

EJERCICIOS PROPUESTOS

1 En la reacción $2\text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$ se han formado $0,3 \text{ mol/L}$ de O_2 en 10 segundos. Calcula la velocidad de reacción en ese intervalo de tiempo, referida al reactivo y a los productos.



$$\text{Velocidad de aparición} = v_a = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{0,3(\text{mol/L})}{10(\text{s})} = 0,03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$



2 La velocidad de formación de NOCl según la reacción $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NOCl}(\text{g})$, en cierto intervalo de tiempo, vale $0,005 \text{ mol L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. ¿Cuánto vale, en ese mismo intervalo de tiempo, la velocidad de desaparición de Cl_2 ?



La velocidad de desaparición del Cl_2 está definida por $v_d = -\frac{\Delta[\text{Cl}_2]}{\Delta t}$

Si tenemos en cuenta la estequiometría: $[\text{Cl}_2] = \frac{1}{2} [\text{NOCl}]$, luego:

$$v_d = -\frac{\Delta[\text{Cl}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NOCl}]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} v_{\text{NOCl}} = -\frac{1}{2} \cdot 0,005 \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}} = -0,0025 \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}}$$



3 La ley de velocidad para la reacción $\text{A} \longrightarrow \text{B}$ es de la forma $v = k [\text{A}]^2$. ¿Cuál es el orden de la reacción con respecto a A? ¿Y el orden total?



Orden de reacción respecto de A : 2, el exponente de [A].

Orden de reacción total: 2 ya que la velocidad de reacción sólo depende de A.



4 Razona el motivo por el que se producen los siguientes hechos:

- El hierro no arde en el aire; sin embargo, la lana de hierro sí.
- El ácido clorhídrico concentrado ataca al mármol mucho más rápidamente que el diluido.
- La reacción entre el $\text{F}_2(\text{g})$ y el $\text{H}_2(\text{g})$ es más rápida que la reacción entre el $\text{I}_2(\text{g})$ y el $\text{H}_2(\text{g})$.
- La adición de hierro acelera la reacción de obtención del amoníaco.



a) Al estar dividido, tiene mayor superficie de reacción, aumenta el área de contacto hierro/oxígeno y la velocidad de reacción aumenta.

b) La concentración de los reactivos también aumenta la velocidad de reacción pues al haber más partículas por unidad de volumen aumenta la posibilidad de que interactúen y por tanto más posibilidad hay de que se produzcan choques eficaces que den lugar a reacción.

c) A igualdad de los demás factores, el estérico o de orientación también influye en la velocidad de reacción ya que aunque tengan la energía suficiente si el choque no se produce con la orientación

adecuada los enlaces no se rompen para recombinarse. Si las moléculas que reaccionan son de tamaños más parecidos (F_2 y H_2) es más fácil que choquen frontalmente que si una es mucho más grande que la otra (I_2 y H_2) entre las que pueden darse muchos choques laterales o traseros que no son eficaces.

d) El hierro actúa como catalizador favoreciendo por adsorción el contacto entre las moléculas de nitrógeno e hidrógeno.



5) Las energías de activación de dos reacciones son 170 y 28 kJ/mol. ¿Cuál de las dos es la más rápida?



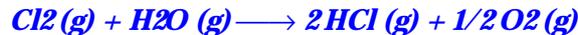
Como la energía de activación es la energía adicional necesaria que han de tener los reactivos para que formen el complejo activado o para que den lugar a choques eficaces, cuanto menor sea esta más partículas de reactivo la alcanzarán y más reaccionarán, aumentando su velocidad, luego la más rápida es la que necesita menor energía de activación, la de 28 kJ/mol.



EJERCICIOS Y PROBLEMAS

SIGNIFICADO DE VELOCIDAD DE REACCIÓN. FACTORES DE QUE DEPENDE

6) Considera la siguiente reacción entre el cloro molecular y el agua en estado gaseoso:



Escribe la relación que existe entre:

a) La velocidad de desaparición de Cl_2 y la de aparición de HCl .

b) La velocidad de aparición de O_2 y la de aparición de HCl .



a) $v(Cl_2) = -\frac{\Delta[Cl_2]}{\Delta t}$ y $v(HCl) = \frac{\Delta[HCl]}{\Delta t}$ como según la estequiometría $[HCl] = 2 [Cl_2]$:

$$v(HCl) = \frac{\Delta[HCl]}{\Delta t} = -\frac{2\Delta[Cl_2]}{\Delta t} = -2 v(Cl_2).$$

b) $v(O_2) = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$ y $v(HCl) = \frac{\Delta[HCl]}{\Delta t}$ como según la estequiometría $[HCl] = 4 [O_2]$:

$$v(HCl) = \frac{\Delta[HCl]}{\Delta t} = \frac{4\Delta[O_2]}{\Delta t} = 4 v(O_2).$$



7) El nitrógeno e hidrógeno moleculares reaccionan entre sí formando amoníaco:



Escribe la relación entre:

a) La velocidad de aparición de NH_3 y la de desaparición de N_2

b) Las velocidades de desaparición de N_2 y de H_2



a) $v(\text{N}_2) = -\frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t}$ y $v(\text{NH}_3) = \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t}$ como según la estequiometría $[\text{NH}_3] = 2 [\text{N}_2]$:

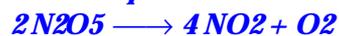
$$v(\text{NH}_3) = \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{2\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = -2 v(\text{N}_2).$$

b) $v(\text{N}_2) = -\frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t}$ y $v(\text{H}_2) = -\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}$ como según la estequiometría $[\text{H}_2] = 3 [\text{N}_2]$:

$$v(\text{H}_2) = -\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = -\frac{3\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = 3 v(\text{N}_2).$$



ⓑ **Bajo ciertas condiciones, la velocidad de descomposición del N_2O_5 :**



vale $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Halla, en esas mismas condiciones, la velocidad a la que se forman el NO_2 y el O_2



$v(\text{N}_2\text{O}_5) = -\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} = -2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ además según la estequiometría e la reacción $[\text{NO}_2] = 2$

$[\text{N}_2\text{O}_5]$ y $[\text{O}_2] = \frac{1}{2} [\text{N}_2\text{O}_5]$, luego:

$$v(\text{NO}_2) = \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = -\frac{2\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} = -2 \frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} = -2 \cdot v(\text{N}_2\text{O}_5) = -2 \cdot (-2,5 \cdot 10^{-6}) \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} = 5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

$$v(\text{O}_2) = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = -\frac{\frac{1}{2}\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} v(\text{N}_2\text{O}_5) = -\frac{1}{2} \cdot (-2,5 \cdot 10^{-6}) \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} = 1,25 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$



Ⓒ **En una olla a presión, cuyo interior se encuentra a la temperatura de 110°C , las comidas tardan en cocinarse la mitad de tiempo que en una cazuela abierta. Explica por qué.**



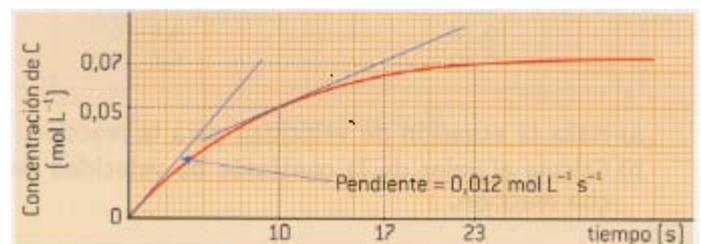
Porque la velocidad de cocción aumenta con la temperatura, pues aumenta el porcentaje de partículas activadas, reduciéndose el tiempo de cocción a la mitad.



Ⓓ **A partir de los datos suministrados en la siguiente figura, correspondientes a esta reacción: $A+B \longrightarrow 2C$**

Calcula:

- La velocidad inicial de formación de C.
- La velocidad inicial de desaparición de A.
- Los moles/litro de A que han reaccionado al cabo de 23 s.
- La velocidad de formación de C en $t = 10 \text{ s}$.



a) La velocidad inicial de formación de C es el valor de la pendiente de la gráfica concentración de C / tiempo en $t = 0$, luego $v(C)_0 = 0,012 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

b) Como la estequiometría de la reacción nos dice que $[C] = 2[A]$, $v(A)_0 = -v(C)_0/2 = -0,006 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

c) La [C] al cabo de 23 es (según la gráfica) $[C] = 0,07 \text{ mol/L}$ y como $[A] = [C]/2 = 0,07 \text{ mol/L} / 2 = 0,035 \text{ mol/L}$ de A han reaccionado.

d) La velocidad de reacción de C en $t = 10 \text{ s}$ es la pendiente de la gráfica en ese instante $v(C)_{10} = 0,07 \text{ mol/L} / 10 \text{ s} = 0,007 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.



ORDEN DE REACCIÓN Y LEY DE VELOCIDAD

①① La reacción $A(g) \longrightarrow \text{Productos}$, transcurre a una velocidad de $0,012 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ cuando la concentración del reactivo A es de $0,50 \text{ mol /L}$. Determina cuál será la velocidad cuando la concentración de A sea de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ si la reacción es:

- a) De orden 0 con respecto a A.
- b) De primer orden con respecto a A.
- c) De segundo orden con respecto a A.



a) Si es de orden cero $v = k[A]^0 = k$, la velocidad permanece constante con la concentración luego $v([A] = 1,0 \text{ mol/l}) = v([A] = 0,5 \text{ mol/l}) = 0,012 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

b) Si es de primer orden $v = k[A]$ luego $k = \frac{v}{[A]} = \frac{0,012 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}{0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 0,024 \text{ s}^{-1}$ y por tanto:

$v([A] = 1,0 \text{ mol/L}) = k \cdot [A] = 0,024 \text{ s}^{-1} \cdot 1,0 \text{ mol/L} = 0,024 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

c) Si es de 2º orden $v = k[A]^2$ y $k = \frac{v}{[A]^2} = \frac{0,012 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}{(0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})^2} = 0,048 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$. y ahora podemos hallar la velocidad a la otra concentración:

$v = k[A]^2 = 0,048 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1} [A]^2 = 0,048 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1} (1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})^2 = 0,048 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.



①② A una cierta temperatura, la velocidad de la reacción:



vale $0,020 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ cuando la concentración de A es $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Sabiendo que se trata de una reacción de segundo orden con respecto al reactivo A:

- a) Escribe la ecuación de la velocidad de dicha reacción
- b) Halla el valor de su constante de velocidad a dicha temperatura.



a) Si es de primer orden $v = k[A]$, luego la constante vale $k = \frac{v}{[A]} = \frac{0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}{0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 0,2 \text{ s}^{-1}$ y, por tanto, la ecuación de velocidad es $v = k[A] = 0,2 \text{ s}^{-1}\cdot[A]$.

b) La hemos calculado en el apartado anterior y es $k = 0,2 \text{ s}^{-1}$.



①③ *Calcula las unidades de la constante de velocidad de una reacción cuyo orden sea:*

a) 0 b) 1 c) 2 d) 3



a) $v = k \Rightarrow$ unidades de $k = |k| = |v| = \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

b) $v = k\cdot[A] \Rightarrow$ unidades de $k = |k| = \frac{|v|}{|[A]|} = \frac{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} = \text{s}^{-1}$.

c) $v = k\cdot[A]^2 \Rightarrow$ unidades de $k = |k| = \frac{|v|}{|[A]|^2} = \frac{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}{(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^2} = \text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$.

d) $v = k\cdot[A]^3 \Rightarrow$ unidades de $k = |k| = \frac{|v|}{|[A]|^3} = \frac{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}{(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^3} = \text{mol}^{-2}\cdot\text{L}^2\cdot\text{s}^{-1}$.



①④ *En una reacción, cuando se duplica la concentración de un reactivo particular, la velocidad se reduce a la mitad ¿Cuál es el orden de la reacción con respecto a ese reactivo?*



La expresión de la ecuación de velocidad será de la forma $v = k\cdot[A]^\alpha$.

Sea $v =$ velocidad cuando la concentración es $[A]$, $[A]_1 = 2[A]$ entonces $v_1 = v/2$, luego dividiendo:

$$\frac{v}{v_1} = \frac{v}{\frac{v}{2}} = 2 = \frac{k[A]^\alpha}{k[A]_1^\alpha} = \frac{[A]^\alpha}{(2[A])^\alpha} = \left(\frac{1}{2}\right)^\alpha = 2^{-\alpha} \Leftrightarrow \alpha = -1 = \text{orden}$$



①⑤ *La reacción:*



es de tercer orden. Escribe tres posibles expresiones para su ecuación de velocidad.



$$v = k \cdot [A]^2 \cdot [B] ; v = k \cdot [A]^3 ; v = k [A] \cdot [B]^2$$



①⑥ La descomposición del N_2O_5 a $45\text{ }^\circ\text{C}$:



es una reacción de primer orden con respecto al N_2O_5 . Sabiendo que la constante de velocidad, a dicha temperatura, vale $6,0810^{-4}\text{ s}^{-1}$, calcula la velocidad de la reacción cuando:

- a) $[N_2O_5] = 0,10\text{ mol L}^{-1}$.
b) $[N_2O_5] = 0,30\text{ mol L}^{-1}$.



$$v = k [N_2O_5] = 6,08 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1} \cdot [N_2O_5]$$

a) $v = 6,08 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1} \cdot 0,10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 6,08 \cdot 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

b) $v = 6,08 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1} \cdot 0,30\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 1,824 \cdot 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.



①⑦ Para la reacción:



al duplicar la concentración del reactivo A, se duplica la velocidad de la reacción. Sin embargo, cuando se multiplica por tres la concentración del reactivo B, la velocidad solamente se multiplica por 1,73. ¿Cuáles son los órdenes de la reacción con respecto a los reactivos A y B?



La ecuación de velocidad será de la forma $v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$.

Sabemos que si $[A]_1 = 2[A]$ y $[B]_1 = [B] \Rightarrow v_1 = 2v$, pero si $[B]_2 = 3[B]$ y $[A]_2 = [A] \Rightarrow v_3 = 1,73v$, luego relacionando tenemos:

$$\frac{v_1}{v} = \frac{2v}{v} = 2 = \frac{k[A]_1^\alpha [B]_1^\beta}{k[A]^\alpha [B]^\beta} = \frac{k(2[A])^\alpha [B]^\beta}{k[A]^\alpha [B]^\beta} = 2^\alpha \Rightarrow \alpha = 1$$

$$\frac{v_2}{v} = \frac{1,73v}{v} = 1,73 = \frac{k[A]_2^\alpha [B]_2^\beta}{k[A]^\alpha [B]^\beta} = \frac{k([A])^\alpha (3[B])^\beta}{k[A]^\alpha [B]^\beta} = 3^\beta \Rightarrow \beta = \log_3 1,73 = \frac{\log 1,73}{\log 3} \approx 0,5$$

Orden respecto de A = $\alpha = 1$ y orden respecto de B = $\beta = \frac{1}{2}$.



ORDEN DE REACCIÓN Y LEY DE VELOCIDAD

①⑧ A cierta temperatura, el SO_2Cl_2 se descompone según



Un estudio experimental de la velocidad de esta reacción arrojó los siguientes datos:

Concentración inicial de SO_2Cl_2 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Velocidad inicial ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
0,10	$2,2 \cdot 10^{-6}$
0,20	$4,4 \cdot 10^{-6}$
0,30	$6,6 \cdot 10^{-6}$

- a) Halla la ecuación de velocidad para la reacción.
 b) Calcula el valor de la constante de velocidad de dicha reacción.



La ecuación de velocidad será de la forma $v = k [\text{SO}_2\text{Cl}_2]^\alpha$

- a) Como al duplicarse la concentración se duplica la velocidad y al triplicarse la concentración se triplica la velocidad, es evidente que $\alpha = 1$, luego la ecuación de velocidad es $v = k [\text{SO}_2\text{Cl}_2]$.
- b) Si despejamos k y usamos cualesquiera de las tres parejas de datos:

$$k = \frac{v}{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]} = \frac{2,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$



①⑨ A partir de los datos de la tabla siguiente, correspondientes a la velocidad de desaparición del óxido de nitrógeno (II), debido a su reacción con el hidrógeno molecular:

Concentraciones iniciales (mol·L ⁻¹)		Velocidad inicial de desaparición de NO (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
NO	H ₂	
0,15	0,15	0,0025
0,15	0,30	0,0050
0,30	0,15	0,0100

- a) Calcula la ecuación de velocidad de esta reacción:



- b) Calcula el orden de dicha reacción.



La ecuación de velocidad es $v = k \cdot [\text{NO}]^\alpha \cdot [\text{H}_2]^\beta$

- a) Si comparamos la experiencia primera con la segunda en las que permanecen constantes las concentraciones de NO, podremos saber β :

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k[\text{NO}]_2^\alpha [\text{H}_2]_2^\beta}{k[\text{NO}]_1^\alpha [\text{H}_2]_1^\beta} \Leftrightarrow \frac{0,0050}{0,0025} = 2 = \frac{k \cdot 0,15^\alpha \cdot 0,30^\beta}{k \cdot 0,15^\alpha \cdot 0,15^\beta} = \left(\frac{0,30}{0,15}\right)^\beta = 2^\beta \Rightarrow \beta = 1$$

Si comparamos la tercera con la primera en las que $[\text{H}_2]$ permanece constante, podremos hallar α :

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{k[\text{NO}]_3^\alpha [\text{H}_2]_3^\beta}{k[\text{NO}]_1^\alpha [\text{H}_2]_1^\beta} \Leftrightarrow \frac{0,0100}{0,0025} = 4 = 2^2 = \frac{k \cdot 0,30^\alpha \cdot 0,15^\beta}{k \cdot 0,15^\alpha \cdot 0,15^\beta} = \left(\frac{0,30}{0,15}\right)^\alpha = 2^\alpha \Rightarrow \alpha = 2$$

Ahora de cualquiera de ellas podemos hallar la constante, k :

$$k = \frac{v_1}{[\text{NO}]_1^2 [\text{H}_2]_1} = \frac{0,0025}{0,15^3} = 8,4375 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

Luego, hallados α , β y k podemos poner la ecuación de velocidad como:

$$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2] = 8,4375 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$$

b) Según la ecuación de velocidad hallada en el apartado anterior:

Orden parcial respecto al NO = $\alpha = 2$.

Orden parcial respecto al H₂ = $\beta = 1$.

Orden total = $\alpha + \beta = 2 + 1 = 3$.



②① El óxido nítrico, NO, se oxida muy fácilmente a dióxido de nitrógeno según la reacción:



Un estudio experimental de la velocidad de esta reacción, en función de las concentraciones de los reactivos, suministró los datos siguientes:

Concentraciones iniciales (mol·L ⁻¹)		Velocidad inicial de desaparición de NO (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
NO	O ₂	
0,0010	0,0010	7,10
0,0010	0,0040	28,40
0,0030	0,0040	255,60

a) ¿Cuál es la ley de velocidad para esta reacción?

b) ¿Cuánto vale la constante de velocidad?

c) Indica los órdenes parciales de la reacción respecto a los reactivos y el orden total de la reacción.



a) La ecuación de velocidad es $v = k \cdot [\text{NO}]^\alpha \cdot [\text{O}_2]^\beta$

Si comparamos la experiencia primera con la segunda en las que permanecen constantes las concentraciones de NO, podremos saber β :

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k[\text{NO}]_2^\alpha [\text{O}_2]_2^\beta}{k[\text{NO}]_1^\alpha [\text{O}_2]_1^\beta} \Leftrightarrow \frac{28,4}{7,10} = 4 = 2^2 = \frac{k \cdot 0,0010^\alpha \cdot 0,0040^\beta}{k \cdot 0,0010^\alpha \cdot 0,0010^\beta} = \left(\frac{0,0040}{0,0010}\right)^\beta = 4^\beta = 2^{2\beta} \Rightarrow 2\beta = 2; \beta = 1$$

Si comparamos la tercera con la segunda en las que la [O₂] permanece constante, podremos hallar α :

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{k[\text{NO}]_3^\alpha [\text{O}_2]_3^\beta}{k[\text{NO}]_2^\alpha [\text{O}_2]_2^\beta} \Leftrightarrow \frac{255,6}{28,40} = 9 = 3^2 = \frac{k \cdot 0,0030^\alpha \cdot 0,0040^\beta}{k \cdot 0,0010^\alpha \cdot 0,0040^\beta} = \left(\frac{0,0030}{0,0010}\right)^\alpha = 3^\alpha \Rightarrow \alpha = 2$$

Ahora de cualquiera de ellas podemos hallar la constante, k:

$$k = \frac{v_1}{[\text{NO}]_1^2 [\text{O}_2]_1} = \frac{7,10}{0,0010^3} = 7,10 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Luego, hallados α , β y k podemos poner la ecuación de velocidad como:

$$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2] = 7,10 \cdot 10^9 \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

b) La constante de velocidad la hemos hallado en el apartado anterior, $k = 7,1 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

c)

Orden parcial respecto al NO = $\alpha = 2$.

Orden parcial respecto al H₂ = $\beta = 1$.

Orden total = $\alpha + \beta = 2 + 1 = 3$.



21 Al estudiar la reacción $2\text{ICl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{HCl}$ a cierta temperatura, se obtuvieron estos datos:

Concentraciones iniciales (mol·L ⁻¹)		Velocidad inicial de desaparición de NO (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
ICl	H ₂	
0,10	0,10	0,0030
0,20	0,10	0,0060
0,10	0,05	0,0015

*Supongo que sobra un cero y es 0,05

a) Escribe la ecuación de velocidad para dicha reacción.

b) Halla el valor de la constante de velocidad.



a) La ecuación de velocidad es $v = k \cdot [\text{ICl}]^\alpha \cdot [\text{H}_2]^\beta$

Si comparamos la experiencia primera con la segunda en las que permanecen constantes las concentraciones de H₂, podremos saber α :

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k[\text{ICl}]_2^\alpha [\text{H}_2]_2^\beta}{k[\text{ICl}]_1^\alpha [\text{H}_2]_1^\beta} \Leftrightarrow \frac{0,0060}{0,0030} = 2 = \frac{k \cdot 0,10^\alpha \cdot 0,10^\beta}{k \cdot 0,20^\alpha \cdot 0,10^\beta} = \left(\frac{0,10}{0,20}\right)^\alpha = \left(\frac{1}{2}\right)^\alpha = 2^{-\alpha} \Rightarrow \alpha = -1$$

Si comparamos la tercera con la primera en las que [ICl] permanece constante, podremos hallar β :

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{k[\text{ICl}]_3^\alpha [\text{H}_2]_3^\beta}{k[\text{ICl}]_1^\alpha [\text{H}_2]_1^\beta} \Leftrightarrow \frac{0,0015}{0,0030} = \frac{1}{2} = 2^{-1} = \frac{k \cdot 0,10^\alpha \cdot 0,10^\beta}{k \cdot 0,10^\alpha \cdot 0,05^\beta} = \left(\frac{0,10}{0,05}\right)^\beta = 2^\beta \Rightarrow \beta = -1$$

La ecuación de velocidad es $v = k \cdot [\text{ICl}]^\alpha \cdot [\text{H}_2]^\beta = k \cdot [\text{ICl}]^{-1} \cdot [\text{H}_2]^{-1}$

b) Ahora de cualquiera de ellas podemos hallar la constante, k:

$$k = \frac{v_1}{[\text{ICl}]^{-1} [\text{H}_2]^{-1}} = \frac{0,0030}{0,10^3} = 3,0 \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-2}} = 3,0 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$



ENERGÍA DE ACTIVACIÓN. CATÁLISIS

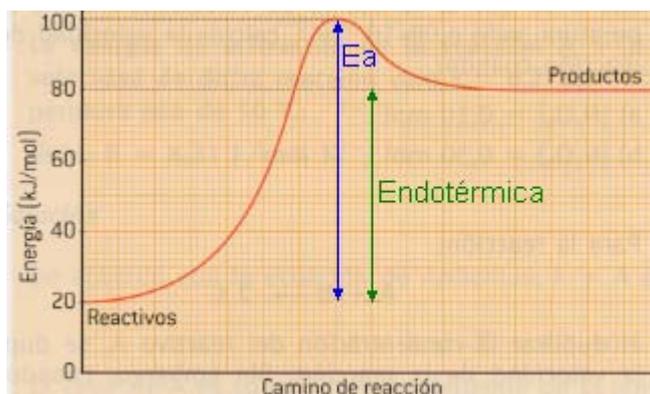
22 La figura muestra el diagrama de energía potencial para el sistema reaccionante $A + B \rightarrow C + D$:

a) ¿Cuánto vale la energía de activación para esta reacción?

b) ¿Se trata de una reacción endotérmica o exotérmica?



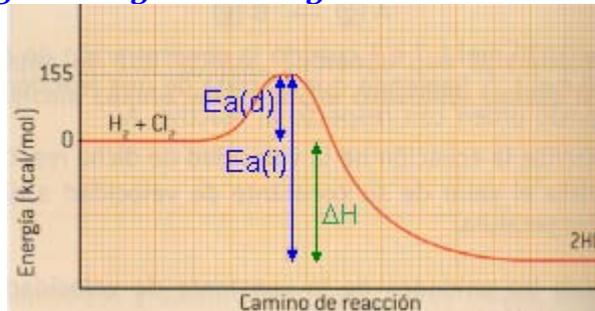
a) $E_a = 100 \text{ kJ/mol} - 20 \text{ kJ/mol} = 80 \text{ kJ/mol}$



b) Es endotérmica pues los reactivos tienen menos energía que los productos, hay que comunicar energía para obtener los productos, $\Delta H_r = 80 \text{ kJ/mol} - 20 \text{ kJ/mol} = 60 \text{ kJ/mol}$



23 Teniendo en cuenta el siguiente diagrama de energía:



correspondiente a la reacción $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl}$, en condiciones estándar:

a) Halla la energía de activación de dicha reacción.

b) Sabiendo que la entalpía estándar de formación del HCl vale $\Delta H_f = -92 \text{ kcal/mol}$, calcula la energía de activación de la reacción inversa.



a) $E_a(d) = 155 \text{ kcal/mol}$, leyendo directamente en el diagrama de energía.

b) Como se puede apreciar en el diagrama: $E_a(i) = E_a(d) + \Delta H_r = 155 \text{ kcal/mol} + 92 \text{ kcal/mol} = 247 \text{ kcal/mol}$



24 Indica cuáles de las siguientes magnitudes cambian su valor en presencia de un catalizador:

a) ΔH_r

b) ΔG_r

c) E_a (energía de activación)

d) v (velocidad de reacción)



Los catalizadores alteran la velocidad de reacción porque modifican (aumentando los negativos y disminuyendo los positivos) la energía de activación del proceso, pero no alteran las magnitudes termodinámicas (calor de reacción, ΔH , y espontaneidad, ΔG .)



25 Indica cuáles de las siguientes proposiciones son correctas:

a) La adición de un catalizador rebaja la energía de activación.

b) La adición de un catalizador modifica la velocidad de reacción directa.

c) La adición de un catalizador modifica la velocidad de reacción inversa.

d) La adición de un catalizador modifica el estado de equilibrio de la reacción.



a) Falsa ya que si el catalizador es negativo, aumenta la energía de activación.

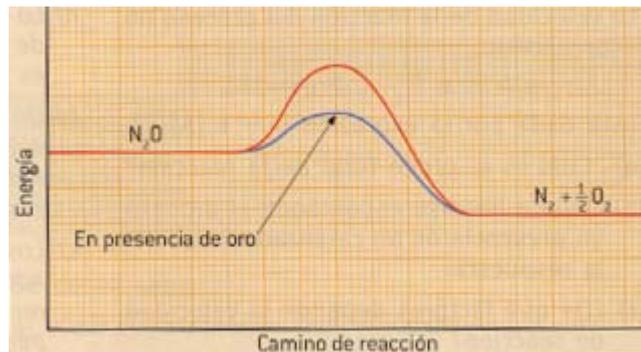
b) Verdadera, es la función de catalizador.

e) Verdadera, ya que si se modifica la velocidad de la reacción directa también se modifica la de la inversa.

d) Falso, un catalizador no altera el equilibrio.



26) A partir de los datos suministrados por la figura siguiente, discute si el oro metálico es o no un catalizador para la descomposición del N_2O en nitrógeno y oxígeno:



Como rebaja la energía de activación sí es un catalizador positivo para la descomposición del N_2O .



CONSTANTE DE VELOCIDAD Y TEMPERATURA (LEY DE ARRHENIUS)

27) Para la reacción:



la energía de activación es 181 kJ/mol . A 500°C , la constante de velocidad es $2,5 \cdot 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

a) ¿A qué temperatura la constante de velocidad es el doble del valor a 500°C ?

b) ¿Cuál es la constante de velocidad a 1000°C ?



a) Para $T_1 = 500 + 273 = 773 \text{ K}$, $k_1 = 2,5 \cdot 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ¿que T_2 hace que $k_2 = 2k_1$?

Utilizamos la ecuación de Arrhenius para dos temperaturas y dividimos:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}} \Rightarrow \frac{2k_1}{k_1} = \frac{e^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{e^{-\frac{E_a}{R \cdot 773}}} \Leftrightarrow 2 = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{773} - \frac{1}{T_2} \right)} \Leftrightarrow \ln 2 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{773} - \frac{1}{T_2} \right) \Leftrightarrow T_2 = \frac{1}{\frac{1}{773} - \frac{R \ln 2}{E_a}} = \frac{1}{\frac{1}{773} - \frac{8,31 \cdot \ln 2}{181000}} =$$

$= 792,5 \text{ K}$ es decir $t_2 = 792,5 - 273 = 519,5^\circ\text{C}$.

b) Ahora volvemos a aplicar la ecuación de Arrhenius para $T_3 = 1000 + 273 = 1273 \text{ K}$:

$$\frac{k_3}{k_1} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_3}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}} = e^{-\frac{E_a}{RT_3} + \frac{E_a}{RT_1}} \Leftrightarrow k_3 = k_1 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_3} + \frac{E_a}{RT_1}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \cdot e^{\frac{181000}{8,31} \left(-\frac{1}{1273} + \frac{1}{773} \right)} = 1601 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



②⑧ La constante de velocidad de la reacción de descomposición del cloruro de nitrosilo:



vale $9,3 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 100°C y $1,0 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 130°C . Calcula la energía de activación de esta reacción.

Dato: $R = 8,31 \text{ J/mol K}$



Aplicando la ecuación de Arrhenius a las dos condiciones:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}} = e^{-\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1}} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \Leftrightarrow \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Leftrightarrow E_a = \frac{R \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = \frac{8,31 \cdot \ln \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{9,3 \cdot 10^5}}{\frac{1}{373} - \frac{1}{403}}$$

$$= 98\,898 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}.$$



②⑨ La constante de velocidad para la descomposición del HI vale $0,079 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 508°C y $0,24 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 540°C . Calcula el valor de la energía de activación de dicha reacción.



$$k_1 = 0,079 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ para } T_1 = 508 + 273 = 781\text{K}.$$

$$k_2 = 0,24 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ para } T_2 = 540 + 273 = 813\text{K}.$$

Es igual que el anterior:

$$E_a = \frac{R \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = \frac{8,31 \cdot \ln \frac{0,24}{0,079}}{\frac{1}{781} - \frac{1}{813}} = 183223,6 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$



③① Para cierta reacción, la constante de velocidad se duplica al elevar la temperatura desde 15°C hasta 25°C . Calcula:

a) La energía de activación, E_a .

b) La constante de velocidad a 100°C si, a 25°C , k vale $1,20^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.



a) k_1 para $T_1 = 15 + 273 = 288\text{K}$.

$k_2 = 3k_1$ para $T_2 = 25 + 273 = 298\text{K}$.

Es igual que el anterior:

$$E_a = \frac{R \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = \frac{8,31 \cdot \ln \frac{2k_1}{k_1}}{\frac{1}{288} - \frac{1}{298}} = 49435 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

b) $k_2 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ si $T_2 = 25 + 273 = 298\text{K}$, ¿ k_3 a $T_3 = 100 + 273 = 373 \text{K}$?

$$\frac{k_3}{k_2} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_3}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}} = e^{-\frac{E_a}{RT_3} + \frac{E_a}{RT_2}} \Leftrightarrow k_3 = k_2 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_3} + \frac{E_a}{RT_2}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \cdot e^{\frac{49435}{8,31} \left(-\frac{1}{373} + \frac{1}{298} \right)} = 0,048 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



③① La velocidad de una reacción aumenta en un factor de 1 000 en presencia de un catalizador a 25 °C. La energía de activación de la reacción sin catalizar es 98 kJ/mol. Si todos los demás factores son iguales, ¿cuál es la energía de activación de la reacción catalizada?



$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a^c}{RT}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}} = e^{-\frac{E_a^c}{RT} + \frac{E_a}{RT}} = e^{\frac{1}{RT} (E_a - E_a^c)} \Leftrightarrow \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{1}{RT} (E_a - E_a^c) \Leftrightarrow E_a^c = E_a - RT \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = 98 \text{ 000 kJ} - 8,31 \cdot 298 \cdot \ln \frac{1000k_1}{k_1} \text{ kJ} = 98 \text{ 000 kJ} - 17 \text{ 106 kJ} = 80 \text{ 894 kJ}.$$



③② Para la reacción:



se han encontrado los datos siguientes:

Constante de velocidad ($\text{Lmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Temperatura °C
7,8	400
10	410
14	420
18	430
24	440

Determina gráficamente la energía de activación de dicha reacción.

Sugerencia: representa $\ln k$ frente a $1/T$.

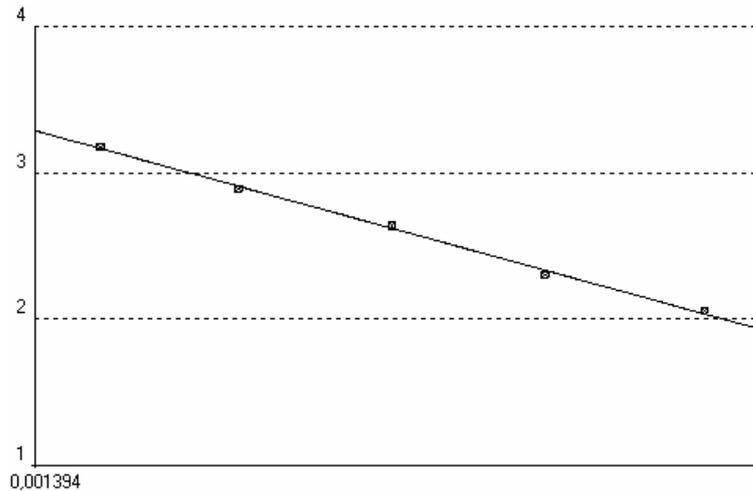


Ampliamos la tabla con tres columnas $\ln k$, T y $1/T$ según se nos sugiere:

Constante de velocidad(k) ($\text{Lmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$\ln k$	Temperatura °C	Temperatura(T) K	$1/T$
7,8	2,054	400	673	$1,486 \cdot 10^{-3}$
10	2,302	410	683	$1,464 \cdot 10^{-3}$
14	2,639	420	693	$1,443 \cdot 10^{-3}$
18	2,890	430	703	$1,422 \cdot 10^{-3}$
24	3,178	440	713	$1,403 \cdot 10^{-3}$

Como la ecuación de Arrhenius es:

$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ si aplicamos logaritmos neperianos a los dos miembros $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$ que es una ecuación de una recta si representamos $\ln k$ frente a $1/T$ en donde la ordenada en el origen es $\ln A$ y su pendiente = $-E_a/R$. Si representamos la segunda columna de la tabla frente a la última tendremos una recta de cuya pendiente podremos calcular la energía de activación:



Como la ecuación de la recta es $y = -13624,64 x + 22,28$, su pendiente es :

$$-13624,64 = -\frac{E_a}{R} \Rightarrow E_a = 13624,64 \cdot R = 13624,64 \cdot 8,31 = 113\,215 \text{ J/mol}$$

También podemos hallar al pendiente por su definición, de forma aproximada tomando dos puntos (que pertenezcan a la recta interpolada):

$$\text{Pte.: } \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_3 - y_1}{x_3 - x_1} = \frac{2,639 - 3,178}{0,001443 - 0,001403} = 13475$$



③③ La velocidad a la que chirría un grillo, X , medida en chirridos por minuto, a temperatura ambiente, viene dada por la expresión:

$$X = 7,2t - 32$$

donde t es la temperatura en grados Celsius ($^{\circ}\text{C}$). Calcula la velocidad de chirrido a 25 y 35 $^{\circ}\text{C}$. Sabiendo que se trata de un proceso de naturaleza química, utiliza las velocidades anteriores para estimar la energía de activación de la reacción responsable del chirrido del grillo.



Velocidad a 25 $^{\circ}\text{C}$: $v(25^{\circ}\text{C}) = 7,2 \cdot 25 - 32 = 148$ chirridos/min.

Velocidad a 35 $^{\circ}\text{C}$: $v(35^{\circ}\text{C}) = 7,2 \cdot 35 - 32 = 220$ chirridos/min.

$$E_a = \frac{R \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = \frac{8,31 \cdot \ln\left(\frac{220}{148}\right)}{\frac{1}{298} - \frac{1}{308}} = 30235,6 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$



UNIVERSIDAD

ACTIVIDADES PROPUESTAS

- 4) a) Define velocidad de una reacción química.
 b) Señala, justificando la respuesta, cuáles de las siguientes propuestas relativas a la velocidad de reacción son correctas:

- I.** Puede expresarse en $\text{mol}^1 \text{s}^{-1}$.
II. Puede expresarse en $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$.
III. Cuando se adiciona un catalizador, la velocidad se modifica.
IV. Su valor numérico es constante durante todo el tiempo que dura la reacción.
V. Su valor numérico depende de la temperatura a la que se realiza la reacción.



a) Velocidad de una reacción química es una magnitud que expresa el cambio en la concentración de uno de los reactivos o productos con el tiempo.

- b)
- I. Como la velocidad de reacción es el cociente entre una variación de concentración (molar) respecto del tiempo, sus unidades son $\frac{\text{Concentración}}{\text{tiempo}} = \frac{\text{mol/L}}{\text{s}} = \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}} = \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, luego es incorrecta.
- II. Como la velocidad de reacción es el cociente entre una variación de concentración (molar) respecto del tiempo, sus unidades son $\frac{\text{Concentración}}{\text{tiempo}} = \frac{\text{mol/L}}{\text{s}} = \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}} = \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, es correcta.
- III. Es la definición de catalizador, es correcta.
- IV. Falsa ya que en cada instante varían las concentraciones de los reactivos y productos, varía por tanto la velocidad de reacción.
- V. Correcta depende de la temperatura según la ecuación de Arrhenius (ver apartado anterior)



- 5) a) La velocidad de las reacciones se ve afectada por diferentes factores. Nómbralos e indica sus efectos.
 b) Indica, justificando las respuestas, los factores implicados en los siguientes casos:
- 1) El calcio reacciona más rápidamente con agua caliente que con agua fría.
 - 2) Una hoja de periódico extendida se quema más rápidamente en la chimenea que si está enrollada.
 - 3) Un bosque se quema más rápidamente cuando sopla el viento que cuando está en calma.
 - 4) El ácido clorhídrico reacciona más rápidamente con limaduras de hierro que con un trozo de metal.



a) En general, la velocidad de una reacción química depende de la naturaleza y concentración de los reactivos, de la facilidad con que estos entran en contacto, de la temperatura del sistema reaccionante y de la presencia de catalizadores.

○ Naturaleza de la reacción. Energía de activación

Una reacción, básicamente, es un proceso de ruptura y formación de enlaces. Por tanto, su velocidad depende de la facilidad con que se rompan unos y se formen otros. En general:

- Las sustancias covalentes producen reacciones relativamente lentas temperatura ambiente (se deben romper enlaces covalentes).
- Las sustancias iónicas en disolución (donde los enlaces ya están «rotos») suelen reaccionar rápidamente a temperatura ambiente.

El estado intermedio del sistema, al que corresponde la energía máxima, se denomina **estado de transición o complejo activado**. La energía necesaria para pasar desde los reactivos al estado de transición se llama energía de activación, **E_a**. Los reactivos deben superar la barrera de energía de activación para poder convertirse en productos (aunque la reacción sea exotérmica). El pico de la barrera corresponde al complejo activado, una especie transitoria de vida muy corta que acaba dando lugar a los productos. Normalmente, la energía cinética de las moléculas reaccionantes suministra la energía de activación. Solo los choques entre moléculas de energía cinética igual o superior a E_a son eficaces. Cuanto menor sea E_a, mayor será el número de moléculas con energía suficiente para superar la barrera y reaccionar.

La velocidad de una reacción aumenta al disminuir su energía de activación, E_a.

Cuantitativamente, la constante de velocidad, k, está relacionada con E_a mediante la denominada ecuación de Arrhenius:

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

○ Concentración de los reactivos

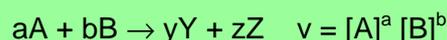
La velocidad de una reacción química también depende de la concentración de los reactivos.

Cuanto más se aumente el número de moléculas confinadas en un volumen dado, mayor será la frecuencia con que estas colisionan entre sí. Por ello, la velocidad de una reacción, generalmente, aumenta cuando crece la concentración de los reactivos. Experimentalmente puede comprobarse que la velocidad se incrementa cuando lo hacen algunas de las concentraciones de las especies reaccionantes.

En la mayoría de las reacciones, la velocidad depende de la concentración de los reactivos. No obstante, hay casos en los que la velocidad de reacción también depende de la concentración de especies que no aparecen en la ecuación estequiométrica de la reacción. La razón es que el mecanismo por el que transcurren estas reacciones, es decir, la forma como los reactivos se transforman en productos, es complejo. Por lo tanto, la investigación de la velocidad de reacción proporciona información de utilidad para conocer el mecanismo de la reacción.

El número de choques entre moléculas, átomos o iones reaccionantes es proporcional a la concentración de cada uno de los reactivos. Esto se recoge en la ley de acción de masas que los noruegos Cato Guiberg (1836-1902) y Peter Waage (1833-1900) enunciaron en 1867.

Según la ley de acción de masas, la velocidad de una reacción es, directamente proporcional a las concentraciones de los reactivos elevadas a los coeficientes estequiométricos:



Tal y como se ha indicado, la ley de acción de masas solo es estrictamente cierta en reacciones elementales, pero puede no cumplirse en reacciones que puedan desglosarse en diferentes etapas elementales. En cualquier caso (excepto en reacciones degeneradas), la velocidad de reacción siempre será proporcional a la concentración de los reactivos.

○ Estado físico y grado de división de los reactivos

El estado físico de los reactivos condiciona la velocidad de la reacción. Muchas reacciones se llevan a cabo preferentemente en estado gaseoso o en disolución ya que las moléculas tienen mayor libertad de movimiento y pueden ponerse más fácilmente en contacto unas con otras. En general, las reacciones químicas en disolución en las que participan iones, por ejemplo, las reacciones de precipitación y las reacciones de neutralización entre ácidos y bases, son mucho más rápidas que las reacciones en las que deben romperse enlaces químicos covalentes. En una reacción heterogénea, la velocidad de reacción depende de la superficie de contacto entre ambas fases y es mayor cuanto mayor es el estado de división.

La ley de acción de masas es aplicable a reacciones homogéneas donde todas las sustancias reaccionantes están en la misma fase: gaseosa o en disolución.

En las reacciones heterogéneas, la reacción se desenvuelve solo en la superficie de contacto entre un sólido y un líquido o un gas.

En consecuencia, la velocidad de reacción crece considerablemente si aumenta dicha superficie. Así, las sustancias sólidas o líquidas pulverizadas reaccionan mucho más rápidamente.

Además del estado de agregación y la energía suficiente, la facilidad para dar choques eficaces dependiendo de la orientación de las colisiones también influye en la velocidad de la reacción aumentando esta cuando la orientación es la adecuada.

○ Temperatura

Un aumento de la temperatura produce un aumento general de la energía cinética de las moléculas, lo cual indica un mayor número de choques entre ellas. Cuanto más alta sea la temperatura de un sistema, mayor energía cinética poseen sus moléculas, lo que supone un aumento de la frecuencia con que estas chocan entre sí. Este aumento del número de colisiones moleculares se traduce en el aumento de la velocidad de reacción. Pero el efecto más importante es el fuerte incremento de la proporción de moléculas con energías elevadas. Un pequeño aumento de temperatura produce un gran incremento del número de moléculas que tienen la energía de activación necesaria para reaccionar.

De modo aproximado, se puede afirmar que cada vez que se aumenta 10 grados la temperatura, la velocidad de reacción se duplica.

La temperatura es, pues, un factor muy importante. Muchas reacciones que a temperatura ambiente no llegan ni a producirse, se desarrollan con violencia al calentarlas. Por ejemplo, a temperatura ambiente se pueden mantener mezclados hidrógeno y oxígeno. Ahora bien, basta acercar una llama a la mezcla para que se produzca una violenta explosión.

Para muchas reacciones, aunque no para todas, la dependencia de la constante de velocidad, respecto de la temperatura, viene dada por la ecuación de Arrhenius:

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

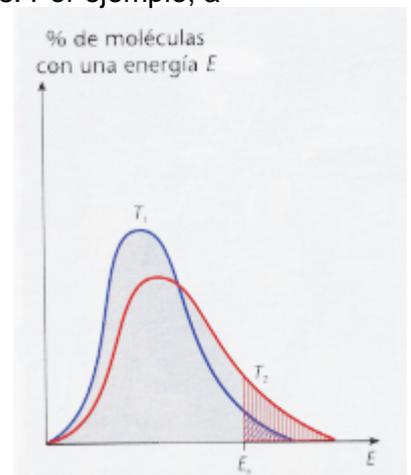
Esta misma ecuación permite calcular la energía de activación, E_a , en función de la constante de velocidad y de la temperatura. Tomando logaritmos en la ecuación de Arrhenius:

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

Esta ecuación corresponde a una expresión lineal (del tipo $y = a x + b$). Si se representan gráficamente los valores de $\ln k$ frente a $1/T$, se obtiene una recta cuya pendiente es $-E_a/R$. Esto permite hallar E_a .

- Las reacciones con E_a pequeñas tienen velocidades que aumentan solo ligeramente con la temperatura.

- Las reacciones con E_a elevadas tienen velocidades que dependen fuertemente de la temperatura.



A diferentes temperaturas, la energía media de las moléculas es distinta. Pero también es distinto el modo en que se reparte la energía. A temperaturas altas, el porcentaje de moléculas con energía elevada es mayor que a bajas temperaturas, de modo que es más importante el porcentaje de moléculas que supera la energía de activación. Las superficies rayadas en rojo y en azul representan los porcentajes de moléculas con una energía superior a la de activación.

Si se conoce la constante de velocidad, k , a una determinada temperatura, T , la ecuación de Arrhenius permite conocer la constante de velocidad, k' , a una temperatura distinta, T' . En efecto, a T y a T' será:

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

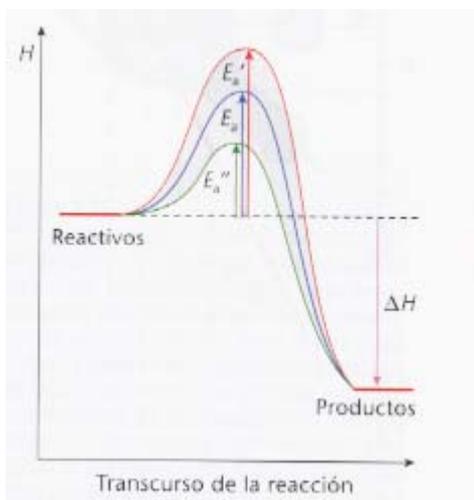
$$\ln k' = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T'}$$

Si se resta una de otra y se reordena, resulta la expresión: $\ln \frac{k'}{k} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$

○ Catalizadores

Desde hace tiempo se sabe que la velocidad de ciertas reacciones es susceptible de ser alterada mediante la adición de pequeñas cantidades de algunas sustancias conocidas como catalizadores.

En general, se puede afirmar que los catalizadores son sustancias que:



- Alteran la velocidad de una reacción.
- Actúan en muy pequeñas cantidades.
- No experimentan cambios químicos permanentes, de modo que pueden recuperarse al final de la reacción.
- Alteran el mecanismo de la reacción cambiando el tipo de complejo activado y la energía de activación necesaria para llegar a él.

Según su efecto, pueden catalogarse como:

- **Positivos.** Aumentan la velocidad de la reacción, reduciendo la energía de activación o aumentando la eficacia de los choques entre moléculas.
- **Negativos.** Disminuyen la velocidad de la reacción. Actúan aumentando la energía de activación o disminuyendo la eficacia de los choques entre moléculas.

Los catalizadores cambian la energía de activación de una reacción, E_a , y, en consecuencia, su velocidad. Los catalizadores negativos aumentan la energía de activación, E_a' . Los positivos la reducen, E_a'' . Los primeros reducen la velocidad de reacción, los segundos, la aumentan

Generalmente, se reserva el nombre de catalizadores para los positivos y se denomina inhibidores a los negativos.

b)

- 1) Al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de una reacción.
- 2) Facilidad de los reactivos para entrar en contacto.
- 3) Concentración del oxígeno que se quema, lo renueva el viento al soplar.
- 4) Estado de agregación del hierro, facilidad de los reactivos para entrar en contacto.



6) Indica, razonadamente, si son ciertas o no cada una de las siguientes afirmaciones:

- a) La velocidad de una reacción aumenta al disminuir la concentración de los reactivos.**
- b) La velocidad de una reacción aumenta al disminuir el grado de división de los reactivos.**
- c) La velocidad de una reacción disminuye al aumentar la temperatura a la que se realiza.**
- d) La velocidad de una reacción aumenta al aumentar la concentración del catalizador.**



a) Falsa, es al contrario cuanto más se aumente el número de moléculas confinadas e un volumen dado, mayor será la frecuencia con que estas colisionan entre sí. Por ello, la velocidad de una reacción, generalmente, aumenta cuando crece la concentración de los reactivos

- b) Falsa también es al contrario al aumentar el grado de división el contacto entre las partículas reaccionantes es mayor y la velocidad de reacción aumenta.
- c) Verdadera, véase en la actividad anterior el efecto de la temperatura.
- d) Falso la naturaleza del catalizador si influye pero su concentración no, de hecho suelen realizar su función aunque estén en pequeñas concentraciones.



7 Define la energía de activación. ¿Qué papel juega la energía de activación (E_a) en la cinética química? Razona cuál de las siguientes reacciones es más rápida:

Reacción	1ª	2ª	3ª
E_a (kJ)	180	90	270



La energía necesaria para pasar desde los reactivos al estado de transición se llama energía de activación, E_a . Es una barrera energética que los productos deben superar para dar los productos, sólo las partículas que chocan con energía cinética igual o superior a E_a producen un choque eficaz.

Cuánto menor sea E_a más moléculas la alcanzan y dan lugar a reacción y la velocidad de esta será mayor, luego es más rápida la que (a igualdad de otros factores) tenga menor E_a , en nuestro caso la 2ª.



- 8 En la reacción $A + B \longrightarrow C + D$ se comprueba experimentalmente que $v = k [A] [B]$, en donde $k = A e^{-E_a/RT}$.
- a) Explica el significado de cada uno de los términos que aparecen en la ecuación de Arrhenius.
- b) En unas determinadas condiciones, la velocidad de la reacción es $v = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Indica, razonadamente, varias formas de acelerar la reacción.



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

k = constante de la ecuación de velocidad.

A = factor de frecuencia (tiene en cuenta el número de choques entre partículas reaccionantes).

e = base de los logaritmos neperianos = 2,7182818...

E_a = energía de activación, definida más arriba.

R = constante de los gases ideales = 8,31 J/mol·K

T = temperatura en escala absoluta o kelvin.

- b) En general, la velocidad de una reacción química puede ser aumentada aumentando la **concentración de los reactivos**, favoreciendo **la facilidad con que estos entran en contacto** (aumentando su grado de división y la orientación del choque), aumentando la **temperatura** del sistema reaccionante y con la presencia de **catalizadores positivos** (que disminuyen E_a). Ver ejercicio nº 5.



9) Los siguientes datos describen cuatro reacciones químicas del tipo $A + B \rightarrow C + D$:

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

Se desea saber:

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

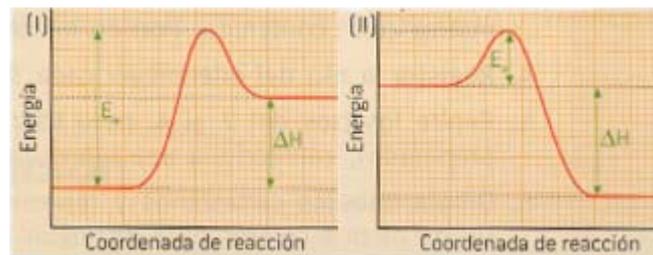


- La reacción más rápida será aquella que tenga menor valor de E_a ya que habrá más partículas reactivas con una energía igual o superior y darán lugar a reacción, la segunda en nuestro caso.
- Son espontáneas aquellas en las que $\Delta G < 0$, la I y la IV.
- La que tenga un valor de ΔH mayor, la III.
- Los catalizadores modifican la E_a .



10) Razona:

- Si puede deducirse, a partir de las figuras correspondientes, si las reacciones representadas en (I) y (II) son de igual velocidad y si, previsiblemente, serán espontáneas:

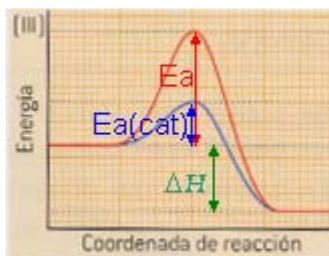


- En la figura (III) se ha representado una reacción catalizada y la misma sin catalizar. Señala en la figura (que deberás copiar en la hoja de examen) cuáles son la E_a y el ΔH en el primer supuesto y cuáles en el segundo.
- ¿Por qué el empleo de un catalizador no es un procedimiento válido para lograr que una reacción espontánea se produzca?



- La segunda es más veloz que la primera pues tiene menor E_a . La espontaneidad no puede predecirse pues depende de $\Delta G < 0$ y nada sabemos sobre la energía libre.

b)



e) Porque los catalizadores no modifican las variables termoquímicas como es la ΔG (que tiene que ser negativa para que la reacción sea espontánea) sino la E_a del proceso disminuyéndola.

