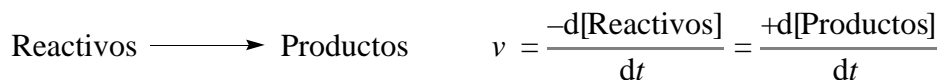


# 11 Velocidades y mecanismos de las reacciones químicas

- 11.1 Velocidades de reacción
- 11.2 Obtención experimental de la ley de velocidad para una reacción química
- 11.3 Mecanismos de reacción
- 11.4 Variación de la energía en el transcurso de una reacción
- 11.5 Catálisis

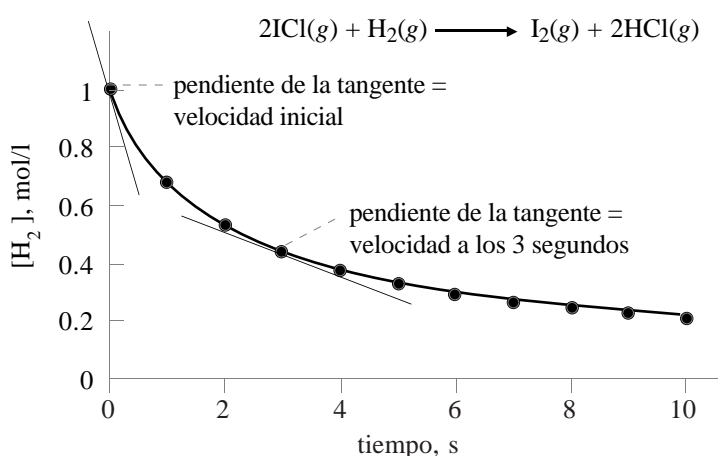
## 11.1 Velocidades de reacción

La *cinética química* estudia las velocidades de las reacciones químicas y los *mecanismos* a través de los cuales éstas se producen. La *velocidad de reacción* es la velocidad con la que desciende la concentración de un reactivo o aumenta la de un producto en el curso de una reacción.



Se ha encontrado que la velocidad de una reacción depende de la naturaleza de los reactivos (estado físico, grosor de partícula, etc), la concentración de los reactivos, la temperatura y los catalizadores.

**Ley de velocidad.** Del estudio **experimental** de la cinética de una reacción química, se deduce su *ley de velocidad*, que es una ecuación que expresa la velocidad en función de las concentraciones de las sustancias que toman parte en la reacción y que normalmente tiene la forma  $v = k[\text{Reactivos}]^x$  (figura 11.1).



**Figura 11.1.** Gráfica de la concentración de hidrógeno frente a tiempo para la reacción entre ICl 2,000 M y H<sub>2</sub> 1,000 M. La velocidad de reacción (instantánea) es igual a la tangente a la curva en el instante considerado. La velocidad de reacción disminuye con el tiempo, debido a la disminución de la concentración de reactivos. A partir de los datos experimentales, se deduce la siguiente ley de velocidad:

$$v = k[\text{ICl}][\text{H}_2]$$

donde *k* es la *constante de velocidad*, la cual depende de factores como la temperatura. Obsérvese esta relación entre las diferentes formas de expresar la velocidad:

$$v = \frac{-d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{-d[\text{ICl}]}{dt} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HCl}]}{dt}$$

**Orden de reacción.** El *orden de reacción con respecto a un reactivo* es el exponente de su término de concentración en la ley velocidad. El *orden de reacción global* es la suma de los exponentes de todos los términos de concentración (tabla 11.1).

**Ecuación de velocidad integrada.** Para calcular la concentración de reactivo que quedará transcurrido un tiempo o el tiempo necesario para que determinada cantidad de reactivo se consuma, es útil integrar la ecuación de velocidad (tabla 11.2). La *vida media*,  $t_{1/2}$ , de un reactivo es el tiempo necesario para que su concentración pase a ser la mitad del valor inicial. Para una reacción de primer orden, la vida media no depende la concentración del reactivo (tabla 11.2).

## 11.2 Obtención experimental de la ley de velocidad para una reacción química

Se obtendrá la ley de velocidad de la reacción  $\text{IO}_3^- + 3\text{HSO}_3^- \longrightarrow \text{I}^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$ .

## 11.3 Mecanismos de reacción

**Teoría de las colisiones.** Esta teoría, que deriva de la teoría cinético-molecular, propone que para que

**Tabla 11.1. Leyes de velocidad y ordenes de algunas reacciones químicas**

Reacción	Ley de velocidad	Órdenes de reacción
$2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \longrightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$v = \frac{-d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$	Primer orden
$2\text{NO}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$v = \frac{-d[\text{NO}_2]}{dt} = k[\text{NO}_2]^2$	Segundo orden
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$	$v = \frac{-d[\text{H}_2]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$	Segundo orden $\left\{ \begin{array}{l} \text{Primer orden para } \text{H}_2 \\ \text{Primer orden para } \text{I}_2 \end{array} \right.$
$\text{CHCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CCl}_4(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$	$v = \frac{-d[\text{CHCl}_3]}{dt} = k[\text{CHCl}_3][\text{Cl}_2]^{1/2}$	Orden $1\frac{1}{2}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Primer orden para } \text{CHCl}_3 \\ \text{Orden } \frac{1}{2} \text{ para } \text{Cl}_2 \end{array} \right.$
$2\text{O}_3(\text{g}) \longrightarrow 3\text{O}_2(\text{g})$	$v = \frac{-d[\text{O}_3]}{dt} = k[\text{O}_3][\text{O}_2]^{-1}$	Orden cero $\left\{ \begin{array}{l} \text{Primer orden para } \text{O}_3 \\ \text{Orden } -1 \text{ para } \text{O}_2 \end{array} \right.$
$2\text{NH}_3(\text{g}) \xrightarrow{\Delta, \text{Pt}} \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	$v = \frac{-d[\text{NH}_3]}{dt} = k$	Orden cero

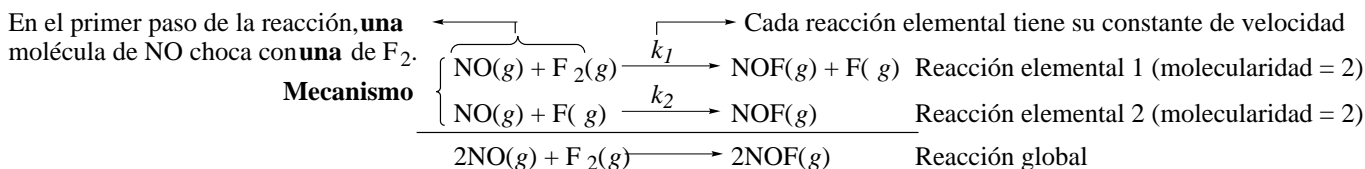
**Tabla 11.2. Formas integradas de las leyes de velocidad**

Orden	Ley de velocidad	Forma integrada	Vida media
0	$v = \frac{-d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^0 = k$	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$	
1	$v = \frac{-d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]$	$\ln \frac{[\text{A}]}{[\text{A}]_0} = -kt$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$v = \frac{-d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^2$	$\frac{1}{[\text{A}]} = \frac{1}{[\text{A}]_0} + kt$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[\text{A}]_0}$
3	$v = \frac{-d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^3$	$\frac{1}{[\text{A}]^2} = \frac{1}{[\text{A}]_0^2} + 2kt$	
$n > 1$	$v = \frac{-d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^n$	$\frac{1}{[\text{A}]^{n-1}} = \frac{1}{[\text{A}]_0^{n-1}} + (n-1)kt$	$[\text{A}] = \text{concentración de reactivo a tiempo } t$ $[\text{A}]_0 = \text{concentración inicial de reactivo}$

pueda producirse una reacción química entre átomos, iones o moléculas, es preciso que éstos experimenten primeramente colisiones. Según esta teoría, la velocidad de la reacción dependerá de

- la frecuencia de los choques (concentración, estado de los reactivos, temperatura (velocidad), etc)
- la frecuencia de los choques con orientación adecuada (naturaleza de los reactivos, etc)
- la frecuencia de los choques con energía suficiente para llegar al estado de transición (temperatura).

**Mecanismos de reacción.** La mayoría de reacciones transcurren por *mecanismos* de varias etapas, llamadas *reacciones elementales*. La ecuación de una reacción elemental indica la *molecularidad* (número de partículas que colisionan) de los reactivos implicados en el choque que produce la reacción.



**Molecularidad y orden de reacción.** Se puede predecir que la ley de velocidad para una reacción *elemental* (no global) viene dada por el producto de la constante de velocidad por las concentraciones de los reactivos en esa etapa. Es decir, en una reacción elemental, orden y molecularidad coinciden.

Etapas Elementales	Molecularidad	Ley de velocidad	Proporcional al número de choques por unidad de tiempo
$\text{A} \longrightarrow \text{producto}$	unimolecular	$v = k[\text{A}]$	Los procesos de molecularidad mayor de tres son muy escasos, ya que es muy poco probable que 4 o más partículas del tipo adecuado colisionen con la orientación y energía adecuadas al mismo tiempo.
$\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{producto}$	bimolecular	$v = k[\text{A}][\text{B}]$	
$\text{A} + \text{A} \longrightarrow \text{producto}$	bimolecular	$v = k[\text{A}]^2$	
$2\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{producto}$	termolecular	$v = k[\text{A}]^2[\text{B}]$	

Choques eficaces por unidad de tiempo, cuando las concentraciones son la unidad

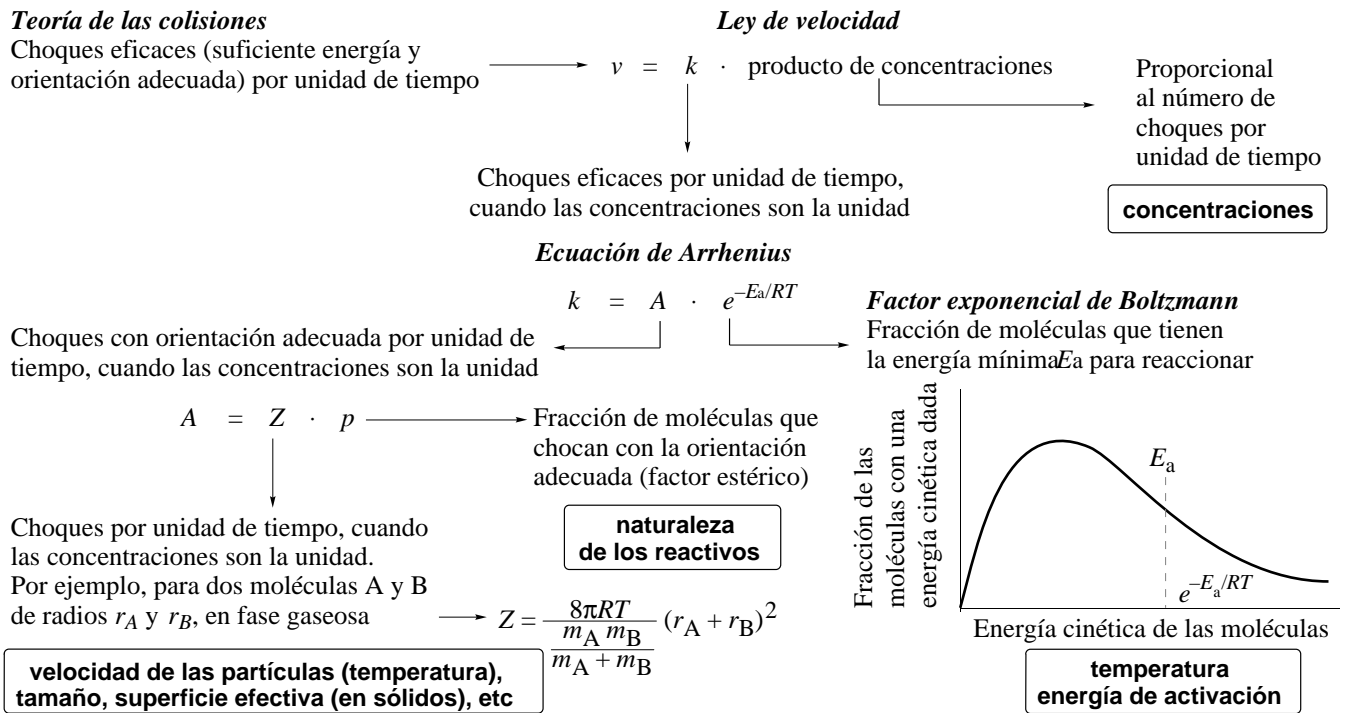
**Mecanismo y ley de velocidad.** La *etapa determinante de la velocidad* en un mecanismo es la reacción elemental más lenta, pues gobierna la velocidad de la reacción global. De esta forma, se puede saber si un mecanismo propuesto para una reacción es o no coherente con la ley de velocidad experimental.

<b>El mecanismo</b>	$\begin{array}{l} \text{NO}(g) + \text{F}_2(g) \xrightarrow{k_1} \text{NOF}(g) + \text{F}(g) \quad \text{Etapa lenta} \\ \text{NO}(g) + \text{F}(g) \xrightarrow{k_2} \text{NOF}(g) \quad \text{Etapa rápida} \\ \hline 2\text{NO}(g) + \text{F}_2(g) \longrightarrow 2\text{NOF}(g) \end{array}$	<b>es coherente con la ley de velocidad obtenida experimentalmente</b>	$v = k[\text{NO}][\text{F}_2]$
---------------------	---	--	--------------------------------

**11.4 Variación de la energía en el transcurso de una reacción**

**Teoría del estado de transición.** Esta teoría vincula la cinética y termodinámica de una reacción. Para reaccionar, las moléculas necesitan distorsionarse formando un *complejo activado*. La *energía de activación*,  $E_a$  es la energía que deben absorber los reactivos para alcanzar el estado activado (fig. 11.2). En una reacción de varias etapas, cada una tiene su complejo activado y su barrera de activación (fig. 11.3).

**Ecuación de Arrhenius.** La velocidad de una reacción aumenta al elevar la temperatura. Mediante observaciones experimentales, Arrhenius obtuvo una relación matemática entre la constante de velocidad y la temperatura,  $k = Ae^{-E_a/RT}$ , donde  $A$  es una constante que depende de la reacción (figura 11.4). La teoría de las colisiones, permite deducir teóricamente la ecuación de Arrhenius y darle un sentido físico.



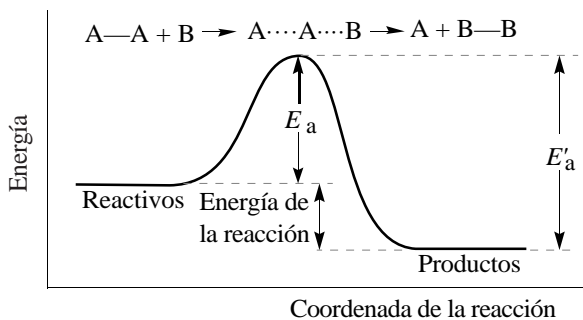
**11.5. Catálisis**

Un catalizador es una sustancia que proporciona a una reacción un mecanismo alternativo que tiene una menor energía de activación (figura 11.5). Un catalizador no es consumido en la reacción, ni afecta a sus aspectos termodinámicos (calor de reacción, equilibrio químico, etc). Un catalizador es *homogéneo* cuando está presente en la misma fase que los reactivos y *heterogéneo* cuando está en fase distinta. Un problema práctico de los catalizadores es que pueden ser *envenenados* (inactivados).

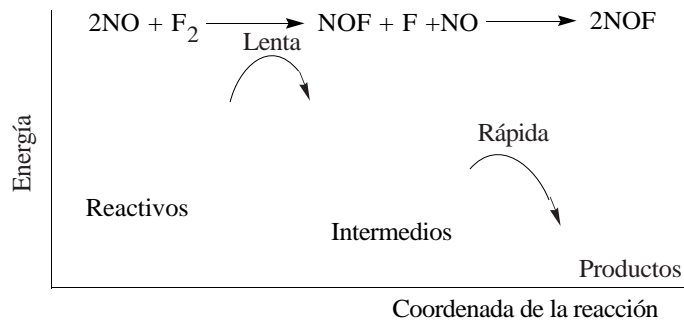
**Enzimas.** Los enzimas son grandes y complejas moléculas de proteína que actúan como catalizadores en los procesos biológicos.

**Bibliografía**

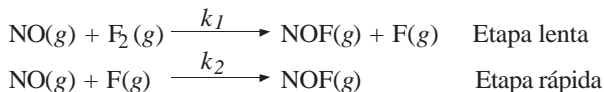
Atkins, págs. 431–475; Dickerson, págs. 768–815; Masterton, págs. 447–478; Russell, págs. 395–431; Whitten, págs. 467–496.



**Figura 11.2.** Diagrama de energía para una etapa de una reacción. La energía de los reactivos viene dada por el “pie” izquierdo de la barrera, mientras que la de los productos, por el “pie” derecho. La cima de la barrera representa la energía del complejo activado. La energía de activación para el proceso directo es  $E_a$  mientras que  $E'_a$  es la energía de activación del proceso inverso (Productos  $\rightarrow$  Reactivos). Obsérvese que la energía total de la reacción es  $E'_a - E_a$ , que para la reacción representada corresponde a un proceso exotérmico.



**Figura 11.3.** Diagrama de energía para la reacción  $2NO(g) + F_2(g) \longrightarrow 2NOF(g)$  de acuerdo al mecanismo propuesto

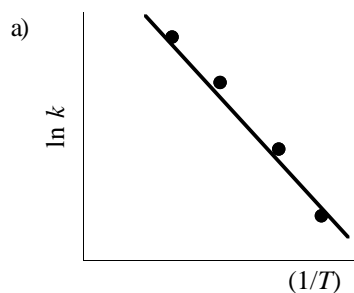


Cada proceso elemental tiene su propia barrera de activación. Como la primera etapa es la etapa lenta, su barrera de activación es más elevada que la barrera de la segunda etapa.

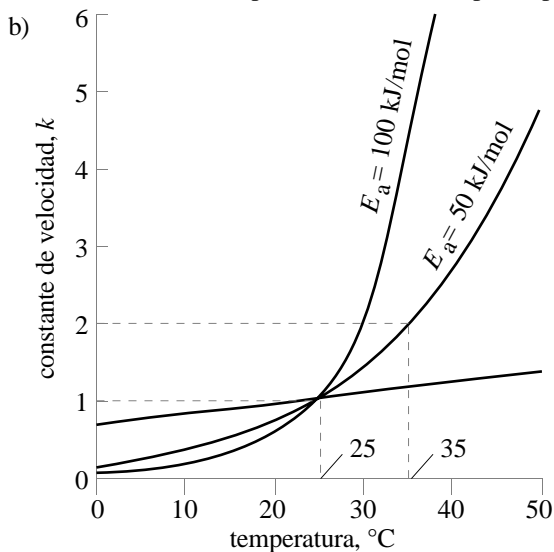
**Figura 11.4.** a) La ecuación de Arrhenius puede escribirse también en forma logarítmica

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$$

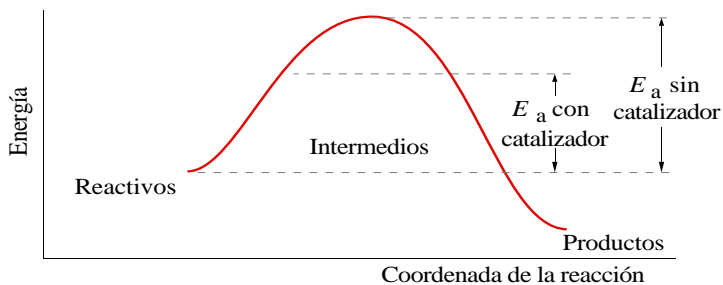
Una reacción se dice que muestra un *comportamiento de Arrhenius* cuando la gráfica  $\ln k$  frente a  $(1/T)$  es una línea recta, cuya pendiente es negativa e igual a  $E_a$ . No todas las reacciones muestran un comportamiento de Arrhenius, aunque muchas sí lo muestran en ciertos rangos de temperatura.



b) Gráficas de  $k$  frente a temperatura para reacciones que muestran el comportamiento de Arrhenius. Se muestran tres gráficas para tres valores distintos de la energía de activación. Obsérvese que la velocidad aumenta mucho más rápidamente con la temperatura en las reacciones con barrera de activación alta. Muchas reacciones que se producen a temperatura ambiente tienen una energía de activación de aproximadamente 50 kJ/mol. Para estas reacciones un aumento de 10 °C en torno a la temperatura ambiente duplica aproximadamente su velocidad.



El valor de  $A$  ha sido tomado arbitrariamente para que en todos los casos  $k = 1$  a  $t = 25$  °C.



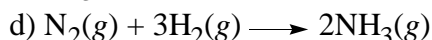
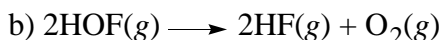
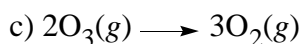
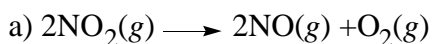
**Figura 11.5.** Un catalizador acelera una reacción alterando el mecanismo de forma que la energía de activación disminuye. Al ser menor la barrera a superar, hay más moléculas con suficiente energía para sobrepasarla, y la reacción es más fácil. Obsérvese que la forma de la barrera ha cambiado porque el mecanismo ha cambiado. En el ejemplo de la figura, la reacción sin catalizador se produce en una sola etapa, mientras que el proceso con catalizador se produce en dos etapas (Reactivos  $\rightarrow$  Intermedios e Intermedios  $\rightarrow$  Productos)

**Seminarios**

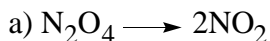
**ley de velocidad y orden de reacción**

11.1 ¿Cuáles son las unidades en las que vendrá dada la constante de velocidad para una reacción a) de primer orden, b) de segundo orden y c) de tercer orden, cuando las concentraciones se expresan en mol l<sup>-1</sup>?

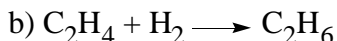
11.2 Para cada una de las siguientes reacciones, expresa la relación entre las velocidades de cambio de [productos] y [reactivos]:



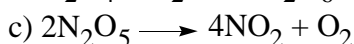
11.3 Para cada una de las siguientes reacciones, da el orden global y el orden respecto de cada una de las sustancias. Da también las unidades de la constante de velocidad para cada caso.



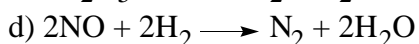
$v = k[\text{N}_2\text{O}_4]$



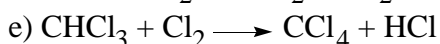
$v = k[\text{C}_2\text{H}_4][\text{H}_2]$



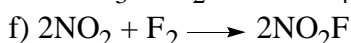
$v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$



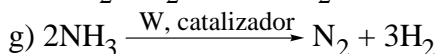
$v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$



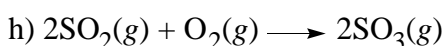
$v = k[\text{CHCl}_3][\text{Cl}_2]^{1/2}$



$v = k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$



$v = k[\text{NH}_3]^0 = k$



$v = k[\text{SO}_2]/[\text{SO}_3]^{1/2}$

11.4 La ley de velocidad de una reacción química se puede determinar:

- a) a partir de la ecuación química ajustada, mediante cálculos teóricos.
- b) midiendo la velocidad de reacción como una función de las concentraciones de los reactivos.
- c) midiendo la velocidad de reacción como una función de la temperatura.

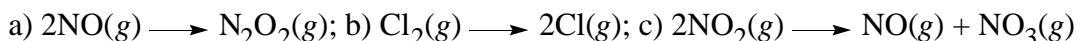
**orden, molecularidad y mecanismo**

11.5 Define: a) reacción elemental, b) molecularidad, c) etapa determinante de la velocidad, d) intermedio de reacción, e) energía de activación.

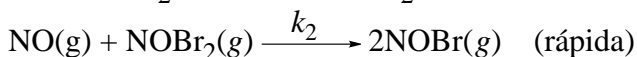
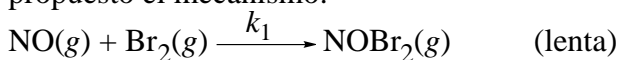
11.6 ¿Significa lo mismo la reacción elemental  $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{C}$  que  $2\text{A} + 2\text{B} \longrightarrow 2\text{C}$ ? ¿Y si son reacciones globales?

11.7 ¿Qué diferencia existe entre *orden* y *molecularidad* de una reacción química? ¿Cuándo pueden coincidir?

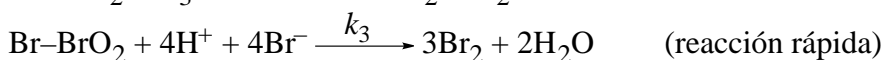
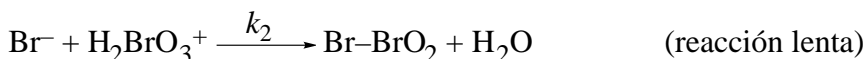
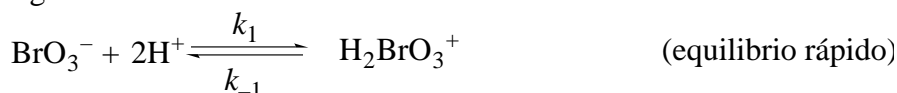
11.8 Escribe una ley de velocidad para cada una de las siguientes reacciones elementales, y clasifícalas como unimoleculares, bimoleculares o termoleculares:



11.9 Deduce la ley de velocidad para la reacción entre monóxido de nitrógeno y bromo para la que se ha propuesto el mecanismo:



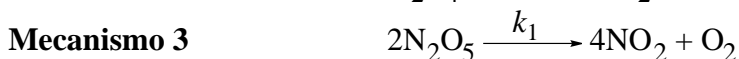
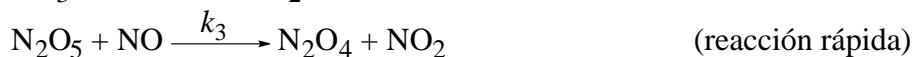
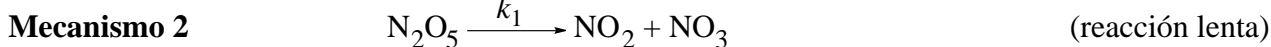
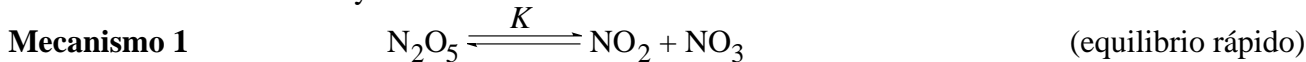
11.10 Supongamos que la reacción  $5\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ \longrightarrow 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  transcurre según el mecanismo siguiente:



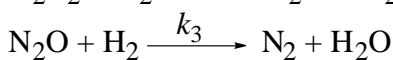
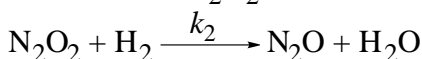
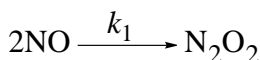
Deduce la ecuación de velocidad concordante con el mecanismo anterior, expresando la constante de velocidad de la reacción global en términos de las constantes de velocidad de las etapas individuales y de las concentraciones de  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{Br}^-]$  y  $[\text{BrO}_3^-]$ .

11.11 La descomposición del  $\text{N}_2\text{O}_5$  gaseoso transcurre según la reacción  $\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 2\text{NO}_2 + 1/2 \text{O}_2$ . La ecuación de velocidad experimental es  $-d[\text{N}_2\text{O}_5]/dt = k[\text{N}_2\text{O}_5]$ . De los siguientes mecanismos, ¿cuáles

no son coherentes con la ley de velocidad?



11.12 Para la reacción  $2\text{NO}(g) + 2\text{H}_2(g) \longrightarrow \text{N}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$  se ha propuesto el siguiente mecanismo:



La expresión de velocidad observada es  $v = k[\text{NO}]^2$ . Si el mecanismo anterior es correcto, ¿cuál es la etapa determinante del proceso?

11.13 Sugiere un mecanismo para la reacción  $\text{H}_2(g) + \text{Br}_2(g) \longrightarrow 2\text{HBr}(g)$  en ciertas condiciones en las que su ley de velocidad es  $v = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$ , sabiendo que la velocidad cae drásticamente si se adicionan sustancias que eliminen hidrógeno y bromo atómico muy rápidamente.

**factores que afectan a la velocidad de reacción**

11.14 ¿Cómo afectan a la velocidad de reacción los siguientes factores?

a) la temperatura; b) la reducción del volumen del recipiente en una reacción en fase gaseosa?; c) el tiempo?; d) la adición de catalizador?

¿Cómo están presentes dichas variables en la ecuación de velocidad?

11.15 Indica si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:

a) Es posible cambiar la constante de velocidad de una reacción cambiando la temperatura.

b) Si evoluciona a temperatura constante, la velocidad de una reacción de primer orden permanece constante.

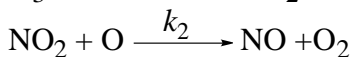
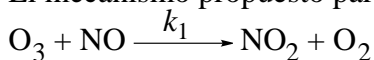
c) Si evoluciona a temperatura constante, la constante de velocidad de una reacción de primer orden cambia.

d) La constante de velocidad para una reacción es independiente de las concentraciones de los reactivos.

11.16 Para cocinar alimentos con agua en ebullición a grandes alturas se requieren tiempos más prolongados que a nivel de mar. ¿Por qué?

**catálisis**

11.17 El mecanismo propuesto para la descomposición del ozono mediante el monóxido de nitrógeno es:



¿Cuál es el papel desempeñado por el NO en este proceso?

11.18 Di si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:

a) La concentración de un catalizador puede aparecer en la ley de velocidad.

b) Un catalizador siempre es consumido en la reacción.

11.19 ¿Qué efecto tiene un catalizador sobre: a) el calor de reacción, b) el estado activado y c) el equilibrio químico?

**cinética y energía**

11.20 Para la reacción hipotética  $A + B \longrightarrow C + D$ , la energía de activación es de 32 kJ/mol. Para la reacción inversa ( $C + D \longrightarrow A + B$ ), la energía de activación es de 58 kJ/mol. ¿Es exotérmica o endotérmica la reacción  $A + B \longrightarrow C + D$ ?

11.21 ¿Qué criterios utilizarías para saber si una reacción química es: a) rápida; b) espontánea; c) endotérmica?

11.22 ¿Por qué una llama enciende un cigarrillo, pero el cigarrillo sigue ardiendo después de apartar la llama?

**Problemas**

**ley de velocidad**

11.1 La reacción  $A \longrightarrow B + C$  es de primer orden en  $[A]$  y tiene una vida media de 30 min.

(a) Calcula la constante de velocidad.

(b) Si  $[A]$  es inicialmente  $0,10 \text{ mol l}^{-1}$ , ¿cuál será su valor después de 24,0 h?

11.2 La reacción de descomposición de una sustancia A es de primer orden. Cuando se parte de una disolución  $0,10 \text{ mol l}^{-1}$  en A, al cabo de 60 s se ha transformado el 5,0% dicha sustancia.

a) Calcula la constante de velocidad.

b) Calcula el porcentaje de A que se habrá descompuesto al cabo de 60 s, si se parte de una disolución  $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ .

11.3 Una sustancia que descompone mediante un proceso de segundo orden, tarda 2h 20 min en reducir su concentración inicial de  $10 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  a  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . ¿Cuál es la constante de velocidad de la reacción de descomposición?

11.4 De una reacción de segundo orden en A se sabe que la velocidad de reacción es  $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$  cuando la concentración es  $0,10 \text{ mol l}^{-1}$ . Calcula:

a) La constante de velocidad; b) La velocidad de la reacción cuando la concentración de A es  $0,050 \text{ mol l}^{-1}$ .

11.5 Una reacción de segundo orden en A tiene una constante de velocidad de  $3,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$ . Si en 0,50 minutos ha reaccionado el 2,0% de A, calcula la velocidad inicial de la reacción.

**determinación experimental de la ley de velocidad**

11.6 A 298 K, la descomposición de pentóxido de dinitrógeno,  $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \longrightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ , dio los resultados tabulados en la siguiente tabla. Traza una gráfica de las concentraciones frente al tiempo y calcula las velocidades instantáneas para cada uno de los tiempos. Determina el orden y la constante de velocidad de la reacción.

<i>Tiempo (s)</i>	0	4000	8000	12000	16000
<i>[N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] (mol l<sup>-1</sup>)</i>	$2,15 \cdot 10^{-3}$	$1,88 \cdot 10^{-3}$	$1,64 \cdot 10^{-3}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$

11.7 A 700 K, la síntesis de yoduro de hidrógeno,  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ , dio los resultados tabulados en la siguiente tabla. Traza una gráfica de las concentraciones frente al tiempo y calcula las velocidades instantáneas para cada uno de los tiempos.

<i>Tiempo (s)</i>	0	1000	2000	3000	4000	5000
<i>[HI] (mol l<sup>-1</sup>)</i>	0	$11,2 \cdot 10^{-3}$	$14,4 \cdot 10^{-3}$	$15,8 \cdot 10^{-3}$	$16,8 \cdot 10^{-3}$	$17,4 \cdot 10^{-3}$

11.8 Determina el orden de la reacción  $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \longrightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  a partir de estos datos experimentales:

<i>[N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] (mol l<sup>-1</sup>)</i>	1,00	0,50	0,20	0,15
<i>Velocidad de reacción (mol l<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)</i>	$84 \cdot 10^{-5}$	$43 \cdot 10^{-5}$	$17 \cdot 10^{-5}$	$12,5 \cdot 10^{-5}$

11.9 Se realizó un experimento sobre la velocidad de descomposición del  $\text{N}_2\text{O}_5$ , es decir, sobre la reacción  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ . Se obtuvieron los siguientes datos:

$[N_2O_5] \text{ (mol l}^{-1}\text{)}$	$2,40 \cdot 10^{-3}$	$7,20 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^{-2}$
$\text{Velocidad de reacción (mol l}^{-1}\text{ s}^{-1}\text{)}$	$4,02 \cdot 10^{-5}$	$1,21 \cdot 10^{-4}$	$2,41 \cdot 10^{-4}$

Calcula el orden de la reacción respecto del pentóxido de dinitrógeno.

- 11.10 Escribe la ley de velocidad para la reacción  $2\text{ICl(g)} + \text{H}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{I}_2\text{(g)} + 2\text{HCl(g)}$  en base a los siguientes datos experimentales:

$[\text{ICl}] \text{ (mol l}^{-1}\text{)}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
$[\text{H}_2] \text{ (mol l}^{-1}\text{)}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$
$\text{Velocidad de reacción (mol l}^{-1}\text{ s}^{-1}\text{)}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$14,0 \cdot 10^{-7}$

- 11.11 A  $25^\circ\text{C}$ , el dióxido de cloro reacciona con yodo, en solución acuosa, según la reacción  $2\text{ClO}_2 + 2\text{I}^- \longrightarrow 2\text{ClO}_2^- + \text{I}_2$ . En presencia de un gran exceso de iones yoduro, la reacción sigue una cinética de pseudo-primer orden. Durante la misma se forma un complejo intermedio,  $\text{ClO}_2\cdot\text{I}^-$ , cuya concentración puede medirse espectroscópicamente. Los resultados obtenidos, a lo largo del tiempo, son los siguientes:

$\text{Tiempo (s)}$	0	1	2	3	4	5
$[\text{ClO}_2\cdot\text{I}^-] \text{ (mol l}^{-1}\text{)}$	$4,77 \cdot 10^{-4}$	$4,31 \cdot 10^{-4}$	$3,91 \cdot 10^{-4}$	$3,53 \cdot 10^{-4}$	$3,19 \cdot 10^{-4}$	$2,89 \cdot 10^{-4}$
$\text{Tiempo (s)}$	10	15	20	30	40	50
$[\text{ClO}_2\cdot\text{I}^-] \text{ (mol l}^{-1}\text{)}$	$1,76 \cdot 10^{-4}$	$1,06 \cdot 10^{-4}$	$0,64 \cdot 10^{-4}$	$0,24 \cdot 10^{-4}$	$0,087 \cdot 10^{-4}$	$0,032 \cdot 10^{-4}$

¿Cuál es el valor de  $k$  para esta reacción de pseudo-primer orden?

#### ecuación de Arrhenius

- 11.12 Calcula la constante de velocidad para la descomposición del  $\text{N}_2\text{O}_5$  a  $50^\circ\text{C}$ , sabiendo que a  $45^\circ\text{C}$   $k = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  [ $E_a = 88 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $R = 8,3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ].
- 11.13 Calcula la energía de activación de la reacción de primer orden  $2\text{N}_2\text{O(g)} \longrightarrow 2\text{N}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$ , si la constante de velocidad tiene valores de  $0,38 \text{ s}^{-1}$  a  $1000 \text{ K}$  y de  $0,87 \text{ s}^{-1}$  a  $1030 \text{ K}$  [ $R = 8,3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ].
- 11.14 ¿Cuál es la energía de activación para una reacción si se encuentra que su constante de velocidad se triplica cuando la temperatura se eleva de  $300 \text{ K}$  a  $310 \text{ K}$ ? [ $R = 8,3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ]
- 11.15 La energía de activación para la reacción  $\text{H}_2\text{(g)} + \text{I}_2\text{(g)} \longrightarrow 2\text{HI(g)}$  desciende de  $184 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $59 \text{ kJ mol}^{-1}$  en la presencia de un catalizador de platino. ¿Por qué factor aumentará el platino la velocidad de la reacción a  $600 \text{ K}$ ? [ $R = 8,3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ]

#### Soluciones a los seminarios

- 11.1 a)  $\text{s}^{-1}$ ; b)  $1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; c)  $1^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .
- 11.2 a)  $v = -(1/2)v(\text{NO}_2) = (1/2)v(\text{NO}) = v(\text{O}_2)$ ; b)  $v = -(1/2)v(\text{HOF}) = (1/2)v(\text{HF}) = v(\text{O}_2)$ ; c)  $v = -(1/2)v(\text{O}_3) = (1/3)v(\text{O}_2)$ ; a)  $v = -v(\text{N}_2) = -(1/3)v(\text{H}_2) = (1/2)v(\text{NH}_3)$ .
- 11.3 a) global = 1,  $\text{N}_2\text{O}_4 = 1$ ; b) global = 2,  $\text{C}_2\text{H}_4 = 1$ ,  $\text{H}_2 = 1$ ; c) global = 1,  $\text{N}_2\text{O}_5 = 1$ ; d) global = 3,  $\text{NO} = 2$ ,  $\text{H}_2 = 1$ ; e) global =  $1^{1/2}$ ,  $\text{CHCl}_3 = 1$ ,  $\text{Cl}_2 = 1/2$ ; f) global = 2,  $\text{NO}_2 = 1$ ,  $\text{F}_2 = 1$ ; g) global = 0; h) global =  $1/2$ ,  $\text{SO}_2 = 1$ ,  $\text{SO}_3 = -1/2$ .
- 11.4 La respuesta correcta es la b).
- 11.5 Ver teoría.
- 11.6 No, si son elementales. Una reacción elemental indica el número de partículas de cada tipo que chocan en un paso de la reacción. La primera implica un choque de dos partículas mientras que la segunda de cuatro. Sí, si son globales. una reacción global indica la proporción de los reactivos y productos. Las dos indican que A, B y C reaccionan en la misma proporción.
- 11.7 Coinciden para un proceso elemental, no para uno global.
- 11.8 a) Bimolecular,  $v = k[\text{NO}]^2$ ; b) unimolecular,  $v = k[\text{Cl}_2]$ ; c) bimolecular,  $v = k[\text{NO}_2]^2$ .
- 11.9  $v = k_1[\text{NO}][\text{Br}_2]$ .
- 11.10  $v = k_2K[\text{Br}^-][\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^2$ .
- 11.11 El tercero.
- 11.12 La primera.
- 11.13  $\text{Br}_2 \text{ (+luz)} \longrightarrow 2\text{Br}\cdot$  (rápida);  $\text{Br}\cdot + \text{H}_2 \longrightarrow \text{HBr} + \text{H}\cdot$  (lenta);  $\text{H}\cdot + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{HBr} + \text{Br}\cdot$  (rápida).
- 11.14 a) Aumenta la velocidad de reacción; b) al reducirse el volumen, aumenta la concentración y, por tanto, la velocidad de reacción; c) no afecta; d) aumenta la velocidad. El aumento de temperatura y la adición de catalizador modifican la constante de velocidad  $k$ . La reducción de volumen modifica las concentraciones.
- 11.15 a) Cierta; b) falsa (al evolucionar la reacción, disminuye la concentración de reactivos); c) falsa, permanece constante; d) cierta.



- 11.16 A grandes alturas, la presión y, por tanto, la temperatura de ebullición son menores. A menor temperatura, menor velocidad de reacción.
- 11.17 Es un catalizador.
- 11.18 a) Cierta ya que el catalizador toma parte en los procesos elementales, aunque no lo haga en la reacción global.
- 11.19 a) Ninguno; b) disminuye su energía; c) ninguno.
- 11.20 Es exotérmica ( $32-58 = -26 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).
- 11.21 a) la constante de velocidad o la energía de activación; b) la energía libre; c) la entalpía.
- 11.22 Permite superar la barrera de activación del proceso de combustión, que es alta. Una vez encendido es el calor desprendido por el proceso el que mantiene la temperatura suficientemente alta para superar la barrera de activación.

### Soluciones a los problemas

- 11.1 a)  $k = 2,31 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ; b)  $[A] = 3,55 \cdot 10^{-16} \text{ mol l}^{-1}$ .
- 11.2 a)  $k = 8,55 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ; b) 5,0%.
- 11.3  $k = 1,19 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .
- 11.4 a)  $k = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; b)  $v = 7,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .
- 11.5  $v = 1,39 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .
- 11.6  $v (\text{mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 6,8 \cdot 10^{-8}, 6,4 \cdot 10^{-8}, 5,6 \cdot 10^{-8}, 4,6 \cdot 10^{-8}, 4,5 \cdot 10^{-8}$ . Reacción de primer orden con  $k = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .
- 11.7  $v (\text{mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 5,6 \cdot 10^{-6}, 1,6 \cdot 10^{-6}, 7,01 \cdot 10^{-7}, 5,0 \cdot 10^{-7}, 3,0 \cdot 10^{-7}, 2,0 \cdot 10^{-7}$  respecto del  $\text{H}_2$  (el doble con respecto del HI).
- 11.8 Reacción de primer orden con  $k = 8,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .
- 11.9 Reacción de primer orden ( $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$ ),  $k = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .
- 11.10  $v = k[\text{ICl}][\text{H}_2]$ ,  $k = 0,16 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .
- 11.11  $k = 0,10 \text{ s}^{-1}$ .
- 11.12  $k = 8,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .
- 11.13  $E_a = 2,4 \cdot 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- 11.14  $E_a = 85 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- 11.15  $8 \cdot 10^{10}$ .