

5

# Cinética química

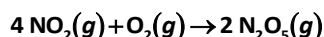


## PARA COMENZAR (página 133)

- Investiga qué papel desempeñan las proteasas y las lipasas en el proceso de digestión de cualquier ser vivo.**  
 Las proteasas y las lipasas son enzimas digestivas naturales que se encuentran en el cuerpo y en los alimentos. Las enzimas son los catalizadores producidos por los seres vivos que sirven para acelerar reacciones químicas propias de la vida. Estas enzimas nos ayudan a digerir y fragmentar los alimentos que consumimos y facilitan la absorción de los nutrientes que contienen los alimentos. En concreto, la proteasa ayuda a descomponer las proteínas y la lipasa ayuda a descomponer las grasas en el cuerpo.
- La ingeniería química, junto con la ingeniería genética, han permitido grandes avances. ¿Qué otras disciplinas colaboran para procurar avances científicos y tecnológicos?**  
 La respuesta es muy abierta. Como ejemplo, cualquier rama de la ciencia y la informática colaboran. Los modelos matemáticos que produce la investigación científica son reproducidos por los informáticos para hacer pronósticos o contrastar modelos o filtros.

## ACTIVIDADES (página 138)

- Escribe la expresión de la velocidad instantánea para la siguiente reacción química referida a la formación de productos:**



El oxígeno molecular en un instante dado se está consumiendo con una velocidad de  $0,024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . ¿Con qué velocidad se está formando en ese mismo instante el producto  $\text{N}_2\text{O}_5$ ?

Escribe las expresiones de la velocidad instantánea para la reacción:

$$v = -\frac{1}{4} \cdot \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}$$

Sustituye los datos conocidos (la velocidad dada es negativa, pues el enunciado afirma que se está consumiendo) y calcula la velocidad de formación pedida:

$$v = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -(-0,024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} \Rightarrow \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = 0,048 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

- 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 es la velocidad media de la reacción durante este intervalo de tiempo?

La velocidad media es igual a:

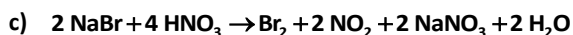
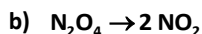
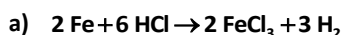
$$v_m = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t}$$

Sustituye los datos:

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

El signo menos nos indica que el reactivo A está desapareciendo. La velocidad de reacción media es positiva, pues se refiere a la reacción completa.

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

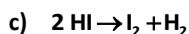


$$\text{a) } v_m = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{Fe}]}{\Delta t} = -\frac{1}{6} \cdot \frac{\Delta[\text{HCl}]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{FeCl}_3]}{\Delta t} = \frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}$$

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

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

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



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

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

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

### ACTIVIDADES (página 140)

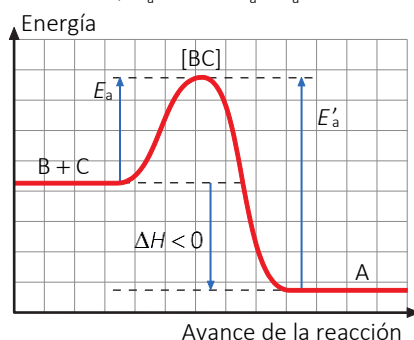
5. Tres reacciones tienen las siguientes energías de activación: 145, 210 y 48 kJ. Indica, razonando la respuesta, cuál será la reacción más lenta y cuál la más rápida.

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 k.

6. Expresa con un diagrama de entalpías el transcurso de la reacción de descomposición  $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$ , que es exotérmica, y marca en el gráfico: la energía de activación, la energía de reacción, el estado de complejo activado y la energía de activación de la reacción inversa ( $\text{B} + \text{C} \rightarrow \text{A}$ ).

La variación de energía de la reacción,  $\Delta H$ , es igual a la diferencia entre la energía de activación de la reacción directa,  $E_a$ , y la energía de activación de la reacción inversa,  $E'_a$ :  $\Delta H = E_a - E'_a$ . Al ser exotérmica debe ser  $\Delta H < 0$ .



**ACTIVIDADES (página 142)**

**7.** A la reacción  $A(g) + 2 B(g) \rightarrow C(g)$  le corresponde la ecuación de velocidad:  $v = k \cdot [B]^2$ .

- a) ¿Cuál es el orden parcial de la reacción respecto a A? ¿Y respecto de B? ¿Cuál es el orden global de la reacción?
- b) ¿Cómo varía la velocidad de reacción si se reduce a la mitad la concentración de A manteniendo constante la concentración de B?
- c) ¿Cómo varía la velocidad de reacción si la concentración de B se hace el doble?

a) De la ecuación de la velocidad  $v = k \cdot [B]^2$  se deduce que el orden parcial de la reacción respecto a A es 0 y el orden parcial de la reacción respecto a B es 2.

El orden global de la reacción será la suma de los órdenes parciales:  $\alpha_{\text{total}} = 0 + 2 = 2$ .

- b) Si se reduce a la mitad la concentración del reactivo A manteniendo constante la concentración del reactivo B, la velocidad de la reacción no varía ya que la velocidad de la reacción es independiente de la concentración de A.
- c) La velocidad de la reacción es directamente proporcional al cuadrado de la concentración de B; por tanto, si la concentración de B se duplica, la velocidad de la reacción se cuadruplica:

$$v' = k \cdot (2[B])^2 = 4k \cdot [B]^2 = 4v$$

**8.** Dada la reacción:  $2 NO(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2 NOCl(g)$ .

- a) Experimentalmente se ha obtenido que la reacción anterior es de orden 2 respecto del NO y de orden 1 respecto del cloro. Escribe la ecuación de velocidad para la citada reacción e indica el orden total de la reacción.
- b) Deduce las unidades de la constante de velocidad de la reacción anterior.

a) La ecuación de velocidad es:  $v = k \cdot [NO]^n \cdot [Cl_2]^m$ .

El enunciado del problema nos indica que es de segundo orden respecto del NO, luego  $n = 2$ ; y de primer orden respecto al cloro, luego  $m = 1$ . La ecuación queda:

$$v = k \cdot [NO]^2 \cdot [Cl_2]$$

El orden total será la suma de los órdenes parciales:  $\alpha_{\text{total}} = n + m = 2 + 1 = 3$ .

- b) Para hallar las unidades de la constante de velocidad, despejamos esta de la ecuación de velocidad y sustituimos las unidades correspondientes:

$$v = k \cdot [NO]^2 \cdot [Cl_2] \Rightarrow \{k\} = \left\{ \frac{v}{[NO]^2 \cdot [Cl_2]} \right\} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

**ACTIVIDADES (página 144)**

**9.** La reacción  $2 H_2 + 2 NO \rightarrow 2 H_2O + N_2$  se ha estudiado mediante tres experimentos. En cada uno se ha determinado la velocidad de la reacción para diferentes concentraciones iniciales de reactivos. A partir de los resultados en la tabla, determina la ecuación de la velocidad.

	$[H_2]_0$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$[NO]_0$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Velocidad ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
Experimento 1	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$5,40 \cdot 10^{-5}$
Experimento 2	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$10,80 \cdot 10^{-5}$
Experimento 3	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$4,86 \cdot 10^{-4}$

En primer lugar calcula el orden de reacción respecto al reactivo gas hidrógeno. Para ello, busca un experimento donde se mantenga constante la concentración de NO y varíe la concentración de  $H_2$ . Esto ocurre con los experimentos 1 y 2.

Utiliza la expresión de la velocidad y sustituye los datos conocidos:

$$\text{Experimento 1: } v_1 = k \cdot [\text{H}_2]^n \cdot [\text{NO}]^m \Rightarrow 5,4 \cdot 10^{-5} = k \cdot (1,8 \cdot 10^{-3})^n \cdot (2,1 \cdot 10^{-2})^m$$

$$\text{Experimento 2: } v_2 = k \cdot [\text{H}_2]^n \cdot [\text{NO}]^m \Rightarrow 10,8 \cdot 10^{-5} = k \cdot (3,6 \cdot 10^{-3})^n \cdot (2,1 \cdot 10^{-2})^m$$

Divide ambas expresiones (la segunda por la primera) y simplifica:

$$\frac{10,8 \cdot 10^{-5}}{5,4 \cdot 10^{-5}} = \frac{k \cdot (3,6 \cdot 10^{-3})^n \cdot (2,1 \cdot 10^{-2})^m}{k \cdot (1,8 \cdot 10^{-3})^n \cdot (2,1 \cdot 10^{-2})^m} = \left(\frac{3,6}{1,8}\right)^n \Rightarrow 2 = 2^n \Rightarrow n = 1$$

Por tanto, el orden parcial de la reacción respecto al gas hidrógeno es uno.

De forma análoga calcula el orden de reacción respecto al reactivo NO. Para ello, elige los experimentos 1 y 3, en los que se mantiene constante la concentración de gas hidrógeno.

$$\text{Experimento 1: } v_1 = k \cdot [\text{H}_2]^n \cdot [\text{NO}]^m \Rightarrow 5,4 \cdot 10^{-5} = k \cdot (1,8 \cdot 10^{-3})^n \cdot (2,1 \cdot 10^{-2})^m$$

$$\text{Experimento 3: } v_3 = k \cdot [\text{H}_2]^n \cdot [\text{NO}]^m \Rightarrow 4,9 \cdot 10^{-4} = k \cdot (1,8 \cdot 10^{-3})^n \cdot (6,3 \cdot 10^{-2})^m$$

Divide ambas expresiones y simplifica:

$$\frac{4,86 \cdot 10^{-4}}{5,4 \cdot 10^{-5}} = \frac{k \cdot (1,8 \cdot 10^{-3})^n \cdot (6,3 \cdot 10^{-2})^m}{k \cdot (1,8 \cdot 10^{-3})^n \cdot (2,1 \cdot 10^{-2})^m} = \left(\frac{6,3}{2,1}\right)^m \Rightarrow 9 = 3^m \Rightarrow m = 2$$

Luego, la reacción es de segundo el orden respecto al monóxido de nitrógeno.

La ecuación de la velocidad es de la forma:

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

Para calcular el valor de la constante de velocidad utiliza la ecuación de la velocidad y despeja  $k$ :

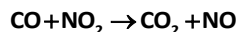
$$v = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{NO}]^2 \Rightarrow k = \frac{v}{[\text{H}_2] \cdot [\text{NO}]^2}$$

Sustituye los datos de cualquiera de los tres experimentos, por ejemplo el primero, y opera:

$$k = \frac{5,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \cdot (2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2} = \mathbf{68,03 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}}$$

Para hallar las unidades de la constante de velocidad no podemos olvidar escribir los datos con sus correspondientes unidades y simplificar.

**10. La ecuación de la velocidad es  $v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$  para la reacción en fase gaseosa:**



**Justifica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:**

- La velocidad de desaparición del CO es igual que la de desaparición del NO<sub>2</sub>.
- 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.

a) **Verdadera.** Según se deduce de la expresión de la velocidad instantánea  $v = -\frac{d[\text{CO}]}{dt} = -\frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$ .

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

$$k = A \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}$$

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

### ACTIVIDADES (página 149)

#### 11. Define la velocidad de reacción química. ¿Qué factores principales influyen en ella?

Para una reacción homogénea entre gases o entre reactivos en disolución, la velocidad media,  $v_m$ , se define como el cociente entre la variación de la concentración, expresada en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , de uno de los reactivos o productos y el intervalo de tiempo, expresado en segundos, en el que se produce dicha variación.

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

Los factores principales que influyen en la velocidad de una reacción son:

- Concentración de los reactivos.
- Naturaleza, estado físico y grado de división de los reactivos.
- Propiedades químicas de los reactivos.
- Presión de los reactivos.
- Estado físico y grado de división de los reactivos.
- Temperatura de reacción.
- Presencia de catalizadores.

#### 12. Según las características básicas de un catalizador, justifica si es cierto o falso que:

- a) **Un proceso no espontáneo se favorece por la presencia de un catalizador.**
- b) **Un catalizador acelera por igual la reacción directa como la inversa.**
- c) **Un catalizador es un reactivo más e interviene en la reacción química global.**
- d) **En general, los catalizadores son muy específicos; activan una reacción en concreto y no otras.**
- a) **Falso.** El catalizador no afecta a la espontaneidad de un proceso, solo afecta a la energía de activación.
- b) **Verdadero.** Los catalizadores actúan tanto en la reacción directa como inversa.
- c) **Falso.** Los catalizadores no son ni productos ni reactivos y no se consumen durante el proceso.
- d) **Verdadero.** En general, los catalizadores son muy específicos, solo aceleran una reacción en concreto. (Por otra parte, se puede considerar falsa la afirmación, pues hay algunos catalizadores no específicos que aceleran varias reacciones semejantes).

#### 13. Solo uno de estos factores influye en la constante cinética. ¿Cuál es? Justifica tu respuesta.

- a) **La concentración de los reactivos.**
- b) **La concentración de los productos.**
- c) **La temperatura.**

El valor de la constante cinética depende de la temperatura, como puede verse en la ecuación de Arrhenius, y de la posible presencia de un catalizador. La única solución correcta es la **c**).

#### 14. 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 la energía de activación y el factor de frecuencia.

Dato:  $R = 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Dada la ecuación de Arrhenius en su forma logarítmica:

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

Calcula la diferencia para las dos temperaturas restando ambas expresiones:

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

Despeja la energía de activación:

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}$$

Sustituye los datos y opera:

$$E_a = \frac{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot (327 + 273) \cdot (443 + 273)}{(443 + 273) - (327 + 273)} \cdot \ln \frac{16,0}{0,385} = \mathbf{114,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

En la ecuación de Arrhenius, en su forma exponencial, despeja el factor de frecuencia:

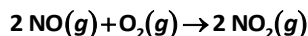
$$k = A \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)} \Rightarrow A = \frac{k}{e^{-\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)}} = k \cdot e^{\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)}$$

Sustituye los datos para una de las dos temperaturas, por ejemplo, para 327 °C:

$$A = 0,385 \cdot e^{\left(\frac{114,7}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot (327 + 273)}\right)} = \mathbf{3,77 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}}$$

## ACTIVIDADES (página 152)

**15.** Se ha encontrado experimentalmente que la reacción:



es de segundo orden respecto a NO y de primer orden respecto a O<sub>2</sub>. De los siguientes mecanismos, ¿cuál es compatible con la ecuación de velocidad?

- $2 \text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2 \text{NO}_2(g)$
- $2 \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$  (rápido)  
 $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$  (lento)
- $2 \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}_2$  (rápido)  
 $\text{N}_2 + 2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$  (lento)

La ecuación de velocidad de a), que es un proceso elemental, será:  $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$ , 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:  $v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_2] \cdot [\text{O}_2]$ . Como N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es un intermedio calcula su concentración a través de la expresión de la constante de equilibrio de la reacción rápida:

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

Sustituye la expresión anterior en la expresión de la velocidad de la etapa más lenta:

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

Se ve 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:  $v = k \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]^2$ . Como N<sub>2</sub> es un intermedio, calcula su concentración a través de la expresión de la constante de equilibrio de la reacción rápida:



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

Sustituye la expresión anterior en la expresión de la velocidad de la etapa más lenta:

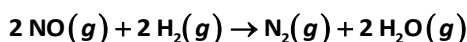
$$v = k \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]^2 = k \cdot k_c \cdot \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{O}_2]} \cdot [\text{O}_2]^2 \Rightarrow v = k'' \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

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.

**16.** La velocidad de reducción del monóxido de nitrógeno es según la ecuación  $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$ .

La reacción global del proceso es:



- a) Calcula el orden respecto de cada reactivo.
- b) ¿Qué sería más interesante para aumentar la velocidad del proceso: duplicar la concentración de monóxido de nitrógeno o cuadruplicar la concentración de hidrógeno?
- a) De la expresión de la velocidad se deduce que es de **segundo orden respecto al NO** y de **primer orden respecto al hidrógeno**.
- b) En este caso, tanto si se duplica la concentración de NO como si se cuadruplica la concentración de hidrógeno, la velocidad del proceso se cuadruplicará:

$$v' = k \cdot (2[\text{NO}])^2 \cdot [\text{H}_2] = 4k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2] = 4v$$

$$v'' = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot (4[\text{H}_2]) = 4k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2] = 4v$$

## ACTIVIDADES FINALES (página 159)

### Cinética química. Velocidad de reacción

**17.** La reacción  $2 \text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$  se desarrolla a la velocidad que indica la siguiente ecuación:  $v = k \cdot [\text{B}]^2$ . ¿Cuál es la frase correcta de entre las cuatro siguientes?

- a) La velocidad de formación de P es la mitad que la velocidad de desaparición de B.
- b) La constante de velocidad depende solo de la concentración de B.
- c) La velocidad de formación de P coincide con la velocidad de desaparición de B.
- d) El orden total de reacción es 3.

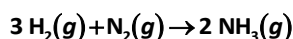
a) **Falso**. En esta reacción se cumple:

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

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

- b) **Falso**. La constante de velocidad depende del tipo de reacción, de la temperatura y de la presencia de catalizadores. No depende de la concentración de las especies químicas en la reacción.
- c) **Verdadero**. Tal y como hemos visto en el apartado a).
- d) **Falso**. El orden total de reacción es 2.

**18.** En la reacción de formación del amoníaco:



en un determinado momento, el hidrógeno está desapareciendo a la velocidad de  $0,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

a) ¿A qué velocidad desaparece el nitrógeno?

b) ¿A qué velocidad se forma el amoníaco?

Escribe las expresiones de la velocidad instantánea para la reacción:

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

a) Despeja la velocidad pedida y sustituye los datos:

$$-\frac{1}{3} \cdot \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} \Rightarrow \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{1}{3} \cdot 0,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = \mathbf{0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

Ambas velocidades son del mismo signo pues ambas sustancias se consumen.

b) Del mismo modo calcula la velocidad con la que se forma el amoníaco en dicho instante:

$$-\frac{1}{3} \cdot \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} \Rightarrow \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = \frac{-2}{3} \cdot (-0,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = \mathbf{0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

Las velocidades son de distinto signo, pues una sustancia se consume y la otra se forma.

**19.** La siguiente gráfica fue realizada a partir de datos experimentales. Muestra la variación de la concentración del agua oxigenada en función del tiempo al descomponerse en agua y oxígeno gaseoso.

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

Según la definición de velocidad media:

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

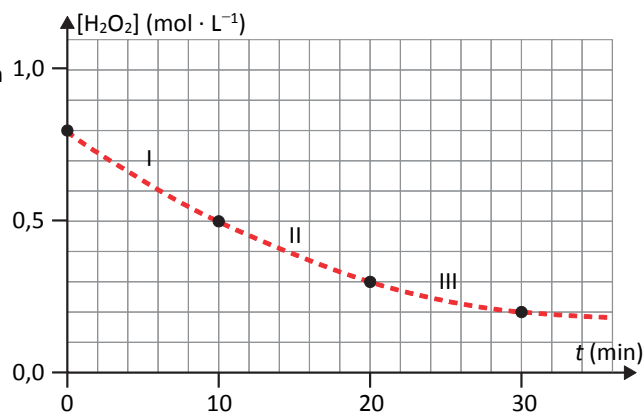
Lee los datos en la gráfica y sustituye los valores donde corresponda para cada intervalo:

$$\text{I. } v_{m,\text{I}} = \frac{(0,5 - 0,8) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{(10 - 0) \text{ min} \cdot \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}}} = \mathbf{-5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}}$$

$$\text{II. } v_{m,\text{II}} = \frac{(0,3 - 0,5) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{(20 - 10) \text{ min} \cdot \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}}} = \mathbf{-3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}}$$

$$\text{III. } v_{m,\text{III}} = \frac{(0,2 - 0,3) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{(30 - 20) \text{ min} \cdot \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}}} = \mathbf{-1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}}$$

Observa que el signo indica que la velocidad es de descomposición, la concentración de agua oxigenada es cada vez menor. Además, es más atenuada a medida que avanza el tiempo, lo que viene expresado con valor absoluto menor.



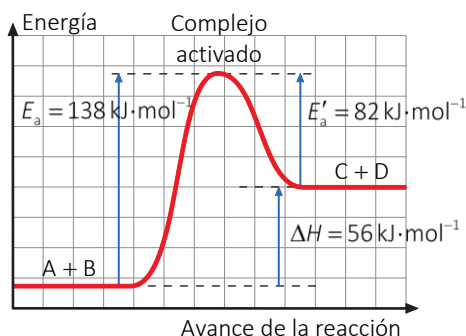
### ¿Cómo ocurren las reacciones químicas?

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



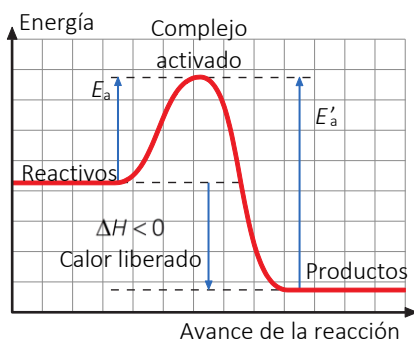
En el diagrama observa que:  $\Delta H = E_a - E'_a$ .

Despeja y calcula la energía de activación inversa:

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

**21. Justifica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:**

- a) Para una reacción exotérmica, la energía de activación de la reacción directa es menor que la energía de activación de la reacción inversa.  
 b) La velocidad de la reacción no depende de la temperatura.  
 a) **Verdadera.** Tal y como se ve en la gráfica, en una reacción exotérmica se cumple:  $E_a < E'_a$ .

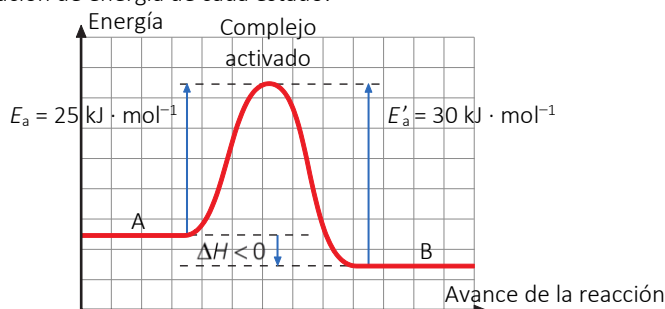


- b) **Falsa.** La velocidad de reacción depende de la temperatura, ya que según la teoría de las colisiones, al aumentar esta aumenta la energía cinética de las partículas, aumenta la frecuencia de las colisiones y, por tanto, la velocidad. Además, la velocidad depende de la constante de velocidad, y esta depende de la temperatura.

**ACTIVIDADES FINALES (página 160)**

**22. Considera la reacción  $A \rightarrow B$ . 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  $30,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , dibuja la gráfica que representa la reacción y calcula la variación para la reacción global.**

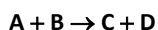
Representa gráficamente la evolución de energía de cada estado:



En la gráfica se ve que se trata de una reacción exotérmica. El valor de la entalpía será:

$$\Delta H = E_a - E'_a \Rightarrow E'_a = E_a - \Delta H = 25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**23. A partir de la siguiente gráfica, calcula la energía de activación y la variación de entalpía de la reacción:**



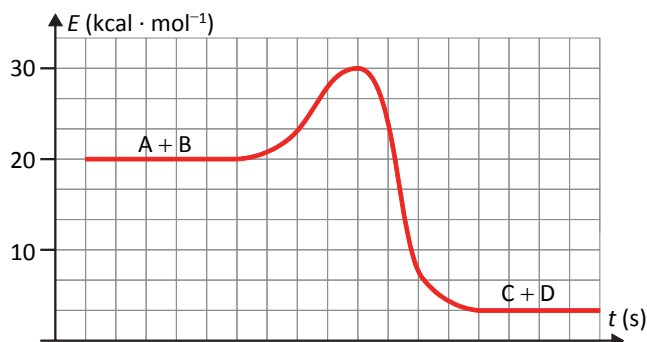
Tal y como puedes leer en la gráfica, la energía de activación directa se obtiene como la diferencia entre la energía del complejo activado, el máximo de la curva  $E_{\text{complejo activado}} = 30 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , y la energía de los reactivos, primer nivel estable en la evolución temporal  $E_{\text{reactivos}} = 20 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ :

$$E_a = E_{\text{complejo activado}} - E_{\text{reactivos}} = 30 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} - 20 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Lee de modo similar la gráfica del enunciado. Calcula la variación de entalpía como la diferencia entre la energía de los productos,  $E_{\text{productos}} = \frac{10}{3} \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 3,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , y la de los reactivos:

$$\Delta H = E_{\text{productos}} - E_{\text{reactivos}} = 3,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} - 20 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = -16,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Su valor negativo confirma que se trata de una reacción exotérmica.

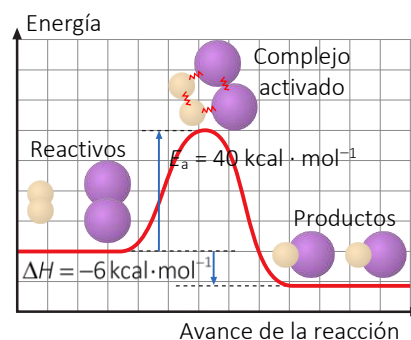


**24. ¿Qué es la energía de activación en una reacción química? Considera el caso:  $I_2 + H_2 \rightarrow 2 HI$ . ¿Tiene la energía de activación alguna relación con la velocidad de la reacción o con la entalpía de la reacción?**

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. Para el caso de la reacción que nos proponen:

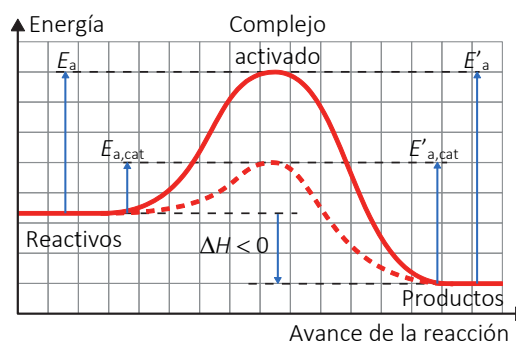
La energía de activación no está relacionada con la entalpía de reacción, ya que esta última solo depende de la energía inicial de los reactivos y la final de los productos, y no del camino por el que transcurre la reacción.



**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  $E'_a$ ). Observa 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?

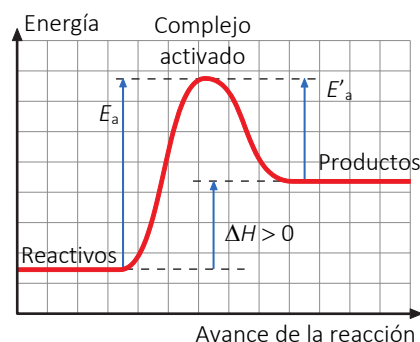
- a)  $E_a = -25 \text{ kJ}$
- b)  $E_a = 25 \text{ kJ}$
- c)  $E_a < 25 \text{ kJ}$
- d)  $E_a > 25 \text{ kJ}$

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:

$$E_a > \Delta H \Rightarrow E_a > 25 \text{ kJ}.$$

La correcta es la **d)**.



27. Indica, justificando brevemente la respuesta, si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones:

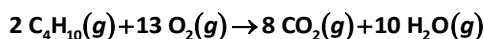
- a) En cualquier reacción química, todos los reactivos desaparecen a la misma velocidad.
- b) El valor de la velocidad de reacción depende del reactivo utilizado para expresarla.
- c) Unas posibles unidades de la velocidad de reacción son:  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .
- a) **Falso.** Por ejemplo en la reacción  $A + 2B \rightarrow C$  la velocidad con la que desaparece el reactivo B es mayor que la velocidad con la que desaparece el reactivo A, en concreto es el doble, como se puede ver en la expresión de la velocidad instantánea de la reacción:

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

- b) **Falso.** En el mismo ejemplo de reacción de antes puede verse cómo se calcula la misma velocidad de reacción independientemente del reactivo del que se trate, incluso del producto.

- c) **Verdadero.** Observamos el cálculo en unidades:  $v_m = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \Rightarrow \{v_m\} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} - \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}{\text{s}} = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

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



Si se consumen 4 mol de butano cada 20 minutos de reacción, ¿qué cantidad de dióxido de carbono se producirán en 1 hora?

La expresión de la velocidad teniendo en cuenta el butano consumido y el  $\text{CO}_2$  producido es:

$$v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_{10}]}{\Delta t} = \frac{1}{8} \cdot \frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t}$$

Despejando la velocidad de formación del dióxido de carbono:

$$\frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = -\frac{8}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_{10}]}{\Delta t} = -4 \cdot \frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_{10}]}{\Delta t}$$

Se consumen 4 mol de butano (signo negativo) en un volumen desconocido durante 20 minutos:

$$\frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_{10}]}{\Delta t} = \frac{-4 \text{ mol}}{20 \text{ min}} = \frac{-0,2 \text{ mol}}{\text{min}} \cdot \frac{1}{V}$$

Por eso la velocidad de formación del dióxido de carbono, en el mismo volumen desconocido, es:

$$\frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = -4 \cdot \frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_{10}]}{\Delta t} = -4 \cdot \left( \frac{-0,2 \text{ mol}}{\text{min}} \cdot \frac{1}{V} \right) = \frac{0,8 \text{ mol}}{\text{min}} \cdot \frac{1}{V}$$

En una hora (60 min) la variación en la concentración de dióxido de carbono formado:

$$\Delta[\text{CO}_2] = \frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} \cdot (\Delta t)' = \frac{0,8 \text{ mol}}{\text{min}} \cdot \frac{1}{V} \cdot 60 \text{ min} = \frac{4,8 \text{ mol}}{V}$$

Utiliza la definición de concentración para el volumen desconocido con el que estábamos trabajando.

$$\Delta[\text{CO}_2] = \frac{\Delta n_{\text{CO}_2}}{V} = \frac{4,8 \text{ mol}}{V} \Rightarrow \Delta n_{\text{CO}_2} = \frac{4,8 \text{ mol} \cdot V}{V} = 4,8 \text{ mol}$$

### Dependencia de la velocidad de reacción con la concentración

**29.** La ecuación de la velocidad  $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$  corresponde a la reacción:  $2 \text{ NO}(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2 \text{ NO}_2(g)$ .

Contesta, justificando tu respuesta:

a) ¿Permanece constante la velocidad de la reacción durante el transcurso de la reacción química?

b) ¿Cuál es el orden total de la reacción?

c) ¿Qué factores pueden modificar la velocidad de esta reacción?

- a) La velocidad de la reacción no permanece constante porque la velocidad depende de la concentración de los reactivos y las concentraciones de los reactivos van disminuyendo a medida que transcurre la reacción. Como consecuencia, **la velocidad de reacción es cada vez menor.**
- b) En la ecuación de la velocidad se puede encontrar esta información. El exponente de la concentración de monóxido de nitrógeno es 2, es de segundo orden respecto del NO. El exponente de la concentración de oxígeno es 1, es de primer orden respecto al oxígeno. El orden total será la suma de los órdenes parciales:

$$o_{\text{total}} = n + m = 2 + 1 = 3$$

c) Los factores que influyen en la velocidad de una reacción son:

- Concentración de los reactivos.
- Naturaleza, estado físico y grado de división de los reactivos.
- Temperatura de la reacción.
- Presencia de un catalizador.

Como la reacción está en fase gaseosa, las sustancias son covalentes y no hay catalizador, los únicos factores que puede modificar la velocidad de esta reacción son:

- La concentración de los reactivos que, como se deduce de la ecuación de velocidad, si aumenta la concentración de los reactivos aumenta la velocidad de la reacción.
- La temperatura, la constante de velocidad depende de la temperatura según se refleja en la ecuación de

Arrhenius:  $k = A \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)}$ . Por tanto, al aumentar la temperatura, aumenta el valor de  $k$  y, en consecuencia, la velocidad de la reacción.

- 30. La reacción genérica:  $A + 2B \rightarrow \text{productos}$ , se produce en una única etapa. Su constante de velocidad vale  $0,3 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ . ¿Cuál es la velocidad de reacción si las concentraciones de A y B son, respectivamente,  $2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  y  $3,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ?**

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

Sustituyendo los datos se obtiene el valor de la velocidad:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B]^2 = 0,3 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot 2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot (3,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 = 5,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

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

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

**Determina el orden total de la reacción, la ecuación de la velocidad y la constante de la ecuación de la velocidad.**

La ecuación de velocidad debe tener la estructura:  $v = k \cdot [A]^n \cdot [B]^m$ .

En primer lugar calcula el orden de reacción respecto al reactivo A, busca dos experimentos donde se mantenga constante la concentración de B y varíe la de A. Esto ocurre en los experimentos I y II.

Utiliza la expresión de la velocidad y sustituye los datos de la tabla:

$$\text{Experimento I: } v_I = k \cdot [A]^n \cdot [B]^m \Rightarrow 5,4 \cdot 10^{-3} = k \cdot (0,2)^n \cdot (0,2)^m$$

$$\text{Experimento II: } v_{II} = k \cdot [A]^n \cdot [B]^m \Rightarrow 10,8 \cdot 10^{-3} = k \cdot (0,4)^n \cdot (0,2)^m$$

Divide ambas expresiones (la segunda de la primera) y simplifica:

$$\frac{10,8 \cdot 10^{-3}}{5,4 \cdot 10^{-3}} = \frac{k \cdot (0,4)^n \cdot (0,2)^m}{k \cdot (0,2)^n \cdot (0,2)^m} = \left( \frac{0,4}{0,2} \right)^n \Rightarrow 2 = 2^n \Rightarrow n = 1$$

El orden parcial de la reacción respecto al reactivo A es uno.

De forma análoga calcula el orden de reacción respecto al reactivo B; para ello, elige los experimentos II y III, que es en los que se mantiene constante la concentración de A.

$$\text{Experimento II: } v_{II} = k \cdot [A]^n \cdot [B]^m \Rightarrow 10,8 \cdot 10^{-3} = k \cdot (0,4)^n \cdot (0,2)^m$$

$$\text{Experimento III: } v_{III} = k \cdot [A]^n \cdot [B]^m \Rightarrow 21,6 \cdot 10^{-3} = k \cdot (0,4)^n \cdot (0,4)^m$$

Divide ambas expresiones y simplifica:

$$\frac{21,6 \cdot 10^{-3}}{10,8 \cdot 10^{-3}} = \frac{k \cdot (0,4)^n \cdot (0,4)^m}{k \cdot (0,4)^n \cdot (0,2)^m} = \left( \frac{0,4}{0,2} \right)^m \Rightarrow 2 = 2^m \Rightarrow m = 1$$

La reacción será de primer orden respecto al reactivo B.

Y el orden total será la suma de los órdenes parciales:

$$o_{\text{total}} = n + m = 1 + 1 = 2$$

Para calcular la constante de velocidad utiliza la ecuación de la velocidad y despeja:

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

Sustituye los datos de cualquiera de los tres experimentos, por ejemplo el primero, y opera:

$$k = \frac{5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \cdot (0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})} = \frac{5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,04 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = \mathbf{0,135 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}}$$

### ACTIVIDADES (página 161)

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

a) ¿Cuál es el orden de la reacción?

b) ¿Por qué no coincide el orden de reacción con la estequiometría de la reacción?

c) ¿Qué unidades debería tener la constante cinética si la reacción fuera de orden 1?

a) Escribe la ecuación de velocidad  $v = k \cdot [A]^n$ ; en este caso, como solo hay un reactivo el orden total de la reacción coincide con el orden parcial respecto al reactivo A,  $n$ .

Para calcular  $n$  despeja de la ecuación de la velocidad  $[A]^n$  y compara las unidades:

$$[A]^n = \frac{v}{k} \Rightarrow (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^n = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \cancel{\text{s}^{-1}}}{\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \cancel{\text{s}^{-1}}}$$

Simplifica y deduce que el orden total de la reacción es 2:

$$(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^n = \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \Rightarrow n = \mathbf{2}$$

b) La determinación de la ecuación de velocidad siempre ha de realizarse de forma experimental. Esto es porque, en general, las reacciones ocurren en dos o más etapas (procesos elementales) y no de forma directa, como se suelen representar.

Solo en las reacciones elementales los exponentes de la ecuación de velocidad coinciden con los coeficientes estequiométricos de este proceso ajustado. En cambio, en los procesos no elementales, mecanismo de reacción, debe ser coherente con la estequiometría de la reacción global y justificar la ecuación de velocidad determinada experimentalmente.

c) Escribe la ecuación de la velocidad suponiendo que la reacción es de orden 1 y despeja la constante cinética:

$$v = k \cdot [A] \Rightarrow k = \frac{v}{[A]}$$

Haz el cálculo con las unidades:

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

**33.** Observa la reacción  $A_2(g) + 3 B_2(g) \rightarrow 2 AB_3(g)$ . Su velocidad obedece a la ecuación:  $v = k \cdot [A_2] \cdot [B_2]^3$ . Duplicando las concentraciones de A y B, ¿qué variación sufrirá la velocidad de la reacción?

La nueva velocidad valdrá:

$$v' = k \cdot (2 \cdot [A]) \cdot (2 \cdot [B])^3 = k \cdot 2 \cdot [A] \cdot 8 \cdot [B]^3 = \mathbf{16 \cdot v}$$

La velocidad será **16 veces mayor**.



**34.** En la siguiente reacción:  $3 \text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$ , el nitrógeno está reaccionando de tal manera que desaparece a una velocidad de  $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

- a) Calcula la velocidad a la que desaparece el hidrógeno y la velocidad a la que se forma el amoníaco.  
 b) Con los datos disponibles, ¿se pueden proponer valores adecuados para  $x$  e  $y$  en la expresión de la velocidad de reacción  $v = [\text{N}_2]^x \cdot [\text{H}_2]^y$ , o necesitarías alguna otra información?

a) Escribe las expresiones de la velocidad instantánea para la reacción:

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

Sustituye los datos y calcula la velocidad de formación del hidrógeno en dicho instante:

$$-\frac{1}{3} \cdot \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -(-0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) \Rightarrow \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -0,9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

El signo negativo indica la desaparición de gas hidrógeno.

De igual manera, calcula la velocidad de formación del amoníaco:

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -(-0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) \Rightarrow \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = 0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

El signo positivo indica la producción de amoníaco.

- 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  $A \rightarrow \text{productos}$ , la concentración inicial es  $[\text{A}]_0 = 0,816 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; y transcurridos 16 minutos la concentración es  $[\text{A}]_1 = 0,632 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

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

a) La concentración es una función de desintegración del tipo  $[\text{A}]_t = [\text{A}]_0 \cdot e^{-(\alpha \cdot t)}$ . Conocida la concentración inicial y la concentración al cabo de 16 min se puede averiguar el valor de  $\alpha$ . Despeja y sustituye:

$$[\text{A}]_t = [\text{A}]_0 \cdot e^{-(\alpha \cdot t)} \Rightarrow \alpha = -\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0}\right) = -\frac{1}{16 \text{ min}} \cdot \ln\left(\frac{0,632 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0,816 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}\right) = 0,01597031 \text{ min}^{-1}$$

La velocidad instantánea es:

$$v = -\frac{d[\text{A}]_t}{dt} = -\frac{d[\text{A}]_0 \cdot e^{-(\alpha \cdot t)}}{dt} = -(-\alpha \cdot [\text{A}]_0 \cdot e^{-(\alpha \cdot t)}) = \alpha \cdot [\text{A}]_0 \cdot e^{-(\alpha \cdot t)} = \alpha \cdot [\text{A}]_t$$

Que es precisamente la expresión de la velocidad de reacción,  $v = k \cdot [\text{A}]$ , en la que el orden del reactivo A es 1. Por eso se puede identificar  $\alpha$  con  $k$ . La constante de velocidad es:

$$k = \alpha \approx 0,016 \text{ min}^{-1}$$

b) Al ser una reacción de primer orden:

$$t_{1/2} = \frac{0,639}{k} = \frac{0,639}{0,0160 \text{ min}^{-1}} = 43,402 \text{ min} = 43 \text{ min} + 0,402 \text{ min} \cdot \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} = 43 \text{ min} + 24,1 \text{ s} = \mathbf{43 \text{ min } 24 \text{ s}}$$

c) En la expresión de la variación de la concentración, en este caso despeja el tiempo:

$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-(\alpha t)} \Rightarrow t = -\frac{1}{\alpha} \cdot \ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_0}\right) = -\frac{1}{0,01597031 \text{ min}^{-1}} \cdot \ln\left(\frac{0,235 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0,816 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}\right) = 77,946 \text{ min}$$

$$t = 77,946 \text{ min} = 77 \text{ min} + 0,946 \text{ min} \cdot \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} = 77 \text{ min} + 56,8 \text{ s} \approx \mathbf{77 \text{ min } 57 \text{ s}}$$

d) Sustituye en la expresión de la variación de la concentración después de convertir las unidades de tiempo a minutos:

$$t = 2,5 \text{ h} = 2,5 \text{ h} \cdot \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} = 150 \text{ min}$$

$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-(\alpha t)} = 0,816 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot e^{-(0,01597031 \text{ min}^{-1} \cdot 150 \text{ min})} = \mathbf{0,074 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

**36.** En la reacción  $3 \text{ A} + 2 \text{ B} \rightarrow 5 \text{ C}$  a una temperatura fija:

a) Expresa la ecuación de velocidad de reacción en función del reactivo A y del producto C, indicando sus unidades.

b) La ecuación de la velocidad para esta reacción es  $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$ . Calcula el orden total de la reacción y las unidades de la constante cinética k.

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

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

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 es:  $\alpha_{\text{total}} = 1 + 2 = \mathbf{3}$ . A partir de la ecuación de velocidad, las unidades de la constante serán:

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

### Factores que afectan a la velocidad de reacción

**37.** ¿Cuáles de las siguientes afirmaciones sobre los catalizadores son ciertas? Justifica tu respuesta.

a) **Modifican  $\Delta H$  de la reacción.**

b) **Aumentan la velocidad de la reacción.**

c) **Disminuyen la energía de activación de la reacción.**

d) **Se consumen durante la reacción.**

a) **Falsa.** Los catalizadores no afectan a la energía, ni de reactivos ni de productos, por lo que tampoco afectan a la entalpía de reacción.

b) **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.

c) **Verdadera.** Con la presencia del catalizador la energía de activación es menor. Así, más partículas de los reactivos tienen energía suficiente para formar el complejo activado y, así, aumenta la velocidad de reacción.

d) **Falsa.** Los catalizadores no se consumen durante la reacción; se regeneran constantemente.

**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. Como se ve en la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)}$$

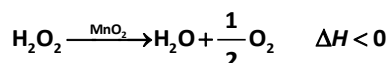
esta variación es exponencial y la constante de la velocidad aumenta.

Calcula la derivada de la constante de velocidad respecto a la variable temperatura (suponiendo el factor de frecuencia constante):

$$\frac{dk}{dT} = \frac{d\left[A \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)}\right]}{dT} = A \cdot \frac{d\left[e^{-\left(\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}\right)}\right]}{dT} = A \cdot \left(-\frac{E_a}{R}\right) \cdot \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dT} \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)} = A \cdot \left(-\frac{E_a}{R}\right) \cdot \frac{-1}{T^2} \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)} = A \cdot \frac{E_a}{R \cdot T^2} \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)}$$

El factor de frecuencia de las colisiones, la energía de activación, la constante de los gases y la temperatura absoluta siempre son valores positivos. El resultado de la exponencial es siempre positivo. El resultado de los productos y cocientes es positivo. Así que la constante de la velocidad, función dependiente de la temperatura, es creciente para cualquier valor de  $T$ .

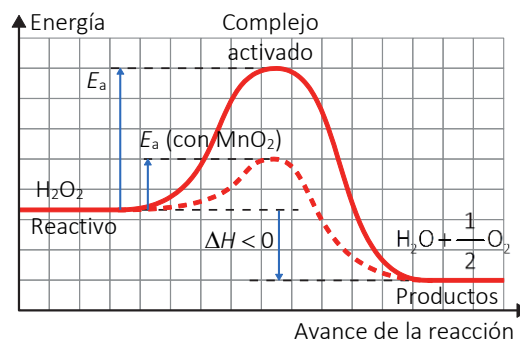
**39. El agua oxigenada (peróxido de hidrógeno) se descompone muy lentamente a temperatura ambiente, pero si se añade una pizca de  $MnO_2$  se descompone rápidamente de acuerdo con la reacción:**



**a) Dibuja un diagrama que represente la variación de energía con el transcurso de la reacción, incluyendo los reactivos, productos y complejo activado, la energía de activación y la variación de entalpía.**

**b) Explica la función del  $MnO_2$  en esta reacción.**

a) Observa en la gráfica 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 está actuando como catalizador.

**40. La reacción en fase gaseosa  $A + B \rightarrow 3 C$  es una reacción elemental.**

**a) Formula la expresión para la ecuación de la velocidad.**

**b) Indica las unidades de la velocidad de reacción y de la constante cinética.**

**c) Justifica cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento de la temperatura a volumen constante.**

**d) Justifica cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento del volumen a temperatura constante.**

a) Al ser una reacción elemental, los exponentes de la ecuación de velocidad coinciden con los coeficientes estequiométricos de este proceso ajustado, por lo que su ecuación de la velocidad es:  $v = k \cdot [A] \cdot [B]$ .

b) Las unidades de la velocidad de reacción, al ser una variación de concentración en función del tiempo, son:  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Para deducir las de la constante cinética despeja la constante de la ecuación de velocidad, y ordena las unidades:

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

- c) Al aumentar la temperatura a volumen constante aumenta la energía cinética de los reactivos, aumentando así la frecuencia de las colisiones y, con ello, la velocidad de reacción. Esta dependencia se refleja en la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)}$$

- 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.

### ACTIVIDADES (página 162)

#### 41. ¿Cuáles de las siguientes afirmaciones son verdaderas y cuáles falsas?

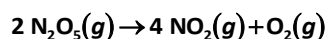
- a) **La adición de un catalizador a una reacción rebaja la energía de activación.**
- b) **La adición de un catalizador a una reacción modifica la velocidad de reacción directa.**
- c) **La adición de un catalizador modifica el estado de equilibrio de la misma.**
- a) **Verdadera.** Los catalizadores proporcionan un camino alternativo por el que transcurre la reacción, con una energía de activación menor, lo que hace que aumente la velocidad de reacción.
- b) **Verdadera.** Según la ecuación de Arrhenius  $k = A \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)}$ . Un catalizador modifica la energía de activación. Una variación de la energía de activación,  $E_a$ , hace que varíe la constante de velocidad,  $k$ , y, en consecuencia se modifica la velocidad. Por tanto, la adición de un catalizador, por modificarse la energía de activación, modifica la velocidad de reacción.
- c) **Falsa.** Un catalizador no modifica el estado de equilibrio de la reacción, solo permite obtener los productos más rápidamente.

#### 42. En la reacción siguiente todas las sustancias son gases ideales: $A + B \rightarrow C + D$ . La ecuación de su velocidad es $v = k \cdot [A]$ . Explica cómo varía la velocidad de reacción si:

- a) **disminuye al volumen del sistema a la mitad.**
- b) **aumentan las concentraciones de los productos, sin modificar el volumen del sistema.**
- c) **se utiliza un catalizador.**
- d) **aumenta la temperatura.**
- a) Al disminuir el volumen a la mitad, la concentración aumentará el doble, y la velocidad, también.
- b) El aumento de la concentración de los productos siempre es a costa de disminuir la cantidad de los reactivos. A volumen constante disminuye  $[A]$  y también disminuirá 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 las colisiones y, con ello, la velocidad de reacción. Esta dependencia se refleja en la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)}$$

#### 43. Para la reacción química de descomposición del pentaóxido de dinitrógeno:



se ha encontrado que la velocidad de reacción viene dada por la ecuación  $v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$ .

- a) **¿Cuál es el orden de reacción?**
- b) **Explica cómo influye la temperatura en la velocidad.**

- a) De la ecuación de la velocidad se deduce que la reacción es de orden 1 respecto a  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Por tanto, será una reacción de orden 1.
- b) Al aumentar la temperatura, aumenta el valor del exponente en la exponencial de la ecuación de Arrhenius. También aumenta la energía cinética de los reactivos, aumentando así la frecuencia de las colisiones y, con ello, la velocidad de reacción.

$$k = A \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)}$$

**44. Explica la verdad o falsedad de las siguientes afirmaciones sobre los catalizadores:**

- a) **Los catalizadores disminuyen el calor de reacción.**
- b) **Los catalizadores aumentan la velocidad de reacción.**
- a) **Falso.** Los catalizadores logran crear un nuevo camino alternativo por el que transcurre la reacción, con una energía de activación menor.
- b) **Verdadero.** Los catalizadores disminuyen la energía de activación de la reacción, lo que hace que aumente la velocidad de reacción. Al disminuir la energía de activación, aumenta el valor del exponente en la exponencial de la ecuación de Arrhenius.

$$k = A \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)}$$

**45. Explica la influencia que hay entre la velocidad de reacción y...**

- a) **... la presencia de catalizadores.**
- b) **... la variación de la concentración de los reactivos.**
- c) **... la variación de la temperatura.**
- a) Los catalizadores proporcionan un camino alternativo por el que transcurre la reacción, con una energía de activación menor. En la ecuación de Arrhenius esto hace que el exponente sea mayor, lo que hace que aumente la constante y con esta 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. Esto queda reflejado en la ecuación de la velocidad. Si la reacción es  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ , la ecuación de su velocidad es del tipo  $v = k \cdot [\text{A}]^n \cdot [\text{B}]^m$ .
- c) Al aumentar la temperatura, aumenta el exponente en la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)}$$

Esto hace que la constante aumente su valor y con ella la velocidad.

**46. Considera la reacción  $\text{A} + 2 \text{B} \rightarrow \text{C}$ , en la que todas las especies químicas están en fase gaseosa. La velocidad de reacción solo depende de la temperatura y de la concentración del reactivo A. Si se duplica la concentración de A, la velocidad de reacción también se duplica.**

- a) **¿Para qué reactivo cambia más deprisa la concentración?**
- b) **¿Cuáles son los órdenes parciales respecto de A y B? Escribe la ecuación cinética.**
- c) **¿Qué unidades tiene la velocidad de reacción? ¿Y la constante cinética?**
- d) **¿Cómo afecta a la velocidad de reacción una disminución de volumen a temperatura constante?**

**Justifica tus respuestas.**

- a) Escribe la expresión de la velocidad de reacción:

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

De la expresión de la velocidad de la reacción se deduce que el reactivo B será el que cambie más deprisa. En concreto, debe ser el doble de la de las otras dos para que al calcular la velocidad sea la misma en la reacción.

$$\left| \frac{d[B]}{dt} \right| = 2 \cdot \left| \frac{d[C]}{dt} \right| = 2 \cdot \left| \frac{d[A]}{dt} \right|$$

- 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 dice que al duplicar su concentración se duplica la velocidad, por lo que la dependencia es lineal. Luego, será de orden 1 respecto a A. La ecuación de velocidad será:

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

- c) Las unidades de la velocidad de reacción, al ser una variación de concentración en función del tiempo, son:

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Para deducir las de la constante cinética despeja la constante de la ecuación de velocidad, y ordena las unidades:

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

- d) Al disminuir el volumen a temperatura constante, aumenta la concentración de reactivos y aumentará la velocidad.

**47. A partir de la reacción:**



**explica diferentes maneras de aumentar su velocidad.**

La velocidad de reacción se puede aumentar:

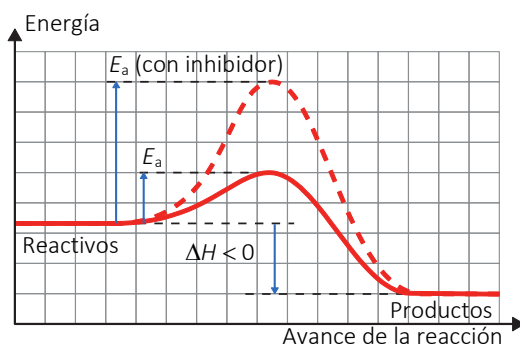
- Aumentando la concentración de los reactivos. Esta solución no es muy útil desde un punto de vista práctico, ya que supone un consumo en exceso de reactivos.
- En un sólido, como el  $\text{CaCO}_3$ , el grado de división aumenta la velocidad.
- Aumentando la temperatura, lo que aumentaría la energía 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.

**QUÍMICA EN TU VIDA (página 164)**

**INTERPRETA**

- 1. Explica, usando el vocabulario de la unidad, qué es un inhibidor. Haz el diagrama de energía comparando entre la reacción con y sin inhibidor.**

La finalidad de los inhibidores es la contraria a la de los catalizadores, disminuyen la velocidad de las reacciones químicas de degradación.



**USA LAS TIC**
**2. Investiga navegando en la web qué es el luminol y para qué se usa.**

Luminol,  $C_8H_7N_3O_2$ , es un derivado del ácido ftálico de masa molar 177,16 g/mol. Es un sólido verdoso poco soluble. Produce una reacción de quimioluminiscencia en contacto con peróxidos en presencia de catalizadores.

Se utiliza en química forense para detectar trazas de sangre, ya que es capaz de detectar cerca de 1  $\mu$ L de sangre en 1 L de disolución.

**REFLEXIONA**
**3. ¿Crees que en los productos alimenticios se debería etiquetar fecha de caducidad o de consumo preferente?**

Respuesta abierta.

**OPINA**
**4. Expón más ejemplos de reacciones químicas de la vida cotidiana en los cuales se controlan los factores que influyen en la reacción.**

- Los pañales llevan sustancias que evitan la descomposición de la urea en amoníaco y así evitar malos olores.
- Estufas catalíticas oxidan el gas a menor temperatura y consumen menos oxígeno, por lo que son menos contaminantes.
- Convertidor catalítico de los automóviles transforma las sustancias nocivas en otras menos nocivas.

