

Cinética química

SUMARIO

ESQUEMA DE LOS CONTENIDOS

PRESENTACIÓN Y OBJETIVOS DE LA UNIDAD

DESARROLLO DE LA UNIDAD

1. Introducción y conceptos
2. Velocidad de Reacción
3. Ecuaciones cinéticas
4. Determinación del orden de reacción
 - 4.1. Reacciones químicas de orden cero
 - 4.2. Reacciones químicas de orden uno (o de primer orden)

- 4.3. Reacciones químicas de orden dos (o de segundo orden)
- 4.4. Reacciones químicas de orden n
- 5. Tiempo de semirreacción
- 6. Influencia de la temperatura.
- 7. Influencia de los catalizadores
- 8. Mecanismos de reacción
- 9. Equilibrio Químico
 - 9.1. Expresión de equilibrio

CONCEPTOS BÁSICOS A RETENER

ACTIVIDADES DE AUTOCOMPROBACIÓN

EJERCICIOS VOLUNTARIOS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS



PRESENTACIÓN Y OBJETIVOS DE LA UNIDAD

En esta unidad se presentan conceptos fundamentales de la cinética química. Son conceptos básicos que serán necesarios para otras asignaturas posteriores.

Se estudiará la medida de la velocidad de las reacciones químicas, para así poder encontrar las ecuaciones que relacionen la velocidad de una reacción con sus variables experimentales. A su vez se verán los distintos factores que pueden influir en la velocidad con la que transcurren las reacciones químicas. El comportamiento de los distintos mecanismos de reacción es una parte importante de cinética que permiten explicar la marcha de una reacción química.

Para finalizar la unidad se hace una introducción al equilibrio químico como introducción a los tres siguientes temas que desarrollan los distintos tipos equilibrios más comunes en química.



DESARROLLO DE LA UNIDAD

1. INTRODUCCIÓN Y CONCEPTOS

En el capítulo anterior se ha visto la termodinámica de las reacciones químicas, y en particular con ΔG , se estudia si son o no espontáneas, es decir si existe una tendencia termodinámica a que se produzcan. Pero no con esto se acaba de estudiar una reacción química, ya que el proceso puede ser tan sumamente lento que no se aprecie progreso en la reacción, o incluso que no lo veamos, ni nosotros ni nuestros hijos. Es por ello, que la cinética química estudia cómo se desarrollan los procesos químicos en el tiempo.

Por ejemplo, el carbono y el oxígeno pueden estar en contacto a temperatura ambiente indefinidamente sin que reaccionen, a pesar de ser espontánea la reacción a esa temperatura. Es decir, son termodinámicamente espontáneas, pero cinéticamente muy lentas.

El estudio de la evolución de las concentraciones de los reactivos y los productos de la reacción con el tiempo, así como del camino seguido (mecanismo de reacción) para pasar de unos a otros, es lo que se denomina Cinética Química

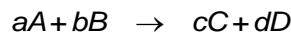
2. VELOCIDAD DE REACCIÓN

La velocidad de reacción es la variación con el tiempo de la concentración de una de las sustancias que intervienen en dicha reacción. Se suele medir en mol/L, s.

$$v = (-) \frac{dC_A}{dt}$$

donde C_A es la concentración de la especie química A; el signo menos se pone cuando es reactivo, ya que disminuye la concentración y para hacer positiva la velocidad.

Dada una reacción genérica

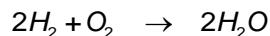


las distintas velocidades de reacción referidas a cada uno de los componentes son

$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} ; \quad v_B = -\frac{d[B]}{dt} ; \quad v_C = \frac{d[C]}{dt} ; \quad v_D = \frac{d[D]}{dt}$$

Como ya se ha indicado, se introduce el signo menos en las velocidades referidas a reactivos para que la velocidad de reacción sea siempre una magnitud positiva. Las concentraciones en moles/litro se indican mediante corchetes, [].

En general, y dependiendo de la estequiometría de la reacción, las velocidades así definidas serán distintas. Por ejemplo, en la siguiente reacción



la velocidad de desaparición de hidrógeno es el doble que la de desaparición de oxígeno e igual a la formación de agua.

Se puede definir una única velocidad de reacción, dividiendo cada velocidad por el coeficiente estequiométrico correspondiente:

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

Según la teoría de colisiones, basada en la teoría cinética, para que se produzca la reacción entre dos moléculas o reactantes, éstas tienen que chocar con una energía determinada y la orientación adecuada. La velocidad de una reacción será mayor cuanto mayor sea el número de choques eficaces. Así, los factores que favorezcan el contacto íntimo entre los reactantes, aumenten la energía de los mismos y el número de choques, aumentarán la velocidad de la reacción.

En general, los factores que influyen en la velocidad de reacción son:

- Concentración de los reactivos.
- Estado físico de los reactivos.
- Catalizadores.

- Temperatura.

3. ECUACIONES CINÉTICAS

La relación entre la velocidad de reacción y las concentraciones de los reactivos viene dada por la ecuación cinética o ley diferencial de velocidad, que se determina experimentalmente para cada reacción. Relaciona las concentraciones de uno o más reactivos o productos con la velocidad.

Para una reacción genérica del tipo $aA + bB \rightarrow cC + dD$ la ecuación cinética sería de la forma siguiente, aunque algunas presentan una mayor complejidad.

$$v = k[A]^m \cdot [B]^n$$

donde, k es la constante de velocidad, velocidad específica o constante de la reacción, que depende de la naturaleza de la reacción y de la temperatura a la que se produce, así como del uso de catalizadores, y sus dimensiones dependen del orden de la reacción que se considera; $[A]$ y $[B]$ son las concentraciones de los reactivos; m , n son números que se determinan experimentalmente, m es el orden de reacción con respecto al reactivo A, y n es el orden de reacción con respecto al reactivo B.

4. DETERMINACIÓN DEL ORDEN DE REACCIÓN

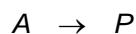
El orden parcial respecto a un componente particular viene dado por el exponente al que está elevada su concentración en la ecuación cinética. Se determina experimentalmente, y no es necesariamente igual a su coeficiente estequiométrico. En la ecuación anterior, m es el orden de la reacción respecto al reactivo A y n es el orden de la reacción respecto al reactivo B. Estos coeficientes no tienen que ser necesariamente números enteros.

Orden total de la reacción es la suma de los órdenes parciales: $m + n$

La determinación del orden se realiza, bien por simple inspección visual de los datos experimentales, bien algebraicamente, probando distintas ecuaciones cinéticas.

4.1. REACCIONES QUÍMICAS DE ORDEN CERO

Una reacción de orden cero es del tipo



y la ecuación cinética tendrá la forma

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k \quad \text{que se puede expresar como} \quad -d[A] = k dt$$

La concentración de A transcurrido un tiempo t está relacionada con la concentración inicial, $[A]_0$.

Para conocer esta relación se integra la ecuación diferencial anterior:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = \int_0^t -k dt \Rightarrow [A] - [A]_0 = -kt$$

De esta ecuación se puede despejar $[A]$ y quedaría

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

La representación gráfica de $[A]$ frente a t es una línea recta de pendiente $-k$ (Fig 1).

Como se puede apreciar la velocidad de reacción es independiente de la concentración de los reactivos. Por regla general, las reacciones de orden cero, sólo se dan para concentraciones de los reactivos muy alta, y si la concentración disminuye lo suficiente, la velocidad depende de la concentración, en cuyo caso el orden ya no es cero, si no superior.

suficiente, la velocidad depende de la concentración, en cuyo caso el orden ya no es cero, si no superior.

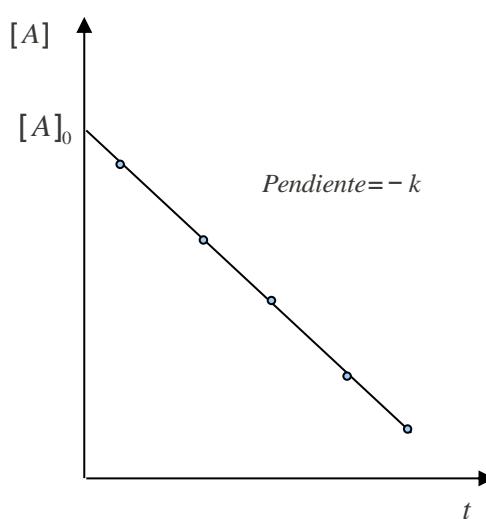
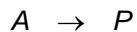


Figura 1. Representación de $[A]$ frente a t , para una ecuación de orden cero.

4.2. REACCIONES QUÍMICAS DE ORDEN UNO (O DE PRIMER ORDEN)

Las reacciones de orden uno son del tipo



y la ecuación cinética tiene la forma

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \text{ que se puede expresar como } -\frac{d[A]}{[A]} = k \cdot dt$$

La concentración de A después transcurrido un tiempo t está relacionada con la concentración inicial, $[A]_0$. Para conocer esta relación se integra la ecuación diferencial anterior:

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

De esta ecuación se puede despejar [A] y quedaría

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

La representación gráfica de $\ln[A]$ frente a t es una línea recta de pendiente $-k$ (Fig. 2). Las reacciones de descomposición de un producto y las de desintegración radiactiva suelen ser de primer orden.

La unidad en que se mide k es s^{-1} o min^{-1} o h^{-1} ; en general, k tiene las dimensiones de t^{-1} .

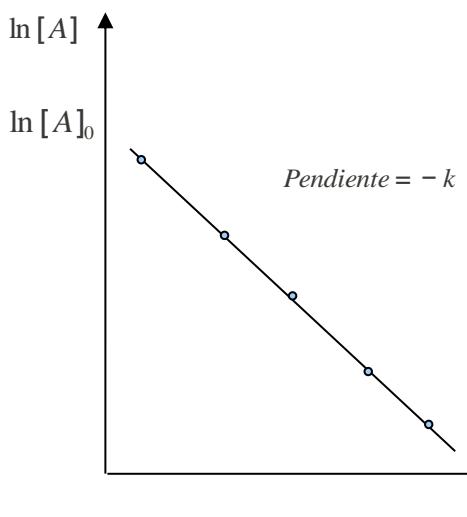


Figura 2. Representación de $\ln[A]$ frente a t , para una ecuación de primer orden.

4.3. REACCIONES QUÍMICAS DE ORDEN DOS (O DE SEGUNDO ORDEN)

Las reacciones de segundo orden son del tipo



y la ecuación cinética tiene la forma

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad \text{ó} \quad v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][A] = k[A]^2$$

que se puede expresar como $\frac{d[A]}{[A]^2} = k.dt$

La concentración de A después transcurrido un tiempo t está relacionada con la concentración inicial, $[A]_0$. Para conocer esta relación se integra la ecuación diferencial anterior:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t -k dt \Rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

Esta ecuación es válida para la reacción $A + B \rightarrow \text{Productos}$ sólo si $[A] = [B]$.

La representación gráfica de $1/[A]$ frente a t es una línea recta de pendiente k (Fig. 3). La unidad en que se mide k es $\text{mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$ o $\text{mol.L}^{-1}\text{min}^{-1}$ o $\text{mol.L}^{-1}\text{h}^{-1}$; en general, k tiene las dimensiones de $\text{mol.L}^{-1}\text{t}^{-1}$

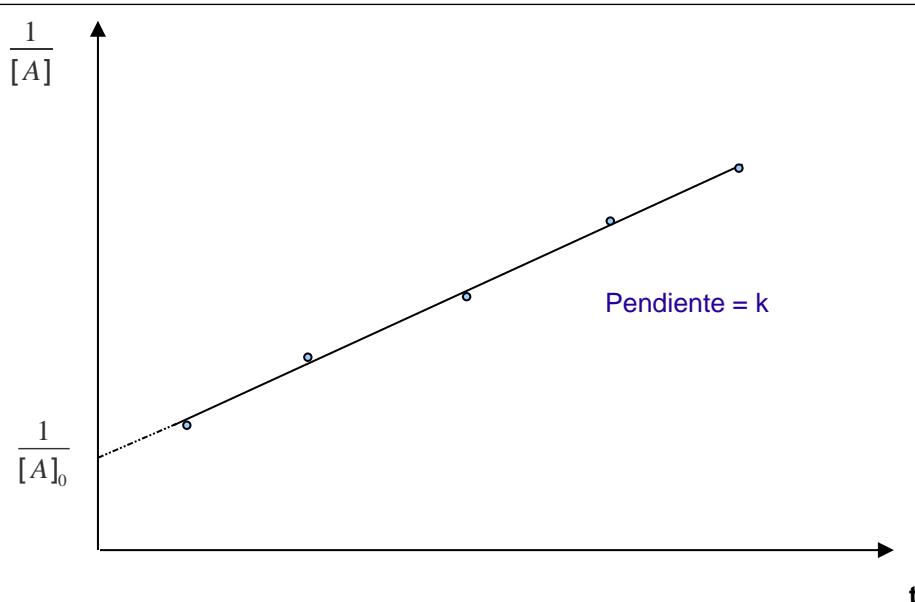
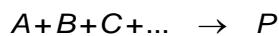


Figura 3. Representación de $1/[A]$ frente a t , para una reacción de segundo orden.

4.4. REACCIONES QUÍMICAS DE ORDEN N

Las reacciones de segundo orden son del tipo



y la ecuación cinética suponiendo que $[A]=[B]=[C]=\dots$ tiene la forma

$$\nu = - \frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

que se puede expresar como $-\frac{d[A]}{[A]^n} = k \cdot dt$

La concentración de A después transcurrido un tiempo t está relacionada con la concentración inicial, $[A]_0$. Para conocer esta relación se integra la ecuación diferencial anterior:

$$\int_{[A]_0}^{\frac{A}{[A]}} \frac{d[A]}{[A]^n} = \int_0^t -k dt \Rightarrow \frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} = (n-1)kt$$

5. TIEMPO DE SEMIRREACCIÓN

El tiempo o período de semirreacción, $t_{1/2}$, es el tiempo necesario para que reaccionen la mitad de los reactivos presentes, es decir, el tiempo necesario para que se reduzca la concentración inicial de las sustancias reaccionantes a la mitad.

Para una reacción de orden cero el período de semirreacción viene dado por

$$t_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$$

Para una reacción de primer orden el período de semirreacción viene dado por

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

Para una reacción de segundo orden:

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

Para una reacción de orden n:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}}$$

6. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.

A medida que transcurre la reacción, véase la figura siguiente, la energía del sistema reaccionante aumenta y posteriormente disminuye, creándose una barrera de energía. Los reactivos se convierten en productos mediante la formación de un estado de transición, denominado *complejo activado*, que tiene una energía superior a ambos. La diferencia entre la energía de los reactivos y la del complejo activado se denomina energía de activación de la reacción. La energía de activación es un factor determinante de la velocidad de la reacción, como se verá posteriormente.

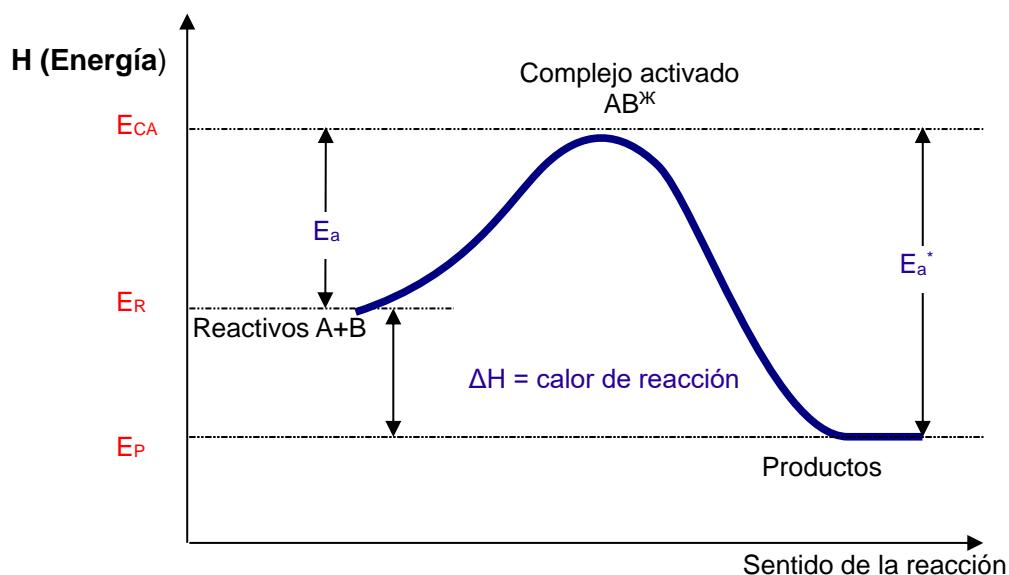


Figura 4. Diagrama de energía para una reacción elemental.

E_a es la energía de activación de la reacción directa, $A + B \rightarrow$ Productos.

E_a^* : es la energía de activación de la reacción inversa, Productos $\rightarrow A + B$.

ΔH es el calor de reacción desprendido en la reacción directa (y absorbido en la inversa).

Para que se produzca una reacción, los átomos o moléculas tienen que chocar. Los reactivos antes de pasar a productos deben formar un complejo activado para posteriormente, dar o bien productos, o bien volver a formar los reactivos. La teoría de las colisiones supone que la constante de velocidad de la reacción depende del número de choques que se produzcan y además con la orientación adecuada, que sean lo suficientemente energéticos y de la temperatura.

Esta dependencia viene expresada en la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

siendo A el “factor de colisión” o “factor de frecuencia”, R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta, y E_a la energía de activación.

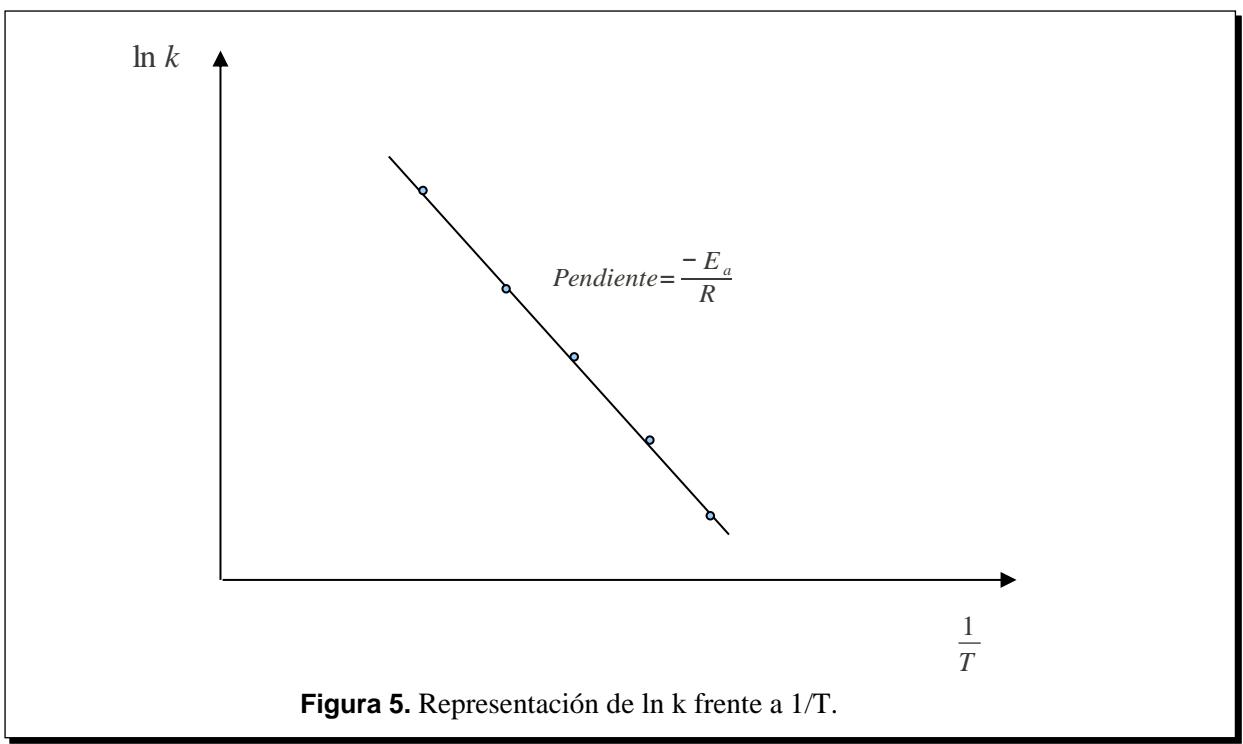
El factor $e^{\frac{-E_a}{RT}}$ es siempre menor que 1, y representa la fracción de moléculas que tienen la energía mínima para reaccionar. Esta ecuación se puede utilizar para determinar la energía de activación, conociendo los valores de k a dos temperaturas distintas.

El “factor de colisión” o “factor de frecuencia”, A , depende del número de colisiones que tienen lugar, y de la fracción de las mismas que tienen lugar con una orientación adecuada. La unidad en que se mide A es la misma que la de k .

Si se conoce la constante de velocidad a dos temperaturas se puede determinar la energía de activación, para ello si tomamos logaritmos en la ecuación de Arrhenius,

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

y haciendo la representación gráfica de $\ln k$ frente $1/T$, se obtiene una recta de cuya pendiente puede obtenerse el valor de la energía de activación de la reacción.

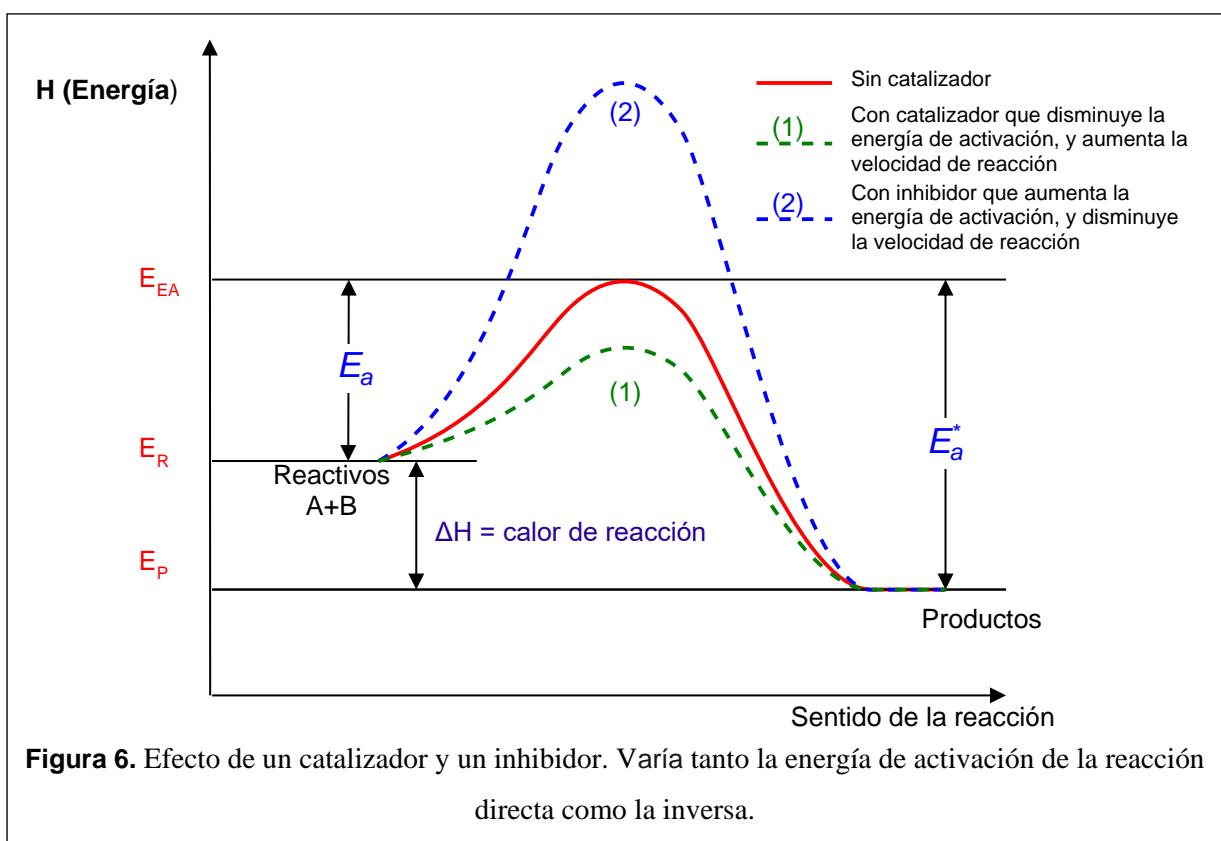


7. INFLUENCIA DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores son sustancias que, actuando en pequeñas proporciones, disminuyen la energía de activación de la reacción y/o provocan una correcta orientación al choque de las especies reactantes, de forma que el choque sea eficaz. Así pues, su efecto es aumentar la velocidad de reacción.

No obstante, también se pueden utilizar para conseguir el efecto contrario, es decir, inhibir determinadas reacciones no deseadas, para lo cual lo que hace es aumentar la energía de activación, y se les suele denominar inhibidores o catalizadores negativos.

El catalizador (o inhibidor) puede aparecer como reactivo en la ecuación cinética, aunque no aparece nunca en la ecuación estequiométrica. En definitiva, un catalizador (o inhibidor) varía la velocidad de la reacción sin alterar la posición del equilibrio (se verá en el siguiente tema) ni el calor de reacción, véase la figura siguiente.



8. MECANISMOS DE REACCIÓN

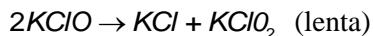
Un mecanismo de reacción consiste en una serie hipotética de procesos o etapas elementales que implican a una, dos o tres moléculas que permiten explicar la marcha de una reacción química. La coincidencia en un mismo punto de cuatro o más moléculas es muy poco probable. El número de moléculas implicadas en una etapa o reacción elemental se denomina “*molecularidad*”. La ecuación cinética de cada etapa elemental es el producto de las concentraciones de cada especie que intervienen en ella. La etapa más lenta se denomina *etapa controlante* de la velocidad de reacción.

Si la ecuación cinética obtenida experimentalmente es la misma que la deducida a través del mecanismo de reacción propuesto, significa que el mecanismo propuesto parece en principio razonable, sin embargo no implica que éste sea el *proceso real* que sigue la reacción.

La no coincidencia de los exponentes de la ecuación cinética con los coeficientes estequiométricos de una ecuación química requiere una breve explicación; la mayoría de las reacciones químicas son complejas y consisten en dos o más reacciones/procesos elementales cuya suma nos da la reacción global. El proceso o reacción más lenta es la que determina la velocidad global. Así, para la reacción

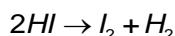


el orden de la reacción sería 3 según su estequiometría; pero, experimentalmente, se comprueba que es de orden 2; lo que parece sugerir un mecanismo de reacciones elementales tal como el siguiente:



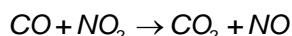
siendo la primera etapa, la lenta, la que finalmente determina la velocidad global de la reacción (teoría del cuello de botella).

Hay también reacciones en que coincide el orden de reacción experimental con el predicho por la estequiometría de su ecuación, tal como

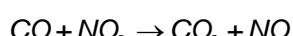
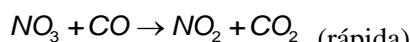
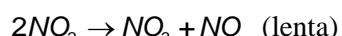


que es de orden 2; lo cual es bastante general cuando son una o dos las moléculas que reaccionan.

Otro caso sería



En este caso, se ha determinado experimentalmente que la reacción tiene lugar de acuerdo a ley de velocidad $v = k[\text{NO}_2]^2$. Por tanto, un posible mecanismo de reacción podría ser

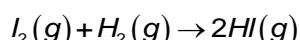


9. EQUILIBRIO QUÍMICO

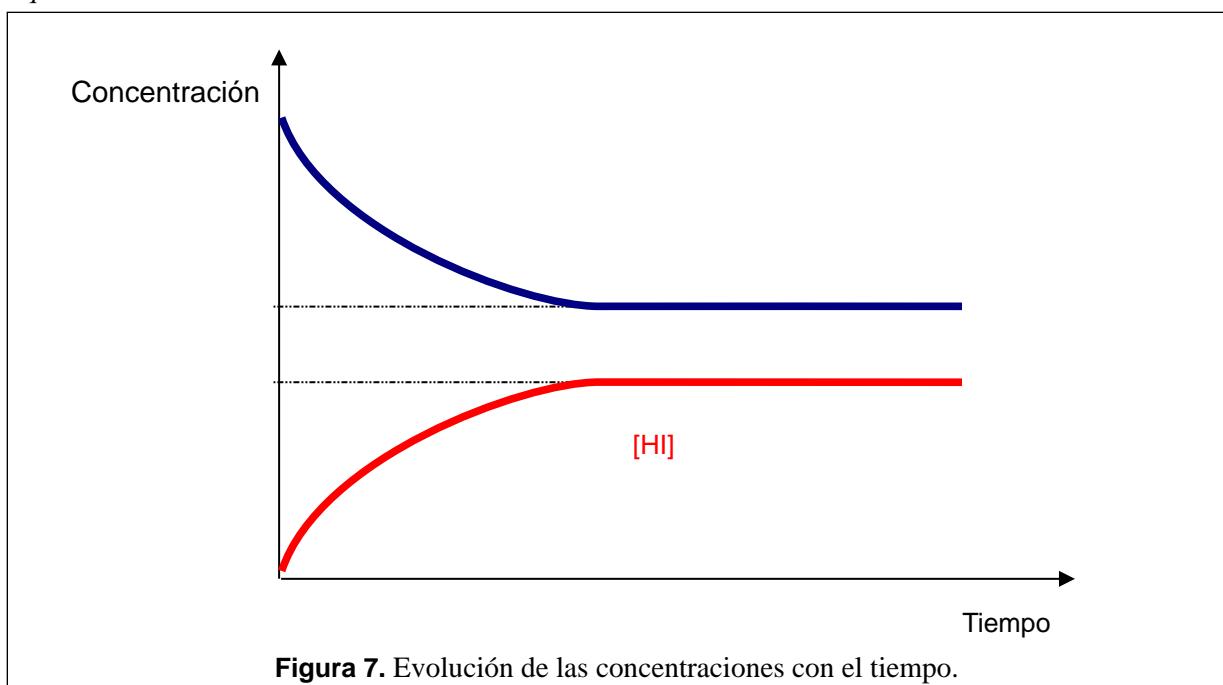
Dentro de las reacciones químicas, una gran mayoría es reversible, es decir los productos formados no salen por completo del sistema, pudiendo reaccionar para generar los reactantes que les dieron origen.

Las reacciones que no son capaces de realizar este proceso, debido a un consumo completo de los productos, se denominan irreversibles, un ejemplo son las combustiones.

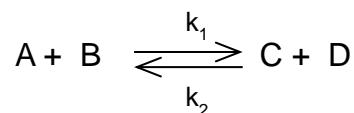
En las reacciones químicas reversibles se puede establecer un equilibrio químico, correspondiente al momento en que la velocidad de formación de productos iguala a la velocidad de reactantes, este equilibrio se esquematiza en la Figura 7. Por mucho tiempo que se dejará no evolucionaría sin variar las condiciones. Por ejemplo en la reacción



Si introducimos 1 mol de I_2 y otro de H_2 , llega un momento, que se aprecia que la reacción deja de producirse, y las concentraciones no varían con el tiempo, entonces se dice que se ha alcanzado el *equilibrio*.



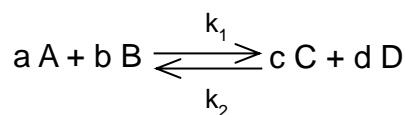
De la Figura 7 se desprende que el equilibrio químico de una reacción reversible se produce cuando la velocidad de reacción directa (1) e inversa (2) se igualan. En la siguiente reacción reversible se pueden identificar ambas velocidades



El equilibrio químico se puede apreciar cuando la reacción se produce en fase líquida o gaseosa, por tanto al existir un sólido reaccionando se supone constante, es decir que no afecta al resto de los participantes.

9.1. EXPRESIÓN DE EQUILIBRIO

Se tiene la siguiente reacción química:



Las velocidades se establecen en las siguientes ecuaciones:

$$v_1 = k_1 [A]^a [B]^b$$

$$v_2 = k_2 [C]^c [D]^d$$

La situación de equilibrio se cumple cuando: $v_1 = v_2$

Uniendo lo anterior se obtiene: $k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d$

Si se reordena queda:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Como $\frac{k_1}{k_2}$ es una constante, se suele utilizar K_{eq} (constante de equilibrio) o se reemplaza por K_c ,

(cuando se utilizan concentraciones) quedando:

$$K_{eq} = K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

K_c : es la constante de equilibrio, y expresa a qué concentraciones de reactantes y productos se logra el equilibrio de las reacciones 1 y 2; no se refiere a la velocidad a la que se logra este equilibrio, por lo tanto se puede tener una constante de gran magnitud que se alcanza lentamente, o por el contrario, tener una constante de equilibrio pequeña que se alcanza rápidamente.

Un valor de la constante de equilibrio elevado indica que el equilibrio está muy desplazado hacia los productos mientras que un valor muy pequeño e la constante de equilibrio indica que el equilibrio está muy desplazado hacia los reactivos.



PROBLEMAS RESUELTOS

Problema 1. Expresar la velocidad de las siguientes reacciones:

- $N_2O_4(g) \rightarrow 2NO_2(g)$
- $3C_2H_2(g) \rightarrow C_6H_6(g)$
- $4PH_3(g) \rightarrow P_4(g) + 6H_2(g)$
- $2NOCl(g) \rightarrow 2NO(g) + Cl_2(g)$

Solución

a) La velocidad de desaparición del N_2O_4 es $\frac{d[N_2O_4]}{dt}$. La velocidad de formación del NO_2 es

$$\frac{d[NO_2]}{dt}$$

Según la estequiometría de la reacción, por cada mol de N_2O_4 que desaparece, se forman dos moles de NO_2 , por tanto, la velocidad de formación del NO_2 será el doble que la de desaparición de N_2O_4 . Además, el signo de la primera será negativo por ser así su variación, y el de segunda positivo. Expresaremos una única velocidad de reacción de la forma

$$v = -\frac{d[N_2O_4]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt}$$

$$b) v = -\frac{1}{3} \frac{d[C_2H_2]}{dt} = \frac{d[C_6H_6]}{dt}$$

$$c) v = -\frac{1}{4} \frac{d[PH_3]}{dt} = \frac{d[P_4]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[H_2]}{dt}$$

$$d) v = -\frac{1}{2} \frac{d[NOCl]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO]}{dt} = \frac{d[Cl_2]}{dt}$$

Problema 2. En una reacción química de primer orden el 25% del reactivo inicial se transforma en productos de reacción en 35 segundos. Calcular el tiempo que se necesita para que se produzca el 98% de transformación.

Solución

En una reacción de primer orden que es $\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k t$

En la que sustituimos los valores que nos dan $\ln \frac{0,75[A]_0}{[A]_0} = -k 35$

De donde si despejamos k obtenemos que $k = 0,0082 \text{ s}^{-1}$

Una vez que hemos calculado la constante de velocidad podemos a continuación con la misma ecuación deducir el nuevo tiempo

$$\ln \frac{0,02[A]_0}{[A]_0} = -0,0082 t$$

De donde despajando el tiempo $t = 477 \text{ s} = 7 \text{ min y } 57 \text{ s}$

Problema 3. Se ha encontrado que para la reacción química $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ la velocidad de formación de C es 0,40 mol / L. hora. ¿Cuál es la velocidad de transformación de A y B?

Solución

Como ya sabemos la velocidad de transformación para esa reacción en particular será

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = 0,40 \frac{\text{mol}}{\text{L.hora}}$$

Ahora podemos despejar la variación de los reactivos A y B.

$$\frac{d[A]}{dt} = -2 \cdot \frac{d[C]}{dt} = -0,80 \frac{\text{mol}}{\text{L.hora}}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} = -0,40 \frac{\text{mol}}{\text{L.hora}}$$

Problema 4. Para la reacción $\text{A} \rightarrow \text{B}$, El compuesto A pasó de tener una concentración de 0,1 M a 0,01 M en 1 minuto y 40 segundos. Calcular la velocidad promedio de la reacción en este tiempo.

Solución

Como en el problema anterior sabemos que la velocidad es

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

Si lo ponemos de forma de incrementos

$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{(0,01 - 0,1)M}{100s} = \frac{0,09M}{100s} = 9 \cdot 10^{-4} \frac{mol}{L.s}$$

Problema 5. El compuesto A se descompone espontáneamente, al dejarlo en un recipiente de vidrio, según la reacción $A \rightarrow 2 B$. Se han obtenido los siguientes datos para la velocidad de reacción, en función de la concentración inicial de A.

	Concentración inicial (mol/L)	Velocidad (mol/L.s)
Experimento 1	0,040	$1,02 \cdot 10^{-3}$
Experimento 2	0,050	$1,02 \cdot 10^{-3}$
Experimento 3	0,080	$1,02 \cdot 10^{-3}$

- a) ¿Cuál es la expresión de la velocidad?
b) Determinar el orden de la reacción.

Solución

a) Se puede observar que la velocidad permanece constante al variar la concentración inicial de A, por lo tanto la expresión de la velocidad es $v_A = \text{constante} = 1,02 \cdot 10^{-3}$

b) Como podemos ver en la tabla la velocidad es siempre constante no varía al modificar la concentración de reactivos. Esto indica que en la expresión de la velocidad que sabemos que tendrá la forma $v = k[A]^n$, no puede variar en función de la cantidad de reactivos, en este caso es A. Por tanto, el exponente n debe valer cero, es decir el orden de la reacción es n = 0, para que $[A_0]^n$ valga 1.

Expresándolo matemáticamente sería

$$v = k[A_0]^n$$

y como $v = \text{constante}$

Eso indica que $[A_0]^n = 1$ y por tanto o bien vale A=1 (que no es el caso) o el valor de n = 0

Como ya se vio en la teoría, la velocidad de esta reacción sólo se verá influida por catalizadores o por la temperatura.

Problema 6. Si K_v para la reacción es $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ L}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2}$. Calcular la velocidad de formación de cloruro de nitroxilo cuando la $[\text{NO}] = 2 \text{ mol/L}$ y $[\text{Cl}_2] = 0,8 \text{ mol/L}$. Experimentalmente la reacción es de 2º orden respecto al NO y de primer orden respecto al Cl_2

Solución

La velocidad de reacción según nos dice el enunciado será

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NOCl}]}{dt} = K_v [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]^1$$

Por tanto de aquí se puede despejar la variación de la velocidad de formación del cloruro de nitroxilo

$$\frac{d[\text{NOCl}]}{dt} = 2 K_v [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]^1$$

Y sustituyendo los valores nos quedará

$$\frac{d[\text{NOCl}]}{dt} = 2 \cdot 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-2} \cdot 4 \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2} \cdot 0,8 \text{ mol L}^{-1} = 13,44 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L s}}$$

Problema 7. La descomposición en fase gaseosa $\text{N}_2\text{O}_3(g) \rightarrow \text{NO}_2(g) + \text{NO}(g)$ es de primer orden con una constante de reacción $K_v = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Si la concentración inicial es de 1 mol/L. ¿Cuánto tiempo será necesario para que la concentración se reduzca a 0,125 mol/L?

Solución

Como sabemos que es de primer orden la ley rige la variación de las concentraciones será

$$\ln[\text{N}_2\text{O}_3] = \ln[\text{N}_2\text{O}_3]_0 - kt$$

Y sustituyendo los valores nos quedará

$$\ln[0,125] = \ln 1 - 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} t$$

De donde despejando el tiempo

$$t = 0,649 \cdot 10^4 \text{ s}$$

$$t = 1,8 \text{ horas}$$

Problema 8. En una reacción química entre los reactivos A y B, se han obtenido los siguientes resultados.

	[A] _o (mol/L)	[B] _o (mol/L)	Velocidad (mol/L.s)
Experimento 1	0,10	0,20	32

Experimento 2	0,10	0,10	8
Experimento 3	0,30	0,10	24

- a) Escribir la ecuación de velocidad y determinar el orden respecto a cada reactivo.
 b) Calcular la constante de velocidad.
 c) Averiguar la velocidad inicial de la reacción si $[A]_0=0,20\text{ M}$ y $[B]_0=0,20\text{ M}$
 d) Hallar la concentración inicial de B necesaria para que la velocidad inicial sea $6 \cdot 10^2\text{ mol/(L}\cdot\text{min)}$ si $[A]_0=0,30\text{ M}$.

Solución

a) Observando los resultados de los experimentos 1 y 2 se ve que, al duplicar la concentración inicial de B, cuando se mantiene la de A constante, la velocidad se hace cuatro veces mayor; lo que indica que la velocidad varía con el cuadrado de la concentración de B.

Si ahora se comparan los experimentos 2 y 3, se observa que al triplicar la concentración inicial de A, cuando se mantiene la de B constante, se triplica la velocidad de reacción (variación lineal). Luego la ecuación de velocidad es $v = k[A][B]^2$

Otro método, que valdría para cualquier tipo de problema, consiste en sustituir los valores experimentales en la ecuación cinética $v = k[A]^m[B]^n$ y posteriormente resolver las ecuaciones. Primero con los dos primeros experimentos nos saldrán dos ecuaciones

$$\begin{aligned} 32 &= k(0,10)^m(0,20)^n \\ 8 &= k(0,10)^m(0,10)^n \end{aligned}$$

Y si dividimos una por otra se elimina la incógnita m para despejar n , y nos quedaría

$$\frac{32}{8} = \frac{k(0,10)^m(0,20)^n}{k(0,10)^m(0,10)^n} = \frac{(0,20)^n}{(0,10)^n} = \left(\frac{(0,20)}{(0,10)}\right)^n = (2)^n \Rightarrow 4 = 2^n , \text{ de donde } n = 2$$

Si ahora hacemos lo mismo con los experimentos 2 y 3 se elimina la incógnita n para despejar m , y nos quedaría

$$\frac{24}{8} = \frac{k(0,30)^m(0,10)^n}{k(0,10)^m(0,10)^n} = \frac{(0,30)^m}{(0,10)^m} = \left(\frac{(0,30)}{(0,10)}\right)^m = (3)^m \Rightarrow 3 = 3^m , \text{ de donde } m = 1$$

Por tanto nos quedará la velocidad como $v = k[A][B]^2$

b) Sustituimos los datos experimentales en la ecuación cinética para despejar k , y deberíamos tener el mismo resultado en cualquiera de los tres experimentos.

$$32 = k(0,10)(0,20)^2 \Rightarrow k = \frac{32 \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}}{(0,10 \text{ mol L}^{-1})(0,20 \text{ mol L}^{-1})^2} = 8 \cdot 10^3 \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2\text{s}}$$

$$8 = k(0,10)(0,10)^2 \Rightarrow k = \frac{8 \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}}{(0,10 \text{ mol L}^{-1})(0,10 \text{ mol L}^{-1})^2} = 8 \cdot 10^3 \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2\text{s}}$$

$$24 = k(0,30)(0,10)^2 \Rightarrow k = \frac{24 \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}}{(0,30 \text{ mol L}^{-1})(0,10 \text{ mol L}^{-1})^2} = 8 \cdot 10^3 \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2\text{s}}$$

c) Como ya conozco la constante de velocidad de la reacción, ahora puedo calcular cual sería la velocidad si conozco las concentraciones.

$$v = k[A][B]^2 = 8 \cdot 10^3 \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2\text{s}} \left(0,20 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \left(0,20 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2 = 64 \frac{\text{mol}}{\text{Ls}}$$

d) Lo primero que hacemos es indicar la velocidad en las unidades adecuadas:

$$v = 6 \cdot 10^2 \frac{\text{mol}}{\text{Lmin}} = 6 \cdot 10^2 \frac{\text{mol}}{\cancel{\text{Lmin}} \frac{60\text{s}}{\cancel{\text{min}}}} = \frac{6 \cdot 10^2}{60} \frac{\text{mol}}{\text{Ls}} = 10 \frac{\text{mol}}{\text{Ls}}$$

Ahora sustituimos en la ecuación de la velocidad $v = k[A][B]^2$

$$10 \frac{\text{mol}}{\text{Ls}} = 8 \cdot 10^3 \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2\text{s}} \left(0,30 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) [B]^2$$

y ahora despejo la concentración de B

$$[B] = \sqrt{\frac{10 \frac{\text{mol}}{\text{Ls}}}{8 \cdot 10^3 \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2\text{s}} \cdot 0,30 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}} = 6,45 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Problema 9. En la reacción A → B se ha hallado experimentalmente que, para una concentración inicial de A de 0,02, 0,03 y 0,05 mol/L, la velocidad de reacción resultó ser $4,8 \cdot 10^{-6}$; $1,08 \cdot 10^{-5}$; y $3,0 \cdot 10^{-5}$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente. Calcule el orden de esa reacción.

Solución

La ecuación de velocidad referida al reactivo A viene dada por la expresión: $V = k.[A]^n$, donde V es la velocidad de reacción, k es la constante de velocidad, [A] es la concentración inicial del reactivo A y n es el orden de reacción.

En los tres casos dados, la constante de velocidad ha de tener el mismo valor, por lo que vamos a calcular este valor suponiendo que la reacción es de orden 1, 2, 3, etc., hasta encontrar uno que nos dé el mismo valor para la constante.

El valor de esta constante, despejado de la anterior ecuación de velocidad es: $k = \frac{V}{[A]^n}$

Concentración inicial [A]	Velocidad de reacción V	Constante de velocidad k		
		Orden 1 $k = \frac{V}{[A]}$	Orden 2 $k = \frac{V}{[A]^2}$	Orden 3 $k = \frac{V}{[A]^3}$
0,02	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,012	0,6
0,03	$1,08 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	0,012	0,4
0,05	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	0,012	0,24

Donde, como podemos comprobar, la constante de velocidad tiene el mismo valor cuando se trata de una reacción de orden 2, siendo su ecuación de velocidad: $V = k.[A]^2$

Problema 10. Calcular la energía de activación de para una reacción tal, que a una temperatura de 22°C, un aumento de 10°C produce un aumento de la reacción 10 veces mayor.

Solución

La variación con la temperatura viene dada por la ley de Arrhenius

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

Si se conoce la constante de velocidad a dos temperaturas se puede determinar la energía de activación, para ello si tomamos logaritmos en la ecuación de Arrhenius para la temperatura segunda y la primera, quedarán dos ecuaciones

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_2}$$

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_1}$$

Y restando ambas ecuaciones nos quedaría

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

Como sabemos que el cociente $\frac{k_2}{k_1} = 10$ sustituyendo en la ecuación anterior con las temperaturas podemos obtener ya el valor de la energía de activación.

$$\begin{aligned} \ln 10 &= -\frac{E_a}{1,98 \frac{\text{cal}}{\text{mol.K}}} \left(\frac{1}{305K} - \frac{1}{295K} \right) \\ E_a &= 41,02 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Problema 11. Una reacción tiene una energía de activación de 80 kJ/mol. ¿Cuál será el efecto sobre la velocidad cuando se eleva la temperatura de 20°C a 30°C?

Solución

Para resolverlo, si tomamos logaritmos en la ecuación de Arrhenius para ambas temperaturas quedarán dos ecuaciones

$$\ln k_{30^\circ} = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{303}$$

$$\ln k_{20^\circ} = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{293}$$

Y restando ambas ecuaciones nos quedaría

$$\ln \frac{k_{30^\circ}}{k_{20^\circ}} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{293} \right)$$

sustituyendo en la ecuación anterior

$$\ln \frac{k_{30^\circ}}{k_{20^\circ}} = -\frac{80 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{1,98 \cdot 4,18 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}} \left(\frac{1}{303K} - \frac{1}{293K} \right)$$

$$\ln \frac{k_{30^\circ}}{k_{20^\circ}} = 1,089$$

Haciendo la exponencial nos queda que

$$\frac{k_{30^\circ}}{k_{20^\circ}} = 2,97 = \frac{V_{30^\circ}}{V_{20^\circ}}$$

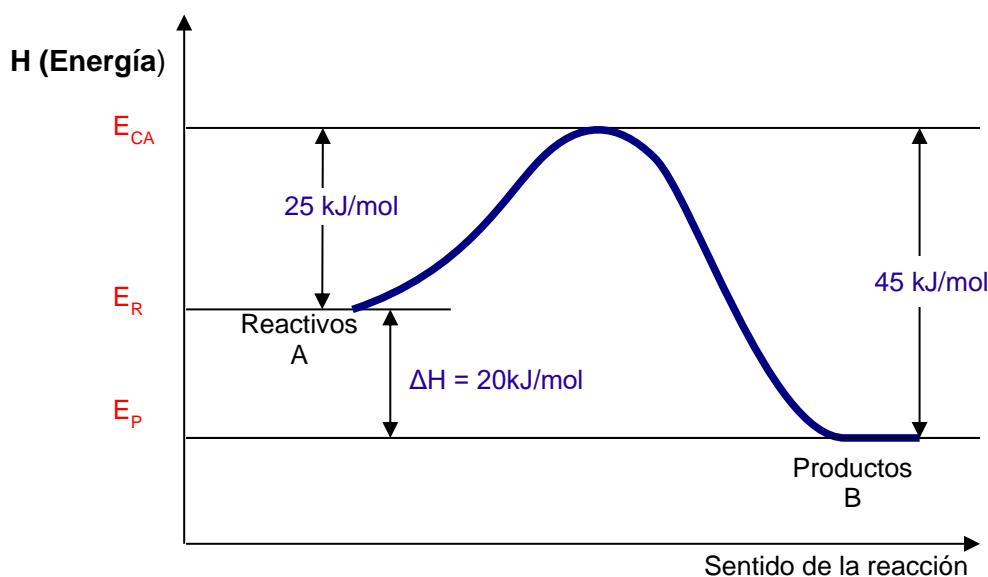
$$V_{30^\circ} = 2,97 V_{20^\circ}$$

Como podemos ver, la velocidad se multiplica por 2,97 al subir la temperatura 10°C, de 20 a 30°C.

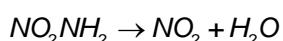
Problema 12. La reacción A → B tiene una energía de activación de 25 kJ/mol mientras que la reacción inversa B → A tiene una energía de activación de 45 kJ/mol ¿la reacción A → B es endotérmica o exotérmica?

Solución

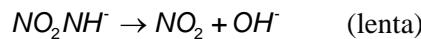
Como se vio en la teoría se puede representar la energía frente al transcurso de la reacción. Durante la reacción A → B, primero aumenta 25 kJ/mol, por tanto absorbe esos 25 kJ y posteriormente disminuye su energía en 45 kJ/mol para dar lugar a los productos, es decir, desprende 45 kJ/mol. Como primero se absorbe 25 kJ/mol y después se desprende 45 kJ/mol, el balance es que 25 - 45 = - 20 kJ/mol, se desprenden 20 kJ/mol por tanto la reacción es exotérmica.



Problema 13. Deducir la ley de velocidad para la descomposición de la nitramida de acuerdo con la reacción:



Suponiendo el siguiente mecanismo



Solución

Como sabemos, la reacción lenta es la que nos determina la velocidad de reacción.

En la reacción lenta la ecuación de la velocidad será

$$V = k' [NO_2NH^-]$$

También sabemos que en el caso de que haya un equilibrio debemos tenerlo en cuenta, y en este caso la constante de ese equilibrio quedará,

$$k_{eq} = \frac{[NO_2NH^-][H^+]}{[NO_2NH_2]}$$

Y si se despeja el $[NO_2NH^-]$, y se sustituye en la expresión de la velocidad obtenemos que

$$V = k' [NO_2NH^-] = k' k_{eq} \frac{[NO_2NH_2]}{[H^+]}$$

No nos queda más que reagrupar las constantes en una única constante que sea el producto de ambas, y quedaría

$$V = k [NO_2NH_2] [H^+]^{1/2}$$

Problema 14. Deducir el mecanismo de reacción para la reacción genérica $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ para que esté de acuerdo con la ley de velocidad $V = k[A_2]^{1/2}[B_2]^{1/2}$

Solución

Como podemos ver en la ecuación de velocidad, el mecanismo debe ser de orden $\frac{1}{2}$ respecto de los reactivos A como de B.

Lo más probable es que la formación del compuesto AB provenga de A + B, por lo que un posible mecanismo de reacción sería



Cuya velocidad sería $V = k'[A][B]$

Y para obtener A y B que hubiese una descomposición, o un equilibrio. Si suponemos un equilibrio podemos obtener la constante de ese equilibrio y sustituir [A] y [B]



Cuyas constantes de equilibrio serían

$$k_{eq1} = \frac{[A]^2}{[A_2]} \quad k_{eq2} = \frac{[B]^2}{[B_2]} \text{ y despejando [A] y [B]}$$

$$[A] = \sqrt{k_{eq1}[A_2]}$$

$$[B] = \sqrt{k_{eq2}[B_2]}$$

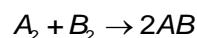
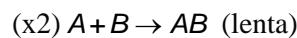
Y los sustituimos en la ecuación de velocidad de la reacción lenta

$$V = k' \sqrt{k_{eq1}[A_2]} \sqrt{k_{eq2}[B_2]} = k' k_{eq1}^{1/2} k_{eq2}^{1/2} [A_2]^{1/2} [B_2]^{1/2}$$

Y agrupando todas las constantes en una

$$V = k[A_2]^{1/2} [B_2]^{1/2}$$

Por tanto el mecanismo propuesto será





PROBLEMAS PROPUESTOS

Problema 1. El agua oxigenada, H_2O_2 , se descompone a $25^\circ C$ en una disolución de $NaOH$ (aq), según la reacción de primer orden $2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$.

La constante de velocidad a esta temperatura es de $1,06 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Si la concentración inicial es $0,020 \text{ M}$, determíñese el tiempo que sería necesario que transcurriera para que la concentración se reduzca a $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

Solución

$$t=99,4 \text{ min}$$

Problema 2. Para una reacción química entre dos reactivos A y B, se presentan los datos de la tabla siguiente:

	[A] ₀ (mol/L)	[B] ₀ (mol/L)	Velocidad (mol/L.s)
Experimento 1	0,10	0,10	$1,35 \cdot 10^{-3}$
Experimento 2	0,20	0,10	$2,70 \cdot 10^{-3}$
Experimento 3	0,20	0,20	$5,40 \cdot 10^{-3}$

Determíñese: a) la ecuación cinética, y b) el valor de la constante de velocidad.

Solución

a) $v = k[A][B]$

b) $K = 1,35 \cdot 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Problema 3. Para la reacción $A + B \rightarrow C + D$ que tiene una energía de activación de $48,0 \text{ kJ}$, se ha determinado la velocidad de reacción a 298K . ¿A qué temperatura se duplicará la velocidad de reacción medida?

Solución

$T = 309 \text{ K}$

Problema 4. Se sabe que una reacción de primer orden del tipo $A \rightarrow B+C$ trascurridos 14 minutos queda el 20% de la concentración inicial de A. Calcular el tiempo que había pasado hasta que quedaba la mitad de la concentración inicial de A.

Solución

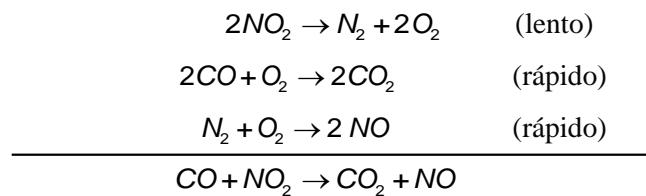
$$t = 6.0 \text{ minutos}$$

Problema 5. Para una determinada reacción, el factor de frecuencia en la ecuación de Arrhenius es de 237s^{-1} y tiene una energía de activación 12 kcal/mol. Determinar el valor de la constante de velocidad a 27°C .

Solución

$$K = 4.10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

Problema 6. La reacción $\text{CO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}$ es de orden 2. Para esta reacción se ha determinado experimentalmente que tiene lugar de acuerdo a la siguiente ley de velocidad $v = k[\text{NO}_2]^2$. Se ha propuesto el siguiente mecanismo de reacción

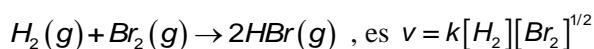


¿Determinese si el mecanismo propuesto sería posible?

Solución

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

Problema 7. La ecuación cinética de la reacción de síntesis de bromuro de hidrógeno



Se postula el siguiente mecanismo para la reacción:

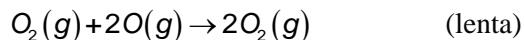
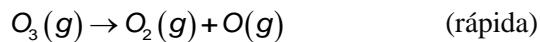
- Etapa 1. Rápida $\text{Br}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{Br}(g)$ Equilibrio
- Etapa 2. Lenta $\text{Br}(g) + \text{H}_2(g) \rightarrow \text{HBr}(g) + \text{H}(g)$
- Etapa 3. Rápida $\text{H}(g) + \text{Br}_2(g) \rightarrow \text{HBr}(g) + \text{Br}(g)$

Demostrar si puede responder a la ecuación de velocidad.

Solución

Si, con la constante de velocidad $k = k_{etapa2} K_{eq}^{1/2}$

Problema 8. Como sabemos, la capa de ozono protege la Tierra de la mayoría de los rayos ultravioleta. El ozono se descompone según la ecuación $2O_3(g) \rightarrow 3O_2(g)$. Se ha propuesto el siguiente mecanismo de reacción que constaría de dos etapas:



- a) ¿Cuál es la etapa controlante?
- b) Escribir la ecuación cinética de la etapa controlante.
- c) ¿Cuál es la molecularidad de cada etapa?

Solución:

- a) la segunda
- b) $v = k [O_2][O]^2$
- c) de la primera etapa, 1, y de la segunda etapa, 3.