

**1** Comenta la siguiente afirmación:

«Las reacciones exotérmicas ( $\Delta H < 0$ ) son espontáneas y tienen una velocidad de reacción muy alta.»



Ninguna de las dos afirmaciones es correcta, pues la espontaneidad de una reacción se mide por la variación de la energía libre ( $\Delta G$ ) y no por la de la entalpía ( $\Delta H$ ), además la magnitudes termoquímica (como  $\Delta H$ , no sirven ni influyen en la velocidad de la reacción (cinética química).



**2** A la vista de lo que se muestra en las figuras del margen indica si los siguientes factores aceleran o retardan la velocidad de los procesos:

- a) Descenso de la temperatura.
- b) Aumento de la temperatura.
- c) Reducción del tamaño de las partículas.



- a) Un descenso de la temperatura retarda la velocidad de los procesos pues disminuye el número de partículas con una energía cinética media suficiente para que al chocar den lugar a recombinación de los enlaces para pasar de los reactivos a los productos( choque eficaz).
- b) Al contrario del apartado anterior.
- c) Al reducir el tamaño de las partículas se aumenta la superficie de contacto entre ellas, lo que ocasiona que el número de choques eficaces (que dan lugar a reacción) aumente y como consecuencia aumenta la velocidad del proceso.



**3** Escribe las expresiones de la velocidad para las siguientes reacciones en función de la aparición de cual, quiera de los productos y la desaparición de cualquiera de los reactivos

- a)  $4\text{NH}_3(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- b)  $\text{Br}_2(\text{aq}) + \text{HCOOH}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g})$



- a)  $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$v = -\frac{1}{4} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = -\frac{1}{5} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

- b)  $\text{Br}_2(\text{aq}) + \text{HCOOH}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$v = -\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{HCOOH}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{Br}^-]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}^+]}{dt} = \frac{d[\text{CO}_2]}{dt}$$



**4** **PAU** La reacción de formación del fosgeno ( $\text{COCl}_2$ ):  $\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{COCl}_2(\text{g})$  tiene esta ecuación de velocidad:

$$v = k [\text{CO}] [\text{Cl}_2]^2$$

Explica cómo variará la velocidad de reacción en los siguientes casos:

- a) Si se duplica la concentración de cloro.
- b) Si se duplica la concentración de monóxido de carbono.
- c) Si se duplica la concentración de ambos reactivos.
- d) Si se reduce a la mitad la concentración de ambos reactivos.



$$v_0 = k [\text{CO}]_0 [\text{Cl}_2]_0^2$$

a)  $[\text{Cl}_2]_a = 2[\text{Cl}_2]_0$ , comparamos velocidades:

$$\frac{v_0}{v_a} = \frac{k[\text{CO}]_0[\text{Cl}_2]_0^2}{k[\text{CO}]_a[\text{Cl}_2]_a^2} = \frac{[\text{CO}]_0[\text{Cl}_2]_0^2}{[\text{CO}]_0(2[\text{Cl}_2]_0)^2} = \frac{[\text{CO}]_0[\text{Cl}_2]_0^2}{[\text{CO}]_0 4 \cdot [\text{Cl}_2]_0^2} = \frac{1}{4} \Rightarrow v_a = 4v_0 \text{ se cuadruplica la velocidad pues la concentración de cloro está al cuadrado y } 2^2 = 4.$$

b)  $[\text{CO}]_b = 2[\text{CO}]_0$

$$\frac{v_0}{v_b} = \frac{k[\text{CO}]_0[\text{Cl}_2]_0^2}{k[\text{CO}]_b[\text{Cl}_2]_b^2} = \frac{[\text{CO}]_0[\text{Cl}_2]_0^2}{2[\text{CO}]_0[\text{Cl}_2]_0^2} = \frac{1}{2} \Rightarrow v_b = 2v_0 \text{ ahora sólo se duplica la } v \text{ ya que la concentración de CO tiene exponente uno.}$$

c)  $[\text{Cl}_2]_c = 2[\text{Cl}_2]_0$  y  $[\text{CO}]_c = 2[\text{CO}]_0$

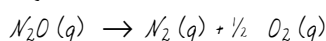
$$\frac{v_0}{v_c} = \frac{k[\text{CO}]_0[\text{Cl}_2]_0^2}{k[\text{CO}]_c[\text{Cl}_2]_c^2} = \frac{[\text{CO}]_0[\text{Cl}_2]_0^2}{2[\text{CO}]_0(2[\text{Cl}_2]_0)^2} = \frac{[\text{CO}]_0[\text{Cl}_2]_0^2}{2[\text{CO}]_0 4 \cdot [\text{Cl}_2]_0^2} = \frac{1}{8} \Rightarrow v_c = 8v_0 \text{ se hace ocho veces mayor pues ahora influyen las dos concentraciones.}$$

d)  $[\text{Cl}_2]_d = [\text{Cl}_2]_0/2$  y  $[\text{CO}]_d = [\text{CO}]_0/2$

$$\frac{v_0}{v_d} = \frac{k[\text{CO}]_0[\text{Cl}_2]_0^2}{k[\text{CO}]_d[\text{Cl}_2]_d^2} = \frac{[\text{CO}]_0[\text{Cl}_2]_0^2}{\frac{[\text{CO}]_0}{2} \left( \frac{[\text{Cl}_2]_0}{2} \right)^2} = \frac{[\text{CO}]_0[\text{Cl}_2]_0^2}{\frac{[\text{CO}]_0}{2} \cdot \frac{[\text{Cl}_2]_0^2}{4}} = 8 \Rightarrow v_d = \frac{v_0}{8} \text{ ahora el octava parte de la inicial.}$$



5) El óxido de nitrógeno(I),  $\text{N}_2\text{O}$ , se descompone según esta reacción:



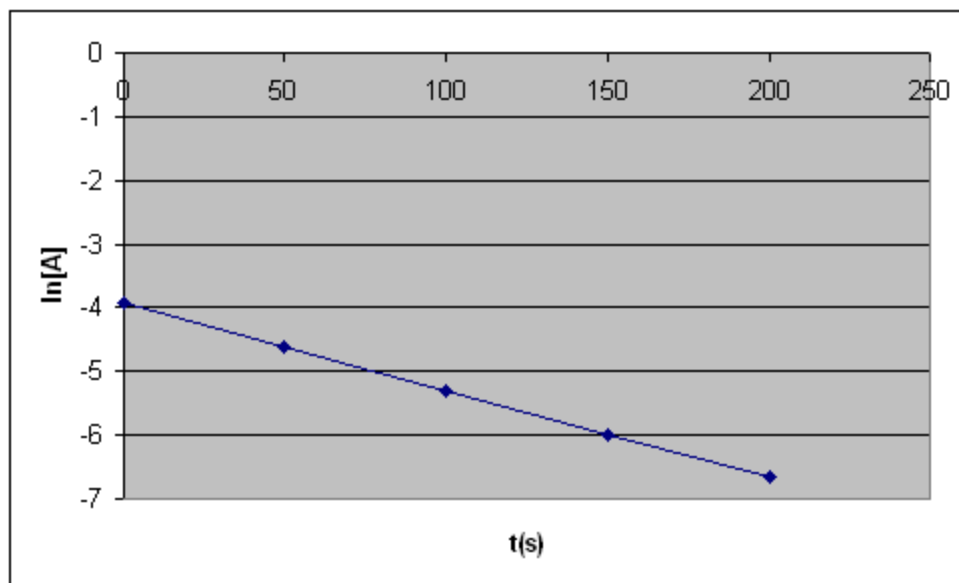
El proceso se lleva a cabo a  $1000^\circ\text{C}$ , Se ha medido la concentración a lo largo del tiempo, con los resultados que se muestran en la tabla. Comprueba que se trata de una cinética de primer orden y calcula su constante de velocidad.



Para comprobar que se ajusta a una cinética de primer orden al representar  $\ln[\text{N}_2\text{O}]$  frente al tiempo se ha de obtener una línea recta. Añadimos a la tabla una columna con los  $\ln[\text{N}_2\text{O}]$ :

t(s)	$[\text{N}_2\text{O}]$ (mol/l)	$\ln[\text{N}_2\text{O}]$
0	0,0200	-3,912
50	0,0100	-4,605
100	0,0050	-5,298
150	0,0025	-5,991
200	0,0013	-6,645

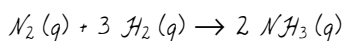
Y representamos



con lo que comprobamos que se ajusta a una cinética de primer orden.



**6** La reacción de formación del amoníaco:



es de primer orden con respecto a la concentración de hidrógeno y de segundo en relación con la de nitrógeno. La constante de velocidad vale  $4,50 \cdot 10^{-2} (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  a  $1\,500 \text{ K}$ . Calcula la velocidad de reacción inicial, cuando se parte de concentraciones  $0,025 \text{ M}$  de nitrógeno y  $0,075 \text{ M}$  de hidrógeno.



$$v = k [\text{H}_2] [\text{N}_2]^2 = 4,50 \cdot 10^{-2} (0,0250) \cdot (0,0750)^2 = 6,328 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} \cdot \text{s}^{-1}.$$



**7** La reacción de descomposición del bromo según el esquema  $\text{A} \rightarrow \text{productos}$  es de segundo orden, con una constante de velocidad de  $0,075 (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  a  $325 \text{ }^\circ\text{C}$ . Si inicialmente se tiene una concentración de **A** igual a  $10^{-2} \text{ M}$ :

- ¿Cuánto tiempo tardará en reducirse la concentración de **A** a la mitad?
- ¿Cuánto vale la velocidad de reacción en ese momento?



$$v = k [A]^2 = 0,075 [A]^2$$

$$[A]_i = 10^{-2} \text{ M.}$$

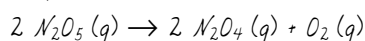
Concentración final = mitad de la inicial :  $[A]_f = [A]_i/2$

a) Sustituyendo en la fórmula del período de semidesintegración:  $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_i} = \frac{1}{0,075 \cdot 10^{-2}} = 1333,3 \text{ s} = 22 \text{ min } 13,3 \text{ s.}$

b)  $v = k [A]^2 = 0,075 [A]^2 = 0,075 \cdot (10^{-2})^2 = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} \cdot \text{s}^{-1} .$



8) En un matraz de reacción se lleva a cabo este proceso:



Si la ecuación de velocidad es de primer orden con respecto al  $\text{N}_2\text{O}_5$  y si en las condiciones de trabajo la constante de velocidad vale  $6,25 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  calcula el tiempo que tardará en consumirse el 99 % del reactivo, así como la velocidad de reacción en ese momento.



$$k = 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

$[\text{N}_2\text{O}_5]_f = 0,01[\text{N}_2\text{O}_5]_i$  ya que si ha reaccionado el 99% quedará el 1%.

Como es una cinética de primer orden:

$$\ln[\text{N}_2\text{O}_5]_f = -k\Delta t + \ln[\text{N}_2\text{O}_5]_i \quad k\Delta t = \ln[\text{N}_2\text{O}_5]_i - \ln[\text{N}_2\text{O}_5]_f = \ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_i}{[\text{N}_2\text{O}_5]_f} = \ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_i}{0,01[\text{N}_2\text{O}_5]_i} = \ln \frac{1}{0,01} = \ln 100 =$$

$$4,605 \Rightarrow \Delta t = \frac{4,605}{k} = \frac{4,605}{6,25 \cdot 10^{-4}} = 7368,27 \text{ s} = 2 \text{ hr } 2 \text{ min } 48,27 \text{ s.}$$

$v = k [\text{N}_2\text{O}_5] = 6,25 \cdot 10^{-4} \cdot 0,01 [\text{N}_2\text{O}_5]_i = 0,01 v_0$  el 1% de la velocidad inicial.



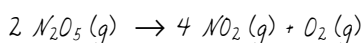
9) En la siguiente tabla se recogen las ecuaciones de velocidad para los diferentes órdenes de reacción en una reacción del tipo  $A \rightarrow \text{productos}$ , así como algunas características importantes. Completa la tabla y consérvala: te será de utilidad a la hora de recordar las ecuaciones de velocidad para las cinéticas de orden cero, uno y dos.



	Orden cero	Orden uno	Orden dos
Ecuación de velocidad	$v = k$	$v = k[A]$	$v = k[A]^2$
Unidades de k	$(\text{Mol/l}) \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{s}^{-1}$	$(\text{Mol/l})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Forma integrada	$[A]_f = [A]_i - k\Delta t$	$\ln[A]_f = -k\Delta t + \ln[A]_i$	$k\Delta t = (1/[A]_f - 1/[A]_i)$
Se obtiene una recta al representar...	$[A]$ con respecto a t	$\ln[A]$ con respecto a t	$1/[A]$ con respecto a t
Pendiente	- k	- k	k
Ordenada en el origen	$[A]_i$	$\ln[A]_i$	$1/[A]_i$
Periodo de semireacción	$1/2k[A]_i$	$(\ln 2)/k$	$1/(k[A]_i)$



**10** Indica la molecularidad, las especies químicas que colisionan y la ecuación de velocidad previsible de cada una de las tres etapas de este proceso:



1.  $\text{N}_2\text{O}_5 (\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2 (\text{g}) + \text{NO}_3 (\text{g})$  (etapa lenta)
2.  $\text{NO}_2 (\text{g}) + \text{NO}_3 (\text{g}) \rightarrow \text{NO} (\text{g}) + \text{NO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$
3.  $\text{N}_2\text{O}_5 (\text{g}) + \text{NO} (\text{g}) \rightarrow 3 \text{NO}_2 (\text{g})$



1. Unimolecular,  $v = k [\text{N}_2\text{O}_5]$ .
2. Bimolecular,  $v = k [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3]$ .
3. Bimolecular,  $v = k [\text{N}_2\text{O}_5] \cdot [\text{NO}]$ .



**11** En una empresa de automoción se divide el proceso en dos fases:

- Una mecánica, en la que se troquelan las chapas y montan los elementos de mecánica.
- Una de pintura e instalación interior.

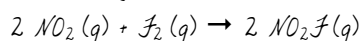
La capacidad de producción de la empresa es de hasta 40 vehículos cada hora en la fase de mecánica y de hasta 50 vehículos cada hora en la de pintura e instalación interior. ¿Cuántos vehículos completos podrán salir, como máximo, en cada turno de 8 horas?



Saldrán  $40 \cdot 8 = 320$  vehículos en la jornada ya que en la fase mecánica sólo se pueden terminar esos vehículos.



**12** La siguiente es la reacción entre el dióxido de nitrógeno y el flúor:



Se lleva a cabo en dos etapas elementales:

1.  $\text{NO}_2 (\text{g}) + \text{F}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2\text{F} (\text{g}) + \text{F} (\text{g})$
2.  $\text{NO}_2 (\text{g}) + \text{F} (\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2\text{F} (\text{g})$

Experimentalmente se obtuvo que la ecuación de velocidad del proceso es:  $v = k [\text{NO}_2] [\text{F}_2]$  ¿Cuál crees que es la etapa determinante?



La etapa determinante es la 1. ya que en la ecuación de velocidad interviene las concentraciones de las especies de esa etapa.



**13** Según la teoría de las colisiones, ¿puede afirmarse que siempre que un choque tenga suficiente energía se obtendrán los productos de la reacción?



No además debe chocar en la orientación adecuada de manera que puedan interactuar los átomos que participan en la ruptura y formación de enlaces.



**14** *¿Qué condiciones han de cumplirse para que un choque de reactivos dé los productos previstos? ¿Garantiza el cumplimiento de las condiciones el éxito de la reacción?*



Para que se produzca una reacción es preciso que choquen la especies reaccionantes, que lo hagan con la orientación adecuada y la energía suficiente.

Puede que aunque se cumplan los requisitos anteriores no den lugar a reacción pues no sea espontánea en ese sentido, es decir las especies tengan más energía unidas que separadas.



**15** **PAU** *Define brevemente los siguientes conceptos en el marco de la teoría del complejo activado:*



**a)** Complejo activado : Especie química inestable intermedia que puede dar lugar a los productos o los reactivos según como se reorganicen los enlaces entre las especies que lo forman.

**b)** Estado de transición: Estado en el existe el complejo activado intermedio.

**c)** Intermedio de reacción: Paso en el que se forma el complejo activado y la reacción estaría en el estado de transición.

**d)** Orientación adecuada: orientación que deben tener las especies reaccionantes al chocar para que puedan interactuar los átomos que participan en la ruptura y formación de enlaces.

**e)** Energía suficiente: mínima energía que han de tener las especies reaccionantes para que los enlaces se reordenen de forma que den lugar a los productos.

**f)** Choque eficaz: aquel que teniendo la orientación adecuada y la energía suficiente da lugar a reacción.



**16** **PAU** *¿Qué le ocurrirá a la velocidad de una reacción si se incrementa la energía de activación? ¿V si se eleva la temperatura?*



Como la energía de activación es aquella energía adicional que los reactivos necesitan para llegar al estado de transición y formar el complejo activado, cuanto mayor sea esta  $E_a$  menor será la velocidad de la reacción pues habrá, por término medio, menos especies con la energía necesaria para llegar al estado de transición.

La temperatura es una forma de energía, si elevamos la temperatura elevamos el promedio de energía que tienen la especies reaccionantes y habrá más con la energía necesaria para dar lugar a un choque eficaz y la velocidad de la reacción aumentará.

Estas dos conclusiones se pueden obtener analíticamente estudiando la fórmula de Arrhenius:

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



**117** **PAU** En una determinada reacción del tipo  $A + B \rightarrow \text{productos}$ , la  $E_a$  de la reacción directa es 145 kJ/mol, y la  $\Delta H$ , 76 kJ/mol. ¿Se trata de una reacción endotérmica o exotérmica? ¿Cuánto valdrá la energía de activación de la reacción inversa?



Como la  $E_a$  de la reacción directa es mayor que  $\Delta H$ , la diferencia entre ambas es positiva y la reacción es endotérmica.

La  $E_a$  de la reacción inversa es justamente esa diferencia 145 kJ/mol – 76 kJ/mol = 69 kJ/mol.



**118** **PAU** La energía de activación de cierta reacción química es 240 kJ/mol a 300 K. ¿A qué temperatura habría que trabajar para duplicar el valor de su constante de velocidad? ¿En qué factor cambiará la velocidad de reacción?



$$E_a = 240\,000 \text{ J/mol}$$

$$T_1 = 300 \text{ K.}$$

Si se ha de duplicar la constante de velocidad,  $k_2 = 2k_1$ :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow \ln \frac{2k_1}{k_1} = \frac{240000}{8,31} \left( \frac{1}{300} - \frac{1}{T_2} \right) \Leftrightarrow \ln 2 = 28880,87 \left( 0,003 - \frac{1}{T_2} \right) \Leftrightarrow \frac{1}{T_2} = 0,003 - \frac{\ln 2}{28880,87} = 0,0033093... \quad T_2 = 1/0,0033093... = 302,17 \text{ K}$$

La velocidad se duplica al duplicarse su constante de velocidad, si  $k_2 = 2k_1$ ,  $v_2 = 2v_1$  ya que:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2 \cdot f(\text{concentraciones})}{k_1 \cdot f(\text{concentraciones})} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{2k_1}{k_1} = 2 \Rightarrow v_2 = 2v_1$$



**119** **PAU** Se ha comprobado que cierta reacción tiene una constante de velocidad de  $6,5 \cdot 10^{-12} (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , a 730 K, y una energía de activación de 182 kJ/mol. ¿Cuál será el valor de la constante de velocidad a 298 K?



$$k_1 = 6,5 \cdot 10^{-12} (\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

$$T_1 = 730 \text{ K}$$

$$E_a = 182\,000 \text{ J/mol}$$

$$T_2 = 298 \text{ K}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Leftrightarrow \ln \frac{k_2}{6,5 \cdot 10^{-12}} = \frac{182\,000}{8,31} \left( \frac{1}{730} - \frac{1}{298} \right) \Leftrightarrow \ln \frac{k_2}{6,5 \cdot 10^{-12}} = -43,49 \Leftrightarrow \frac{k_2}{6,5 \cdot 10^{-12}} = 1,29 \cdot 10^{-19}$$

$$k_2 = 1,29 \cdot 10^{-19} \cdot 6,5 \cdot 10^{-12} = 8,4 \cdot 10^{-31} \text{ (mol/l)}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



**210** **PAU** Se ha determinado la constante de velocidad para una reacción química a dos temperaturas diferentes:

T(K)	240	340
k (s <sup>-1</sup> )	2,50 · 10 <sup>3</sup>	2,07 · 10 <sup>6</sup>

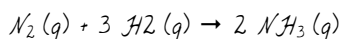
Calcula su energía de activación.



$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Leftrightarrow E_a = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = \frac{8,31 \ln \frac{2,07 \cdot 10^6}{2,50 \cdot 10^3}}{\left( \frac{1}{240} - \frac{1}{340} \right)} = 45\,561,35 \text{ J/mol}$$



**211** **PAU** Fíjate en la reacción de formación del amoníaco:



Su ecuación de velocidad es:  $v = k [\text{N}_2]^2 [\text{H}_2]$

- a) ¿En cuánto aumentará la velocidad de reacción al duplicar la concentración de nitrógeno?  
 b) ¿Y si se duplica la de hidrógeno?



$$v_0 = k [\text{N}_2]_0^2 [\text{H}_2]_0$$

a)  $[\text{N}_2]_a = 2[\text{N}_2]_0$ , comparamos velocidades:

$$\frac{v_0}{v_a} = \frac{k[\text{N}_2]_0^2 \cdot [\text{H}_2]_0}{k[\text{N}_2]_a^2 \cdot [\text{H}_2]_a} = \frac{[\text{N}_2]_0^2 \cdot [\text{H}_2]_0}{[\text{N}_2]_a^2 \cdot [\text{H}_2]_a} = \frac{[\text{N}_2]_0^2 \cdot [\text{H}_2]_0}{(2[\text{N}_2]_0)^2 \cdot [\text{H}_2]_0} = \frac{[\text{N}_2]_0^2}{4[\text{N}_2]_0^2} = \frac{1}{4} \Rightarrow v_a = 4v_0 \text{ se cuadruplica la velocidad}$$

pues la concentración de nitrógeno está al cuadrado y  $2^2 = 4$ .

b)  $[\text{H}_2]_a = 2[\text{H}_2]_0$ , comparamos velocidades:

$$\frac{v_0}{v_a} = \frac{k[\text{N}_2]_0^2 \cdot [\text{H}_2]_0}{k[\text{N}_2]_a^2 \cdot [\text{H}_2]_a} = \frac{[\text{N}_2]_0^2 \cdot [\text{H}_2]_0}{[\text{N}_2]_a^2 \cdot 2[\text{H}_2]_0} = \frac{[\text{N}_2]_0^2 \cdot [\text{H}_2]_0}{[\text{N}_2]_0^2 \cdot 2[\text{H}_2]_0} = \frac{[\text{H}_2]_0}{2[\text{H}_2]_0} = \frac{1}{2} \Rightarrow v_a = 2v_0 \text{ ahora sólo se duplica la } v \text{ ya}$$

que la concentración de hidrógeno tiene exponente uno.





**22** ¿Qué se disuelve antes en agua: la sal de grano grueso o la molida; un terrón de azúcar o azúcar granulado?



La sal molida se disuelve antes que la sal gorda ya que la superficie con el disolvente es mayor. Lo mismo ocurre con el azúcar granulado respecto del molido.



**23** ¿Qué diferencia existe entre adsorción y absorción? ¿Por qué interesa que un catalizador heterogéneo adsorba los reactivos, pero no los absorba?

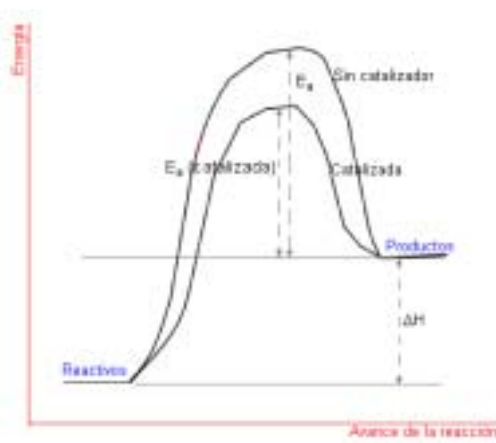


La diferencia consiste en que en la adsorción la sustancia se une a la superficie y en la absorción penetra por todo el interior.

Interesa que se adsorba para que las moléculas de reactivos tengan mayor probabilidad de entrar en contacto al estar distribuidas sobre la superficie del sólido, mientras que si son absorbidas, al estar distribuidas por todo el volumen del sólido que hace de catalizador será menos probable que puedan entrar en contacto para dar lugar a reacción.



**24** Dibuja el correspondiente diagrama de entalpía para un proceso endotérmico sin catalizar y catalizado, suponiendo que exista un intermedio de reacción y, por tanto, con dos etapas elementales. Indica cuáles son los estados de transición, las energías de activación y la entalpía del proceso.



## Cuestiones y problemas

## CUESTIONES GENERALES

① ¿Qué se entiende por velocidad de reacción? ¿En qué unidades se mide? ¿Son siempre las mismas?



Es la variación instantánea de la concentración de las sustancias que intervienen en la reacción con el tiempo.

Como es una Concentración/tiempo, sus unidades son  $\frac{\text{mol}}{\text{l}} = \frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{s}} = \frac{(\text{mol}/\text{l})}{\text{s}} = \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

Las magnitudes sí, siempre será  $\frac{\text{Concentración}}{\text{tiempo}}$  pero las unidades en que se midan esas magnitudes pueden variar, la concentración en vez de Molar, puede ser Normal, molal, formal, %, g/l, etc. y el tiempo en vez de en segundo puede medirse en otra unidad. Internacionalmente están aceptadas las unidades dadas.



② ¿Evolucionan en general las reacciones químicas con velocidad constante? Si no es así, ¿por qué? ¿De qué factores depende?



No, ya que depende de las etapas en que suceda y de condiciones internas y exteriores (T, concentración de especies intervinientes, presión, naturaleza de los reactivos, superficie de contacto, catalizadores, etc.):

### ○ Naturaleza de la reacción. Energía de activación

Una reacción, básicamente, es un proceso de ruptura y formación de enlaces. Por tanto, su velocidad depende de la facilidad con que se rompan unos y se formen otros. En general:

- Las sustancias covalentes producen reacciones relativamente lentas a temperatura ambiente (se deben romper enlaces covalentes).
- Las sustancias iónicas en disolución (donde los enlaces ya están «rotos») suelen reaccionar rápidamente a temperatura ambiente.

### ○ Influencia de la temperatura:

Un aumento de la temperatura produce un aumento general de la energía cinética de las moléculas, lo cual indica un mayor número de choques entre ellas. Pero el efecto más importante es el fuerte incremento de la proporción de moléculas con energías elevadas. Un pequeño aumento de temperatura produce un gran incremento del número de moléculas que tienen la energía de activación necesaria para reaccionar.

De modo aproximado, se puede afirmar que cada vez que se aumenta 10 grados la temperatura, la velocidad de reacción se duplica.

La temperatura es, pues, un factor muy importante. Muchas reacciones que a temperatura ambiente no llegan ni a producirse, se desarrollan con violencia al calentarlas. Por ejemplo, a

temperatura ambiente se pueden mantener mezclados hidrógeno y oxígeno. Ahora bien, basta acercar una llama a la mezcla para que se produzca una violenta explosión.

Para muchas reacciones, aunque no para todas, la dependencia de la constante de velocidad, respecto de la temperatura, viene dada por la ecuación de Arrhenius:

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

Esta misma ecuación permite calcular la energía de activación,  $E_a$ , en función de la constante de velocidad y de la temperatura. Tomando logaritmos en la ecuación de Arrhenius:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Esta ecuación corresponde a una expresión lineal (del tipo  $y = a x + b$ ). Si se representan gráficamente los valores de  $\ln k$  frente a  $1/T$ , se obtiene una recta cuya pendiente es  $-E_a/R$ . Esto permite hallar  $E_a$ .

- Las reacciones con  $E_a$  pequeñas tienen velocidades que aumentan solo ligeramente con la temperatura.

- Las reacciones con  $E_a$  elevadas tienen velocidades que dependen fuertemente de la temperatura.

Si se conoce la constante de velocidad,  $k$ , a una determinada temperatura,  $T$ , la ecuación de Arrhenius permite conocer la constante de velocidad,  $k'$ , a una temperatura distinta,  $T'$ . En efecto, a  $T$  y a  $T'$  será:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

$$\ln k' = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T'}$$

Si se resta una de otra y se reordena, resulta la expresión:  $\ln \frac{k'}{k} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$

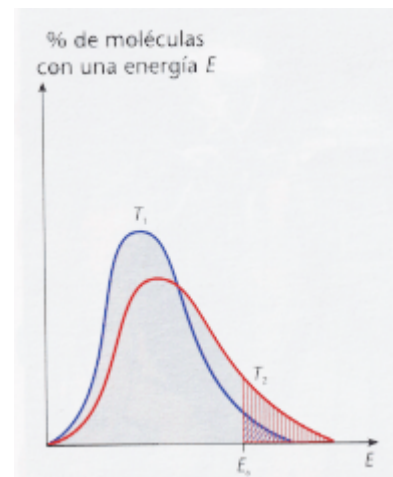
## ○ Concentración de los reactivos

La velocidad de una reacción química también depende de la concentración de los reactivos. Experimentalmente puede comprobarse que la velocidad se incrementa cuando lo hacen algunas de las concentraciones de las especies reaccionantes.

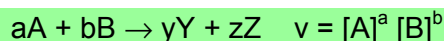
En la mayoría de las reacciones, la velocidad depende de la concentración de los reactivos. No obstante, hay casos en los que la velocidad de reacción también depende de la concentración de especies que no aparecen en la ecuación estequiométrica de la reacción. La razón es que el mecanismo por el que transcurren estas reacciones, es decir, la forma como los reactivos se transforman en productos, es complejo. Por lo tanto, la investigación de la velocidad de reacción proporciona información de utilidad para conocer el mecanismo de la reacción.

El número de choques entre moléculas, átomos o iones reaccionantes es proporcional a la concentración de cada uno de los reactivos. Esto se recoge en la ley de acción de masas que los noruegos Cato Guidberg (1836-1902) y Peter Waage (1833-1900) enunciaron en 1867.

Según la ley de acción de masas, la velocidad de una reacción es, directamente proporcional a las concentraciones de los reactivos elevadas a los coeficientes estequiométricos:



A diferentes temperaturas, la energía media de las moléculas es distinta. Pero también es distinto el modo en que se reparte la energía. A temperaturas altas, el porcentaje de moléculas con energía elevada es mayor que a bajas temperaturas, de modo que es más importante el porcentaje de moléculas que supera la energía de activación. Las superficies rayadas en rojo y en azul representan los porcentajes de moléculas con una energía superior a la de activación.



Tal y como se ha indicado, la ley de acción de masas solo es estrictamente cierta en reacciones elementales, pero puede no cumplirse en reacciones que puedan desglosarse en diferentes etapas elementales. En cualquier caso (excepto en reacciones degeneradas), la velocidad de reacción siempre será proporcional a la concentración de los reactivos.

## ○ Estado físico y grado de división de los reactivos

El estado físico de los reactivos condiciona la velocidad de la reacción. Muchas reacciones se llevan a cabo preferentemente en estado gaseoso o en disolución ya que las moléculas tienen mayor libertad de movimiento y pueden ponerse más fácilmente en contacto unas con otras. En general, las reacciones químicas en disolución en las que participan iones, por ejemplo, las reacciones de precipitación y las reacciones de neutralización entre ácidos y bases, son mucho más rápidas que las reacciones en las que deben romperse enlaces químicos covalentes. En una reacción heterogénea, la velocidad de reacción depende de la superficie de contacto entre ambas fases y es mayor cuanto mayor es el estado de división.

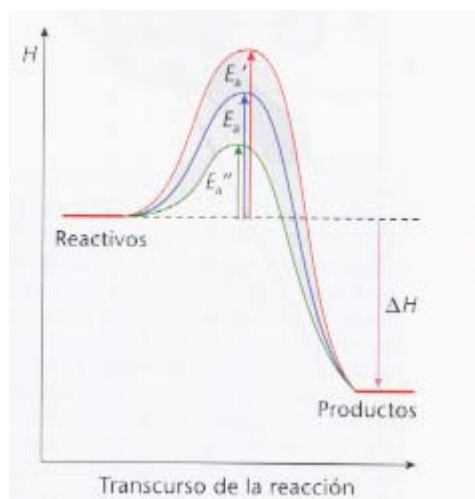
La ley de acción de masas es aplicable a reacciones homogéneas donde todas las sustancias reaccionantes están en la misma fase: gaseosa o en disolución.

En las reacciones heterogéneas, la reacción se desenvuelve solo en la superficie de contacto entre un sólido y un líquido o un gas. En consecuencia, la velocidad de reacción crece considerablemente si aumenta dicha superficie. Así, las sustancias sólidas o líquidas pulverizadas reaccionan mucho más rápidamente.

## ○ Catalizadores

Desde hace tiempo se sabe que la velocidad de ciertas reacciones es susceptible de ser alterada mediante la adición de pequeñas cantidades de algunas sustancias conocidas como catalizadores.

En general, se puede afirmar que los catalizadores son sustancias que:



Los catalizadores cambian la energía de activación de una reacción,  $E_a$ , y, en consecuencia, su velocidad. Los catalizadores negativos aumentan la energía de activación,  $E_a'$ . Los positivos la reducen,  $E_a''$ . Los primeros reducen la velocidad de reacción, los segundos, la aumentan.

- Alteran la velocidad de una reacción.
- Actúan en muy pequeñas cantidades.
- No experimentan cambios químicos permanentes, de modo que pueden recuperarse al final de la reacción.
- Alteran el mecanismo de la reacción cambiando el tipo de complejo activado y la energía de activación necesaria para llegar a él.

Según su efecto, pueden catalogarse como:

- Positivos. Aumentan la velocidad de la reacción, reduciendo la energía de activación o aumentando la eficacia de los choques entre moléculas.
- Negativos. Disminuyen la velocidad de la reacción. Actúan aumentando la energía de activación o disminuyendo la eficacia de los choques entre moléculas.

Generalmente, se reserva el nombre de catalizadores para los positivos y se denomina inhibidores a los negativos.

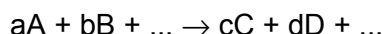


3 *¿Qué se entiende por ecuación de velocidad? ¿Qué relación tiene con la variación de las concentraciones de reactivos y productos a lo largo del tiempo?*



Es la expresión matemática que relaciona la velocidad con la concentración de los reactivos.

La relación de la velocidad con las concentraciones de los reactivos o producto, depende del tipo de reacción, para una reacción genérica:



la ecuación de velocidad será de la forma:  $v = k [A]^n \cdot [B]^m \cdot \dots \cdot [C]^p \cdot [D]^r \cdot \dots$

es decir proporcional a algunas de las concentraciones de las especies que intervienen, elevadas a unos ciertos exponentes, que se determinan experimentalmente.



4 *¿Qué es la molecularidad? ¿Es lo mismo que el orden de reacción?*



**Molecularidad:** Número de especies químicas (moléculas, átomos o iones) que intervienen en la reacción como reactivos. En la práctica no suele ser mayor de tres pues es muy difícil que más de tres especies den lugar a un choque eficaz. Es el número de especies químicas que han de coincidir en un punto del espacio al mismo tiempo para que su colisión pueda dar lugar a una recombinación y formar los productos de la reacción.

**Orden:** Los exponentes a que están elevadas las concentraciones de las especies en la ecuación de velocidad, que, en general, sólo coincidirá con la molecularidad si es elemental.



5 *¿Qué relación tiene el orden parcial de reacción de cada reactivo con el orden global de reacción?*



El orden parcial es el exponente a que están elevadas cada una de las concentraciones de las especies que intervienen en la ecuación de velocidad. El orden global es la suma de los órdenes parciales.

Por ejemplo, si la ecuación de velocidad fuese:  $v = k [A]^n \cdot [B]^m \cdot \dots \cdot [C]^p \cdot [D]^r \cdot \dots$

Órdenes parciales: n respecto de A, m respecto de B, etc.

Orden global:  $n + m + \dots + p + r + \dots$



**6 PAU** Define con precisión los siguientes conceptos e indica la relación que existe entre ellos:

- a) Energía de activación.
- b) Complejo activado.
- c) Intermedio de reacción.
- d) Entalpía de reacción.



**a) Energía de activación:** Es la mínima energía que se ha de intercambiar en un choque para que sea eficaz, es la energía necesaria para que se rompan las uniones entre los átomos de los reactivos y se formen otras nuevas que den lugar a los productos.

**b) Complejo activado :** Especie química inestable intermedia que puede dar lugar a los productos o los reactivos según como se reorganicen los enlaces entre las especies que lo forman.

**c) Intermedio de reacción:** Paso en el que se forma el complejo activado y la reacción estaría en el estado de transición.

**d) Entalpía de reacción :** Entalpía (calor intercambiado a presión constante) que se desprende (reacción exotérmica) o capta (endotérmica) en una reacción química.



**7 PAU** ¿Qué representa la diferencia entre las energías de activación de la reacción directa y la inversa?



La diferencia de las energías de activación entre las reacciones directas e inversa es la entalpía de reacción, que puede ser positiva (reacción endotérmica) si la directa es mayor que la inversa o negativa (reacción exotérmica) si sucede a la inversa.



**8 PAU** En una reacción endotérmica, ¿es mayor la energía de activación de la reacción directa o la de la inversa?



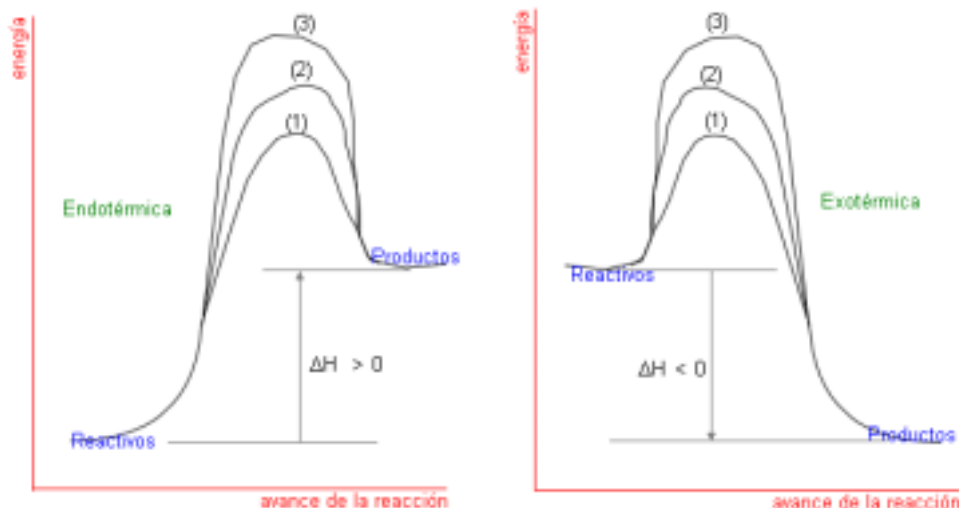
Si la reacción es endotérmica la energía de activación de la reacción directa es mayor que la inversa pues los productos tienen un nivel energético mayor que los reactivos.



**9 PAU** Dibuja los diagramas de entalpía de una reacción endotérmica y de otra exotérmica. Sobre ellos, esboza variantes de reacciones más rápidas y más lentas.



En el gráfico siguiente, la (1) es más rápida que la (2) y esta más que la (3) ya que las energías de activación son cada vez mayores. Las especies con energía suficiente para dar lugar a reacción van disminuyendo al aumentar la energía de activación necesaria.



①① PAU ¿Qué factores influyen en la velocidad de una reacción y cómo lo hacen?



Ejercicio nº 2.



①① PAU Razona la veracidad de las siguientes afirmaciones:

- a) La velocidad de una reacción aumenta con el tiempo.
- b) La temperatura no influye en la velocidad.
- c) Un catalizador altera la cantidad de producto obtenido.
- d) Un catalizador varía la entalpía de la reacción.
- e) La presión solo influye en reacciones en fase gaseosa.



**a)** La ecuación de velocidad nos dice que esta suele ser o constante o proporcional a la concentración de algunos de los reactivos que intervienen en la reacción, como la concentración de los reactivos disminuye al transcurrir el tiempo ( para transformarse en productos) la velocidad irá disminuyendo con el tiempo.

**b)** Falso la temperatura influye en la velocidad según se explica en el apartado correspondiente del ejercicio nº 2.

**c)** Falso, l catalizar altera la velocidad con que se obtiene el producto (aumentándola o disminuyéndola) pero no influye en la cantidad de producto obtenido que viene determinado por la estequiometría o el equilibrio.

**d)** Falso, un catalizador modifica la energía de activación pero no influye en la entalpía de la reacción.

e) Verdadera ya que los líquidos y sólidos se consideran incompresibles. Solo los gases pueden modificar su concentración bajo la influencia de presiones externas, aumentando si aumenta y al contrario si la presión disminuye.

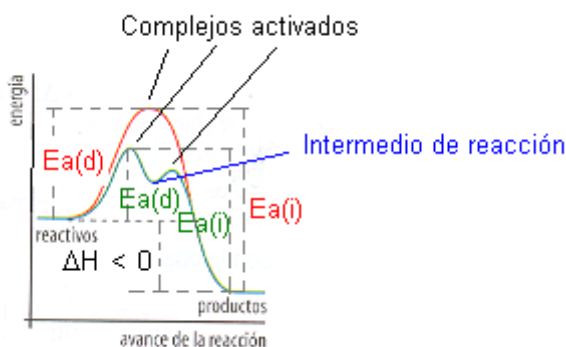


12 PAU Dibuja los diagramas de entalpía de una reacción exotérmica catalizada y sin catalizar. Indica en ellos las energías de activación de las reacciones directa e inversa y el tramo que equivale a la entalpía del proceso.



13 PAU Observa la siguiente figura e indica:

- La energía de activación, directa e inversa, de la reacción sin catalizar.
- La energía de activación, directa e inversa, de la reacción catalizada.
- La entalpía de la reacción.
- Los complejos activados.
- El intermedio de reacción.
- El número de etapas elementales de cada caso.



f) La reacción sin catalizar ( en rojo) tiene uno sólo paso o etapa y la reacción catalizada (verde) dos.





## Velocidad de reacción. Orden de reacción y molecularidad

**14 PAU** En determinadas condiciones, el proceso de formación del amoníaco tiene una ecuación de velocidad igual a  $v = k [N_2]^2 [H_2]$ . Indica los órdenes parciales y el orden global de reacción. Determina luego las unidades de la constante de velocidad. Si se duplica la concentración de nitrógeno y se reduce a la mitad la de hidrógeno, ¿en cuánto cambiará la velocidad de reacción?



### ○ Órdenes parciales

- ❖ Con respecto del  $N_2$  : Dos.
- ❖ Con respecto del  $H_2$  : Uno

○ Orden global : Suma de los órdenes parciales,  $2 + 1 = 3$ .

Unidades de k:  $k = \frac{v}{[N_2]^2 \cdot [H_2]} = \frac{(\text{mol/l})/\text{s}}{\left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^3} = (\text{mol/l})^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Si los valores iniciales son  $v_0 = k [N_2]_0^2 [H_2]_0$  y  $[N_2]_1 = 2[N_2]_0$  y  $[H_2]_1 = 1/2[H_2]_0$ , comparando velocidades:

$$\frac{v_0}{v_1} = \frac{k[N_2]_0^2 \cdot [H_2]_0}{k[N_2]_1^2 \cdot [H_2]_1} = \frac{[N_2]_0^2 \cdot [H_2]_0}{[N_2]_1^2 \cdot [H_2]_1} = \frac{[N_2]_0^2 \cdot [H_2]_0}{(2[N_2]_0)^2 \cdot \frac{[H_2]_0}{2}} = \frac{[N_2]_0^2 \cdot [H_2]_0}{4[N_2]_0^2 \cdot [H_2]_0 / 2} = \frac{[N_2]_0^2 \cdot [H_2]_0}{2[N_2]_0^2 \cdot [H_2]_0} = \frac{1}{2} \Rightarrow v_1 = 2v_0 \text{ se}$$

duplica la velocidad pues la concentración de nitrógeno está al cuadrado y la de hidrógeno elevado a uno.



**15 PAU** Se ha estudiado una reacción química que obedece al tipo  $A + b B \rightarrow \text{productos}$ . Tras diversos ensayos se sabe que la velocidad se duplica al duplicar la concentración de A y se reduce a la cuarta parte al reducir a la mitad la concentración de B. Calcula el orden de la reacción global. ¿Cómo es su ecuación de velocidad? ¿En cuánto ha de aumentarse la concentración de A para cuadruplicar la velocidad de la reacción? ¿Y la de B para lograr el mismo objetivo?



Si al duplicar [A] se duplica la velocidad es porque el exponente de [A] es uno.

Si al reducir [B] a la mitad la velocidad se reduce a la cuarta parte es debido a que el exponente de la [B] es dos.

El orden de reacción global es 3 y su ecuación de velocidad:

$$V = k[A] \cdot [B]^2$$

Para cuadruplicar v hay que cuadruplicar [A] (orden uno).

Para cuadruplicar v hay que duplicar [B] (orden 2).



①⑥ Observa las siguientes reacciones elementales e indica cuál es la molecularidad, cómo son sus ecuaciones de velocidad y cuál es el orden global de la reacción.

- a)  $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$  (a alta temperatura)
- b)  $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$
- c)  $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{HCO}_3^{2-}(\text{aq})$
- d)  $\text{COCl}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$



a) Molecularidad = 2 (han de chocar dos moléculas diferentes  $\text{NO}_2(\text{g})$  y  $\text{CO}(\text{g})$ ). Su ecuación de velocidad es  $v = k [\text{NO}_2] \cdot [\text{CO}]$  y el orden global es dos.

b) Molecularidad = 2 (han de chocar dos moléculas de agua oxigenada). Su ecuación de velocidad es  $v = k [\text{H}_2\text{O}_2]^2$  y el orden global es dos.

c) Molecularidad = 2 (han de chocar dos moléculas diferentes  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $\text{OH}^-(\text{g})$ ). Su ecuación de velocidad es  $v = k [\text{CO}_2] \cdot [\text{OH}^-]$  y el orden global es dos.

d) Molecularidad = 1. Su ecuación de velocidad es  $v = k [\text{COCl}]$  y el orden global es uno.



①⑦ PAU En una reacción genérica  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{productos}$  se han realizado tres experiencias. En ellas, partiendo de unas concentraciones iniciales de A y B, se han obtenido los valores de velocidad de reacción que se indican a continuación:

Experiencia	[A] <sub>i</sub> (M)	[B] <sub>i</sub> (M)	V <sub>reacción</sub> [(mol/L)/min]
1	2,00	1,00	$2,0 \cdot 10^{-3}$
2	0,50	1,00	$0,5 \cdot 10^{-3}$
3	1,00	2,00	$4,0 \cdot 10^{-3}$

Indica los órdenes parciales con respecto a A y B, el orden global de la reacción, la constante de velocidad y la ecuación de velocidad.



La ecuación de velocidad es de la forma  $v = k[\text{A}]^n [\text{B}]^m$ .

Si nos fijamos en las experiencias 1 y 2, [B] permanece constante, luego no interviene, la variación de velocidad será debida al reactivo A; como la concentración se reduce a la cuarta parte y la velocidad también, el orden parcial respecto de A es uno. Análíticamente:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{2,0 \cdot 10^{-3}}{0,5 \cdot 10^{-3}} = 4 = \frac{[\text{A}]_1^n \cdot [\text{B}]_1^m}{[\text{A}]_2^n \cdot [\text{B}]_2^m} = \frac{(2)^n \cdot 1^m}{0,5^n \cdot 1^m} = \frac{(2)^n}{0,5^n} = \left(\frac{2}{0,5}\right)^n = 4^n \Leftrightarrow 4 = 4^n \Rightarrow n = 1$$

Para hallar m tomamos dos experiencias, la 1 y 3 por ejemplo:

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{4,00 \cdot 10^{-3}}{2,00 \cdot 10^{-3}} = 2 = \frac{[\text{A}]_3^n \cdot [\text{B}]_3^m}{[\text{A}]_1^n \cdot [\text{B}]_1^m} = \frac{1^1 \cdot 2^m}{2^1 \cdot 1^m} = \frac{2^m}{2} \Leftrightarrow 4 = 2^m \Leftrightarrow 2^2 = 2^m \Rightarrow m = 2$$

○ Órdenes parciales

- ❖ Con respecto del A : Uno.
- ❖ Con respecto del B: Dos

○ Orden global : Suma de los órdenes parciales, 2 + 1 = 3.

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

Si nos fijamos en la experiencia 1:

$$v_1 = k[A]_1 \cdot [B]_1^2 \Rightarrow k = \frac{v_1}{[A]_1 \cdot [B]_1^2} = \frac{2,0 \cdot 10^{-3}}{2,00 \cdot (1,00)^2} = 1,0 \cdot 10^{-3} (\text{mol/l})^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Luego la ecuación de velocidad es:  $v = k [A] \cdot [B]^2 = 1,0 \cdot 10^{-3} [A] \cdot [B]^2$



ⓁⓅ Para una reacción del tipo  $A + B \rightarrow \text{productos}$ , la ecuación de velocidad es  $v = k [A]^2 [B]$ . Si  $k = 2,5 \cdot 10^{-5} (\text{mol/L})^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , completa la tabla siguiente:



Experiencia	[A] (M)	[B] (M)	$V_{\text{reacción}}[(\text{mol/L})/\text{min}]$
1	0,500	1	$6,25 \cdot 10^{-6}$
2	0,500	0,500	$3,125 \cdot 10^{-6}$
3		0,250	$2,50 \cdot 10^{-6}$

**EXPERIENCIA 1**

$$v_1 = k[A]^2[B] \Leftrightarrow [B] = \frac{v_1}{k[A]^2} = \frac{6,25 \cdot 10^{-6}}{2,5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5^2} = 1$$

**EXPERIENCIA 2**

$$v_2 = k[A]^2[B] = 2,5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5^2 \cdot 0,5 = 3,125 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol/L}}{\text{s}}$$

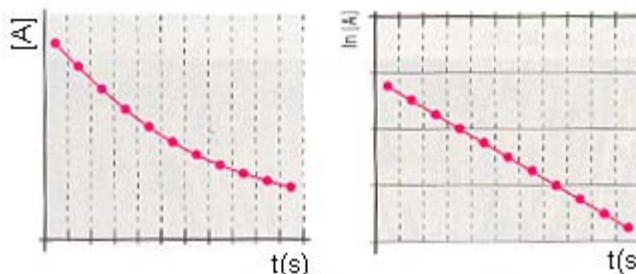
**EXPERIENCIA 1**

$$v_3 = k[A]^2[B] \Leftrightarrow [A] = \sqrt{\frac{v_3}{k[B]}} = \sqrt{\frac{2,50 \cdot 10^{-6}}{2,5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,250}} = 0,63 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$



Reacciones de primer y segundo orden. Mecanismo de las reacciones

19 Para una reacción genérica del tipo  $A \rightarrow \text{productos}$ , se han tomado muestras de A a lo largo del tiempo. Al representar gráficamente [A] frente a t y  $\ln[A]$  frente a t, se obtuvieron una curva descendente y una línea recta descendente, respectivamente:



Indica el orden de la reacción y la forma de la ecuación de velocidad. ¿Cómo se podría determinar la constante k?



Es de primer orden ya que al representar  $\ln[A]$  frente al tiempo obtenemos una recta de pendiente negativa, luego su ecuación de velocidad será  $v = k [A]$ .

Para determinar la constante tendríamos que obtener la pendiente de la recta del segundo gráfico lo que nos daría el valor  $-k$ .



20 El período de semirreacción, a  $100^\circ\text{C}$ , para un proceso del tipo  $A \rightarrow \text{productos}$  vale 25 s. Si se trata de una cinética de primer orden, ¿cuál es la constante de velocidad a dicha temperatura?

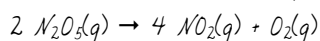


Como es una cinética de primer orden el período de semirreacción ( $t_{1/2}$ ) viene dado por:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Leftrightarrow k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{25} = 2,77 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$



21 PAU Se ha determinado experimentalmente la ecuación de velocidad para la reacción:



y ha resultado ser  $v = k [\text{N}_2\text{O}_5]$ . ¿Cuál de los siguientes mecanismos es compatible con ella? A continuación, señala la etapa más lenta.

a) En dos pasos:

1.  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{NO}_3(\text{g})$
2.  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) + \text{NO}_3(\text{g}) \rightarrow 3 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

b) En tres pasos:

1.  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) + \text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g}) + 2 \text{NO}_3(\text{g})$
2.  $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{NO}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g})$
3.  $\text{NO}(\text{g}) + \text{NO}_3(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$



Como la ecuación de velocidad es de primer orden, la molecularidad debe ser uno lo que nos dice que el mecanismo es el a), en dos pasos, de los cuales el más lento ha de ser el primero que es el que determina la velocidad y el único que interviene en su ecuación de velocidad.



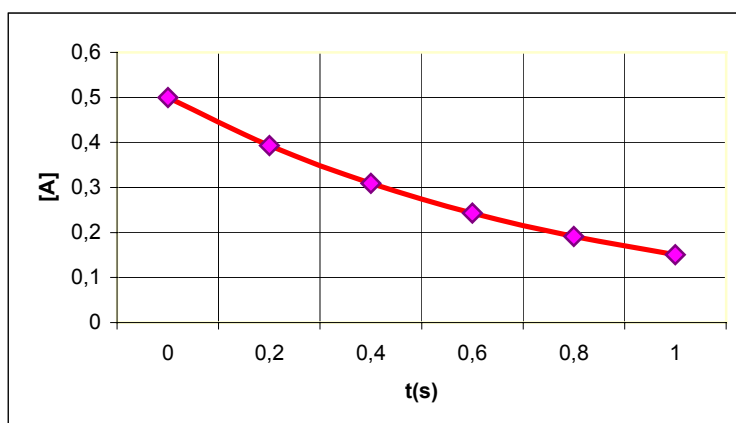
②② Para una reacción del tipo  $A \rightarrow \text{productos}$ , cuya constante de velocidad es  $k = 1,200$ , se han realizado medidas de la concentración de  $A$  a lo largo del tiempo y se han obtenidos estos resultados:

t(s)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
[A] (mol/l)	0,500 0	0,393 4	0,309 4	0,243 4	0,191 5	0,150 6
ln[A]	-0,693	-0,9329	-1,173	-1,413	-1,653	-1,893

Determina el orden de reacción, la ecuación de velocidad, las unidades de la constante de velocidad, la concentración de  $A$  y la velocidad para  $t = 1,50$  s.

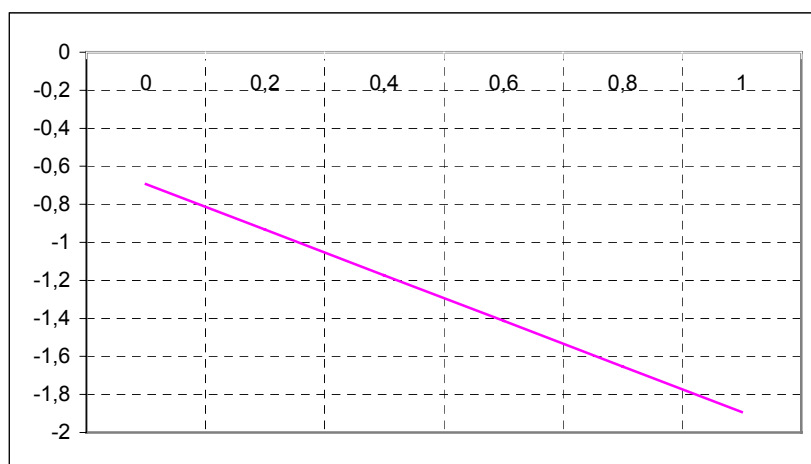


Primero representamos  $[A]$  frente al tiempo por si fuese una cinética de orden cero:



como no es una línea recta, no se ajusta a una cinética de orden cero.

Añadimos a la tabla la fila de  $\ln[A]$  y comprobamos representando  $\ln[A]$  frente a  $t(s)$  si es una cinética de primer orden:



luego sí se ajusta a una cinética de primer orden y su ecuación de velocidad será  $v = k[A]$ .

Las unidades de la constante velocidad son:  $k = \frac{v}{[A]} \Rightarrow \|k\| = \frac{\frac{\text{mol/l}}{\text{s}}}{\text{mol/l}} = \frac{1}{\text{s}} = \text{s}^{-1}$ .

Hay varias formas de hallar la  $[A]$  y la velocidad para  $t = 1,50$  s, hacemos:

1) Hallamos la constante de velocidad,  $k$ , usando la forma integrada para dos valores de  $t$  y  $\ln[A]$ :

$$\ln[A]_1 = -k\Delta t + \ln[A]_0 \Rightarrow k = \frac{\ln[A]_0 - \ln[A]_1}{\Delta t} = \frac{\ln \frac{[A]_0}{[A]_1}}{\Delta t} = \frac{\ln \frac{0,5}{0,3934}}{0,2} = 1,2 \text{ s}^{-1}$$

2) Ahora con la misma fórmula hallamos la concentración para  $t = 1,50$  s (partiendo de  $t_0 = 0$ ):

$$\ln[A]_1 = -k\Delta t + \ln[A]_0 \Leftrightarrow \ln[A]_1 = -1,2 \cdot 1,5 + \ln 0,5 = -2,4931 \Rightarrow [A]_1 = e^{-2,4931} = 0,08265 \text{ mol/l}$$

3) Y, por último la velocidad en ese instante:  $v = k[A] = 1,2 \cdot 0,08265 = 0,09918 \text{ (mol/l) \cdot s}^{-1}$ .



## Teoría de las reacciones químicas. Diagramas de entalpía

2 3 En la reacción de descomposición de un compuesto orgánico se han obtenido los siguientes datos relativos a la constante de velocidad a diferentes temperaturas:

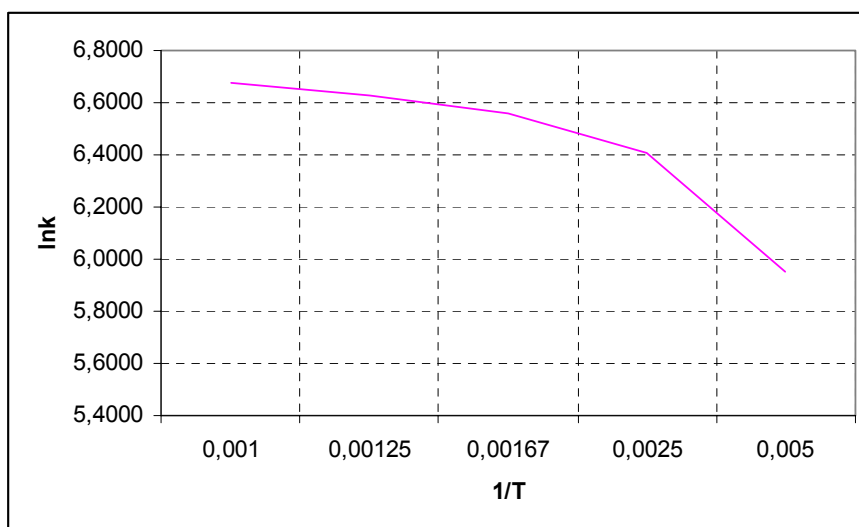
T(K)	200	400	600	800	1000
k (s <sup>-1</sup> )	385	605	703	758	793

Calcula el factor de frecuencia ( $A$ ) y la energía de activación ( $E_a$ ), mediante una representación logarítmica de los datos, conforme a la ecuación de Svante Arrhenius.



Añadimos dos filas, una para tabular  $1/T$  y otra para  $\ln k$ :

T(K)	200	400	600	800	1000
1/T	0,005	0,0025	0,00167	0,00125	0,001
k (s <sup>-1</sup> )	385	605	703	758	793
$\ln k$	5,9532	6,4052	6,5553	6,6307	6,6758



Hallamos la pendiente con el tercer y último puntos:

$$\text{Pendiente} = \frac{6,5553 - 6,6758}{0,00167 - 0,001} = -179,85 = -\frac{E_a}{R} \Leftrightarrow E_a = 179,85 \cdot 8,31 = 1494,6 \text{ J/mol}$$

Y ahora el factor de frecuencia con el último punto

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \Rightarrow 6,6758 = -179,85 \cdot 0,001 + \ln A \Leftrightarrow A = 949,23 \text{ s}^{-1}$$



**24** El valor, medido experimentalmente, de la constante de velocidad de una determinada reacción química a 298 K, es de  $2,25 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ; sabiendo que la energía de activación del proceso es 172 kJ/mol, indica cuánto valdrá el factor de frecuencia.



Sustituimos:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \Leftrightarrow \ln 2,25 \cdot 10^{-6} = -\frac{172000}{8,31 \cdot 298} + \ln A \Leftrightarrow \ln A = 56,45 \Leftrightarrow A = e^{56,45} = 3,286 \cdot 10^{24} \text{ s}^{-1}$$



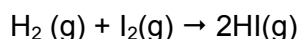
## Factores que afectan a la velocidad de una reacción. Catálisis química

**25 PAU** Señala cómo influirá cada uno de los siguientes factores en la reacción de formación del yoduro de hidrógeno a partir de sus elementos:

- La adición de más yodo.
- El aumento de la temperatura.
- La disminución de la presión.
- La reducción del volumen del recipiente.
- La presencia de un catalizador positivo.
- El transcurso del tiempo.



La reacción de formación del yoduro de hidrógeno:



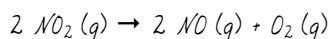
Suponemos que es un proceso elemental (ambos reactivos intervienen en la ecuación de velocidad).

- Al añadir yodo la velocidad de la reacción aumenta ya que aumenta la concentración de uno de los reactivos.
- Un incremento de temperatura siempre aumenta la velocidad de la reacción, ya que aumenta la energía cinética media de los reactivos lo que aumenta la probabilidad de que den lugar a choques eficaces. Ecuación de Arrhenius.
- Si disminuimos la presión el volumen de los gases aumenta y su concentración disminuye lo que provoca una disminución de la velocidad de reacción.

- d) La reducción del volumen del recipiente provoca un efecto contrario al del apartado anterior, la concentración de los reactivos aumenta y, como consecuencia, aumenta la velocidad.  
 e) Un catalizador positivo es, por definición, una sustancia que acelera la reacción, es decir aumenta su velocidad.  
 f) Al transcurrir el tiempo, la concentración de los reactivos disminuye ( se convierten en productos, cuya concentración aumenta) y la velocidad de la reacción directa disminuye.



**26 PAU** Para la reacción:



se han obtenido los siguientes datos relativos a la constante de velocidad:

T(k)	k[(mol/l) <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> ]
375	1,60
430	7,50

- a) Calcula la energía de activación.  
 b) A la vista de las unidades de k, indica de qué orden es la reacción.



$$a) \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Leftrightarrow E_a = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = \frac{8,31 \cdot \ln \frac{7,50}{1,60}}{\left( \frac{1}{375} - \frac{1}{430} \right)} = 37639,016 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

- b) Como la constante (prescindiendo del tiempo) tiene unidades de inversa de concentración, la reacción ha de ser de orden 2 ya que si  $v = k[A]^2$ :

$$k = \frac{v}{[A]^2} \Rightarrow \|k\| = \frac{\frac{\text{mol/l}}{\text{s}}}{(\text{mol/l})^2} = \frac{1}{\text{mol/l}} \frac{1}{\text{s}} = (\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



**27 PAU** Sabiendo que la energía de activación de un proceso elemental vale 32,5 kJ/mol a 25 °C y que su constante de velocidad a dicha temperatura es  $5,5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ , ¿cuánto valdrá su constante de velocidad a una temperatura de - 50 °C



$E_a = 32\,500 \text{ J/mol.}$   
 $T_1 = 25 \text{ °C} + 273 = 298 \text{ K.}$   
 $k_1 = 5,5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}.$   
 $T_2 = -50 \text{ °C} + 273 = 223 \text{ K.}$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Leftrightarrow \ln \frac{k_2}{5,5 \cdot 10^7} = \frac{32500}{8,31} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{223} \right) = -4,414 \Leftrightarrow \frac{k_2}{5,5 \cdot 10^7} = e^{-4,414} = 0,0121$$

$$k_2 = 665\,932,71 \text{ s}^{-1} = 6,66 \cdot 10^5.$$

