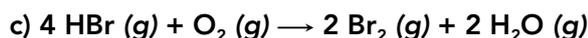
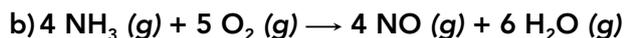
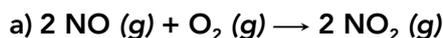


## 1 Velocidad de una reacción química

Página 129

1 Escribe expresiones de la velocidad para las siguientes reacciones en los términos de desaparición de los reactivos y de aparición de los productos.



Velocidades medias:

$$\text{a) } v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = +\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}$$

$$\text{b) } v = -\frac{1}{4} \cdot \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{5} \cdot \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = +\frac{1}{4} \cdot \frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} = +\frac{1}{6} \cdot \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

$$\text{c) } v = -\frac{1}{4} \cdot \frac{\Delta[\text{HBr}]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = +\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} = +\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

Velocidades instantáneas:

$$\text{a) } v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{NO}]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = +\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$$

$$\text{b) } v = -\frac{1}{4} \cdot \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = -\frac{1}{5} \cdot \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = +\frac{1}{4} \cdot \frac{d[\text{NO}]}{dt} = +\frac{1}{6} \cdot \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

$$\text{c) } v = -\frac{1}{4} \cdot \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = +\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = +\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

2 Para la reacción:  $\text{N}_2\text{O}_4 (g) \rightarrow 2 \text{NO}_2 (g)$  la velocidad de formación de  $\text{NO}_2$ , en un determinado intervalo de tiempo es:  $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ¿Cuánto vale en ese intervalo, la velocidad de desaparición del  $\text{N}_2\text{O}_4$ ?

$$v = \frac{-\Delta[\text{N}_2\text{O}_4]}{\Delta t} = +\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}. \text{ Corresponde a la mitad, } 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

## 2 Ecuación de velocidad

Página 130

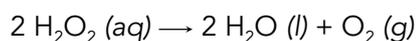
1 Si la velocidad de la reacción de descomposición del agua oxigenada es  $5,7 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ , ¿cuál es la velocidad de formación del  $\text{O}_2 (g)$  a partir de 1,00 L de  $\text{H}_2\text{O}_2 (aq)$  expresada en:

a)  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

b)  $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ ;

c)  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ?

Nota: suponer condiciones estándar.



$$v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$$

La velocidad de formación del  $O_2$  es la mitad de la de descomposición del agua oxigenada. Luego se obtendrá, por estequiometría, 0,5 L de  $O_2$ .

$$v_{O_2} = \frac{+5,7 \cdot 10^{-4}}{2} = +2,85 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

1 atm · 0,5 L = n · 0,082 atm · L · K<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup> · (273+25) K, de donde:

$$n = \frac{0,5 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 0,02 \text{ moles } O_2$$

a) 0,02 mol · s<sup>-1</sup>.

b) 0,02 mol · s<sup>-1</sup> · 60 s · min<sup>-1</sup> = 1,2 moles · min<sup>-1</sup>.

c) 0,5 · 10<sup>3</sup> mL · s<sup>-1</sup> · 60 s · min<sup>-1</sup> = 3 · 10<sup>4</sup> mL · min<sup>-1</sup>.

- 2** En la reacción de  $A \rightarrow$  productos, transcurridos 4,40 min desde el comienzo de la reacción, la  $[A] = 0,588 \text{ M}$ . La velocidad de reacción en ese instante es  $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$ .
- a) ¿Cuál es el valor de  $[A]$  transcurridos 5,00 min desde el comienzo de la reacción?
- b) ¿Qué tiempo debe de transcurrir una vez iniciada la reacción para que  $[A] = 0,565 \text{ M}$ ?
- Nota:** suponer que la velocidad de reacción se mantiene constante durante un tiempo.

$$a) v = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{[A] - [A]_0}{\Delta t}$$

$$2,2 \cdot 10^{-2} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1} = \frac{0,588 - [A]_0 \text{ M}}{4,40 \text{ min}}$$

$$[A]_0 = 0,588 - 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1} \cdot 4,40 \text{ min}^{-1} \text{ de donde: } [A]_0 = 0,461 \text{ M.}$$

$$v = \frac{[A] - [A]_0}{\Delta t} \Rightarrow 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1} = \frac{[A] - 0,461 \text{ M}}{5 \text{ min}}$$

$$[A] = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1} \cdot 5 \text{ min} + 0,461 \text{ M} = 0,11 \text{ M} + 0,461 \text{ M} = 0,572 \text{ M}$$

$$b) v = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{[A] - [A]_0}{\Delta t} \cdot 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1} = \frac{0,565 \text{ M} - 0,461 \text{ M}}{\Delta t}, \text{ luego } \Delta t = \frac{0,104}{2,2 \cdot 10^{-2}} = 4,73 \text{ min.}$$

- 3** Una reacción tiene la ecuación de velocidad  $v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$ . Cuando  $[A] = 1,12 \text{ M}$  y  $[B] = 0,87 \text{ M}$ , la velocidad de reacción es  $v = 4,78 \cdot 10^{-2} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$  ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad?

$$v = k \cdot [A]^2 \cdot [B] \Rightarrow k = \frac{v}{[A]^2 \cdot [B]} = \frac{4,78 \cdot 10^{-2} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}}{(1,12 \text{ M})^2 \cdot 0,87 \text{ M}} \Rightarrow k = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}.$$

### Página 133

- 4** Una masa de 3,5 mg de una muestra de un nuevo isótopo fue analizada y se encontró que solo contenía 2,73 mg del isótopo después de un período de 6,3 h. Calcula el tiempo de vida media.

El  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$  en las reacciones de primer orden.

Como las reacciones radiactivas son de primer orden, tenemos  $[A] = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$  [1]

Sustituyendo los valores de las concentraciones en moles ( $m/M_m$ ) dividido por  $V$ , quedan eliminados todos los términos menos la masa, al ser iguales en los dos miembros.

Por lo tanto, la ecuación [1] queda reducida a:  $m = m_0 \cdot e^{-k \cdot t}$

Aplicando logaritmos neperianos  $\ln \frac{m}{m_0} = -k \cdot t$ , y sustituyendo valores  $\ln \frac{2,73}{3,5} = -k \cdot 6,3 \text{ h}$ ,

de donde  $k = 0,039 \text{ h}^{-1}$  y por lo tanto  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0,039} = 17,8 \text{ h}$ .

**5 Dibuja una gráfica cualitativa de la velocidad frente a la concentración para una reacción de orden cero y para una reacción de orden uno.**

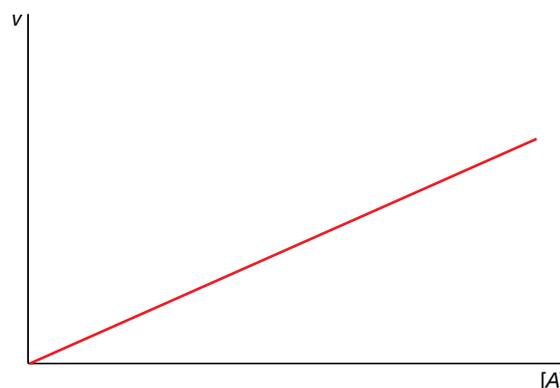
En una reacción de orden 0,  $v = k$ , y por lo tanto independiente de la  $[A]$ , por lo tanto sería una línea horizontal de valor  $k$  (gráfica 1).

En una reacción de orden 1,  $v = k \cdot [A]$ , y por lo tanto es una recta de ordenada en el origen 0 y de pendiente  $k$  (gráfica 2).

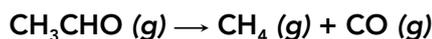
**Gráfica 1**



**Gráfica 2**



**6 Sabiendo que la reacción de descomposición del acetaldehído es:**



y su ecuación de velocidad:  $v = k \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^2$ , responde:

a) ¿Cuál es su orden de reacción?

b) ¿Qué representación tendrías que hacer para calcular el valor de  $k$ ?

a) La ecuación de velocidad  $v = k \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^2$  indica que su orden de reacción es 2 al ser el exponente del acetaldehído.

b) La representación a realizar sería  $\frac{1}{[A]}$  frente al tiempo para poder obtener una línea recta de pendiente  $k$  y de ordenada en el origen  $\frac{1}{[A]_0}$ .

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} \cdot (1 + [A]_0 \cdot k \cdot t) = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t$$

Podemos obtenerlo por integración de la ecuación de velocidad:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A]^2; \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \cdot dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -\int_0^t k \cdot dt \Rightarrow -\frac{1}{[A]} + \frac{1}{[A]_0} = -k \cdot t, \text{ de donde ordenando la ecuación para repre-}$$

sentar  $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t$ , y particularizando en nuestro problema, queda:

$$\frac{1}{[\text{CH}_3\text{CHO}]} = \frac{1}{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0} + k \cdot t$$

- 7 Un 35,5% de cierta reacción de primer orden se lleva a cabo en 4,90 min a 25 °C. ¿Cuál es la constante de velocidad?

En las reacciones de primer orden se cumple que:  $[A] = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$

Sustituyendo los valores en las concentraciones en moles ( $m/M_m$ ) dividido por  $V$  nos quedan eliminados todos los términos menos la masa (al ser iguales en los dos miembros). Por lo tanto:

$$m = m_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

Expresando  $m$  en tanto por uno respecto a  $m_0$ , obtenemos  $\frac{0,355 \cdot m_0}{m_0} = e^{-k \cdot t}$  y aplicando logaritmos nos queda:  $\ln 0,355 = -k \cdot t \Rightarrow -1,04 = -k \cdot 4,90$

de donde despejamos la constante de velocidad,  $k = 0,21 \text{ min}^{-1}$ .

- 8 Los siguientes datos de la velocidad de la reacción  $2A + B \rightarrow C$  se obtuvieron a 25 °C:

Exp.	$v_{\text{formación}}$ ( $M \cdot \text{min}^{-1}$ )	$[A]_i$ (M)	$[B]_i$ (M)
1	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,10	0,10
2	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,30	0,30
3	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,10	0,30
4	$8,0 \cdot 10^{-4}$	0,20	0,40

Tabla 4. Datos experimentales.

a) Determina los órdenes parciales y el orden total de reacción.

b) Calcula el valor de la constante cinética.

a) Para calcular los órdenes parciales debemos expresar las velocidades de reacción en los 4 casos indicados:

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

$$v_1 = k \cdot [0,1]^\alpha \cdot [0,1]^\beta = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$v_2 = k \cdot [0,3]^\alpha \cdot [0,3]^\beta = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$v_3 = k \cdot [0,1]^\alpha \cdot [0,3]^\beta = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$v_4 = k \cdot [0,2]^\alpha \cdot [0,4]^\beta = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$$

Dividiendo oportunamente para simplificar obtenemos:

$$\frac{v_1}{v_3} = \frac{k \cdot [0,1M]^\alpha \cdot [0,1M]^\beta}{k \cdot [0,1M]^\alpha \cdot [0,3M]^\beta} = \left(\frac{1}{3}\right)^\beta = 1 \text{ luego } \beta = 0. \text{ Es el orden parcial respecto al reactivo B.}$$

$$\frac{v_2}{v_3} = \frac{k \cdot [0,3M]^\alpha \cdot [0,3M]^\beta}{k \cdot [0,1M]^\alpha \cdot [0,3M]^\beta} = 3^\alpha = \frac{1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}}{4,0 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}} = 3 \text{ luego } \alpha = 1. \text{ Es el orden parcial respecto al reactivo A.}$$

El orden total será la suma de los órdenes parciales, es decir 1.

b) Para obtener  $k$  utilizamos una cualquiera de las ecuaciones:

$$k \cdot [0,1M]^1 \cdot [0,1M]^0 = 4,0 \cdot 10^{-4}, \text{ de donde } k = 4,0 \cdot 10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}.$$

- 9 La descomposición térmica del fosfano en fósforo e hidrógeno molecular es una reacción de primer orden:



La vida media de la reacción es 35 s a 680 °C. Calcula la constante de velocidad y el tiempo requerido para que se descomponga el 80% del fosfano.

Al ser una ecuación de primer orden  $v = k \cdot [\text{PH}_3]$

El  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$  en las reacciones de primer orden, y  $[A] = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$ .

Sustituyendo los valores de las concentraciones en moles ( $m/M_m$ ) dividido por  $V$  nos quedan eliminados todos los términos menos la masa, ya que son iguales en los dos miembros.

Por lo tanto,  $m = m_0 \cdot e^{-k \cdot t}$ , de donde, aplicando logaritmos neperianos:  $\ln\left(\frac{m}{m_0}\right) = -k \cdot t$ .

Se supone que es el 80% en masa, y por tanto:  $\ln\left(\frac{0,8 \cdot m_0}{m_0}\right) = -k \cdot t$ .

El valor de  $k$  lo obtenemos del  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ , con lo que  $k = 0,020 \text{ s}^{-1}$ , luego  $\ln 0,8 = -0,020 \cdot t$ ,

despejando  $t = -\frac{\ln 0,8}{0,020 \text{ s}^{-1}} = 11,16 \text{ s}$ .

### 3 Teoría de colisiones y teoría de transición

#### Página 135

- 1 Se tienen las reacciones A, B y C con las siguientes energías de activación: 200, 300 y 50 kJ. Indica la reacción más lenta y la más rápida.

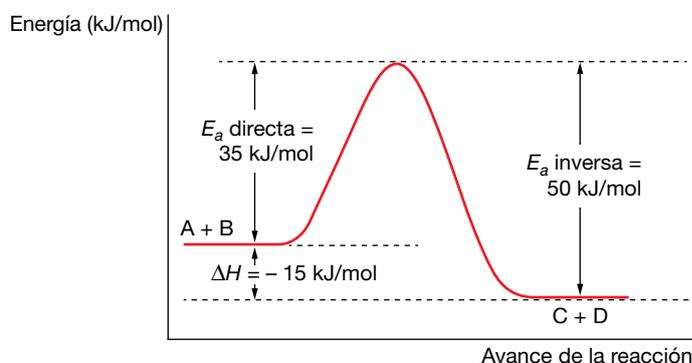
La reacción más lenta será la que tenga una energía de activación mayor, y la más rápida, la que la tenga menor: B (300 kJ) > A (200 kJ) > C (50 kJ).

- 2 ¿Es razonable suponer que las reacciones en fase gaseosa son, en general, más rápidas que las mismas reacciones en disolución por la mayor frecuencia de choques moleculares de las primeras?

Si; la mayor frecuencia de choques por la mayor velocidad de difusión en los gases respecto a los líquidos favorecerá el número de choques eficaces, que dependen estadísticamente de los primeros.

- 3 La energía de activación para la reacción  $A + B \rightarrow C + D$  es de 35 kJ/mol. Si la de su inversa es de 50 kJ/mol; el proceso directo, ¿es exotérmico o endotérmico?

Como es mayor la energía de activación de la reacción inversa, los productos tendrán menor energía que los reactivos y el proceso directo será exotérmico:  $\Delta H = H_p - H_r < 0$ .

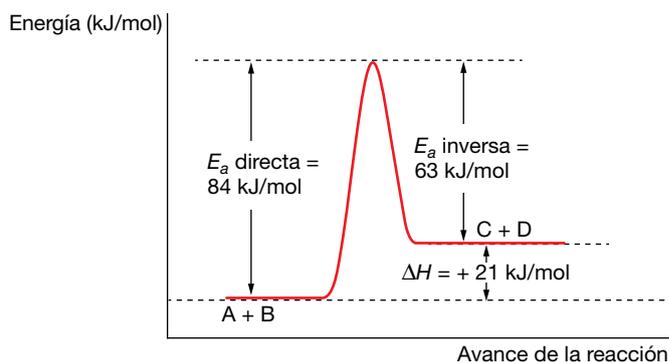


#### Página 136

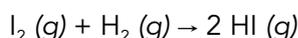
- 4 Para la reacción reversible  $A + B \rightleftharpoons C + D$  la variación de la entalpía de la reacción directa es + 21 kJ/mol. La energía de activación de la reacción directa es + 84 kJ/mol. a) ¿Cuál es la energía de activación de la reacción inversa?, b) haz un perfil de la reacción directa y de la inversa, expresado en un gráfico de energías frente al avance de la reacción.

$\Delta H = H_p - H_r > 0$ .  $\Delta H = +21$  kJ/mol. Reacción endotérmica.

$E_{ad} = +84$  kJ/mol.  $E_{ai} = +63$  kJ/mol



- 5 Se ha determinado la constante de velocidad de la reacción:  $I_2(g) + H_2(g) \rightarrow 2 HI(g)$  a las siguientes temperaturas:  $T_1 = 326$  °C,  $k_1 = 5,4 \cdot 10^{-4} M^{-1} \cdot s^{-1}$ ;  $T_2 = 410$  °C,  $k_2 = 2,8 \cdot 10^{-2} M^{-1} \cdot s^{-1}$ . Calcula la energía de activación de la reacción.



$$k = A \cdot e^{-E_a/R \cdot T} \Rightarrow k_1 = A \cdot e^{-E_a/R \cdot T_1} \text{ y } k_2 = A \cdot e^{-E_a/R \cdot T_2}$$

Aplicando logaritmos neperianos:  $\ln k_1 = -\frac{E_a}{R \cdot T_1}$ ;  $\ln k_2 = -\frac{E_a}{R \cdot T_2}$

Restando la segunda expresión de la primera:  $\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E_a}{R} \cdot \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1}\right) = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ ;

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

Sustituyendo valores:  $T_1 = 326 K + 273 K = 599 K$ ;  $T_2 = 410 K + 273 K = 683 K$ .

$$\ln \frac{2,8 \cdot 10^{-2} M^{-1} \cdot s^{-1}}{5,4 \cdot 10^{-4} M^{-1} \cdot s^{-1}} = \frac{E_a}{8,31 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \cdot \left(\frac{683 K - 599 K}{599 K \cdot 683 K}\right)$$

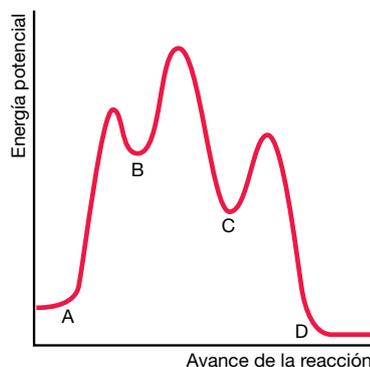
Y operando se obtiene:

$$E_a = 159869 J/mol = 159,9 kJ/mol.$$

## 4 Mecanismo de reacción

### Página 138

- 1 Examina el perfil de la reacción para la reacción de A a D que se da a continuación y contesta las siguientes preguntas:



- a) ¿Cuántos estados de transición hay?, b) ¿cuántos compuestos intermedios hay en la reacción?, c) ¿cuál es la etapa más lenta de la reacción?, d) ¿cuál es la etapa con la constante de velocidad más grande?, e) ¿cómo es la segunda etapa de la reacción, endotérmica o exotérmica?, f) ¿cómo es la reacción global, endotérmica o exotérmica?

- a) Hay tres estados de transición A-B; B-C y C-D (en los máximos).
- b) Hay dos intermedios B y C (en los mínimos). A son los reactivos y D los productos.
- c) La etapa más lenta es la que tenga mayor  $E_a$ , el paso de A a B.
- d) La relación entre la constante de velocidad y la  $E_a$  viene dada por la ecuación:  $\ln k = -\frac{E_a}{R \cdot T} + \ln A$ .  
A mayor valor de  $E_a$  menor valor de  $k$ . Luego a menor valor de  $E_a$  mayor valor de  $k$ . El paso de C a D.
- e) Es exotérmica, al tener mayor valor de energía B respecto a C.
- f) La reacción global es ligeramente exotérmica al tener mayor valor A respecto a D.

**Página 139**

**2** Para la reacción  $2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$  se ha propuesto el siguiente mecanismo de reacción:

1.ª etapa:  $\text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO}_3$  (rápida,  $k_1$ ,  $k_{-1}$ )

2.ª etapa:  $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$  (lenta,  $k_2$ )

3.ª etapa:  $\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2 \text{NO}_2$  (rápida,  $k_3$ )

a) ¿Cuál es su ecuación de velocidad?

b) Indica la molecularidad de cada reacción.

a) La clave determinante en la ecuación de velocidad es la etapa lenta; luego sería  $v = k_2 \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3]$ . Para introducir la  $[\text{N}_2\text{O}_5]$  que aparece inicialmente hay que establecer el equilibrio de la primera etapa.

Al existir un equilibrio se cumple que la velocidad de la reacción directa es igual a la velocidad de la reacción inversa. Luego:

$$k_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] = k_{-1} \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3]$$

de donde despejamos  $[\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$  y sustituimos ese producto en la velocidad de la etapa más lenta:

$$v = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$$

b) La primera sería unimolecular, la segunda bimolecular y la tercera bimolecular.

**3** La reacción  $2 \text{NO} (g) + \text{Cl}_2 (g) \rightarrow 2 \text{NOCl} (g)$  tiene una ecuación de velocidad  $v = k \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{Cl}_2]$

a) ¿Cuál es el orden de la reacción?

b) Se ha propuesto un mecanismo de reacción con las siguientes etapas:

1.ª etapa:  $\text{NO} (g) + \text{Cl}_2 (g) \rightarrow \text{NOCl}_2 (g)$

2.ª etapa:  $\text{NOCl}_2 (g) + \text{NO} (g) \rightarrow 2 \text{NOCl} (g)$

Si este mecanismo es correcto, ¿qué se puede concluir respecto de las velocidades relativas de estos pasos elementales?

Si la ecuación de velocidad es:  $v = k \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{Cl}_2]$  indica que es de orden total dos, de primer orden respecto al NO y de primer orden respecto al  $\text{Cl}_2$ .

Si ese es el mecanismo, la primera etapa es lenta y la segunda es rápida.

**4** Indica cuál de las siguientes especies no puede aislarse en una reacción: complejo activado, producto, intermediario, reactivo.

Reactivos y productos son lo más fácil de aislar. El intermediario, a veces, y el complejo activado es el que no puede aislarse al ser un estado en el que se forman y se rompen enlaces.

## 5 Factores que afectan a la velocidad de reacción

### Página 144

- 1** La energía de activación de una reacción química a 25 °C es de 50 kJ/mol. Determina cuánto aumenta la constante de velocidad de dicha reacción si la temperatura aumenta a 50 °C.

Partiendo de la ecuación de Arrhenius  $k = A \cdot e^{-E_a/R \cdot T}$  tendremos que aplicarla dos veces, cada una para su temperatura y constante de velocidad, ponerla en forma logarítmica y eliminar el factor de frecuencia.

$T_1 = 273 + 25 = 298$  K;  $T_2 = 273 + 50 = 323$  K. La  $E_a$  tenemos que expresarla en J,  $E_a = 50000$  J/mol y  $R = 8,314$  J/K · mol.

$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T_1}$  y  $\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T_2}$ . Restando la segunda de la primera obtenemos:

$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1}\right)$ . Sustituyendo valores y ordenando el paréntesis:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{50000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \left(\frac{323 \text{ K} - 298 \text{ K}}{298 \text{ K} \cdot 323 \text{ K}}\right) = 6014 \text{ K} \cdot \left(\frac{25}{96254 \text{ K}}\right) = 1,56$$

De donde  $\frac{k_2}{k_1} = 4,77$ . Y por lo tanto  $k_2 = 4,77 \cdot k_1$ . Es decir, aumenta 4,77 veces.

- 2** Para la reacción:  $\text{NO (g)} + \text{O}_3 \text{ (g)} \rightarrow \text{NO}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)}$  el factor de frecuencia  $A$  es  $8,7 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$ , y la energía de activación, 63 kJ/mol. ¿Cuál es la constante de velocidad para la reacción a 75 °C?

Se utiliza la ecuación Arrhenius  $k = A \cdot e^{-E_a/R \cdot T}$ ; o en la forma logarítmica:  $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T}$ .

La  $T = 273 \text{ K} + 75 \text{ K} = 348 \text{ K}$ , (recordar que la  $E_a$  hay que expresarla en julios y el valor de  $R$  es  $8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ).

Sustituyendo valores:  $\ln k = \ln 8,7 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1} - \frac{63000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot 348 \text{ K}}$

Operando obtenemos  $k = 2,87 \cdot 10^{-21} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , suponiendo una reacción de orden dos.

## 6 Catálisis

### Página 147

- 1** Considera el siguiente mecanismo para la reacción catalizada por enzimas:



Obtener una expresión de la ley de velocidad de la reacción en función de las concentraciones de E y S.

**Nota:** Para resolver la [ES], hay que tener en cuenta el hecho de que, en el equilibrio, la velocidad de la reacción directa es igual a la velocidad de la reacción inversa.

La ecuación de velocidad viene determinada por la etapa más lenta, luego  $v = k_2 \cdot [\text{ES}]$ . En el equilibrio las velocidades de la reacción directa e inversa son iguales:  $k \cdot [\text{E}] \cdot [\text{S}] = k_{-1} \cdot [\text{ES}]$ .

Despejando [ES] de la segunda igualdad y sustituyéndolo en la primera, obtenemos:

$$v = k_2 \cdot \frac{k}{k_{-1}} \cdot [\text{E}] \cdot [\text{S}]$$

- 2 Para una reacción enzimática se obtuvieron los siguientes datos de concentraciones de sustrato, [S], frente al tiempo:

t (min)	0	20	60	100	120
[S] (M)	1,00	0,90	0,70	0,50	0,40

Tabla 7. Datos experimentales

¿Cuál es el orden de la reacción respecto a S en el intervalo de tiempo estudiado?

Observamos los valores de  $v = \frac{\Delta[S]}{\Delta t}$ :

$$v_1 = \frac{(0,90 - 1,00)M}{(20 - 0)\text{min}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}; \quad v_2 = \frac{(0,70 - 0,90)M}{(60 - 20)\text{min}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1};$$

$$v_3 = \frac{(0,50 - 0,70)M}{(100 - 60)\text{min}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}; \quad v_4 = \frac{(0,40 - 0,50)M}{(120 - 100)\text{min}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Luego la velocidad es constante, y por lo tanto, la reacción es de orden cero.

- 3 ¿Cuáles son las analogías y diferencias entre la actividad catalítica del metal platino y la de una enzima?

El platino y la enzima reúnen las características generales de los catalizadores: disminuyen la energía de activación, y por lo tanto hacen que la reacción transcurra a mayor velocidad, y no aparecen en el balance de reactivos y productos de la reacción.

La diferencia entre ambos es que el catalizador inorgánico es inespecífico y la enzima es específica, hasta el extremo de utilizarse de manera diferenciada para una misma reacción en distintos tejidos. Además el catalizador biológico suele ser más eficaz en la acción catalítica.

## Actividades experimentales

### Página 157

#### Reacción de descomposición del agua oxigenada

**1** ¿Por qué el  $\text{H}_2\text{O}_2$  debe conservarse en cristales opacos?

Porque se descompone por la acción de la luz.

**2** Señala las dos semirreacciones redox de desproporción del oxígeno.

$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ : Reducción, donde el oxígeno pasa de  $-1$  a  $-2$ .

$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ : Oxidación, donde el oxígeno pasa de  $-1$  a  $0$ .

**3** Experimentalmente se encontró que la ley de velocidad es:

$$v = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{I}^-]$$

Se supone que la reacción es en dos etapas:

1ª etapa:  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{IO}^-$ ;  $k_1$

2ª etapa:  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{IO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{I}^-$ ;  $k_2$

a) ¿Cuál es la velocidad lenta y cuál es la rápida? Indica las expresiones de la ecuación de velocidad de las dos etapas.

b) ¿Qué especie actúa como intermediario?

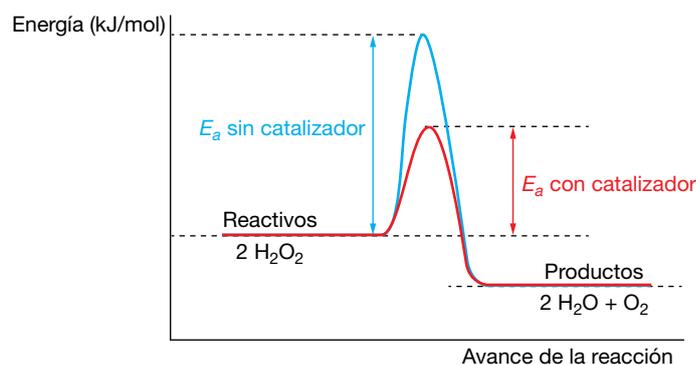
a) Se supone que la primera etapa es la lenta y la segunda la rápida, al coincidir la expresión de velocidad con la primera.

$$v_1 = k_1 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{I}^-]; v_2 = k_2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{IO}^-]$$

b) La especie que actúa como intermediario es el  $\text{IO}^-$ , que no aparece en la ecuación global al sumar las dos etapas:  $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

También desaparece el  $\text{I}^-$ , pero este es el catalizador, que al final permanece constante en la reacción, y por lo tanto, se incorpora a la constante de la ecuación de velocidad. Varía la velocidad si aumentamos la concentración del catalizador, pero en el balance  $\frac{\text{reactivos}}{\text{productos}}$  permanece constante.

**4** Dibuja el diagrama de energía potencial respecto al avance de la reacción con catalizador y sin catalizador.



La reacción es exotérmica.  $\Delta H < 0$ .

- 5** En la segunda catálisis (orgánica), la presencia del enzima catalasa específico de cada uno de los tres vasos acelera el proceso de oxidación. ¿Observas diferencia entre ellos?

Hay diferencia apreciable, ya que es específica en cada uno de ellos. La menos activa es la manzana y la más activa, el hígado.

- 6** ¿Qué ocurriría si se calentara en agua hirviendo el trozo de hígado, la patata o la manzana antes de usarlos? ¿Por qué crees que sucedería así? ¿Qué te confirma este hecho?

Al calentar se desnaturizaría la enzima, ya que es muy delicada con respecto a un aumento de temperatura, y no habría reacción.

- 7** Busca en Internet, o en tus libros de consulta, las reacciones de la catalasa, indica el proceso de acción del enzima, especificando el ion metálico responsable del proceso catalítico de descomposición.

El ion  $\text{Fe}^{2+}$  es en el que se fija el oxígeno en la reacción de descomposición del agua oxigenada, pasando a  $\text{Fe}^{3+}$ . El ion metálico se rodea de un grupo hemo y de cuatro subunidades de proteína, y su estructura es muy parecida a la de la hemoglobina.

En el equilibrio, aparece un complejo intermedio enzima-sustrato cuyo pH óptimo es 7,6.

Este enzima se encuentra en las mitocondrias de todos los tejidos y en los peroxisomas del hígado.

Páginas 158 y 159

## Velocidad de una reacción química

- 1 En el proceso  $2A + B \rightarrow C + 3D$ , la velocidad inicial de aparición de C es  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Calcula las velocidades iniciales de desaparición de A y B, y la velocidad inicial de formación de D.

$$v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{3} \cdot \frac{d[D]}{dt} = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -2 \cdot 0,5 = -1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; \frac{d[B]}{dt} = -0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; \frac{d[D]}{dt} = 3 \cdot 0,5 = 1,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

- 2 Escribe las expresiones de la velocidad para las siguientes reacciones en los términos de desaparición de los reactivos y de aparición de productos:

$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$  si la velocidad de desaparición de  $\text{I}_2(\text{g})$  es  $0,3 \text{ M/s}$ .

$4 \text{PH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{P}_4(\text{g}) + 6 \text{H}_2(\text{g})$  si la velocidad de formación de  $\text{P}_4(\text{g})$  es  $0,2 \text{ M/s}$ .

$$v = \frac{-d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{-d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{HI}]}{dt}; \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -0,3 \text{ M/s}; \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = -0,3 \text{ M/s}; \frac{d[\text{HI}]}{dt} = 2 \cdot 0,3 \text{ M/s} = 0,6 \text{ M/s}$$

$$v = -\frac{1}{4} \cdot \frac{d[\text{PH}_3]}{dt} = \frac{d[\text{P}_4]}{dt} = \frac{1}{6} \cdot \frac{d[\text{H}_2]}{dt}; \frac{d[\text{P}_4]}{dt} = 0,2 \text{ M/s}; \frac{d[\text{PH}_3]}{dt} = -4 \cdot 0,2 = -0,8 \text{ M/s}; \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = 6 \cdot 0,2 = 1,2 \text{ M/s}.$$

- 3 En el proceso  $A \rightarrow B + 2C$ , la concentración del reactivo A varía con el tiempo según:  $[A] = 0,03 - 8 \cdot 10^{-4} t$ , donde t está en minutos.

a) Obtén la fórmula que da la velocidad de reacción del proceso.

b) Calcula la  $v_{\text{inicial}}$ .

c) Calcula la velocidad al cabo de 5 minutos.

a)  $v = \frac{d[A]}{dt} = -8 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$ .

b) La misma.

c)  $v = \frac{[A]_t - [A]_0}{t - 0} = \frac{(0,03 - 8 \cdot 10^{-4} \cdot 5 - 0,03) \text{ M}}{5 \text{ min}} = -8 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Es, por tanto, una reacción de orden 0.

- 4 La reacción de descomposición de A da lugar a B y C según la reacción ajustada:  $2A \rightarrow 2B + C$ . Si un recipiente de 2 L contiene inicialmente 0,5 moles de la sustancia A y al transcurrir un tiempo de 20 s se observa que quedan 0,2 moles de A. Calcula:

a) La velocidad media de reacción en ese tiempo.

b) Las concentraciones finales de B y C.

c) El número total de moles que contiene el recipiente en el instante final.

a)  $\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{[A]_t - [A]_0}{t - 0} = \frac{\left(\frac{0,2 - 0,5}{2}\right) \text{ moles/L}}{(20 - 0) \text{ s}} = \left(\frac{-0,15 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}}{20 \text{ s}}\right) = -7,5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ .

b)  $[B] = \frac{0,3}{2} = 0,15 \text{ M}$ ;  $[C] = 0,075 \text{ M}$ .

c) En el instante final A desaparece quedando solo B y C.  $[B]_f = [A]_i$ , por lo tanto  $0,25 \text{ M}$ , la concentración de C será la mitad =  $0,125 \text{ M}$ .

Como el enunciado pide número total de moles y el recipiente es de 2 L:  
Moles de B finales =  $0,25 \text{ M} \cdot 2 \text{ L} = 0,50 \text{ mol}$ ; Moles de C finales =  $0,125 \text{ M} \cdot 2 \text{ L} = 0,250 \text{ mol}$ .

Moles totales:  $0,500 + 0,250 = 0,750 \text{ moles}$ .

## Ecuación cinética

**5** Las especies A y B siguen una reacción con esta estequiometría:

«3 A reaccionan con B dando lugar a los productos C y D en proporción 1C: 2D». Experimentalmente se sabe que es de primer orden con respecto a cada uno de los reactivos. Escribe la ecuación química y la cinética, calcula el orden total de reacción e indica las unidades de  $k$ .

Ecuación química:  $3 A + B \rightarrow C + 2 D$

Ecuación cinética:  $v = k \cdot [A] \cdot [B]$ ; el orden total es dos.

Unidades de  $k$ :  $k = \frac{v}{[A] \cdot [B]} = \frac{M \cdot s^{-1}}{M \cdot M} = M^{-1} \cdot s^{-1}$ .

**6** La constante de velocidad de una reacción de primer orden es  $45 \text{ s}^{-1}$ . ¿Cuál es la constante de velocidad en minutos?

$$k = \frac{v}{[A]} = \frac{1}{t} = 45 \text{ s}^{-1}$$

El factor de conversión es  $60 \text{ s/min}$ . Luego  $k = 45 \text{ s}^{-1} \cdot 60 \text{ s} \cdot \text{min}^{-1} = 2700 \text{ min}^{-1}$ .

**7** ¿De qué propiedades depende la constante de velocidad de una reacción?

- La naturaleza de los reactivos.
- La temperatura.
- La concentración de los reactivos.
- La concentración de los productos.

$$k = A \cdot e^{-E_a/R \cdot T}$$

- $k$  depende de la naturaleza de los reactivos y productos al depender de la  $E_a$  y de la temperatura.
- Al aumentar la temperatura, aumenta  $k$  y al aumentar la  $E_a$ , disminuye el valor de  $k$ . La  $E_a$  es independiente de la  $T$ .
- y d)  $k$  y  $E_a$  son independientes de las concentraciones de reactivos y productos.

**8** Considera la reacción de orden cero:  $A \rightarrow \text{Productos}$ .

- Escribe la ecuación de velocidad de la reacción.
- ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad?

a)  $v = k$

b) Las unidades de  $k = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = M \cdot s^{-1}$ .

**9** Determina el orden global de las reacciones a las que se aplican estas ecuaciones de velocidad:

a)  $v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$

b)  $v = k$

c)  $v = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}$

d)  $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$

e)  $v = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{I}^-]$

Orden global = suma de órdenes parciales

a) 2

b) 0

c)  $1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$

d)  $2+1 = 3$

e)  $1+1 = 2$

- 10** ¿Cuál es la vida media de un compuesto si el 65% de una muestra se descompone en 50 min? Supón una cinética de primer orden.

$$v = k \cdot [A]; t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

En una cinética de primer orden:  $\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k \cdot t$

Se entiende que los datos corresponden al 65% en masa.

En la concentración, la masa molecular y el volumen se simplifican al dividir en numerador y denominador, quedándonos  $\ln 0,65 = -k \cdot 50 \Rightarrow k = 8,6 \cdot 10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ .

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{8,6 \cdot 10^{-3}} = 80,6 \text{ min}$$

- 11** En la reacción  $a A + b B \rightarrow \text{Productos}$ , se obtuvieron los siguientes resultados:

Experimento	[A] mol · L <sup>-1</sup>	[B] mol · L <sup>-1</sup>	v (mol · L <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> )
1	0,25	0,25	0,015
2	0,50	0,25	0,030
3	0,25	0,50	0,060
4	0,50	0,50	0,120

Tabla 10. Datos experimentales.

Indica el orden de la reacción respecto a cada reactivo, el orden total, la constante de velocidad y la ecuación de velocidad.

Para obtener los órdenes de la reacción respecto a cada reactivo aplicamos sucesivas veces la ecuación genérica de la velocidad de una reacción química:

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

$$v_1 = k \cdot [0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\alpha \cdot [0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\beta = 0,015$$

$$v_2 = k \cdot [0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\alpha \cdot [0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\beta = 0,030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$v_3 = k \cdot [0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\alpha \cdot [0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\beta = 0,060$$

$$v_4 = k \cdot [0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\alpha \cdot [0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\beta = 0,120 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Hacemos el cociente  $\frac{v_1}{v_2} = \frac{k \cdot [0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\alpha \cdot [0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\beta}{k \cdot [0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\alpha \cdot [0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\beta}$ ; quedando:  $\frac{1}{2} = \frac{1}{2^\alpha} \Rightarrow \alpha = 1$

y del cociente  $\frac{v_1}{v_3} = \frac{k \cdot [0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\alpha \cdot [0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\beta}{k \cdot [0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\alpha \cdot [0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\beta}$  queda:  $\frac{1}{4} = \frac{1}{2^\beta} \Rightarrow \beta = 2$

El orden total sería la suma de los órdenes parciales:  $1 + 2 = 3$ .

La  $k$  la obtenemos en cualquiera de las ecuaciones:  $v_1 = k \cdot [0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^1 \cdot [0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^2 = 0,015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ s}^{-1} \Rightarrow k = \frac{0,015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^3}$ ;  $k = 0,96 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

La ecuación de velocidad resulta:  $v = 0,96 \cdot [A] \cdot [B]^2$

- 12** El estudio experimental de una reacción entre los reactivos A y B ha dado los siguientes resultados:

Experimento	[A] mol · L <sup>-1</sup>	[B] mol · L <sup>-1</sup>	v (mol · L <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> )
1	0,05	0,05	$1,27 \cdot 10^{-4}$
2	0,10	0,05	$2,54 \cdot 10^{-4}$
3	0,10	0,10	$5,08 \cdot 10^{-4}$

Tabla 11. Datos experimentales.

Indica el orden de la reacción respecto a cada reactivo, el orden total, la constante de velocidad y la ecuación de velocidad.

Para obtener los órdenes de la reacción respecto a cada reactivo aplicamos sucesivas veces la ecuación genérica de la velocidad de una reacción química:

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

$$v_1 = k \cdot [0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\alpha \cdot [0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\beta = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_2 = k \cdot [0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\alpha \cdot [0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\beta = 2,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_3 = k \cdot [0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\alpha \cdot [0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\beta = 5,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Podemos hacer el cociente  $\frac{v_1}{v_2} = \frac{k \cdot [0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\alpha \cdot [0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\beta}{k \cdot [0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\alpha \cdot [0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\beta}$  y al simplificar queda:

$$\frac{1,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{2,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = \frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^\alpha, \text{ de donde } \alpha = 1.$$

Podemos hacer también el cociente  $\frac{v_2}{v_3} = \frac{k \cdot [0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\alpha \cdot [0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\beta}{k \cdot [0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\alpha \cdot [0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\beta}$ ; quedando:

$$\frac{2,54 \cdot 10^{-4}}{5,08 \cdot 10^{-4}} = \frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^\beta, \text{ de donde } \beta = 1.$$

El orden total sería la suma de los órdenes parciales  $1 + 1 = 2$ .

La  $k$  la obtenemos sustituyendo datos en cualquiera de las ecuaciones:

$$v_1 = k \cdot [0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^1 \cdot [0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^1 = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k = \frac{1,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = 0,051 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Y la ecuación de velocidad resulta:  $v = 0,051 \cdot [A] \cdot [B]$

### 13 El estudio experimental de una reacción entre los reactivos A y B ha dado los siguientes resultados:

Experimento	[A] mol · L <sup>-1</sup>	[B] mol · L <sup>-1</sup>	v mol · L <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup>
1	0,10	0,10	0,0090
2	0,20	0,10	0,036
3	0,15	0,20	0,018
4	0,10	0,30	0,027

Tabla 12. Datos experimentales.

Indica el orden de la reacción respecto a cada reactivo, el orden total, la constante de velocidad y la ecuación de velocidad.

Para obtener los órdenes de la reacción respecto a cada reactivo aplicamos sucesivas veces la ecuación genérica de la velocidad de una reacción química:

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

$$v_1 = k \cdot [0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\alpha \cdot [0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\beta = 9,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_2 = k \cdot [0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\alpha \cdot [0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\beta = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_3 = k \cdot [0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\alpha \cdot [0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\beta = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_4 = k \cdot [0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\alpha \cdot [0,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\beta = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Podemos hacer el cociente:  $\frac{v_2}{v_1} = \frac{k \cdot [0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\alpha \cdot [0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\beta}{k \cdot [0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\alpha \cdot [0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\beta}$  quedando:

$$\frac{3,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{9,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = 4 = (2)^\alpha, \text{ de donde } \alpha = 2.$$

También podemos hacer el cociente:  $\frac{v_4}{v_1} = \frac{k \cdot [0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\alpha \cdot [0,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\beta}{k \cdot [0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\alpha \cdot [0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\beta}$  obteniendo:

$$\frac{2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{9,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = 3 = (3)^\beta, \text{ de donde } \beta = 1.$$

El orden total sería la suma de los órdenes parciales  $2 + 1 = 3$ .

La  $k$  la obtenemos sustituyendo datos en cualquiera de las ecuaciones:

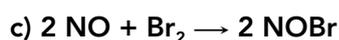
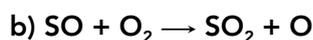
$$v_1 = k \cdot [0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^1 \cdot [0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^1 = 9,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k = 9,00 \cdot \frac{10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{10^{-2} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = 0,9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

La ecuación de velocidad resulta:  $v = 0,9 \cdot [A]^2 \cdot [B]$

## Mecanismo de reacción

**14** Clasifica las siguientes reacciones elementales indicando su molecularidad:



Las reacciones de a) y b) son bimoleculares, c) es trimolecular.

**15** Distingue entre un inhibidor, un promotor y un catalizador.

Un **inhibidor** es una sustancia que disminuye la velocidad de la reacción, por lo tanto aumenta la energía de activación de la reacción.

Un **promotor** es una sustancia que favorece la acción del catalizador; un **veneno** es la sustancia que bloquea su acción. Por sí mismo no puede actuar como catalizador. Suele añadirse al soporte para mejorar la acción del catalizador, la causa de su actuación puede ser física o química.

Un **catalizador** es una sustancia que aumenta la velocidad de la reacción, por lo tanto disminuye la energía de activación de la reacción.

## Factores que afectan a la velocidad de reacción

**16** Dadas las mismas concentraciones de los reactivos, la reacción  $\text{CO} (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{COCl}_2 (\text{g})$  a  $250^\circ \text{C}$  es  $1,50 \cdot 10^3$  veces más rápida que la misma reacción a  $150^\circ \text{C}$ . Calcula la energía de activación para esta reacción. Supón que el factor de frecuencia permanece constante.

Partimos de  $k = A \cdot e^{-E_a/R \cdot T}$  y tomamos logaritmos:  $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T}$

Aplicamos dos veces la ecuación y operamos, restando la segunda ecuación de la primera, después de pasar las temperaturas a grados Kelvin:  $T_1 = 273 + 150 = 423 \text{ K}$ ;  $T_2 = 273 + 250 = 523 \text{ K}$  y  $R = 8,314 \text{ J/mol K}$ :

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T_1}; \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T_2}$$

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

$$\text{Sustituyendo valores y operando queda: } \ln 1,50 \cdot 10^3 = \left( \frac{E_a}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \right) \cdot \left( \frac{523 \text{ K} - 423 \text{ K}}{423 \text{ K} \cdot 523 \text{ K}} \right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow E_a = 134459 \text{ J} = 1,34 \cdot 10^2 \text{ kJ.}$$

- 17** Calcula la energía de activación de una reacción cuya constante de velocidad vale  $k_1 = 3,46 \cdot 10^{-5} \cdot \text{s}^{-1}$  a 298 K y  $k_2 = 9,63 \cdot 10^{-5} \cdot \text{s}^{-1}$  a 305 K.

El problema requiere utilizar la ecuación de Arrhenius,  $k = A \cdot e^{-E_a/R \cdot T}$ , que, tomando logaritmos queda:  $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T}$

La aplicamos dos veces y operamos, restando la segunda ecuación de la primera, y tomamos  $R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ :

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T_1}; \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T_2}$$

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

Sustituyendo valores y operando queda:  $\ln \frac{9,63 \cdot 10^{-5}}{3,46 \cdot 10^{-5}} = \left( \frac{E_a}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \right) \cdot \left( \frac{305 \text{ K} - 298 \text{ K}}{305 \text{ K} \cdot 298 \text{ K}} \right) \Rightarrow$   
 $\Rightarrow E_a = 110133 \text{ J} = 1,10 \cdot 10^2 \text{ kJ}$ .

- 18** Calcula la constante de velocidad de una reacción a 305 K si su valor a 298 K es  $k_1 = 3,46 \cdot 10^{-5} \cdot \text{s}^{-1}$  y su energía de activación es de 111 kJ/mol.

Utilizamos la ecuación de Arrhenius,  $k = A e^{-E_a/R \cdot T}$ , y tomamos logaritmos:  $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T}$

Aplicamos dos veces la ecuación y operamos, restando la segunda ecuación de la primera y tomamos  $R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ :

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T_1}; \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T_2}$$

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

Sustituyendo valores y operando queda:

$$\ln \frac{k_2}{3,46 \cdot 10^{-5}} = \left( \frac{111000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \right) \cdot \left( \frac{305 \text{ K} - 298 \text{ K}}{305 \text{ K} \cdot 298 \text{ K}} \right) \Rightarrow k_2 = 9,67 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

- 19** El azúcar se oxida en las células del cuerpo a 37 °C. Sin embargo, fuera del cuerpo, dicha reacción solo ocurre a temperaturas superiores a 600 °C. ¿Cómo se puede explicar esta diferencia?

La explicación radica en la acción de las enzimas, que modifican la energía de activación, y la aparición de multitud de intermedios. El proceso de oxidación de la glucosa en las células se denomina **glucolisis** e intervienen en él un conjunto de enzimas muy complejo para obtener el piruvato. En la glucolisis se forman muchos compuestos intermedios derivados de la glucosa, participando como intermediarios energéticos: el ATP/ADP+P como agente fosforilante y el NADH/NAD<sup>+</sup> como coenzima reductor.

- 20** Existe muy poca diferencia energética para convertir el grafito en diamante, en cambio es muy difícil el proceso inverso. ¿Cuál puede ser la causa?

El valor de la energía de activación es muy alto, tanto en la reacción directa como en la inversa, al tener que romper muchos enlaces. Solo se produce la reacción con fines industriales a 2000 °C y 105 atm con catalizador.

$\text{C (s, grafito)} \rightarrow \text{C (s, diamante)}$  tiene solo un  $\Delta H = +1,9 \text{ kJ}$ . Este valor ha sido obtenido por combustión de ambos por separado y aplicando la ley de Hess.

- 21** La variación de la constante de velocidad con la temperatura para la reacción de primer orden:



viene dada en la siguiente tabla. Determina gráficamente la energía de activación para la reacción.

Temperatura (K)	Valor de $k$ ( $\text{s}^{-1}$ )
298	$1,74 \cdot 10^{-5}$
308	$6,61 \cdot 10^{-5}$
318	$2,51 \cdot 10^{-4}$
328	$7,59 \cdot 10^{-4}$
338	$2,40 \cdot 10^{-3}$

**Tabla 13. Datos experimentales.**

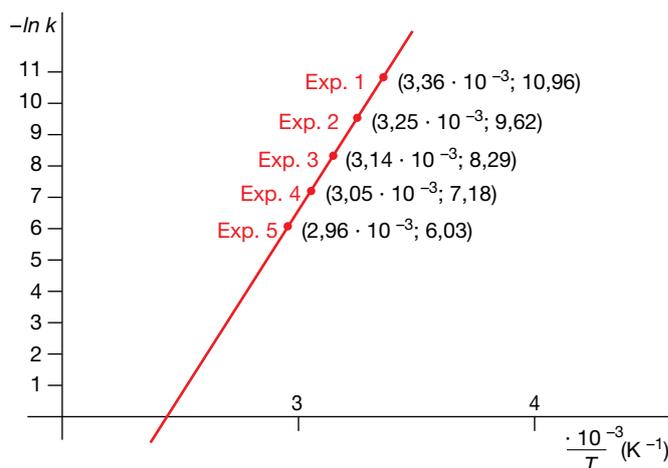
Para determinar el valor de la  $E_a$  tendremos que utilizar la ecuación de arrhenius:  $k = A \cdot e^{-E_a/R \cdot T}$ , y posteriormente, debemos aplicar logaritmos:  $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T}$

Comparando con la ecuación de una recta debemos linealizar haciendo la gráfica  $\ln k$  frente a  $\frac{1}{T}$ , siendo la ordenada en el origen  $\ln A$  y  $-\frac{E_a}{R}$  la pendiente.

Preparamos la tabla de datos a representar:

	$\ln k$	$1/T$ ( $1/\text{K}$ )
Exp. 1	-10,96	$3,36 \cdot 10^{-3}$
Exp. 2	-9,62	$3,25 \cdot 10^{-3}$
Exp. 3	-8,29	$3,14 \cdot 10^{-3}$
Exp. 4	-7,18	$3,05 \cdot 10^{-3}$
Exp. 5	-6,03	$2,96 \cdot 10^{-3}$

Por comodidad representamos  $-\ln k$  frente a  $\frac{1}{T}$  para que todos los valores sean positivos, luego  $-\ln k = -\ln A + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$



La pendiente de esta recta será  $\frac{E_a}{R}$ , luego  $E_a = \text{pte} \cdot R$

Con los puntos señalados en la gráfica, tenemos:

$$\text{Pendiente} = \frac{(7,18 - 10,96)}{(3,05 \cdot 10^{-3} - 3,36 \cdot 10^{-3}) \text{K}^{-1}} = \frac{-3,78}{-0,31 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}} = 12,19 \cdot 10^3 \text{ K}$$

$$12,19 \cdot 10^3 \text{ K} = \frac{E_a}{R} \Rightarrow E_a = 12,19 \cdot 10^3 \text{ K} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ J}$$

Para obtener la pendiente numéricamente:

$\ln k_i - \ln k_f$		$1/T_f - 1/T_i$		$E_a/R$	$E_a$ (J)
$\ln k_1 - \ln k_2$	-1,34	$1/T_2 - 1/T_1$	$-0,11 \cdot 10^{-3}$	$12,18 \cdot 10^3$	$1,013 \cdot 10^5$
$\ln k_2 - \ln k_3$	-1,33	$1/T_3 - 1/T_2$	$-0,11 \cdot 10^{-3}$	$12,09 \cdot 10^3$	$1,005 \cdot 10^5$
$\ln k_3 - \ln k_4$	-1,11	$1/T_4 - 1/T_3$	$-0,09 \cdot 10^{-3}$	$12,33 \cdot 10^3$	$1,025 \cdot 10^5$
$\ln k_4 - \ln k_5$	-1,15	$1/T_5 - 1/T_4$	$-0,09 \cdot 10^{-3}$	$12,78 \cdot 10^3$	$1,062 \cdot 10^5$

Obteniendo como media el valor de  $E_a = 1,026 \cdot 10^5$  J.

Podemos observar que, como era de esperar, se obtienen valores prácticamente iguales.

## 22 Argumenta si son correctas estas afirmaciones:

- Una estequiometría sencilla asegura un mecanismo de reacción sencillo.
  - En una reacción que ocurre por pasos, la velocidad total está determinada por el paso más rápido.
  - La constante de velocidad de una reacción depende solo de la temperatura.
  - La velocidad de una reacción depende de la temperatura y de las concentraciones instantáneas de los reactivos.
  - Una ley de velocidad sencilla indica que la reacción ocurre en un solo paso.
- Falso; la estequiometría puede ser sencilla pero no lo tienen por qué ser las etapas elementales. Ej:  $H_2 + Br_2 \rightarrow 2 HBr$  da lugar a un orden de reacción complejo.
  - Falso; está determinada por el más lento, ya que es el que tiene más energía de activación.
  - Falso;  $k = A \cdot e^{-E_a/R \cdot T}$ , depende de A, la  $E_a$  y T.
  - Verdadero;  $v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$ , también depende de otros factores como el orden parcial de los reactivos, pero la afirmación es básicamente cierta.
  - Falso; lo que indica es que representa a la velocidad más lenta.