

Q2B-PAU-Preparación-Resumen y ejercicios
PARA ENTENDER Y APLICAR
T4A. CINÉTICA

Índice

Conceptos de teoría	Páginas 1 a 3
Cuestiones y problemas resueltos	Páginas 4 a 6
PAU-Conceptos clave y pautas	Páginas 7 a 9 (A modo de resumen muy simple)
PAU-Valencia-Enunciados	Páginas 10 a 12

T4A: CINÉTICA**Lo que se suele preguntar****Órdenes de la reacción****Ley de la velocidad****Constante de velocidad****CINÉTICA**

La **cinética química** estudia la velocidad de las reacciones químicas, los factores que influyen en ellas, y el mecanismo por el cual transcurren.

El estudio y control de las velocidades de reacción tiene mucha importancia práctica y económica. Unas veces nos interesa retardar ciertos procesos, como ocurre en la descomposición de los alimentos, o en la corrosión de los metales. Otras veces, en la mayoría de los casos, nos interesa aumentar la velocidad de ciertas reacciones, para que su explotación comercial sea más rentable.

En general, una reacción será útil cuando transcurra a una velocidad razonable.

VELOCIDAD DE REACCIÓN.

Durante el transcurso de una reacción, los reactivos desaparecen, al mismo tiempo que se forman los productos. Para describir de forma cuantitativa cómo evoluciona un proceso, lenta o rápidamente, es necesario aclarar el concepto de velocidad de reacción.

La velocidad de una reacción química mide la variación con el tiempo de la concentración de reactivos y/o productos.

([] Los corchetes indican “concentración molar”)

$$v = \frac{\Delta[\text{sustancia}]}{\Delta t}$$

Para los productos esta variación es positiva (aumenta su concentración con el tiempo), mientras que para los reactivos, que disminuyen con el tiempo, sería negativa. Se trabaja en valor absoluto, para lo cual cambiamos el signo de la velocidad de

desaparición de reactivos. $v_{\text{reac}} = -\frac{\Delta[\text{reactivo}]}{\Delta t}$ $v_{\text{prod}} = \frac{\Delta[\text{producto}]}{\Delta t}$

Unidades: Habitualmente, la unidad utilizada para expresar la velocidad de reacción es: $\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ o también $\text{M}.\text{s}^{-1}$

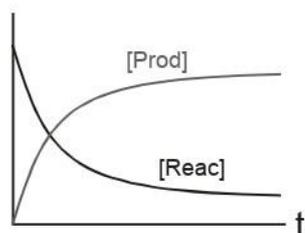
Medida así, esta velocidad es diferente para cada sustancia de las que intervienen en la reacción. Por ejemplo, en la reacción $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$ las concentraciones varían a diferentes velocidades. La estequiometría indica que por cada mol de nitrógeno que desaparece, se consumen 3 moles de hidrógeno, y se forman 2 moles de amoníaco. La velocidad de consumo del N_2 es la mitad que la velocidad de formación del NH_3 , y la tercera parte que la velocidad de consumo del H_2 . Para establecer una única velocidad de reacción, dividimos por el número de moles que intervienen.

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

En general, para una reacción $a \text{A} + b \text{B} \rightarrow c \text{C} + d \text{D}$ $v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[\text{D}]}{\Delta t}$

La velocidad de reacción, generalmente, no es uniforme; sino que varía con el tiempo. De hecho, conforme se van consumiendo los reactivos, su concentración es cada vez menor, y es más difícil que las moléculas de las sustancias se encuentren para reaccionar.

Por tanto, la velocidad de reacción irá disminuyendo con el tiempo, hasta hacerse cero (se hayan agotado o no los reactivos). Se llegará entonces a un estado de equilibrio.



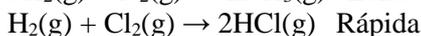
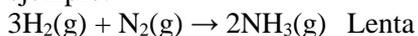
Para medir la velocidad de reacción, utilizamos cualquier propiedad física o química observable relacionada con la concentración como, por ejemplo, el color, el volumen del sistema, la presión o el pH.

Factores que influyen en la velocidad de reacción.

INFLUENCIA DE LA NATURALEZA Y ESTADO DE LOS REACTIVOS

La velocidad de reacción varía considerablemente de unas reacciones a otras. Como regla general, las reacciones entre iones en disolución son muy rápidas.

Sin embargo, las reacciones en las que intervienen compuestos covalentes poseen velocidades muy variadas. Por ejemplo:



Las reacciones homogéneas en las que intervienen líquidos y gases, como las que hemos considerado, presentan en general una velocidad de reacción más elevada que las reacciones en las que intervienen sólidos.

En las reacciones heterogéneas: $\text{Zn}(\text{s}) + \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{ZnCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$ la velocidad de reacción aumenta cuando crece la superficie de contacto entre los reactivos, o se eleva el nivel de agitación. Un sólido pulverizado reaccionará con mayor facilidad, al tener una mayor superficie de contacto.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS REACTIVOS. ORDEN DE REACCIÓN

En las reacciones en las que intervienen sustancias gaseosas o sustancias en disolución, un aumento de la concentración de los reactivos provoca, por regla general, un aumento de la velocidad de reacción. Experimentalmente, se obtiene que para una reacción del tipo $\text{A} + \text{b B} \rightarrow \text{c C} + \text{d D}$, la velocidad de reacción es proporcional a las concentraciones de los reactivos, según la expresión:

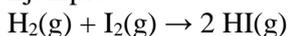
$v = k [\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta$ donde k es una constante de proporcionalidad, y α y β sendos coeficientes numéricos.

Esta expresión matemática, que relaciona la velocidad de reacción con las concentraciones de los reactivos que toman parte en ella, se llama *ecuación de velocidad* o *ley diferencial de velocidad*.

La constante de proporcionalidad k , que recibe el nombre de *constante de velocidad*, sólo depende de la naturaleza de los reactivos y de la temperatura. En unas condiciones dadas, el valor de la constante de velocidad siempre es el mismo, e independiente de las concentraciones de los reactivos.

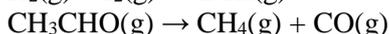
Los exponentes α y β a los que se encuentran elevados las concentraciones, se llaman orden parcial de reacción respecto al reactivo A, y orden parcial de reacción respecto al reactivo B. La suma de los órdenes parciales, $\alpha + \beta$, se denomina orden total de la reacción. Los órdenes parciales α y β , no tienen por qué coincidir necesariamente con los coeficientes estequiométricos de A y B, ni tampoco tienen por qué ser números enteros; pueden ser fraccionarios, e incluso cero. El valor de estos exponentes se calcula experimentalmente.

Ejemplos:



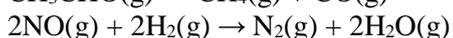
$$v = k [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

Orden 1 respecto a H_2 e I_2 . Orden total = $1 + 1 = 2$



$$v = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

Orden 3/2



$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

Orden total: $2 + 1 = 3$

Las unidades de k dependen del orden de reacción.

En las reacciones en las que intervienen gases, el aumento de la presión parcial de uno de ellos produce, igualmente, un aumento en la velocidad de reacción.

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.

La experiencia indica que al elevar la temperatura, la velocidad de cualquier reacción aumenta, tanto si se trata de una reacción exotérmica, como si la reacción es endotérmica. De manera aproximada, podemos aceptar que un aumento de 10°C en la temperatura, al menos duplica la velocidad de reacción.

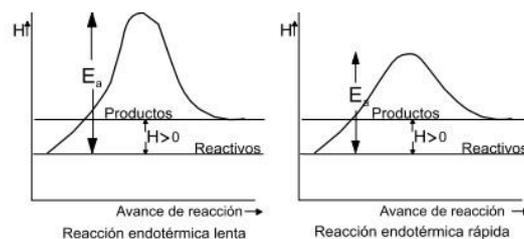
En 1889, ARRHENIUS demuestra experimentalmente que la constante de proporcionalidad, k , crece de forma exponencial con la temperatura:

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

donde E_a es la energía de activación de la reacción, A es el llamado factor de frecuencia (frecuencia de las colisiones) y R la constante de los gases. Esta ecuación también se puede expresar en forma logarítmica:

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

Como vemos, a una temperatura determinada, cuanto mayor sea el valor de la energía de activación, menor será la constante de velocidad, y más lenta será la reacción.



CATALIZADORES.

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de reacción, sin experimentar al final de la transformación variaciones en su estructura o en su concentración. Entendemos por *catálisis* la modificación de la velocidad de una reacción mediante el uso de catalizadores.

Los catalizadores:

- Participan en el mecanismo de la reacción como reactivos, pero se regeneran como productos en alguna de las etapas de la reacción.
- Son específicos de cada reacción; de esta forma, un catalizador que es adecuado para un proceso determinado, puede ser absolutamente inútil en otro.

La catálisis se clasifica en función del estado de agregación de los reactivos y del catalizador.

Así, distinguiremos entre:

1) *Catálisis homogénea*. En ella, los catalizadores y las sustancias reaccionantes presentan el mismo estado de agregación, generalmente líquido.

2) *Catálisis heterogénea*. En ella, los catalizadores tienen un estado físico distinto al de los reactivos. Con frecuencia en estos casos, los catalizadores son sólidos, y se denominan catalizadores de contacto o de superficie.

Para una reacción general del tipo: $A + B \rightarrow D + E$; podemos representar en un diagrama entálpico, las entalpías de los reactivos, de los productos, y la energía de activación. **Si el catalizador aumenta la velocidad de reacción, es porque hace disminuir la energía de activación.**

El catalizador no modifica la variación de entalpía que acompaña a la reacción, ni puede hacer que una reacción transcurra espontáneamente; se limita a acelerar la reacción espontánea en la que interviene.

Inhibidores.

En algunas ocasiones utilizamos sustancias llamadas inhibidores, (mal denominados “*catalizadores negativos*”), que disminuyen la velocidad de reacción. Los inhibidores llegan incluso a detener la reacción por completo en procesos no deseables, como por ejemplo, la corrosión, la oxidación de los alimentos o la polimerización.

CUESTIONES Y PROBLEMAS RESUELTOS

1.- La ecuación que representa la oxidación del bromuro de hidrógeno, dando agua y bromo molecular, es:
 $4\text{HBr} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Br}_2$ Escribe la expresión de la velocidad del proceso, en función de la concentración de cada una de las sustancias que intervienen en él.

$$v = -\frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{HBr}]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t}$$

2. El estudio de la reacción: $\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow 1/2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ indica que la velocidad de desaparición del NO es $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ en un momento determinado

¿Cuál es la velocidad de formación del N_2 ? (Sol: $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

¿Cuál es la velocidad de consumo del H_2 ? (Sol: $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

3. En una reacción del tipo $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{productos}$, la ecuación de velocidad del proceso es: $v = k [\text{A}] \cdot [\text{B}]^2$. Indica cuáles serán las unidades de la constante k, si la concentración se expresa en mol/l y el tiempo en s. (Sol: $\text{mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

$$v = k [\text{A}] \cdot [\text{B}]^2 \quad k = v / ([\text{A}][\text{B}]^2) \quad v \text{ (mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \text{ o (M} \cdot \text{s}^{-1})$$

$$k = v / ([\text{A}][\text{B}]^2) = (\text{M} \cdot \text{s}^{-1}) / (\text{M} \cdot \text{M}^2) = (\text{s}^{-1}) / (\text{M}^2) = \text{M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} = (\text{mol/L})^{-2} \cdot \text{s}^{-1} = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

4. La determinación experimental de la ecuación de velocidad para la reacción: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ muestra que la velocidad de reacción es de orden uno con respecto a la concentración de B y que a 25°C la constante de velocidad, k, vale 5 unidades. Si, en un instante dado, la velocidad de la reacción es de $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ cuando la concentración de A es $0,1\text{M}$ y la concentración de B es $0,2\text{M}$, ¿cuál es el orden de reacción con respecto a A? (Sol: $\alpha = 2$)

$$v = k [\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta \quad v = 5 [\text{A}]^\alpha [\text{B}] \quad 0,01 = 5 (0,1)^\alpha (0,2) \quad \log 0,01 = \log 5 + \alpha \log 0,1 + \log 0,2$$

$$-2 = 0,70 + \alpha (-1) + (-0,70) \quad \alpha = 2$$

5. La oxidación del ion Fe^{2+} por el oxígeno gaseoso, sigue la ley de velocidad: $v = k [\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{O}_2]$. Indica:

a) El orden de reacción total. (Sol: orden total = 3)

b) Las unidades de la constante de velocidad. (Sol: $\text{mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

c) Si en un momento dado, duplicamos la concentración del ion Fe^{2+} , ¿cuánto aumentará la velocidad del proceso? (Sol: se cuadruplica, suponiendo constante la concentración de O_2)

6. ¿Qué puedes deducir de un proceso químico en el que el orden con respecto a uno de sus componentes es cero?

En una reacción de orden cero, la velocidad de reacción no depende de la concentración del reactivo.

7. En la reacción entre el cloro gas y el monóxido de nitrógeno: $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$; si se duplica la concentración de los dos reactivos, se multiplica por ocho la velocidad del proceso, mientras que si se duplica sólo la concentración de cloro, la velocidad del proceso sólo se duplica ¿Cuál es el orden de reacción con respecto a cada uno de estos componentes? (Solución: orden de Cl_2 es 1; orden de NO es 2)

$$v = k [\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta \quad v = k [\text{NO}]^\alpha [\text{Cl}_2]^\beta$$

$$8v = k (2[\text{NO}])^\alpha (2[\text{Cl}_2])^\beta \quad 2v = k [\text{NO}]^\alpha (2[\text{Cl}_2])^\beta$$

$$\text{Dividimos } 8v = k (2[\text{NO}])^\alpha (2[\text{Cl}_2])^\beta \text{ entre } v = k [\text{NO}]^\alpha [\text{Cl}_2]^\beta \quad 8v/v = (k (2[\text{NO}])^\alpha (2[\text{Cl}_2])^\beta) / k [\text{NO}]^\alpha [\text{Cl}_2]^\beta$$

$$8 = 2^\alpha \cdot 2^\beta$$

$$\text{Dividimos } 2v = k [\text{NO}]^\alpha (2[\text{Cl}_2])^\beta \text{ entre } v = k [\text{NO}]^\alpha [\text{Cl}_2]^\beta \quad 2v/v = k [\text{NO}]^\alpha (2[\text{Cl}_2])^\beta / k [\text{NO}]^\alpha [\text{Cl}_2]^\beta$$

$$2 = 2^\beta \quad \text{de donde} \quad \beta = 1$$

$$8 = 2^\alpha \cdot 2^\beta \quad 8 = 2^\alpha \cdot 2 \quad \alpha = 2$$

8. En la tabla siguiente se dan las velocidades de una reacción cuyas sustancias reaccionantes son A y B:

a) Calcula el orden de reacción con respecto a A y con respecto a B

b) Indica el valor de la constante de velocidad

c) Escribe la ley diferencial de la velocidad del proceso

d) Calcula la velocidad de la reacción cuando la concentración de A vale $0,8\text{M}$ y la de B $0,2\text{M}$.

(Sol: a) orden respecto a A es 2 y respecto a B es cero; b) $k = 0,875 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; c) $v = k[\text{A}]^2$; d) $v = 0,56 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Exp.	[A] mol·l ⁻¹	[B] mol·l ⁻¹	v (mol·l ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,2	0,5	0,035
2	0,4	0,5	0,14
3	0,6	0,25	0,315
4	0,6	0,5	0,315

$$v = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta}$$

$$\text{Exp 1 } 0,035 = k [0,2]^{\alpha} [0,5]^{\beta}$$

$$\text{Exp 2 } 0,14 = k [0,4]^{\alpha} [0,5]^{\beta}$$

$$\text{Exp 3 } 0,315 = k [0,6]^{\alpha} [0,25]^{\beta}$$

$$\text{Exp 4 } 0,315 = k [0,6]^{\alpha} [0,5]^{\beta}$$

$$\text{Exp2/Exp1 } 0,14/0,035 = (k [0,4]^{\alpha} [0,5]^{\beta}) / (k [0,2]^{\alpha} [0,5]^{\beta}) \quad 4 = [0,4]^{\alpha}/[0,2]^{\alpha} \quad 4=2^{\alpha} \quad \alpha = 2$$

$$\text{Exp4/Exp3 } 0,315/0,315 = (k [0,6]^{\alpha} [0,5]^{\beta}) / (k [0,6]^{\alpha} [0,25]^{\beta}) \quad 1 = [0,5]^{\beta}/[0,25]^{\beta} \quad 1=2^{\beta} \quad \beta = 0$$

$$\text{Exp 1 } 0,035 = k [0,2]^2 \quad 0,035 = k [0,2]^2 \quad 0,035 = k \cdot 0,04 \quad k = 0,875$$

$$\text{Unidades: } v (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) \quad k = v / []^2 = (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) / (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^2 = \text{Lmol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$k = 0,875 \text{ Lmol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$v = k [A]^2$$

$$v = k [A]^2 = 0,875 (0,8)^2 = 0,56 (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$$

9

CUESTIÓN 1B.- Se ha comprobado que la reacción $A + B \rightarrow \text{productos}$, es de primer orden respecto de A y de B. Cuando la concentración de A es 0,2 moles · L⁻¹ y la de B 0,8 moles · L⁻¹, la velocidad de reacción es de $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Calcula:

- El valor de la constante de velocidad de la reacción.
- La velocidad de la reacción cuando las concentraciones de A y B son 0,3 moles · L⁻¹.

Resultado: a) $k = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; b) $v = 3,15 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Solución:

a) La expresión de la velocidad de reacción en la que el orden respecto de los reactivos A y B es 1 es: $v = k \cdot [A] \cdot [B]$, y despejando la constante de velocidad k, sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando sale el valor:

$$k = \frac{v}{[A] \cdot [B]} = \frac{5,6 \cdot 10^{-3} \text{ moles}\cdot\text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,2 \text{ moles}\cdot\text{L}^{-1} \cdot 0,8 \text{ moles}\cdot\text{L}^{-1}} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ moles}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}.$$

b) Sustituyendo en la expresión de la velocidad de reacción los valores de k y concentraciones se tiene para v:

$$v = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ moles}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,3 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,3 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} = 3,15 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

10

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

- El valor de la constante de velocidad de la reacción.
- La velocidad de reacción cuando las concentraciones de X e Y son 0,5 moles · L⁻¹.

Resultado: a) $k = 3,73 \cdot 10^{-2} \text{ moles}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$; b) $v = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Solución:

a) La expresión de la velocidad de reacción es: $v = k \cdot [X] \cdot [Y]$, y despejando la constante de velocidad k, sustituyendo las demás variables por sus valores y operando, sale para k el valor:

$$k = \frac{v}{[X] \cdot [Y]} = \frac{4,2 \cdot 10^{-3} \text{ moles}\cdot\text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,15 \text{ moles}\cdot\text{L}^{-1} \cdot 0,75 \text{ moles}\cdot\text{L}^{-1}} = 3,73 \cdot 10^{-2} \text{ moles}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}.$$

b) La velocidad de reacción se obtiene sustituyendo valores y operando en la expresión:

$$v = k \cdot [X] \cdot [Y] \Rightarrow v = 3,73 \cdot 10^{-2} \text{ moles}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,5^2 \text{ moles}^2 \cdot \text{L}^{-2} = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

11

CUESTIÓN 4.- 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 $0,09 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Se pregunta:

- La velocidad a la que está reaccionando el nitrógeno.
- La velocidad con la que se está formando el amoníaco en el mismo momento.
- De cuáles de las siguientes magnitudes depende la constante de velocidad de una reacción, justificando la respuesta: 1º.- de las concentraciones de los reactivos; 2º.- de las concentraciones de los productos; 3º.- de la temperatura.

Solución:

a) La velocidad de reacción es la rapidez con la que desaparecen los reactivos o se forman los productos de la reacción en la unidad de tiempo. En general, la expresión de la velocidad para la reacción propuesta es:

$$v = k \cdot [N_2] \cdot [H_2]^3, \text{ y en función de reactivos y productos, } v = -\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[H_2]}{3 \cdot \Delta t} = \frac{\Delta[NH_3]}{2 \cdot \Delta t}.$$

De la ecuación química se deduce que, por cada mol de nitrógeno que desaparece se consumen 3 de hidrógeno, luego, la velocidad de reacción del nitrógeno será 3 veces inferior a la del hidrógeno, es

decir: $\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[H_2]}{3 \cdot \Delta t}$ o lo que es lo mismo, $v_{N_2} = \frac{v_{H_2}}{3}$

Sustituyendo valores y operando, sale para la velocidad de reacción del nitrógeno:

$$v_{N_2} = \frac{0,09 \frac{\text{mol} \cdot L^{-1}}{s}}{3} = 0,03 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}.$$

b) También se deduce de la ecuación química que, por cada tres moles de hidrógeno que se consumen se forman 2 moles de amoníaco, por lo que, la velocidad de reacción de formación del amoníaco será dos tercios de la del hidrógeno, luego:

$$\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = \frac{2 \cdot \Delta[H_2]}{3 \cdot \Delta t} \text{ o lo que es lo mismo, } v_{NH_3} = \frac{2 \cdot v_{H_2}}{3}$$

Sustituyendo valores en la expresión anterior y operando, sale para la velocidad del amoníaco:

$$v_{NH_3} = \frac{2 \cdot 0,09 \frac{\text{mol} \cdot L^{-1}}{s}}{3} = 0,06 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}.$$

c) Según Arrhenius, la constante de velocidad depende de la temperatura y energía de activación.

De su ecuación $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$, se deduce que la constante de velocidad k depende, además de la energía de activación E_a , de la temperatura. En efecto, si se aumenta la temperatura, aumenta el exponente $\frac{-E_a}{R \cdot T}$,

aumenta el factor $e^{\frac{-E_a}{RT}}$, y en consecuencia aumenta k. Lo contrario ocurre si se disminuye la temperatura.

PAU-CONCEPTOS CLAVE Y PAUTAS

Velocidad de reacción:

La velocidad de una reacción química es el cambio que experimenta la concentración de un reactivo o de un producto con respecto al tiempo.

En el sistema internacional la velocidad de reacción se expresa en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} = \text{mol}/\text{L}\cdot\text{s}$

Ecuación de la velocidad media:

Para una reacción genérica: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

donde A y B son los reactivos; C y D los productos; y a, b, c, d son los coeficientes estequiométricos, la ecuación de velocidad media será:

$$V_{\text{media}} = -\frac{1}{a} \cdot \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \cdot \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \cdot \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

¡Importante! Observa que los reactivos llevan delante un signo negativo y los productos no, para que la V_{media} sea siempre positiva.

Ecuación o ley cinética:

La ecuación cinética relaciona la velocidad de la reacción con las concentraciones molares de los reactivos que intervienen en el proceso. Para una reacción química genérica entre gases: $aA + bB \rightarrow cC + dD$ la ecuación cinética será:

$$V = K \cdot [A]^\alpha [B]^\beta$$

V = velocidad de reacción ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)

K = constante cinética

[A] y [B] = concentraciones molares de los reactivos ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

α y β = órdenes parciales de los reactivos

Las unidades de K dependen de los valores de los órdenes parciales y se pueden despejar a partir de la ecuación cinética.

Si quieres aprender más sobre la ecuación cinética y cómo despejar las unidades de K, pincha en el siguiente vídeo <https://youtu.be/g06fAEkC9b4>

Órdenes parciales (α y β) y orden total de reacción:

Los órdenes parciales α y β indican la relación o dependencia que hay entre la velocidad de la reacción y la concentración de los reactivos.

α y β pueden tomar cualquier valor y no tienen por qué coincidir con los valores de los coeficientes estequiométricos de la reacción ajustada (eso solo ocurre en las reacciones elementales).

El orden total de la reacción se calcula sumando los órdenes parciales:

$$\text{orden total} = \alpha + \beta$$

Deducir las unidades **de la constante cinética** (K) suele ser una pregunta frecuente. Recuerda que dicha constante depende de la temperatura.

Únicamente podremos establecer que los órdenes parciales coinciden con los coeficientes estequiométricos de la reacción si el enunciado nos especifica que es una reacción **elemental**.

De lo contrario, no podremos establecer dicha relación y hay muchos ejercicios cuyo enunciado nos propondrá otras formas de obtener los órdenes parciales. Por ejemplo:

- El enunciado nos proporciona directamente los órdenes parciales.
- El enunciado nos proporciona las unidades de la constante para deducir dichos órdenes.
- El enunciado nos propone una tabla de experimentos para deducirlos experimentalmente.

Determina los órdenes parciales para la reacción $2 \text{NO} + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2 (\text{g})$ a una misma temperatura, un estudio experimental suministró los siguientes datos:

ENSAYO	$[\text{NO}] (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$[\text{O}_2] (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Velocidad $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
1	0,0010	0,0010	7,10
2	0,0010	0,0040	28,40
3	0,0030	0,0040	255,60

$$V = K \cdot [\text{NO}]^\alpha \cdot [\text{O}_2]^\beta$$

Para calcular el orden parcial de NO (α) buscaremos los ensayos donde $[\text{O}_2]$ se mantenga constante (entre 2 y 3) y sustituimos los valores de velocidad y $[\text{NO}]$ en ambas ecuaciones cinéticas. Simplificamos las fracciones para obtener la relación entre ellos:

$$\frac{28,40}{255,60} = \frac{K \cdot (0,0040)^\beta \cdot (0,0010)^\alpha}{K \cdot (0,0040)^\beta \cdot (0,0030)^\alpha} \rightarrow \frac{1}{9} = \left(\frac{1}{3}\right)^\alpha \rightarrow \alpha = 2$$

Para calcular el orden parcial de O_2 (β) buscaremos los ensayos donde $[\text{NO}]$ se mantenga constante (entre 1 y 2) y sustituimos los valores de velocidad y $[\text{O}_2]$ en ambas ecuaciones cinéticas. Simplificamos las fracciones para obtener la relación entre ellos:

$$\frac{7,10}{28,40} = \frac{K \cdot (0,0010)^\alpha \cdot (0,0010)^\beta}{K \cdot (0,0010)^\alpha \cdot (0,0040)^\beta} \rightarrow \frac{1}{4} = \left(\frac{1}{4}\right)^\beta \rightarrow \beta = 1$$

Ecuación de Arrhenius:

La ecuación de Arrhenius se utiliza para comprobar la dependencia del valor de la constante cinética (K) con la temperatura. A mayor temperatura mayor valor de K y por tanto mayor velocidad de reacción:

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

K = constante cinética

A = constante o factor preexponencial

e = número e

R = constante de los gases ideales ($R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ en el SI)

T = temperatura (K)

E_a = energía de activación (J)

Factores que modifican la velocidad de la reacción y su justificación

Los principales factores para aumentar la velocidad de la reacción:

Aumentando la concentración de los reactivos: Justificamos con la propia ecuación cinética.

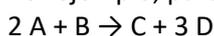
Aumentando la temperatura: Justificamos con ecuación de Arrhenius $\rightarrow K = A \cdot e^{-E_a/RT}$

Añadir un catalizador: Justificamos con ecuación de Arrhenius, ya que disminuye la energía de activación directa e inversa del sistema (aunque sin modificar ΔH ni ΔG de la reacción).

Proceso elemental:

Un proceso o reacción elemental es aquella que ocurre en una única etapa. En las reacciones elementales los coeficientes estequiométricos de la reacción ajustada coinciden con los valores de los órdenes parciales.

Por ejemplo, para una reacción elemental:



$\alpha = 2$ y $\beta = 1$, por lo que la ecuación cinética para esta reacción será:

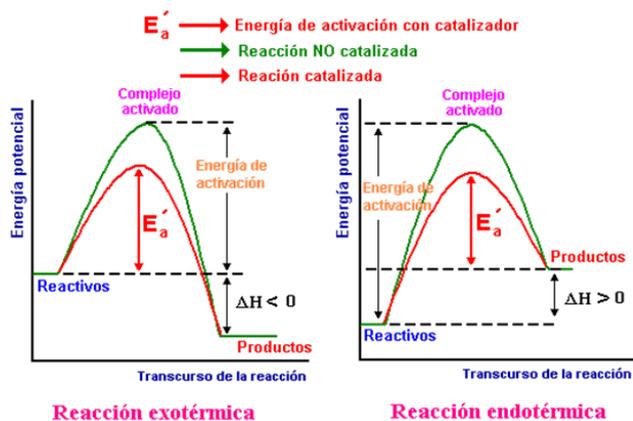
$$V = K \cdot [\text{A}]^2 [\text{B}]$$

Sin embargo, un proceso o una reacción no elemental es aquella que sucede en varias etapas, y en ella los órdenes parciales no coinciden con los valores de los coeficientes estequiométricos de la reacción.

Catalizadores:

Los catalizadores son sustancias que aumentan la velocidad de la reacción sin consumirse en el proceso.

Su modo de actuación es disminuir la energía de activación del proceso, que es la energía mínima que tienen que adquirir los reactivos para convertirse en productos, haciendo que el proceso ocurra más rápido. Aumentan la velocidad de cualquier reacción química, independientemente de si se trata de un proceso endotérmico o exotérmico.



PAU Valencia-PARA RESOLVER**1-2023-Julio****Cuestión 5. Cinética química.**

La ley de velocidad para la reacción $A(g) + B(g) \rightarrow C(g) + D(g)$ es $v = k \cdot [A]^2$. Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: (0,5 puntos cada apartado)

- El reactivo A se consume más deprisa que el B.
- La velocidad de la reacción aumentará el doble al disminuir el volumen a la mitad.
- Las unidades de la constante de velocidad son $(\text{tiempo})^{-1}$.
- Al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de reacción.

2-2023-Junio**Cuestión 5. Cinética química.**

Considere la reacción química: $A(g) + 2 B(g) \rightarrow C(g)$. Se ha observado que, al duplicar la concentración de A, la velocidad de la reacción se cuadruplica mientras que, al disminuir la concentración de B a la mitad, la velocidad disminuye en esa misma proporción. Responda a las siguientes cuestiones: (0,5 puntos cada apartado)

- Obtenga la ley de velocidad de la reacción.
- En un recipiente de 5 L de volumen mantenido a temperatura constante se añadieron 1 mol de A y 2 moles de B. La velocidad inicial de la reacción resultó ser $4,72 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$. Calcule la constante de velocidad (con unidades).
- En las condiciones del apartado b), calcule la velocidad de desaparición de B y la velocidad de aparición de C.
- Si una vez iniciada la reacción el reactor se comprime, discuta si ello producirá un aumento o una disminución en la velocidad de la reacción.

3-2022-Julio**Cuestión 5. Cinética química.**

La cinética de la descomposición del peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , al reaccionar con el ion yoduro, I^- , es de primer orden tanto respecto del H_2O_2 como del I^- . Discuta razonadamente si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: (0,5 puntos cada apartado)

- Un aumento en la concentración de H_2O_2 no tiene ningún efecto sobre la velocidad de reacción.
- Al aumentar la temperatura a la que se produce la descomposición del peróxido de hidrógeno, aumenta la velocidad de la reacción.
- La variación en la concentración del ion yoduro afecta más al valor de la velocidad de reacción que la variación de la concentración de H_2O_2 .
- La velocidad de la reacción se duplica al duplicar el volumen del reactor, manteniendo constante la temperatura.

4-2022-Junio**Cuestión 6. Cinética química.**

Considere la reacción: $3 A(g) + 2 B(g) \rightarrow 2 C(g)$. Se ha observado que, al duplicar la concentración de A, la velocidad de la reacción aumenta cuatro veces mientras que, al disminuir la concentración de B a la mitad, la velocidad disminuye en esa misma proporción. (0,5 puntos cada apartado)

- Obtenga razonadamente la ley de velocidad de la reacción.
- Cuando las concentraciones iniciales de A y B fueron 0,1 M y 0,05 M, respectivamente, la velocidad inicial de la reacción resultó ser $2,82 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$. Calcule el valor de la constante de velocidad.
- En las condiciones del apartado b), calcule la velocidad de desaparición de A y la velocidad de aparición de C.
- Justifique por qué la velocidad de la reacción aumenta con la temperatura.

2021-Julio

5-2021-Junio**Cuestión 4. Cinética química.**

A una temperatura determinada, se ha estudiado la transformación del NO_2 en N_2O_4 midiendo las velocidades iniciales de la reacción: $2 NO_2(g) \rightarrow N_2O_4(g)$

Se ha determinado que, cuando la concentración inicial de NO_2 es de 0,1 M, la velocidad inicial de la reacción es $1,45 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$, mientras que si la concentración inicial de NO_2 es de 0,2 M, la velocidad inicial de la reacción resulta ser $5,80 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$. Responda cada una de las siguientes cuestiones: (0,5 puntos cada apartado)

- Deduzca la ley de velocidad de la reacción.

- b) Calcule la constante de velocidad de la reacción en estas condiciones.
 c) Obtenga la velocidad de desaparición de NO_2 cuando su concentración es 0,15 M.
 d) Discuta si la velocidad de la reacción aumentará o disminuirá al reducir la temperatura a la cual tiene lugar.

6-2020-Septiembre

Cuestión 5.- Cinética Química.

- a) La descomposición del pentóxido de dinitrógeno, $2 \text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ sigue la ecuación de velocidad $v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$. Responda las siguientes cuestiones: (0,25 puntos cada apartado)
 a1) Compare la velocidad de aparición de NO_2 con la de aparición de O_2 .
 a2) Indique el orden de reacción total y el orden de reacción respecto del N_2O_5 .
 a3) Indique las unidades de la velocidad de reacción y de la constante de velocidad.
 a4) Discuta si la constante de velocidad depende de la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción.

7-2020-Julio

Cuestión 5.- Cinética Química.

Para la siguiente reacción en fase gaseosa: $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow 2 \text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$

La ecuación de velocidad es $v = k \cdot [\text{A}]^2$. Razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas. (0,5 puntos cada apartado)

- a) El reactivo A se consume más deprisa que el reactivo B.
 b) Las unidades de k son $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.
 c) Una vez iniciada la reacción, la velocidad de reacción es constante si la temperatura no varía.
 d) Al duplicar la concentración de A, a temperatura constante, el valor de la constante de velocidad se cuadruplica.

2019-Julio

8-2019-Junio-Opción A

CUESTIÓN 5

Discuta razonadamente si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: (0,5 puntos cada apartado)

- a) La velocidad para cualquier reacción se expresa en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
 b) Cuando se añade un catalizador a una reacción, ésta se hace más exotérmica.
 c) La velocidad de reacción depende de la temperatura a la que tenga lugar la reacción.
 d) Para la reacción de segundo orden $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$, si la concentración inicial de A es 0,17 M y la velocidad inicial de la reacción alcanza el valor de $6,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, la constante de velocidad vale $0,04 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

9-2018-Julio-Opción B

CUESTIÓN 5

Considere la reacción: $2\text{A} + 3\text{B} \rightarrow 2\text{C}$

Se ha observado que al aumentar al doble la concentración de A, la velocidad de la reacción se duplica mientras que al triplicar la concentración de B la velocidad de la reacción aumenta en un factor de 9.

Responda razonadamente las siguientes cuestiones: (0,5 puntos cada apartado)

- a) Determine los órdenes de reacción respecto de A y B y escriba la ley de velocidad de la reacción.
 b) Si en un determinado momento la velocidad de formación de C es $6,12 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$, calcule la velocidad de la reacción.
 c) En las mismas condiciones del apartado b), calcule la velocidad de desaparición de B.
 d) Se ha determinado que cuando las concentraciones iniciales de A y B son 0,1 y 0,2 M respectivamente, la velocidad de la reacción es $2,32 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$. Calcule la constante de velocidad de la reacción.

10-2018-Junio-Opción A

CUESTIÓN 5

Considere la reacción siguiente $\text{CO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$, cuya ley de velocidad es $v = k [\text{NO}_2]^2$. Razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: (0,5 puntos cada apartado)

- a) La velocidad de desaparición del CO es igual que la del NO_2 .
 b) La constante de velocidad no depende de la temperatura porque la reacción se produce en fase gaseosa.
 c) El orden total de la reacción es cuatro.
 d) Las unidades de la constante de velocidad serán $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

11-2017-Opción B

CUESTIÓN 5

Considere la reacción: $A + B \rightarrow C$. Se ha observado que cuando se duplica la concentración de A la velocidad de la reacción se cuadruplica. Por su parte, al disminuir la concentración de B a la mitad, la velocidad de la reacción permanece inalterada.

Responda razonadamente las siguientes cuestiones: (0,5 puntos cada apartado)

- Deduzca el orden de reacción respecto de cada reactivo y escriba la ley de velocidad de la reacción.
- Cuando las concentraciones iniciales de A y B son 0,2 y 0,1 M respectivamente, la velocidad inicial de la reacción alcanza el valor de $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$. Obtenga el valor de la constante de velocidad.
- ¿Cómo variará la velocidad de la reacción a medida que avance el tiempo?
- ¿Qué efecto tendrá sobre la velocidad de la reacción un aumento de la temperatura a la cual se lleva a cabo?