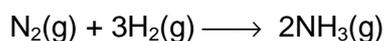


## II ACTIVIDADES

1 Escribe la expresión matemática de la velocidad de reacción en la formación del amoníaco y representa la variación de la concentración frente al tiempo para dicha reacción.

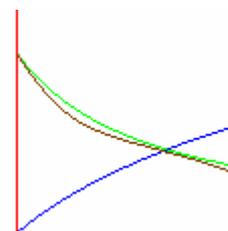


La reacción de formación del amoníaco es:



La expresión de su velocidad es:

$$r = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3}\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$



2 Para la reacción,  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ , indica cuáles de las siguientes proposiciones son verdaderas y cuáles falsas:

- a) Se forman dos moles de HI por cada mol de  $\text{H}_2$  y por cada mol de  $\text{I}_2$  que desaparecen,
- b) La velocidad de reacción se expresa en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .
- c) La concentración de yodo aumenta con el tiempo y su derivada es positiva.
- d) La concentración de yoduro de hidrógeno aumenta con el tiempo y su derivada es positiva.
- e) La velocidad de desaparición del hidrógeno es la misma que la velocidad de desaparición del yodo.
- f) La velocidad de desaparición del yodo es el doble que la velocidad de desaparición del hidrógeno.
- g) La velocidad de aparición del yoduro de hidrógeno es el doble que la velocidad de desaparición del hidrógeno.
- h) La velocidad de aparición del yoduro de hidrógeno es el doble que la velocidad de desaparición del yodo.



- a) Verdadera, eso dice la estequiometría de la reacción.
- b) Como la velocidad de reacción es el cociente entre una variación de concentración (molar) respecto del tiempo, sus unidades son  $\frac{\text{Concentración}}{\text{tiempo}} = \frac{\text{mol/L}}{\text{s}} = \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}} = \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , luego es verdadera.
- c) Falsa ya que al ser el yodo uno de los dos reactivos, al transcurrir el tiempo reacciona desapareciendo, disminuye por tanto, su variación es negativa (al principio hay más que en cualquier instante posterior) y por tanto su derivada (variación instantánea con el tiempo) es negativa.
- d) Verdadera, ya que la concentración de productos aumenta con el tiempo (se producen) y por tanto su derivada (que mide su variación con el tiempo) es positiva.
- e) Como según la estequiometría el yodo y el hidrógeno reaccionan mol a mol, sus velocidades de desaparición serán iguales.
- f) Falso ya hemos concluido en el apartado anterior que son iguales.
- g) Verdadera pero con signos opuestos pues una se forma y otro desaparece, en las relaciones estequiométricas de 2:1.
- h) Verdadera ya que su relación estequiométrica también es de 2:1.



3) Halla la ecuación de la velocidad y el valor de la constante para la reacción química, entre los reactivos A y B a una temperatura definida, conocidos los siguientes datos cinéticos obtenidos experimentalmente:

Experiencia	[A] (mol/L)	[B] (mol/L)	Velocidad inicial (mol · L <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> )
Primera	0,4	0,4	0,0216
Segunda	0,8	0,4	0,0432
Tercera	0,8	0,8	0,0864



Como la reacción es de la forma  $A + B \longrightarrow \text{Productos}$ , su ecuación de velocidad es de la forma:  
 $r = k [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$

Si relacionamos las dos primeras experiencias tenemos:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{k[A]_1^\alpha [B]_1^\beta}{k[A]_2^\alpha [B]_2^\beta} \Leftrightarrow \frac{0,0216}{0,0432} = \frac{0,4^\alpha \cdot 0,4^\beta}{0,8^\alpha \cdot 0,4^\beta} = \frac{0,4^\alpha}{0,8^\alpha} = \left(\frac{4}{8}\right)^\alpha = \left(\frac{1}{2}\right)^\alpha = 2^{-\alpha} = \frac{216}{432} = \frac{1}{2} = 2^{-1} \Rightarrow \alpha = 1$$

Si relacionamos las dos últimas experiencias tenemos:

$$\frac{r_3}{r_2} = \frac{k[A]_3^\alpha [B]_3^\beta}{k[A]_2^\alpha [B]_2^\beta} \Leftrightarrow \frac{0,0864}{0,0432} = \frac{0,8^\alpha \cdot 0,8^\beta}{0,8^\alpha \cdot 0,4^\beta} = \frac{0,8^\beta}{0,4^\beta} = \left(\frac{8}{4}\right)^\beta = 2^\beta = \frac{864}{432} = 2 \Rightarrow \beta = 1$$

Luego si sabemos los órdenes de reacción respecto de A y B, podemos despejar la constante de velocidad de cualquiera de las experiencias:

$$r_1 = k[A]_1 \cdot [B]_1 \Leftrightarrow k = \frac{r_1}{[A]_1 \cdot [B]_1} = \frac{0,0216 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}}{0,4^2 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2} = 0,0135 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

La ecuación de velocidad es pues:  $r = 0,0135 [A] \cdot [B] \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .



4) La constante de velocidad de una reacción química a una temperatura de 273 K vale  $k = 4,69 \cdot 10^{-34} \text{ s}^{-1}$ . Calcula el valor que tiene dicha constante a la temperatura de 473 K y a la temperatura de 773 K, sabiendo que la energía de activación del proceso es 60 kcal/mol.

$$R = 2 \text{ kcal} \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$



Sabemos que  $k_1 = 4,69 \cdot 10^{-34} \text{ s}^{-1}$  si  $T_1 = 273 \text{ K}$  y queremos hallar  $k_2$  a  $T_2 = 473 \text{ K}$  y  $k_3$  a  $T_3 = 773 \text{ K}$ , partiendo de la ecuación:

$$E_a = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot (\ln k_1 - \ln k_2) \Rightarrow \ln k_2 = \ln k_1 - \frac{E_a}{R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2}} = \ln 4,69 \cdot 10^{-34} - \frac{60}{2 \cdot \frac{473 \cdot 273}{273 - 473}} = -76,74 + 0,0465 = -$$

$$76,7, \text{ luego } k_2 = e^{-76,7} = 4,9 \cdot 10^{-34} \text{ s}^{-1}.$$

$$E_a = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_3}{T_1 - T_3} \cdot (\ln k_1 - \ln k_3) \Rightarrow \ln k_3 = \ln k_1 - \frac{E_a}{R \cdot \frac{T_1 \cdot T_3}{T_1 - T_3}} = \ln 4,69 \cdot 10^{-34} - \frac{60}{2 \cdot \frac{773 \cdot 273}{273 - 773}} = -76,74 + 0,071 = -$$

$$76,67, \text{ luego } k_3 = e^{-76,67} = 5,03 \cdot 10^{-34} \text{ s}^{-1}.$$



5 Para una cierta reacción química el valor de la constante de velocidad a 573 K y a 773 K es respectivamente  $2,91 \cdot 10^{-6}$  y  $7,65 \cdot 10^{-2}$ . Calcula la energía de activación.

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

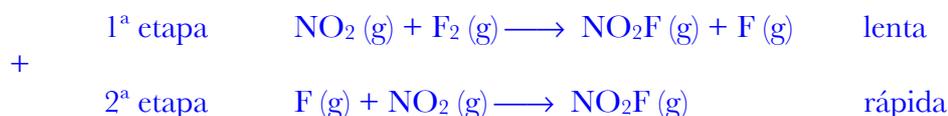


Usamos la fórmula del ejercicio anterior:

$$E_a = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot (\ln k_1 - \ln k_2) = 8,31 \cdot \frac{573 \cdot 773}{573 - 773} \cdot (\ln 2,91 \cdot 10^{-6} - \ln 7,65 \cdot 10^{-2}) = 187,3 \text{ kJ/mol}$$



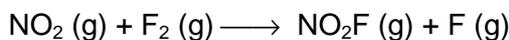
6 Para la reacción:  $2 \text{NO}_2 (\text{g}) + \text{F}_2 (\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NO}_2\text{F} (\text{g})$ , se propone el siguiente mecanismo de reacción en dos etapas, según los datos cinéticos experimentales:



Indica la etapa controlante, la ecuación de velocidad y el orden de reacción.



La etapa controlante es la más lenta es decir la primera:

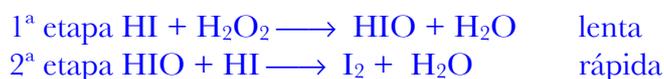


Si consideramos que esta etapa es elemental, su orden de reacción será igual a su molecularidad y, entonces, podemos escribir su ecuación de velocidad:

$$r = k [\text{NO}_2] \cdot [\text{F}_2], \text{ siendo su orden de reacción dos.}$$



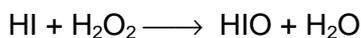
7 Para la reacción:  $2 \text{HI} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , se propone el siguiente mecanismo complejo en dos etapas:



Indica: la etapa controlante, la ecuación de velocidad, el orden de la reacción y la reacción global.



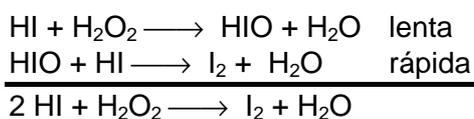
La etapa controlante, la más lenta es:



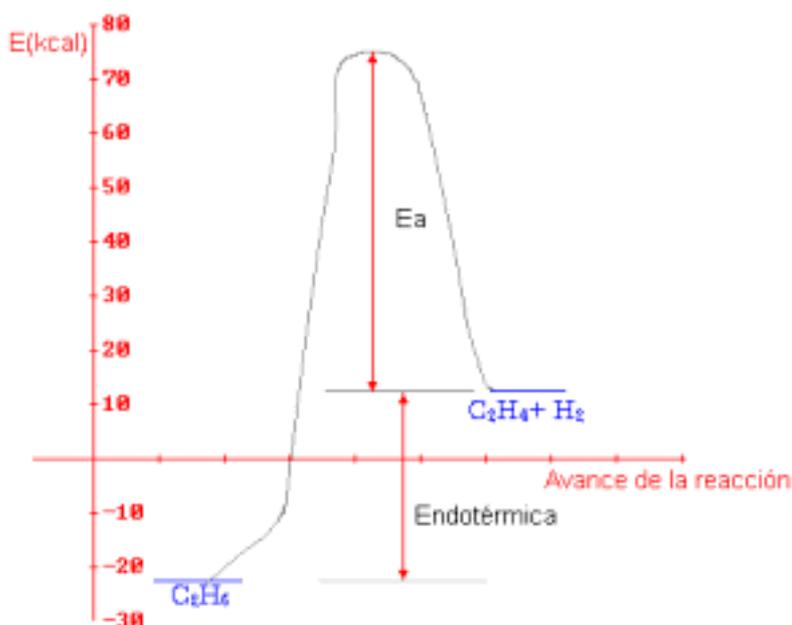
Si consideramos que esta etapa es elemental, su orden de reacción será igual a su molecularidad y, entonces, podemos escribir su ecuación de velocidad:

$r = k [\text{HI}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$ , siendo su orden de reacción dos.

La reacción global, suma de las dos etapas, es:



8) Dibuja el diagrama entálpico correspondiente a la siguiente reacción química:



9) La reacción de formación del HI (g) es exotérmica y reversible. Contesta a las siguientes preguntas.

- a) ¿Cuál tiene mayor  $E_a$ , la reacción directa o la reacción inversa?
- b) ¿Se puede calcular la entalpía de la reacción, si se conocen las energías de activación de la reacción directa y del proceso inverso? Razónalo,
- c) ¿Cuál de las dos reacciones se ve más favorecida por una elevación de la temperatura?



a) Al ser exotérmica tienen más energía los reactivos que los productos y por tanto la  $E_a$  de reacción directa (intervalo de energía hasta el estado de transición) es menor en la directa que en la inversa.

**b)** La energía de la reacción (en este caso negativa pues es exotérmica) es la diferencia entre la energía de activación del proceso directo y el inverso:

$$\Delta H_r = E_a(\text{directo}) - E_a(\text{inverso}) < 0 \text{ ya que, como hemos dicho en el apartado a) } E_a(\text{directo}) < E_a(\text{inverso})$$

**c)** Al aumentar la temperatura aumenta el número de choques eficaces (dan lugar a reacción), en mayor medida la reacción con menor  $E_a$  ya que se necesitará menos energía para superar esa barrera y dar lugar a reacción, es decir se favorece más la reacción directa que tiene menor  $E_a$ .



**10** Explica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- a) La velocidad de reacción permanece constante si no varía la temperatura.
- b) La influencia de la temperatura en la velocidad de reacción es lineal.
- c) Un catalizador positivo hace que la reacción sea más exotérmica.
- d) En una reacción exotérmica la velocidad disminuye con la temperatura.



**a)** Además de la temperatura en la velocidad de reacción influyen otros factores como la naturaleza, concentración y estado de agregación de los reactivos y los catalizadores luego aunque la temperatura sea la misma si varían algunos de los otros factores la velocidad de la reacción variará, es falsa, por tanto, la afirmación.

**b)** Falsa ya que según la ecuación de Arrhenius  $k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$  la temperatura influye de manera exponencial.

**c)** Falsa, un catalizador positivo aumenta la velocidad de la reacción, influye sobre la cinética pero no afecta a factores termoquímicos, la reacción puede ser exotérmica o endotérmica y tener una velocidad mayor o menor son conceptos independientes.

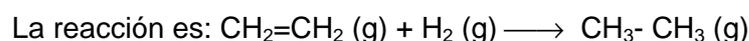
**d)** Como hemos dicho en el apartado anterior no hay relación entre la entalpía de la reacción y su velocidad, puede ser endotérmica o exotérmica a gran velocidad o viceversa, la reacción del hidrógeno y el oxígeno es una reacción muy exotérmica (explosiva) pero en ausencia de otros factores y muy lenta, de hecho no es espontánea si no hay un desencadenante como una chispa.



**11** En la reacción de hidrogenación del eteno para obtener etano, en un recipiente cerrado, se tienen los siguientes datos cinéticos:  $E_a = 25,3 \text{ kcal/mol}$ , y para la misma reacción catalizada:  $E_{a(\text{cat})} = 10,7 \text{ kcal/mol}$ . Calcula:

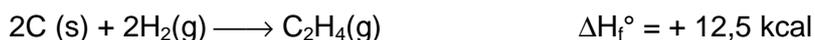
- a) La energía de activación de la reacción inversa.
- b) El diagrama entálpico correspondiente al proceso sin catalizador y con catalizador.

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4 \text{ (g)}) = 12,5 \text{ kcal/mol}; \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6 \text{ (g)}) = -20,2 \text{ kcal/mol}$$

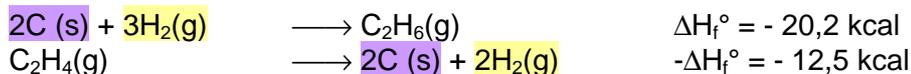


Para calcular la variación entálpica de la reacción utilizamos la ley de Hess aplicada a las reacciones de formación de los dos compuestos:





Que combinamos sumando a la primera la inversa de la segunda:



a) Para hallar la energía de activación de la reacción inversa:

$$\Delta H_r^\circ = E_a(\text{directo}) - E_a(\text{inverso}) \Rightarrow E_a(\text{inverso}) = E_a(\text{directo}) - \Delta H_r^\circ = 10,7 \text{ kcal/mol} - (-32,7 \text{ kcal/mol}) = 43,4 \text{ kcal/mol.}$$

b)



**Practica lo que sabes**

1 La velocidad de reacción puede expresarse en:

- a)  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}$       b)  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$       c)  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}$

Señala la respuesta correcta.



Como la velocidad de reacción es el cociente entre una variación de concentración (molar) respecto del tiempo, sus unidades son  $\frac{\text{Concentración}}{\text{tiempo}} = \frac{\text{mol/L}}{\text{s}} = \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , luego es verdadera la respuesta

b).



2) Escribe la expresión de la velocidad de reacción correspondiente al siguiente proceso químico:



$$r = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$



3) En el congelador de un frigorífico se conservan los alimentos durante días, semanas o meses. ¿Por qué? Explícalo brevemente.



Las bajas temperaturas del frigorífica hacen que la velocidad de las reacciones bioquímicas de putrefacción y descomposición de los alimentos se relaticen, conservándose más tiempo



4) El butano:

- Puede mezclarse con el aire sin reaccionar.
- Puede arder a temperatura ambiente.
- Puede explotar a temperatura ambiente, si hay mucho gas.

¿Por qué? Explícalo brevemente.



Aunque la reacción de combustión del butano es muy exotérmica, pro eso se usa en las cocinas domésticas, puede mezclarse con el aire sin reaccionar mientras no salte una chispa pues tiene un punto de autoignición alto (287° C) pero sin embargo la temperatura de inflamación es baja (- 60°C) de manera que si salta una chispa se inicia la reacción de forma rápida y además con gran desprendimiento de calor, luego si hay el suficiente gas (por encima del límite inferior de explosividad) de la reacción puede llegar a ser explosiva pero si hay poco puede arder de forma continuada a temperatura ambiente.



5) El azúcar, que es sacarosa (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>), no arde a la llama. Si se recubre de ceniza, arde con facilidad.

Explica estos hechos así como el papel que desempeña la ceniza en este proceso de combustión.



La ceniza actúa como catalizador acelerando la combustión, al mantener la temperatura necesaria para la combustión.





Ⓟ Para la reacción de descomposición del  $\text{NO}_2$ , en  $\text{NO}$  y  $\text{O}_2$ , se ha determinado, experimentalmente, que es de 2.º orden y la constante cinética de velocidad, a la temperatura de 653 K, es  $k=10 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Calcula la velocidad inicial de descomposición del  $\text{NO}_2$  a dicha temperatura, cuando las concentraciones iniciales de  $\text{NO}_2$  son: **a)** 0,1 mol/L; **b)** 0,2 mol/L.



$$r = k [\text{NO}_2]^2 = 10 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} [\text{NO}_2]^2$$

**a)**  $r = 10 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} [\text{NO}_2]^2 = 10 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (0,1 \text{ mol/L})^2 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**b)**  $r = 10 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} [\text{NO}_2]^2 = 10 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (0,2 \text{ mol/L})^2 = 0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .



Ⓟ En la obtención del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por el método de las «cámaras de plomo» se utiliza como catalizador  $\text{HNO}_3$ , que produce óxidos de nitrógeno, para aumentar la velocidad de la reacción de transformación de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$ . Si la reacción transcurre en las dos etapas siguientes:

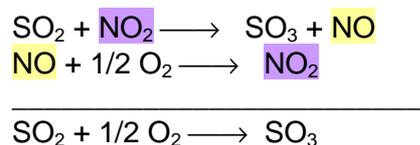


Indica, sabiendo que la  $[\text{NO}_2]$  no participa en la reacción global;

- a)** La reacción global.
- b)** La ecuación de velocidad.



**a)** Para obtener la reacción global sumamos las dos parciales:



**b)** La etapa controlante es la primera que es la lenta, si es elemental su ecuación de velocidad, sabiendo que el  $\text{NO}_2$  no interviene, es  $r = k [\text{SO}_2]$ .



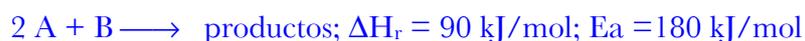
ⓅⓅ Para una reacción química se determina experimentalmente el valor de la constante de velocidad:  $k = 2,2 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$  a la temperatura de 303 K y  $k = 2,65 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$  a la temperatura de 333 K. Calcula la energía de activación ( $E_a$ ) de dicho proceso químico.



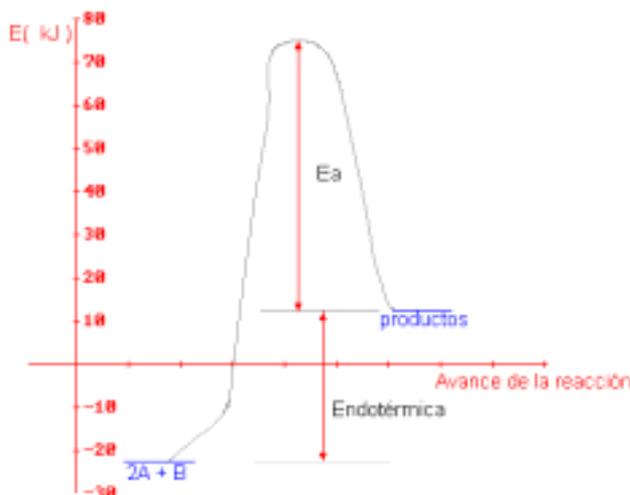
$$E_a = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot (\ln k_1 - \ln k_2) = 8,31 \cdot \frac{303 \cdot 333}{303 - 333} \cdot (\ln 2,2 \cdot 10^{-11} - \ln 2,65 \cdot 10^{-9}) = 133,91 \text{ kJ/mol}$$



①① Dibuja el diagrama entálpico correspondiente a la reacción química siguiente:



Como la entalpía de reacción,  $\Delta H_r$ , es positiva el proceso es endotérmico es decir los productos tienen más energía que los reactivos:



#### Un paso más

①② El período de semidesintegración del U-238 es de  $4,5 \cdot 10^9$  años. La reacción de esta desintegración es de primer orden. Calcula:

- La constante de velocidad.
- El tiempo que tarda en desintegrarse el 30 % de una masa de U-238.



El período de semidesintegración es el tiempo que tarda un reactivo en reducirse a la mitad.

a) Como la cinética es de primer orden:

$$r = -\frac{d[U]}{dt} = k[U] \Rightarrow kdt = -\frac{1}{[U]}d[u] \Rightarrow \int_0^t kdt = \int_0^f -\frac{1}{[U]}d[u] \Leftrightarrow kt = -\ln[U]_f + \ln[U]_0 \text{ como para } t_{1/2} [U]_0/[U]_f = 2$$

$$kt_{1/2} = \ln 2 \text{ y entonces } k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{4,5 \cdot 10^9 \text{ años}} = 1,54 \cdot 10^{-10} \text{ años}^{-1}.$$

$$b) kt = -\ln[U]_f + \ln[U]_0 \Leftrightarrow kt = \ln \frac{[U]_0}{[U]_f} = \ln \frac{100}{70} \Leftrightarrow t = \frac{\ln \frac{1}{0,7}}{1,54 \cdot 10^{-10} \text{ años}^{-1}} = 2,32 \cdot 10^9 \text{ años}$$



①③ Se ha comprobado experimentalmente que la reacción siguiente es de primer orden respecto al reactivo A y de primer orden respecto al reactivo B.



- Escribe la ecuación de velocidad.
- ¿Cuál es el orden total de la reacción?
- ¿Cuál es su molecularidad?



a)  $r = k \cdot [A] \cdot [B]$

b) El orden total es dos.

c) Como en la reacción intervienen dos reactivos distintos su molecularidad es tres (dos átomos de A y uno de B)



①④ La energía de activación de una reacción química tiene el valor de 60 kcal/mol a la temperatura de 25 °C. Explica qué ocurrirá si se añade al recipiente de la reacción un catalizador positivo sin que varíe la temperatura.



Un catalizador positivo va a disminuir la energía de activación necesaria para que los choques sean eficaces y den lugar a reacción luego la velocidad de la reacción va a aumentar.

