

G9. CINÉTICA QUÍMICA

NOTA: Al final del archivo se encuentra un glosario de términos y ecuaciones que pueden ser de ayuda para resolver los ejercicios de la guía.

1) Escriba las expresiones de velocidad para las siguientes reacciones en términos de la desaparición de los reactivos y aparición de productos. ¿Cuáles son sus unidades? ¿Qué relación tienen las mismas con la velocidad promedio de la reacción?

- a) $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI} (\text{g})$
b) $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
c) $5 \text{Br}^- (\text{ac}) + \text{BrO}_3^- (\text{ac}) + 6 \text{H}^+ (\text{ac}) \rightarrow 3 \text{Br}_2 (\text{ac}) + 3 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

Respuesta: a) $v = -d[\text{H}_2]/dt = -d[\text{I}_2]/dt = 1/2 \times d[\text{HI}]/dt$; b) $v = -d[\text{H}_2]/dt = -d[\text{O}_2]/dt = 1/2 \times d[\text{H}_2\text{O}]/dt$;
c) $v = -1/5 \times d[\text{Br}^-]/dt = -d[\text{BrO}_3^-]/dt = -1/6 \times d[\text{H}^+]/dt = 1/3 \times d[\text{Br}_2]/dt = 1/3 \times d[\text{H}_2\text{O}]/dt$

2) Grafique de forma cualitativa:

- a) para una **reacción de orden cero**: i) velocidad vs concentración de reactivos y ii) concentración de reactivos vs tiempo
b) para una **reacción de orden uno**: i) velocidad vs concentración de reactivos, ii) concentración de reactivos vs tiempo y iii) logaritmo de concentración de reactivos vs tiempo.
c) para una **reacción de orden dos**: i) velocidad vs concentración de reactivos, ii) concentración de reactivos vs tiempo y iii) inversa de la concentración de reactivos vs tiempo.

3) Considere la reacción: $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3 (\text{g})$. Suponga que, en un momento en particular de la reacción, el hidrógeno molecular está reaccionando a una velocidad de 0,074 M/s.

- a) ¿Cuál es la velocidad a la que se está formando el amoníaco?
b) ¿Cuál es la velocidad a la que se está reaccionando el nitrógeno molecular?

Respuesta: a) 0,0493 M/s; b) 0,0247 M/s;

4) El 35,5% de cierta reacción $A \rightarrow \text{Productos}$ de primer orden se lleva a cabo en 4,90 minutos a 25°C.

- a) ¿Cuánto vale k?

Respuesta: a) $k = 0,0896 \text{ min}^{-1}$

5) La siguiente reacción: $\text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{PCl}_5 (\text{g})$ es de orden parcial igual a 1 para cada uno de los reactivos. Si la reacción se realiza en un recipiente cerrado a 200 °C previamente evacuado a partir de concentraciones iniciales de 0,01 M para ambos reactivos:

a) Señalar cómo afectará la velocidad inicial cada uno de los siguientes cambios, justificando con las expresiones matemáticas correspondientes:

- i) Se produce la reacción a 300 °C.

- ii) Se duplica la concentración inicial de Cl_2 , manteniendo la concentración de PCl_3 constante.
- iii) Se duplican ambas concentraciones iniciales.
- iv) Se agrega una sustancia que, permaneciendo químicamente inalterada al final del proceso, aumenta la energía de activación.

Respuesta: a) i) Aumenta la velocidad inicial; ii) Se duplica la velocidad inicial; ii) Se cuadruplica la velocidad inicial; iv) Disminuye la velocidad inicial

6) Dada la siguiente reacción: $2 \text{N}_2\text{O}_5 (g) \rightarrow 4 \text{NO}_2 (g) + \text{O}_2 (g)$ y sabiendo que a 318 K la constante de velocidad específica es $5,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para la ecuación tal como está escrita en el enunciado.

- a) Escriba la ecuación cinética.
- b) Calcule el tiempo de vida media del N_2O_5 .

Respuesta: a) $v = 5,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \times [\text{N}_2\text{O}_5]^1$; b) $t_{1/2} = 679,5 \text{ s}$

7) Para la reacción: $\text{N}_2 (g) + 3 \text{H}_2 (g) \rightarrow 2 \text{NH}_3 (g)$ se midió que, en un determinado período de tiempo, la velocidad de formación del NH_3 es de $1,15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

- a) ¿Cuál es la velocidad promedio, en el mismo período, respecto a la desaparición de H_2 ?
- b) ¿Cuál es la velocidad única promedio?

Respuesta: a) $v_{\text{H}_2} = 1,72 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; b) $v_{\text{Única Prom}} = 0,575 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

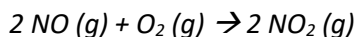
8) Para la reacción: $\text{A} (g) \rightarrow \text{B} (g)$ se sabe que el tiempo de vida media a 25°C partiendo de una concentración inicial de A igual a 1 M es de 80 min; también se sabe que el tiempo de vida media a la misma temperatura, pero partiendo de una concentración inicial de 5 M, es el mismo.

a) Calcule cuál será la concentración de A después de 10 minutos cuando la reacción se produce a 100°C , partiendo de una concentración inicial de 2 M.

Dato: $E_a = 50 \text{ kJ/mol}$

Respuesta: a) $[\text{A}]_{10 \text{ min } (100^\circ \text{C})} = 0,0135 \text{ M}$

9) Se obtuvieron los siguientes datos experimentales a temperatura constante para la reacción:



Experiencia Nº	$[\text{NO}]_0$	$[\text{O}_2]_0$	Vel. de desaparición de NO [M/s]
1	0,02	0,01	$1,5 \cdot 10^{-4}$
2	0,04	0,01	$6,0 \cdot 10^{-4}$
3	0,02	0,04	$6,0 \cdot 10^{-4}$

- a) Determine los órdenes parciales respecto a NO y O_2 y el orden total.
- b) Determine k.

Respuesta: a) Orden respecto a NO = 2; Orden respecto a O_2 = 1; Orden total = 3; b) $k = 38 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$

10) La reacción: $2A + 3B \rightarrow C$ es de primer orden con respecto a A y con respecto a B. Cuando las concentraciones iniciales son $[A] = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ y $[B] = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, la velocidad es de $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ M/s}$.

a) Calcule la constante de velocidad de la reacción.

Respuesta: a) $k = 106,8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

11) Se obtuvieron los siguientes datos experimentales para la descomposición de N_2O_5 en NO_2 y O_2 a 25°C :

T (min)	Concentración de N_2O_5 (M)
0	$15,0 \cdot 10^{-3}$
200	$9,6 \cdot 10^{-3}$
400	$6,2 \cdot 10^{-3}$
600	$4,0 \cdot 10^{-3}$
800	$2,5 \cdot 10^{-3}$
1000	$1,6 \cdot 10^{-3}$

a) Determine el orden de reacción con respecto a N_2O_5 , halle el valor de la constante de reacción y escriba la ley de velocidad.

Respuesta: a) es de orden 1; $k = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$; $v = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} \times [\text{N}_2\text{O}_5]^1$

12) Para la reacción: $2 \text{NO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2 (\text{g})$ se sabe que cuando se duplica la concentración de NO, la velocidad de la reacción aumenta por un factor de 4; también se sabe que cuando se duplican las concentraciones de O_2 y el NO de forma simultánea, la velocidad aumenta por un factor de 8.

a) Determinar los órdenes de reacción con respecto a cada reactivo y el orden global de la reacción.

b) Determinar las unidades de la constante de reacción, si la velocidad se expresa en $\text{M}\cdot\text{s}^{-1}$.

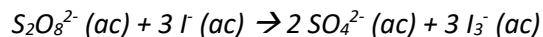
Respuesta: a) orden 2 para NO; orden 1 para O_2 ; orden global 3; b) k tiene unidades de $\text{M}^{-2}\text{s}^{-1}$.

13) Determine cuánto tiempo se precisa para que la concentración de A en la reacción $A \rightarrow \text{Productos}$ disminuya al 1 % de su valor inicial.

Dato: $k = 1,0 \text{ s}^{-1}$

Respuesta: $t = 4,61 \text{ s}$

14) Se obtuvieron los siguientes datos experimentales a temperatura constante para la reacción redox:



Experiencia Nº	$[S_2O_8^{2-}]_0$	$[I^-]_0$	Vel. de desaparición de $S_2O_8^{2-}$ [M/s]
1	0,15	0,21	1,14
2	0,22	0,21	1,7
3	0,22	0,12	0,98

a) Determine los órdenes parciales respecto a $S_2O_8^{2-}$ y I^- y el orden total.

b) Determine k y escriba la ley de velocidad para la reacción

Respuesta: a) Orden respecto a $S_2O_8^{2-}$ = 1; Orden respecto a I^- = 1; Orden total = 2; b) $k = 36 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; ley de velocidad $v = 36 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \times [S_2O_8^{2-}]^1[I^-]^1$

15) Para una determinada reacción química se tiene la siguiente ley de velocidad:

$$v = k \cdot [A]^{1/2} \cdot [B]$$

a) Indique cuál de las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas y justifique:

- Si la concentración de B se reduce a la mitad, la velocidad de reacción se reduce a la mitad.
- Si la concentración de A se reduce a una cuarta parte, la velocidad de reacción se reduce a la mitad.
- El orden total de la reacción es 1,5.
- Si las concentraciones molares de A y B se duplican, la velocidad de la reacción no se modifica.
- La constante de velocidad de reacción (k) siempre es la misma a cualquier temperatura

Respuesta: a) i) Verdadero; ii) Verdadero; iii) Verdadero; iv) Falso; v) Falso

16) En la siguiente tabla se da la variación de la constante de velocidad con la temperatura para la reacción de orden 1: $2 N_2O_5 (g) \rightarrow 2 N_2O_4 (g) + O_2 (g)$

T (K)	K (s^{-1})
273	$7,87 \cdot 10^3$
298	$3,46 \cdot 10^5$
318	$4,98 \cdot 10^6$
338	$4,87 \cdot 10^7$

a) Determine gráficamente la energía de activación y el factor de frecuencia o pre-exponencial (A).

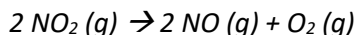
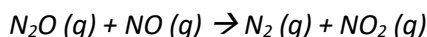
Respuesta: a) $E_a = 103,2 \text{ kJ/mol}$; factor de frecuencia o pre-exponencial = $4,37 \cdot 10^{23} \text{ s}^{-1}$

17) Indique cómo varía la velocidad de una determinada reacción (aumenta, disminuye o no cambia) si ocurren los siguientes cambios:

- aumenta la energía de activación
- aumenta la temperatura
- disminuye la probabilidad de choques efectivos entre las moléculas de reactivos.
- se agrega un catalizador
- se produce un intermediario de reacción.

Respuesta: La velocidad de reacción: i) disminuye; ii) aumenta; iii) disminuye; iv) aumenta; v) no cambia

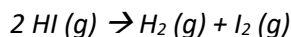
18) El NO cataliza la descomposición del N_2O en N_2 y O_2 a través del siguiente mecanismo de reacción:



- a) ¿Por qué el NO (g) se considera un catalizador y no un intermediario?
 b) ¿Cuál es la ecuación química para la reacción global?
 c) Si el primer paso del mecanismo es el paso más lento, ¿cuál es la ecuación de velocidad para esta reacción?

Respuesta: a) Porque se agrega al inicio de la reacción y se regenera al final (cumple con la definición de catalizador, pero no con la de intermediario); b) $2 N_2O(g) \rightarrow 2 N_2(g) + O_2(g)$; c) $v = k[N_2O][NO]$

19) Se obtuvieron los siguientes datos experimentales a 580 K para la reacción:



t (seg)	Concentración de HI (M)
0	1,000
1000	0,112
2000	0,061
3000	0,041
4000	0,031

- a) Determine el orden de reacción con a través del gráfico adecuado
 b) Determine la constante de velocidad,
 c) Escriba ecuación de velocidad de la reacción.

Respuesta: a) es de orden 2; b) $k = 7,8 \cdot 10^{-3} M^{-1}min^{-1}$; c) $v = 7,8 \cdot 10^{-3} M^{-1}min^{-1} \times [HI]^2$

20) La vida media para la descomposición de primer orden del reactivo A es 355 s.

- a) Determine cuánto tiempo debe transcurrir para que la concentración de A disminuya:
 i) un cuarto de la concentración inicial
 ii) 15% de la concentración inicial
 iii) un noveno de la concentración inicial

Respuesta: a) i) $t = 710$ s; ii) $t = 971$ s; iii) $t = 1125$ s

21) Para una cierta reacción química, la velocidad de reacción a $70^\circ C$ es la quinta parte de la velocidad de reacción a $140^\circ C$.

- a) Determine la Energía de Activación de la reacción
 b) Determine a qué temperatura la velocidad de reacción será 10 veces mayor que la velocidad de reacción a $70^\circ C$

Respuesta: a) 27 kJ/mol; b) $180^\circ C$

22) La constante de reacción para la descomposición del N_2O_5 en NO_2 y O_2 es de $0,0086 \text{ min}^{-1}$ a $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

a) Determine el tiempo de vida media.

b) Si la cantidad inicial de N_2O_5 es 4 moles y el volumen del recipiente de reacción es constante:

i) Calcular el tiempo necesario para que se descompongan 3 moles de N_2O_5 .

ii) Calcular la cantidad de N_2O_5 que queda sin descomponer después de transcurridos 320 min.

iii) Calcular el tiempo necesario para que se generen 1,2 moles NO_2 .

iv) Calcular el tiempo necesario para que la presión dentro del recipiente se duplique con respecto a la presión inicial.

Respuesta: a) $t_{1/2} = 80,6 \text{ min}$; b) i) 161 min; ii) 0,255 moles; iii) 19 min; iv) 128 min

23) La siguiente reacción: $NO_2(g) \rightarrow NO(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$ tiene una constante de velocidad de $4,87 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a $65 \text{ }^\circ\text{C}$ y una Energía de Activación de $1,04 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$.

a) Calcular la constante de velocidad a $100 \text{ }^\circ\text{C}$

Respuesta: a) $k_{100 \text{ }^\circ\text{C}} = 0,156 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

24) En una excavación arqueológica se produjo el hallazgo de huesos humanos con miles de años de antigüedad. Se midió que la radioactividad de estos huesos debido a la presencia de isótopos de carbono 14 (^{14}C) es de 3,97 desintegraciones/min. Por otro lado, se sabe que la radioactividad debido al ^{14}C en animales vivos es de 13,04 desintegraciones/min. La desintegración radioactiva del ^{14}C en ^{14}N puede considerarse una reacción de orden 1, y el tiempo de vida media de desintegración es de 5730 años.

a) Determine la antigüedad de los huesos humanos encontrados.

Respuesta: a) 9831 años

25) El metabolismo de un cierto antibiótico en el cuerpo humano sigue una cinética de orden 1. Para una persona de 75 kg de peso, la constante de velocidad para la reacción de descomposición del antibiótico a $37 \text{ }^\circ\text{C}$ es de $4,16 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

a) ¿Con qué frecuencia se deberá tomar una píldora de 500 mg para asegurar que la concentración de antibiótico en el cuerpo (suponiendo una distribución equitativa en todo en el cuerpo) no baje de $2 \text{ mg}_{\text{antib}}/\text{kg}$?

Respuesta: a) cada 8 horas

GLOSARIO DE TERMINOS

Cinética: estudia la velocidad de las reacciones químicas y el efecto que produce sobre ella la forma en que se produce.

Velocidad de reacción: variación en la concentración o presión parcial de reactivos (disminución) o productos (aumento) en un cierto intervalo de tiempo.

Velocidad instantánea: pendiente de la recta tangente a la curva de concentración vs tiempo, en un determinado momento.

Ley de velocidad diferencial: expresión matemática que indica la dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la concentración o presión parcial. Es posible expresarla como el producto de una constante (constante de velocidad) y las concentraciones (o presiones parciales) de los reactivos elevadas a ciertos exponentes (órdenes).

Leyes integradas de velocidad: expresión matemática que muestra la dependencia de las concentraciones con respecto al tiempo. Se pueden obtener por integración de la Ley de velocidad diferencial.

Orden de reacción: exponentes a los que se encuentran elevadas las concentraciones de reactivos en la Ley de Velocidad. Suelen ser números enteros o la mitad de un entero. Su determinación es experimental y no necesariamente coinciden con los coeficientes estequiométricos de la reacción general. Cada reactivo tiene su orden y la suma de ellos corresponde al orden global de la reacción.

Tiempo de vida medio: tiempo requerido para que la concentración de un reactivo disminuya a la mitad de su valor inicial.

Energía de activación: energía mínima o umbral necesaria (superior a la de los reactivos y productos) para que se produzca la reacción.

Catalizador: sustancia que acelera una reacción química modificando el mecanismo de reacción por disminución de la energía de activación. No aparece en la ley de velocidad de la reacción. Muchos metales u óxidos actúan como catalizadores heterogéneos. Ciertas proteínas llamadas enzimas actúan como catalizadores biológicos.

Mecanismo de reacción: proceso por el cual se lleva a cabo una reacción química. Algunas reacciones se producen en un sólo paso (mecanismo de **paso elemental**). Otras pueden ocurrir por sucesión de dos o más etapas elementales (mecanismo de **pasos múltiples**). La determinación del mecanismo por el cual transcurre una reacción es experimental.

Intermediario de reacción: sustancia que se origina en algún paso intermedio del mecanismo pero no es ni un reactivo ni un producto, sino que se genera y se consume durante la reacción. Figura en el mecanismo pero no en la reacción global.

Molecularidad: número de moléculas implicadas en un proceso elemental. En los procesos elementales molecularidad y orden coinciden.

RESÚMEN DE FÓRMULAS

Dada la reacción: $aA + bB \rightarrow cC$

Velocidad única media (\bar{v}_r):

$$\bar{v}_r = \frac{1 \Delta[C]}{c \Delta t} = -\frac{1 \Delta[A]}{a \Delta t} = -\frac{1 \Delta[B]}{b \Delta t}$$

Velocidad Instantánea (v_r):

$$v_r = \frac{1 d[C]}{c dt} = -\frac{1 d[A]}{a dt} = -\frac{1 d[B]}{b dt}$$

Ecuación Cinética de la Velocidad:

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

a, b, c = coeficientes estequiométricos

α = orden de la reacción respecto a A ; **β** = orden de reacción respecto a B

$\alpha + \beta$ = orden reacción global

k = constante de velocidad de reacción. Dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura y los mecanismos de la reacción.

IMPORTANTE: el orden de reacción **NO** necesariamente coincide con el coeficiente estequiométrico, siempre es **EXPERIMENTAL**.

Para una reacción del tipo:

A \rightarrow productos

	Orden CERO	Orden UNO	Orden DOS
Ecuación de velocidad	$V = k [A]^0 = k$	$V = k[A]^1$	$V = k[A]^2$
Ecuación integrada	$[A] = [A]_0 - kt$	$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$	$1/[A]_t = 1/[A]_0 + kt$
Tiempo de vida medio	$t_{1/2} = [A]_0 / (2k)$	$t_{1/2} = \ln(2) / k$	$t_{1/2} = 1 / (k[A]_0)$

Ecuación empírica de Arrhenius: dependencia de la constante de velocidad con la temperatura.

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad \text{ó} \quad \ln k = \ln A - E_a / RT$$

k = constante de velocidad de reacción. Dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura y los mecanismos de la reacción.

A= factor de frecuencia

E_a= Energía de Activación

R= constante de los gases

T= Temperatura