

Cuestiones y Problemas del Tema 5: Cinética química

1. En la reacción $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$, en un momento dado el hidrógeno está reaccionando a la velocidad de $0,090 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$: **a)** Calcula la velocidad a la que está reaccionando el nitrógeno. **b)** Determina con qué velocidad se forma el amoníaco en ese momento.

a) Para la reacción anterior se cumple que:

$$v_m = -\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$$

En enunciado indica que la velocidad de reacción del hidrógeno es: $v = -\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = 0,090$ por lo que la velocidad de reacción del nitrógeno será:

$$-\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} \rightarrow \frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = \frac{1}{3} \cdot 0,090 = 0,030 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

b) De igual modo calculamos la velocidad de formación del amoníaco:

$$-\frac{1}{3} \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} \rightarrow \frac{1}{3} \cdot 0,090 = \frac{1}{2} \frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} \rightarrow \frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = 0,060 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

2. Considera la reacción de descomposición térmica del fosfano: $4 PH_3(g) \rightarrow P_4(g) + 6 H_2(g)$
En un momento dado se está formando P_4 a una velocidad de $0,013 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. ¿A qué velocidad se está formando el hidrógeno? ¿Cuál es la velocidad de desaparición del PH_3 ?

Sol.: $0,078 \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$; $0,052 \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$.

3. Para el proceso: $2 NO(g) + 2 H_2(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 2 H_2O(g)$

La ecuación de la velocidad es $v = k \cdot [NO]^2 \cdot [H_2]$.

a) Indique el orden de reacción con respecto a cada uno de los reactivos.

b) ¿Cuál es el orden total de la reacción?

c) Deduzca las unidades de la constante de velocidad.

a) Orden respecto a NO: 2; Orden respecto a H_2 : 1.

b) Orden total: $2 + 1 = 3$

$$c) K = \frac{v}{[NO]^2 \cdot [H_2]} = \frac{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}{(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^2 \cdot (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})} = \frac{\text{L}^2\cdot\text{s}^{-1}}{\text{mol}^2}$$

4. La ecuación de velocidad de cierta reacción es $v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$. Razone si las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas:

a) Las unidades de la constante de velocidad son $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$.

b) Si se duplican las concentraciones de A y de B, en igualdad de condiciones, la velocidad de reacción será ocho veces mayor.

c) Si se disminuye el volumen a la mitad, la velocidad de reacción será ocho veces mayor.

Sol.: F; V; V.

5. Para la reacción: $2A + B \rightarrow C$, se ha comprobado experimentalmente que es de segundo orden respecto al reactivo A y de orden cero respecto al reactivo B.

a) Escriba la ecuación de velocidad.

b) ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad?

c) ¿Influye la temperatura en la velocidad de reacción? ¿Cómo?

Sol.: $v = k \cdot [A]^2$; $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$; Si.

6. Para la reacción $A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$ el valor de la constante de velocidad a una cierta temperatura es $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

a) ¿Cuál es el orden de la reacción?

b) ¿Cuál es la ecuación de velocidad?

c) A esa misma temperatura, ¿cuál será la velocidad de la reacción cuando la concentración de A sea 0,242 M?

$$a) v = k \cdot [A]^x \rightarrow [A]^x = \frac{v}{k} \rightarrow (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^x = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}} = \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} = (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-2} \rightarrow x = 2$$

Por tanto, la reacción es de segundo orden.

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

$$c) v = k \cdot [A]^2 = 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,242^2 = 8,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

7.

Experimer	[A ₀] (M)	[B ₀] (M)	v ₀ (M·s ⁻¹)
1	0,1	0,1	5,5·10 ⁻⁶
2	0,2	0,1	2,2·10 ⁻⁵
3	0,1	0,3	1,65·10 ⁻⁵
4	0,1	0,6	3,3·10 ⁻⁵

Se ha medido la velocidad en la reacción $A + 2B \rightarrow C$ a 25°C, para lo que se han diseñado cuatro experimentos, obteniéndose como resultados la siguiente tabla de valores. Determina los órdenes de reacción parciales y total, la constante de velocidad y la velocidad cuando las concentraciones de A y B sean ambas $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

Comparando las experiencias 1 y 3 donde la concentración de A permanece constante:

$$\frac{v_1}{v_3} = \frac{k[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}{k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta} \rightarrow \frac{5,5 \cdot 10^{-6}}{1,65 \cdot 10^{-5}} = \frac{k \cdot [0,1]^\alpha \cdot [0,1]^\beta}{k \cdot [0,1]^\alpha \cdot [0,3]^\beta} \rightarrow \frac{1}{3} = \frac{1}{3^\beta} \rightarrow \beta = 1$$

Comparando las experiencias 1 y 2 donde la concentración de B permanece constante:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}{k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta} \rightarrow \frac{5,5 \cdot 10^{-6}}{2,2 \cdot 10^{-5}} = \frac{k \cdot [0,1]^\alpha \cdot [0,1]^\beta}{k \cdot [0,2]^\alpha \cdot [0,1]^\beta} \rightarrow \frac{1}{2^2} = \frac{1}{2^\alpha} \rightarrow \alpha = 2$$

El orden total es: $\alpha + \beta = 2 + 1 = 3$

Por tanto la ecuación de la velocidad es: $v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$

Sustituyendo en la ecuación anterior los datos de una de las experiencias, la constante de velocidad será:

$$5,5 \cdot 10^{-6} = k \cdot 0,1^2 \cdot 0,1 \rightarrow k = \frac{5,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,1^3 \text{ mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v = 5,5 \cdot 10^{-3} \cdot (5 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 6,875 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

8.

Experimento	[CO] (M)	[NO ₂] (M)	v ₀ (M·h ⁻¹)
1	3·10 ⁻⁴	0,4·10 ⁻⁴	2,28·10 ⁻⁸
2	3·10 ⁻⁴	0,8·10 ⁻⁴	4,56·10 ⁻⁸
3	3·10 ⁻⁴	0,2·10 ⁻⁴	1,14·10 ⁻⁸
4	6·10 ⁻⁴	0,4·10 ⁻⁴	4,56·10 ⁻⁸
5	1,8·10 ⁻³	0,4·10 ⁻⁴	13,68·10 ⁻⁸

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

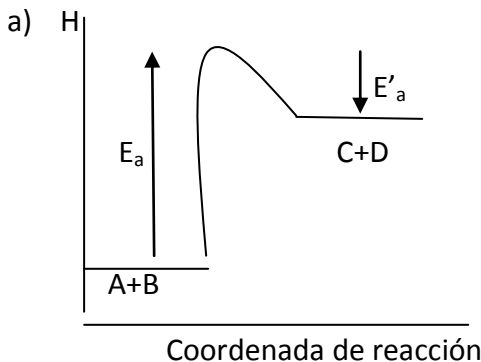
Sol.: 2; $1,9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$; $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$.

9. Para una reacción hipotética: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$, en unas condiciones determinadas, la energía de activación de la reacción directa es 90 kJ/mol, mientras que la energía de activación de la reacción inversa es 55 kJ/mol.

a) Represente, en un diagrama energético, las energías de activación de la reacción directa e inversa.

b) La reacción directa, ¿es exotérmica o endotérmica? Razone la respuesta.

c) Indique cómo influirá en la velocidad de reacción la utilización de un catalizador.



b) $\Delta H = E_a - E'_a = 90 - 55 = 35 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \rightarrow$ Como $\Delta H > 0$ la reacción es endotérmica

c) Un catalizador rebaja la energía de activación permitiendo que un mayor número de moléculas alcancen el complejo activado y aumentando así la velocidad de reacción

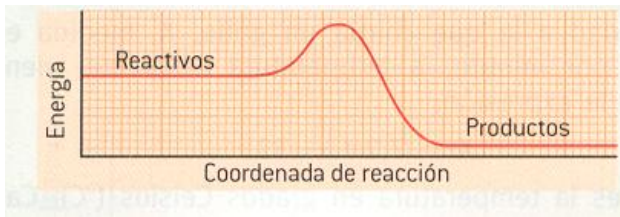
10. Para una reacción hipotética: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$, en unas condiciones determinadas, la energía de activación de la reacción directa es 31 kJ, mientras que la energía de activación de la reacción inversa es 42 kJ. a) Represente, en un diagrama energético, las energías de activación de la reacción directa e inversa.

b) La reacción directa, ¿es exotérmica o endotérmica? Razone la respuesta.

c) Indique cómo influirá en la velocidad de reacción la utilización de un catalizador.

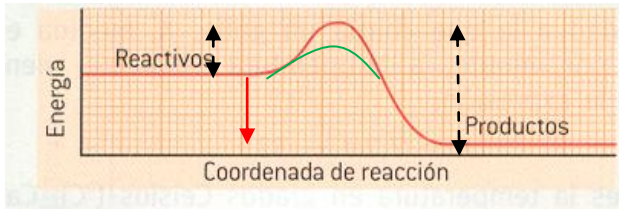
Sol.: b) Exotérmica; c) Aumenta.

11. Teniendo en cuenta la gráfica adjunta:



positivo?

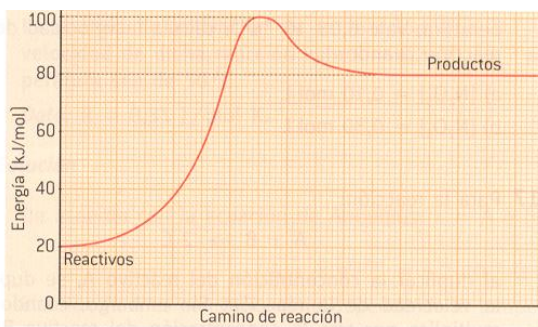
- Indique si la reacción es exotérmica o endotérmica.
- Represente el valor de ΔH de reacción.
- Represente la curva de reacción al añadirle un catalizador positivo.
- ¿Qué efectos produce el añadir un catalizador



- $\Delta H = E_a - E'_a < 0$ Reacción exotérmica
- Flecha roja
- Línea curva verde
- Un catalizador rebaja la energía de activación permitiendo que un mayor número de moléculas alcancen el complejo activado y aumentando así la

velocidad de reacción (línea verde). Los catalizadores no van a afectar en absoluto las variables termodinámicas del proceso ΔH o ΔG ni el equilibrio, la única influencia que tendrán será que el equilibrio se alcanza antes.

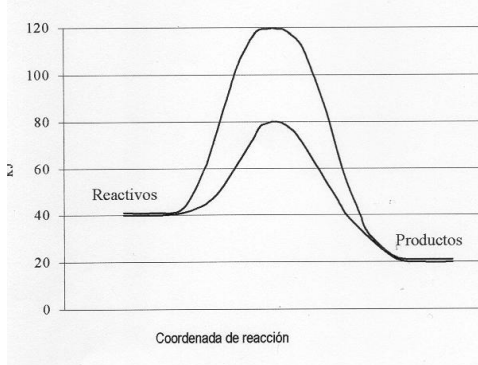
12. La figura siguiente muestra el diagrama de energía potencial para el sistema reaccionante:



- ¿Cuánto vale la energía de activación para esta reacción?
- ¿Se trata de una reacción endotérmica o exotérmica?
- Represente la curva de reacción al añadirle un catalizador positivo.

Sol.: $E_{a,d} = 80$ kJ/mol, $E_{a,i} = 20$ kJ/mol; Exotérmica.

13. La figura muestra dos caminos posibles para una cierta reacción. Uno de ellos corresponde a la reacción en presencia de un catalizador:



- ¿Cuál es el valor de la energía de activación de la reacción catalizada?
- ¿Cuál es el valor de la entalpía de la reacción?
- ¿Qué efecto producirá un aumento de la temperatura en la velocidad de la reacción?

Sol.: 40 kJ/mol; - 20 kJ/mol; Aumenta.

14. Para cierta reacción química, la constante de velocidad se duplica al aumentar la temperatura desde 260 K hasta 300 K. Calcular: a) La energía de activación; b) La constante de velocidad a 350 K si a 298 K es $0,015 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$. (Dato: $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

a)

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \rightarrow \ln \frac{2k_1}{k_1} = \frac{E_a}{8,31 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1}{260} - \frac{1}{300} \right) \rightarrow E_a = \frac{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot \ln 2}{\left(\frac{1}{260} - \frac{1}{300} \right)}$$

$$= 11,23 \text{ kJ/mol}$$

b)

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \rightarrow \ln \frac{k_2}{1,5 \cdot 10^{-2}} = \frac{11,23}{8,31 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{350} \right) = 0,674 \rightarrow$$

$$\ln k_2 - \ln 1,5 \cdot 10^{-2} = 0,674 \rightarrow \ln k_2 = \ln 1,5 \cdot 10^{-2} + 0,674 = -3,526 \rightarrow k_2 = e^{-0,526}$$

$$= 0,0294 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

15. Para cierta reacción química, la constante de velocidad se triplica al aumentar la temperatura desde 10°C hasta 30°C. Calcular:

a) La energía de activación.

b) La constante de velocidad a 50°C si a 25°C es 0,024 mol⁻¹ L s⁻¹. (Dato: R = 8,31 J mol⁻¹ K⁻¹)

Sol.: 39,14 kJ/mol; 0,0815 mol⁻¹·L·s⁻¹.

PEBAU 2017

16. Indique verdadero o falso para las siguientes afirmaciones, justificando la respuesta:

a) En una reacción del tipo A + B → C, el orden total es siempre 2.

b) Al aumentar la temperatura a la que se realiza una reacción aumenta siempre la velocidad.

c) La presencia de un catalizador aumenta únicamente la velocidad de la reacción directa.

Sol.: F; V; F.

17. La reacción: A + 2 B + C → D + E, tiene como ecuación de velocidad v = k·[A]²·[B]

a) ¿Cuáles son los órdenes parciales de la reacción y el orden total?

b) Deduzca las unidades de la constante de velocidad.

c) Justifique cuál es el reactivo que se consume más rápidamente.

Sol.: A:2, B:1, C:0, Total 3; mol⁻²·L²·s⁻¹; B.

PEvAU 2018

18. La reacción CO (g) + NO₂ (g) → CO₂ (g) + NO (g) tiene la siguiente ecuación de velocidad obtenida experimentalmente: v = k [NO₂]². Justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

a) La velocidad de desaparición del CO es igual a la velocidad de desaparición del NO₂

b) La constante de velocidad no depende de la temperatura porque la reacción se produce en fase gaseosa.

c) El orden total de la reacción es 1 porque la velocidad solo depende de la concentración de NO₂.

Sol.: V; F; F.

19. Experimentalmente se halla que la reacción A → B + C, en fase gaseosa, es de orden 2 respecto de A.

a) Escriba la ecuación de velocidad.

b) Explique cómo variará la velocidad de reacción si el volumen disminuye a la mitad.

c) Calcule la velocidad cuando [A]=0,3 M, si la constante de velocidad es k=0,36 L·mol⁻¹·s⁻¹.

Sol.: v = k·[A]²; Aumenta 4 veces; 0,0324 M·s⁻¹.

PEBAU 2019

20. Si la reacción $2A \rightarrow B + C$ es de primer orden, justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

a) La velocidad de la reacción disminuye al formarse cantidades crecientes de B y C.

b) La ecuación de velocidad es $v = [A]^2$.

c) Al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de la reacción.

Sol.: V; F; V.

21. La reacción elemental $A + B \rightarrow C$ es de orden 1 para cada reactivo.

a) Escriba la ecuación de velocidad correspondiente a dicha reacción.

b) A una determinada temperatura la velocidad inicial es de $6,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ y las concentraciones de A y B son $0,17 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, calcule la constante de velocidad indicando sus unidades.

c) Justifique qué le ocurriría a la velocidad de la reacción si se adiciona un catalizador.

Sol.: $v = k\cdot[A]\cdot[B]$; $235,3 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$; Aumenta.