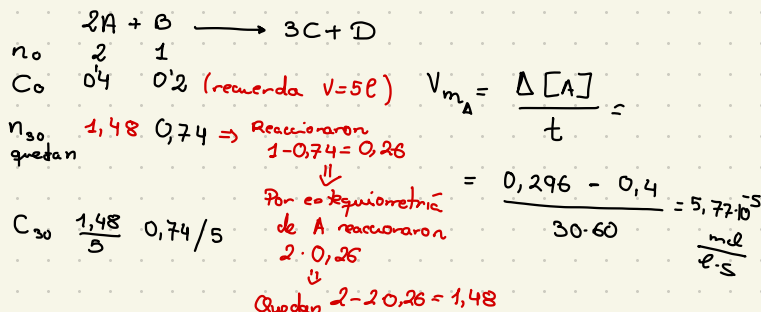


1. Dada a reacción:  $2A + B \rightarrow 3C + D$ , se inicialmente temos 2 moles de A e 1 mol de B nun recipiente de 5 litros e ao pasar 30 minutos o número de moles de B é 0,74, calcula a velocidade media de desaparición de A.



2. Escribe a expresión da velocidade instantánea para a seguinte reacción, en función de cada especie que intervéñ nela:  $4NH_{3(g)} + 5O_{2(g)} \rightarrow 4NO_{(g)} + 6H_2O_{(g)}$

$$v = -\frac{1}{4} \frac{d[NH_3]}{dt} = -\frac{1}{5} \frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[NO]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[H_2O]}{dt}$$

3. Mediuse a velocidade dunha reacción do tipo  $A + B \rightarrow \text{productos}$  en catro experiencias, resultando os datos da táboa:

| Experimento | Concentración de A (mol/L) | Concentración de B (mol/L) | Velocidade inicial (mol/Ls) |
|-------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 1           | 0,02                       | 0,01                       | $4,4 \cdot 10^{-4}$         |
| 2           | 0,02                       | 0,02                       | $17,6 \cdot 10^{-4}$        |
| 3           | 0,04                       | 0,02                       | $35,2 \cdot 10^{-4}$        |
| 4           | 0,04                       | 0,04                       | $140,8 \cdot 10^{-4}$       |

Calcula: a) A orde de reacción con respecto a A e B, e a orde de reacción total. b) A constante de velocidade. c) A ecuación de velocidade.

$$\begin{array}{l}
 \text{Exp 1} \quad v_1 = 4,4 \cdot 10^{-4} = k \cdot 0,02^\alpha \cdot 0,01^\beta \\
 \text{Exp 2} \quad v_2 = 17,6 \cdot 10^{-4} = k \cdot 0,02^\alpha \cdot 0,02^\beta \\
 \text{Exp 3} \quad v_3 = 35,2 \cdot 10^{-4} = k \cdot 0,04^\alpha \cdot 0,02^\beta
 \end{array}$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{17,6 \cdot 10^{-4}}{4,4 \cdot 10^{-4}} = \frac{0,02^\alpha \cdot 0,02^\beta}{0,02^\alpha \cdot 0,01^\beta} \Rightarrow \frac{1}{4} = \left(\frac{1}{2}\right)^\beta \Rightarrow \left(\frac{1}{2}\right)^2 = \left(\frac{1}{2}\right)^\beta \Rightarrow \boxed{\beta = 2}$$

$$\text{ORDEN TOTAL} : 2 + 1 = 3$$

$$c) \quad v = k \cdot [A] [B]^2$$

$$4,4 \cdot 10^{-4} = k \cdot 0,02 \cdot 0,01^2$$

$$k = 220 \frac{\ell^2}{\text{mol}^2 \cdot s}$$

$$k = \frac{v}{[A] [B]^2} =$$

$$= \frac{\text{mol} \cdot \ell^{-1} \cdot s^{-1}}{\text{mol} \cdot \ell \cdot (\text{mol} \cdot \ell^{-1})^2}$$

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{35,2 \cdot 10^{-4}}{17,6 \cdot 10^{-4}} = \frac{0,02^\alpha \cdot 0,02^\beta}{0,04^\alpha \cdot 0,02^\beta} \Rightarrow \frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^\alpha \Rightarrow \boxed{\alpha = 1}$$

4. En certas condicións, a velocidade de formación da auga vén dada pola ecuación:  $v = K \cdot [H_2]^2 \cdot [O_2]$ .  
Indica: a) A orde da reacción. b) As unidades da constante de velocidade.

a) Orden respecto  $[H_2] \Rightarrow 2$   
 Orden "  $[O_2] = 1$   
 Orden total = 3

b)  $K = \frac{v}{[H_2]^2 [O_2]} = \frac{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}}{\text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2} \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} = \text{l}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$

5. A velocidade da reacción:  $2 NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2 NO_{2(g)}$  mediuse a 25°C para diferentes concentracións iniciais, dando os resultados recollidos na táboa:

| EXPERIMENTO | $[NO]_0$ en mol/L | $[O_2]_0$ en mol/L | Vel. inicial ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) |
|-------------|-------------------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 1           | 0,02              | 0,01               | 0,028                                                                 |
| 2           | 0,02              | 0,02               | 0,057                                                                 |
| 3           | 0,04              | 0,02               | 0,227                                                                 |

Despois de calcular a orde de reacción e a constante de velocidade, escribe a ecuación de velocidade para esta reacción a 25°C.

$$\left. \begin{aligned} v_1 = 0,028 &= k \cdot 0,02^\alpha \cdot 0,01^\beta \\ v_2 = 0,057 &= k \cdot 0,02^\alpha \cdot 0,02^\beta \\ v_3 = 0,227 &= k \cdot 0,04^\alpha \cdot 0,02^\beta \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \frac{0,028}{0,057} &= \left( \frac{0,01}{0,02} \right)^\beta \Rightarrow \frac{1}{2} = \left( \frac{1}{2} \right)^\beta & \beta = 1 \\ \frac{0,057}{0,227} &= \left( \frac{0,02}{0,04} \right)^\alpha \Rightarrow \frac{1}{4} = \left( \frac{1}{2} \right)^\alpha & \alpha = 2 \end{aligned} \quad \left. \begin{aligned} \text{ORDEN TOTAL 3} \\ v &= k [NO]^2 [O_2] \\ v &= 7000 [NO]^2 [O_2] \end{aligned} \right\}$$

$$0,028 = k \cdot 0,02^2 \cdot 0,01^1 \Rightarrow k = 7000 \text{ l}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$$

6. Dada unha reacción:  $A + B \rightarrow C$ , de primeira orde con respecto a A e de segunda orde con respecto a B, completa a seguinte táboa e escribe a ecuación de velocidade para esa reacción.

| EXPERIMENTO | $[A]_0$ en mol/L | $[B]_0$ en mol/L | Vel. inicial ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) |
|-------------|------------------|------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 1           | 0,10             | 0,30             | 0,030                                                                 |
| 2           | ...              | 0,60             | 0,120                                                                 |
| 3           | 0,30             | ...              | 0,090                                                                 |
| 4           | 0,40             | ...              | 0,300                                                                 |

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

Usando los datos experimento 1

$$0,030 = k \cdot 0,30^1 \cdot 0,10^2$$

$$k = 10 \text{ l}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$$

Usando exp. 2

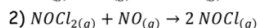
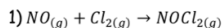
$$0,120 = 10 \cdot [A] \cdot 0,60^2$$

$$[A] = 0,033 \text{ mol/l}$$

$$0,090 = 10 \cdot 0,30 [B]^2 \quad [B] = 0,17 \text{ mol/l}$$

$$0,300 = 10 \cdot 0,40 [B]^2 \quad [B] = 0,075 \text{ mol/l}$$

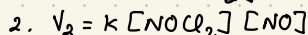
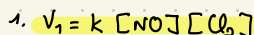
7. Do estudo experimental da reacção:  $2NO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2NOCl_{(g)}$ , obtívase a súa ecuación de velocidade:  $v = K \cdot [NO] \cdot [Cl_2]$ . O mecanismo proposto consta de dúas etapas:



a) Indica como se deduce da ecuación de velocidade.

b) Calcula a molecularidade de cada reacción elemental e a orde da reacción global.

a) Escribimos las ecuaciones de las etapas elementales



Etapas elementales  $\Rightarrow$  coeficiente = O.R

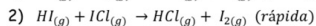
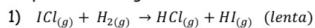
$v_{reaccion}$  la determina la etapa más lenta  $\Rightarrow$  etapa 1  $\Rightarrow$  coincide con la del proceso global

b) molecularidad n° átomos independientes que se unen en un proceso elemental  $\Rightarrow$  en este caso  $\Rightarrow$  2 (bimoleculares).

Orden reacción = 2

8. A reacción  $2ICl_{(g)} + H_{2(g)} \rightarrow 2HCl_{(g)} + I_{2(g)}$  ten por ecuación de velocidade:  $v = K[ICl][H_2]$ .

Propúxoselle o seguinte mecanismo de dúas etapas:



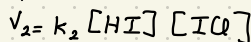
a) Xustifica razoadamente a ecuación de velocidade.

b) Sinala a etapa determinante.

c) Indica se hai algún produto intermedio.

d) Calcula a molecularidade de cada reacción elemental.

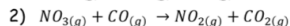
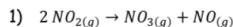
a)  $v_1 = k_1 [ICl] [H_2] \Rightarrow$  etapa lenta  $\Rightarrow$  determina a velocidade



b) HI

c) 2 (bimoleculares)

9. Do estudo experimental da reacción:  $\text{NO}_{2(g)} + \text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{NO}_{(g)} + \text{CO}_{2(g)}$  obtívose a súa ecuación de velocidade:  $v = k[\text{NO}_2]^2$ . O mecanismo proposto consta de dúas etapas:



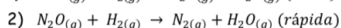
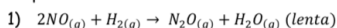
a) Indica como se deduce a ecuación de velocidade.

b) Calcula a molecularidade de cada reacción elemental e a orde de reacción global.

1.  $v_1 = k_1 [\text{NO}_2]^2 \Rightarrow \text{etapa lenta} \Rightarrow \text{determina velocidade}$   
 $v_2 = k_2 [\text{NO}_3] [\text{CO}]$

2. 2 (bimolecular)  
 2 (orden reacción)

10. Para a reacción  $2\text{NO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{N}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  propúxoselle o seguinte mecanismo de dúas etapas:



Deduce a expresión da ecuación de velocidade da reacción global e sinala a orde total desta reacción.

$v_1 = k_1 [\text{NO}]^2 [\text{H}_2] \Rightarrow \text{lenta} \Rightarrow v_r = v_{\text{etapa lenta}}$   
 $v_2 = k_2 [\text{N}_2\text{O}] [\text{H}_2]$   
 $v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$   
 OR  $\Rightarrow 3$

11. a) Existe algunha relación entre as enerxías de activación directa e inversa dunha reacción química e a entalpía da reacción? Xustifica a resposta cun diagrama.

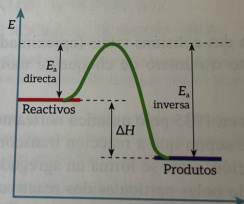
b) Para a reacción:  $\text{CO}_{(g)} + \text{NO}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{NO}_{(g)}$ , as enerxías de activación son:

$E_a(\text{directa}) = 134 \text{ kJ}$  e  $E_a(\text{inversa}) = 473,5 \text{ kJ}$ . Será unha reacción endotérmica ou exotérmica?

EXERC

Resolución:

a) Si, hai unha relación:  $E_a(\text{directa}) - E_a(\text{inversa}) = \Delta H$ , pódese ver no diagrama:



b)  $\Delta H = E_a(\text{directa}) - E_a(\text{inversa}) = 134 - 473,5 = -339,5 \text{ kJ}$ ; entón a reacción será exotérmica.

12. A 20°C, a constante de velocidade para a descomposición dunha substancia é  $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , e a 50°C ten un valor de  $7,4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Calcula a enerxía de activación para o proceso.

$$T_1 = 20^\circ\text{C} \Rightarrow T_1 = 293,15 \text{ K} \quad k_1 = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$T_2 = 50^\circ\text{C} \Rightarrow T_2 = 323,15 \text{ K} \quad k_2 = 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

Aplicando Arrhenius entre as temperaturas

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

$$\ln \frac{7,4 \cdot 10^{-6}}{3,2 \cdot 10^{-6}} = \frac{E_a}{8,31} \left( \frac{1}{293,15} - \frac{1}{323,15} \right)$$

$$0,838 = \frac{E_a}{8,31} (0,000497)$$

$$E_a = 22000 \text{ J/mol}$$

13. Acostúmase dicir que, a temperatura ambiente, unha reacción dobra a súa velocidade cando a temperatura aumenta 10°C. Calcula a enerxía de activación dunha reacción que obedeza exactamente a esta regra entre 25°C e 35°C.

#### Resolución:

Podemos calcular a enerxía de activación a partir da ecuación obtida da ecuación de Arrhenius:

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \frac{E_a}{2,303 \cdot R} \cdot \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Coñecemos as temperaturas:

$$T_1 = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$T_2 = 35 + 273 = 308 \text{ K}$$

Se a reacción dobra a súa velocidade é que a constante  $K$  a esa temperatura tamén se duplicou:

$$K_2 = 2 K_1$$

Substituíndo na ecuación:

$$\log \frac{K_1}{2 \cdot K_1} = \frac{E_a}{2,303 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3}} \cdot \left( \frac{1}{308} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\log \frac{1}{2} = \frac{E_a}{2,303 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3}} \cdot \left( \frac{1}{308} - \frac{1}{298} \right)$$

$$E_a = 52,9 \text{ kJ/mol}$$

14. Unha substancia A descomponse segundo unha reacción de segunda orde. A 600 K, o valor da constante de velocidade é  $0,55 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

a) Calcula a velocidade de descomposición a esa temperatura cando a concentración de A é  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ .

b) Se a 625 K a constante de velocidade é  $1,50 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ , cal é o valor da enerxía de activación do proceso?

$$T = 600 \text{ K} \quad \text{Orden 2} \quad k = 0,55 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

a)

$$V = k [A]^2 \Rightarrow V = 0,55 \cdot (3 \cdot 10^{-3})^2 = 4,95 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

b)

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \ln \frac{1,50}{0,55} = \frac{E_a}{8,31} \left( \frac{1}{600} - \frac{1}{625} \right)$$

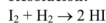
$$E_a = 1250616 \text{ J} \approx \underline{1250 \text{ kJ}}$$

proceso:

15. A 400 °C, a enerxía de activación da reacción de formación do ioduro de hidróxeno, a partir de iodo e hidróxeno, é 196,8 kJ/mol. Calcula o aumento de velocidade que experimentará a reacción se a temperatura aumenta de 400 °C a 500 °C.

12. A 400 °C, a enerxía de activación da reacción de formación do ioduro de hidróxeno, a partir de iodo e hidróxeno, é 196,8 kJ/mol. Calcula o aumento de velocidade que experimentará a reacción se a temperatura aumenta de 400 °C a 500 °C.

Resolución:



$$\log \frac{K_1}{K_2} = \frac{E_a}{2,303 \cdot R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \frac{196,8}{2,303 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3}} \cdot \left( \frac{1}{773} - \frac{1}{673} \right)$$

$$\log \frac{K_1}{K_2} = -1,98$$

$$\frac{K_1}{K_2} = 0,0105$$

$$K_2 = 95 K_1$$

A variación da velocidade débese á variación da constante de velocidade. Como son directamente proporcionais:

$$v_2 = 95 v_1$$

16. A descomposición do bromoetano en etileno e bromuro de hidróxeno:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{HBr}$  ten unha  $\Delta H = 18 \text{ Kcal}$  e un valor de enerxía de activación de  $54 \text{ kcal}$ . Calcula a enerxía de activación da reacción inversa.

$$E_a (\text{directa}) = 54 \text{ kcal}$$

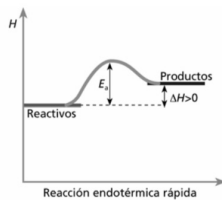
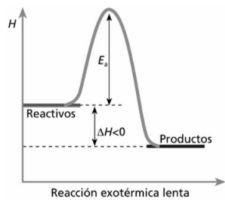
$$\Delta H = 18 \text{ kcal}$$

$$E_a (\text{inversa}) = E_a (\text{directa}) - \Delta H = 36 \text{ kcal}$$

↓  
ENDOTÉRMICA

17. Representa o diagrama entálpico dunha reacción exotérmica lenta e o dunha endotérmica máis rápida que a anterior.

Resolución:



## 18. Razoa a veracidade das seguintes afirmacións:

- a) As limaduras de ferro oxídanse máis rapidamente que un cravo de ferro.
- b) Unha reacción moi exotérmica ocorrerá a gran velocidade.
- c) A velocidade de reacción conserva o mesmo valor numérico mentres dura a reacción.
- d) O valor da constante de velocidade só depende da temperatura e do proceso considerado.
- e) A enerxía de activación diminúe moito ao aumentar a temperatura.
- f) Ao aumentar a temperatura, aumenta a velocidade das moléculas, polo que se producen máis choques efectivos.
- g) A orde de reacción con respecto a cada reactivo sempre coincide co coeficiente estequiométrico dese reactivo na ecuación que representa o proceso.
- h) Para que un choque sexa efectivo chega con que as moléculas choquen con suficiente enerxía.
- i) O valor da constante de velocidade aumenta ao aumentar a temperatura e ao diminuír a enerxía de activación.

### Resolución:

a) As limaduras de ferro oxídanse máis rapidamente que un cravo de ferro.

**Verdadeira.** Canto maior sexa o contacto entre reactivos, maior será a posibilidade de choque entre as súas moléculas e maior a velocidade de reacción.

b) Unha reacción moi exotérmica ocorrerá a grande velocidade.

**Falsa.** Non hai unha relación directa entre unha velocidade de reacción rápida e que o proceso sexa exotérmico, porque o que determina a velocidade de reacción é a enerxía de activación.

c) A velocidade de reacción conserva o mesmo valor numérico mentres dura a reacción.

**Falsa.** Experimentalmente vese que para a maioría das reaccións químicas a velocidade de reacción depende das concentracións dos reactivos, diminuindo a medida que estes se consumen, é dicir, a medida que diminúe a súa concentración.

d) O valor da constante de velocidade só depende da temperatura e do proceso considerado.

**Verdadeira.** Como se pode ver na ecuación de Arrhenius:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

AUTORA  
MANUELA DOMINGUEZ FEAL

PAXINA 120

### BAÍA EDUCACIÓN

A constante de velocidade só depende da temperatura e da enerxía de activación, e esta última é característica de cada proceso.

e) A enerxía de activación diminúe moito ao aumentar a temperatura.

**Falsa.** A enerxía de activación só depende do proceso considerado, non depende da temperatura.

f) Ao aumentar a temperatura, aumenta a velocidade das moléculas, polo que se producen máis choques efectivos.

**Verdadeira.** Con moi poucas excepcións, a velocidade de reacción aumenta coa temperatura. Segundo a teoría cinética, ao aumentar a temperatura, aumentará a enerxía cinética das moléculas reaccionantes, e isto non só fai que haxa máis choques porque se moven máis rápido, senón que tamén hai máis moléculas con enerxía superior á de activación, polo que aumenta o número de choques eficaces e a velocidade de reacción.

g) A orde de reacción respecto a cada reactivo sempre coincide co coeficiente estequiométrico dese reactivo na ecuación que representa o proceso.

**Falsa.** A orde de reacción respecto a cada reactivo ten un valor que se obtén sempre experimentalmente.

h) Para que un choque sexa efectivo chega con que as moléculas choquen con suficiente enerxía.

**Falsa.** Para que un choque sexa eficaz débense cumprir dúas condicións: que as moléculas reaccionantes choquen con enerxía suficiente para romper ou debilitar adecuadamente os seus enlaces e que os choques teñan lugar coa orientación adecuada.

i) O valor da constante de velocidade aumenta ao aumentar a temperatura e ao diminuír a enerxía de activación.

**Verdadeira. Pódese apreciar na ecuación de Arrhenius:**

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$