

Conteste a las siguientes preguntas:

- ¿Cuál es el concepto de velocidad de reacción?
- ¿En qué unidades se expresa?
- ¿Qué factores incluyen en la velocidad de reacción?
- ¿Por qué un catalizador aumenta la velocidad de reacción?

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2000)

SOLUCIÓN.-

La velocidad de reacción es el cambio en las concentraciones de reactivos - que van desapareciendo - o productos - que se van formando - con respecto al tiempo.

Para una reacción genérica:



la velocidad de reacción vale, matemáticamente:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = k [A]^x [B]^y$$

Dado que la unidad habitual de concentración es: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la velocidad de reacción suele expresarse en: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Los factores que influyen en la velocidad de reacción son:

- Naturaleza de los reactivos, según qué enlaces deban romperse.
- Estado físico de los reactivos. Cuanto más se faciliten los choques eficaces entre las

moléculas de los reactivos:

gases > líquidos > sólidos finamente divididos
mayor será la velocidad de reacción. Cuanto menor sea la superficie de contacto entre los reactivos (por ejemplo: entre sólidos sin dividir) más lenta será la reacción.

- **Concentración de los reactivos.** Su incremento hace subir la probabilidad de choques eficaces entre moléculas, y con ello aumenta la velocidad de reacción.
- **Temperatura.** Un incremento de la misma aumenta la constante de velocidad, k y, con ella, también crece la velocidad de reacción. Recordemos la ley de Arrhenius:

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

- **Presencia de un catalizador.**
 - • Un **catalizador positivo** disminuye la energía de activación, lo que incrementa la constante de velocidad -según la ley de Arrhenius expuesta anteriormente- y, con ello, aumenta la velocidad de reacción.
 - • Un **catalizador negativo -inhibidor-** aumenta la energía de activación, disminuye la constante de velocidad y también la velocidad de reacción.

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

CINÉTICA QUÍMICA

Razone si son correctas o incorrectas las siguientes afirmaciones:

- a) En una reacción química no puede ser nunca $\Delta G = 0$.
- b) ΔG es independiente de la temperatura.
- c) La reacción no es espontánea si $\Delta G > 0$.
- d) La reacción es muy rápida si $\Delta G < 0$.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2003)

SOLUCIÓN.-

La afirmación a) es **falsa**. Cuando se alcanza un **equilibrio químico** necesariamente ha de cumplirse: $\Delta G = 0$, ya que se están verificando simultáneamente las reacciones directa e inversa con igual velocidad.

También la afirmación b) es **incorrecta**. Sabemos que la **variación de la energía libre de Gibbs** vale:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

(en los procesos a presión y temperatura constantes -los más habituales-), por lo que, salvo que se diese: $\Delta S = 0$, la **variación de energía libre de Gibbs** sí depende de la temperatura.

La afirmación c) es **correcta**. Es sabido que si se cumple: $\Delta G < 0$ el proceso es espontáneo a la temperatura correspondiente, luego si $\Delta G > 0$ dicho proceso **no será espontáneo** a dicha temperatura.

Finalmente, la afirmación d) es falsa. La magnitud energética relacionada con la velocidad de reacción es la energía de activación: E_a y no la energía libre de Gibbs. En efecto, para una reacción del tipo:



la ley de la velocidad será, en general:

$$v = k[A]^x[B]^y$$

y, de acuerdo a la ley de Arrhenius, la constante de velocidad está dada por:

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

por consiguiente, un incremento en la energía de activación provoca una disminución de la constante de velocidad y, en suma, una disminución de la propia velocidad de reacción.

Resumiendo:

Únicamente la afirmación c) es correcta
RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

CINÉTICA QUÍMICA

Dadas tres reacciones espontáneas cualesquiera, razone:

- ¿Cuál es el signo de ΔG para cada una?
- ¿Qué datos sería preciso conocer para saber si al producirse las reacciones aumenta el grado de desorden y cuál de ellas transcurriría a mayor velocidad?

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 1997)

SOLUCIÓN.-

Admitiendo que las reacciones transcurren a presión y temperatura constantes -como es habitual- :

- Si los tres procesos son espontáneos su variación de energía libre de Gibbs: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ es negativa en todos ellos.
- Para saber si al producirse las reacciones aumenta el grado de desorden hay que conocer su variación de entropía: ΔS ; si, en efecto, se incrementa el grado de desorden tendremos: $\Delta S > 0$.
- Para saber cuál de las reacciones transcurre a mayor velocidad deberíamos conocer, fundamentalmente, las energías de activación -diferencia entre la energía del complejo activado y los reactivos- de los tres procesos. A menor energía de activación, mayor velocidad de reacción.

RESULTADO

En efecto; la velocidad de reacción depende de la constante de velocidad (y de las concentraciones de los reactivos elevadas a los respectivos órdenes parciales de reacción - factor que también habría que tener en cuenta-).

Recordemos que la constante de velocidad depende de la temperatura y la energía de activación: E_a , según la ecuación de Arrhenius:

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

Razone si la velocidad de reacción depende de:

- si el proceso es exotérmico;
- si el proceso es espontáneo;
- si los enlaces que se rompen son más fuertes que los que se forman;
- la temperatura y la presión a la que se realiza el proceso.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2001)

SOLUCIÓN:-

Los aspectos termodinámicos: variación de entalpía: ΔH y variación de energía libre de Gibbs: ΔG y los aspectos cinéticos: velocidad de reacción son independientes. Así:

- La velocidad de reacción no depende de que el proceso sea exotérmico ($\Delta H < 0$) o no.
- La velocidad de reacción no depende de que el proceso sea espontáneo ($\Delta G < 0$ - a presión y temperatura constantes-) o no.
- La velocidad de reacción no depende de si los enlaces que se rompen son más fuertes de los que se forman (lo que supone una reacción endotérmica: $\Delta H = \sum |E_{\text{enlaces rotos}}| - \sum |E_{\text{enlaces formados}}|$ - $\Delta H > 0$ -) o no.

RESULTADO

No obstante, en la velocidad de reacción sí influye la naturaleza de los reactivos -y las características de sus enlaces, que se van a romper-.

Por contra, la velocidad de reacción sí depende de la temperatura y la presión a la que se realiza el proceso : RESULTADO

En efecto: una variación de la temperatura implica un cambio en la constante de velocidad, según la ley de Arrhenius:

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

lo que conlleva en una variación de la velocidad de reacción. Así, por ejemplo, un aumento de T supone un aumento de k y, en definitiva, un aumento de la velocidad de reacción.

Al depender también, de manera directa, la velocidad de reacción de la concentración de los reactivos, si éstos se encuentran en fase gaseosa dicha concentración es directamente proporcional a la presión:

$$pV = n_{\text{total}} RT$$

$$[\text{reactivo A}] = \frac{n_A}{V} = \frac{n_A}{n_{\text{total}} \cdot R \cdot T} p$$

por lo que, por ejemplo, un aumento de la presión incrementa la velocidad de reacción.

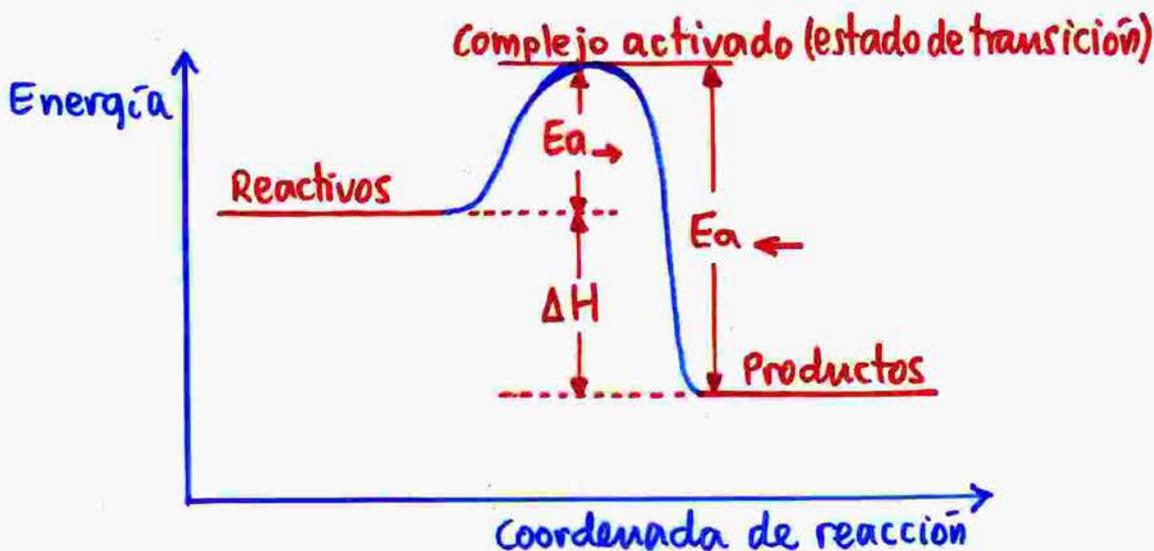
Mediante un diagrama de energía – coordenada de reacción justifique en cada caso si la velocidad de reacción depende de la diferencia de energía entre:

- reactivos y productos, en cualquier estado de agregación;
- reactivos y productos, en su estado estándar;
- reactivos y estado de transición;
- productos y estado de transición.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2001)

SOLUCIÓN.-

Ejemplo: Diagrama energía – coordenada de reacción (para un proceso exotérmico):



la diferencia de energía entre reactivos y productos es la variación de entalpía de la reacción:

$$\Delta H = E(\text{productos}) - E(\text{reactivos}) \quad (\text{aquí: } \Delta H < 0)$$

La velocidad de reacción no depende de esa variación de entalpía, es decir: no depende de la diferencia de energía entre reactivos y productos en cualquier estado -estándar u otro distinto-.

RESULTADO

La diferencia de energía entre el complejo activado -estado de transición- y los reactivos es la energía de activación: $E_a \rightarrow$. Esta sí influye en la velocidad de reacción: RESULTADO

Ello se debe a que dicha energía de activación influye en la constante de velocidad, de acuerdo a la ley de Arrhenius:

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

y es de sobra conocido que la velocidad de reacción es directamente proporcional a dicha constante de velocidad, k .

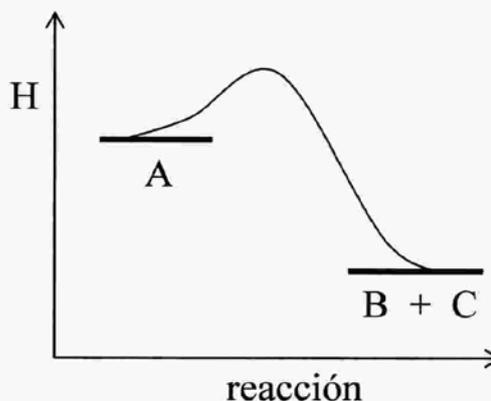
Si la reacción es irreversible la diferencia de energía entre el complejo activado -estado de transición- y los productos no influye en la velocidad de reacción; pero si la reacción fuera reversible esa diferencia de energía sería la energía de activación para el proceso inverso: $E_a \leftarrow$ y, análogamente a lo expuesto anteriormente para el proceso directo, sí influiría en la velocidad de la reacción inversa, al ser uno de los factores de los que dependería la constante de velocidad de esa reacción inversa.

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

CINÉTICA QUÍMICA

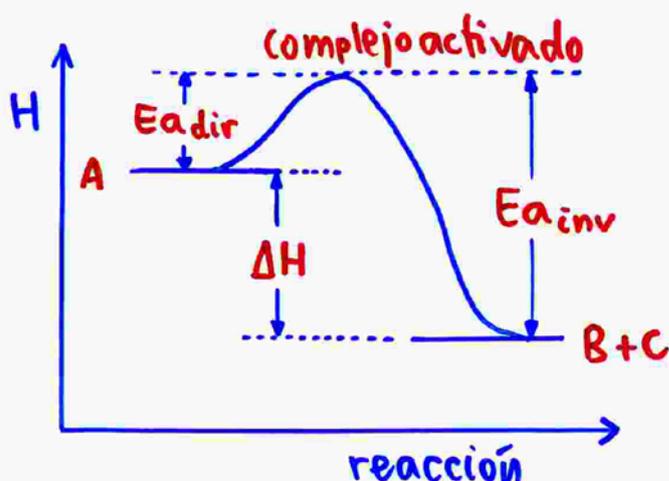
El diagrama energético adjunto corresponde a una reacción química: $A \rightleftharpoons B + C$, para la cual: $\Delta S = 60 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ y el valor absoluto de la variación de entalpía es: $|\Delta H| = 45 \text{ kJ}$.



- a) Justifique si la reacción es espontánea a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- b) Indique si un aumento de temperatura aumentará más la velocidad de la reacción directa: $A \rightarrow B + C$ o de la reacción inversa: $B + C \rightarrow A$.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2010 -Fase General-)

SOLUCIÓN.-



En el diagrama energético vemos que la reacción: $A \rightleftharpoons B + C$ es exotérmica: $\Delta H = H(B+C) - H(A) < 0$. Además, es una reacción con aumento de desorden: $\Delta S > 0$, por lo que:

La variación de la energía libre de Gibbs: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ es negativa, y el proceso es espontáneo: **RESULTADO**

Para la reacción directa: $A \rightarrow B + C$ su ecuación cinética es:

$$v_{dir} = k_{dir} [A]^a$$

siendo a su orden de reacción y k_{dir} su constante cinética que, según la ley de Arrhenius, vale:

$$k_{dir} = A_{dir} e^{-\frac{E_{adir}}{RT}}$$

Comparando las velocidades de la reacción directa para dos temperaturas: T_1 y T_2 ($T_2 > T_1$), tenemos:

$$\frac{v_{dir}(T_2)}{v_{dir}(T_1)} = \frac{A_{dir} e^{-\frac{E_{adir}}{RT_2}} [A]^a}{A_{dir} e^{-\frac{E_{adir}}{RT_1}} [A]^a} = e^{\frac{E_{adir}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

Razonando del mismo modo, para la reacción inversa: $B + C \rightarrow A$ tendríamos:

$$\frac{v_{inv}(T_2)}{v_{inv}(T_1)} = e^{\frac{E_{ainv}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

En el diagrama energético anterior vemos que: $E_{ainv} > E_{adir}$, por lo que:

Un determinado incremento de la temperatura provocará un aumento mayor en la reacción inversa que en la directa.

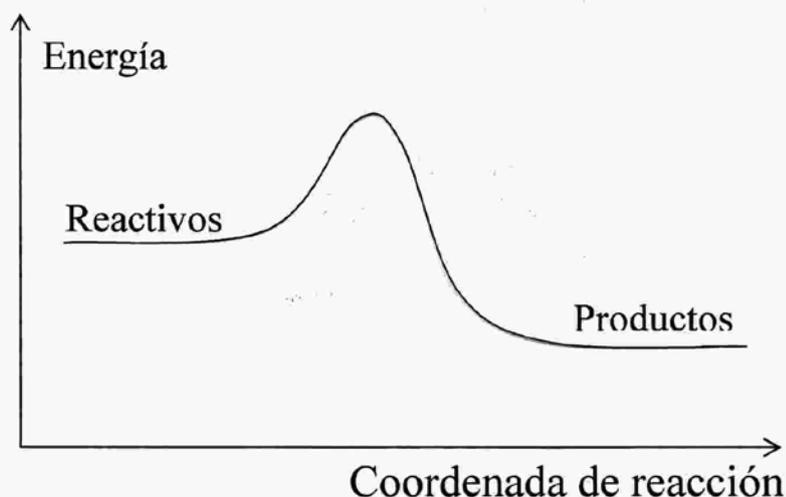
RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

CINÉTICA QUÍMICA

Teniendo en cuenta la gráfica adjunta:

- Indique si la reacción es exotérmica o endotérmica.
- Represente el valor de ΔH de reacción.
- Represente la curva de reacción al añadir un catalizador positivo.
- ¿Qué efectos produce el hecho de añadir un catalizador positivo?.



(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 1998)

SOLUCIÓN:-

En el diagrama se aprecia que la energía de los productos es inferior a la de los reactivos, y como la diferencia entre la de aquéllos y la de éstos es igual al calor de reacción - variación de entalpía: ΔH si el proceso transcurre a presión constante -, vemos que:

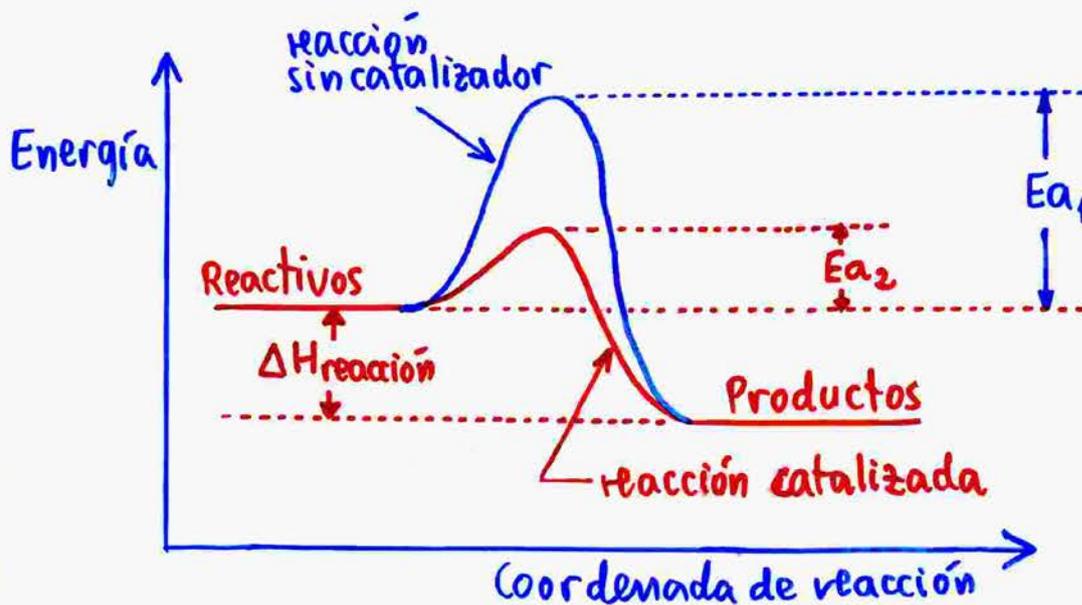
La reacción es exotérmica: $\Delta H < 0$
RESULTADO

Cuando se añade un catalizador positivo disminuye la energía de activación, lo que, de acuerdo a la ley de Arrhenius:

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

hace que se incremente la constante de velocidad k , y con ella también la velocidad de reacción. Sin embargo, la variación de entalpía del proceso permanece inalterada con o sin catalizador.

Diagramas energía - coordenada de reacción:



E_{a1} : energía de activación (sin catalizador)

E_{a2} : energía de activación (con catalizador positivo)

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

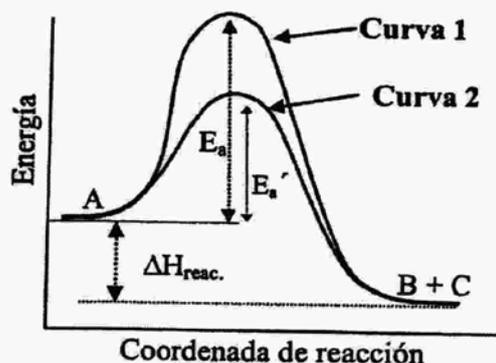
CINÉTICA QUÍMICA

Considerando el diagrama de energía que se muestra, para la reacción:



conteste razonadamente a las siguientes preguntas:

- ¿Cuál puede ser la causa de la diferencia entre la curva 1 y la 2?
- ¿Para cuál de las dos curvas la reacción transcurre a mayor velocidad?
- ¿Qué le sucederá a las constantes de velocidad de reacción si se aumenta la temperatura?
- ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?



(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2008)

SOLUCIÓN.-

La velocidad de esta reacción vendrá dada por:

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

y su constante de velocidad valdrá, según la ley de Arrhenius:

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

El diagrama muestra dos caminos alternativos para la reacción, siendo mayor la energía de activación en el proceso 1 que en el 2. Sin duda:

esta diferencia se debe al empleo de un catalizador -positivo- en el proceso 2, que rebaja la energía de activación, incrementando, con ello, la constante de velocidad y la propia velocidad de reacción : RESULTADO

De la ley de Arrhenius, escrita antes, deducimos que:

En los dos procesos, 1 y 2, un incremento de la temperatura eleva el valor de las respectivas constantes de velocidad -y, así, también aumenta la velocidad de reacción en cada caso-

RESULTADO

Finalmente, vemos que, con independencia de que la reacción transcurre por el camino 1 o por el 2:

estamos ante una reacción exotérmica, dado que, del diagrama:

$$E(\text{productos}) < E(\text{reactivo}) \text{ y } \Delta H < 0 .$$

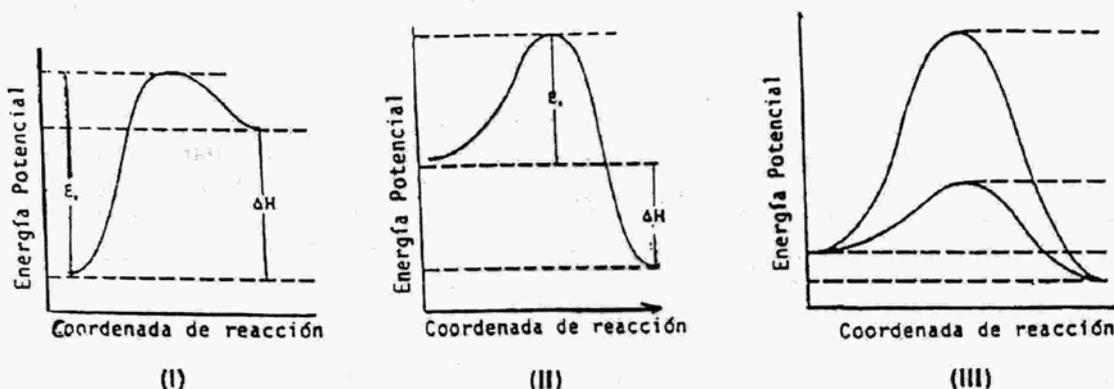
RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

CINÉTICA QUÍMICA

Razone:

- a) Si puede deducirse, a partir de las figuras correspondientes, si las reacciones representadas en (I) y (II) son de igual velocidad y si, previsiblemente, serán espontáneas.
- b) En la figura (III) se ha representado una reacción catalizada y la misma sin catalizar. Señálese en la figura cuáles son la E_a y el ΔH en el primer supuesto y cuáles en el segundo.
- c) ¿Por qué el empleo de un catalizador no es un procedimiento válido para lograr que una reacción no espontánea se produzca?



(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 1996)

SOLUCIÓN:-

La velocidad de reacción depende de las concentraciones de los reactivos -elevadas a sus órdenes parciales respectivos- y de la constante de velocidad. Esta última, a su vez, depende, entre otros factores, de la **energía de activación**, según la ecuación de Arrhenius:

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

Dado que en los diagramas mostrados la **reacción I** tiene una energía de activación E_1 **mayor** que la correspondiente a la **reacción II**: E_2

Con independencia de la contribución de las concentraciones de los reactivos, cabe presumir que la reacción I sea más lenta que la reacción II:

$$E_1 > E_2 \rightarrow k_1 < k_2 \rightarrow v_1 < v_2$$

RESULTADO

Una reacción es espontánea cuando su variación de energía libre de Gibbs es negativa. A presión y temperatura constantes -situación habitual- tenemos:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad ; \text{ por tanto:}$$

con independencia de las contribuciones de la temperatura y la variación de entropía, cabe presumir que la reacción II sea espontánea, al tratarse de un proceso exotérmico ($\Delta H < 0$), y que la reacción I no sea espontánea, al tratarse de un proceso endotérmico ($\Delta H > 0$).

RESULTADO

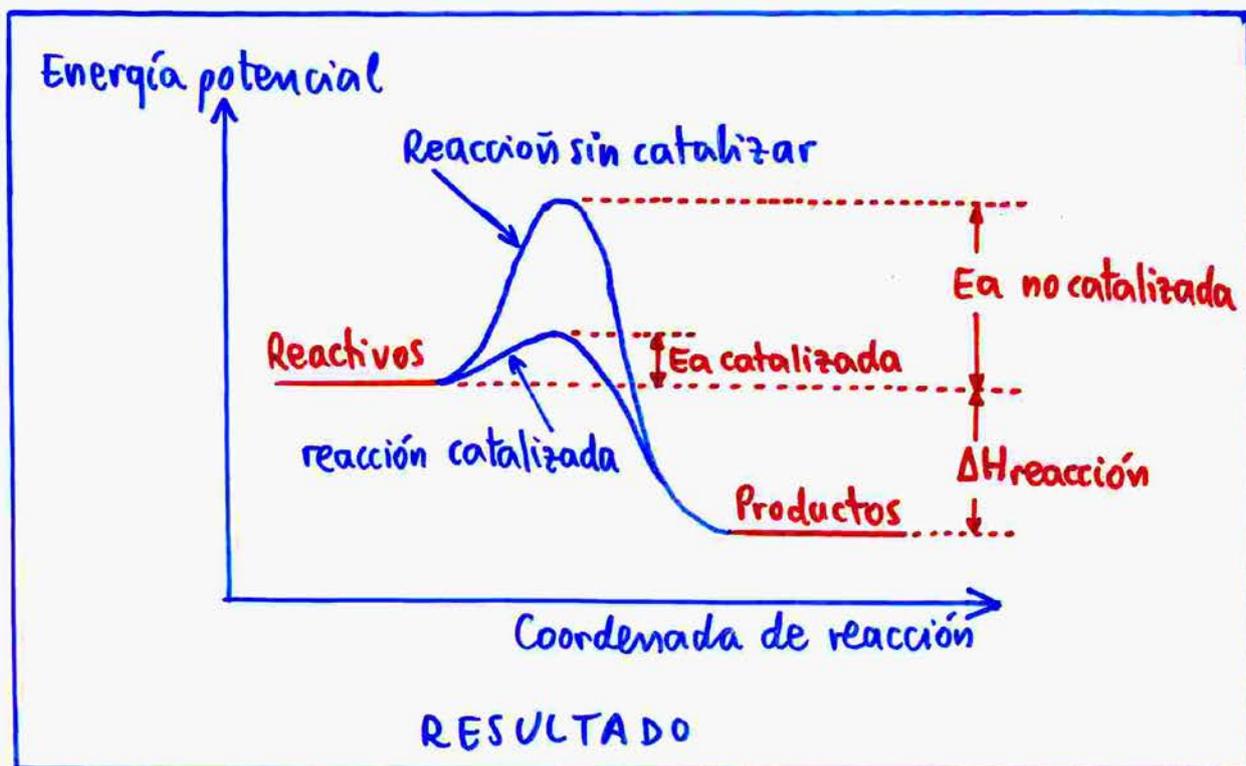
Recordando que la energía de activación vale:

$$E_a = E = E(\text{complejo activado}) - E(\text{reactivos})$$

y que la variación de entalpía de reacción vale:

$$\Delta H = E(\text{productos}) - E(\text{reactivos}) \quad \text{-a presión constante-}$$

para la reacción III tenemos:



Un catalizador no consigue que una reacción no espontánea se produzca ya que lo que provoca es -para un catalizador positivo, como el empleado en el diagrama anterior- una disminución de la energía de activación, con el consiguiente incremento de la constante de velocidad (recordar la ecuación de Arrhenius) y de la velocidad de reacción; pero todo esto es independiente del valor de la variación de energía libre de Gibbs: ΔG . Así, si el proceso era no espontáneo: $\Delta G > 0$ continuará siéndolo con o sin catalizador.

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

CINÉTICA QUÍMICA

Los siguientes datos describen cuatro reacciones químicas del tipo:



	Energía de activación (kJ·mol ⁻¹)	ΔG (kJ·mol ⁻¹)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)
Reacción I	1	-2	0,2
Reacción II	0,5	5	-0,8
Reacción III	0,7	0,7	0,6
Reacción IV	1,5	-0,5	-0,3

Se desea saber:

- ¿Cuál es la reacción más rápida?
- ¿Cuál o cuáles de estas reacciones son espontáneas?
- ¿Cuál es la reacción más endotérmica?
- ¿Qué valores de la tabla podrían modificarse por la presencia de un catalizador en cualquiera de las situaciones anteriores?

Justifique las respuestas.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2000)

SOLUCIÓN:-

Las velocidades de reacción para estos procesos vendrán dadas por:

$$v = k[A]^x[B]^y$$

Según la ley de Arrhenius, la constante de velocidad vale:

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

Por consiguiente:

La reacción II es la más rápida, pues es la que tiene menor energía de activación, mayor constante de velocidad y mayor velocidad de reacción.

RESULTADO

A presión y temperatura constantes -situación habitual en las reacciones químicas- una reacción es espontánea cuando su variación de energía libre de Gibbs: ΔG es negativa; por consiguiente:

Las reacciones I y IV son espontáneas: RESULTADO

Para una reacción endotérmica su variación de entalpía: ΔH es positivo, dado que, al verificarse absorbiendo calor, $E(\text{productos}) > E(\text{reactivos})$. Por tanto:

La reacción III es la más endotérmica, al ser aquella con ΔH mayor: RESULTADO

Un catalizador modifica la energía de activación -un catalizador positivo la disminuye, y un inhibidor (catalizador negativo) la aumenta- y de este modo cambia la constante de velocidad y, en definitiva, la velocidad de reacción -incrementándose con un catalizador positivo y disminuyendo con uno negativo-, pero sin afectar a otras variables termodinámicas; es decir:

De las magnitudes de la tabla del enunciado un catalizador modifica únicamente la energía de activación.

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

CINÉTICA QUÍMICA

La reacción en fase gaseosa:



es una reacción elemental y, por tanto, de orden dos respecto de A y de orden uno respecto de B.

- Formule la expresión para la ecuación de velocidad.
- Indique las unidades de la velocidad de reacción y de la constante cinética.
- Justifique cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento de la temperatura a volumen constante.
- Justifique cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento del volumen a temperatura constante.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2006)

SOLUCIÓN:-

Al tratarse de una **reacción elemental** -sin etapas intermedias- los órdenes parciales de reacción -exponentes de las concentraciones de los reactivos en la ecuación cinética- coinciden con los coeficientes estequiométricos respectivos, por lo que:

Ecuación cinética: $v = k[A]^2[B]$: RESULTADO

La **velocidad de reacción** es el cambio en las concentraciones de reactivos -que van desapareciendo-, o productos -que se van formando-, con respecto al tiempo. Dado que la unidad habitual de concentración es: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

La velocidad de reacción se suele expresar en: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$: RESULTADO

En nuestro caso:

$$v = k[A]^2[B] = k \cdot (\text{concentración})^3, \text{ de donde:}$$

La constante de velocidad vale: $k = v \cdot (\text{concentración})^{-3}$
 y se expresa en: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{L}^3 = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

RESULTADO

Según la ley de Arrhenius, la constante de velocidad está dada por:

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

Por otra parte, la concentración de cada reactivo es su número de moles dividido entre el volumen.

En consecuencia, la velocidad de reacción vale:

$$v = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \left(\frac{n_A}{V}\right)^2 \left(\frac{n_B}{V}\right); \text{ de donde:}$$

- Un aumento de la temperatura a volumen constante incrementa la constante de velocidad y, con ella, también la velocidad de reacción.
- Un aumento del volumen a temperatura constante disminuye las concentraciones de los reactivos y, con ellas, también la velocidad de reacción.

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

CINÉTICA QUÍMICA

La reacción:



es un proceso elemental. Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

- ¿Cuáles son las unidades de la velocidad de reacción?
- Escriba la expresión de velocidad en función de las concentraciones.
- Indique la molecularidad y los órdenes parciales de reacción.
- ¿Se modifica la velocidad de reacción si las concentraciones iniciales de A y B se mantienen constantes pero cambia la temperatura del experimento?

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2005)

SOLUCIÓN.-

La **velocidad de reacción** es el cambio en las concentraciones de reactivos, o productos, con respecto al tiempo. Para el proceso dado, matemáticamente tenemos:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} \quad ;$$

dado que las concentraciones -molar/volumen- se expresan habitualmente en: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

La **velocidad de reacción** se expresa habitualmente en: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$: RESULTADO

Al tratarse de una **reacción elemental** -sin etapas intermedias- la **molecularidad** es el número de moléculas que participan en el proceso, chocando entre sí y con las paredes del recipiente, es decir:

La **molecularidad** es dos - una de A y una de B -
RESULTADO

También por tratarse de una reacción elemental los órdenes parciales de reacción **coinciden** con los respectivos coeficientes estequiométricos, por lo que en este caso:

• Orden parcial respecto al reactivo A: 1

• Orden parcial respecto al reactivo B: 1

y entonces, la ecuación de velocidad es:

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

RESULTADO

La constante de velocidad: k depende de la temperatura, de acuerdo a la ley de Arrhenius:

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

luego, aunque se mantengan constantes las concentraciones de los reactivos,

Si se modifica la temperatura cambia la constante de velocidad y, con ella, la velocidad de reacción.

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

CINÉTICA QUÍMICA

La reacción:



tiene órdenes de reacción dos y uno respecto a los reactivos X e Y, respectivamente.

- ¿Cuál es el orden total de la reacción?. Escriba la ecuación de la velocidad del proceso.
- ¿Qué relación existe entre la velocidad de desaparición de X y la de aparición de X_2Y ?
- ¿En qué unidades se puede expresar la velocidad de esta reacción?; ¿y la constante de velocidad?
- ¿De qué factor depende el valor de la constante de velocidad de esta reacción?. Razone la respuesta.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2007)

SOLUCIÓN.-

El orden total de la reacción es la suma de los órdenes parciales - exponentes de las concentraciones en la ecuación cinética. Tenemos:

$$\text{orden total} = 2 + 1 = 3 \quad : \quad \text{RESULTADO}$$

Conociendo los órdenes parciales podemos escribir la

$$\text{ecuación de la velocidad} : v = k [X]^2 [Y] \quad : \quad \text{RESULTADO}$$

Por la estequiometría de la reacción vemos que en el mismo intervalo de tiempo desaparecen dos moles de X, uno de Y y se forma un mol de X_2Y , luego:

$$\text{La velocidad de desaparición de X es el doble de la velocidad de aparición de } X_2Y \quad : \quad \text{RESULTADO}$$

Al resultado anterior podríamos haber llegado también partiendo de la expresión matemática de la velocidad de reacción:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[X]}{dt} = -\frac{d[Y]}{dt} = \frac{d[X_2Y]}{dt} \quad ; \text{ de donde:}$$

$$\text{velocidad de desaparición de X} = -\frac{d[X]}{dt} = 2 \frac{d[X_2Y]}{dt} = 2 \times \text{velocidad de aparición de } X_2Y.$$

La unidad habitual de la concentración es: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, por lo que:

la velocidad de reacción -dada por las expresiones de arriba- se expresa habitualmente en: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
RESULTADO

Dado que en este caso: $v = k[X]^2[Y] = k(\text{concentración})^3$

la constante de velocidad vale: $k = v(\text{concentración})^{-3}$
 y se expresa en: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} (\text{mol}^{-3} \cdot \text{L}^3) = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
RESULTADO

La constante de velocidad depende de la energía de activación de la reacción y de la temperatura a la que ésta se verifica : **RESULTADO**

En efecto, según la Ley de Arrhenius:

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

; es decir:

- Una energía de activación grande supone una constante de velocidad pequeña.
- Un incremento de la temperatura hace aumentar la constante de velocidad.

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

CINÉTICA QUÍMICA

La velocidad de la reacción:



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.

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

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2007)

SOLUCIÓN.-

Por la estequiometría de la reacción vemos que en el mismo intervalo de tiempo desaparece un mol de A, desaparecen dos moles de B y se forma un mol de C, luego:

la concentración de B cambia a doble ritmo que la de A - ambos reactivos, se consumen - y que la de C - producto, se forma - : RESULTADO

Al resultado anterior podíamos haber llegado también partiendo de la expresión matemática de la velocidad de reacción:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} \quad ; \text{ de donde:}$$

$$\text{velocidad de desaparición de B} = -\frac{d[B]}{dt} = -2 \frac{d[A]}{dt} = 2 \frac{d[C]}{dt} .$$

Si la velocidad de reacción solo depende de la temperatura (a través de la constante de velocidad: k , cuya expresión, según la ley de Arrhenius, es: $k = A e^{-E_a/RT}$) y de la concentración de A, tendríamos:

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

Si al duplicarse la concentración de A: $[A]$ también se duplica la velocidad de reacción: v :

$$v' = k [A']^x = k (2[A])^x = k 2^x [A]^x = 2^x \{k [A]^x\} = 2^x v = 2v$$

es que: $x = 1$ y entonces:

- orden parcial de reacción respecto a A: 1
- orden parcial de reacción respecto a B: 0
- ecuación cinética: $v = k [A]$

RESULTADO

La unidad habitual de concentración es: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, por lo que, recordando las expresiones de la velocidad de reacción escritas al comienzo, tenemos:

la velocidad de reacción se expresa habitualmente en: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$: RESULTADO

Dado que en este caso: $v = k [A] = k \cdot \text{concentración}$,

la constante de velocidad vale: $k = v \cdot (\text{concentración})^{-1}$ y se expresa habitualmente en: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} = \text{s}^{-1}$

RESULTADO

De acuerdo a la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura -ley de Arrhenius-, comentada antes, si la temperatura permanece constante tampoco varía la constante de velocidad. Por otra parte, si disminuye el volumen las concentraciones de las sustancias, y en particular la del reactivo A, aumentan, luego:

Una disminución del volumen a temperatura constante provoca un aumento de la velocidad de reacción, al ser ésta directamente proporcional a la concentración del reactivo A.

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

CINÉTICA QUÍMICA

Para la reacción en fase gaseosa ideal:

cuya ecuación cinética o “ley de velocidad” es: $v = k[A]$, indique cómo varía la velocidad de reacción:

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

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2003)

SOLUCIÓN.-

Si el volumen del sistema disminuye a la mitad la velocidad de reacción se duplica : RESULTADO

En efecto, al reducirse a la mitad el volumen del sistema la concentración del reactivo A: número de moles de este dividido entre el volumen se duplica, y como la velocidad de reacción es directamente proporcional a dicha concentración de A también se duplica esa velocidad de reacción.

Por otra parte, si no se modifica el volumen del sistema:

Si varían las concentraciones de los productos la velocidad de reacción no se modifica : RESULTADO

La velocidad de reacción no depende de esas concentraciones de productos, tan solo depende de la constante de velocidad k y la concentración del reactivo A.

La constante de velocidad: k está dada por la ley de Arrhenius:

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

Un catalizador modifica la velocidad de reacción variando la energía de activación: E_a , lo que cambia el valor de k y, en definitiva, de esa velocidad de reacción. Tenemos entonces:

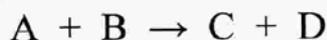
- El uso de un catalizador positivo disminuye la energía de activación, aumenta la constante de velocidad y la velocidad de reacción.
- El uso de un catalizador negativo -inhibidor- aumenta la energía de activación, disminuye la constante de velocidad y la velocidad de reacción.
- Un aumento de la temperatura incrementa la constante de velocidad y la velocidad de reacción.

R E S U L T A D O

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

CINÉTICA QUÍMICA

La reacción en fase gaseosa:



es endotérmica y su ecuación cinética es: $v = k[A]^2$. Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- El reactivo A se consume más deprisa que el B.
- Un aumento de la presión total produce un aumento de la velocidad de la reacción.
- Una vez iniciada la reacción, la velocidad de reacción es constante si la temperatura no varía.
- Por ser endotérmica, un aumento de temperatura disminuye la velocidad de reacción.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2004)

SOLUCIÓN.-

Según la estequiometría de la reacción, se consumen a la vez un mol de A y un mol de B, luego van desapareciendo los dos al mismo ritmo. Matemáticamente, en función de las concentraciones de esos reactivos la velocidad de reacción es:

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

De acuerdo a la ecuación de los gases ideales:

$$pV = nRT$$

la concentración del reactivo gaseoso A vale:

$$[A] = \frac{n_A}{V} = \frac{n_A}{\frac{n_{\text{total}} \cdot RT}{p}} = \frac{n_A \cdot p}{n_{\text{total}} \cdot RT} = X_A \frac{p}{RT}$$

Vemos que al aumentar la presión se incrementa la concentración de A y, con ello, crece la velocidad de reacción.

La velocidad de reacción depende de la concentración del reactivo A. Evidentemente con el transcurso de la reacción esta concentración va disminuyendo, y con ella también se va reduciendo la velocidad de reacción.

Además de la concentración del reactivo A, la velocidad de reacción depende de la constante de velocidad "k", la cual, según la ley de Arrhenius, vale:

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

Por consiguiente, un aumento de la temperatura incrementa la constante de velocidad, y con ella la velocidad de reacción, y ello independientemente de que se trate de un proceso endotérmico o no.

En resumen:

La única afirmación verdadera es la b): RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

CINÉTICA QUÍMICA

La ecuación de velocidad para el proceso de reducción de HCrO_4^- con HSO_3^- en medio ácido es:

$$v = k[\text{HCrO}_4^-] \cdot [\text{HSO}_3^-]^2 \cdot [\text{H}^+]$$

- Indique las unidades de la constante de velocidad (k).
- Indique el orden total de la reacción y los órdenes parciales correspondientes a las tres especies.
- Explique los factores que influyen en la constante de velocidad de la reacción.
- Indique de qué forma se puede aumentar la velocidad de reacción, sin variar la temperatura y la composición.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2004)

SOLUCIÓN.-

La **velocidad de reacción** es el cambio en las concentraciones de reactivos, o productos, con respecto al tiempo. Dado que la unidad habitual de concentración es: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la velocidad de reacción suele expresarse en: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

En este caso:

$$v = k[\text{HCrO}_4^-] \cdot [\text{HSO}_3^-]^2 \cdot [\text{H}^+] = k \cdot (\text{concentración})^4, \text{ de donde:}$$

la **constante de velocidad** vale: $k = v \cdot (\text{concentración})^{-4}$
y se expresa en: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-4} \cdot \text{L}^4 = \text{mol}^{-3} \cdot \text{L}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

RESULTADO

De la ecuación cinética obtenemos los **órdenes de reacción**:

- Orden parcial de reacción respecto a HCrO_4^- : 1
 - Orden parcial de reacción respecto a HSO_3^- : 2
 - Orden parcial de reacción respecto a H^+ : 1
 - Orden total de reacción: $1 + 2 + 1 = 4$
- } Los exponentes de las respectivas concentraciones

RESULTADO

La constante de velocidad depende de la energía de activación y de la temperatura : RESULTADO

En efecto, según la ley de Arrhenius:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad ; \text{ es decir:}$$

- Un aumento de la temperatura hace que la constante de velocidad se incremente y, con ella, también la velocidad de reacción.

- Una disminución de la energía de activación - incorporando un catalizador positivo - hace, asimismo, que aumente la constante de velocidad y, en consecuencia, que también aumente la velocidad de reacción.

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

CINÉTICA QUÍMICA

Para la reacción en fase gaseosa:



la ecuación de velocidad es: $v = k[\text{NO}_2]^2$. Justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- La velocidad de desaparición del CO es igual que la velocidad de desaparición del NO₂.
- La constante de velocidad no depende de la temperatura porque la reacción se supone en fase gaseosa.
- El orden total de la reacción es dos.
- Las unidades de la constante de velocidad serán: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2005)

SOLUCIÓN:-

La afirmación a) es **verdadera** ya que, según la estequiometría de la reacción, en el mismo intervalo de tiempo desaparece un mol de CO, desaparece también un mol de NO₂ y se forman un mol de CO₂ y un mol de NO. Además, según la definición matemática de velocidad de reacción, tenemos:

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

La afirmación b) es, en cambio, **falsa**. La constante de velocidad es independiente del estado de agregación de las sustancias, pero sí depende de la energía de activación y de la temperatura, según la ley de Arrhenius:

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

un incremento de la temperatura aumenta la constante de velocidad y, con ella, la propia velocidad de reacción.

La **tercera** afirmación es **verdadera**. De la ecuación cinética:

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

deducimos que los órdenes parciales - exponentes de las concentraciones - son:

- orden parcial de reacción respecto a CO : 0
- orden parcial de reacción respecto a NO₂ : 2
- **orden total de reacción** : 0 + 2 = 2 .

Finalmente, la afirmación **d)** es **falsa**.

La concentración suele expresarse en : mol·L⁻¹. En base a ello la velocidad de reacción se da en: mol·L⁻¹·s⁻¹.

En nuestro caso tenemos:

$$v = k [\text{NO}_2]^2 = k \cdot (\text{concentración})^2 \quad ; \text{ de donde:}$$

$k = v \cdot (\text{concentración})^{-2}$, por lo que esa constante de velocidad se expresará habitualmente en: mol·L⁻¹·s⁻¹·mol⁻²·L² = mol⁻¹·L·s⁻¹.

Resumiendo:

- Las afirmaciones a) y c) son verdaderas.
- Las afirmaciones b) y d) son falsas.

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

CINÉTICA QUÍMICA

Se determinó experimentalmente que la reacción:



Sigue la ecuación de velocidad: $v = k[B]^2$. Conteste razonadamente si las siguientes proposiciones con verdaderas o falsas:

- La velocidad de desaparición de B es la mitad de la velocidad de formación de P.
- La concentración de P aumenta a medida que disminuyen las concentraciones de los reactivos A y B.
- El valor de la constante de velocidad es función solamente de la concentración inicial de B.
- El orden total de reacción es tres.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2006)

SOLUCIÓN:-

La afirmación **a)** es **falsa** ya que, según la estequiometría de la reacción, en el mismo intervalo de tiempo desaparecen dos moles de A y un mol de B, y se forma un mol del producto P. Además, según la definición matemática de velocidad de reacción, tenemos:

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

es decir: la velocidad de desaparición de B es la misma que la velocidad de formación de P.

La afirmación **b)** es **verdadera**. Evidentemente, conforme transcurre la reacción se va formando P -aumenta su concentración- y se van consumiendo A y B -sus concentraciones disminuyen-.

La afirmación **c)** es **falsa**. La constante de velocidad **k** no depende de las concentraciones de reactivos ni de productos, sino que depende de la energía de activación y la temperatura, estando dada por la ley de Arrhenius:

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

Finalmente, la afirmación **d)** también es **falsa**. En este caso el orden total de la reacción, que es la suma de los órdenes parciales - exponentes de las concentraciones en la ecuación cinética - vale **2**, ya que, según el enunciado: $v = k[B]^2$.

Resumiendo:

La única afirmación verdadera es la **b)**.

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

CINÉTICA QUÍMICA

Una reacción química del tipo: $A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$ tiene a $25\text{ }^\circ\text{C}$ una constante cinética: $k = 5 \times 10^{12} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Conteste razonadamente a las siguientes preguntas:

- ¿Cuál es el orden de la reacción anterior?
- ¿Cómo se modifica el valor de la constante “k” si la reacción tiene lugar a una temperatura inferior?
- ¿Por qué no coincide el orden de reacción con la estequiometría de la reacción?
- ¿Qué unidades tendría la constante cinética si la reacción fuera de orden 1?

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2010 -Fase Específica-)

SOLUCIÓN:

La ecuación cinética de la reacción propuesta es:

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

donde a es el orden de reacción.

En función de la concentración del reactivo A, la velocidad de reacción se define:

$$v = -\frac{d[A]}{dt}$$

por lo que su unidad es: $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

En unidades, tenemos:

$$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} = \text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^a$$

de donde deducimos que:

El orden de reacción: a vale = 2.

Dado que el orden de reacción: 2 no coincide con el coeficiente estequiométrico de A: 1 estamos ante una reacción no elemental, que transcurre en varias etapas, con un determinado mecanismo.

RESULTADO

Si el orden de reacción valiera 1 la ecuación cinética sería:

$$v = k [A]$$

y, en unidades:

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = [k] \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad ;$$

veamos que en este caso:

la unidad de la constante cinética: k
sería: s^{-1} : RESULTADO

La dependencia de la constante cinética con la energía de activación: E_a y con la temperatura: T está dada por la Ley de Arrhenius:

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

De ella se deduce que:

Si disminuye la temperatura la constante cinética: k disminuye, y con ella también disminuye la velocidad de reacción.

RESULTADO