

**TEMA 3: CINÉTICA QUÍMICA**

1	INTRODUCCION.....	105
2	DEFINICION DE VELOCIDAD DE REACCIÓN .....	105
3	ECUACIÓN DE LA VELOCIDAD .....	106
4	MECANISMOS DE REACCIÓN. MOLECULARIDAD.....	108
5	TEORÍA DE LAS COLISIONES. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN ( $E_a$ ).....	108
6	FACTORES DE LOS QUE DEPENDE LA VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN QUÍMICA.....	109
6.1	Estado físico de los reactivos. ....	109
6.2	Concentración de los reactivos.....	109
6.3	Temperatura. (Ecuación de Arrhenius).....	110
6.4	Catalizadores.....	110
7	RELACIÓN ENTRE LAS CONCENTRACIONES DE LOS REACTIVOS Y EL TIEMPO.....	111
7.1	Reacción de orden 0: .....	111
7.2	Reacción de orden 1: .....	112
8	PERÍODO DE SEMIREACCIÓN $T_{1/2}$ .....	113
9	Ejercicios: .....	113

**1 INTRODUCCION.**

La **cinética química** consiste en el estudio de las **velocidades** de las reacciones químicas y de los **mecanismos** por los que se llevan a cabo. Mientras que la termodinámica nos indica si una reacción se puede producir o no, la cinética nos informa sobre la velocidad con la que esta se realiza. El estudio de la cinética química nos permite establecer la **relación** entre **velocidad de reacción** y las **variables** que influyen en ella.

**2 DEFINICION DE VELOCIDAD DE REACCIÓN**

La **velocidad** de un proceso químico se define como el **cambio en la concentración de reactivos o productos con respecto al tiempo** en dicho proceso.

Podemos hacer un primer acercamiento al concepto de velocidad de reacción. Si tenemos, por ejemplo, la reacción general:



la velocidad con la que desaparece el reactivo **A** a medida que se desarrolla la reacción será el cociente entre la variación en la concentración de A y el tiempo transcurrido. Es decir, si a un tiempo  $t_0$  (generalmente tomado como origen o 0) la concentración de A era  $[A]_0$  y a un tiempo  $t$  la concentración es  $[A]$ , podríamos definir la velocidad de desaparición de A ( $v_A$ ) como

$$v_A = \frac{[A] - [A]_0}{t - t_0} = \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

Como el reactivo A se va gastando, su incremento será negativo y la velocidad así definida será también negativa. Si nos fijásemos en B y en C y en D obtendríamos expresiones similares

$$v_B = \frac{[B] - [B]_0}{t - t_0} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

$$v_C = \frac{[C] - [C]_0}{t - t_0} = \frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$

$$v_D = \frac{[D] - [D]_0}{t - t_0} = \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

La velocidad de desaparición de B,  $v_B$ , también sería negativa y distinta de la de A (si la reacción es, por ejemplo,  $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ , el hidrógeno desaparece a doble velocidad que el oxígeno, pues por cada molécula de  $O_2$  que reacciona se combinan 2 de  $H_2$ ). En cambio, la  $v_C$  y la  $v_D$  son positivas, pues los productos se forman y por tanto su concentración aumenta. Para **unificar las distintas velocidades** y poder definir una **única velocidad** para la reacción,  $v$ , no las de cada reactivo o producto, se divide cada velocidad parcial  $v_A$ ,  $v_B$ ,  $v_C$  y  $v_D$  entre su coeficiente estequiométrico  $a$ ,  $b$ ,  $c$  o  $d$  y se añade un signo menos a las de los reactivos para convertirlas todas en positivas. Así se define la velocidad de reacción como

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

En el ejemplo de la formación del agua,  $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$$

Así tenemos una única velocidad de reacción, midamos como varia A, B, C o D.

Esa velocidad anteriormente definida es una **velocidad promedio**, como en cinemática. Si queremos calcular la velocidad instantánea, la velocidad en un instante determinado, debemos hacer el cociente cuando el denominador, el intervalo de tiempo  $\Delta t$ , se hace cada vez más pequeño, tiende a 0.

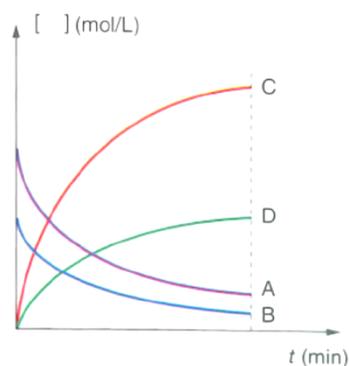
$$v = -\frac{1}{a} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

#### Notas adicionales:

- la derivada tiene como interpretación geométrica la pendiente de la recta tangente a un punto de la gráfica [concentración]-t. En la figura anterior vemos que la pendiente, si nos fijamos en el producto C, por ejemplo, irá disminuyendo a medida que avanza la reacción, porque los reactivos se van agotando. La velocidad es máxima al principio y luego disminuye según pasa el tiempo.
- Las derivadas (pendientes) de las curvas de los reactivos son negativas porque su concentración va disminuyendo con el tiempo, mientras que las de los productos son positivas porque su concentración aumenta con el tiempo.
- Las unidades de la velocidad son las de [concentración]/t, es decir,  $\text{moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .



- Supongamos una reacción del tipo:  $2A + B \rightarrow 3C + D$ .
  - Escribe la fórmula de la velocidad de reacción en función de la concentración de cada una de las especies que intervienen en el proceso.
  - Si suponemos que comenzamos con 1 mol de A y otro de B en un matraz de 1 L y encontramos que a los 10 minutos hay en el recipiente 0,9 moles de B, halla la velocidad media de reacción y las concentraciones de cada sustancia en ese momento.



### 3 ECUACIÓN DE LA VELOCIDAD

La ecuación que relaciona la velocidad de reacción con las variables que influyen en ella se denomina **ecuación de velocidad** (o ecuación cinética o ley de velocidad o ley cinética).

En reacciones homogéneas, las variables que modifican la velocidad de reacción son: la concentración, la temperatura y la presencia o no de un catalizador. Por tanto, la ecuación será función de ellas:

$$v = f(\text{concentración, temperatura, catalizador})$$

Experimentalmente se comprueba, como decíamos antes, que la velocidad de reacción disminuye a medida que pasa el tiempo, debido a la **disminución en la concentración de los reactivos**. La ecuación de la velocidad debe reflejar ese hecho, así como la temperatura a la que se realiza y el catalizador empleado.

La forma más sencilla de relacionar  $v$  con las concentraciones de los reactivos se puede hacer mediante una proporcionalidad directa entre la velocidad de reacción y las concentraciones de los reactivos elevadas a una determinada potencia. Para la reacción  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  sería:

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

donde:

- $\alpha$ : orden de reacción respecto al reactivo A.
- $\beta$ : orden de reacción respecto al reactivo B
- $n$ : La suma de  $\alpha + \beta$  es lo que se conoce como orden total o global de reacción,  $n$ .
- $k$ : constante de velocidad. Distinta para cada reacción. Sus unidades no serán iguales para todas las reacciones, pues dependerán del orden total  $n$ . Serán  $L^{n-1} \cdot mol^{1-n} \cdot s^{-1}$

### 2 notas importantes:

- $\alpha$  y  $\beta$  no tienen necesariamente que coincidir con  $a$  y  $b$ , respectivamente. Sólo coinciden en las reacciones **elementales**, que son aquellas reacciones cuyo mecanismo transcurre en una única etapa, tal y cómo se escribe en la ecuación química que representa a la reacción. Así sucede en la reacción  $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$ , cuya ecuación de velocidad tiene la forma:  $v = k[H_2][I_2]$  y es una reacción elemental que sucede en una sola etapa, tal y como está escrita, por el choque de una molécula de  $H_2$  con otra de  $I_2$  con la energía y orientación adecuada. Resulta curioso que para una reacción muy parecida,  $Br_2(g) + H_2(g) \rightarrow 2HBr$  se proponga un mecanismo con 5 etapas: <http://goo.gl/V2f2C>
- El orden de reacción siempre se define en términos de concentración de reactivos y nunca de productos.

El **método** más usado para averiguar el orden de reacción de cada reactivo ( $\alpha, \beta$ , ...) se basa en cambiar la **concentración inicial del reactivo** para el que estamos determinando el orden, manteniendo las concentraciones iniciales de todos los demás reactivos sin variar. Si al duplicar la concentración inicial de A, por ejemplo, vemos que la velocidad inicial de la reacción se duplica, pensaremos que  $\alpha = 1$  (se dice que es de primer orden respecto de A), ya que si  $v = k[A]^\alpha$  ( $k$  sería  $k \cdot [B]^\beta$ , que se mantiene constante), al duplicar  $[A]$  se duplicará  $v$ . Si al duplicar A se cuadruplica  $v$  pensaremos que el orden de A,  $\alpha$ , es 2., ya que si  $v = k[A]^\alpha$ , si  $[A]' = 2[A]$ ,  $v' = k[A']^\alpha = k4[A]^\alpha = 4v$ .



2.- **EJEMPLO:** Determinar el orden de reacción:  
 $CH_3-Cl(g) + H_2O(g) \rightarrow CH_3-OH(g) + HCl(g)$  usando los datos de la tabla.  
 $v = k[CH_3-Cl]^\alpha[H_2O]^\beta$

Experiencia	$[CH_3-Cl]$ (mol/L)	$[H_2O]$ (mol/L)	$v$ ( $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ )
1	0,25	0,25	2,83
2	0,50	0,25	5,67
3	0,25	0,5	11,35

**Sol:** En las experiencias 1 y 2 vemos que no cambia  $[H_2O]$  luego el cambio de  $v$  se debe al cambio de  $[CH_3-Cl]$ . Como al duplicar  $[CH_3-Cl]$  se duplica la velocidad podemos deducir que el orden de reacción respecto del  $CH_3-Cl$  es 1.

En las experiencias 1 y 3 vemos que no cambia  $[CH_3-Cl]$  luego el cambio de  $v$  se debe al cambio de  $[H_2O]$ . Como al duplicar  $[H_2O]$  se cuadruplica la velocidad podemos deducir que el orden de reacción respecto del  $H_2O$  es 2.

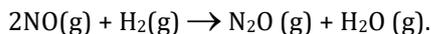
Por tanto, la ecuación de velocidad en este caso se expresará:

$$v = k[CH_3-Cl][H_2O]^2$$

Y el orden total de la reacción es 3. El valor de  $k$  se calcula a partir de cualquier experiencia y resulta  $181,4 \text{ mol}^{-2}\text{L}^2\text{s}^{-1}$ .



3.- El óxido nítrico, NO, reacciona con hidrógeno formando óxido nitroso, N<sub>2</sub>O:



En una serie de experimentos se han obtenidos los siguientes resultados: Determinar la ecuación de la velocidad y calcular el valor de la constante de velocidad.

Experiencia	Concentración inicial (mol L <sup>-1</sup> )		Velocidad inicial (mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
	[NO]	[H <sub>2</sub> ]	
1ª	0,064	0,022	$2,6 \cdot 10^{-2}$
2ª	0,064	0,044	$5,2 \cdot 10^{-2}$
3ª	0,128	0,022	0,10

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

#### 4 MECANISMOS DE REACCIÓN. MOLECULARIDAD.

La reacción:  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ , cuya ecuación de velocidad tiene la forma:  $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$ , es una **reacción elemental** (que sucede en una sola etapa) y para que suceda es necesario el choque de dos moléculas (una de H<sub>2</sub> y otra de I<sub>2</sub>). Se dice que es una reacción "bimolecular".

Se llama **molecularidad** al número de moléculas de reactivos que colisionan simultáneamente para formar el complejo activado en una reacción elemental. Se trata de un número entero y positivo. Así hablamos de reacciones unimoleculares, bimoleculares, trimoleculares, etc... Generalmente, en reacciones elementales, la molecularidad coincide con el orden de reacción y los *exponentes de la ley de velocidad coinciden con los coeficientes estequiométricos de la reacción elemental*.

Sin embargo, la mayoría de las reacciones químicas no son elementales, ya que muchas implicarían en ese caso la colisión simultánea de 3 o más moléculas, cosa improbable, sino que implican una serie de pasos o etapas. El conjunto de estas etapas se conoce como "**mecanismo de la reacción**". Las sustancias que van apareciendo y que no son los productos finales se conocen como "**intermedios de reacción**".

La velocidad de la reacción dependerá de las sustancias que reaccionen en la etapa más lenta.

**Ejemplo de mecanismo de reacción:**

La reacción siguiente:  $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$  sucede en dos etapas:

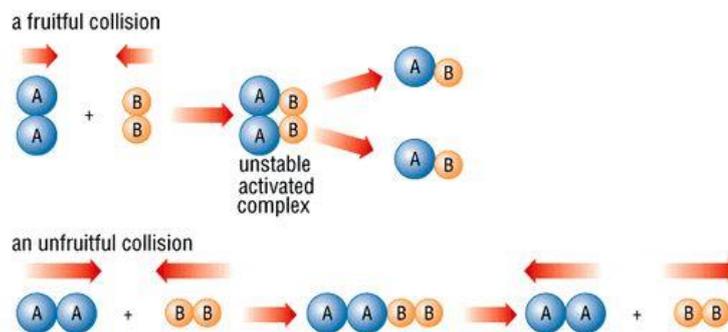
- 1ª etapa (lenta):  $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_3$
- 2ª etapa (rápida):  $\text{NO}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CO}_2$

La reacción global es la suma de las dos. NO<sub>3</sub> es un "intermedio de reacción". Como en la etapa lenta intervienen dos moléculas de NO<sub>2</sub>,  $v = k[\text{NO}_2]^2$ . La etapa lenta es la que condiciona la velocidad de la reacción, como un vehículo a 50 km/h en una carretera de doble sentido.

#### 5 TEORÍA DE LAS COLISIONES. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (E<sub>a</sub>).

El número de moléculas de productos es proporcional al número de choques entre las moléculas de los reactivos. De éstos, no todos son efectivos:

- bien porque no tienen la orientación adecuada (ver dibujo).
- bien porque no tienen la energía necesaria para constituir el "**complejo activado**", (asociación transitoria de moléculas muy



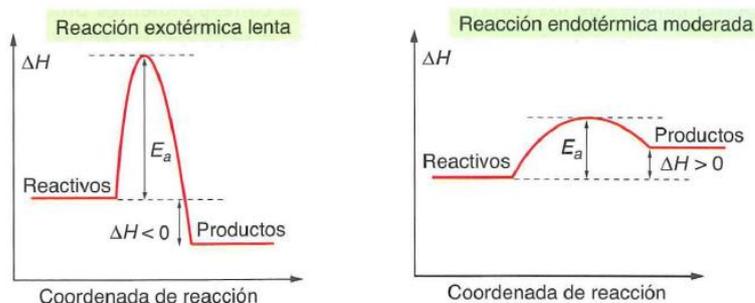
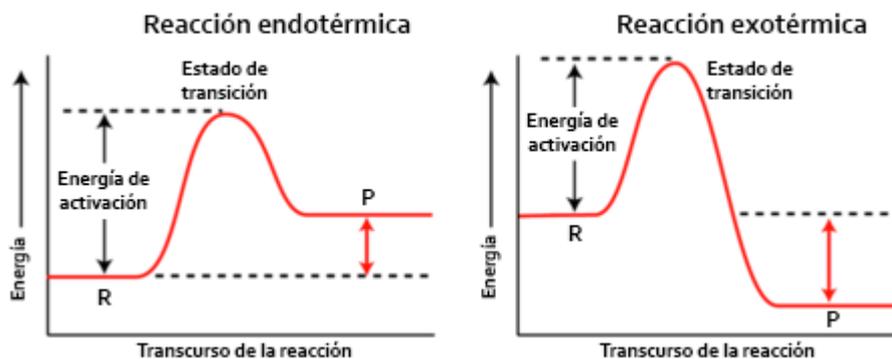
inestable, porque su energía es mayor a la de reactivos y productos por separado, pero por el cual debe transcurrir necesariamente la reacción). La **energía de activación** es la necesaria para formar el "complejo activado", a partir del cual la reacción transcurre de forma natural.

En cualquier caso, es importante no asociar velocidad de reacción alta con proceso exotérmico y velocidad de reacción baja con proceso endotérmico.

Lo que determina que una reacción sea rápida o lenta es el valor de la

energía de activación, o energía necesaria para alcanzar el complejo activado, cuya formación no solo necesita una determinada cantidad de energía, sino también la orientación adecuada de las moléculas en el choque.

Según esto, puede darse el caso de procesos exotérmicos cuya reacción sea lenta, ya que el salto energético correspondiente a la energía de activación es muy elevado, y procesos endotérmicos con velocidad de reacción relativamente alta, si la energía de activación es fácil de conseguir por los reactivos.



## 6 FACTORES DE LOS QUE DEPENDE LA VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN QUÍMICA.

- Naturaleza de las sustancias.
- Estado físico.
- Superficie de contacto o grado de pulverización (en el caso de sólidos)
- Concentración de los reactivos.
- Temperatura.
- Presencia de catalizadores.

### 6.1 Estado físico de los reactivos.

Cuando los reactivos se encuentran en estado gaseoso o en disolución las reacciones son más rápidas que si se encuentran en estado líquido o sólido.

En las reacciones heterogéneas la velocidad dependerá de la superficie de contacto entre ambas fases, siendo mayor cuanto mayor es el grado de pulverización.

### 6.2 Concentración de los reactivos.

En la ecuación de velocidad ya observamos la influencia que tenían los reactivos o al menos alguno de ellos en la velocidad de la reacción. En general, al augmentar la concentración de éstos se produce con mayor facilidad el choque entre moléculas y augmenta la velocidad.

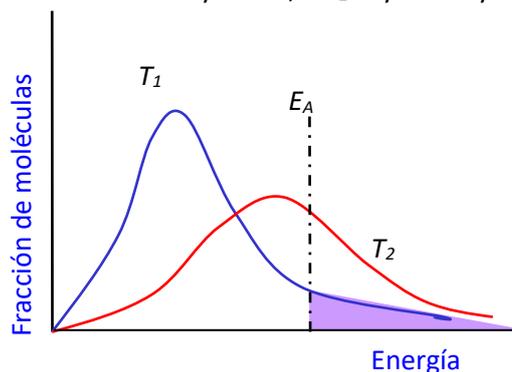
### 6.3 Temperatura. (Ecuación de Arrhenius).

La constante de velocidad, y por tanto la velocidad de una reacción, aumenta si aumenta la temperatura, porque la fracción de moléculas que sobrepasan la energía de activación es mayor. Así, a  $T_2$  hay un mayor porcentaje de moléculas con energía suficiente para producir la reacción que a  $T_1$  (área sombreada).

La variación de la constante de la velocidad con la temperatura viene recogida en la **ecuación de Arrhenius**:

$$k = Ae^{-E_A/RT}$$

- $k$  = constante de velocidad
- $A$  = factor de frecuencia o factor preexponencial. Representa al nº de colisiones con la geometría adecuada para reaccionar.
- $E_A$  = Energía de activación, en kJ/mol. El factor  $e^{-E_A/RT}$  representa a la fracción de moléculas con energía superior a  $E_A$ , aptas por tanto para proseguir la reacción si chocan.
- $T$  = temperatura absoluta.
- $R = 8,31 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$



Normalmente se expresa de forma logarítmica para calcular  $E_0$ .

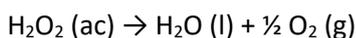
$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

ecuación de una recta de la forma  $y = m x + n$ , y que sirve también para calcular la  $E_A$ , conocida  $k$ , a diferentes temperaturas. El aumento de  $k$  con la temperatura es tanto mayor cuanto mayor sea  $E_A$ .

### 6.4 Catalizadores

Un catalizador es una sustancia que afecta a la velocidad de la reacción y, sin embargo, no se consume en ella, se recupera intacto al final y de hecho no aparece en la ecuación global ajustada. Modifican el mecanismo y por tanto la  $E_A$  de la reacción. Sin embargo, **no modifican las constantes de los equilibrios.**

Un ejemplo de catálisis es la descomposición del agua oxigenada:



Esta reacción transcurre lentamente en condiciones normales.

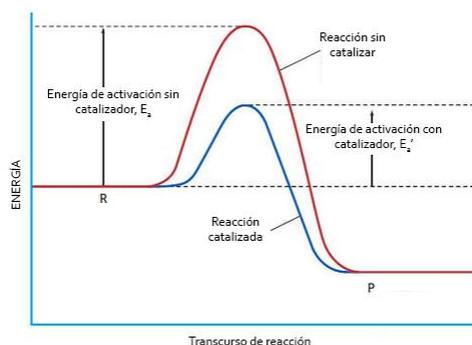
Sin embargo, si se añade un poco de  $\text{MnO}_2$  o de  $\text{KI}$  ocurre casi instantáneamente.

Aunque el catalizador interviene en la reacción, no aparece en los ajustes estequiométricos, ya que lo que se consume en una etapa es regenerado en pasos posteriores, por lo que no se gasta en el transcurso de la reacción (aunque sí pueda perder efectividad, a lo que llamamos **envenenamiento** del catalizador).

Generalmente se reserva la palabra **catalizador** para las sustancias que aceleran la velocidad de reacción. Si una sustancia disminuye la velocidad de reacción se la denomina **inhibidor** o catalizador negativo (estos hacen que la energía de activación aumente).

Los catalizadores pueden clasificarse en:

- **Homogéneos**: en la misma fase que los reactivos. Por ejemplo:  $2\text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3 (\text{g})$  se cataliza mediante la adición de otro gas, el  $\text{NO}_2 (\text{g})$ .



- **Heterogéneos:** se encuentra en distinta fase. Es muy usado en la industria y suele funcionar mediante la *adsorción* de las moléculas que van a reaccionar (gases generalmente) sobre la superficie del catalizador (sólido), que les pone en contacto. El ejemplo más representativo sería el catalizador de los coches, dispositivo acoplado antes de la salida de gases del tubo de escape que favorece la eliminación de los peligrosos monóxido de carbono (CO) producido por combustión incompleta, hidrocarburos no quemados y óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) que producen la lluvia ácida. En los modernos catalizadores de 3 vías<sup>1</sup>, las reacciones catalizadas por metales como el rodio (Rh) o el Platino (Pt) son:
  - Reducción de óxidos de nitrógeno a nitrógeno y oxígeno:  $2\text{NO}_x \rightarrow x\text{O}_2 + \text{N}_2$
  - Oxidación de monóxido de carbono a dióxido de carbono:  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$
  - Oxidación de hidrocarburos no quemados a dióxido de carbono y agua:  $\text{C}_x\text{H}_{2x+2} + [(3x+1)/2] \text{O}_2 \rightarrow x\text{CO}_2 + (x+1) \text{H}_2\text{O}$ .

## 7 RELACIÓN ENTRE LAS CONCENTRACIONES DE LOS REACTIVOS Y EL TIEMPO

Una vez que hemos estudiado el orden de reacción es importante saber que los órdenes más frecuentes de reacción son cero, uno y dos, raramente encontraremos procesos químicos en los que el orden de reacción sea superior. Si integramos la ecuación de velocidad se puede obtener el valor de la concentración en función del tiempo transcurrido.

Para ello tomaremos como ejemplo una reacción general del tipo:  $\text{A} \rightarrow \text{Productos}$ . Podemos tener los siguientes órdenes de reacción:

### 7.1 Reacción de orden 0:

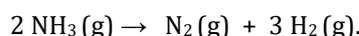
En estas reacciones  $v = k[\text{A}]^0 = k$ , es decir, la velocidad es constante e independiente de la concentración de los reactivos. Si escribimos la ecuación de la velocidad:

$$v = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k; d[\text{A}] = -kdt; \int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]} d[\text{A}] = -\int_0^t kdt$$

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$



4.- **Ejemplo:** El amoníaco se descompone sobre superficies de tungsteno a 900°C en nitrógeno e hidrógeno, según la siguiente reacción:



A esa temperatura, la constante de velocidad es de  $1,67 \times 10^{-4} \text{ M/min}$ . Determinar cuánto tiempo tardará en descomponerse totalmente el amoníaco, si la presión inicial de éste es de 2 atm.

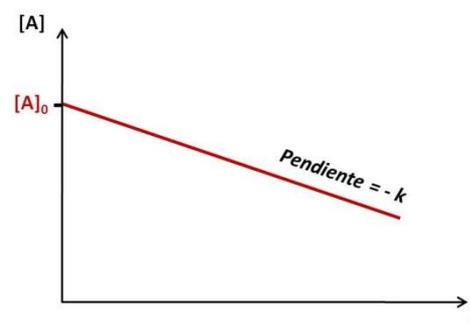
**Sol:** Analicemos las unidades de la constante: molaridad / tiempo. Corresponden a las unidades de una constante de velocidad de orden cero. Por tanto, se cumplirá que:

$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_3]_0 - kt$$

Queremos conocer cuánto tiempo transcurre hasta que la  $[\text{NH}_3] = 0$ . Para ello, necesitamos conocer la concentración inicial de amoníaco. Como es un gas, su molaridad (concentración =  $n/V = p/RT$ ) vendrá dada por:

$$\text{Molaridad} = \frac{p}{RT} = \frac{2 \text{ atm}}{(0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 1193 \text{ K})} = 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,02 \text{ M}$$

Entonces, en nuestra ecuación:



<sup>1</sup> [http://es.wikipedia.org/wiki/Convertidor\\_catal%3%ADtico](http://es.wikipedia.org/wiki/Convertidor_catal%3%ADtico)

$$t = \frac{[NH_3]_0}{k} = \frac{0,02 M}{1,67 \cdot 10^{-4} m/min} = 119,8 \text{ min}$$

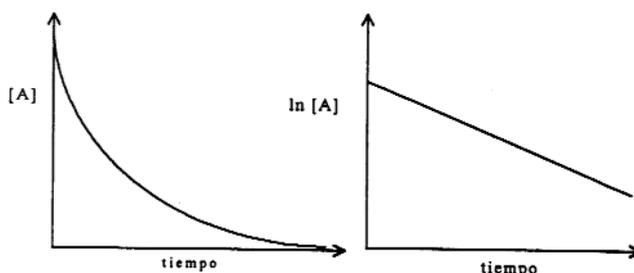
Por tanto, el tiempo necesario para que se consuma totalmente el amoníaco será de **119,8 minutos** (casi dos horas).

### 7.2 Reacción de orden 1:

En este caso, la velocidad es proporcional a la concentración del reactivo A y a medida que vaya transcurriendo la reacción, como éste irá disminuyendo, la velocidad también. El problema puede tratarse matemáticamente como el anterior, aunque el resultado es distinto.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]; \frac{d[A]}{[A]} = -kdt; \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_0^t kdt; \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt; [A] = [A]_0 e^{-kt}$$

En este caso las gráficas [A]-t y ln[A] frente al t serán:



5.- **Ejemplo:** Al cabo de 35 minutos en una reacción de primer orden, ha reaccionado sólo el 30% del reactivo. Determinar:

- La constante de velocidad.
- El porcentaje del reactivo que queda luego de 4 horas.

**Sol:** Es una reacción de primer orden, se cumple entonces:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

Si ha reaccionado el 30% del reactivo, quiere decir que queda un 70% del mismo. Entonces, podemos decir que después de 35 minutos tendremos  $0,7[A]_0$ . Reformulando la ecuación de primer orden usando teoría de logaritmos, tenemos lo siguiente:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

Reemplazando los valores dados, obtenemos:

$$\ln \frac{[A]_0}{0,7[A]_0} = k \cdot (35 \text{ min})$$

Eliminando  $[A]_0$ , llegamos a que:

$$k = \frac{-\ln 0,7}{35} = 0,01 \text{ min}^{-1}$$

Ahora, usando nuevamente nuestra ecuación, podemos determinar qué concentración de A queda luego de 4 horas:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = (0,01 \text{ min}^{-1}) \cdot (4 \text{ horas}) \cdot \left(\frac{60 \text{ min}}{1 \text{ hora}}\right) = 2,4$$

$$\frac{[A]_0}{[A]} = e^{2,4} = 11$$

Por tanto, la fracción que queda sin reaccionar la determinamos invirtiendo el cociente anterior:

$$[A] = \frac{[A]_0}{11}; \text{fracción sin reacción} = \frac{[A]}{[A]_0} \cdot 100 = \frac{100}{11} = 9\%$$

Quiere decir que, luego de cuatro horas, queda un 9% del reactivo inicial.

## 8 PERÍODO DE SEMIREACCIÓN $T_{1/2}$

El **periodo de semirreacción** es el tiempo que ha transcurrido hasta que la concentración de reactivo se reduce a la mitad.

Si tenemos una reacción general del tipo  $A \rightarrow \text{Productos}$ , y medimos el tiempo transcurrido hasta que la concentración de los reactivos A se reduzca a la mitad, obtendremos:

- Para una cinética de orden cero:

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - kt_{1/2} ; kt_{1/2} = \frac{[A]_0}{2} ; t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

El periodo de semirreacción depende de la concentración inicial.

- Para una cinética de orden 1:

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 e^{-kt_{1/2}} ; -\ln 2 = -kt_{1/2} ; t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

que es independiente de la concentración inicial.

## 9 Ejercicios:

- 6.- **(225-J17)** Para la reacción:  $A + B \rightarrow \text{Productos}$ , se determinaron experimentalmente las siguientes velocidades iniciales:

Experimento	$[A]_0$ (moles/L)	$[B]_0$ (moles/L)	$v_0 \cdot 10^{-3}$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
1	0,2	0,1	3,4
2	0,2	0,3	10,20
3	0,4	0,3	40,80

Calcule numéricamente:

- La ley de velocidad para la reacción. (1,0 puntos)
- El orden de la reacción (total y parciales). (0,3 puntos)
- La constante de velocidad y la velocidad de la reacción si las concentraciones iniciales de A y de B son 0,50 M.

$$S: v = k[A]^2[B]; 8,5 \cdot 10^5 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}; 1,06 \cdot 10^5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

- 7.- **(232-S17)** Indique, justificando la respuesta, si las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas:
- Cuando se añade un catalizador a una reacción, ésta se hace más exotérmica y su velocidad aumenta. (0,5 puntos)
  - En general, las reacciones químicas aumentan su velocidad cuanto más alta es su temperatura. (0,5 puntos)
  - Las reacciones químicas entre compuestos iónicos en disolución suelen ser más rápidas que en fase sólida. (0,5 puntos)
  - La velocidad de las reacciones químicas, en general, es mayor en las disoluciones concentradas que en las diluidas. (0,5 puntos)
- 8.- **(29-J08)** Indique, justificando la respuesta, si las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas:
- Cuando se añade un catalizador a una reacción, ésta se hace más exotérmica y su velocidad aumenta. (0,5 puntos)
  - En general, las reacciones químicas aumentan su velocidad cuanto más alta es su temperatura. (0,5 puntos)
  - Las reacciones químicas entre compuestos iónicos en disolución suelen ser más rápidas que en fase sólida. (0,5 puntos)
- 9.- **(PAU Madrid-S14)**- La reacción ajustada  $A + B \rightarrow 2 C$  tiene un orden de reacción dos respecto a A y uno respecto a B. Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:
- El orden total de la reacción es 2.
  - Las unidades de la constante cinética son  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

- c) El valor de la constante cinética no se modifica si se duplica la concentración de A.  
 d) La velocidad de la reacción es  $v = -(1/2) d[A]/dt$ .

- 10.- Para una determinada reacción:  $A \rightarrow \text{Productos}$ , se han obtenido los datos de la tabla. Calcula el orden de reacción y la constante de velocidad:

[A] (molL <sup>-1</sup> )	v <sub>0</sub> (mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
0,01	0,040
0,02	0,16
0,04	0,64

$$S: v = k[A]^2; k = 400$$

- 11.- Contesta cuál es el orden global de una reacción cuya ecuación de velocidad es  $v = k[A]^2[B]^3$ . Di también el orden parcial respecto a los dos reactivos A y B.  
 12.- La descomposición del pentóxido de dinitrógeno en dióxido de nitrógeno y oxígeno responde a una reacción de orden uno cuya constante de velocidad a 45°C vale  $5,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Suponiendo que la concentración inicial de  $\text{N}_2\text{O}_5$  es 0,25 M:  
 a) ¿Cuál será la concentración después de 3,2 minutos?  
 b) ¿Qué tiempo debe transcurrir hasta que la concentración de  $\text{N}_2\text{O}_5$  sea de 0,15 M?  
 c) ¿Cuánto tiempo tardará en transformarse el 62% del  $\text{N}_2\text{O}_5$  (¿Cuánto no ha reaccionado?)?  
**S: a) 0,23 M; b) 17 min; c) 32 min**

- 13.- **(PAU Madrid-J17)** Se ha encontrado que la velocidad de la reacción  $A(g) + 2 B(g) \rightarrow C(g)$  solo depende de la temperatura y de la concentración de A, de manera que si ésta se triplica, también se triplica la velocidad de la reacción.  
 a) Indique los órdenes de reacción parciales respecto de A y B, así como el orden total.  
 b) Escriba la ley de velocidad.  
 c) Justifique si para el reactivo A cambia más de prisa la concentración que para el reactivo B.  
 d) Explique cómo afecta a la velocidad de reacción una disminución de volumen a temperatura constante.

- 14.- **(PAU Madrid-Modelo14)**.- La ecuación de velocidad para la reacción  $2A + B \rightarrow C$  viene dada por la expresión:  $v = k[A][B]^2$ . Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:  
 a) Duplicar la concentración de B hace que la constante cinética reduzca su valor a la mitad.  
 b) El orden total de la reacción es igual a 3.  
 c) Se trata de una reacción elemental.  
 d) Las unidades de la constante cinética son {tiempo}<sup>-1</sup>.

- 15.- **(PAU Madrid-S12)**- Considere la reacción exotérmica  $A + B \rightarrow C + D$ . Razone por que las siguientes afirmaciones son falsas para este equilibrio:  
 a) Si la constante de equilibrio tiene un valor muy elevado es porque la reacción directa es muy rápida.  
 b) Si aumenta la temperatura, la constante cinética de la reacción directa disminuye.  
 c) El orden total de la reacción directa es igual a 3.  
 d) Si se añade un catalizador, la constante de equilibrio aumenta.

- 16.- **(PAU Madrid-J12)**- Para la reacción  $A + B \rightarrow C$  se obtuvieron los siguientes resultados:

ENSAYO	[A] (mol·L <sup>-1</sup> )	[B] (mol·L <sup>-1</sup> )	v (mol·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )
1	0,1	0,1	x
2	0,2	0,1	2x
3	0,1	0,2	4x

- a) Determine la ecuación de velocidad.  
 b) Determine las unidades de la constante cinética k.  
 c) Indique cuál de los dos reactivos se consume más deprisa.

consume más deprisa.

d) Explique cómo se modifica la constante cinética, k, si se añade más reactivo B al sistema.

- 17.- **(PAU Madrid-Modelo12)**- Dada la reacción elemental  $\text{O}_3(g) + \text{O}(g) \rightarrow 2\text{O}_2(g)$ , conteste a las siguientes preguntas:  
 a) ¿Cuáles son los órdenes de reacción respecto a cada uno de los reactivos y el orden total de la reacción?  
 b) ¿Cuál es la expresión de la ecuación de velocidad?  
 c) Si las unidades de la concentración se expresan en mol·L<sup>-1</sup> y las del tiempo en segundos, ¿cuáles son las unidades de la constante de velocidad?  
 d) ¿Qué relación existe entre la velocidad de formación de  $\text{O}_2$  y la de desaparición de  $\text{O}_3$ ?