

Ecuación de velocidad

- 1.- Escribe la ecuación de velocidad de las siguientes reacciones: **a)** $\text{NO(g)} + \text{O}_3\text{(g)} \rightarrow \text{NO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$ si sabemos que la reacción es de primer orden con respecto a cada reactivo; **b)** $2 \text{CO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{CO}_2\text{(g)}$ si sabemos que es de primer orden con respecto al O_2 y de segundo orden con respecto al CO . ☒
- 2.- Se ha medido la velocidad en la reacción: $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{C}$ a 25°C , para lo que se han diseñado cuatro experimentos, obteniéndose como resultados la siguiente tabla de valores:

Experimento.	$[\text{A}_0]$ ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	$[\text{B}_0]$ ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	v_0 ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
1	0,1	0,1	$5,5 \cdot 10^{-6}$
2	0,2	0,1	$2,2 \cdot 10^{-5}$
3	0,1	0,3	$1,65 \cdot 10^{-5}$
4	0,1	0,6	$3,3 \cdot 10^{-5}$

Determina los órdenes de reacción parciales y total, la constante de velocidad y la velocidad cuando las concentraciones de A y B sean ambas $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. ☒

- 3.- La velocidad para una reacción entre dos sustancia A y B viene dada por:

Experimento	$[\text{A}_0]$ ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	$[\text{B}_0]$ ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	v_0 ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$0,2 \cdot 10^{-2}$	$0,25 \cdot 10^{-4}$
2	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$0,4 \cdot 10^{-2}$	$0,50 \cdot 10^{-4}$
3	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$
4	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	$4,02 \cdot 10^{-4}$
5	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	$9,05 \cdot 10^{-4}$

Determina los órdenes de reacción parciales y total, la constante de velocidad y la velocidad cuando $[\text{A}_0] = 0,04 \text{ M}$ y $[\text{B}_0] = 0,05 \text{ M}$. ☒

- 4.- Completa la siguiente tabla correspondiente a una reacción: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ a 25°C , la cual es de primer orden respecto de B y de 2º orden respecto de A. Completa la tabla justificando de dónde has obtenido los valores: ☒

Experimento	$[\text{A}_0]$ ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	$[\text{B}_0]$ ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	v_0 ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
1	0,1	0,1	$5,5 \cdot 10^{-6}$
2		0,1	$2,2 \cdot 10^{-5}$
3	0,1		$1,65 \cdot 10^{-5}$
4	0,1	0,6	

- 5.- Los datos de la tabla siguiente pertenecen a la reacción: $\text{CO (g)} + \text{NO}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{(g)} + \text{NO (g)}$ en donde vemos cómo varía la velocidad de la misma en función de las diferentes concentraciones iniciales de ambos reactivos.

Experimento	$[\text{CO}]_0 \text{ (M)}$	$[\text{NO}_2]_0 \text{ (M)}$	$v_0 \text{ (mol/l}\cdot\text{h)}$
1	$3 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$	$2,28 \cdot 10^{-8}$
2	$3 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$	$4,56 \cdot 10^{-8}$
3	$3 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-8}$
4	$6 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$	$4,56 \cdot 10^{-8}$
5	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$	$13,68 \cdot 10^{-8}$

Determina el orden de reacción, la constante de velocidad y la velocidad cuando $[\text{CO}]_0 = 0,01 \text{ M}$ y $[\text{NO}_2]_0 = 0,02 \text{ M}$. ☒

- 6.- La destrucción de la capa de ozono es debida entre otras a la siguiente reacción: $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$. La velocidad que se ha obtenido en tres experimentos en los que se ha variado las concentraciones iniciales de los reactivos ha sido la siguiente:

Experimento	$[\text{NO}]_0 \text{ (M)}$	$[\text{O}_3]_0 \text{ (M)}$	$v_0 \text{ (mol/l}\cdot\text{s)}$
1	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
2	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$1,98 \cdot 10^{-4}$
3	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$5,94 \cdot 10^{-4}$

a) Determina la ecuación de velocidad. b) Calcular el valor de la constante de velocidad. ☒

Catalizadores. Energía de activación.

- 7.- Justifica razonadamente cuál de las siguientes afirmaciones es correcta. Para iniciar el proceso de combustión del carbón, éste debe calentarse previamente porque: **a)** la reacción de combustión es endotérmica; **b)** se necesita superar la energía de activación; **c)** la reacción de combustión es exotérmica; **d)** la reacción de combustión no es espontánea a temperatura ambiente. ☒
- 8.- **a)** Define velocidad de una ecuación química; **b)** Señala, justificando la respuesta, cuál/es de las siguientes propuestas relativas a la velocidad de reacción son correctas. I) Puede expresarse en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. II) Puede expresarse en $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. III) Cuando adiciona un catalizador, la velocidad se modifica. IV) Su valor numérico es constante durante todo el tiempo que dura la reacción. V) Su valor numérico depende de la temperatura a la que se realiza la reacción. (Cuestión Selectividad Salamanca Junio 1997) ☒
- 9.- Contesta a las siguientes preguntas: **a)** ¿Cuál es el concepto de velocidad de reacción? **b)** ¿En qué unidades se expresa? **c)** ¿Qué factores influyen en la velocidad de una reacción? **d)** ¿Por qué un catalizador aumenta la velocidad de una reacción? (Cuestión Selectividad. Madrid 2000) ☒
- 10.- Considera el proceso $a \text{ A} + b \text{ B} \rightarrow \text{productos}$. Indica cómo influye la presencia de un catalizador en: **a)** el calor de reacción; **b)** la energía de activación de la reacción; **c)** la cantidad de producto obtenida; **d)** la velocidad de la reacción. (Cuestión Selectividad Cantabria 1997) ☒

- 11.- Dadas las siguientes proposiciones indicar, justificando la respuesta, cuáles son verdaderas y cuáles son falsas. Cuando se añade un catalizador a un sistema: **a)** la variación de entalpía de la reacción se hace más negativa, es decir, la reacción se hace más exotérmica y por lo tanto más rápida; **b)** la variación de energía estándar de Gibbs se hace más negativa y en consecuencia aumenta su velocidad; **c)** se modifica el estado de equilibrio; **d)** se modifica el mecanismo de la reacción y por ello aumenta la velocidad de la misma. (Cuestión Selectividad COU Salamanca 1997) ☒
-

SOLUCIONES (Cinética Química)

1.-

$$\text{a) } v = k \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3] \quad \text{b) } v = k' \cdot [\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

2.-

Comparando el experimento 1 y el 2 vemos que al duplicar [A] manteniendo constante [B], se cuadruplica “v” lo que lleva a deducir que la reacción es de **segundo orden con respecto a A**.

Comparando el experimento 1 y el 3 vemos que al triplicar [B] manteniendo constante [A], se triplica “v” lo que lleva a deducir que la reacción es de **primer orden con respecto a B**.

La ecuación de velocidad será: $v = k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]$, es decir, su orden de reacción total será “3”.

$$k = \frac{v}{[\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]} = \frac{5,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})^2 \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = \mathbf{5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1}}$$

$$v = k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}] = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot (0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})^2 \cdot 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\mathbf{v = 6,875 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

3.-

Comparando el experimento 1 y el 2 vemos que al duplicar [B] manteniendo constante [A], se duplica “v” lo que lleva a deducir que la reacción es de **primer orden con respecto a B**.

Comparando el experimento 3 y el 4 vemos que al duplicar [A] manteniendo constante [B], se cuadruplica “v” lo que lleva a deducir que la reacción es de **segundo orden con respecto a A**.

La ecuación de velocidad será: $v = k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]$, es decir, su orden de reacción total será “3”.

$$k = \frac{v}{[\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]} = \frac{0,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})^2 \cdot 0,002 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 125 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}] = 125 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot (0,04 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})^2 \cdot 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = \mathbf{1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

4.-

$$v = k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]$$

$$k = \frac{v_1}{[\text{A}_1]^2 \cdot [\text{B}_1]} = \frac{5,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})^2 \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$[\text{A}_2]^2 = \frac{v_2}{k \cdot [\text{B}_2]} = \frac{2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 0,04 \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

$$\mathbf{[\text{A}_2] = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

$$[\text{B}_3] = \frac{v_3}{k \cdot [\text{A}_3]^2} = \frac{1,65 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot (0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})^2} = \mathbf{0,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

$$v_4 = k \cdot [\text{A}_4]^2 \cdot [\text{B}_4] = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot (0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})^2 \cdot 0,6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = \mathbf{3,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

5.- ☒

Comparando el experimento 1 y el 2 vemos que al duplicar $[\text{NO}_2]$ manteniendo constante $[\text{CO}]$, se duplica “v” lo que lleva a deducir que la reacción es de **primer orden con respecto al NO_2** .

Comparando el experimento 1 y el 4 vemos que al duplicar $[\text{CO}]$ manteniendo constante $[\text{NO}_2]$, se duplica “v” lo que lleva a deducir que la reacción es de **primer orden con respecto al CO** .

La ecuación de velocidad será: $v = k \cdot [\text{CO}] \cdot [\text{NO}_2]$, es decir, su orden de reacción total será “2”.

$$k = \frac{v}{[\text{CO}] \cdot [\text{NO}_2]} = \frac{2,28 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 0,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 1,9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v = k \cdot [\text{CO}] \cdot [\text{NO}_2] = 1,9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$v = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

6.- ☒

a) Comparando el experimento 1 y el 2 vemos que al triplicar $[\text{O}_3]$ manteniendo constante $[\text{NO}]$, se triplica “v” lo que lleva a deducir que la reacción es de primer orden con respecto al O_3 .

Comparando el experimento 2 y el 3 vemos que al triplicar $[\text{NO}]$ manteniendo constante $[\text{O}_3]$, se triplica “v” lo que lleva a deducir que la reacción es de primer orden con respecto al NO .

La ecuación de velocidad será: **$v = k \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]$** .

$$b) \quad k = \frac{v}{[\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]} = \frac{6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 2,2 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$$

7.- ☒

a) **FALSO**, pues la reacción globalmente desprende calor y por lo tanto es exotérmica.

b) **VERDADERO**, ya que si no se supera ésta no se producirá el complejo activado y la reacción no tendrá lugar aunque sea exotérmica.

c) La afirmación es **FALSA**, pues aunque todas las reacciones de combustión son exotérmicas, ésta no es la causa por la que debe calentarse previamente.

d) **FALSA**. El término que más influye en ΔG es ΔH sobre todo si la temperatura no es muy alta, por que $\Delta G < 0$ y la reacción es espontánea, lo cual no significa que no deba superar la energía de activación.

8.- ☒

a) Es el valor absoluto de la variación de concentración de uno de los productos o reactivos con respecto al tiempo dividido por su coeficiente estequiométrico.

b) I) Es **FALSA** pues se expresa en $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; II) **VERDADERA**, aunque no es correcto que pueda expresarse sino que se expresa siempre en dichas unidades; III) **VERDADERA**, ya que cambia el mecanismo de la reacción y por tanto la constante de velocidad, al variar la energía de activación; IV) **FALSO**, la velocidad va disminuyendo hasta llegar a valer “0” cuando se alcanza el equilibrio, ya que entonces ya no varía

ninguna concentración de reactivo o producto con el tiempo; V) **VERDADERA**, pues al aumentar la temperatura hay más moléculas que tienen la energía necesaria para que en sus choques se produzca el complejo activado.

9.-

- a) Es el valor absoluto de la variación de concentración de uno de los productos o reactivos con respecto al tiempo dividido por su coeficiente estequiométrico.
- b) Se expresa en $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.
- c) Naturaleza de las sustancias.
Estado físico.
Superficie de contacto o grado de pulverización (en el caso de sólidos)
Concentración de los reactivos.
Temperatura.
Presencia de catalizadores.
- d) Porque varía el mecanismo de la reacción, y por tanto, la constante de velocidad.

10.-

- a) No influye en el calor de la reacción, pues éste es función de estado y no depende del mecanismo por el que transcurra la reacción.
- b) Varía el mecanismo de la reacción, y por tanto, la energía de activación. En la mayor parte de los casos disminuirá E_a , y por tanto aumentará "v"; sin embargo en algunos casos pueden utilizarse catalizadores que disminuyan la velocidad (porque aumenta E_a).
- c) Los catalizadores no influyen en el equilibrio y por tanto en la cantidad de producto obtenida, pues las constantes del mismo sólo dependen de las concentraciones o presiones parciales de reactivos y productos y de los coeficientes estequiométricos de la ecuación global ajustada.
- d) Varía la velocidad pues varían el mecanismo de la reacción, y por tanto, la energía de activación y, como consecuencia de esto, la constante de velocidad.

11.-

- a) **FALSO**, pues la entalpía de la reacción es función de estado y sólo depende del estado inicial y final del sistema, en donde no aparece el catalizador.
- b) **FALSO**, pues la energía libre de Gibbs también es función de estado y no varía por la presencia de catalizadores. Varía la velocidad porque varía la energía de activación.
- c) **FALSO**. Los catalizadores no influyen en el equilibrio, pues las constantes del mismo sólo dependen de las concentraciones o presiones parciales de reactivos y productos y de los coeficientes estequiométricos de la ecuación global ajustada.
- d) **VERDADERO**, pues el catalizador cambia el mecanismo por el que transcurra la reacción, y por tanto E_a , con lo que cambia también la constante de velocidad, y por tanto la velocidad de la reacción.