

TEMA 3: CINÉTICA QUÍMICA

1	INTRODUCCION.....	114
2	DEFINICION DE VELOCIDAD DE REACCIÓN	114
3	ECUACIÓN DE LA VELOCIDAD	115
4	MECANISMOS DE REACCIÓN. MOLECULARIDAD.....	117
5	TEORÍA DE LAS COLISIONES. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (E_a).....	117
6	FACTORES DE LOS QUE DEPENDE LA VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN QUÍMICA.....	119
6.1	Estado físico de los reactivos.	119
6.2	Concentración de los reactivos.....	119
6.3	Temperatura. (Ecuación de Arrhenius).....	120
6.4	Catalizadores.....	120
7	RELACIÓN ENTRE LAS CONCENTRACIONES DE LOS REACTIVOS Y EL TIEMPO.....	121
8	PERÍODO DE SEMIREACCIÓN $T_{1/2}$	123
9	Ejercicios:	123

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 Δt , se hace cada vez más pequeño, tiende a 0.

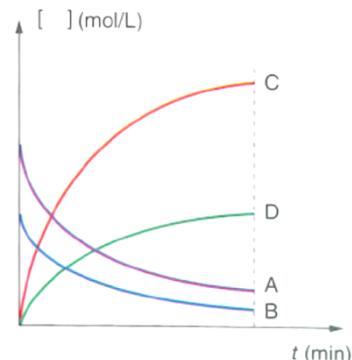
$$v = -\frac{1}{a} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

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, $\text{moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.



- 1.- Supongamos una reacción del tipo: $2A+B \rightarrow 3C+D$.
- a) Escribe la fórmula de la velocidad de reacción en función de la concentración de cada una de las especies que intervienen en el proceso.
 - b) 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:

- α : orden de reacción respecto al reactivo A.
- β : 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:

- α y β 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, $Br_2(g) + H_2(g) \rightarrow 2HBr$ la ecuación de velocidad sea $v = k[H_2][Br_2]^{1/2}$, lo que implica que no es una reacción elemental. Se propone como mecanismo: <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 (α, β, \dots) es el **método de la velocidad inicial**, que 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 y medimos la velocidad inicial de la reacción, la velocidad con la que comienza. 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 $v = k[A]$ (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, α , es 2., ya que si $v = k[A]^2$, si $[A]' = 2[A]$, $v' = k[A']^2 = k4[A]^2 = 4v$.

Experiencia	[CH ₃ -Cl] (mol/L)	[H ₂ O] (mol/L)	v (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,25	0,25	2,83
2	0,50	0,25	5,67
3	0,25	0,5	11,35



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.

$$v = k[CH_3 - Cl]^\alpha[H_2O]^\beta$$

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:

$$v = k[CH_3 - Cl]^1[H_2O]^2$$

Se puede plantear matemáticamente usando la ecuación $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$ con cada experiencia y dividiendo:

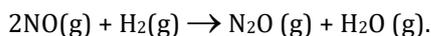
$$\left. \begin{array}{l} \text{Experiencia 1: } 2,83 = k(0,25)^\alpha(0,25)^\beta \\ \text{Experiencia 2: } 5,67 = k(0,5)^\alpha(0,25)^\beta \end{array} \right\} \frac{\text{Experiencia 2}}{\text{Experiencia 1}} > \frac{5,67}{2,83} \approx 2 = \left(\frac{0,5}{0,25}\right)^\alpha = 2^\alpha; \alpha = 1$$

E igual comparando la experiencia 3 con la 2 se obtiene $\beta=2$.

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, N₂O:



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 ⁻¹)		Velocidad inicial (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
	[NO]	[H ₂]	
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 H₂ y otra de I₂). 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): $\text{NO}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CO}_2$

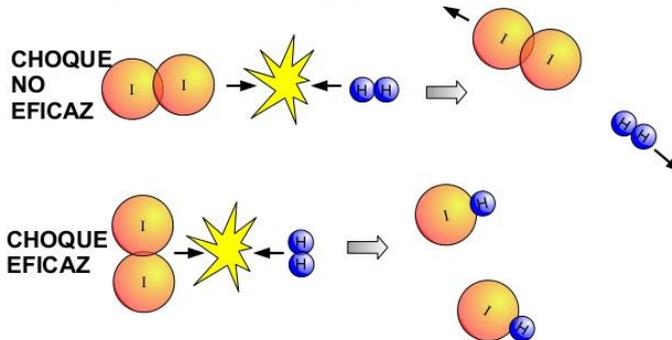
La reacción global es la suma de las dos. NO₃ es un "intermedio de reacción". Como en la etapa lenta intervienen dos moléculas de NO₂, $v = k[\text{NO}_2]^2$. La etapa lenta es la que condiciona la velocidad de la reacción, como un vehículo a 50 km/h en una carretera de doble sentido.

5 TEORÍA CINÉTICA DE LAS COLISIONES. TEORÍA DEL COMPLEJO ACTIVADO.

La primera teoría sobre cómo se producen las reacciones químicas, denominada **teoría cinética de las colisiones**, fue formulada por Lewis en 1918. Una mejora de ésta teoría, denominada **teoría del estado de transición** o **teoría del complejo activado**, fue formulada por Eyring en 1935. Estudiemos brevemente las premisas de ésta última teoría:

- *Las moléculas de los reactivos están en continuo movimiento. Esto es especialmente significativo en los gases, de tal forma que la energía cinética media de las moléculas (la velocidad de las moléculas sigue un patrón estadístico, las hay más lentas y más rápidas) es proporcional a la temperatura absoluta T, del gas.*

- Esas moléculas de reactivos chocan unos contra otros. Recordamos que los choques con las paredes suponen la presión del gas. Muchos de estos choques terminan con las moléculas cambiando de velocidad y dirección, pero sin reacción química entre ellos.
- El nº de colisiones aumentará cuanto mayor sea la temperatura (mayor velocidad, mayor nº de choques y más energéticos) y cuantas más moléculas haya de reactivos (mayor concentración).
- Algunos choques serán efectivos, es decir, producirán el producto. Para que un choque sea efectivo (**Choque eficaz**) deben darse 2 propiedades:
 - Debe tener la orientación adecuada (ver dibujo).



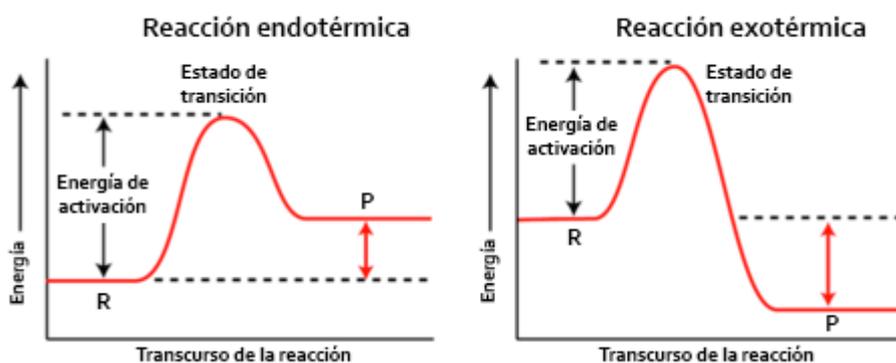
- Debe tener la energía adecuada. Es decir, las moléculas reaccionantes han de tener una energía cinética igual o superior a la denominada **energía de activación**.

Podemos definir la **energía de activación** como la mínima energía que deben tener las moléculas que chocan con la orientación adecuada para formar el complejo activado y que la reacción continúe hacia los productos.

- Para llegar al producto se pasa por un estado intermedio denominado **complejo activado**.

El **complejo activado** es una asociación transitoria de moléculas muy inestable en la que se están formando los nuevos enlaces y debilitándose los antiguos. Se forma cuando las moléculas de reactivo chocan de forma eficaz y en dicho estado se acumula la energía de las moléculas que chocan. Poco después de su formación se descompondrá en las moléculas del producto resultante.

Es el punto de mayor energía en la representación de la reacción en un diagrama.



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

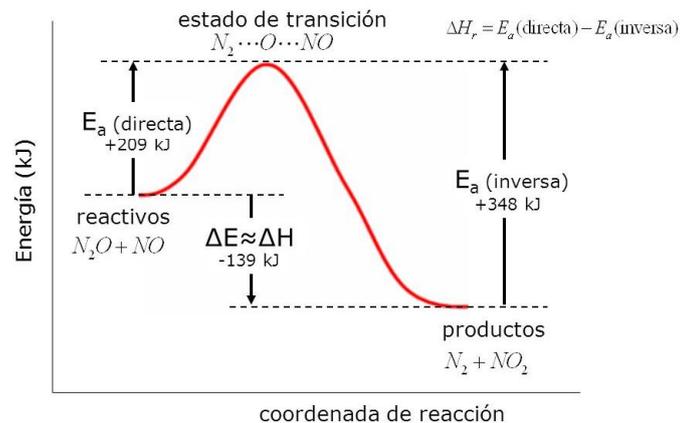
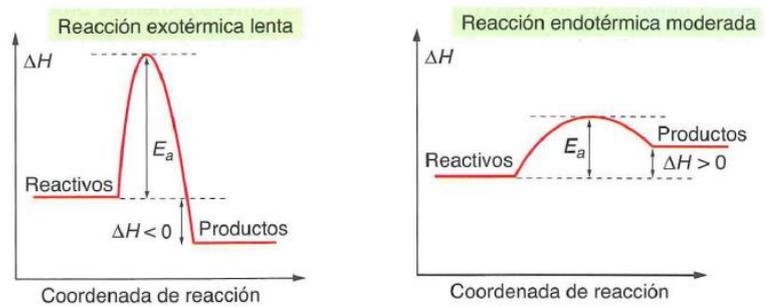
Lo que determina que una reacción sea rápida o lenta es el valor de la energía de activación, o energía necesaria para alcanzar el complejo activado, cuya formación no solo necesita una determinada cantidad de energía, sino también la orientación adecuada de las moléculas en el choque.

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.

Como vemos en la gráfica siguiente, si la reacción inversa (la formación de reactivos a partir de los productos) es posible, proceso que es muy habitual, (de estas reacciones, denominadas **reversibles**, hablaremos en el próximo tema), **se puede establecer una relación entre la entalpía de la reacción, la energía de activación de la reacción directa y la de la reacción inversa:**

$$\Delta H_{\text{reacción}} = E_a(\text{directa}) - E_a(\text{inversa})$$

Si, como ocurre en la gráfica, $E_a(\text{directa})$ es menor que $E_a(\text{inversa})$, eso significa que la reacción es exotérmica, y la diferencia entre ambos valores será negativa, como debe ser.



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, ya que las moléculas en estado gaseoso y los iones disueltos tienen mayor movilidad y por tanto más probabilidad de chocar.

En las reacciones heterogéneas la velocidad dependerá de la superficie de contacto entre ambas fases, siendo mayor cuanto mayor es el grado de pulverización. Cuando atacamos un trozo grande de hierro con HCl la reacción será superficial, si lo hacemos con limaduras de hierro la reacción será total.

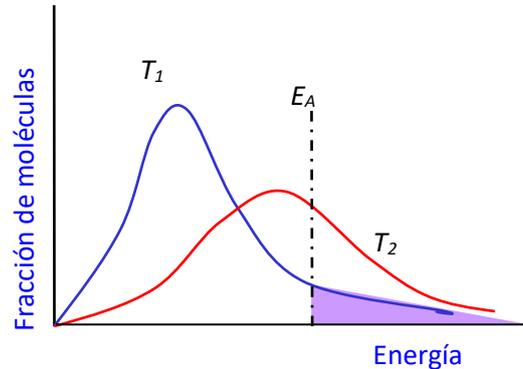
6.2 Concentración de los reactivos.

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 aumentar la concentración de éstos se produce con mayor facilidad el choque entre moléculas y aumenta 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. Según la teoría cinética de los gases la **energía cinética media de las moléculas es proporcional a su temperatura absoluta**¹. Por tanto, a una temperatura mayor T_2 hay un mayor porcentaje de moléculas con energía suficiente para producir la reacción que a T_1 (área sombreada). Además, al aumentar la temperatura, como las moléculas van a mayor velocidad, habrá más choques en la unidad de tiempo y la probabilidad de un choque efectivo aumenta.

Todos estos factores fueron recogidos por Arrhenius en una ecuación que mide la variación de la constante de velocidad con la temperatura.



$$k = Ae^{-E_A/RT} \text{ (ecuación de Arrhenius)}$$

- k = constante de velocidad a una temperatura T dada
- A = factor de frecuencia o factor preexponencial. Representa el tanto por uno de todas las posibles colisiones que son efectivas, que tienen 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 .

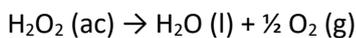
$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

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.

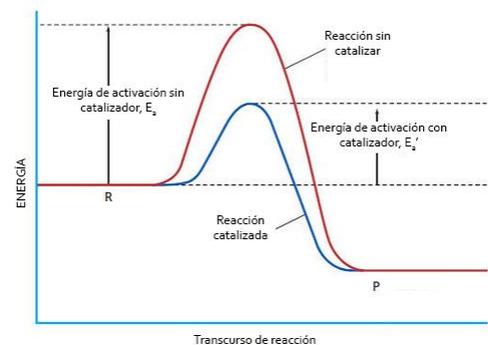
Un ejemplo de catálisis es la descomposición del agua oxigenada:



Esta reacción transcurre lentamente en condiciones normales.

Sin embargo, si se añade un poco de MnO_2 o de KI ocurre casi instantáneamente.

No se debe afirmar en la definición que un catalizador no participa en la reacción, pues si bien es cierto que no aparece en la ecuación química sí que altera los mecanismos de reacción,



¹ La energía cinética media de una molécula (es una media, cada molécula tiene una energía distinta) tiene de valor $E_c = \frac{3}{2}kT$, siendo k la llamada constante de Boltzmann, de valor $R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$. el $\frac{3}{2}$ sale de multiplicar el $\frac{1}{2}$ de la fórmula de la energía cinética por los 3 grados de libertad que tienen las moléculas en su movimiento.

consumiéndose en alguna etapa y liberándose posteriormente en otra etapa, por lo que queda aparentemente intacto, no se gasta en la reacción. Si no participase, ¿cómo la iba a afectar? Si al final no es liberado del todo (porque se produce una unión muy fuerte entre algunos de los reactivos/productos y él) puede llegar a 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_x) que producen la lluvia ácida. En los modernos catalizadores de tres vías², 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:

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

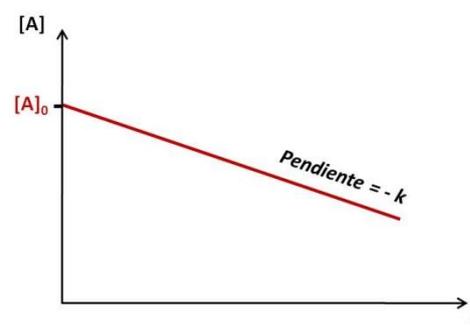
$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$



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.



² http://es.wikipedia.org/wiki/Convertidor_catal%C3%ADtico

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:

$$[NH_3] = [NH_3]_0 - kt$$

Queremos conocer cuánto tiempo transcurre hasta que la $[NH_3]=0$. 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:

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

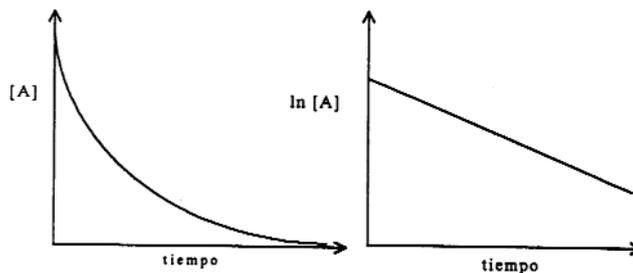
Por tanto, el tiempo necesario para que se consuma totalmente el amoníaco será de **119,8 minutos** (casi dos horas).

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.- 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.

7.- 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] (mol L ⁻¹)	v_0 (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
0,01	0,040
0,02	0,16
0,04	0,64

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

8. (267-J19) La ecuación de velocidad para la reacción: $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$ es de orden 1 respecto al hidrógeno y de orden 1 respecto al yodo.

a. Escriba la ley de velocidad e indique qué unidades tendrá la constante de velocidad. (Hasta 0,5 puntos)

b. Justificando debidamente la respuesta, indique cómo variará la velocidad de la reacción:

i. Si manteniendo la temperatura constante, la presión se hace el doble, (debido a una variación del volumen). (Hasta 0,5 puntos)

ii. Si aumentamos la temperatura. (Hasta 0,5 puntos)

iii. Si se adiciona un catalizador. (Hasta 0,5 puntos)

S: $v = k[H_2][I_2]$; $[k] = \text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{L}$; i. v se cuadruplica; ii. v aumenta (aumenta k); iii. Igual que anterior

9. (277-S19) La velocidad de la reacción $A + 2B \rightarrow C$ en fase gaseosa solo depende de la temperatura y de la concentración de A, de manera que si se duplica la concentración de A, la velocidad también se duplica.

a. Justifique para qué reactivo cambia más deprisa la concentración. (Hasta 0,5 puntos)

b. Escriba la ecuación de velocidad y determine los órdenes parciales respecto de A y de B (Hasta 0,5 puntos)

- c. Indique las unidades de la velocidad de reacción y de la constante de velocidad. (Hasta 0,5 puntos)
 d. Justifique cómo afectará a la velocidad de reacción una disminución del volumen a temperatura constante. (Hasta 0,5 puntos)

S: B , $v = k[A]$, orden $A=1$, orden $B=0$, $[v] = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $[k] = \text{s}^{-1}$, aumenta v

10. (245-J18) Las nieblas de contaminación urbana se deben en parte a los óxidos de nitrógeno. Se ha estudiado la cinética de la reacción exotérmica: $\text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{NO}_2$ y se ha determinado que cuando se duplica la $[\text{O}_2]$ manteniendo constante la $[\text{NO}]$, la velocidad de reacción se duplica; y cuando la $[\text{NO}]$ se duplica manteniendo constante la $[\text{O}_2]$ la velocidad de reacción se hace 4 veces mayor.
- a. Calcule el orden total de la reacción. (Hasta 1,0 puntos)
 b. Determine las unidades de la constante de velocidad, k . (Hasta 0,5 puntos)
 c. Dibuje un gráfico que represente la variación de energía durante el transcurso de la reacción, incluyendo todas las magnitudes de energía implicadas. (Hasta 0,5 puntos)

S: $v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$; orden total 3; $\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

11. (257-S18) El NO (g) reacciona con H_2 (g) para formar N_2O (g) y H_2O (g). Para dicha reacción se determinaron las siguientes velocidades iniciales de reacción para las concentraciones iniciales de reactivos que se indican en la tabla:

Experimento	$[\text{NO}]_0$ (M)	$[\text{H}_2]_0$ (M)	v_0 ($\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$)
1	0,064	0,022	$2,6 \cdot 10^{-2}$
2	0,064	0,044	$5,2 \cdot 10^{-2}$
3	0,128	0,022	$1,0 \cdot 10^{-1}$

Calcule numéricamente:

- a. El orden total de la reacción y los órdenes parciales. (Hasta 1,0 puntos)
 b. La constante de velocidad de la reacción. (Hasta 0,5 puntos)
 c. La velocidad inicial de la reacción para concentración inicial de ambos reactivos igual a 0,08 M. (Hasta 0,5 puntos)

S: $v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$; $K = 0,076 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; $v_0 = 3,87 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$

- 12.- (225-J17) Para la reacción: $A + B \rightarrow \text{Productos}$, se determinaron experimentalmente las siguientes velocidades iniciales:

Experimento	$[\text{A}]_0$ (moles/L)	$[\text{B}]_0$ (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:

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

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

- 13.- (232-S17) Indique, justificando la respuesta, si las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas:
- a. Cuando se añade un catalizador a una reacción, ésta se hace más exotérmica y su velocidad aumenta. (0,5 puntos)
 b. En general, las reacciones químicas aumentan su velocidad cuanto más alta es su temperatura. (0,5 puntos)
 c. Las reacciones químicas entre compuestos iónicos en disolución suelen ser más rápidas que en fase sólida. (0,5 puntos)
 d. La velocidad de las reacciones químicas, en general, es mayor en las disoluciones concentradas que en las diluidas. (0,5 puntos)
- 14.- (PAU Madrid-J18) La reacción $3 \text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow 2 \text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$ es de orden 1 respecto de A y de orden 2 respecto de B.
- a) Escriba la velocidad de la reacción en función de cada especie y justifique si la velocidad de desaparición de B es doble de la velocidad de desaparición de A.
 b) Obtenga las unidades de la constante de velocidad.
 c) Razone si la reacción directa es endotérmica sabiendo que la energía de activación es 35 kJ y la de la reacción inversa es 62 kJ.
 d) Explique cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento de volumen a temperatura constante.

- S: a) F; b) $L^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$; c) Curioso, $\Delta H = E_{\text{activación}}(\text{directa}) - E_{\text{activación}}(\text{inversa}) = -27 \text{ kJ/mol}$; d) Disminuye.**
- 15.- (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 $L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
 - El valor de la constante cinética no se modifica si se duplica la concentración de A.
 - La velocidad de la reacción es $v = -(1/2) d[A]/dt$.
- 16.-** 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 N_2O_5 es 0,25 M:
- ¿Cuál será la concentración después de 3,2 minutos?
 - ¿Qué tiempo debe transcurrir hasta que la concentración de N_2O_5 sea de 0,15 M?
 - ¿Cuánto tiempo tardará en transformarse el 62% del N_2O_5 (¿Cuánto no ha reaccionado?)?
- S: a) 0,23 M; b) 17 min; c) 32 min**
- 17.- (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.
- Indique los órdenes de reacción parciales respecto de A y B, así como el orden total.
 - Escriba la ley de velocidad.
 - Justifique si para el reactivo A cambia más deprisa la concentración que para el reactivo B.
 - Explique cómo afecta a la velocidad de reacción una disminución de volumen a temperatura constante.
- 18.- (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:
- Duplicar la concentración de B hace que la constante cinética reduzca su valor a la mitad.
 - El orden total de la reacción es igual a 3.
 - Se trata de una reacción elemental.
 - Las unidades de la constante cinética son $\{\text{tiempo}\}^{-1}$.
- 19.- (PAU Madrid-J12)-** Para la reacción $A + B \rightarrow C$ se obtuvieron los siguientes resultados:
- | ENSAYO | [A] ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) | [B] ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) | v ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) |
|--------|--|--|--|
| 1 | 0,1 | 0,1 | x |
| 2 | 0,2 | 0,1 | 2x |
| 3 | 0,1 | 0,2 | 4x |
- Determine la ecuación de velocidad.
 - Determine las unidades de la constante cinética k.
 - Indique cuál de los dos reactivos se consume más deprisa.
 - Explique cómo se modifica la constante cinética, k, si se añade más reactivo B al sistema.
- 20.- (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:
- ¿Cuáles son los órdenes de reacción respecto a cada uno de los reactivos y el orden total de la reacción?
 - ¿Cuál es la expresión de la ecuación de velocidad?
 - Si las unidades de la concentración se expresan en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ y las del tiempo en segundos, ¿cuáles son las unidades de la constante de velocidad?
 - ¿Qué relación existe entre la velocidad de formación de O_2 y la de desaparición de O_3 ?
- 21.- (MGH)** Para la reacción en fase gaseosa: $\text{CO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}$. La ecuación de velocidad es $y = k [\text{NO}_2]^2$. Justifica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:
- La velocidad de desaparición del CO es igual que la velocidad de desaparición del NO_2 .
 - La constante de velocidad no depende de la temperatura porque la reacción se produce en fase gaseosa.
 - El orden total de la reacción es 2.
 - Las unidades de la constante de velocidad serán: $\text{mol L}^{-1} \text{ s}$
- 22.- (MGH)** En la reacción: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$, el nitrógeno está reaccionando con una v de 0,4 moles/min.
- ¿A qué velocidad está reaccionando el hidrógeno? ¿Con qué velocidad se está formando el amoníaco?

- b) ¿Con esos valores sería posible proponer valores adecuados para los exponentes α y β de la ecuación: $v = k [\text{N}_2]^\alpha [\text{H}_2]^\beta$ o se necesitarían más datos?
- S: a) El H_2 a $1,2 \text{ mol min}^{-1}$, el NH_3 a $0,8 \text{ mol min}^{-1}$; b) no.**
- 23.- **(MGH)** En presencia del tetracloruro de carbono, el pentaóxido de dinitrógeno se disocia en oxígeno molecular y dióxido de nitrógeno. Experimentalmente se ha comprobado que la cinética de este proceso es de primer orden respecto del reactivo y que la constante de velocidad a 45°C vale $6,08 \cdot 10^{-4}$.
- a) ¿Qué unidades tiene esa constante de velocidad?
- b) Determina el valor de la velocidad de la reacción, a esa temperatura, si la concentración inicial de pentaóxido de dinitrógeno es $0,25 \text{ M}$.
- c) Si se aumentara la temperatura, ¿aumentaría la velocidad de reacción?
- d) Si la concentración inicial disminuyera hasta $0,05 \text{ M}$, ¿en cuánto se modificaría la velocidad de reacción? ¿Por qué?
- S: a) s^{-1} ; b) $v = 1,52 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$; c) correcta; d) en una quinta parte.**
- 24.- **(MGH)** ¿Es posible que una reacción endotérmica y otra exotérmica tengan la misma energía de activación? Ayúdate de un dibujo para dar tu respuesta.
- S: Sí.**
- 25.- **(MGH)** La velocidad de una reacción entre sustancias gaseosas: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ se expresa como: $v = k [\text{A}] [\text{B}]^2$. En función de esa ecuación, contesta a las siguientes preguntas:
- a) ¿Cuál es el orden de la reacción respecto al compuesto A? ¿Y respecto al B?
- b) ¿Esa reacción es bimolecular?
- c) ¿Un cambio de temperatura afectaría a esta reacción?
- d) Si se duplicara la concentración del compuesto A, ¿cómo se modificaría la velocidad de reacción? ¿Y si se duplicara al compuesto B?
- S: a) 1 y 2 ; b) correcta; c) correcta; d) aumentaría 2 y 4 veces respectivamente.**