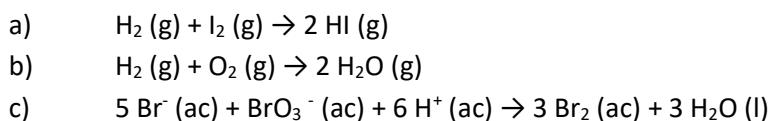


G11C. REACCIONES QUÍMICAS: CINÉTICA

- 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?



Respuesta: a) $v = -d[H_2]/dt = -d[I_2]/dt = 1/2 \times d[HI]/dt$; b) $v = -d[H_2]/dt = -d[O_2]/dt = 1/2 \times d[H_2O]/dt$; c) $v = -1/5 \times d[Br^-]/dt = -d[BrO_3^-]/dt = -1/6 \times d[H^+]/dt = 1/3 \times d[Br_2]/dt = 1/3 \times d[H_2O]/dt$

- 2) Grafique de forma cualitativa:

- a) para una reacción de orden cero:
 i) velocidad vs concentración de reactivos
 ii) concentración de reactivos vs tiempo
- b) para una reacción de orden uno:
 i) velocidad vs concentración de reactivos,
 ii) concentración de reactivos vs tiempo y
 iii) logaritmo de concentración de reactivos vs tiempo.
- c) para una reacción de orden dos:
 i) velocidad vs concentración de reactivos,
 ii) concentración de reactivos vs tiempo y
 iii) inversa de la concentración de reactivos vs tiempo.

- 3) Para la reacción: $A(g) \rightarrow B(g)$ 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: $[A]_{10 \text{ min}}(100 \text{ }^\circ\text{C}) = 0,0135 \text{ M}$

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

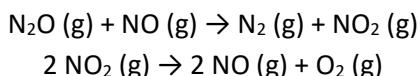


T (K)	K (s^{-1})
273	$7,87 \cdot 10^3$
298	$3,46 \cdot 10^5$
318	$4,98 \cdot 10^6$
338	$4,87 \cdot 10^7$

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 = $4,37 \cdot 10^{23} \text{ s}^{-1}$

- 6) El NO(g) cataliza la descomposición del N₂O en N₂ y O₂ a través del siguiente mecanismo de reacción:



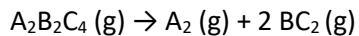
- a) ¿Por qué el NO (g) se considera un catalizador y no un intermediario?
- b) ¿Cuál es la ecuación química para la reacción global?
- c) Si el primer paso del mecanismo es el paso más lento, ¿cuál es la ecuación de velocidad para esta reacción?

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) $2 \text{N}_2\text{O} (\text{g}) \rightarrow 2 \text{N}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$; c) $v = k[\text{N}_2\text{O}][\text{NO}]$

- 7) La siguiente reacción: $\text{NO}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{NO} (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g})$ 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: $k_{100^\circ\text{C}} = 0,156 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

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



Experiencia Nº	[A ₂ B ₂ C ₄] ₀ (M)	Vel. de desaparición de A ₂ B ₂ C ₄ (M/s)
1	0,04	$1 \cdot 10^{-3}$
2	0,02	$1 \cdot 10^{-3}$
3	0,01	$1 \cdot 10^{-3}$

- a) ¿Cuál será la velocidad inicial de formación de A₂ (g) y de BC₂ (g) en la Experiencia 1? ¿Es la misma velocidad para el resto de las experiencias?
- b) ¿Cuál es el orden global de la reacción? Escribir la ley de velocidad indicando el valor y las unidades de k
- c) Deducir la expresión para la dependencia de la concentración de A₂B₂C₄ en función del tiempo.
- d) Realizar el gráfico de concentración A₂B₂C₄ en función del tiempo para la Experiencia 1.
- e) Calcular la concentración de A₂B₂C₄ a los 15 segundos para las tres experiencias.
- f) A partir de los datos de ΔH°_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); $\Delta H_f^\circ A_2B_2C_4(\text{g}) = -120 \text{ kJ}$; $\Delta H_f^\circ BC_2(\text{g}) = -90 \text{ kJ}$; $A_2(\text{g})$ es una sustancia simple en su estado de agregación más estable.

Respuesta: a) $A_2 = 0,001 \text{ M/s}$; $BC_2 = 0,002 \text{ M/s}$; b) es orden 0, $v = k$; c) $[A_2B_2C_4] = [A_2B_2C_4]_0 - 0,001 \text{ M/s} \times t$; e) para E1: $[A_2B_2C_4]_{5\text{s}} = 0,025 \text{ M}$; para E2: $[AA_2B_2C_4]_{5\text{s}} = 0,005 \text{ M}$; para E3: $[A_2B_2C_4]_{5\text{s}} = 0 \text{ M}$ (se agota el reactivo antes) d) $\Delta H^\circ_{\text{Reacción}} = -30 \text{ kJ}$; Ea inversa = 50 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.

