

## PROBLEMAS RESUELTOS DE CINÉTICA QUÍMICA

### Velocidad de reacción

1. Se mezclan 1 mol de cada uno de los gases A y B en un recipiente de medio litro, reaccionando para producir C y D, también gases, según la reacción  $2 A + B \rightarrow 3 C + D$ . Al cabo de 10 segundos, el número de moles de B es de 0,90.

a) Completar la siguiente tabla, en moles:

moles		2 A	+	B	→	3 C	+	D
$t_0 = 0$	I	1		1		0		0
	C							
$t = 10 \text{ s}$	F			0,90				

b) Calcular la velocidad de desaparición de reactivos y formación de productos completando la tabla:

	2 A	+	B	→	3 C	+	D
$v_i$							

c) ¿Cuánto vale la velocidad de reacción?

d) En un momento dado de la reacción,  $v_C = 0,70 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ . Calcular  $v_A$ .

a) De la tabla de este apartado vemos que el cambio en moles experimentado por B es  $\Delta B = B_f - B_i = 0,90 - 1 = -0,10 \text{ mol}$ .

Por estequiometría se deduce que por cada mol que desaparece o cambia de B desaparecen o cambian 2 mol de A, por lo que  $\Delta A = 2 \cdot \Delta B = -0,20 \text{ mol}$ . Razonando de la misma forma se obtiene que  $\Delta C = 3 \cdot \Delta B = 0,30 \text{ mol}$  y  $\Delta D = \Delta B = 0,10 \text{ mol}$ , con signos positivos porque son productos.

Los valores finales de cada sustancia se obtienen sumando (teniendo en cuenta el signo) lo que cambia de lo que había inicialmente.

La tabla queda:

moles		2 A	+	B	→	3 C	+	D
$t_0 = 0$	I	1		1		0		0
	C	-0,20		-0,10		0,30		0,10
$t = 10 \text{ s}$	F	0,80		0,90		0,30		0,10

b) La velocidad de reacción de una sustancia i está dada por la expresión  $v_i = \frac{\Delta[i]}{\Delta t} = \frac{\Delta n_i}{V \cdot \Delta t}$ , obteniéndose resultados negativos para los reactivos y positivos para los productos, con unidades de  $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$  en el SI en todos los casos:

$$v_A = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta n_A}{V \cdot \Delta t} = \frac{-0,20 \text{ mol}}{0,5 \text{ L} \cdot 10 \text{ s}} = -0,04 \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}} \quad v_B = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{\Delta n_B}{V \cdot \Delta t} = \frac{-0,10 \text{ mol}}{0,5 \text{ L} \cdot 10 \text{ s}} = -0,02 \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}}$$

$$v_C = \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{\Delta n_C}{V \cdot \Delta t} = \frac{0,30 \text{ mol}}{0,5 \text{ L} \cdot 10 \text{ s}} = 0,06 \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}} \quad v_D = \frac{\Delta[D]}{\Delta t} = \frac{\Delta n_D}{V \cdot \Delta t} = \frac{0,10 \text{ mol}}{0,5 \text{ L} \cdot 10 \text{ s}} = 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}}$$

c) La velocidad de reacción o velocidad general de reacción  $v$  está dada por la expresión general

$$v = \frac{1}{\gamma_i} v_i \quad \text{siendo} \quad \gamma_i = \text{coeficiente estequiométrico de } i \quad \begin{cases} > 0 \text{ para productos} \\ < 0 \text{ para reactivos} \end{cases}$$

Así se obtiene una única velocidad de reacción, un único valor válido para cualquier componente. En este caso:

$$v = \frac{1}{\gamma_A} v_A = \frac{1}{\gamma_B} v_B = \frac{1}{\gamma_C} v_C = \frac{1}{\gamma_D} v_D$$

que se puede calcular a partir, por ejemplo, de  $v_A$  (se puede comprobar que se obtiene el mismo valor a partir de las otras velocidades):

$$v = \frac{1}{\gamma_A} v_A = \frac{1}{-2} \left( -0,04 \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}} \right) = \mathbf{0,02 \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}}}$$

- d) Se puede calcular  $v_A$  a partir de  $v_C$  teniendo en cuenta la estequiometría: por cada dos moles que desaparecen de A se forman 3 moles de C.

Sin embargo, vamos a hacerlo a partir de la definición de la velocidad generalizada:

$$v = \frac{1}{\gamma_A} v_A = \frac{1}{\gamma_C} v_C$$

quedando la última igualdad en este caso como:

$$\frac{1}{-2} v_A = \frac{1}{3} v_C$$

de donde

$$v_A = \frac{-2}{3} v_C = \mathbf{-0,47 \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}}}$$

**2. Para la reacción química  $\text{H}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{N}_2$  se encontraron los siguientes datos en el instante inicial para distintas experiencias (concentraciones en mol/L y tiempo en s) a la misma temperatura:**

M	[H <sub>2</sub> ]	[NO]	velocidad
1 <sup>a</sup>	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$
2 <sup>a</sup>	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$10,8 \cdot 10^{-5}$
3 <sup>a</sup>	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$

- a) Escribir la expresión general de la ecuación de la velocidad para esta reacción.  
 b) Calcular los órdenes parciales y total.  
 c) ¿Qué le sucede a la velocidad de reacción si duplicamos la concentración de NO manteniendo constante la de H<sub>2</sub>?  
 d) Calcular el valor de  $k$  y sus unidades.  
 e) Escribir la expresión concreta de la ecuación de la velocidad de esta reacción.  
 f) Calcular su velocidad para concentraciones de H<sub>2</sub> y NO iguales a  $4 \cdot 10^{-3}$  M y  $5,5 \cdot 10^{-2}$  M, respectivamente.

- a) La expresión general de la ecuación de velocidad es  $v = k [\text{H}_2]^m [\text{NO}]^n$ .

- b) Calculamos el orden parcial respecto al H<sub>2</sub>,  $m$ , para lo cual cogemos dos experiencias que tengan la misma concentración de NO para que se cancelen; la 1<sup>a</sup> y la 2<sup>a</sup>:

$$v_1 = k \cdot [\text{H}_2]_1^m \cdot [\text{NO}]_1^n \rightarrow 5,4 \cdot 10^{-5} = k \cdot (1,8 \cdot 10^{-3})^m \cdot (2,1 \cdot 10^{-2})^n$$

$$v_2 = k \cdot [\text{H}_2]_2^m \cdot [\text{NO}]_2^n \rightarrow 10,8 \cdot 10^{-5} = k \cdot (3,6 \cdot 10^{-3})^m \cdot (2,1 \cdot 10^{-2})^n$$

no variando  $k$  porque la constante de velocidad depende de  $T$  y esta no varía en las tres experiencias.

Dividiendo la primera entre la segunda:

$$\frac{5,4 \cdot 10^{-5}}{10,8 \cdot 10^{-5}} = \frac{k \cdot (1,8 \cdot 10^{-3})^m \cdot (2,1 \cdot 10^{-2})^n}{k \cdot (3,6 \cdot 10^{-3})^m \cdot (2,1 \cdot 10^{-2})^n}$$

que cancelando y simplificando se reduce a

$$0,5 = 0,5^m$$

de donde se deduce directamente que  $m = 1$  (si no fuera tan evidente se aplicarían logaritmos para obtener  $m$ ).

Para obtener  $n$  hacemos lo mismo, pero con las experiencias 1ª y 3ª para que se cancele  $[H_2]^m$ :

$$v_1 = k \cdot [H_2]_1^m \cdot [NO]_1^n \rightarrow 5,4 \cdot 10^{-5} = k \cdot (1,8 \cdot 10^{-3})^m \cdot (2,1 \cdot 10^{-2})^n$$

$$v_3 = k \cdot [H_2]_3^m \cdot [NO]_3^n \rightarrow 4,9 \cdot 10^{-4} = k \cdot (1,8 \cdot 10^{-3})^m \cdot (6,3 \cdot 10^{-2})^n$$

dividiendo  $v_1$  entre  $v_3$ , cancelando y operando se obtiene  $0,110 = 0,333n$ . Aplicando log a ambos términos de la igualdad  $\log 0,110 = n \cdot \log 0,333$  y despejando se obtiene  $n = 2$ .

El orden total de reacción es la suma de los órdenes parciales: orden total =  $m + n = 1 + 2 = 3$ .

- c) Si en un experimento 1 las concentraciones son  $[H_2]$  y  $[NO]$ , la velocidad es  $v_1 = k \cdot [H_2] \cdot [NO]^2$ .  
Si en un experimento 2 las concentraciones son  $[H_2]$  y  $2 \cdot [NO]$ , la velocidad es  $v_2 = k \cdot [H_2] \cdot (2 \cdot [NO])^2$ .  
Comparando  $v_2$  con  $v_1$  (dividiendo una entre la otra) se obtiene que  $v_2 = 4 \cdot v_1$ .

- d)  $k$  se obtiene sustituyendo los valores de una experiencia en la expresión de la ecuación de velocidad una vez conocidos los órdenes parciales de reacción. Así, a partir de la 1ª experiencia:

$$v_1 = k \cdot [H_2]_1^m \cdot [NO]_1^n \rightarrow 5,4 \cdot 10^{-5} = k \cdot (1,8 \cdot 10^{-3})^1 \cdot (2,1 \cdot 10^{-2})^2$$

operando y despejando se obtiene  $k = 68$  (aún faltan las unidades).

Para obtener las unidades de  $k$  partimos de la expresión de la ecuación de velocidad reduciendo las concentraciones a efectos de obtención de las unidades

$$v \rightarrow k \cdot [ ]^m [ ]^n \rightarrow k \cdot [ ]^{m+n}, \text{ que en este caso es } v \rightarrow k \cdot [ ]^3$$

y como por definición

$$v_A = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \text{ que a efectos de unidades simplificamos a } v \rightarrow \frac{[ ]}{t}$$

Igualando ambas velocidades se obtiene

$$\frac{[ ]}{t} \rightarrow k \cdot [ ]^3$$

que despejando  $k$

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

por lo que finalmente  $k = 68 \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$ .

- e) La ecuación de velocidad queda  $v = 68 \cdot [H_2] \cdot [NO]^2$  en unidades SI.

- f) Sustituyendo en la ecuación de velocidad anterior:

$$v = 68 \cdot [H_2] \cdot [NO]^2 = 68 \cdot 4 \cdot 10^{-3} \cdot (5,5 \cdot 10^{-2})^2 = 8,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s}).$$

### 3. \*Para una reacción de orden uno, deducir:

- La expresión que relaciona la concentración con el tiempo.
- La expresión de la semivida.
- La expresión de la vida media.

- a) Para una reacción genérica

A → Productos

la ecuación de velocidad de orden uno para A es

$$v_A = \frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A]$$

Separando variables e integrando:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln[A] \Big|_{[A]_0}^{[A]} = -k t \Big|_0^t$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k t$$

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

- b) La semivida (o período de semidesintegración en la desintegración radiactiva) -del inglés *half-life*- es el tiempo que tarda la sustancia (A o el n° de núcleos radiactivos, según el caso) en reducirse a la mitad. Se representa por  $t_{1/2}$ , al cabo del cual  $[A] = [A]_0/2$ , por lo que sustituyendo en la última ecuación del apartado a):

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t_{1/2}}$$

Simplificando, aplicando ln y despejando  $t_{1/2}$ :

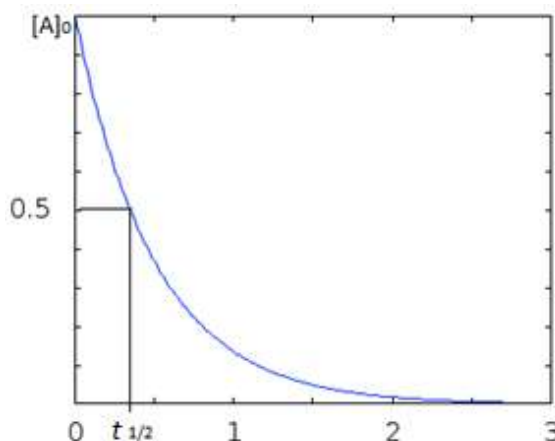
$$\frac{1}{2} = e^{-k \cdot t_{1/2}}$$

$$\ln \frac{1}{2} = -k t_{1/2}$$

$$-\ln 2 = -k t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

observándose que  $t_{1/2}$  no depende de la cantidad de materia.



- c) La vida media,  $\tau$ , -del inglés *average life*- representa el promedio de vida de una molécula de reactivo A o de un núcleo radiactivo (la vida media que se espera que tenga una molécula de reactivo A o de un núcleo radiactivo).

La vida media de una población, o esperanza de vida (años que se espera que viva una persona si las circunstancias del entorno no cambian a lo largo de su vida). La esperanza de vida al nacer para una generación -todas las personas consideradas nacieron el mismo año- se puede calcular sumando el producto del n° de personas  $n$  fallecidas por el número de años vividos  $t$ , y dividiendo entre el n° total de fallecidos:

$$\tau = \frac{\sum t_i \cdot n_i}{\sum n_i}$$

Si suponemos que la distribución de fallecidos es continua, pasamos de sumatorio a integral:

$$\tau = \frac{\int_0^\infty t \cdot dn}{\int_0^\infty dn}$$

En nuestro caso,  $n = [A]$ , y a partir de la definición de velocidad  $d[A] = -k \cdot [A] \cdot dt$ :

$$\tau = \frac{\int_0^\infty -t \cdot k \cdot [A] \cdot dt}{\int_0^\infty -k \cdot [A] \cdot dt} = \frac{\int_0^\infty t \cdot [A] \cdot dt}{\int_0^\infty [A] \cdot dt}$$

Teniendo en cuenta que del apartado a)  $[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$  tenemos:

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot [A]_0 \cdot e^{-kt} \cdot dt}{\int_0^{\infty} [A]_0 \cdot e^{-kt} \cdot dt} = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot e^{-kt} \cdot dt}{\int_0^{\infty} e^{-kt} \cdot dt} = \frac{\left[ \frac{-(kt+1)e^{-kt}}{k^2} \right]_0^{\infty}}{\left[ \frac{-e^{-kt}}{k} \right]_0^{\infty}} = \frac{\frac{-(kt+1)e^{-kt}}{k^2} \Big|_0^{\infty}}{\frac{-e^{-kt}}{k} \Big|_0^{\infty}} = \frac{\frac{1}{k^2}}{\frac{1}{k}} = \frac{1}{k}$$

La solución de las integrales se puede hacer con Wolfram|Alpha (<https://www.wolframalpha.com/>): numerador integrate t\*exp(-k\*t) from 0 to infinity; denominador integrate exp(-k\*t) from 0 to infinity y después dividir ambas.

o con Maxima (<http://maxima.cesga.es/>):

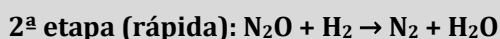
```
assume(k>0);
resul1:integrate(t*exp(-k*t),t,0,inf);
resul2:integrate(exp(-k*t),t,0,inf);
resul1/resul2;
```

o con Python (se puede probar en <https://repl.it/languages/python3> después de registrarse (gratis)):

```
from sympy import *
k,t=symbols("k t")
resul1=integrate(t*exp(-k*t),(t,0,oo),conds='none')
resul2=integrate(exp(-k*t),(t,0,oo),conds='none')
print(resul1)
print(resul2)
print(resul1/resul2)
```

## Mecanismos de reacción

4. Para la reacción  $2 \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ,  $\Delta H^0 = 664,2 \text{ kJ}$ , se ha propuesto el siguiente mecanismo:

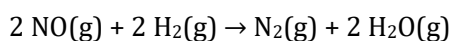
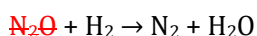
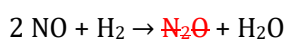


sabiendo experimentalmente que la ecuación de velocidad es de orden 2 respecto al NO y de orden 1 respecto al H<sub>2</sub>.

- ¿Es este mecanismo compatible con la reacción global?
- Deducir la expresión de la ecuación de velocidad de la reacción.
- Indicar la molecularidad de la etapa lenta.
- ¿Existe algún o algunos intermedios de reacción?
- ¿Qué energía de activación es mayor, la de la reacción directa o la de la inversa?

a) Para que un mecanismo sea válido tiene que cumplir al menos dos condiciones:

1º que la suma de las etapas sea igual a la ecuación general



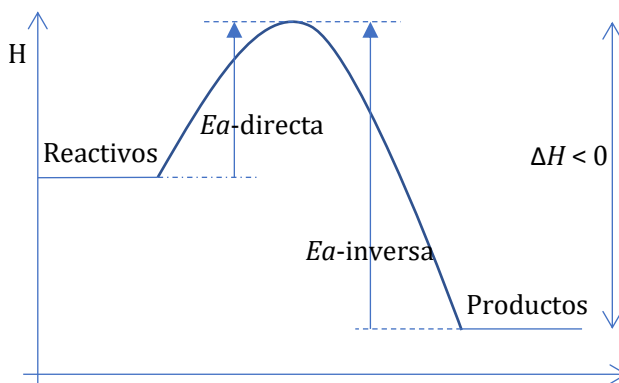
condición que cumple.

2º que la ecuación de velocidad experimental sea igual a la ecuación de velocidad obtenida a partir del mecanismo. Por una parte, la ecuación de velocidad experimental es, teniendo en cuenta los órdenes parciales dados en el enunciado,  $v_{\text{exp}} = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$ . Por otra parte, teniendo en cuenta que los órdenes parciales de la ecuación de velocidad de cada etapa elemental coinciden con sus coeficientes estequiométricos (condición que tiene que cumplir toda etapa elemental) y que la velocidad está determinada por la etapa lenta, que es la primera, se deduce  $v_{\text{teórica}} = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$ , que es igual a la experimental, con lo que se cumple la segunda condición.

Se deduce que este **mecanismo propuesto es compatible con la reacción global** por cumplir las dos condiciones.

- b) La ecuación de velocidad es, como se indicó,  $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$ .
- c) La molecularidad de cada etapa elemental está dada por el número de moléculas de reactivo implicadas en la etapa y coincide con el orden total de reacción de dicha etapa. La etapa lenta,  $2 \text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ , es **trimolecular** porque están implicadas 3 moléculas simultáneamente, dos de NO y una de  $\text{H}_2$  (hecho bastante raro, pues que colisiones 3 moléculas en el mismo instante es muy poco probable). La molecularidad es un concepto que se define solo para reacciones elementales, por lo que no debe aplicarse a reacciones globales de más de una etapa.

- d) Un intermedio de reacción es una especie química muy reactiva y con una vida muy corta, habitualmente inestable, que se forma a lo largo del proceso de conversión de los reactivos en productos. Es el producto de una reacción elemental y el reactivo de otra, por lo que no aparece en la reacción global ni en la ecuación de velocidad, pues en la ecuación de velocidad aparecen concentraciones medibles de reactivos, y si es medible tiene que aparecer en la ecuación global. En este caso el  $\text{N}_2\text{O}$  es el intermedio de reacción. La segunda etapa no puede ser la lenta, pues en este caso la ecuación de velocidad global dependería de esta etapa y tendría en la expresión la concentración de este intermedio, no siendo ello posible.



- e) Es una reacción exotérmica ( $\Delta H^0 < 0$ ) por lo que, de acuerdo con la figura del diagrama energético, la  $Ea$ -directa  $<$   $Ea$ -inversa. La  $Ea$  es la energía mínima necesaria para que se produzca una reacción química.

5. \*La ecuación de velocidad de la reacción  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HBr}(\text{g})$  es  $v_{\text{exp}} = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}$ . Se propone el siguiente mecanismo:

1ª etapa:  $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Br}$  (rápida en los dos sentidos)

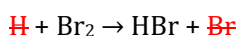
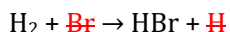
2ª etapa:  $\text{H}_2 + \text{Br} \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$  (lenta)

3ª etapa:  $\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$  (rápida)

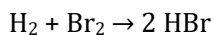
- a) Identificar el o los intermedios de reacción.  
b) Comprobar que este mecanismo es uno posible.

- a) Los intermedios de reacción (véase apartado d) del ejercicio anterior) son el H y el Br.

- b) Para que un mecanismo sea válido (al menos como hipótesis) se tienen que cumplir dos condiciones:
- Que la suma de la etapas elementales no reversibles (que no sean de equilibrio) sea igual a la reacción global:



-----



- Y que la ecuación de velocidad obtenida a partir del mecanismo propuesto sea igual a la obtenida experimentalmente.

La etapa lenta (la 2ª) es la que determina la ecuación de velocidad, por lo que:

$$v_{2\text{teórica}} = k_2 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}]$$

Pero la especie Br es un intermedio por lo que no puede aparecer en la ecuación de velocidad. Consideremos la 1ª etapa, de equilibrio. Hay dos ecuaciones de velocidad, una directa y otra inversa:

$$v_{1\text{directa}} = k_{1d} \cdot [\text{Br}_2]$$

$$v_{1\text{inversa}} = k_{1i} \cdot [\text{Br}]^2$$

y en el equilibrio se cumple que  $v_{1\text{directa}} = v_{1\text{inversa}}$ :

$$k_{1d} \cdot [\text{Br}_2] = k_{1i} \cdot [\text{Br}]^2$$

de donde

$$[\text{Br}] = \left( \frac{k_{1d}}{k_{1i}} \cdot [\text{Br}_2] \right)^{1/2}$$

que al sustituir esta expresión de [Br] en  $v_{2\text{teórica}}$ :

$$v_{2\text{teórica}} = k_2 \cdot [\text{H}_2] \cdot \left( \frac{k_{1d}}{k_{1i}} \cdot [\text{Br}_2] \right)^{1/2} = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}$$

expresión que coincide con la ecuación de velocidad experimental.

De esta forma, el mecanismo propuesto es válido y es uno posible.

### **Factores que afectan a la velocidad de reacción**

**6. Señalar cómo influirá cada uno de los siguientes factores en la velocidad inicial de reacción en la reacción de formación del yoduro de hidrógeno a partir de sus elementos en recipiente cerrado,  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$ , siendo  $v = k [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$ .**

- La adición de más yodo.**
- El aumento de la temperatura.**
- La reducción del volumen del recipiente.**
- Introducir un gas inerte.**
- La presencia de un catalizador positivo.**
- El transcurso del tiempo.**

- Al adicionar más yodo aumenta la concentración inicial de esta sustancia, teniendo en cuenta la ecuación de velocidad en la que la velocidad es directamente proporcional a la concentración de yodo, aumenta la velocidad.

Además de la explicación anterior, a partir de la ecuación de velocidad, se puede explicar por la teoría de colisiones: a mayor concentración de reactivo, mayor número de moléculas del mismo, mayor probabilidad de colisiones eficaces, mayor velocidad de reacción.

- b) La influencia de la  $T$  en la velocidad de reacción está contemplada en la constante de velocidad  $k$ , es decir  $k(T)$ . Esta dependencia se expresa a través de la ecuación de Arrhenius  $k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ : a mayor  $T$  absoluta mayor valor de  $k$ , mayor velocidad de reacción.  
La dependencia de la velocidad de reacción con la  $T$  también se puede analizar desde el punto de vista de la teoría de colisiones: a mayor  $T$ , mayor agitación, aumenta la probabilidad de colisiones entre moléculas por lo que aumenta la rotura de enlaces y formación de otros nuevos (que en esencia es lo que significa reacción química), mayor velocidad.
- c) Al reducir el volumen del recipiente, manteniendo inicialmente constante el número de moles de cada reactivo, aumenta la concentración de las sustancias y en consecuencia, por la ecuación de velocidad, aumenta la velocidad de reacción. Esto también es evidente con la teoría de colisiones: a menor volumen es más probable que aumenten las colisiones y por tanto que aumente la velocidad de reacción.
- d) Desde el punto de vista de los gases ideales las moléculas, átomos... son partículas, no ocupan espacio, y si no participan en la reacción (son inertes) no influyen en la velocidad de reacción.
- e) El catalizador es una sustancia, generalmente en pequeña cantidad, que modifica la velocidad de reacción porque modifica el mecanismo de la misma sin que se consuma durante la reacción. Su presencia influye en el valor de  $k$ . Puede ser positivo, acelera la reacción porque disminuye la  $E_a$ , o negativo (también llamado inhibidor, aumenta la  $E_a$ ).
- f) En el transcurso de la reacción, a medida que pasa el tiempo, disminuye la cantidad de reactivos por lo que disminuye la concentración de los mismos, y teniendo en cuenta la dependencia de la velocidad de reacción con las concentraciones de los mismos (o explicable también por la teoría de colisiones), disminuye la velocidad de reacción.

**7. Los datos siguientes se refieren a dos reacciones químicas diferentes a la misma temperatura.**

**Justificar cuál es la más lenta:**

**Reacción 1:  $E_a = 50$  kJ/mol**

**$\Delta H = -10$  kJ/mol**

**$\Delta G = -50$  kJ/mol**

**Reacción 2:  $E_a = 100$  kJ/mol**

**$\Delta H = 50$  kJ/mol**

**$\Delta G = -100$  kJ/mol**

Para preguntarse sobre la velocidad de ambas reacciones, antes hay que verificar si se producen, y esto es así porque ambas son espontáneas ( $\Delta G < 0$ ).

Respecto a la velocidad, esta depende de la constante de velocidad,  $k$ , y de las concentraciones de los reactivos. A falta de información sobre las concentraciones mencionadas, la diferencia dependerá de la constante de velocidad  $k$ . Por la ecuación de Arrhenius (en donde  $A$  y  $E_a$  no dependen de  $T$ )

$$k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$k$  depende en este caso de la energía de activación  $E_a$  (pues no disponemos de información sobre el factor preexponencial  $A$  y  $T$  no cambia). Según esta ecuación, a mayor valor de  $E_a$ , menor (por la presencia del signo negativo en el exponente) valor de  $k$ , por lo que la más lenta será la reacción 2 (aunque esta es la más espontánea, tiene el valor de  $\Delta G$  más negativo).



8. \*Se han determinado las constantes de velocidad de reacción (en unidades SI) a dos temperaturas para la reacción de descomposición de un éster, suponiendo que tiene un orden global de reacción 2:  $k_1 = 6,8 \cdot 10^2$  a 390 K y  $k_2 = 1,3 \cdot 10^{-1}$  a 280 K.

a) Escribir la expresión de la ecuación de velocidad.

b) Calcular la energía de activación

c) Calcular el factor de frecuencia.

d) Calcular la constante de velocidad a 320 K.

Dato:  $R = 8,31 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol}) = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

a) La reacción la podemos representar como  $A \rightarrow \text{Productos}$ , por lo que la ecuación de velocidad, teniendo en cuenta la información del enunciado, es:

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

b) La ecuación de Arrhenius es

$$k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

que aplicada a las dos temperaturas, teniendo en cuenta que  $A$  y  $E_a$  no dependen de  $T$ :

$$k_1 = A e^{-\frac{E_a}{RT_1}}$$

$$k_2 = A e^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

Dividiendo la primera entre la segunda:

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

Aplicando logaritmos en ambos miembros:

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

de donde despejamos  $E_a$ :

$$E_a = \frac{R \ln \frac{k_1}{k_2}}{\left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = \frac{8,31 \cdot \ln \frac{6,8 \cdot 10^2}{1,3 \cdot 10^{-1}}}{\left( \frac{1}{280} - \frac{1}{390} \right)} = 70,64 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = \mathbf{71 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}$$

c) De la expresión  $k_1 = A e^{-\frac{E_a}{RT_1}}$  calculamos  $A$ :

$$A = \frac{k_1}{e^{-\frac{E_a}{RT_1}}} = \frac{6,8 \cdot 10^2}{e^{-\frac{70,64 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 390}}} = 1,989 \cdot 10^{12} \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}} = \mathbf{2,0 \cdot 10^{12} \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}}}$$

siendo las unidades de  $A$  las mismas que las de  $k$ , pues el factor exponencial es adimensional. Las unidades de  $k$  se deducen a partir de la expresión de la ecuación de velocidad  $v = k \cdot [A]^2$  (véase el ejercicio 2).

d)  $k$  a 320 K vale:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} = 1,989 \cdot 10^{12} \cdot e^{-\frac{70,64 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 320}} = \mathbf{5,8 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}}}$$