

**SI ENCUENTRAS ALGÚN ERROR COMUNÍCALO, POR FAVOR, AL CORREO DE LA PÁGINA WEB.**



## CINÉTICA QUÍMICA.

### Velocidad de reacción.

Velocidad de reacción es la variación de la concentración con respecto al tiempo de cada sustancia que interviene en la reacción, tomada positiva y dividida por su coeficiente estequiométrico.

Dada la reacción:  $aA + bB \rightarrow cC + dD$

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

La velocidad varía durante el transcurso de la reacción. Por eso tomamos el concepto de velocidad instantánea.

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

Variando la concentración inicial de los reactivos  $[A]$  y  $[B]$ , se puede determinar experimentalmente la expresión matemática que relaciona  $v$  con dichas concentraciones, que es la ley diferencial de velocidad.  $v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$ , donde  $v$  es la velocidad (Mol/L.s),  $k$  es la constante de velocidad ( $s^{-1} \cdot \text{mol}^{1-\alpha-\beta} \cdot L^{\alpha+\beta-1}$ ),  $\alpha$  es el orden de reacción respecto del reactivo A y  $\beta$  respecto de B.  $\alpha$  y  $\beta$  no tienen que ser  $a$  y  $b$  ni tienen que ser enteros.  $\alpha + \beta$  es el llamado orden total.

Teoría de colisiones. Para que se de una reacción química los reactivos deben entrar en contacto, deben chocar. Dos moléculas pueden chocar entre sí y no producirse reacción. Para que un choque sea eficaz deben darse dos condiciones: que la energía del choque sea suficiente y que la orientación del choque sea adecuada.

Orden de reacción y ecuación integrada.

$$\text{Orden 0: } v = \frac{d[A]}{dt} = -k \rightarrow d[A] = -k \cdot dt \quad \xrightarrow{\text{Integrando}} \quad \overbrace{[A] = [A]_0 - k \cdot t}^{y=n-kx}$$

Si representamos  $[A]$  frente a  $t$  obtenemos una recta. De la pendiente podemos hallar  $k$ .

$$\text{Orden 1: } v = \frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A] \rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -k \cdot dt \quad \xrightarrow{\text{Integrando}} \quad \overbrace{\ln[A] = \ln[A]_0 - k \cdot t}^{y=n-kx}$$

Si representamos  $\ln[A]$  frente a  $t$  obtenemos una recta. De la pendiente podemos hallar  $k$ .

$$\text{Orden 2: } v = \frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A]^2 \rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \cdot dt \quad \xrightarrow{\text{Integrando}} \quad \overbrace{\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t}^{y=n-kx}$$

Si representamos  $1/[A]$  frente a  $t$  obtenemos una recta. De la pendiente podemos hallar  $k$ .

## Ejercicios resueltos.

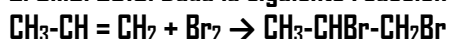
1. U.I.B. 2019. Dada la siguiente reacción de descomposición térmica del  $\text{KClO}_3$ :



- Nombra el compuesto  $\text{KClO}_3$ .
- ¿Se puede afirmar que en las reacciones químicas cuando se aumenta la concentración de reactivos la constante de velocidad disminuye? Razona la respuesta.
- ¿Qué efecto tiene la utilización de un catalizador sobre la energía de activación de las reacciones químicas? Razona la respuesta.

- Clorato de potasio. Trióxido de potasio.
- No. La constante de velocidad solo depende de la temperatura y no de la concentración de reactivos.
- Los catalizadores actúan disminuyendo la energía de activación de las reacciones, consiguiendo un mayor número de choques efectivos, aumentando así la velocidad de la reacción.

2. U.I.B. 2018. Dada la siguiente reacción de adición de  $\text{Br}_2$  a un alqueno:



- Nombrar los compuestos  $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_2\text{Br}$ .
- ¿En general, se puede afirmar que si aumentamos la concentración de reactivos disminuirá la velocidad de reacción? Razonar la respuesta.

- Propeno, 1,2 – dibromopropano.
- Al aumentar la concentración de reactivos aumenta el número de choques entre moléculas, lo que aumenta la velocidad de la reacción. (Teoría de colisiones.)

3. U.I.B. 2018. La reacción  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

presenta la siguiente ecuación de velocidad:  $v = k[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_3]$

donde  $k = 5,0 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , a  $25^\circ\text{C}$ .

- Calcula la velocidad de reacción cuando  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{NH}_3] = 0,02 \text{ M}$ .
- En general, se puede afirmar que un aumento de la temperatura disminuye la velocidad de la reacción? Razona la respuesta.
- Nombrar el compuesto siguiente:  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ .

VER VÍDEO <https://youtu.be/yVPYqnQQ5HI>

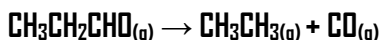
a.  $v = k \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{NH}_3] \rightarrow v = 5 \cdot 10^3 \cdot 0,02 \cdot 0,02 = 2 \text{ Mol/L. s.}$

b. Un aumento de la temperatura aumenta el número de colisiones efectivas, aumentando la velocidad de la reacción.

Según la ecuación de Arrhenius,  $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$ , si T aumenta k aumenta.

c. Acetamida.

4. U.I.B. 2017. La reacción de descomposición del propanal viene dada por:



Y su ecuación de velocidad es:  $v = k[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}]^2$

Se ha comprobado en el laboratorio que cuando la concentración inicial de propanal es de  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , la velocidad de reacción es  $25 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

a. Calcula el valor de la constante de velocidad, k, de la reacción.

b. Es correcto suponer que la velocidad de reacción (v) es independiente de la temperatura?

c. Formula y nombra un isómero funcional del propanal.

VER VÍDEO <https://youtu.be/lptcMg0yKhA>

a.

$$k = \frac{v}{[\text{propanal}]^2} = \frac{25 \cdot 10^{-3}}{(0,1)^2} = 2,5 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

b. Es incorrecto, pues, la velocidad de la reacción si depende de la temperatura ya que, según la teoría de colisiones, se aumentan el número de choques efectivos.

c. Como isómero funcional de un aldehído de más de dos carbonos siempre podemos dar una cetona.  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$

5. U.I.B. 2017. Indica, razonadamente, si son ciertas las siguientes afirmaciones:

a. Las constantes cinéticas o de velocidad, k, dependen de la concentración de los reactivos.

b. En general, los catalizadores aumentan la velocidad de los procesos químicos debido a que aumentan las energías de activación del mecanismo de reacción.

c. Las reacciones entre reactivos que se encuentra en estados de agregación sólido o líquido dan lugar a cinéticas más rápidas que las reacciones entre reactivos que se encuentran en estado gaseoso.

VER VÍDEO <https://youtu.be/yMgMKdQ55f8>

a. Falso. Es la velocidad la que depende de la concentración de los reactivos.

b. Falso. Los catalizadores disminuyen la energía de activación, aumentando así la velocidad.

c. Falso. Si el reactivo se encuentra en estado sólido únicamente reaccionan las moléculas de la superficie. Hay mayor n.º de choques sí el reactivo se encuentra en estado gaseoso.

6. Una reacción química transcurre en un tiempo tan corto que hace imposible, con los medios de que disponemos seguir su evolución. Proponer al menos 3 formas para que el tiempo de reacción aumente.

Que el tiempo de reacción aumente significa que la velocidad de reacción disminuye.

Disminuir la temperatura, añadir un inhibidor o disminuir la concentración de reactivos. Produce una disminución de velocidad.

**7. Los datos siguientes se refieren a dos reacciones químicas diferentes. ¿Cuál es la más lenta?**

Reacción 1:  $E_a = 50 \text{ KJ/mol}$ ;  $\Delta H = 100 \text{ KJ/mol}$  y  $\Delta S = 12 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

Reacción 2:  $E_a = 75 \text{ KJ/mol}$ ;  $\Delta H = 120 \text{ KJ/mol}$  y  $\Delta S = 15 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

VER VÍDEO <https://youtu.be/qZbGIAS-Dv4>

De los tres datos, energía de activación, variación de entalpía y variación de entropía, el único del que depende la velocidad de reacción es la energía de activación.

Al aumentar la energía de activación, disminuye el número de choques efectivos, disminuyendo la velocidad de reacción. La más lenta es la 2.

Según la ecuación de Arrhenius,  $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$ , si  $E_a$  aumenta  $k$  disminuye. La más lenta es la 2.

**8. Di si las afirmaciones siguientes son verdaderas o falsas:**

- En una reacción exotérmica la energía de activación directa es menor que la inversa.
- La velocidad de una reacción depende de la concentración inicial de los reactivos.
- La constante de velocidad, al ser constante, no tiene unidades.
- La velocidad de una reacción aumenta al aumentar la temperatura.
- Una reacción química fuertemente exotérmica se realiza a gran velocidad.
- Al añadir un catalizador a una reacción química disminuye el calor de reacción.

VER VÍDEO [https://youtu.be/8\\_x6ZOKpWTU](https://youtu.be/8_x6ZOKpWTU)

a. V.  $\Delta H = E_{\text{activación directa}} - E_{\text{activación inversa}}$ . Si  $\Delta H < 0$  (exotérmica) la energía de activación inversa es mayor que la directa.

b. V.  $v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$

c. F.  $v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$ ; las unidades de  $k$  son  $\frac{1}{s} \cdot \left(\frac{\text{mol}}{L}\right)^{1-(\alpha+\beta)}$

d. V. Según la ecuación de Arrhenius,  $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$ , si  $T$  aumenta  $k$  aumenta.

e. F. La velocidad de reacción es independiente de que la reacción sea exotérmica o endotérmica.

f. F. El catalizador varía la energía de activación, no la entalpía de reacción.

**9. Observamos experimentalmente que, en una reacción química, al duplicar la concentración del reactivo A, la velocidad de reacción es 4 veces mayor. ¿Cuál es el orden de reacción respecto a ese reactivo?**

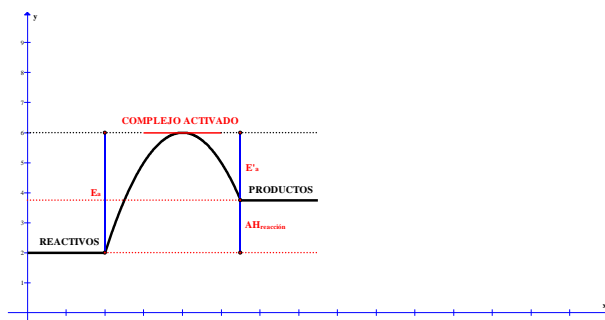
VER VÍDEO <https://youtu.be/Uh0T6ljX7fE>

$$\begin{cases} v = k \cdot [A]^\alpha \\ 4v = k \cdot [2A]^\alpha \end{cases} \rightarrow \frac{v}{4v} = \frac{k \cdot [A]^\alpha}{k \cdot [2A]^\alpha} = \frac{[A]^\alpha}{2^\alpha \cdot [A]^\alpha} = \frac{1}{2^\alpha} \rightarrow \frac{1}{4} = \frac{1}{2^\alpha} \rightarrow \alpha = 2$$

5

10. Haz un diagrama de entalpías para una reacción cuya variación de entalpía es de 17,5 KJ, si la energía de activación directa es de 40 KJ, siendo la energía de los reactivos de 20 KJ.

VER VÍDEO <https://youtu.be/p5ZHoJIItJ4>



11. Observando la siguiente tabla, calcula el orden de reacción respecto de cada reactivo, así como, la constante de velocidad.

EXPERIMENTO	[A] <sub>0</sub> EN MOL·L <sup>-1</sup>	[B] <sub>0</sub> EN MOL·L <sup>-1</sup>	VELOCIDAD. MOL·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>
1	0,1	0,1	5,5·10 <sup>-6</sup>
2	0,2	0,1	2,2·10 <sup>-5</sup>
3	0,1	0,3	1,65·10 <sup>-5</sup>
4	0,1	0,6	3,3·10 <sup>-5</sup>

VER VÍDEO <https://youtu.be/MuEQ8mWdAX4>

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

$$\begin{cases} \text{Experimento I: } 5,5 \cdot 10^{-6} = k \cdot 0,1^{\alpha} \cdot 0,1^{\beta} \\ \text{Experimento II: } 2,2 \cdot 10^{-5} = k \cdot 0,2^{\alpha} \cdot 0,1^{\beta} \end{cases} \rightarrow \frac{5,5 \cdot 10^{-6}}{2,2 \cdot 10^{-5}} = \frac{k \cdot 0,1^{\alpha} \cdot 0,1^{\beta}}{k \cdot 0,2^{\alpha} \cdot 0,1^{\beta}}$$

$$\frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\alpha} \rightarrow \alpha = 1; \text{ orden 1 respecto de A.}$$

$$\begin{cases} \text{Experimento I: } 5,5 \cdot 10^{-6} = k \cdot 0,1^{\alpha} \cdot 0,1^{\beta} \\ \text{Experimento III: } 1,65 \cdot 10^{-5} = k \cdot 0,1^{\alpha} \cdot 0,3^{\beta} \end{cases} \rightarrow \frac{5,5 \cdot 10^{-6}}{1,65 \cdot 10^{-5}} = \frac{k \cdot 0,1^{\alpha} \cdot 0,1^{\beta}}{k \cdot 0,1^{\alpha} \cdot 0,3^{\beta}}$$

$$\frac{1}{3} = \left(\frac{1}{3}\right)^{\beta} \rightarrow \beta = 1; \text{ orden 1 respecto de B.}$$

$$\text{Experimento I: } 5,5 \cdot 10^{-6} = k \cdot 0,1^1 \cdot 0,1^1 \rightarrow k = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

12. Hallar los valores de A, B y C utilizando la siguiente tabla.

EXPERIMENTO	[A] <sub>0</sub> EN MOL·L <sup>-1</sup>	[B] <sub>0</sub> EN MOL·L <sup>-1</sup>	VELOCIDAD. MOL·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>
1	0,2	0,1	8·10 <sup>-5</sup>
2	0,1	0,1	2·10 <sup>-5</sup>
3	0,1	0,2	4·10 <sup>-5</sup>
4	A	0,4	8·10 <sup>-5</sup>
5	0,4	B	8·10 <sup>-5</sup>
6	0,3	0,3	C

VER VÍDEO <https://youtu.be/xeY5FnNxyg8>

$$\begin{cases} \text{Experimento I: } 8 \cdot 10^{-5} = k \cdot 0,2^\alpha \cdot 0,1^\beta \\ \text{Experimento II: } 2 \cdot 10^{-5} = k \cdot 0,1^\alpha \cdot 0,1^\beta \end{cases} \rightarrow \frac{8 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 10^{-5}} = \frac{k \cdot 0,2^\alpha \cdot 0,1^\beta}{k \cdot 0,1^\alpha \cdot 0,1^\beta}$$

$4 = 2^\alpha \rightarrow \alpha = 2$ ; orden 2 respecto de A.

$$\begin{cases} \text{Experimento II: } 2 \cdot 10^{-5} = k \cdot 0,1^\alpha \cdot 0,1^\beta \\ \text{Experimento III: } 4 \cdot 10^{-5} = k \cdot 0,1^\alpha \cdot 0,2^\beta \end{cases} \rightarrow \frac{2 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 10^{-5}} = \frac{k \cdot 0,1^\alpha \cdot 0,1^\beta}{k \cdot 0,1^\alpha \cdot 0,2^\beta}$$

$\frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^\beta \rightarrow \beta = 1$ ; orden 1 respecto de B.

La ecuación de velocidad es:  $v = k \cdot [A]^2 [B]$

Experimento I:  $8 \cdot 10^{-5} = k \cdot 0,2^2 \cdot 0,1^1 \rightarrow k = 0,02 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$

Experimento 4:  $8 \cdot 10^{-5} = 0,02 \cdot [A]^2 \cdot 0,4^1 \rightarrow [A] = 0,1 \text{ M.}$

Experimento 5:  $8 \cdot 10^{-5} = 0,02 \cdot 0,4^2 \cdot [B]^1 \rightarrow [B] = 0,025 \text{ M.}$

Experimento 6:  $v = 0,02 \cdot 0,3^2 \cdot 0,3^1 \rightarrow v = 5'4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$

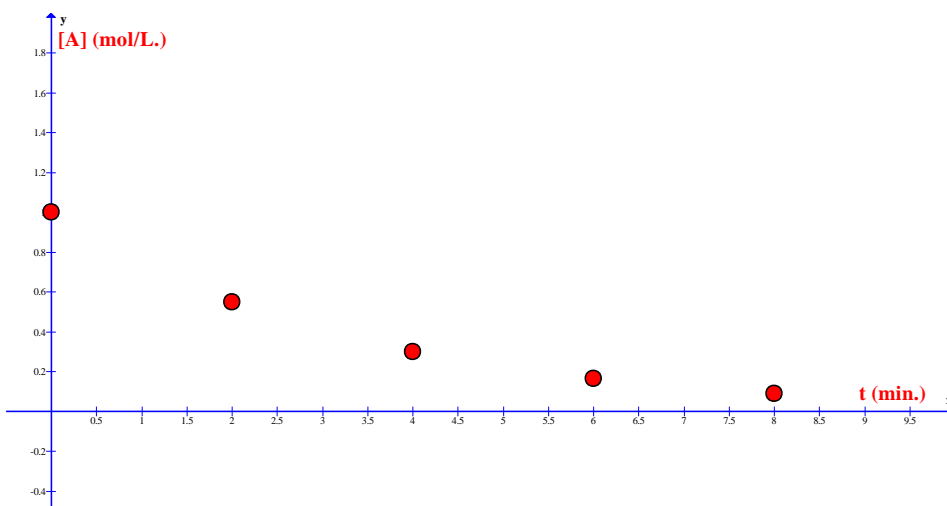
13. Dada la siguiente tabla, ¿Cuál es el orden de la reacción respecto de A? ¿Cuánto vale la constante de velocidad? ¿Cuál es la vida media?

[A] mol/L.	1	0,549	0,301	0,165	0,091
t (min.)	0	2	4	6	8

VER VÍDEO <https://youtu.be/PI0iyu8crwA>

Orden 0:  $v = \frac{d[A]}{dt} = -k \rightarrow d[A] = -k \cdot dt \xrightarrow{\text{Integrando } y=n-kx} [A] = [A]_0 - k \cdot t$

Si representamos [A] frente a t obtenemos una recta. De la pendiente podemos hallar k.

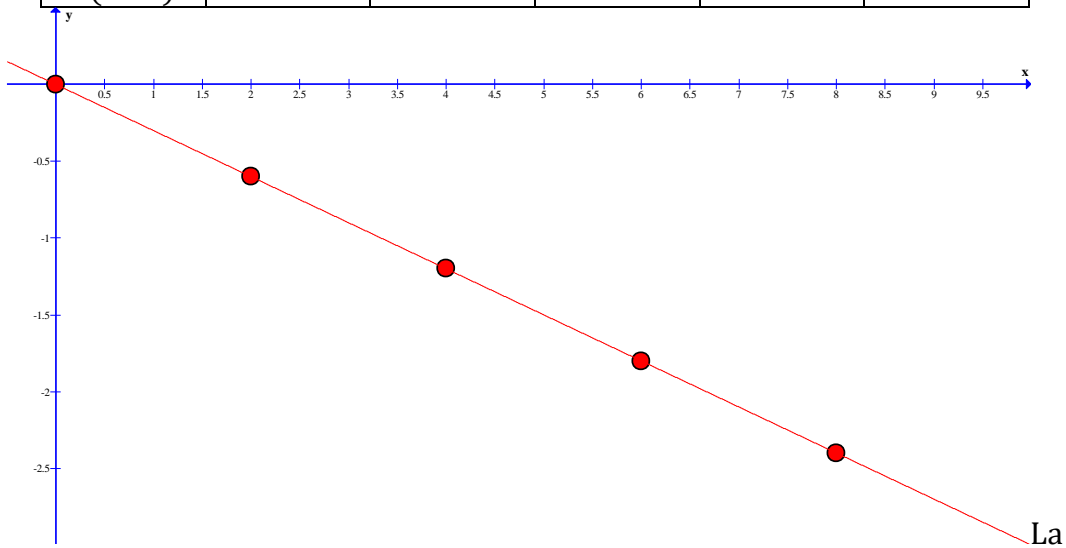


Orden 1:  $v = \frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A] \rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -k \cdot dt \xrightarrow{\text{Integrando } y=n-kx} \ln[A] = \ln[A]_0 - k \cdot t$



Si representamos  $\ln[A]$  frente a  $t$  obtenemos una recta. De la pendiente podemos hallar  $k$ .

$\ln[A]$	0	-0,6	-1,2	-1,8	-2,4
$t$ (min.)	0	2	4	6	8



reacción resulta ser de orden 1.

Tomamos dos puntos para el cálculo de la pendiente.

$$\begin{cases} (0,0) \\ (2,-0,6) \end{cases} m = \frac{-0,6 - 0}{2 - 0} = -0,3$$

$$\begin{cases} (0,0) \\ (6,-1,8) \end{cases} m = \frac{-1,8 - 0}{6 - 0} = -0,3$$

→ La pendiente es  $-k = -0,3 \rightarrow k = 0,3 \frac{1}{s}$ .

Vida media =  $T_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} = 2,21$  minutos. Deben transcurrir 2,21 minutos para que la concentración inicial se reduzca a la mitad.

**14. Dada la siguiente tabla, ¿Cuál es el orden de la reacción respecto de A? ¿Cuánto vale la constante de velocidad? ¿Cuál es la vida media?**

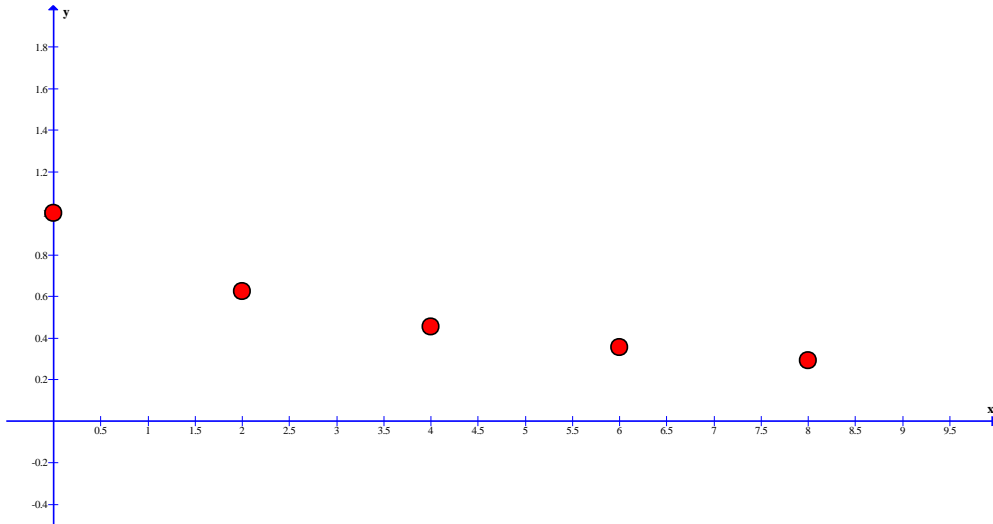
$[A]$ mol/L.	1	0,625	0,455	0,357	0,294
$t$ (min.)	0	2	4	6	8

VER VÍDEO <https://youtu.be/lnjOpKuipaQ>

Orden 0:  $v = \frac{d[A]}{dt} = -k \rightarrow d[A] = -k \cdot dt \quad \xrightarrow{\text{Integrando } y=n-kx} \quad [A] = [A]_0 - k \cdot t$

Si representamos  $[A]$  frente a  $t$  obtenemos una recta. De la pendiente podemos hallar  $k$ .

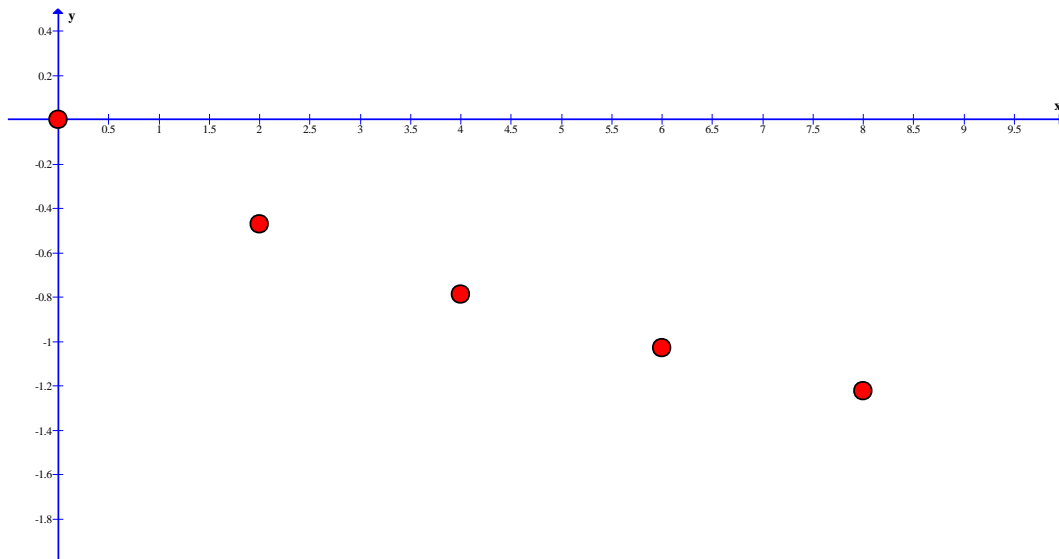
8



Orden 1:  $v = \frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A] \rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -k \cdot dt \quad \xrightarrow{\text{Integrando}} \quad \overbrace{\ln[A] = \ln[A]_0 - k \cdot t}^{y=n-kx}$

Si representamos  $\ln[A]$  frente a  $t$  obtenemos una recta. De la pendiente podemos hallar  $k$ .

$\ln[A]$	0	-0,47	-0,787	-1,03	-1,224
t (min.)	0	2	4	6	8

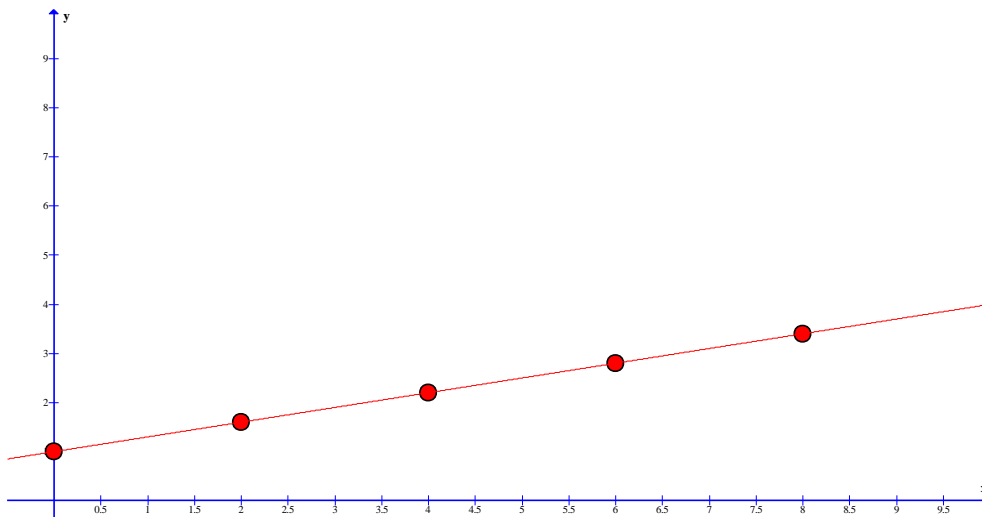


Orden 2:  $v = \frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A]^2 \rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \cdot dt \quad \xrightarrow{\text{Integrando}} \quad \overbrace{\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t}^{y=n-kx}$

Si representamos  $1/[A]$  frente a  $t$  obtenemos una recta. De la pendiente podemos hallar  $k$ .

$1/[A]$	1	1,6	2,2	2,8	3,4
t (min.)	0	2	4	6	8





La reacción resulta ser de orden 2.

Tomamos dos puntos para el cálculo de la pendiente.

$$\begin{cases} (0,1) \\ (2; 1,6) \end{cases} m = \frac{1,6 - 1}{2 - 0} = 0,3$$

$$\begin{cases} (0,1) \\ (6; 2,8) \end{cases} m = \frac{2,8 - 1}{6 - 0} = 0,3$$

→ La pendiente es  $k = 0,3 \frac{\text{L}}{\text{s. mol}}$

Vida media =  $T_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} = 2,21$  minutos. Deben transcurrir 2,21 minutos para que la concentración inicial se reduzca a la mitad.