

## CINÉTICA QUÍMICA 2

21. El orden de una reacción química se define como el número de moléculas que con su concentración intervienen en la velocidad de una reacción mientras que la constante de proporcionalidad entre la velocidad y la concentración de estas moléculas, se conoce como velocidad específica de una reacción química  $k$ , término creado por Svante Arrhenius en 1887. Si experimentalmente se observa que la velocidad de formación de una sustancia C, según la reacción  $2A(g) + B(g) = C(g)$ , es independiente de B, y cuadruplica cuando se hace doble la concentración de A, dirás que la expresión de la velocidad de reacción será:

- a)  $v = k[A][B]$
- b)  $v = k[A]^4$
- c)  $v = k[2A]^2[B]$
- d)  $v = k[A]^2$

Solución

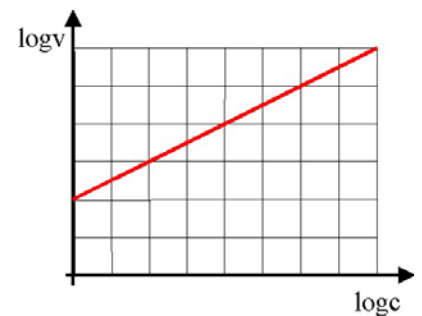
La única solución posible es que  $v = k[A]^2$ , dado que  $v_2 = k[2A]^2 = 4k[A]^2 = 4v$

22. Arrhenius interpretó que la velocidad de una reacción  $v=kc^n$ , siendo  $k$  la velocidad específica de la reacción o constante de la velocidad,  $c$ , la concentración, y  $n$  el orden de dicha reacción, pudiendo ser expresada por una expresión gráfica, con logaritmo de  $v$ , en ordenadas frente a logaritmo de la concentración en abscisas. En una gráfica así el orden será:

- a) La abscisa para  $v=0$
- b) La ordenada para  $c=1$
- c) La pendiente de la recta
- d) El valor de  $\log v$ , para  $\log c=0$

Solución

Si a la expresión dada le aplicamos  $\log$ , nos queda  $\log v = \log k + n \log c$ , expresión que representándola en ejes cartesianos, con ordenada  $\log v$  y abscisa  $\log c$ , se representa por una recta  $y = ax + b$ , cuya pendiente es  $n$ , y cuyo término independiente  $b$  es  $\log k$ . Por lo tanto la respuesta correcta es la c.



23. Dada la gráfica de la figura dirás que el orden de la reacción es :

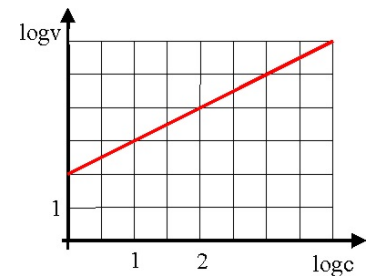
- a) 1
- b) 2
- c) 3
- d) 4

mientras que la velocidad específica de la reacción en unidades del SI, será:

- a) 10
- b) 100
- c) 1
- d) 2

Solución

Si se aplican los conceptos anteriores tendremos que  $\log k = 2$ ,  $n = 4/4 = 1$ , en función de ello, el orden deberá ser 1, mientras que  $k$  será 100. Es correcta la propuesta a, en la primera y la b, en la segunda.



24. La determinación del orden de una reacción química, fue ideada por Van't Hoff, el mismo que introdujo la isomería etilénica o geométrica y óptica. Si te dicen que en determinada reacción tabulando los valores del logaritmo de la velocidad de reacción frente a logaritmo de la concentración de reaccionante, se obtiene una recta que corta el eje de ordenadas en el punto 0,2 y que tiene una pendiente de 45 grados. Con estos datos en los que las concentraciones vienen en moles/litro, y las velocidades en moles/litro.hora, dirás que:

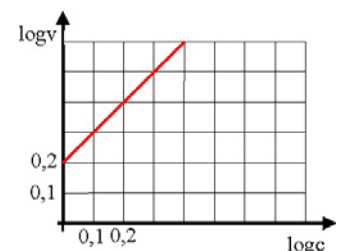
El orden de reacción será: a) 1      b) 2      c) 0,5      d) 0

mientras que la velocidad específica de reacción en la unidad mencionada será:

- a) 2
- b) 1,6
- c) 5
- d) 1

Solución

Si se aplican los conceptos anteriores tendremos, el orden es la pendiente = 1, mientras que  $\log k = 0,2$ ;  $k = 1,58 \text{ s}^{-1}$ . Las propuestas correctas serán la a y la b, por este orden.



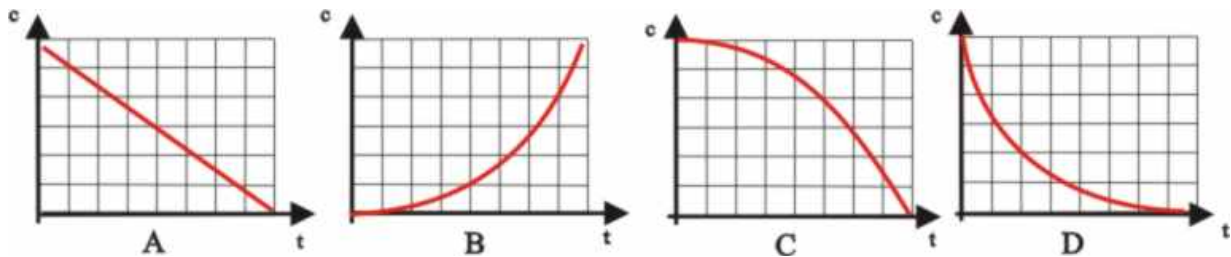
25. La primera reacción de primer orden que se estudió fue en 1850, por Wilhelmy, y consistió en la inversión del azúcar de caña (sacarosa) en dextrosa y levulosa, pues su velocidad sólo dependía de la concentración de la sacarosa, por ese motivo teniendo en cuenta las dos expresiones de la velocidad de reacción  $v = k c$  y  $v = -dc/dt$ , dirás que la concentración de reaccionante:

- a) Es inversamente proporcional al tiempo transcurrido
- b) Es directamente proporcional al tiempo transcurrido
- c) Es una función logarítmica del tiempo
- d) Es una función exponencial del tiempo

Solución

La resolución de la expresión dada proporciona la ecuación  $c = c_0 e^{-kt}$ , desarrollada por Wilhelmy, por lo tanto la propuesta correcta es la d.

26. De todas las gráficas dadas que relacionan la concentración de reaccionante con el tiempo para una reacción del primer orden,



la más correcta es la

- a) A
- b) B
- c) C
- d) D

Solución

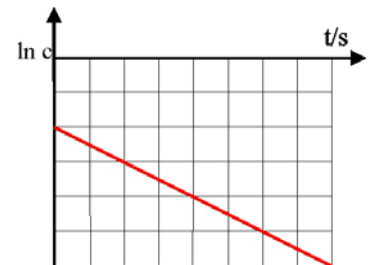
Por lo dicho en la cuestión anterior sería la d

27. Dada la gráfica, para una reacción de primer orden entre el logaritmo neperiano de la concentración frente al tiempo, dirás que la pendiente de la misma representa:

- a) La variación de la concentración del reaccionante
- b) El orden de la reacción
- c) La molecularidad de la reacción
- d) La constante de la velocidad

Solución

Si aplicamos logaritmos neperianos a la expresión  $c = c_0 e^{-kt}$ , nos queda que  $\ln c = \ln c_0 - kt$ , que corresponde a la ecuación de una recta  $y = b - ax$ , en la que el término independiente será el  $\ln c_0$  y la pendiente negativa, la velocidad específica de la reacción o constante de la velocidad, como se indica en d.



28. En la gráfica dada para una reacción de primer orden, dirás que la velocidad específica de la reacción vale en  $s^{-1}$ :

- a) 10
- b) 1
- c) -1
- d)  $\ln 10$

Solución

Tomando valores de la gráfica y llevándolos a la ecuación  $\ln c = \ln c_0 - kt$ , tendremos que a  $t = 0,1s$ ,  $\ln c = -2$ , mientras que  $\ln c_0 = -1$ . Por lo tanto  $-2 = -1 - k \cdot 0,1$  de lo que  $k = 10 s^{-1}$ . La propuesta correcta es la a.



29. La descomposición del pentóxido de dinitrógeno, en tetraóxido de dinitrógeno y oxígeno, es una reacción de primer orden. Si se introducen 5 moles de pentóxido de dinitrógeno en un recipiente de 10 litros, y al cabo de 1 minuto quedan 1,82 moles, dirás que la constante de la velocidad será en  $s^{-1}$ , es de:

- a)  $-1,3 \cdot 10^2$       b)  $1,68 \cdot 10^{-2}$       c) 1,01      d)  $1,01 \cdot 10^{-2}$

Solución

Si aplicamos logaritmos neperianos la expresión  $c = c_0 e^{-kt}$  queda  $\ln c = \ln c_0 - kt$ . Sustituyendo  $\ln 0,182 = \ln 0,5 - k \cdot 60$ ;

$$k = \frac{\ln\left(\frac{0,5}{0,182}\right)}{60} = 0,0168 \text{ s}^{-1}. \text{ La propuesta correcta es la b.}$$

30\*. La semivida de una reacción química, mal llamada muchas veces vida media, es el tiempo que tarda una determinada concentración de reaccionante, en convertirse en la mitad, y en una reacción de primer orden será:

- a) Constante  
b) Dependiente de la concentración  
c) Dependiente de la temperatura  
d) Dependiente del tiempo

Solución.

Teniendo en cuenta que  $c = c_0 e^{-kt}$ , si  $c = \frac{c_0}{2}$ ;  $t = \tau$  (semivida). Sustituyendo  $\frac{c_0}{2} = c_0 e^{-k\tau}$ . Simplificando y aplicando logaritmos neperianos  $\ln 2 = k\tau$ , de lo que  $\tau = \frac{\ln 2}{k}$ , por lo tanto sólo depende de  $k$ , que a su vez depende de la temperatura y de la energía de activación, por lo tanto las propuestas correctas son la a y la c.

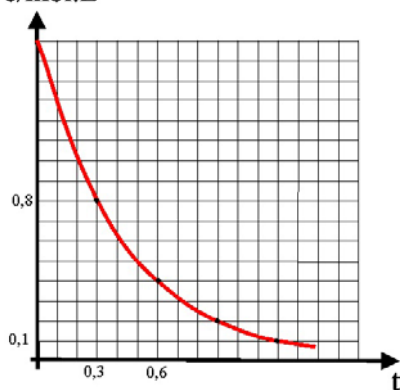
31. En las reacciones de primer orden es muy conveniente conocer la semivida, esto es el tiempo que tarda en descomponerse la mitad del reaccionante, dado que es independiente de la concentración. Así si te dicen que la semivida o vida media de cierto producto que se descompone mediante una reacción de primer orden vale 10s dirás que la velocidad específica de la reacción es en  $s^{-1}$ :

- a) 0,1      b) 1      c) 0,069      d) 0,2

Solución

Si aplicamos la expresión anterior  $\tau = \frac{\ln 2}{k} = 10 \text{ s}$ , despejando,  $k = \frac{\ln 2}{\tau} = 0,069 \text{ s}^{-1}$  como se indica en c

$c/\text{mol.L}^{-1}$



32. La gráfica de la figura corresponde a la variación de la concentración con el tiempo de una reacción de primer orden, en ella la semivida será en segundos:

- a) 0,3      b) 0,6      c) 0,9      d) 1,2

Solución

Teniendo en cuenta el concepto de semivida, expuesto en el enunciado del test 30, y dado que la concentración para  $t=0$ , es de  $1,6 \text{ mol.L}^{-1}$ , el tiempo que tarda en hacerse la mitad, o sea 0,8 será de 0,3s como se observa en la gráfica. Es correcta la propuesta a

33. En la gráfica dada para una reacción de primer orden, dirás su semivida vale, en segundos aproximadamente:

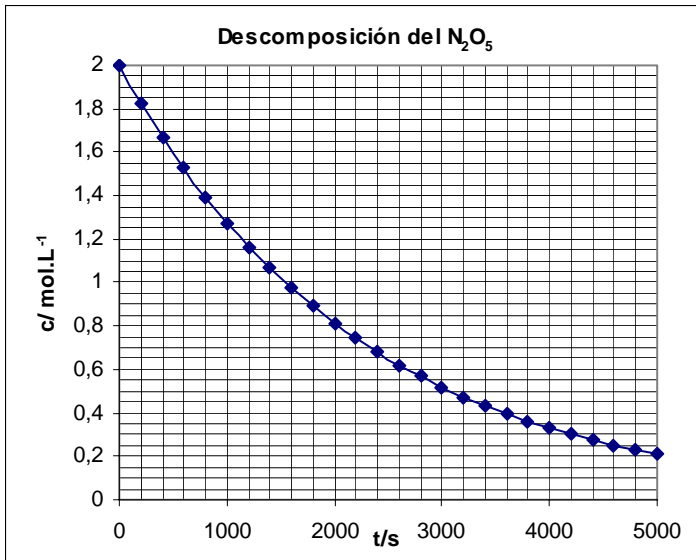
- a) 0,1      b) 0,003      c) 0,01      d) 0,035

Solución

Teniendo en cuenta el test 28, se calcula primero  $k$ , aplicando  $\ln c = \ln c_0 - kt$ ,

$$-3 = -1 - k \cdot 0,1; \quad k = 20 \quad \text{y luego como} \quad \tau = \frac{\ln 2}{k}, \text{ se halla; } \tau = \frac{\ln 2}{20} = 0,035 \text{ s}$$





34. La primera reacción de primer orden homogénea en fase gaseosa estudiada por Daniels y Johnston en 1921, fue la descomposición del pentóxido de dinitrógeno, en tetraóxido de dinitrógeno y oxígeno, a 45°C, reacción que se complicaba bastante al descomponerse a su vez el tetraóxido de dinitrógeno. Si la gráfica de la variación de la concentración con el tiempo corresponde a la figura dada, dirás que la velocidad de reacción al cabo de 3000s es en mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, aproximadamente:

- a)  $2,4 \cdot 10^{-4}$                       b)  $3,2 \cdot 10^{-4}$   
 c)  $4,3 \cdot 10^{-4}$                       d)  $2,3 \cdot 10^{-4}$

Solución

Teniendo en cuenta que la reacción es de primer orden,  $c$  sólo depende de  $k$  y de la concentración. Como se conoce ésta en cada instante, bastará con conocer  $k$ .

Para eso calculamos la semivida y a través de  $\tau = \frac{\ln 2}{k}$ , calculamos  $k$ . En la gráfica para  $c=1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $t=1500\text{s}$ ,  $k=4,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

Por lo tanto como  $v=kc^n$ . Si  $n=1$  y  $k=4,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  para  $t=3000\text{s}$ , en la gráfica  $c=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Por lo que  $v=4,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot 0,5 \text{ mol.L}^{-1}=2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

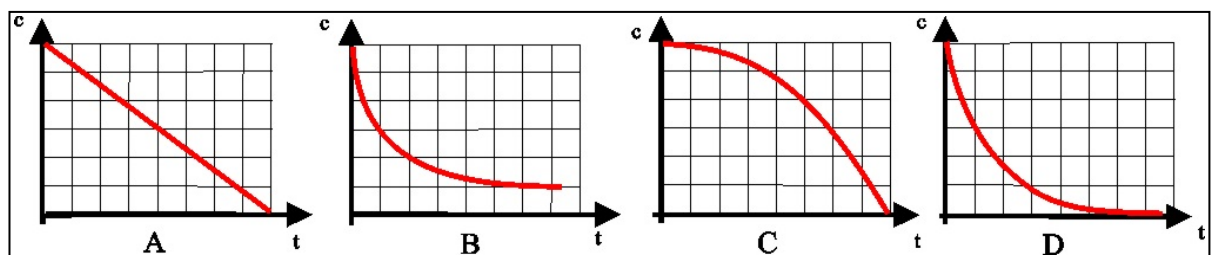
35. De todo lo que has hecho habrás podido deducir que cuanto menor sea  $k$ , la reacción de primer orden:

- a) Es más lenta  
 b) Tiene una semivida menor  
 c) En ella, la pendiente de su gráfica  $c/t$ , es mayor al principio  
 d) En ella, la concentración de reaccionante disminuye más rápidamente

Solución

Considerando las fórmulas empleadas  $v=kc$ , y  $\tau = \frac{\ln 2}{k}$ , la primera propuesta es cierta, pero no la segunda. Si es más lenta, la pendiente (la velocidad instantánea) será menor, y la concentración disminuirá más lentamente. Es correcta sólo la a.

36. En 1864, los profesores suecos y cuñados Guldberg y Waage, demostraron que la velocidad de una reacción era proporcional a la "masa activa" de reaccionante. Poco después estudiaron las velocidades de reacciones sencillas como la esterificación de un alcohol con un ácido. En estas reacciones la velocidad dependía de la concentración de ambas sustancias, y por ese motivo deberían ser de segundo orden. En ellas la variación de la concentración con el tiempo, se representa por una gráfica:



De las dadas, la única correcta es la a) A                      b) B                      c) C                      d) D

Solución

Dado que  $-dc/dt = kc^2$ , separando variables e integrando entre  $c_0$  (estado inicial, par  $t=0$ ) y  $c$  (estado final para tiempo  $=t$ ),

nos da una expresión  $\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt$ , de lo que despejando,  $c = \frac{c_0}{1 + c_0kt}$ , que representada nos daría la gráfica B, diferenciada

de la D que correspondería a una reacción de primer orden. La propuesta correcta es la b.

37\*. La semivida de una reacción de segundo orden, comparada con la de primer orden:

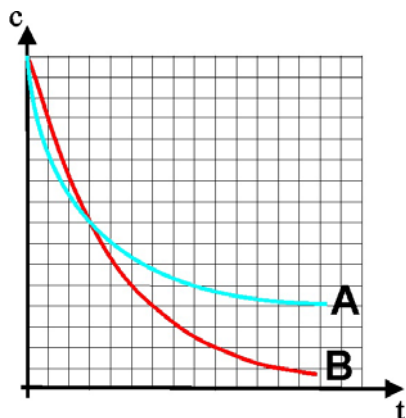
- Nunca será constante
- Siempre será mayor
- Depende de la concentración de reaccionantes
- No depende de la temperatura

Solución

Dado que en estas reacciones  $c = \frac{c_0}{1 + c_0 k t}$ , si  $c = \frac{c_0}{2}$ ;  $t = \tau$  (semivida). Sustituyendo  $\frac{c_0}{2} = \frac{c_0}{1 + c_0 k t}$ . Simplificando y

despejando, de lo que  $\tau = \frac{1}{c_0 k}$ . Por lo tanto depende de la concentración inicial y de  $k$  que a su vez lo hace de la

temperatura. Por lo tanto sólo son correctas la a y la c.

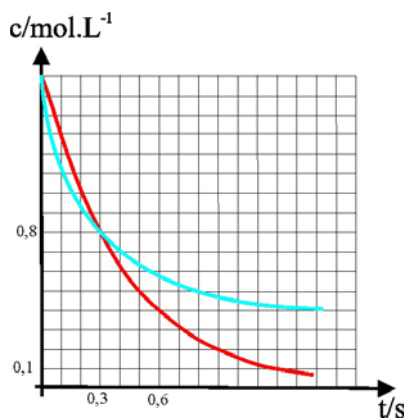


38\*. Si te dan la gráfica con las variaciones de la concentración con el tiempo de dos reacciones A y B, de las cuales no sabes si son de segundo y primer orden, podrás asegurar que:

- La de segundo orden es la A
- Ambas tienen la misma semivida
- Ambas tienen la misma concentración inicial
- La más rápida después de la semivida es la de segundo orden

Solución

Por lo visto antes, la de primer orden es la B y la de segundo es la A. Si observamos la gráfica con detenimiento veremos que ambas parten de la misma concentración como se propone en c, y también la concentración inicial se reduce a la mitad al mismo tiempo. La pendiente mayor después de la semivida (punto de corte), es la de B. Por lo tanto la única incorrecta es la d.



39\*. Dadas las gráficas de la variación de la concentración con el tiempo de dos reacciones una de primer y otra de segundo orden, con velocidades específicas respectivas  $k_1$  y  $k_2$ , podrás asegurar que:

- La semivida de ambas vale 0,3s
- La velocidad de reacción a los 0,3 de la de primer orden es mayor que la de segundo orden
- La velocidad específica de reacción de la de primer orden es menor que la de segundo orden
- La velocidad específica de reacción de segundo orden es aproximadamente 2, en  $L \text{ mol}^{-1} \cdot s^{-1}$ .

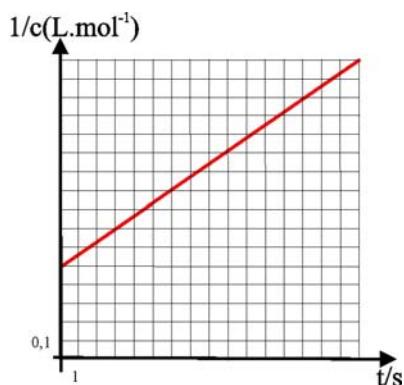
Solución

Por lo visto antes, la de primer orden es la representada por una línea roja y la de segundo por la azul. Si observamos la gráfica con detenimiento veremos que en ambas la concentración inicial se reduce a la mitad a los 0,3s como se propone en a.

A los 0,3 segundos, la pendiente mayor es la de la línea roja (primer orden), basta con trazar la tangente a cada curva por dicho punto. Como  $\tau = \frac{1}{c_0 k_2}$  (segundo orden);  $k_2 = \frac{1}{\left(1,6 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)(0,3\text{s})} = 2,08 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$  (orden), mientras que  $\tau = \frac{\ln 2}{k_1}$  (primer

orden), despejando las velocidades específicas, tendremos, mientras que  $k_1 = \frac{0,693}{0,3\text{s}} = 2,31\text{s}^{-1}$ . Por todo ello la única incorrecta es la c.

orden), despejando las velocidades específicas, tendremos, mientras que  $k_1 = \frac{0,693}{0,3\text{s}} = 2,31\text{s}^{-1}$ . Por todo ello la única incorrecta es la c.



40\*. Dada la gráfica de la figura que corresponde a una reacción de orden dos, se podrá asegurar que :

- a) La concentración inicial es  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$
- b) La velocidad específica de la reacción es  $0,075 \text{ L.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$
- c) La semivida de la reacción es  $6,66\text{s}$
- d) La concentración a los  $9\text{s}$  es  $0,91 \text{ mol.L}^{-1}$

Solución

Por lo visto antes la ecuación representada  $\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt$ , que corresponde a la

ecuación de una recta  $y=ax+b$ , siendo  $k$  la pendiente,  $y=1/c$  y  $b=1/c_0$ . Como  $b=1/c_0=0,5 \text{ L.mol}^{-1}$ ;  $c_0=2 \text{ mol.L}^{-1}$ .  $k=1,2\text{L.mol}^{-1}/16\text{s}=0,075 \text{ L.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$  como se propone en b.

Dado que  $\tau = \frac{1}{c_0 k_2}$ , sustituyendo  $\tau = \frac{1}{c_0 k_2} = \frac{1}{2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,075 \frac{\text{L}}{\text{mol.s}}} = 6,66\text{s}$

En la propia gráfica, para  $t=9\text{s}$ ,  $1/c=1,1 \text{ L.mol}^{-1}$ ;  $c=0,91 \text{ mol.L}^{-1}$ . Por lo tanto sólo la propuesta a es incorrecta.