



ud. 4 Cinética Química

1. INTRODUCCIÓN

[La termodinámica, establece si una reacción química ocurre espontáneamente a una determinada temperatura. Así, por ejemplo, para la combustión del butano -con $\Delta G < 0$ -, la reacción es espontánea a cualquier temperatura, por lo que cabría pensar que en cuanto el butano se pusiese en contacto con el oxígeno, se descompondría en CO_2 y H_2O , fenómeno que en realidad no ocurre. ¿Por qué no es así? ¿Por qué al aplicar una llama sí ocurre la reacción?

A estas preguntas y a otras muchas más da respuesta la cinética química, parte de la química sin la cual el estudio de las reacciones queda incompleto.]

2. CINÉTICA QUÍMICA

La **cinética química** es una rama de la química que estudia la velocidad de las reacciones químicas y los mecanismos mediante los cuales éstas ocurren.

Introduce como nuevo factor en el estudio de las reacciones químicas *el tiempo*, y trata de explicar el *mecanismo* que siguen los reactivos para convertirse en productos.

3. VELOCIDAD DE REACCIÓN

Se denomina **velocidad de reacción** a la variación, en un instante determinado, de la concentración de cada una de las sustancias que intervienen en la reacción química por unidad de tiempo.

[esta variación se va a representar como la derivada de la concentración respecto del tiempo].

Así, para la reacción general $a A + b B \rightarrow c C + d D$ podemos definir para cada uno de los reactivos y productos la velocidad como:

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

Como los reactivos desaparecen su velocidad va a ser negativa y como los coeficientes estequiométricos influyen en la reacción, los tenemos que tener en cuenta en el cálculo de la velocidad.

Para la reacción: $I_{2(g)} + H_{2(g)} \rightarrow 2HI_{(g)}$ el HI se forma el doble de rápido que desaparece el I_2 , por lo que para que la igualdad de la velocidad sea cierta, la velocidad de desaparición del yodo la tenemos que multiplicar por 2, o la de formación del yoduro la dividimos entre 2. Por convenio, se decidió emplear las divisiones, por lo que:

$$v = -\frac{d[I_2]}{dt} = -\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt}$$

Ejemplo 1

En la reacción de formación de agua a partir de sus componentes han desaparecido 0,2 mol/l de oxígeno en 3 s. Calcula la velocidad de reacción en ese intervalo de tiempo, de cada reactivo y producto.

La reacción química es: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$

La velocidad de esa reacción química, referida a cada reactivo y producto es:

$$v = -\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{1}{1/2} \frac{d[O_2]}{dt} = \frac{d[H_2O]}{dt} \rightarrow -v_{H_2} = -2v_{O_2} = v_{H_2O}$$

Con los datos que nos da el problema, podemos calcular la velocidad de desaparición del oxígeno:

$$v_{O_2} = -\frac{d[O_2]}{dt} = -\frac{0,2}{3} = -0,067 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

y a partir de la igualdad de las velocidades, podemos calcular las demás.

$$-v_{H_2} = -2v_{O_2} \rightarrow -v_{H_2} = -2(-0,067) \rightarrow v_{H_2} = -0,134 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$-v_{H_2} = v_{H_2O} \rightarrow -(-0,134) = v_{H_2O} \rightarrow v_{H_2O} = 0,134 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

3.1. ECUACIÓN DE VELOCIDAD

Las ecuaciones anteriores permiten conocer cual es la velocidad de la reacción referidas a un determinado reactivo o producto, pero a la hora de trabajar con la reacción química global, es necesario encontrar una ecuación general, denominada ecuación de velocidad.

La **ecuación de velocidad** es una expresión matemática que relaciona la velocidad instantánea de una reacción en un momento dado con las concentraciones de los reactivos presentes en ese momento.

La única manera de determinar dicha ecuación de velocidad es experimentalmente.

Para la ecuación general empleada anteriormente, $a A + b B \rightarrow c C + d D$ la expresión de la velocidad de reacción es:

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

- donde α y β son números racionales cuyo valor puede ser igual o distinto que el de los coeficientes estequiométricos
- k es una constante, llamada **constante de velocidad**, cuyo valor:
 - ✓ Depende de la temperatura (como se demuestra en la ecuación de Arrhenius, página 6).
 - ✓ Es independiente de las concentraciones de los productos de la reacción.
 - ✓ Sus unidades dependen de la ecuación de velocidad, es decir, dependen de la reacción química y son tales que hacen coherente las unidades de la ecuación de velocidad.
 - ✓ Su valor se determina experimentalmente.

Se denomina **orden parcial de un reactivo** al coeficiente al que está elevado su concentración en la ecuación de velocidad (en el ejemplo anterior α y β).

Se determina de manera experimental.

Llamaremos **orden global de una reacción u orden de una reacción** a la suma de los órdenes parciales de cada uno de los reactivos.

Los más habituales son el 0, el 1 y el 2.

Ejemplo 2

Una reacción de un reactivo A con un reactivo B muestra los siguientes datos de velocidad cuando se estudia a diferentes concentraciones de A y de B:

Experimento	[A] (M)	[B] (M)	v (mol.l ⁻¹ .s ⁻¹)
1	0,02	0,01	4,4.10 ⁻⁴
2	0,02	0,02	1,76.10 ⁻³
3	0,04	0,02	3,52.10 ⁻³
4	0,04	0,04	1,408.10 ⁻²

Determina, el orden de reacción parcial para cada reactivo, el orden de reacción, el valor de la constante de velocidad y la ecuación de velocidad.

Para calcular el orden de reacción parcial de cada reactivo realizaremos un sistema de ecuaciones con los datos de concentraciones y velocidades de la tabla, y la ecuación de velocidad general para esa reacción en particular: $v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$.

Como tenemos 2 incógnitas (α y β) tenemos que plantear 2 ecuaciones.

Para que los cálculos sean más fáciles, elegimos 2 experimentos que tengan el mismo valor de concentración para uno de los reactivos:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{exp. 2} \rightarrow 1,76 \cdot 10^{-3} = k \cdot [0,02]^\alpha \cdot [0,02]^\beta \\ \text{exp. 1} \rightarrow 4,4 \cdot 10^{-4} = k \cdot [0,02]^\alpha \cdot [0,01]^\beta \end{array} \right\} \rightarrow \frac{1,76 \cdot 10^{-3}}{4,4 \cdot 10^{-4}} = \frac{k \cdot [0,02]^\alpha \cdot [0,02]^\beta}{k \cdot [0,02]^\alpha \cdot [0,01]^\beta} \rightarrow 4 = \left[\frac{0,02}{0,01} \right]^\beta \rightarrow 2^2 = 2^\beta \rightarrow \beta = 2$$

Hacemos lo mismo para calcular α :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{exp. 3} \rightarrow 3,52 \cdot 10^{-3} = k \cdot [0,04]^\alpha \cdot [0,02]^\beta \\ \text{exp. 2} \rightarrow 1,76 \cdot 10^{-3} = k \cdot [0,02]^\alpha \cdot [0,02]^\beta \end{array} \right\} \rightarrow \frac{3,52 \cdot 10^{-3}}{1,76 \cdot 10^{-3}} = \frac{k \cdot [0,04]^\alpha \cdot [0,02]^\beta}{k \cdot [0,02]^\alpha \cdot [0,02]^\beta} \rightarrow 2 = \left[\frac{0,04}{0,02} \right]^\alpha \rightarrow 2^1 = 2^\alpha \rightarrow \alpha = 1$$

Por lo que podemos decir que la reacción es de orden 2 respecto del reactivo B y de orden 1 respecto del A.

Como el orden de reacción global es la suma de los órdenes parciales, el orden de reacción global para esta reacción será: $2+1 = 3$

Para obtener la constante de la reacción, tomamos un experimento y sustituimos todos los datos, tanto los propios de ese experimento como los que hemos calculado, en la ecuación de velocidad:

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \rightarrow (e. 1) \rightarrow 4,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} = k \cdot [0,02 \frac{\text{mol}}{\text{l}}]^1 \cdot [0,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}]^2 \rightarrow k = \frac{4,4 \cdot 10^{-4}}{0,02 \cdot 0,01^2} = 220 \frac{\text{l}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}}$$

Finalmente, podemos establecer que la ecuación de velocidad, sin unidades es:

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \rightarrow v = 220 \cdot [A] \cdot [B]^2$$

3.2. RELACIÓN ENTRE LAS CONCENTRACIONES DE LOS REACTIVOS Y EL TIEMPO

En la ecuación de la velocidad de la reacción, queda patente que la concentración de los reactivos va a ir variando con el tiempo. Para los casos más sencillos de reacciones ($A \rightarrow \text{Productos}$) y para los órdenes de reacción más bajos (0, 1 y 2) podemos deducir ecuaciones que relacionen la variación de la concentración del reactivo con el tiempo:

Reacción de orden 0

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 \rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = k \rightarrow \text{operando} \rightarrow [A]_t = [A]_0 - kt$$

Reacciones de orden 1

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \rightarrow \text{operando} \rightarrow [A]_t = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

Reacciones de orden 2

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \rightarrow \text{operando} \rightarrow \frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

3.3. PERIODO DE SEMIRREACCIÓN

Se define el **periodo de semirreacción** ($t_{1/2}$) como el tiempo que transcurre hasta que la concentración del reactivo se reduce a la mitad.

[No debemos caer en el error de pensar que el doble del tiempo de semirreacción es el tiempo que va a necesitar la reacción para agotarse].

Para calcular el periodo de semirreacción, tiempo de semirreacción o vida media lo haremos a partir de las ecuaciones deducidas en el apartado anterior, sustituyendo t por $t_{1/2}$ y $[A]_t$ por $[A]_0/2$

Reacción de orden 0

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

Reacciones de orden 1

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

Reacciones de orden 2

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt \rightarrow \frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2} \rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

Ejemplo 3

La conversión del ciclopropano en propeno en fase gaseosa responde a una cinética de primer orden con una constante de velocidad de $6,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a una temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Calcula el periodo de semirreacción.

Como la cinética es de primer orden, la ecuación que debemos emplear es: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{6,7 \cdot 10^{-4}} = 1,03 \cdot 10^3 \text{ s}$$

4. MECANISMO DE REACCIÓN Y MOLECULARIDAD

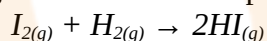
Una ecuación química representa un proceso químico global del paso de los reactivos a los productos, en el cual se indican solamente las sustancias iniciales y las finales.

Sin embargo, la mayoría de las reacciones químicas no transcurren en una sola etapa (la indicada en la propia reacción), sino que lo hacen en varias etapas, formándose varias especies intermedias que van a ir transformándose en productos intermedios hasta llegar al resultado final.

Se denomina **mecanismo de reacción** al conjunto de reacciones sencillas, llamadas etapas o reacciones elementales, que representan el avance de la reacción a escala molecular

Este mecanismo solamente se puede determinar de manera experimental, y, aunque la reacción parezca similar, depende mucho de las sustancias que intervengan. Por ejemplo:

- El yodo reacciona con el hidrógeno en una sola etapa, para dar yoduro de hidrógeno.



- Sin embargo, el bromo reacciona con el hidrógeno en varias etapas:



1. $Br_{2(g)} \rightarrow 2Br\cdot_{(g)}$
2. $Br\cdot_{(g)} + H_{2(g)} \rightarrow HBr_{(g)} + H\cdot_{(g)}$
3. $H\cdot_{(g)} + Br_{2(g)} \rightarrow HBr_{(g)} + Br\cdot_{(g)}$
4. $H\cdot_{(g)} + HBr_{(g)} \rightarrow H_{2(g)} + Br\cdot_{(g)}$ ← *etapa lenta*
5. $2Br\cdot_{(g)} \rightarrow Br_{2(g)}$

Las sustancias intermedias que aparecen y que no están en la reacción global se denominan **intermedios de reacción**.

Por ejemplo los radicales libres del hidrógeno y del bromo ($H\cdot$ y $Br\cdot$) que se denominan *intermedios de reacción* y que son especies químicas que se pueden detectar de manera experimental.

Cada una de estas etapas tiene su propia velocidad de reacción y su propia ecuación de velocidad, siendo diferentes entre si.

La velocidad del proceso viene determinada por la **etapa limitante**, que es la etapa más lenta de todas las que conforman el mecanismo de reacción.

En las reacciones elementales, y solo en ellas, se denomina **molecularidad** al número de moléculas que intervienen en el proceso.

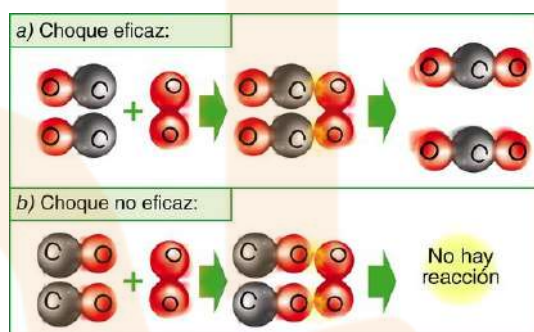
Además, en estas reacciones, el orden de reacción coincide con su coeficiente estequiométrico.

5. TEORÍAS DE LA CINÉTICA QUÍMICA

Para justificar la cinética de una reacción química se han desarrollado 2 teorías:

5.1. TEORÍA DE COLISIONES

Esta teoría establece que para que se produzca una reacción química es necesario que los átomos o moléculas reaccionantes **choquen** entre sí.



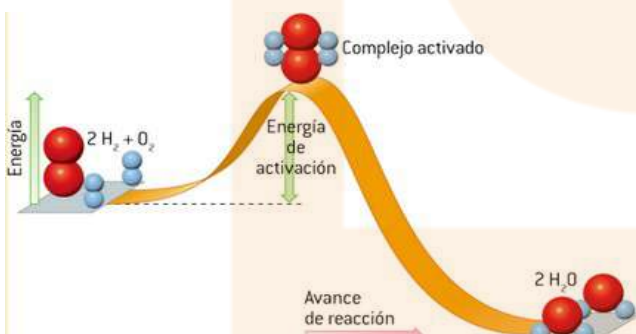
Para que este choque sea eficaz y se produzca la reacción química, se deben cumplir 2 condiciones:

- Que los reactivos choquen con la energía necesaria para romper o debilitar suficientemente sus enlaces.

La **energía de activación** es la energía precisa para que el choque sea efectivo

- Que las moléculas reaccionantes choquen con una **orientación** adecuada.

5.2. TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN (O DEL COMPLEJO ACTIVADO)



Esta teoría supone que la reacción transcurre con la formación de un compuesto intermedio que se denomina **complejo activado**.

En el **complejo activado**, no se han roto por completo los enlaces de los reactivos y tampoco se han formado por completo los enlaces de los productos. A este estado se le llama **estado de transición**.

Este estado transitorio es muy inestable debido a la alta energía que contiene y tiende a evolucionar a un estado energético más favorable, desprendiendo una determinada energía en ese tránsito y formándose los productos.

La diferencia de energía entre el complejo activado y los reactivos es lo que se denomina **energía de activación (E_a)** y es la mínima energía que hay que suministrar para que la reacción se produzca.

[Es importante no asociar velocidad de reacción alta con proceso exotérmico y velocidad de reacción baja con proceso endotérmico.]

6. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

Los factores más importantes que hay que tener en cuenta a la hora de estudiar la velocidad de reacción son:

6.1. NATURALEZA DE LOS REACTIVOS

La velocidad de la reacción aumenta según pasamos de reactivos sólidos a líquidos o disueltos y a gaseosos. La manera de incrementar la velocidad en los sólidos, es aumentando la superficie de contacto.

6.2. CONCENTRACIÓN DE LOS REACTIVOS

Se ha visto que la velocidad es directamente proporcional a la concentraciones de los reactivos (salvo en las reacciones de orden 0), por lo que al aumentar ésta, aumenta la velocidad.

6.3. TEMPERATURA

Un aumento de la temperatura origina un aumento de la energía cinética de las especies químicas de los reactivos [según la ecuación de Boltzman: $E_c = 3/2kT$]. Esta energía extra hace que sea más fácil vencer la energía de activación.

Por este motivo, la constante de velocidad depende de la temperatura, aumentando la primera, cuando lo hace la segunda.

La ecuación que relaciona k , E_a y T se denomina **Ecuación de Arrhenius**.

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

donde:

- k es la constante de la velocidad de reacción
- A el factor de frecuencia (indica el número de colisiones efectivas por unidad de tiempo y tiene las mismas unidades que k)
- E_a la energía de activación (en J)
- R la constante de los gases (**8,314 J·mol⁻¹·K⁻¹**)
- T la temperatura (en K).

La ecuación anterior expresada en forma logarítmica sirve para calcular la energía de activación conocida la constante de velocidad a diferentes temperaturas:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \rightarrow \quad \ln k_1 - \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} - \ln A + \frac{E_a}{RT_2} \quad \rightarrow \quad \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad \rightarrow$$

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

Ejemplo 4

¿Cuál es el valor de la energía de activación para una reacción si la constante de velocidad se duplica cuando la temperatura aumenta de 15 a 25°C?

Dato: $R=8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Primero, pasamos la temperatura a Kelvin: $T_1=15+273=288 \text{ K}$ $T_2=25+273=298 \text{ K}$

Además, el problema también nos dice: $k_2=2k_1$

Sustituyendo en la segunda ecuación que se ha visto en teoría, calculamos cuanto vale E_a .

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2}\right) \rightarrow \ln\left(\frac{k_1}{2k_1}\right) = \frac{E_a}{8,31} \left(\frac{288 - 298}{288 \cdot 298}\right) \rightarrow \ln\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{E_a}{8,31} (-1,17 \cdot 10^{-4})$$

$$\frac{-0,693 \cdot 8,31}{-1,17 \cdot 10^{-4}} = E_a \rightarrow E_a = 4,92 \cdot 10^4 \text{ J}$$

6.4.

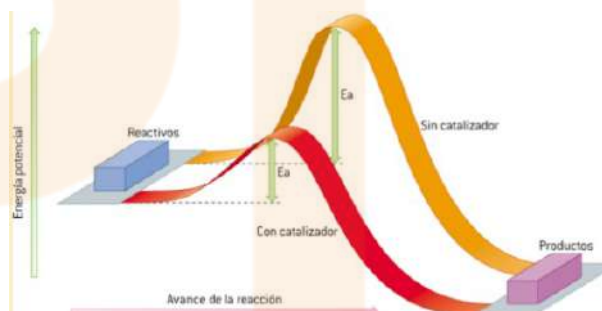
Un **catalizador** (positivo) es una sustancia que, añadida en cantidades muy pequeñas a una reacción, aumentan de manera considerable la velocidad del proceso químico, sin modificarse.

El proceso en el que interviene se denomina **catálisis**.

Su acción se limita, exclusivamente, a modificar la energía de activación posibilitando que la reacción transcurra a través de una serie de etapas elementales con velocidades más favorables para que alcancen el estado de transición un número mayor de moléculas, sin afectar en absoluto al valor de las variables termodinámicas del proceso (ΔH , ΔS o ΔG).

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

Cuando el catalizador disminuye la velocidad de reacción se denomina *inhibidor* o *catalizador negativo*.



En química, a no ser que se especifique lo contrario, siempre que se haga referencia a “catalizador” será a un catalizador positivo.

La catálisis puede ser *homogénea* o *heterogénea*, dependiendo de si el catalizador y los reactivos están o no están en la misma fase.

En la **catálisis homogénea**, el catalizador está en la misma fase que los reactivos y hace posible la formación de complejos activados distintos y con menor energía de activación que los que se

formarían en ausencia del catalizador; su presencia hace que la reacción transcurra siguiendo un mecanismo diferente, lo que favorece el proceso en su conjunto y aumenta la velocidad de esa reacción.

En la **catálisis heterogénea**, el catalizador suele ser un sólido con gran superficie, que absorbe en ella los reactivos, debilitando sus enlaces, favoreciendo la reacción.

Para finalizar, indicar que los catalizadores presentan elevada especificidad.



ANEXO I. DESARROLLO MATEMÁTICO DE LA RELACIÓN ENTRE CONCENTRACIÓN Y TIEMPO

Reacción de partida: $A \rightarrow \text{Productos}$

➤ REACCIONES DE ORDEN 0

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 \rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = k \rightarrow d[A] = -kdt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = \int_0^t -kdt \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -k \int_0^t dt$$

$$[A] \Big|_{[A]_0}^{[A]_t} = -kt \Big|_0^t \rightarrow [A]_t - [A]_0 = -k(t-0)$$

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

➤ REACCIONES DE ORDEN 1

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t -kdt \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln [A] \Big|_{[A]_0}^{[A]_t} = -kt \Big|_0^t \rightarrow \ln [A]_t - \ln [A]_0 = -k(t-0)$$

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \rightarrow \frac{[A]_t}{[A]_0} = e^{-kt}$$

$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

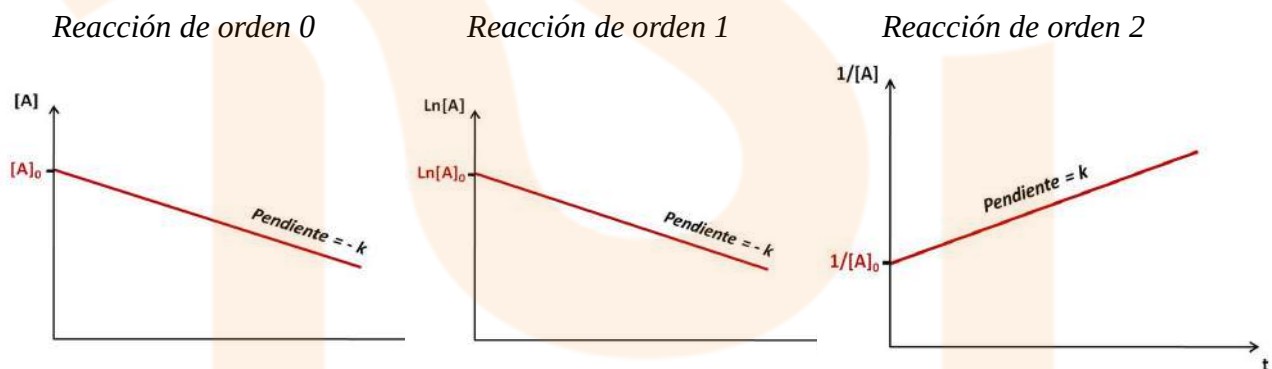
➤ **REACCIONES DE ORDEN 2**

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = -k dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t -k dt \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} [A]^{-2} d[A] = -k \int_0^t dt$$

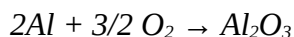
$$\frac{[A]^{-1}}{-1} \Big|_{[A]_0}^{[A]_t} = -k t \Big|_0^t \rightarrow -\frac{1}{[A]_t} + \frac{1}{[A]_0} = -k(t-0)$$

$$\boxed{\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt}$$

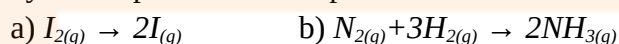


RELACIÓN DE PROBLEMAS

1. Escribe la expresión de velocidad de reacción en función de la concentración de cada una de las especies que intervienen en el siguiente proceso:



2. Escribe la expresión de velocidad para las siguientes reacciones en términos de desaparición de los reactivos y de la aparición de los productos.



3. Se ha medido la velocidad en la reacción $A + 2B \rightarrow C$ a 25°C, para lo que se han diseñado cuatro experimentos, obteniéndose como resultado la siguiente tabla de valores:

Experimento	$[A]_0$ (mol·l ⁻¹)	$[B]_0$ (mol·l ⁻¹)	v_0 (mol·l ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,1	0,3	$7,05 \cdot 10^{-7}$
2	0,1	0,4	$9,40 \cdot 10^{-7}$
3	0,5	0,3	$1,7625 \cdot 10^{-5}$

Determina el orden de reacción parcial para cada reactivo, el orden de reacción global, la ley de velocidad para la reacción y la constante de velocidad con sus unidades.

4. Determina la constante de velocidad (con sus unidades) de la reacción química $A + B \rightarrow C$ a partir de los datos obtenidos experimentalmente:

Experimento	$[A]_0$ (mol·l ⁻¹)	$[B]_0$ (mol·l ⁻¹)	v_0 (mol·l ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,2	0,3	$1,2528 \cdot 10^{-9}$
2	0,2	0,1	$4,64 \cdot 10^{-11}$
3	0,1	0,3	$3,132 \cdot 10^{-10}$

5. Para la reacción $2A + B \rightarrow C$ a una determinada temperatura se han obtenido los datos:

Experimento	$[A]_0$ (mol·l ⁻¹)	$[B]_0$ (mol·l ⁻¹)	v_0 (mol·l ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,01	0,01	$5,25 \cdot 10^{-9}$
2	0,05	0,02	$2,10 \cdot 10^{-8}$
3	0,01	0,02	$2,10 \cdot 10^{-8}$

Determina el orden de reacción respecto de A y B, el orden de reacción global, la ecuación de velocidad y la constante de velocidad (incluyendo las unidades)

6. Para determinar la ecuación de velocidad de una reacción se han realizado los siguientes cálculos:

Experimento	$[A]_0$ (mol·l ⁻¹)	$[B]_0$ (mol·l ⁻¹)	v_0 (mol·l ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,1	0,2	$9,44 \cdot 10^{-12}$
2	0,2	0,3	$4,248 \cdot 10^{-11}$
3	0,3	0,1	$7,08 \cdot 10^{-12}$
4	0,1	0,5	$5,9 \cdot 10^{-11}$

Calcula la constante de velocidad con sus unidades.

7. Se ha estudiado una reacción química que obedece al tipo $aA + bB \rightarrow \text{productos}$. Tras diversos ensayos se sabe que la velocidad se cuadruplica al duplicar la concentración de A y se reduce a la mitad al reducir a la mitad la concentración de B.
- Calcula el orden de reacción global.
 - ¿Cómo es su ecuación de velocidad?
 - ¿Cómo ha de variar la concentración de A para que la velocidad de la reacción disminuya una cuarta parte?
 - ¿Y la de B para lograr el mismo objetivo?
8. Considere la reacción de orden uno $A \rightarrow \text{productos}$.
- Escriba la ley de velocidad.
 - ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad?
 - Dibuje la gráfica que represente la variación de la velocidad con la concentración de A.
 - ¿Puede ser la molecularidad cero?
9. Dada la siguiente ecuación de velocidad, $v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$ correspondiente a la siguiente reacción química, $A + B \rightarrow C$, indique, razonadamente, si cada una de las siguientes proposiciones es verdadera o falsa:
- La constante k es independiente de la temperatura.
 - La reacción es de primer orden respecto de A y de segundo orden con respecto de B, por lo que el orden global de la reacción es 3.
 - La velocidad de reacción posee un valor constante mientras dura la reacción química
 - las unidades de la constante de velocidad son $M^{-2} \cdot s^{-1}$.
10. Calcula la velocidad de una reacción de orden 0 si partimos de un compuesto 1,5 M y la constante de velocidad toma un valor de $2,25 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
11. Cuando han transcurrido 30 s en una reacción de orden 0, la concentración del reactivo ha pasado de ser 1,5 M a 1,0 M. Calcula el valor de la constante de velocidad con sus unidades.

12. Para una reacción de orden 1, es necesario que transcurran 500 s para que la concentración inicial se reduzca una cuarta parte. En esas condiciones, ¿cuál es el valor de la constante de velocidad? ¿Cuáles son sus unidades?
13. La reacción $A \rightarrow B + C$ es de primer orden en $[A]$ y el valor de la constante de velocidad es $7,675 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Si inicialmente la concentración de A es 0,1 M, ¿qué concentración quedará transcurridos 100 minutos? ¿Cuánto tiempo debe pasar para que la concentración inicial se reduzca un 75%?
14. Calcula cuál debe ser el valor de la concentración inicial para una reacción de orden 2 si transcurridos 20 minutos la concentración de A es un 60 % de la inicial. El valor de la constante de velocidad es $2,23 \cdot 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
15. El periodo de semireacción para una reacción de orden 2 a una temperatura fija es de 300 s cuando partimos de una concentración inicial 0,2 M. Calcula la constante de velocidad.
16. Se sabe que la constante de velocidad para una reacción de orden 1 a una cierta temperatura toma un valor $6,67 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Calcula el tiempo de semireacción.
17. Se sabe que el tiempo de semireacción para una reacción de primer orden a una temperatura dada es de 200 s. Calcula cuánto tiempo es necesario para que la concentración inicial se reduzca un 20 %.
18. Los procedimientos de decaimiento radiactivos se pueden considerar como reacciones de primer orden, donde en vez de trabajar con concentraciones se hace con átomos. Hoy en día, uno de los isótopos radiactivos empleado como combustible en los reactores nucleares es el ^{239}Pu , el cual tiene una vida media (tiempo de semireacción) de $2,42 \cdot 10^4$ años. Determina cuánto tiempo debe pasar para que 1 kg de ^{239}Pu liberado en un accidente nuclear se reduzca a 900 g.
19. La siguiente reacción entre el dióxido de nitrógeno y el flúor: $2\text{NO}_{2(g)} + \text{F}_{2(g)} \rightarrow 2\text{NO}_2\text{F}_{(g)}$ se lleva a cabo en dos etapas elementales:
- a) $\text{NO}_{2(g)} + \text{F}_{2(g)} \rightarrow \text{NO}_2\text{F}_{(g)} + \text{F}_{(g)}$
b) $\text{NO}_{2(g)} + \text{F}_{(g)} \rightarrow \text{NO}_2\text{F}_{(g)}$
- Experimentalmente se obtuvo que la ecuación de velocidad del proceso es: $v = k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$
20. ¿Cuál es la etapa determinante del proceso? Calcula el factor de frecuencia de la ecuación de Arrhenius para una reacción a 200°C que tiene una energía de activación de $103 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y una constante de reacción de $0,085 \text{ min}^{-1}$.
Dato: $R = 8'314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

21. Calcula la energía de activación de una reacción si se sabe que la constante cinética cuando pasamos de 100 °C a 200 °C varía de $2,35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a $6,59 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.
Dato: $R = 8'314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
22. Para cierta reacción, la constante de velocidad se duplica al elevar la temperatura desde 77°C hasta 127°C, Calcular:
a) La energía de activación, E_a .
b) La constante de velocidad a la primera temperatura si el factor de frecuencia en la ecuación de Arrhenius toma un valor de $1500 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
c) ¿Cuál es el orden de esa reacción?
Dato: $R = 8'31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/K} \cdot \text{mol}$
23. Para una reacción de orden 2, se conoce que la energía de activación es 4,0547 kcal/mol. Además, a 300 K el valor de la constante de dicha reacción es $2,22 \cdot 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y a 665 K $9,25 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Con esos datos obtén el valor de la constante R .
Dato: 1 cal = 4,18 J
24. Determina a qué temperatura es necesario aumentar el medio de reacción para que la constante de velocidad de una reacción que inicialmente está a 25 °C varíe de $8,15 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ a $1,26 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, suponiendo que la energía de activación es 34,8 kJ.
Dato: $R = 8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/K} \cdot \text{mol}$
25. Indique 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.

Problemas Selectividad

1. (2017 O) Para una reacción de primer orden, la constante de velocidad a 100°C se multiplica por diez al incrementar la temperatura en 50°C.
- a) Hallar el valor de la energía de activación de la reacción.
- b) Razonar las unidades que tendrán las constantes de velocidad de esta reacción.
 $R=8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

2. (2017 E) La ecuación de velocidad de una reacción química es: $v = k\cdot[A]^\alpha$, siendo α el orden de reacción.
- a) Con los datos siguientes, determinar el valor de α :

$[A] \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$	$v \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$
0,2	$1,2\cdot 10^{-2}$
0,4	$4,8\cdot 10^{-2}$

- b) Calcular el valor y unidades de la constante de velocidad.
3. (2018 O) Para una reacción entre las sustancias A y B, se han obtenido los siguientes resultados a temperatura constante:

$[A] \text{ (M)}$	$[B] \text{ (M)}$	$v \text{ (M}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$
0,12	0,045	$6,5\cdot 10^{-4}$
0,24	0,090	$2,6\cdot 10^{-3}$
0,72	0,090	$7,8\cdot 10^{-3}$

Considerando que la ecuación de la velocidad es: $v=k[A]^\alpha\cdot[B]^\beta$, determinar:

- a) Los valores de α y β y el orden total de reacción.
- b) La constante de velocidad con sus unidades.
4. (2018 E) Para la reacción $A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$ se sabe que su energía de activación es $140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y su constante de velocidad vale $0,34 \text{ s}^{-1}$ a 300°C .
- a) Calcular el factor de frecuencia y sus unidades.
- b) Razonar el orden de reacción y calcular la concentración inicial de A(g) si la velocidad de reacción es $0,68 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.
 $R=8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

5. 2019 O) Para la reacción $A + B \rightarrow C$ se obtuvieron los siguientes resultados:

Experiencia	$[A]_0 \text{ (mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{)}$	$[B]_0 \text{ (mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{)}$	$v_0 \text{ (mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$
1	0,20	0,20	X
2	0,40	0,20	2X
3	0,20	0,40	4X

- a) Calcular el orden global de la reacción y escribir la ecuación de velocidad.
- b) Determinar el valor y las unidades de la constante de velocidad si $X=1,5\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.
6. (2019 E) A 25°C la constante de velocidad de una reacción vale $0,035 \text{ s}^{-1}$. Esta reacción tiene una energía de activación de $40,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. ($R=8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.)
- a) Determinar el valor de la constante de velocidad a 75°C .
- b) Razonar cuál será el orden de la reacción mediante la información disponible.

7. (2020 O) Para la reacción $2A(g) + B(g) \rightarrow C(g) + D(g)$ se obtuvieron los siguientes resultados:

Experiencia	$[A]_0(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$[B]_0(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$V_0(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$
1	0,7	0,4	0,15
2	1,4	0,4	0,60
3	1,4	0,8	1,20

- a) Escribir la expresión de la velocidad indicando el orden global de la reacción.
b) Calcular el valor y las unidades de la constante de velocidad.
8. (2020 O) La constante de velocidad aumenta al triple en una reacción cuando la temperatura pasa de 300 K a 400 K.
a) Hallar la energía de activación.
b) Razonar cómo influye en la velocidad de la reacción la adición de un catalizador.
 $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$
9. (2020 E) La constante de velocidad de una reacción tiene un valor de $0,25 \text{ s}^{-1}$ a 25°C . Sabiendo que la constante de velocidad se duplica a 35°C , calcular:
a) la energía de activación (E_a)
b) el factor de frecuencia (A)
c) el orden global de reacción
 $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$