

Sustituimos en $v_0 = k[A]_0[B]_0^2$:

$$10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 8 \cdot 10^3 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (0,30 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})[B]_0^2$$

de donde:

$$[B]_0 = \sqrt{\frac{10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{8 \cdot 10^3 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,30 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}} = 6,45 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

9.7. De una reacción química entre dos reactivos A y B, se han obtenido los datos de la siguiente tabla:

	$[A]_0$	$[B]_0$	v_0
• Experiencia 1	0,1	0,1	$1,35 \cdot 10^{-3}$
• Experiencia 2	0,2	0,1	$2,70 \cdot 10^{-3}$
• Experiencia 3	0,2	0,2	$5,40 \cdot 10^{-3}$

Determinar: a) la ecuación cinética, y b) el valor de la constante de velocidad.

Solución:

- a) Procediendo como en el problema anterior, se observa que, al duplicar la concentración de cada uno de los reactivos manteniendo la del otro constante, se duplica la velocidad. Por tanto, la ecuación cinética o ley de velocidad es $v = k[A][B]$.
- b) De la ecuación cinética se obtiene

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

Para la Experiencia 1,

$$k = \frac{1,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})(0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})} = 1,35 \cdot 10^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$$

Repetiendo la operación con los datos de las Experiencias 2 y 3, se obtiene el mismo resultado, por tanto: $k = 1,35 \cdot 10^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$.

9.8. En una reacción de primer orden del tipo $A \rightarrow B + C$, al cabo de 14 horas queda el 20% de la concentración inicial de A. Calcular el tiempo transcurrido hasta que quedó un 90% de la concentración inicial.

Solución: Dado que es una ecuación de primer orden, $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$

Si ordenamos la ecuación e integramos:

$$\int_{[A]_0}^{0,2[A]_0} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_0^{14} k dt \quad ; \quad [\ln [A]]_{[A]_0}^{0,2[A]_0} = -k[t]_0^{14} \quad ;$$

$$\ln 0,2[A]_0 - \ln [A]_0 = -k(14 - 0) \quad ; \quad \ln \frac{0,2[A]_0}{[A]_0} = -k14 \quad ; \quad k = \frac{-\ln 0,2}{14 \text{ h}} = 0,115 \text{ h}^{-1}$$

Una vez conocida la constante de velocidad, utilizamos la ecuación integrada (ley integral de velocidad) anterior:

$$\ln \frac{0,9[A]_0}{[A]_0} = -0,115 \text{ h}^{-1} \cdot t \quad ; \quad t = \frac{\ln 0,9}{-0,115 \text{ h}^{-1}} = 0,916 \text{ h}$$

- 9.9. La transformación ciclopropano \rightarrow propano es de primer orden, $v = k[\text{ciclo}]$. Si la concentración inicial de ciclopropano es $0,050 \text{ M}$, calcular la concentración después de 30 horas. La constante de velocidad de esta reacción, a la temperatura de la experiencia, vale $5,4 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Solución: Dado que es una reacción de primer orden, el problema es similar al anterior, por lo que utilizaremos directamente la forma integrada de la ecuación cinética:

$$\ln \frac{[\text{ciclo}]}{[\text{ciclo}]_0} = -kt \quad ; \quad \ln \frac{[\text{ciclo}]}{0,050 \text{ M}} = -5,4 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1} \cdot 30 \text{ h} = -1,62$$

Por tanto:

$$\frac{[\text{ciclo}]}{0,050 \text{ M}} = e^{-1,62} = 5,053$$

De donde:

$$[\text{ciclo}] = 5,053 \cdot 0,050 \text{ M} = 0,253 \text{ M}$$

- 9.10. El agua oxigenada, H_2O_2 , se descompone a 20°C con $\text{NaOH}(\text{aq})$, según la reacción de primer orden $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$. La constante de velocidad a esta temperatura vale $1,06 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Si la concentración inicial es $0,020 \text{ M}$, averiguar el tiempo necesario para que la concentración se reduzca a $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

Solución: Utilizando la forma integrada de la ecuación cinética de una reacción de primer orden:

$$\ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} = -kt \quad ; \quad \ln \frac{1,8 \cdot 10^{-2}}{0,02} = -1,06 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \cdot t \quad ;$$

$$-0,1054 = -1,06 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \cdot t \quad ; \quad t = \frac{-0,1054}{-1,06 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}} = 99,4 \text{ min}$$

- 9.11. La descomposición de la sustancia A, según $a\text{A} \rightarrow \text{Productos}$, es de segundo orden. Si la concentración inicial de A es $0,4 \text{ mol/l}$, determinar la constante de velocidad a partir de los siguientes datos experimentales:

t (minutos)	10	20	30	40
$[A]$ (mol/l)	0,25	0,18	0,145	0,115

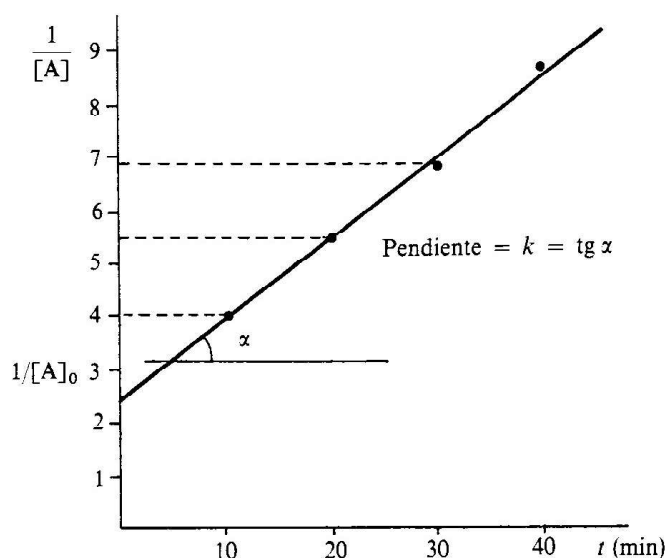
Solución: Dado que es una reacción de segundo orden, su ecuación integrada será

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

La constante k será la pendiente de la recta obtenida al representar $\frac{1}{[A]}$ frente a t . Construimos la tabla

t (minutos)	0	10	20	30	40
$1/[A]$	2,5	4	5,555	6,896	8,695

y la representamos:



Si para hallar k tomamos pares de valores consecutivos:

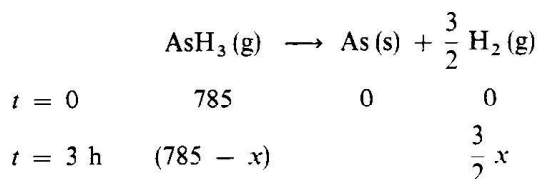
$$k = \frac{4 - 2,5}{10} = 0,15 \quad ; \quad k = \frac{5,555 - 4}{10} = 0,155 \quad ; \quad k = \frac{6,896 - 5,555}{10} = 0,134 \quad ;$$

$$k = \frac{8,695 - 6,896}{10} = 0,179$$

Los dos últimos valores se desvían respecto a 0,155 en sentidos opuestos. Tomaremos como valor medio de $k = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Este valor se puede confirmar tomando otros pares de valores no consecutivos.

- 9.12. La reacción de primer orden $\text{AsH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{As}(\text{s}) + \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g})$ se estudió midiendo la variación de la presión total a temperatura y volumen constantes. La presión total cambió de 785 mm de Hg a 880 mm de Hg en 3 horas. Calcular la constante de velocidad y la cantidad de arsenamina que ha reaccionado en las tres horas.

Solución: A temperatura y volumen constantes, la presión de un gas en una mezcla es directamente proporcional al número de moles de ese gas. Así se puede establecer, si tenemos en cuenta que cada mol de $\text{AsH}_3(\text{g})$ transformado da lugar a $\frac{3}{2}$ moles de H_2 , que las presiones de cada gas son:



Por tanto, siendo x la presión que ejercería el AsH_3 disociado

$$(785 - x) + \frac{3}{2}x = 880 \quad ; \quad \text{de donde, } x = 190 \text{ mm}$$

La presión de AsH_3 (g) es $785 - 190 = 595$ mm, 3 horas después de iniciada la reacción. La ecuación cinética se puede escribir en función de la presión, ya que ésta es proporcional a la concentración:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -kt \quad ; \quad \ln \frac{595}{785} = -k \cdot 180 \text{ min} \quad ; \quad k = 1,54 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

- 9.13. El coeficiente cinético de una ecuación $A \rightarrow 2R$ es $k = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Averiguar el tiempo necesario para que la concentración de A se reduzca a un 75% de la concentración inicial. La reacción es de primer orden.

Solución: La ley integral de velocidad para una reacción de primer orden es

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

Sustituyendo en esta ecuación los datos del problema:

$$\ln \frac{0,75[A]_0}{[A]_0} = -1,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot t \quad ; \quad t = \frac{-0,2877}{1,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}} = 191,8 \text{ s}$$

- 9.14. La descomposición del peróxido de hidrógeno según $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ es una reacción de segundo orden. Transcurridos 9,2 minutos, se ha descompuesto el 43,7%, desprendiéndose 18 ml de O_2 medidos en condiciones normales. ¿Qué volumen de oxígeno se desprenderá al cabo de media hora?

Solución: La ley integral de velocidad de una reacción de segundo orden es

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

Si se ha descompuesto el 43,7% de H_2O_2 , quedará $100 - 43,7 = 56,3\%$. Sustituyendo:

$$\frac{1}{0,563} = k \cdot 9,2 + \frac{1}{1} \quad ; \quad \frac{1}{0,563} - 1 = k \cdot 9,2 \quad ; \quad k = 0,0844$$

Al cabo de media hora:

$$\frac{1}{[A]} = 0,0844 \cdot 30 + \frac{1}{1} = 3,53 \quad ; \quad [A] = \frac{1}{3,53} = 0,2832$$

Es decir, $[A]$ es el 28,32% de la inicial, luego se ha descompuesto $100 - 28,32 = 71,68\%$. Como el volumen de O_2 desprendido es proporcional a la cantidad de H_2O_2 descompuesta:

$$\frac{43,7\%}{18 \text{ ml de O}_2} = \frac{71,68\%}{x} ; x = 29,5 \text{ ml de O}_2$$

- 9.15. Deducir la relación entre el período de semirreacción y la constante específica de velocidad para cualquier ecuación de primer orden.

Solución: En una reacción de primer orden se cumple

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{o bien} \quad \frac{d[A]}{[A]} = -k dt$$

El período de semirreacción, $t_{1/2}$, es el tiempo necesario para que se reduzca a la mitad la concentración inicial, es decir, $[A] = \frac{1}{2} [A]_0$ al cabo de $t_{1/2}$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_0/2} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_0^{t_{1/2}} k dt ; [\ln [A]]_{[A]_0}^{[A]_0/2} = -k[t]_0^{t_{1/2}}$$

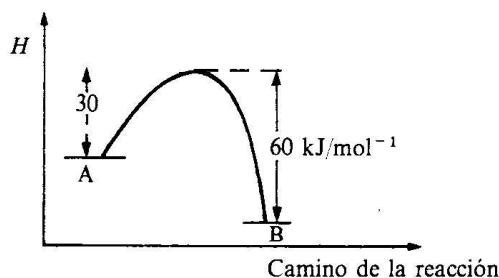
$$\ln \frac{[A]_0}{2} - \ln [A]_0 = -k(t_{1/2} - 0) ; \ln \frac{[A]_0}{2[A]_0} = -kt_{1/2}$$

$$\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2} ; \ln 1 - \ln 2 = -kt_{1/2} ; -\ln 2 = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{-\ln 2}{-k} = \frac{0,693}{k}$$

- 9.16. La energía de activación de una reacción $A \rightarrow B$ es 30 kJ/mol, y para la reacción $B \rightarrow A$, es de 60 kJ/mol. ¿Es endotérmica o exotérmica la reacción $A \rightarrow B$?

Solución: Se puede representar la energía de reacción frente a su transcurso. Durante la reacción $A \rightarrow B$, primero aumenta la energía de los reactivos en 30 kJ/mol; por tanto, absorbe 30 kJ/mol y, posteriormente, disminuye en energía en 60 kJ/mol para dar lugar a los productos, es decir, desprende 60 kJ/mol. Como absorbe 30 kJ/mol y desprende 60 kJ/mol, el balance es que desprende $30 - 60 = -30$ kJ/mol; luego la reacción es exotérmica.



- 9.17. Calcular la energía de activación para la descomposición de yoduro de hidrógeno según $2 \text{ HI (g)} \rightarrow \text{H}_2 \text{ (g)} + \text{I}_2 \text{ (g)}$, sabiendo que el valor de la constante de velocidad es $2,15 \cdot 10^{-8}$ a 650 K y $2,39 \cdot 10^{-7}$ a 700 K, ambas expresadas en $\text{l/mol} \cdot \text{s}$.

Solución: La expresión de la constante de velocidad es $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$. Sustituyendo en la anterior ecuación:

$$A \text{ 650 K} \quad 2,15 \cdot 10^{-8} = A e^{-\frac{E_a}{R \cdot 650}}$$

$$A \text{ 700 K} \quad 2,39 \cdot 10^{-7} = A e^{-\frac{E_a}{R \cdot 700}}$$

Dividiendo entre sí ambas expresiones:

$$\frac{2,15 \cdot 10^{-8}}{2,39 \cdot 10^{-7}} = \frac{A e^{-\frac{E_a}{R \cdot 650}}}{A e^{-\frac{E_a}{R \cdot 700}}} ; \quad 0,09 = e^{(-\frac{E_a}{R \cdot 650}) - (-\frac{E_a}{R \cdot 700})}$$

$$0,09 = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{700} - \frac{1}{650} \right)}$$

Tomando logaritmos neperianos:

$$\ln 0,09 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{700} - \frac{1}{650} \right) ; \quad \text{donde } R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$E_a = \frac{(8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \cdot (\ln 0,09)}{\left(\frac{1}{700 \text{ K}} - \frac{1}{650 \text{ K}} \right)} = 178.695 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 178,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- 9.18. La reacción $\text{PH}_3(\text{g}) + \text{B}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightarrow \text{H}_3\text{PBH}_3 + \text{BH}_3$ tiene una energía de activación de 48,0 kJ. Se midió la velocidad de reacción a 298 K. ¿A qué temperatura se duplicará la velocidad de reacción medida?

Solución: La velocidad depende de la temperatura a través de la constante de velocidad, $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$. Se duplicará la velocidad cuando se duplique la constante de velocidad.

$$A \text{ 298 K} \quad k(298) = A e^{-\frac{48.000 \text{ J/mol}^{-1}}{8,31 \text{ J/mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}}$$

$$A T \quad 2 \cdot k(298) = A e^{-\frac{48.000 \text{ J/mol}^{-1}}{8,31 \text{ J/mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot T}}$$

Dividiendo:

$$\frac{2 \cdot k(298)}{k(298)} = 2 = e^{(-\frac{48.000}{8,31 \cdot T}) - (-\frac{48.000}{8,31 \cdot 298})}$$

Tomando logaritmos neperianos:

$$\ln 2 = \frac{48.000}{8,31} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) ; \quad \text{de donde, } T = 309 \text{ K}$$

- 9.19. El factor de frecuencia de la ecuación de Arrhenius vale 237 s^{-1} y la energía de activación 12 kcal/mol. Determinar el valor de la constante de velocidad a 27°C .

Solución:

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

Sustituimos los valores teniendo en cuenta que

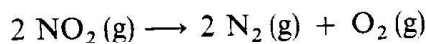
$$E = 12 \text{ kcal/mol} = 12.000 \text{ cal/mol} ; T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273 = 27 + 273 = 300 \text{ K}$$

$$R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = \frac{8,31 \text{ J} \cdot 0,24 \text{ cal/J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 1,99 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$k = 237 \text{ s}^{-1} \cdot e^{-\frac{12.000 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}}{1,99 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}}$$

$$k = 237 \cdot 1,86 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1} = 4,42 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

9.20. Con los datos experimentales de la tabla, calcular gráficamente la energía de activación de la reacción



Temperatura (K)	1.125	1.053	1.001	838
$k(\text{l/mol} \cdot \text{s})$	11,59	1,67	0,380	0,0011

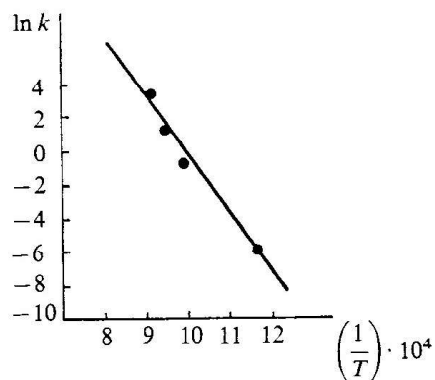
Solución:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

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

Por tanto, si se representa $\ln k$ frente a $\frac{1}{T}$, la pendiente de la recta, $-E_a/R$, permite calcular E_a .

$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	8,889	9,497	9,990	11,933
$\ln k$	2,450	0,513	-0,968	-6,812



$$\text{Pendiente} = \frac{\Delta(\ln k)}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{(-0,968) - (-6,812)}{(9,990 - 11,933) \cdot 10^{-4}} = -30.586,4$$

$$-\frac{E_a}{R} = -30.586,4 \text{ K} ; E_a = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 30.586 \text{ K} = 254.172 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 254,17 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Esta energía de activación se ha obtenido tomando los dos últimos pares de valores de la tabla.

9.21. Escribir la ecuación cinética para cada una de las siguientes reacciones elementales:

- a) $\text{Ni}(\text{CO})_4 \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_3 + \text{CO}(\text{g})$
 b) $\text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{O}(\text{g})$
 c) $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{NO}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$

Solución: Si son elementales, es decir, si se realizan en un solo paso, el orden es igual a la molecularidad. Por tanto:

- a) $v = k[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
 b) $v = k[\text{O}_3]$
 c) $v = k[\text{NO}_2][\text{NO}_3]$

9.22. La ecuación cinética de la reacción de síntesis de bromuro de hidrógeno $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HBr}(\text{g})$, es $v = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$. Se postula el siguiente mecanismo para la reacción:

- Etapa 1. Rápida $\text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{Br}(\text{g})$ Equilibrio
- Etapa 2. Lenta $\text{Br}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HBr}(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$
- Etapa 3. Rápida $\text{H}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HBr}(\text{g}) + \text{Br}(\text{g})$

Demostrar si puede responder a la ecuación de velocidad.

Solución: Se observa que la reacción total se obtiene sumando las tres anteriores.

Dado que la concentración de la especie intermedia no puede aparecer en la ecuación cinética, se elimina utilizando la expresión de la constante de equilibrio (véase Cap. 10) de la Etapa 1:

$$K = \frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]} \quad ; \quad \text{de donde, } [\text{Br}] = K^{1/2}[\text{Br}_2]^{1/2}$$

Sustituyendo en la ecuación cinética: $v = k'K^{1/2}[\text{Br}_2]^{1/2}[\text{H}_2]$.
 Si hacemos $k'K = k$, obtenemos la ecuación experimental.

PROBLEMAS PROPUESTOS

9.23. Expresar la velocidad de formación de productos y de desaparición de reactantes en las siguientes reacciones:

- a) $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$.
 b) $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HCl}(\text{g})$.
 c) $2 \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + 7 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 d) $2 \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g})$.

Solución:

a) $v_{\text{N}_2} = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt}; v_{\text{H}_2} = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt};$

$$v_{\text{NH}_3} = \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

b) $v_{\text{Cl}_2} = -\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt}; v_{\text{H}_2} = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt};$

$$v_{\text{HCl}} = \frac{d[\text{HCl}]}{dt}$$

$$\text{c) } v_{\text{C}_2\text{H}_6} = -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt}; v_{\text{O}_2} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt};$$

$$v_{\text{CO}_2} = \frac{d[\text{CO}_2]}{dt}; v_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

$$\text{d) } v_{\text{N}_2\text{O}_4} = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_4]}{dt}; v_{\text{NO}} = \frac{d[\text{NO}]}{dt};$$

$$v_{\text{O}_2} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

- 9.24. Expresar la velocidad de reacción (única), en función de las concentraciones de reactivos y de productos de cada una de las reacciones del problema anterior.

Solución:

$$\text{a) } v = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

$$\text{b) } v = -\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HCl}]}{dt}$$

$$\text{c) } v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = -\frac{1}{7} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

$$\text{d) } v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_4]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

- 9.25. Para la reacción $\text{A(g)} + \text{B(g)} \rightarrow \text{C(g)}$, la velocidad está dada por $v = k[\text{A(g)}][\text{B(g)}]$. Si se reduce a la mitad el volumen inicial ocupado por los gases reaccionantes, ¿cuánto aumentará la velocidad de la reacción?

Solución: Se cuadruplicará.

- 9.26. Determinar el orden de reacción y escribir la ecuación cinética de la reacción $\text{A} \rightarrow \text{Productos}$, utilizando los siguientes datos experimentales:

$[\text{A}]_0$ (mol/l) v_0 (mol/l · s)

Experiencia 1	0,001	0,14
Experiencia 2	0,002	0,28
Experiencia 3	0,003	0,32
Experiencia 4	0,010	1,4

Solución: $n = 1; v = k[\text{A}]$.

- 9.27. Determinar el valor de la constante de velocidad para la descomposición del etanal según la ecuación $\text{CH}_3\text{—CHO(g)} \rightarrow \text{CH}_4\text{(g)} + \text{CO(g)}$, utilizando los siguientes datos experimentales:

$[\text{CH}_3\text{—CHO}]_0$ (mol/l) v_0 (mol/l · s)

Exp. 1	0,20	0,008
Exp. 2	0,30	0,018
Exp. 3	0,40	0,032
Exp. 4	0,50	0,050
Exp. 5	0,60	0,072

Solución: $k = 0,2 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$.

- 9.28. De una reacción química entre dos reactivos A y B, se han obtenido los datos de la siguiente tabla:

$[\text{A}]_0$ $\left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)$ $[\text{B}]_0$ $\left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)$ v_0 $\left(\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{h}}\right)$

Exp. 1	0,50	0,20	0,4
Exp. 2	0,75	0,20	0,4
Exp. 3	1,00	0,20	0,4
Exp. 4	0,50	0,40	0,8
Exp. 5	0,50	0,60	1,2

Determinar: a) la ecuación cinética, y b) el valor de la constante de velocidad.

Solución: a) $v = k[\text{B}]$; b) $k = 2 \text{ h}^{-1}$.

- 9.29. A 10°C la constante cinética para la descomposición de una sustancia es $2,46 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, mientras que a 60°C dicha constante vale $5,480 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Calcular la energía de activación de esa reacción.

Solución: 120 kJ/mol.

- 9.30. Para una reacción $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$, la energía de activación es 40 kJ/mol. Para la reacción inversa, $\text{C} + \text{D} \rightarrow \text{A} + \text{B}$, la ener-

gía de activación 60 kJ/mol. a) ¿Absorberá o desprenderá calor la reacción $A + B \rightarrow C + D$? b) ¿Cuántas kilocalorías por mol?

Solución: a) Desprenderá; b) 4,8 kcal.

9.31. Se ha encontrado experimentalmente que la reacción $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$ tiene la ecuación de velocidad $v = k[C_2H_4][H_2]$. ¿Cuánto aumentará la velocidad si, manteniendo la temperatura constante, se cuadruplica la presión?

Solución: Se hará 16 veces mayor.

9.32. En la reacción $2 NO + O_2 \rightarrow 2 NO_2$ se ha encontrado experimentalmente que, al duplicar la concentración de los reactivos, la velocidad se hace ocho veces mayor, pero si se duplica sólo la concentración de oxígeno, la velocidad se hace doble. Escribir su ecuación cinética.

Solución: $v = k[NO]^2[O_2]^1$.

9.33. De una reacción química del tipo $A + B \rightarrow$ productos, se han obtenido los datos de la siguiente tabla:

	$[A]_0 \left(\frac{\text{mol}}{l}\right)$	$[B]_0 \left(\frac{\text{mol}}{l}\right)$	$v_0 \left(\frac{\text{mol}}{l \cdot s}\right)$
Exp. 1	0,01	0,01	$2,2 \cdot 10^{-4}$
Exp. 2	0,02	0,01	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Exp. 3	0,02	0,02	$17,6 \cdot 10^{-4}$

Determinar: a) la ecuación cinética, y b) el valor de la constante de velocidad.

Solución: a) $v = k[A][B]^2$;
b) $k = 220 l^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

9.34. Se han encontrado los siguientes datos experimentales para la reacción $A + B \rightarrow$ productos:

t (s)	$[A]$ (mol/l)
0	0,10
30	0,075
60	0,055
90	0,040

Dibujar la gráfica $\ln [A]$ frente a t y, a partir de ella, deducir el orden de la reacción y el valor de la constante de velocidad.

Solución: Orden 1, $k = 0,01$.

9.35. ¿En qué unidades se mide la constante de velocidad para una reacción: a) de primer orden; b) de segundo orden?

Solución: a) tiempo⁻¹; b) $l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

9.36. Debido a la disminución de presión atmosférica con la altura, un huevo, que tarda habitualmente, cuando el agua hierve a 100 °C, 5 minutos en cocerse, tarda a 2.000 m de altura, donde el agua hierve a 90 °C, 72 minutos. Calcular la energía de activación de la reacción de cocción.

Solución: 300.107 J/mol.

9.37. Se mezcla una sustancia A con una cantidad equimolecular de B. Transcurridos 60 minutos, ha reaccionado el 75% de A. ¿Qué porcentaje de A no habrá reaccionado al cabo de 120 minutos si la reacción es: a) de primer orden respecto a A e independiente de B; b) de primer orden respecto a A y respecto a B?

Solución: a) 6,25%; b) 14,29%.

9.38. Si una solución de sacarosa se hidroliza en un 30% al cabo de diez horas, determinar a) su concentración, transcurridas 36 horas; b) el tiempo necesario para que la concentración de los tres azúcares sea la misma. La hidrólisis de la sacarosa es una reacción de primer orden: sacarosa + agua \rightarrow glucosa + fructosa.

Solución: a) 27,7%; b) 19,4 h.

9.39. ¿Cuál es el período de semirreacción o de semidesintegración del radio, si en dos años y medio se descompone el 0,1% de una muestra? La reacción de desintegración es de primer orden.

Solución: 1.732,5 años.

9.40. Las moléculas unidas por enlaces covalentes coordinados, del tipo A: $\rightarrow B$, en exceso de compuesto aceptor de electrones, B, pueden intercambiar éste continuamente, según la reacción $A: \rightarrow B + B^* \rightarrow A: \rightarrow B^* + B$. Se comprobó que esta reacción era de primer orden, siendo su constante de velocidad de $15,5 \text{ s}^{-1}$. ¿Cuánto tiempo transcurrirá para que se cambie la mitad de los átomos B por los B*?

Solución: 0,044 s.

9.41. El mercurio se elimina del cuerpo mediante una reacción de primer orden, con período de semirreacción de 60 días. Si una persona come pescado contaminado con 1 mg de mercurio, ¿qué cantidad quedará en su cuerpo después de 1 año?

Solución: 0,015 mg.

9.42. El Ra se desintegra emitiendo partículas alfa pasando a Rn. Se trata, como todos los procesos de desintegración radiactiva, de un proceso de primer orden con un período de semirreacción de 1.260 años. a) ¿Cuánto tiempo tardará en desintegrarse el 10% de Ra? b) Si la muestra original era de 10,0 g, ¿cuánto radio quedará después de 16.200 años?

Solución: a) 191,6 años; b) $1,35 \cdot 10^{-3}$ g.

9.43. La constante de velocidad de la transformación ciclopropano \rightarrow propano es $5,40 \cdot 10^{-2}$ /h. a) ¿Cuál es el período de semirreacción? b) ¿Qué fracción de ciclopropano queda después de 18 horas?

Solución: a) 12,8 h; b) 37,8%.

9.44. Calcular el tiempo que debe transcurrir para que se complete la mitad de una reacción de neutralización de HCl con NaOH, si su concentración es 0,001 N y la constante de velocidad para la reacción $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ vale $1,3 \cdot 10^{11}$ l/(mol \cdot s).

Solución: $7,7 \cdot 10^{-9}$ s.

9.45. A partir de los datos experimentales de la tabla, a) dibujar gráficas $1/[A]$ frente a t y $\ln [A]$ frente a t , y b) determinar, a partir de las gráficas, el orden de reacción. La reacción es de la forma $A \rightarrow$ productos.

t (min.)	0,00	0,50	1,00	1,50	2,00
$[A]$ (mol/l)	0,020	0,015	0,012	0,010	0,0087

Solución: b) Segundo orden, ya que la representación de $\frac{1}{[A]}$ frente a t da una recta.

9.46. La descomposición del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno mediante hidróxido de sodio $4 \cdot 10^{-2}$ M a 20 °C es una reacción de primer orden. Si el período de semirreacción es de 654 minutos, calcular: a) La cantidad de peróxido de hidrógeno que queda después de 100 minutos. b) ¿Cuál es la velocidad inicial de reacción en una solución 0,02 M de H_2O_2 ?

Solución: a) 90% de la inicial; b) $2,12 \cdot 10^{-5}$ mol \cdot l $^{-1}$ min $^{-1}$.

9.47. La reacción $2 HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$ es de segundo orden y su constante vale 30 mol/(l \cdot min) a 716 K. Si la concentración inicial de HI es de 10^{-2} M, ¿qué tiempo deberá transcurrir para que se reduzca a $5 \cdot 10^{-3}$ M?

Solución: 3,3 min.

9.48. A 298 K la constante de velocidad de una reacción vale $4,1 \cdot 10^{-5}$ s $^{-1}$ y a 40 °C, vale $3,22 \cdot 10^{-4}$ s $^{-1}$. Calcular la energía de activación de esa reacción.

Solución: 106 kJ/mol.

9.49. Para una determinada reacción, la constante A de la ecuación de Arrhenius es $2 \cdot 10^{12}$ mol/(l \cdot s) y $E_a = 50$ kJ/mol. ¿Cuál es su constante de velocidad a 127 °C?

Solución: 586.571 mol \cdot l $^{-1}$ \cdot s $^{-1}$.

9.50. La capa de ozono protege la Tierra de ciertos rayos ultravioleta. El ozono se descompone según la ecuación $2 O_3(g) \rightarrow 3 O_2(g)$. Se cree que su mecanismo de reacción consta de dos etapas:

- $O_3(g) \rightarrow O_2(g) + O(g)$ (rápida)
- $O_2(g) + 2 O(g) \rightarrow 2 O_2(g)$ (lenta)

a) ¿Cuál es la etapa controlante? b) Escribir la ecuación cinética de la etapa controlante. c) ¿Cuál es la molecularidad de cada etapa?

Solución: a) la segunda; b) $v = k[O_2][O]^2$; c) de la primera, 1, y de la segunda, 3.