



GUÍA PARA HACER PROBLEMAS DE CINÉTICA QUÍMICA

RESUMEN INICIAL

A continuación se presentan los cinco tipos de cuestiones y/o problemas de CINÉTICA QUÍMICA que se estudian en un nivel aceptable de 2º de bachillerato.

- A. Aquellos en los que a partir de cálculos experimentales se pide el orden de la reacción y la constante. Recuerda que existen dos procedimientos para resolver estos problemas. En ambos casos hay que tomar los experimentos de dos en dos, de modo que la concentración de uno de los reactivos se mantenga constante (si son tres reactivos, se toman tres experimentos de modo que dos de ellos se mantengan la concentración constante)
- Se procede deduciendo la relación entre el aumento de la concentración del reactivo y el aumento de la velocidad.
 - Sustituyendo los valores de los dos experimentos en la ecuación de la velocidad obteniendo así dos ecuaciones que se dividen miembro a miembro.
- B. Problemas en los que se calculan las variaciones de concentración en distintos tiempos. Se utiliza el cálculo integral o las expresiones resultantes del cálculo integral aplicado a la cinética.
- C. Problemas de aplicación de la Ecuación de Arrhenius sobre la energía de activación y la constante. Se resuelven estos problemas dividiendo las ecuaciones resultantes de aplicar los datos. (o se restan si ya se han aplicado logaritmos).
- D. Problemas de tipo gráfico:
- Gráficas de $[] - t$ y cálculo de la velocidad instantánea mediante el trazado de tangentes.
 - Gráficos sobre energías de activación
- E. Cuestiones teóricas (test, etc.) sobre determinados conceptos (molecularidad, orden y mecanismo de una reacción, etc)

A continuación se presenta el texto de cuatro problemas para que intentes resolverlos ¡HASTA EL FINAL!. Los problemas están resueltos en las páginas siguientes.

Problema nº 1

A 25°C, la descomposición del pentaóxido de dinitrógeno en dióxido de nitrógeno y oxígeno proporcionó los siguientes datos:

t (min)	0	200	400	600	800	1000
$[N_2O_5]$ (mmoles/l)	15,0	9,6	6,2	4,0	2,5	1,6

Calcule el orden de la reacción y la constante de velocidad

Problema nº 2

Escriba la ecuación de velocidad de una reacción



Para la cual:

	[A]	[B]	[C]	V_{inicial}
I	0'4 M	0'1 M	0'2 M	v
II	0'4 M	0'2 M	0'4 M	8v
III	0'2 M	0'2 M	0'2 M	v
IV	0'4 M	0'1 M	0'4 M	4v

Problema nº 3

La producción de $COCl_2$ a partir de CO y Cl_2 presenta un mecanismo con las siguientes etapas: (1) $Cl_2 \rightarrow 2 Cl$; (2) $Cl + CO \rightarrow 2 Cl + COCl$ (3) $COCl + Cl_2 \rightarrow COCl_2$. Las etapas (1) y (2) y sus inversas son rápidas. La (3) es lenta. Deduce la ecuación de velocidad de la reacción global.

Problema nº 4

La descomposición del peróxido de hidrógeno en presencia de plata coloidal, es una reacción elemental. Se descomposieron 50 ml de una disolución de peróxido de hidrógeno (que si se hubiesen convertido íntegramente en agua y oxígeno darían 39'65 cc de oxígeno en cn) mediante plata coloidal y dieron 12'81 cc de oxígeno en cn al cabo de 6 minutos. Determinese el tiempo necesario para desprender igual cantidad de oxígeno, si previamente se dejan desprender 12'00 cc del mismo.



Solución problema nº 1

La reacción de descomposición es: $2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$. A primera vista, la reacción puede ser de primer orden $V = K \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$ o de segundo orden, $V = K \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]^2$.

Para determinar el orden, recordemos que la gráfica $\text{Ln}[\]$ frente al tiempo "t", es una recta de pendiente negativa, si la reacción es de primer orden, según los cálculos que seguramente se han explicado en clase:

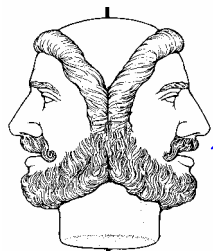
$$-\frac{d[A]}{[A]} = k \cdot [A] \xrightarrow{\text{reordenando}} -\frac{d[A]}{[A]} = k \cdot dt$$

Esta ecuación de velocidad instantánea puede integrarse para obtener la ecuación de la velocidad global:

$$-\int \frac{d[A]}{[A]} = \int k \cdot dt \xrightarrow{\text{queda como}} -\text{Ln}[A] = k \cdot t + \text{cte}$$

El valor de la constante de integración se deduce al pensar que cuando $t = 0$, la concentración del reactivo es la inicial $[\text{A}]_0$. Es decir, la constante de integración es igual a $\text{Ln} [\text{A}]_0$. Así:

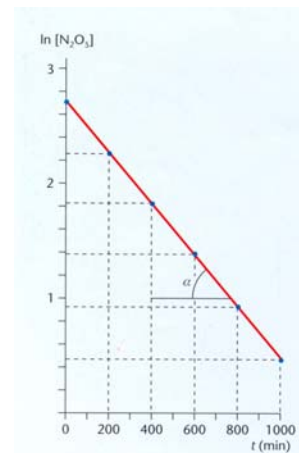
$$-\text{Ln}[A] = k \cdot t + \text{Ln}[A]_0 \quad \text{o también:} \quad \text{Ln} \frac{[A]}{[A]_0} = -k \cdot t$$



Si se observa la primera de estas dos últimas igualdades, es evidente que una representación de $\text{Ln} [A]$ frente a t proporcionará una gráfica rectilínea cuya pendiente tendrá el valor de la constante de velocidad $-k$.

A partir de los datos del problema, confeccionamos la siguiente tabla bajo la suposición de que la reacción es de primer orden. De ser así, la gráfica resultante tendría que ser una recta:

t (min)	0	200	400	600	800	1000
$\text{Ln} [\text{N}_2\text{O}_5]$	2'71	2'26	1'82	1'39	0'92	0'47



La representación de estos pares de valores muestra que, efectivamente, se trata de una recta, por lo que la reacción química es de primer orden.

La constante se puede deducir a partir de la gráfica ya que es la pendiente de la recta:

$$-k = \tan \alpha = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{0'47 - 2'71}{1000} = -2'24 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

pasando a segundos:

$$k = 3'7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Solución al problema nº 2

Al comparar los datos de I y IV se observa que al doblar la $[C]$ (pasa de 0'2 M a 0'4 M), permaneciendo $[A]$ y $[B]$ constantes, la velocidad se multiplica por cuatro. Esto indica que la reacción es de orden 2 respecto a $[C]$. Es así porque cuando la velocidad es $v_1 = k' [C]^2$.

Dado que es de orden 2 con respecto a C , con los datos de I y II se deduce que debe ser de orden 1 respecto a B . Es así porque entre I y II se dobla la $[B]$ y la $[C]$, permaneciendo $[A]$ constante, con el resultado de que la velocidad se multiplica por ocho. En efecto, si $v_1 = k'' [B] \cdot [C]^2$, al doblar las concentraciones de B y C , resultará por tanto:

$$V_2 = k'' (2[B]) \cdot (2[C])^2 = 8v_1$$

Finalmente, la comparación de las experiencias II y III entre los cuales no hay variación en la $[B]$, mientras que la A y C son el doble en II que en III, permite afirmar que la reacción es de orden 1 con respecto a A por la misma razón anterior.



En resumen, la ecuación de la velocidad será:

$$v = k [A] [B] [C]^2$$

El valor de k no se puede calcular al no facilitarse valores concretos de la velocidad.

Una reacción de este tipo es prácticamente imposible. Dado que es de orden 4, requiere que choquen eficazmente (energía suficiente y orientación adecuada) cuatro moléculas, lo que es altamente improbable.



Solución al ejercicio nº 3

Si la tercera etapa es mucho más lenta que las dos primeras, se comportará como una etapa controladora y la velocidad de la reacción global dependerá de ella. Por tanto, la reacción global tendrá como ecuación de la velocidad la de esta tercera etapa que, además se trata de una reacción elemental, con lo que la ecuación global podrá deducirse de su estequiometría. Esta ecuación será:



Solución al ejercicio nº 4



Al ser monomolecular es de primer orden. Podemos suponer que inicialmente hay 39'56 cc de oxígeno que van progresivamente disminuyendo. El tiempo nos preguntan es el que va desde que se desprenden 12'00 cc O₂ (t₁), hasta que se desprenden (12'00 + 12'81) cc O₂ (t₂). Pero en primer lugar habrá que calcular la K para la reacción.

Recordemos que para las ecuaciones de primer orden:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \Leftrightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_{t_1}^{t_2} dt \Leftrightarrow$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k \cdot t \quad \text{ó} \quad \ln \frac{[A]_0}{[A]} = k \cdot t$$

Cálculo de k: $\ln \frac{39'56}{27'56} = 0'0652 \cdot t_1$ $\ln \frac{C_0}{C} = k \cdot t$

$$\ln \frac{39'56}{(39'56 - 12'81)} = k \cdot 6 \rightarrow k = 6'52 \cdot 10^{-2}$$

t₂: tiempo en desprenderse (12'0 + 12'81). Quedarían:
39'56 - 24'81 = 14'75 cc

$$\ln \frac{39'56}{14'75} = 0'0652 \cdot t_2 \rightarrow t_2 = 15'1 \text{ min.}$$

t₂: tiempo en desprenderse los primeros 12'00 cc. Quedarían:
39'56 - 12'00 = 27'56 cc

$$\ln \frac{39'56}{27'56} = 0'0652 \cdot t_1 \rightarrow t_1 = 5'54 \text{ min}$$

tiempo transcurrido: 15'1 - 5'54 = **9'6 min**