

PRESENTACIÓN

- Almacenamos la leche en la nevera para retardar las reacciones químicas que la hacen estropearse y desarrollamos estrategias para disminuir la velocidad de deterioro de la capa de ozono. Estos ejemplos ilustran la importancia de la velocidad de las reacciones químicas. En este tema se estudia la rapidez con que se producen los procesos químicos, es decir, su velocidad de reacción. Es necesario que el alumno entienda que el estudio de las velocidades y mecanismos de reacción tiene dos fines principales. Por una parte, describir el curso y la velocidad de una reacción determinada y los factores que les afectan, para poder predecir el comportamiento futuro del sistema que se estudia. Por otra, comprender el mecanismo del proceso de la reacción a nivel molecular.
- Se trata de un tema novedoso que a los alumnos, en ocasiones, les cuesta entender. Es muy importante intentar simplificarlo en lo posible, resaltando las ideas fundamentales: concepto de energía de activación, orden de reacción y ecuación de velocidad.

OBJETIVOS

- Estudiar cualitativamente la velocidad de reacción.
- Definir y utilizar correctamente el concepto de velocidad de reacción.
- Diferenciar las dos teorías utilizadas para explicar la génesis de una reacción química: teoría de colisiones y teoría del complejo activado.
- Diferenciar el orden total del orden parcial de una reacción.
- Diferenciar el concepto de orden de reacción del de molecularidad.
- Conocer mecanismos de reacción en casos sencillos, relacionarlos con la molecularidad y saber lo importante que es reconocer la etapa lenta o limitante para el cómputo del proceso global.
- Conocer los factores de los que depende la velocidad de una reacción.
- Diferenciar entre catálisis homogénea y heterogénea.
- Analizar la utilización de catalizadores en algunos procesos industriales.

CONTENIDOS

Conceptos

- Cinética química. Velocidad de reacción. Velocidad media. Velocidad instantánea.
- ¿Cómo ocurren las reacciones químicas? Teoría de colisiones. Teoría del complejo activado.
- Dependencia de la velocidad de reacción con la concentración. Ecuación de velocidad. Determinación del orden de reacción. Vida media de una reacción.
- Factores que afectan a la velocidad de reacción: concentración, naturaleza y estado físico de los reactivos; temperatura de reacción y presencia de catalizadores.
- Catálisis enzimática.
- Mecanismos de reacción. Proceso elemental. Molecularidad.
- La cinética y el *airbag*.

Procedimientos, destrezas y habilidades

- Aplicación correcta del concepto de velocidad de reacción a cualquier proceso químico convenientemente ajustado.
- Distinción entre las teorías cinéticas en las que se basan las reacciones químicas diferenciando claramente su base teórica.
- Aplicación correcta de la ecuación cinética a cualquier proceso químico.
- Identificación de los órdenes parciales y totales de una reacción química a partir de su ecuación de velocidad.
- Cálculo de los órdenes parciales a través del método de la velocidad inicial.
- Interpretación adecuada de las etapas que componen el mecanismo de reacción.

Actitudes

- Observación de la aplicación de las fases del método científico a la cinética de las reacciones.
- Relación de conocimientos conceptuales adquiridos con tecnología, sociedad y medio ambiente.
- Utilización correcta del uso de aditivos (catalizadores) en las reacciones químicas para el desarrollo de la sociedad sin deteriorar el medio ambiente.

EDUCACIÓN EN VALORES

1. Educación del consumidor

Utilizar las etiquetas de los alimentos para comprobar el gran uso de aditivos en su conservación. Esta ha sido una gran aplicación de la cinética química en la alimentación humana, que nos permite el almacenaje de determinados productos que en otros tiempos se consideraban perecederos.

2. Educación para la igualdad entre los sexos

Proponer a los alumnos indagar más en la personalidad de Maude Leonora Menten (1879-1960), doctora canadiense que realizó importantes aportaciones en el estudio de las enzimas o catalizadores biológicos (constante de Michaelis-Menten).

3. Educación vial

Resaltar la importancia que ha tenido el desarrollo tecnológico del *airbag* en la industria automovilística para mejorar la seguridad en la conducción. Hacer ver también a los alumnos la importancia del uso del cinturón de seguridad como primera medida para disminuir la velocidad de nuestro cuerpo en un impacto.

CRITERIOS DE EVALUACIÓN

1. Definir y aplicar el concepto de velocidad de reacción.
2. Expresar correctamente las ecuaciones cinéticas de las reacciones químicas.
3. Calcular el orden total de una reacción a partir de los órdenes parciales.
4. Calcular los órdenes parciales a través de una tabla de experimentos, en los que se varían las concentraciones de las especies, con la velocidad inicial de reacción.
5. Conocer y diferenciar entre las dos teorías fundamentales que explican la génesis de las reacciones químicas: colisiones y complejo activado.
6. Relacionar $E_{\text{activación}}$ de una reacción con $v_{\text{reacción}}$ de la misma, mediante diagramas entálpicos.
7. Comprender la variación de la velocidad en relación con distintos factores.
8. Diferenciar entre catálisis homogénea y heterogénea.
9. Expresar la ecuación de una reacción con varias etapas, relacionándola con la etapa más lenta.

1. En la reacción $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3 (\text{g})$, en un determinado momento, el hidrógeno está reaccionando a la velocidad de $0,090 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Se pregunta:

- a) La velocidad a la que está reaccionando el nitrógeno.
b) La velocidad con la que se está formando el amoníaco.

(C. Valenciana, 2006)

- a) Se cumple que:

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

El enunciado del problema nos indica que la velocidad de reacción del hidrógeno es $0,090 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, luego $\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = 0,090$, por lo que la velocidad de reacción del nitrógeno será:

$$-\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} \rightarrow \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{1}{3} \cdot 0,090$$

$$v(\text{N}_2) = 0,030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

- b) De igual manera calculamos la velocidad de formación del amoníaco:

$$\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} \rightarrow \frac{1}{3} \cdot 0,090 = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

$$v(\text{NH}_3) = 0,060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

No se han tenido en cuenta los signos negativos, ya que estos solo indican la desaparición de los reactivos.

2. En la reacción $\text{A} \rightarrow \text{productos}$ se encuentra que:

- $t = 71,5 \text{ s}$; $[\text{A}] = 0,485 \text{ M}$
- $t = 82,4 \text{ s}$; $[\text{A}] = 0,474 \text{ M}$

¿Cuál será la velocidad media de la reacción durante este intervalo de tiempo?

La velocidad media es igual a:

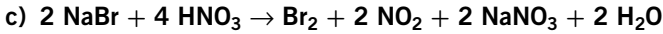
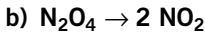
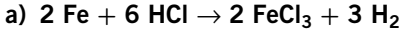
$$v_m = \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t}$$

Sustituyendo datos:

$$v_m = \frac{0,474 \text{ M} - 0,485 \text{ M}}{82,4 \text{ s} - 71,5 \text{ s}} \rightarrow v_m = -1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

El signo menos nos indica que el reactivo A está desapareciendo.

3. Escribe las expresiones de la velocidad media para las siguientes reacciones:

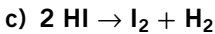


$$\text{a) } v_m = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{Fe}]}{\Delta t} = -\frac{1}{6} \frac{\Delta[\text{HCl}]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{FeCl}_3]}{\Delta t} = \frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}$$

$$\text{b) } v_m = -\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_4]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}$$

$$\begin{aligned} \text{c) } v_m &= -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NaBr}]}{\Delta t} = -\frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{HNO}_3]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \\ &= \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NaNO}_3]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t} \end{aligned}$$

4. Escribe la expresión de la velocidad instantánea para las siguientes reacciones químicas:



$$\begin{aligned} \text{a) } v &= -\frac{1}{3} \frac{d[\text{Cu}]}{dt} = -\frac{1}{8} \frac{d[\text{HNO}_3]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]}{dt} = \\ &= \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} \end{aligned}$$

$$\text{b) } v = -\frac{d[\text{Ca}(\text{OH})_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = \frac{d[\text{CaCl}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

$$\text{c) } v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$$

5. Tres reacciones tienen las siguientes energías de activación; 145, 210 y 48 kJ. Diga, razonando la respuesta, cuál será la reacción más lenta y cuál la más rápida.

La reacción química solo comenzará cuando los reactivos posean una energía igual a la energía de activación; por eso, cuanto mayor sea esta, menor será la velocidad de la reacción. Según este razonamiento, la reacción más lenta será la de energía de activación mayor, 210 kJ, y la más rápida, la de energía de activación menor, 48 kJ.

6. En una mezcla de H_2 (g) y O_2 (g) puede producirse una reacción muy exotérmica y explosiva incluso mediante una pequeña chispa. Sin ella la mezcla permanece sin reaccionar indefinidamente. Explica esta diferencia de comportamiento.

Se trata de una reacción con una energía de activación alta. La chispa logra que los reactivos alcancen esta energía necesaria para que la reacción tenga lugar, reacción que, cuando se produce, es altamente exotérmica y explosiva.

Sin existir esta energía de activación la reacción no tiene lugar y los reactivos permanecen inalterados.

7. Para la reacción exotérmica $\text{A} (\text{g}) + 3 \text{B} (\text{g}) \rightarrow 2 \text{C} (\text{g})$ su orden de reacción es 1,5 respecto de A y 2 respecto de B.
- Defina velocidad de reacción y aplique ese concepto a cada uno de los compuestos que figuran en esa reacción.
 - Escriba la ecuación de velocidad de esa reacción.
 - ¿Cómo se modificaría la velocidad de reacción en caso de que:
 - se duplique la concentración de A;
 - se triplique la concentración de B.

(Cantabria, 2007)

- a) Definimos velocidad media como el cociente entre la variación de la concentración, expresada en moles/litro, de uno de los reactivos o productos y el intervalo de tiempo en el que se produce dicha variación. Para nuestra reacción:

$$v_m = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t}$$

- b) Según los órdenes parciales indicados en el enunciado, la ecuación de velocidad es:

$$v = k[\text{A}]^{1,5}[\text{B}]^2$$

- c) c₁) Si duplicamos la concentración de A:

$$v = k[\text{A}]^{1,5}[\text{B}]^2 \rightarrow \\ \rightarrow v' = k(2[\text{A}])^{1,5}[\text{B}]^2 = 2^{1,5} \cdot k[\text{A}]^{1,5}[\text{B}]^2 = 2,83 \cdot v$$

Aumenta 2,83 veces.

- c₂) Si triplicamos la concentración de B:

$$v = k[\text{A}]^{1,5}[\text{B}]^2 \rightarrow v'' = k[\text{A}]^{1,5}(3[\text{B}])^2 = 3^2 \cdot k[\text{A}]^{1,5}[\text{B}]^2 = 9 \cdot v$$

Aumenta 9 veces.

8. Para la reacción en fase gaseosa: $\text{CO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}$ la ecuación de velocidad es $v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$. Justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- La velocidad de desaparición del CO es igual que la de desaparición del NO_2 .
- La constante de velocidad no depende de la temperatura porque la reacción se produce en fase gaseosa.
- El orden total de la reacción es dos.

(C. Madrid, 2007)

a) Verdadera. Según vemos en la expresión:

$$v = -\frac{d[\text{CO}]}{dt} = -\frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$$

ambas velocidades son iguales.

b) Falsa. La constante de velocidad depende de la temperatura según se refleja en la ecuación de Arrhenius:

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

c) Verdadera. Según la ecuación de velocidad, $v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$, vemos que la velocidad depende de la concentración de NO_2 y su orden parcial es dos, que se corresponde con el orden total.

9. En tres experiencias se han obtenido los siguientes datos para la reacción $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow \text{C}$ a una determinada temperatura:

	[A] inicial (mol · L ⁻¹)	[B] inicial (mol · L ⁻¹)	Velocidad inicial (mol · L ⁻¹ · s ⁻¹)
1	0,01	0,01	$2,2 \cdot 10^{-4}$
2	0,02	0,01	$4,4 \cdot 10^{-4}$
3	0,02	0,02	$17,6 \cdot 10^{-4}$

Determinar el orden de reacción respecto de A y B, la ecuación de velocidad y la constante de velocidad (incluyendo las unidades).

(P. Asturias, 2006)

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

Para determinar el orden respecto a A buscamos dos experimentos donde se mantenga constante la concentración de B y varíe la de A. Esto ocurre en los experimentos 1 y 2.

- Experimento 1:

$$v = k[\text{A}]^n[\text{B}]^m \rightarrow 2,2 \cdot 10^{-4} = k(0,01)^n \cdot (0,01)^m$$

- Experimento 2:

$$v = k[\text{A}]^n[\text{B}]^m \rightarrow 4,4 \cdot 10^{-4} = k(0,02)^n \cdot (0,01)^m$$

Dividimos ambas expresiones:

$$\frac{4,4 \cdot 10^{-4}}{2,2 \cdot 10^{-4}} = \frac{k (0,02)^n \cdot (0,01)^m}{k (0,01)^n \cdot (0,01)^m}$$

Operando: $2 = 2^n$. Tenemos: $2^1 = 2^n \rightarrow n = 1$.

La reacción será de orden 1 respecto al reactivo A.

De forma análoga calculamos el orden de reacción respecto al reactivo B; para ello elegimos los experimentos 2 y 3, que son en los que se mantiene constante la concentración de A.

- Experimento 2:

$$v = k [A]^n [B]^m \rightarrow 4,4 \cdot 10^{-4} = k (0,02)^n \cdot (0,01)^m$$

- Experimento 3:

$$v = k [A]^n [B]^m \rightarrow 17,6 \cdot 10^{-4} = k (0,02)^n \cdot (0,02)^m$$

Dividimos ambas expresiones:

$$\frac{17,6 \cdot 10^{-4}}{4,4 \cdot 10^{-4}} = \frac{k (0,02)^n \cdot (0,02)^m}{k (0,02)^n \cdot (0,01)^m}$$

Operando: $4 = 2^m \rightarrow m = 2$.

La reacción será de orden 2 respecto al reactivo B.

La expresión de la ley de velocidades será: $v = k [A] [B]^2$.

Para calcular la constante, la despejamos de la ecuación de velocidad, elegimos los datos de un experimento cualquiera, por ejemplo, el experimento 2, y sustituimos los datos en esta expresión.

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

$$\rightarrow k = \frac{4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,02 \cdot 0,01^2 \text{ mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}} = 220 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

10. a) Defina el concepto de velocidad de reacción, indicando sus unidades y su dependencia de la temperatura y de la concentración de reactivos.
 b) Defina el concepto de constante cinética de velocidad y sus unidades. Indique su dependencia de la temperatura y de la concentración.

(La Rioja, 2006)

- a) La velocidad media, v_m , se define como el cociente entre la variación de la concentración, expresada en moles/litro, de uno de los reactivos o productos, y el intervalo de tiempo en el que se produce dicha variación.

$$v_m = \frac{\Delta[\text{Reactivos/Productos}]}{\Delta t}$$

La unidad en el SI para la velocidad media será: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Según la teoría de colisiones, al aumentar la temperatura aumentará la energía cinética de las partículas, aumentando así la frecuencia de colisiones y, por tanto, la velocidad de reacción. De igual manera, al aumentar la concentración de los reactivos aumentará la frecuencia de los choques, y con ella, la velocidad.

- b) Dada la ecuación de velocidad: $v = k [A]^n [B]^m$, a la constante k se la denomina constante de velocidad de la reacción. Su valor depende de la propia reacción, de la temperatura y de la posible presencia de un catalizador. Sus unidades dependen del orden de reacción. Como ya se ha mencionado, su valor varía con la temperatura según la ecuación de Arrhenius: $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$, pero no depende de la concentración.

11. De cuáles de las siguientes magnitudes depende la constante de velocidad de una reacción, justificando la respuesta:

- i) De las concentraciones de los reactivos.
- ii) De las concentraciones de los productos.
- iii) De la temperatura.

(C. Valenciana, 2006)

El valor de la constante de velocidad depende de la propia reacción, de la temperatura, a través de la ecuación de Arrhenius, y de la posible presencia de un catalizador. La única solución correcta es la iii).

12. Para una reacción entre los reactivos A y B, la constante de velocidad a 327 °C es $0,385 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ y a 443 °C es $16,0 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. Calcula:

- a) La energía de activación.
- b) El factor de frecuencia.
- c) La constante de velocidad a 500 °C.

a) Dada la ecuación de Arrhenius en su forma logarítmica:

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

Aplicándola para dos temperaturas distintas y restando ambas expresiones:

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

Sustituyendo los datos y expresando $R = 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$\ln \frac{16,0}{0,385} = \frac{E_a}{8,31 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(\frac{1}{600} - \frac{1}{716} \right) \rightarrow$$

$$\rightarrow E_a = 114,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- b) Sustituimos los datos para una temperatura en la ecuación de Arrhenius. Por ejemplo, para 327 °C:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \rightarrow 0,385 = A \cdot e^{\frac{-114,7}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot (327 + 273)}} \rightarrow$$

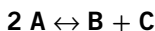
$$\rightarrow A = 3,79 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

- c) Sustituimos los datos en la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \rightarrow k_{500} = 3,79 \cdot 10^9 \cdot e^{\frac{-114,7}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot (500 + 273)}} \rightarrow$$

$$\rightarrow k_{500} = 66,3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

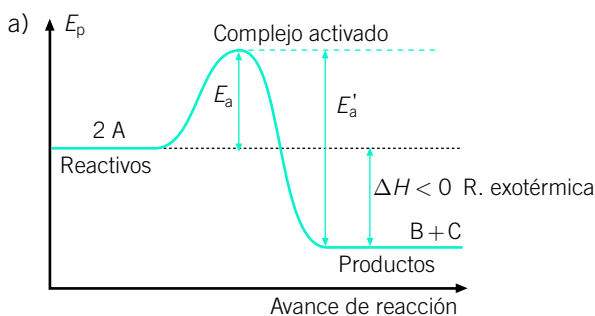
13. Un componente A se descompone según la reacción:



que es exotérmica, espontánea a temperatura ambiente y tiene una energía de activación alta.

- Indique, en un diagrama entálpico, entalpía de reacción y energía de activación.
- Justifique si la reacción de descomposición es rápida o lenta a temperatura ambiente.
- Justifique qué proceso es más rápido, el directo o el inverso.
- Justifique si un aumento de temperatura favorece la descomposición desde el punto de vista del equilibrio y de la cinética.

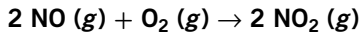
(C. Madrid, 2008)



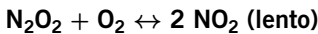
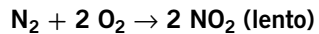
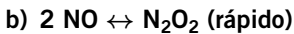
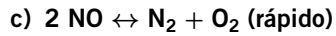
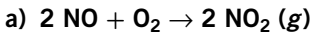
- Nos dicen que la reacción de descomposición tiene una energía de activación alta; por tanto, se trata de una reacción lenta.
- Según vemos en la gráfica, la energía de activación de la reacción directa es menor que la de la reacción inversa, $E_a < E'_a$. El proceso más rápido será, por tanto, el directo.

- d) Tal y como se verá en el siguiente tema, al tratarse de una reacción exotérmica, un aumento de temperatura, desde el punto de vista del equilibrio, favorecerá el sentido inverso y no la descomposición. Desde el punto de vista cinético, un aumento de temperatura favorecerá tanto el sentido directo como el inverso, ya que afectará a ambas energías de activación.

14. Se ha encontrado experimentalmente que la reacción:



es de segundo orden respecto a NO y de primer orden respecto a O₂. De los siguientes mecanismos propuestos, ¿cuál es compatible con la ecuación de velocidad?



La ecuación de velocidad de a), que es un proceso elemental, será: $v = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$, compatible con lo hallado experimentalmente.

La ecuación de velocidad de b) será la de la etapa más lenta, que es la limitante de la velocidad: $v = k [\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$.

Como N_2O_2 es un intermedio calculamos su concentración a través de la expresión de la constante de equilibrio de la primera reacción:

$$k_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} \rightarrow [\text{N}_2\text{O}_2] = k_c [\text{NO}]^2$$

Sustituyendo en la expresión anterior:

$$v = k [\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] = k \cdot k_c [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \rightarrow v = k' [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

Vemos que también es compatible con lo hallado experimentalmente.

La ecuación de velocidad de c) será la de la etapa más lenta, que es la limitante de la velocidad: $v = k [\text{N}_2][\text{O}_2]^2$. Como N_2 es un intermedio, calculamos su concentración a través de la expresión de la constante de equilibrio de la primera reacción:

$$k_c = \frac{[\text{N}_2][\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} \rightarrow [\text{N}_2] = k_c \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{O}_2]}$$

Sustituyendo en la expresión anterior:

$$v = k [\text{N}_2][\text{O}_2]^2 = k \cdot k_c \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{O}_2]} \cdot [\text{O}_2]^2 \rightarrow v = k'' [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

Vemos que también es compatible con lo hallado experimentalmente.

Las tres son compatibles, siendo la menos probable la a), ya que en ella se tiene que producir el choque de tres moléculas.

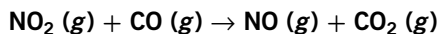
15. Explique la diferencia entre los siguientes términos:

- Ecuación de velocidad y constante de velocidad.
- Reacción elemental y mecanismo de reacción.
- Molecularidad y orden de reacción.

(R. Murcia, 2006)

- La ecuación de velocidad expresa la relación entre la velocidad y la concentración de los reactivos, $v = k [A]^n [B]^m$. La constante k se denomina constante de velocidad de la reacción. Su valor depende de la propia reacción, de la temperatura y de la posible presencia de un catalizador.
- A cada una de las etapas por las que transcurre una reacción se la denomina reacción elemental. Mecanismo de una reacción es el conjunto de reacciones elementales por las que transcurre la reacción global.
- Molecularidad es el número de moléculas que chocan en una reacción elemental. Orden de reacción es la suma de los órdenes parciales de los reactivos. Molecularidad y orden de reacción solo coinciden en reacciones elementales, en una única etapa.

16. Considerando que la reacción:



sucede en una única etapa y que a una temperatura dada está representada por la ley de velocidad: $v = [\text{NO}_2] [\text{CO}]$.

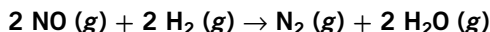
Determina el orden y la molecularidad de la reacción.

Para obtener el orden de reacción sumamos ambos órdenes parciales:

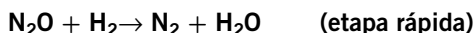
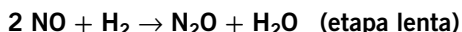
$$\text{Orden} = 1 + 1 = 2$$

Al tratarse de una reacción en una única etapa la molecularidad coincide con el orden de reacción. Vemos que en la reacción chocan una molécula de NO_2 y una molécula de CO , luego la molecularidad también será 2.

17. El óxido nítrico reacciona con hidrógeno, según la reacción:

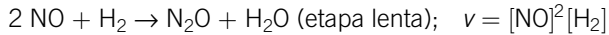


Se ha comprobado que esta reacción se produce en dos etapas:



De acuerdo con este mecanismo, determina la ecuación de velocidad para la reacción global.

La etapa determinante de la velocidad será la etapa lenta, y su ecuación de velocidad coincidirá con la ecuación de velocidad global.



18. La reacción $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$ sigue la siguiente ecuación de velocidad: $v = k[\text{B}]^2$. En esta reacción se cumple: (elige la respuesta correcta)

- Que la velocidad de formación de P es la mitad de la velocidad de desaparición de B.
- Que la constante de velocidad depende solo de la concentración de B.
- Que la velocidad de formación de P coincide con la velocidad de desaparición de B.
- Que el orden total de reacción es 3.

(Cataluña, 2007)

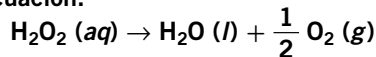
a) Falso. En esta reacción se cumple:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{d[\text{P}]}{dt}$$

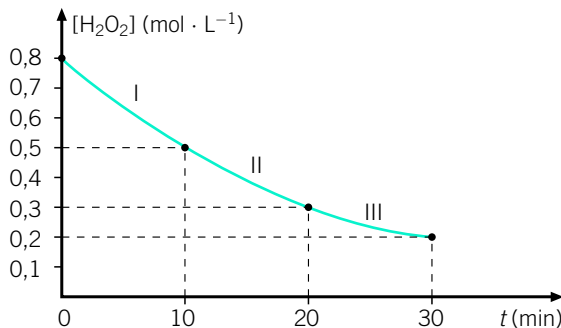
La velocidad de desaparición de B coincide con la velocidad de aparición de P.

- Falso. La constante de velocidad depende del tipo de reacción, de la temperatura y de la presencia de catalizadores.
- Verdadero. Tal y como hemos visto en el apartado a).
- Falso. El orden total de reacción es 2.

19. El agua oxigenada, H_2O_2 , se descompone produciendo agua y oxígeno gaseoso, según la ecuación:



La siguiente gráfica fue realizada a partir de datos experimentales y muestra la variación de la concentración del agua oxigenada en función del tiempo.



¿Cuál será la velocidad media de descomposición del agua oxigenada en los intervalos I, II y III?

Según la definición de velocidad media:

$$v_m = \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t}$$

Sustituyendo los datos que aparecen en la gráfica en cada intervalo:

$$v_m = \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} \rightarrow v_m (\text{I}) = \frac{0,5 - 0,8}{10 - 0} \rightarrow$$

$$\rightarrow v_m (\text{I}) = -0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$v_m = \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} \rightarrow v_m (\text{II}) = \frac{0,3 - 0,5}{20 - 10} \rightarrow$$

$$\rightarrow v_m (\text{II}) = -0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$v_m = \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} \rightarrow v_m (\text{III}) = \frac{0,2 - 0,3}{30 - 20} \rightarrow$$

$$\rightarrow v_m (\text{III}) = -0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Observamos una disminución en la velocidad media, al ir disminuyendo la cantidad de reactivos.

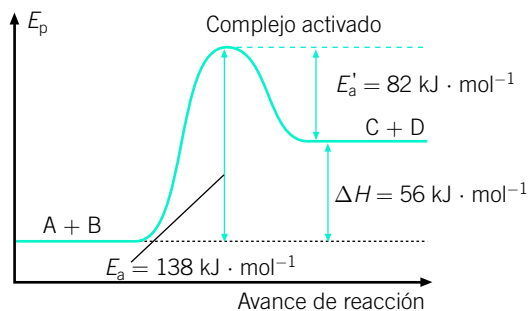
20.

Para la reacción reversible: $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$, la variación de entalpía de la reacción directa es de $56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La energía de activación de la reacción directa es de $138 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) ¿Cuál es la energía de activación de la reacción inversa?

b) Haz un esquema del diagrama energético de la reacción.

a) y b) Vemos que es una reacción endotérmica, ya que presenta una entalpía positiva. El diagrama energético de este tipo de reacciones es:



En el diagrama observamos que: $\Delta H = E_a - E'_a$.

Por tanto:

$$E'_a = E_a - \Delta H \rightarrow E'_a = 138 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

21. Indique, razonadamente, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

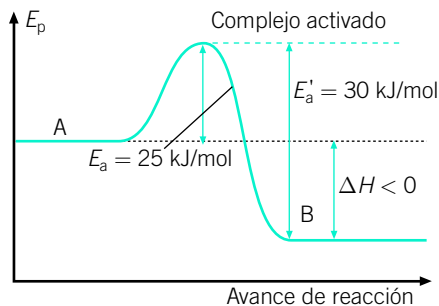
- Para una reacción exotérmica, la energía de activación de la reacción directa es menor que la energía de activación de la reacción inversa.
- La velocidad de la reacción no depende de T .
- La acción de un catalizador no influye en la velocidad de reacción.

(Andalucía, 2007)

- Verdadera. Tal y como observamos en las gráficas de la página 175, en una reacción exotérmica se cumple: $E_a < E'_a$.
- Falsa. La velocidad de reacción depende de la temperatura, ya que según la teoría de las colisiones, al aumentar esta aumenta la energía cinética de las partículas, aumenta la frecuencia de las colisiones y, por tanto, la velocidad. Además, la velocidad depende de la constante de velocidad, y esta depende de la temperatura.
- Falsa. Los catalizadores aportan un nuevo camino por donde transcurre la reacción, variando la energía de activación. Al variar la energía de activación varía también la velocidad.

22. Considere la reacción $A \rightleftharpoons B$. Sabiendo que las energías de activación para las reacciones de formación y de descomposición de B, representadas por los sentidos (\rightarrow) y (\leftarrow), son, respectivamente, 25,0 y 30,0 kJ/mol, dibuja la gráfica que representa la reacción y calcula la variación para la reacción global.

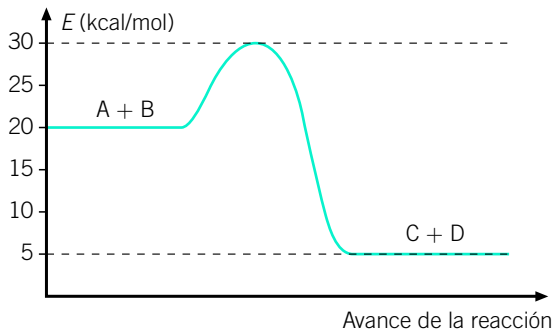
En la gráfica vemos que se trata de una reacción exotérmica.



El valor de la entalpía será:

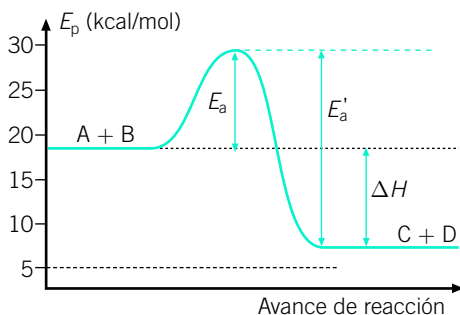
$$\Delta H = E_a - E'_a = 25 \text{ kJ/mol} - 30 \text{ kJ/mol} = -5 \text{ kJ/mol}$$

23. A partir de la siguiente gráfica, calcula la energía de activación y la variación de entalpía de la reacción: $A + B \rightarrow C + D$.



Tal y como se señala en la gráfica, la energía de activación directa la obtenemos como la diferencia entre la energía del complejo activado menos la energía de los reactivos:

$$E_a = 30 \text{ kcal/mol} - 20 \text{ kcal/mol} = 10 \text{ kcal/mol}$$



La variación de entalpía la calculamos como la diferencia entre la energía de los productos y la de los reactivos:

$$\Delta H = E_{\text{productos}} - E_{\text{reactivos}} = 5 \text{ kcal/mol} - 20 \text{ kcal/mol} = -15 \text{ kcal/mol}$$

Su valor negativo nos confirma que es una reacción exotérmica.

24. Describa qué es la energía de activación en una reacción química (por ej., en el caso: $I_2 + H_2 \rightarrow 2 HI$). Indique además si la energía de activación está influenciada por el uso de catalizadores o si tiene alguna relación con la velocidad de la reacción o con la entalpía de la reacción.

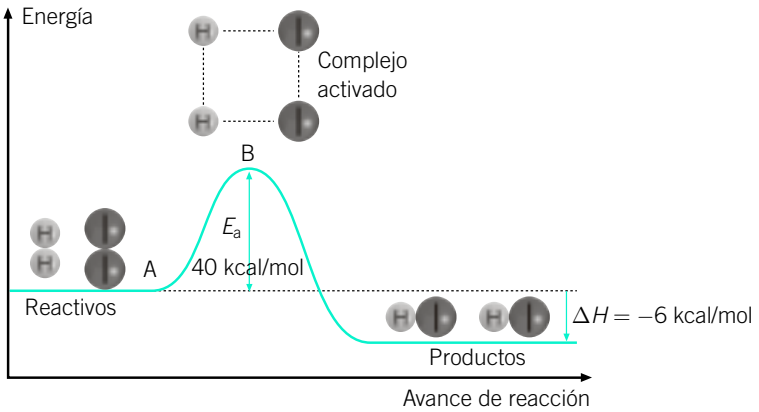
(C. F. Navarra, 2007)

La energía de activación es la energía mínima que las moléculas de reactivo deben poseer para que al colisionar lleguen a formar el complejo activado. La reacción solo comenzará cuando los reactivos posean esta energía de activación.

Por eso, cuanto mayor sea esta, menor será la velocidad de una reacción química.

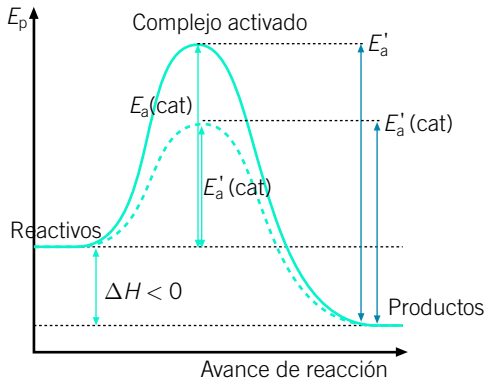
Los catalizadores modifican el camino por el que transcurre la reacción modificando de esta manera la energía de activación. Los catalizadores positivos disminuyen la energía de activación y los inhibidores la aumentan.

La energía de activación no está relacionada con la entalpía de reacción, ya que esta última solo depende de las energías iniciales de los reactivos y las finales de los productos, y no del camino por el que transcurre la reacción. Para el caso de la reacción que nos proponen:



25. **Dibuja un diagrama energético para la evolución de una reacción exotérmica. Muestra en este diagrama las energías de activación del proceso directo y del proceso inverso. Muestra también cómo influiría la presencia de un catalizador y cómo calcular el cambio energético neto en la reacción.**

En la gráfica se muestra con trazo continuo el avance de la reacción en ausencia de catalizador, y con trazo discontinuo, en presencia de catalizador.



También se muestra la energía de activación directa, con y sin catalizador [E_a (cat) y E_a], y la energía de activación inversa, con y sin catalizador [E'_a (cat) y E'_a]. Podemos observar en la gráfica que la variación de entalpía puede obtenerse como:

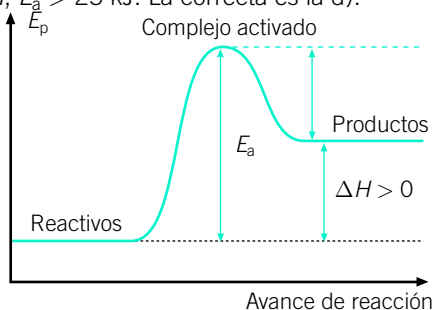
$$\Delta H = E_a - E'_a$$

26. La reacción $A + 2 B \rightarrow C + 2 D$ tiene $\Delta H = 25 \text{ kJ}$. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones sobre los valores de la energía de activación es correcta?

a) -25 kJ ; b) 25 kJ ; c) menos de 25 kJ ; d) más de 25 kJ .

Razona tu respuesta.

Al tener $\Delta H > 0$, la energía de los productos será mayor que la de los reactivos y, tal y como se observa en la gráfica, la energía del complejo activado ha de ser aún mayor, luego $E_a > \Delta H$; $E_a > 25 \text{ kJ}$. La correcta es la d).



27. En la reacción $N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$, el nitrógeno reacciona a una velocidad de $0,5 \text{ M/min}$:

a) Indique la expresión de la velocidad de reacción y determine cuál es la velocidad de formación de NH_3 y la de desaparición de H_2 .

(La Rioja, 2005)

La expresión de la velocidad es:

$$v = -\frac{d[N_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{dt}$$

El enunciado del problema nos indica que la velocidad de reacción del nitrógeno es $0,5 \text{ M/min}$, luego: $\frac{d[N_2]}{dt} = 0,5$.

Así, la velocidad de desaparición del hidrógeno será:

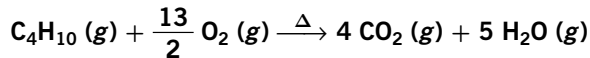
$$-\frac{d[N_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{dt} \rightarrow \frac{d[H_2]}{dt} = 3 \cdot 0,5 \rightarrow v(H_2) = 1,5 \text{ M/min}$$

De igual manera calculamos la velocidad de formación del amoniaco:

$$\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} \rightarrow \frac{d[\text{NH}_3]}{v} = 2 \cdot 0,5 \rightarrow v(\text{NH}_3) = 1 \text{ M/min}$$

No se han tenido en cuenta los signos negativos, ya que estos solo indican la desaparición de los reactivos.

28. La combustión del butano se produce según la ecuación:



Si se consumen 4 moles de butano cada 20 minutos de reacción, ¿cuántos moles de dióxido de carbono se producirán en 1 hora?

La expresión de la velocidad teniendo en cuenta el butano y el CO_2 será:

$$v = -\frac{d[\text{C}_4\text{H}_{10}]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{CO}_2]}{dt}$$

De los datos del problema deducimos que la velocidad de desaparición del butano es:

$$v = \frac{d[\text{C}_4\text{H}_{10}]}{dt} = \frac{4 \text{ mol}}{20 \text{ min}} = 0,2 \text{ mol/min}$$

Aplicando la primera igualdad (sin tener en cuenta los signos):

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{C}_4\text{H}_{10}]}{dt} &= \frac{1}{4} \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} \rightarrow 0,2 = \frac{1}{4} \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} \rightarrow \\ &\rightarrow v(\text{CO}_2) = 0,8 \text{ mol/min} \end{aligned}$$

En una hora se habrán producido:

$$n(\text{CO}_2) = 0,8 \text{ mol/min} \cdot 60 \text{ min} = 48 \text{ mol}$$

Evidentemente, este problema también se puede solucionar a través de factores de conversión, utilizando las relaciones estequiométricas adecuadas.

$$n(\text{CO}_2) = \frac{4 \text{ mol } \cancel{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{20 \cancel{\text{ min}}} \cdot \frac{60 \cancel{\text{ min}}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{4 \text{ mol } \text{CO}_2}{1 \cancel{\text{ mol } \text{C}_4\text{H}_{10}}} = 48 \text{ mol/h}$$

29. Escribe la ecuación de velocidad para una reacción química de orden 1 e indica las unidades de la constante de velocidad.

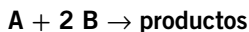
(Castilla-La Mancha, 2007)

La ecuación para una reacción de orden 1 será: $v = k [\text{A}]$.

Las unidades de la constante son:

$$k = \frac{v}{[\text{A}]} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \text{s}^{-1}$$

30. La reacción genérica:



se produce en una única etapa. Su constante de velocidad vale $0,3 \text{ L/mol} \cdot \text{min}$. ¿Cuál es la velocidad de reacción si las concentraciones de A y B son, respectivamente, $2,0$ y $3,0 \text{ mol/L}$?

Al ser una reacción en una única etapa, los coeficientes estequiométricos coinciden con los órdenes parciales, por lo que la ecuación de velocidad será: $v = k [A][B]^2$.

Sustituyendo los datos obtenemos el valor de la velocidad:

$$v = k [A][B]^2 = 0,3 \cdot 2,0 \cdot 3,0^2 = 5,4 \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}$$

31. Se han obtenido los siguientes datos para la reacción $2 A + B \rightarrow C$ a una determinada temperatura:

Experiencia	[A] inicial (mol · L ⁻¹)	[B] inicial (mol · L ⁻¹)	v inicial (mol · L ⁻¹ · s ⁻¹)
1	0,2	0,2	$5,4 \cdot 10^{-3}$
2	0,4	0,2	$10,8 \cdot 10^{-3}$
3	0,4	0,4	$21,6 \cdot 10^{-3}$

Determinar el orden de reacción respecto de A y B, la ecuación de velocidad y la constante de velocidad (incluyendo las unidades).

(P. Asturias, 2006)

La ecuación de velocidad será: $v = k [A]^n [B]^m$.

Para determinar el orden respecto a A buscamos dos experimentos donde se mantenga constante la concentración de B y varíe la de A. Esto ocurre en los experimentos 1 y 2.

- Experimento 1:

$$v = k [A]^n [B]^m \rightarrow 5,4 \cdot 10^{-3} = k (0,2)^n \cdot (0,2)^m$$

- Experimento 2:

$$v = k [A]^n [B]^m \rightarrow 10,8 \cdot 10^{-3} = k (0,4)^n \cdot (0,2)^m$$

Dividimos ambas expresiones:

$$\frac{10,8 \cdot 10^{-3}}{5,4 \cdot 10^{-3}} = \frac{k (0,4)^n \cdot (0,2)^m}{k (0,2)^n \cdot (0,2)^m}$$

Operando: $2 = 2^n$. Tenemos: $2^1 = 2^n \rightarrow n = 1$.

La reacción será de orden 1 respecto al reactivo A.

De forma análoga calculamos el orden de reacción respecto al reactivo B; para ello elegimos los experimentos 2 y 3, que son en los que se mantiene constante la concentración de A.

- Experimento 2:

$$v = k [A]^n [B]^m \rightarrow 10,8 \cdot 10^{-3} = k (0,4)^n \cdot (0,2)^m$$

- Experimento 3:

$$v = k [A]^n [B]^m \rightarrow 21,6 \cdot 10^{-3} = k (0,4)^n \cdot (0,4)^m$$

Dividimos ambas expresiones:

$$\frac{21,6 \cdot 10^{-3}}{10,8 \cdot 10^{-3}} = \frac{k (0,4)^n \cdot (0,4)^m}{k (0,4)^n \cdot (0,2)^m}$$

Operando: $2 = 2^n \rightarrow n = 1$.

La reacción será de orden 1 respecto al reactivo B.

La expresión de la ley de velocidades será: $v = k [A][B]$.

Para calcular la constante, la despejamos de la ecuación de velocidad, elegimos los datos de un experimento cualquiera, por ejemplo, el experimento 2, y sustituimos los datos en esta expresión.

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

$$\rightarrow k = \frac{10,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,4 \cdot 0,2 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = 0,135 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}^1 \cdot \text{s}^{-1}$$

- 32. La ley de velocidad para la reacción: $X + Y \rightarrow$ productos es de primer orden, tanto respecto de X como de Y. Cuando la concentración de X es de $0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ y la de Y es de $0,75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la velocidad de reacción es de $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.**

Calcule:

- El valor de la constante de velocidad de la reacción.
- La velocidad de la reacción cuando las concentraciones de X e Y son $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

(C. Valenciana, 2006)

- Según los datos:

$$v = v [X][Y] \rightarrow k = \frac{v}{[X][Y]} \rightarrow$$

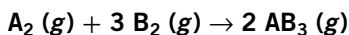
$$\rightarrow k = \frac{4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,15 \cdot 0,75 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = 0,0373 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

- Sustituyendo ahora los datos en la ecuación de velocidad:

$$v = k [X][Y] \rightarrow$$

$$\rightarrow v = 0,0373 \cdot 0,5 \cdot 0,5 = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

33. La reacción:



se produce en un recipiente cerrado en unas condiciones

en las que la velocidad obedece a la ecuación: $v = k[\text{A}_2][\text{B}_2]^3$.

Duplicando las concentraciones de A y B, manteniendo el resto de concentraciones constantes, ¿qué variación sufrirá la velocidad de la reacción?

La nueva velocidad valdrá:

$$v' = k(2[\text{A}_2]) \cdot (2[\text{B}_2])^3 = 2 \cdot 2^3 \cdot k[\text{A}_2][\text{B}_2] = 16 \cdot v$$

La velocidad será 16 veces mayor.

34. En la siguiente reacción: $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3 (\text{g})$, el nitrógeno está reaccionando a una velocidad de 0,3 M/min.

a) Calcule la velocidad a la que está desapareciendo el hidrógeno y la velocidad a la que se está formando el amoníaco.

b) Con los datos de que se dispone, ¿podría proponer valores adecuados para x e y en la expresión $v = [\text{N}_2]^x \cdot [\text{H}_2]^y$ o necesitaría alguna otra información?

(La Rioja, 2007)

a) La expresión de la velocidad es:

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

El enunciado del problema nos indica que la velocidad

de reacción del nitrógeno es 0,3 M/min; luego: $\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = 0,3$.

Por lo que la velocidad de desaparición del hidrógeno será:

$$-\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} \rightarrow \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = 3 \cdot 0,3 \rightarrow v(\text{H}_2) = 0,9 \text{ M/min}$$

De igual manera calculamos la velocidad de formación del amoníaco:

$$-\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} \rightarrow \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = 2 \cdot 0,3 \rightarrow v(\text{NH}_3) = 0,6 \text{ M/min}$$

No se han tenido en cuenta los signos negativos, ya que estos solo indican la desaparición de los reactivos.

b) Los datos de órdenes parciales han de obtenerse experimentalmente o conociendo el mecanismo por el que transcurre la reacción. Con los datos que tenemos no podemos conocer los valores de x e y .

35. En la reacción de primer orden $A \rightarrow \text{productos}$, $[A] = 0,816 \text{ M}$ inicialmente y $[A] = 0,632 \text{ M}$ transcurridos 16,0 min.

- ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad?
- ¿Cuál es la vida media de esta reacción?
- ¿Cuánto tiempo debe pasar para que $[A] = 0,235 \text{ M}$?
- ¿Cuál será el valor de $[A]$ transcurridas 2,5 h?

a) En primer lugar calculamos la velocidad de la reacción:

$$v = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{0,632 \text{ M} - 0,816 \text{ M}}{16 \text{ min}} = -0,0115 \text{ M/min}$$

El signo menos indica que el reactivo está desapareciendo.

Al ser una reacción de primer orden: $v = k[A]$. Para calcular k con los datos de los que disponemos necesitamos la expresión integrada de la ecuación de velocidad:

$$\begin{aligned} v &= k[A] \rightarrow \\ \rightarrow \frac{d[A]}{dt} &= k[A] \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt \rightarrow \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k \cdot t \rightarrow \\ &\rightarrow \ln \frac{0,632 \text{ M}}{0,816 \text{ M}} = -k \cdot 16 \text{ min} \rightarrow k = 0,0160 \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

b) Al ser una reacción de primer orden:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} = \frac{0,693}{0,0160 \text{ min}^{-1}} = 43,3 \text{ min}$$

c) De nuevo necesitamos la expresión integrada de la ecuación de velocidad:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k \cdot t \rightarrow \ln \frac{0,235}{0,816} = -0,0160 \cdot t \rightarrow t = 77,8 \text{ min}$$

d) Con la misma expresión anterior:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k \cdot t \rightarrow \ln \frac{[A]_t}{0,816} = -0,0160 \cdot 2,5 \cdot 60 \rightarrow [A]_t = 0,074 \text{ M}$$

36. En la reacción $3 A + 2 B \rightarrow 5 C$ a una determinada temperatura:

- Expresar la ecuación de velocidad de reacción en función del reactivo A y del producto C. Indique sus unidades.
- La ecuación cinética para esta reacción es $v = k[A][B]^2$. Indique el orden total de la reacción, los órdenes parciales y las unidades de la constante cinética k .

(La Rioja, 2005)

a) La expresión de la velocidad será:

$$v = -\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{5} \frac{d[C]}{dt}$$

Las unidades de velocidad son: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

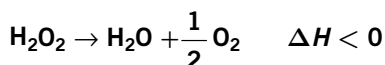
b) Es una reacción de orden 1 respecto a A y de orden 2 respecto a B.

El orden total será: orden total = 1 + 2 = 3.

Dada la ecuación de velocidad, las unidades de la constante serán:

$$v = k [A][B]^2 \rightarrow k = \frac{v}{[A][B]^2} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}} = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

37. El agua oxigenada (peróxido de hidrógeno) se descompone muy lentamente a temperatura ambiente, pero si se añade una pizca de MnO_2 se descompone rápidamente de acuerdo con la reacción:

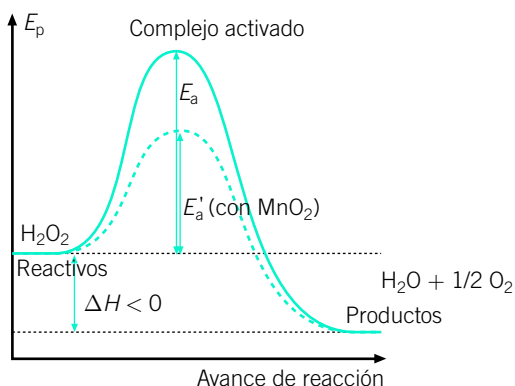


Se pide:

- a) Dibujar un diagrama que represente la variación de energía con el transcurso de la reacción y que incluya los reactivos, productos y complejo activado, la energía de activación y la variación de entalpía.
b) Explicar la función del MnO_2 en esta reacción.

(P. Asturias, 2006)

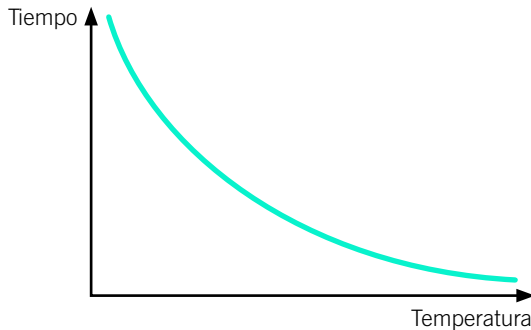
- a) En la gráfica observamos todos los elementos que nos pide el enunciado, además de la reacción en presencia de MnO_2 .



- b) En presencia de MnO_2 la velocidad de reacción aumenta; por tanto, esta sustancia estará actuando como catalizador.

38. Un aumento de la temperatura provoca un aumento de la velocidad de las reacciones químicas. Dibuja el perfil de la gráfica tiempo/temperatura que represente este aumento.

Al aumentar la temperatura, aumenta la velocidad y, por tanto, disminuye el tiempo en el que transcurre la reacción. Según la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$, sabemos que esta variación es exponencial; por tanto, la gráfica será del tipo:



39. Indica cuáles de las siguientes afirmaciones sobre los catalizadores son ciertas:

- Modifican ΔH de la reacción.
- Aumentan la velocidad de la reacción.
- Disminuyen la energía de activación de la reacción.
- Se consumen durante la reacción.

(Castilla-La Mancha, 2007)

- Falsa. Los catalizadores no afectan a la energía, ni de reactivos ni de productos, por lo que tampoco afectan a la entalpía de reacción.
- Verdadera. Los catalizadores proporcionan un camino alternativo por el que transcurre la reacción, con una energía de activación menor, lo que hace que aumente la velocidad de la reacción.
- Verdadera. Tal y como se ha explicado en el apartado b).
- Falsa. Los catalizadores no se consumen durante la reacción; se regeneran constantemente.

40. La reacción en fase gaseosa $2A + B \rightarrow 3C$ es una reacción elemental y, por tanto, de orden 2 respecto de A y de orden 1 respecto de B.

- Formula la expresión para la ecuación de velocidad.
- Indica las unidades de la velocidad de reacción y de la constante cinética.
- Justifica cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento de la temperatura a volumen constante.
- Justifica cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento del volumen a temperatura constante.

(C. Madrid, 2006)

- a) Al ser de orden 2 respecto a A y de orden 1 respecto a B, su ecuación de velocidad será: $v = k [A]^2 [B]$.
- b) Las unidades de la velocidad de reacción, al ser una variación de concentración en función del tiempo, son: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
Según la ecuación de velocidad, las unidades de la constante de velocidad son:

$$v = k [A]^2 [B] \rightarrow k = \frac{v}{[A]^2 [B]} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}} = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

- c) Al aumentar la temperatura a volumen constante, aumenta la energía cinética de los reactivos, aumentando así la frecuencia de los choques y, con ello, la velocidad de reacción.
Esta dependencia se refleja en la ecuación de Arrhenius: $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$.
- d) Al aumentar el volumen a temperatura constante, disminuye la concentración de reactivos y disminuirá la velocidad.
Visto de otro modo, al aumentar el volumen disminuirá la frecuencia de los choques y, con ello, la velocidad.

41.

Indica las palabras que faltan en el siguiente texto:

«Los catalizadores pueden producir una ...**(1)**... de la energía de activación de las reacciones en las que intervienen provocando así un aumento en la ...**(2)**... de la reacción. Los catalizadores no modifican la energía de los reactivos ni de los ...**(3)**...; por tanto, no hacen variar la ...**(4)**... de la reacción».

(Castilla-La Mancha, 2006)

Los catalizadores pueden producir una **disminución** de la energía de activación de las reacciones en las que intervienen provocando así un aumento en la **velocidad** de la reacción. Los catalizadores no modifican la energía de los reactivos ni de los **productos**; por tanto, no hacen variar la **entalpía** de la reacción.

42.

Para la reacción en fase gaseosa ideal: $A + B \rightarrow C + D$ cuya ecuación cinética o «ley de velocidad» es $v = k[A]$, indique cómo varía la velocidad de reacción:

- a) Al disminuir al volumen del sistema a la mitad.
- b) Al variar las concentraciones de los productos, sin modificar el volumen del sistema.
- c) Al utilizar un catalizador.
- d) Al aumentar la temperatura.

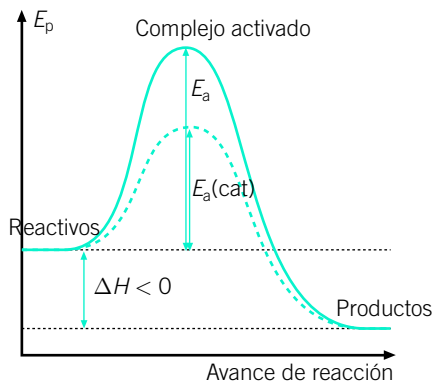
(C. Madrid, 2003)

- a) Al disminuir el volumen a la mitad, la concentración aumentará el doble, y la velocidad, también.
- b) Si no varía el volumen total, no variará la velocidad, ya que la velocidad de reacción no depende de la concentración de los productos, tal y como se indica en la ecuación de la velocidad.
- c) Los catalizadores proporcionan un camino alternativo por el que transcurre la reacción, con una energía de activación menor, lo que hace que aumente la velocidad de reacción.
- d) Al aumentar la temperatura, aumenta la energía cinética de los reactivos, aumentando así la frecuencia de los choques y, con ello, la velocidad de reacción. Esta dependencia se refleja en la ecuación de Arrhenius: $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$.

43. Describe e ilustra con un diagrama energético de qué manera afecta la presencia de un catalizador a la velocidad de una reacción.

(Castilla-La Mancha, 2005)

Los catalizadores proporcionan un camino alternativo, por el que transcurre la reacción, con una energía de activación menor, lo que hace que aumenten la velocidad de reacción.



Esta situación se refleja en el diagrama energético de una reacción exotérmica, presentando la reacción en ausencia de catalizador con trazo continuo y en presencia de catalizador con trazo discontinuo. Vemos cómo el catalizador disminuye la energía de activación, pero no afecta a la entalpía de la reacción.

44. Explique, razonadamente, la influencia existente entre la velocidad de reacción y los factores siguientes:

- a) Presencia de catalizadores.
- b) Variación de la concentración de los reactivos.
- c) Variación de la temperatura.

(Castilla y León, 2006)

- a) Los catalizadores proporcionan un camino alternativo por el que transcurre la reacción, con una energía de activación menor, lo que hace que aumente la velocidad de reacción.
- b) Al aumentar la concentración de reactivos, aumenta la frecuencia de los choques entre ellos y aumenta la velocidad de reacción.
- c) Al aumentar la temperatura, aumenta la energía cinética de los reactivos, aumentando así la frecuencia de los choques y, con ello, la velocidad de reacción. Esta dependencia se refleja en la ecuación de Arrhenius: $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$.

45. Para la reacción química en fase gaseosa $2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$ se ha encontrado que la velocidad de reacción viene dada por $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$.

- a) Indique cuál es el significado del símbolo k .**
- b) Indique razonadamente cuál sería el orden de reacción.**
- c) Explique cómo influirá la temperatura sobre la velocidad.**

(R. Murcia, 2007)

- a) A la constante k se la denomina constante de velocidad de la reacción. Su valor depende de la propia reacción, de la temperatura y de la posible presencia de un catalizador.
- b) La reacción es de orden 1 respecto a N_2O_5 . Por tanto, será una reacción de orden 1.
- c) Al aumentar la temperatura, aumenta la energía cinética de los reactivos, aumentando así la frecuencia de los choques y, con ello, la velocidad de reacción. Esta dependencia se refleja en la ecuación de Arrhenius: $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$.

46. La velocidad de reacción $\text{A} + 2 \text{B} \rightarrow \text{C}$ en fase gaseosa solo depende de la temperatura y de la concentración de A, de tal manera que si se duplica la concentración de A la velocidad de reacción también se duplica.

- a) Justifique para qué reactivo cambia más deprisa la concentración.**
- b) Indique los órdenes parciales respecto de A y B, y escriba la ecuación cinética.**
- c) Indique las unidades de la velocidad de reacción y de la constante cinética.**
- d) Justifique cómo afecta a la velocidad de reacción una disminución de volumen a temperatura constante.**

(C. Madrid, 2006)

a) La expresión de la velocidad de reacción es:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

Según esto, será el reactivo B el que cambie más deprisa su concentración; en concreto, al doble que A y que C.

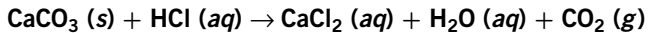
b) El enunciado nos dice que la velocidad solo depende de la concentración de A, por lo que será de orden cero respecto a B. En cuanto a A, nos dicen que al duplicar su concentración se duplica la velocidad, por lo que será de orden 1 respecto a A. La ecuación de velocidad será, por tanto: $v = k [A]$.

c) Las unidades de velocidad son: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Para las unidades de la constante utilizamos la ecuación de velocidad:

$$v = k [A] \rightarrow k = \frac{v}{[A]} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \text{s}^{-1}$$

d) Al disminuir el volumen a temperatura constante, aumenta la concentración de reactivos y aumentará la velocidad. Visto de otro modo, al disminuir el volumen aumentará la frecuencia de los choques y, con ello, la velocidad.

47. Utilizando como ejemplo la reacción:



discuta de forma cualitativa diferentes maneras que persigan aumentar la velocidad de reacción.

(C. F. Navarra, 2007)

La velocidad de reacción se puede aumentar:

- Aumentando la concentración de los reactivos. Esta solución no es muy útil desde un punto de vista práctico, ya que supone un consumo en exceso de reactivos.
- Aumentando la temperatura, lo que aumentaría la energía cinética de los reactivos, aumentando la frecuencia de colisiones y, con ello, la velocidad. Esta solución es útil siempre y cuando la reacción no sea exotérmica, ya que un aumento de temperatura desplazaría el equilibrio hacia la formación de reactivos.
- La presencia de catalizadores también aumenta la velocidad de reacción. Esta solución es la más útil a nivel industrial, aunque tiene como inconveniente el elevado precio de algunos catalizadores.