  $\text{A}_2 = 0,001 \text{ M/s}$ ;  $\text{BC}_2 = 0,002 \text{ M/s}$ ; b) es orden 0,  $v = k$ ; c)  $[\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_4] = [\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_4]_0 - 0,001 \text{ M/s} \times t$ ; e) para E1:  $[\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_4]_{5\text{s}} = 0,025 \text{ M}$ ; para E2:  $[\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_4]_{5\text{s}} = 0,005 \text{ M}$ ; para E3:  $[\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_4]_{5\text{s}} = 0 \text{ M}$  (se agota el reactivo antes) d)  $\Delta H^\circ_{\text{Reacción}} = -30 \text{ kJ}$ ;  $E_a \text{ inversa} = 50 \text{ kJ}$ .

## GLOSARIO DE TERMINOS

**Cinética:** estudia la velocidad de las reacciones químicas y el efecto que produce sobre ella la forma en que se produce.

**Velocidad de reacción:** variación en la concentración o presión parcial de reactivos (disminución) o productos (aumento) en un cierto intervalo de tiempo.

**Velocidad instantánea:** pendiente de la recta tangente a la curva de concentración vs tiempo, en un determinado momento.

**Ley de velocidad diferencial:** expresión matemática que indica la dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la concentración o presión parcial. Es posible expresarla como el producto de una constante (constante de velocidad) y las concentraciones (o presiones parciales) de los reactivos elevadas a ciertos exponentes (órdenes).

**Leyes integradas de velocidad:** expresión matemática que muestra la dependencia de las concentraciones con respecto al tiempo. Se pueden obtener por integración de la Ley de velocidad diferencial.

**Orden de reacción:** exponentes a los que se encuentran elevadas las concentraciones de reactivos en la Ley de Velocidad. Suelen ser números enteros o la mitad de un entero. Su determinación es experimental y no necesariamente coinciden con los coeficientes estequiométricos de la reacción general. Cada reactivo tiene su orden y la suma de ellos corresponde al orden global de la reacción.

**Tiempo de vida medio:** tiempo requerido para que la concentración de un reactivo disminuya a la mitad de su valor inicial.

**Energía de activación:** energía mínima o umbral necesaria (superior a la de los reactivos y productos) para que se produzca la reacción.

**Catalizador:** sustancia que acelera una reacción química modificando el mecanismo de reacción por disminución de la energía de activación. No aparece en la ley de velocidad de la reacción. Muchos metales u óxidos actúan como catalizadores heterogéneos. Ciertas proteínas llamadas enzimas actúan como catalizadores biológicos.

**Mecanismo de reacción:** proceso por el cual se lleva a cabo una reacción química. Algunas reacciones se producen en un sólo paso (mecanismo de **paso elemental**). Otras pueden ocurrir por sucesión de dos o más etapas elementales (mecanismo de **pasos múltiples**). La determinación del mecanismo por el cual transcurre una reacción es experimental.

**Intermediario de reacción:** sustancia que se origina en algún paso intermedio del mecanismo, pero no es ni un reactivo ni un producto, sino que se genera y se consume durante la reacción. Figura en el mecanismo, pero no en la reacción global.

**Molecularidad:** número de moléculas implicadas en un proceso elemental. En los procesos elementales molecularidad y orden coinciden.

