

4

Cinètica

PRESENTACIÓ

- Guardem la llet a la nevera per retardar les reaccions químiques que fan que es faci malbé i desenvolupem estratègies per disminuir la velocitat de deteriorament de la capa d'ozó. Aquests exemples il·lustren la importància de la velocitat de les reaccions químiques. En aquest tema s'estudia la rapidesa amb què es produeixen els processos químics, és a dir, la velocitat de reacció. És necessari que l'alumne entengui que l'estudi de les velocitats i mecanismes de reacció té dues finalitats principals. D'una banda, descriure el curs i la velocitat d'una reacció determinada i els factors que els afecten, per poder predir el comportament futur del sistema que s'estudia. D'altra banda, comprendre el mecanisme del procés de la reacció a escala molecular.
- Es tracta d'un tema nou que als alumnes i, a vegades, els costa d'entendre. És molt important intentar simplificar-lo tant com sigui possible, i recalcar-ne les idees fonamentals: concepte d'energia d'activació, ordre de reacció i equació de velocitat.

OBJECTIUS

- Estudiar qualitativament la velocitat de reacció.
- Definir el concepte de velocitat de reacció i utilitzar-lo correctament.
- Diferenciar les dues teories que s'utilitzen per explicar la gènesi d'una reacció química: teoria de col·lisions i teoria del complex activat.
- Diferenciar l'ordre total d'una reacció de l'ordre parcial.
- Conèixer els factors dels quals depèn la velocitat d'una reacció.
- Diferenciar entre catàlisi homogènia i catàlisi heterogènia.
- Analitzar l'ús de catalitzadors en alguns processos industrials i biològics.
- Diferenciar el concepte d'ordre de reacció del de molecularitat.
- Conèixer mecanismes de reacció en casos senzills, relacionar-los amb la molecularitat i saber la importància que té el fet de reconèixer l'etapa lenta o limitant per al còmput del procés global.
- Compendre el procés que provoca la desaparició de l'ozó a l'atmosfera.

CONTINGUTS

- Cinètica química. Velocitat de reacció. Velocitat mitjana. Velocitat instantània.
- Com es produeixen les reaccions químiques? Teoria de les col·lisions. Teoria del complex activat.
- Dependència de la velocitat de reacció amb la concentració. Equació de la velocitat. Determinació de l'ordre de la reacció. Vida mitjana d'una reacció.
- Factors que afecten la velocitat de reacció: concentració, naturalesa i estat físic dels reactius; temperatura de reacció i presència de catalitzadors.
- Mecanismes de reacció. Procés elemental. Molecularitat.
- Concepte de catàlisi. Catàlisi enzimàtica.
- Acció del CFC sobre la capa d'ozó.

COMPETÈNCIES ESPECÍFIQUES DE LA UNITAT

- **Competència en indagació i experimentació**, que implica la capacitat de fer-se preguntes i portar a terme investigacions per obtenir respostes.
- **Competència en la comprensió de la naturalesa de la ciència**, que implica saber distingir entre ciència i altres formes de coneixement. En concret, l'elaboració de mètodes empírics i arguments lògics per contrastar les hipòtesis i validar les teories proposades. El coneixement científic és susceptible de ser revisat i modificat si es troben evidències que no encaixen en les teories vigents.
- **Competència en la comprensió i capacitat d'actuar sobre el món físic**, que implica apropiar-se dels conceptes i principis fonamentals de la química per tal d'explicar i interpretar el món fisicoquímic i poder compendre i valorar situacions relacionades amb aspectes ambientals de la química i, conseqüentment, prendre decisions científicament fonamentades.

CONTRIBUCIÓ A LES COMPETÈNCIES GENERALS DEL BATXILLERAT

- **Competència en el coneixement i interacció amb el món**, que implica prendre decisions responsables sobre l'explotació i l'ús dels recursos naturals, el medi ambient, els hàbits saludables i un futur sostenible.
- **Competència comunicativa**, que implica saber descriure fets, explicar-los, justificar-los i argumentar-los. Això comporta promoure discussions sobre les evidències experimentals, la idoneïtat dels models proposats per interpretar els fets químics i la lectura i la interpretació dels textos i les il·lustracions.
- **Competències en gestió i tractament de la informació i competència digital**, que implica la capacitat de trobar, avaluar, seleccionar i sintetitzar informació d'una manera crítica, tenint en compte els coneixements adquirits.

CONNEXIÓ AMB ALTRES MATÈRIES

- L'ús del llenguatge, en la llengua pròpia o en altres, és imprescindible per comunicar per escrit i oralment l'elaboració de models, les interpretacions, les argumentacions i, en definitiva, la construcció i compartició de coneixement químic.
- El concepte de catàlisi enzimàtica es relaciona amb la Biologia.
- Els continguts d'anàlisi i solució de problemes mediambientals, com ara la formació i desaparició de l'ozó a l'estratosfera, són compartits amb l'àrea de Ciències de la Terra i del medi ambient.
- També es fa ús de les matemàtiques en la construcció i l'anàlisi de gràfics, per a la definició de magnituds, l'expressió de relacions i la resolució d'equacions.

CRITERIS D'AVALUACIÓ

1. Definir i aplicar el concepte de velocitat de reacció.
2. Expressar correctament les equacions cinètiques de les reaccions químiques.
3. Calcular l'ordre total d'una reacció a partir dels ordres parcials.
4. Calcular els ordres parcials a través d'una taula d'experiments, en què es varien les concentracions de les espècies, amb la velocitat inicial de reacció.
5. Conèixer i diferenciar les dues teories fonamentals que expliquen la gènesi de les reaccions químiques: col·lisions i complex activat.
6. Relacionar la $E_{\text{activació}}$ d'una reacció amb la $v_{\text{reacció}}$ corresponent, mitjançant diagrames entàlpics.
7. Comprendre la variació de la velocitat en relació amb diversos factors.
8. Diferenciar catàlisi homogènia i catàlisi heterogènia.
9. Expressar l'equació d'una reacció amb diverses etapes, i relacionar-la amb l'etapa més lenta.

1. En la reacció $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3 (\text{g})$, en un moment determinat, l'hidrogen reacciona a la velocitat de $0,090 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Es demana:

- a) La velocitat a la qual reacciona el nitrogen.
b) La velocitat amb què es forma l'amoníac en aquest mateix moment.

(Prova de selectivitat real)

a) Es compleix que:

$$-\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

L'enunciat del problema ens indica que la velocitat de reacció de l'hidrogen és $0,090 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; per tant $\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = 0,090$, i per això la velocitat de reacció del nitrogen serà:

$$-\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} \rightarrow \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{1}{3} \cdot 0,090$$

$$v(\text{N}_2) = 0,030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

b) D'aquesta mateixa manera calculem la velocitat de formació de l'amoníac:

$$\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} \rightarrow \frac{1}{3} \cdot 0,090 = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

$$v(\text{NH}_3) = 0,060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

No s'han tingut en compte els signes negatius, ja que aquests només indiquen la desaparició dels reactius.

2. En la reacció $\text{A} \rightarrow \text{productes}$, trobem que:

- $t = 71,5 \text{ s}$; $[\text{A}] = 0,485 \text{ M}$
- $t = 82,4 \text{ s}$; $[\text{A}] = 0,474 \text{ M}$

Quina serà la velocitat mitjana de la reacció durant aquest interval de temps?

La velocitat mitjana és igual a:

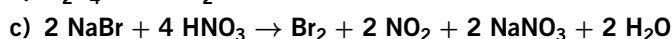
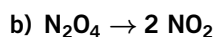
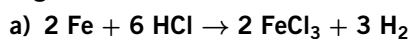
$$v_m = \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t}$$

Substituïm dades:

$$v_m = \frac{0,474 \text{ M} - 0,485 \text{ M}}{82,4 \text{ s} - 71,5 \text{ s}} \rightarrow v_m = -1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

El signe negatiu ens indica que el reactiu A està desapareixent.

3. **Escriu les expressions de la velocitat mitjana de les reaccions químiques següents:**

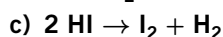
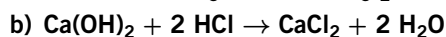


$$\text{a) } v_m = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{Fe}]}{\Delta t} = -\frac{1}{6} \frac{\Delta[\text{HCl}]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{FeCl}_3]}{\Delta t} = \frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}$$

$$\text{b) } v_m = -\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_4]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}$$

$$\begin{aligned} \text{c) } v_m &= -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NaBr}]}{\Delta t} = -\frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{HNO}_3]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \\ &= \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NaNO}_3]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t} \end{aligned}$$

4. **Escriu l'expressió de la velocitat instantània de les reaccions químiques següents:**



$$\begin{aligned} \text{a) } v &= -\frac{1}{3} \frac{d[\text{Cu}]}{dt} = -\frac{1}{8} \frac{d[\text{HNO}_3]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]}{dt} = \\ &= \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} \end{aligned}$$

$$\text{b) } v = -\frac{d[\text{Ca}(\text{OH})_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = \frac{d[\text{CaCl}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

$$\text{c) } v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$$

5. **Tres reaccions tenen les energies d'activació següents: 145, 210 i 48 kJ. Digueu de manera raonada quina serà la reacció més lenta i quina la més ràpida.**

La reacció química només començarà quan els reactius tinguin una energia igual a l'energia d'activació; per això, com més gran sigui aquesta, més petita serà la velocitat de la reacció. Segons aquest raonament, la reacció més lenta serà la que té l'energia d'activació més gran, 210 kJ, i la més ràpida, la d'energia d'activació més baixa, 48 kJ.

6. En una mescla de H_2 (g) i O_2 (g) es pot produir una reacció molt exotèrmica i explosiva, fins i tot mitjançant una petita guspira. Si no hi ha cap guspira, la barreja es queda sense reaccionar de manera indefinida. Explica aquesta diferència de comportament.

Es tracta d'una reacció amb una energia d'activació elevada. La guspira fa que els reactius aconseguixin aquesta energia necessària perquè la reacció tingui lloc. La reacció, quan es produeix, és altament exotèrmica i explosiva.

Si aquesta energia d'activació no existeix la reacció no té lloc i els reactius es mantenen inalterats.

7. Tenim la reacció exotèrmica A (g) + 3B (g) \rightarrow 2C (g) Sabem que l'ordre de la reacció és 1,5 respecte de A i 2 respecte de B.

- a) Defineix velocitat de reacció i aplica aquest concepte en cadascun dels compostos que figuren a la reacció.
 b) Escribeu l'equació de la velocitat d'aquesta reacció.
 c) Com creus que es modificaria la velocitat de la reacció en cas que:
 c1) es dupliqués la concentració de A.
 c2) es tripliqués la concentració de B.

(Prova de selectivitat real)

- a) Definim velocitat mitjana com el quocient entre la variació de la concentració, expressada en mols/litre, d'un dels reactius o productes i l'interval de temps en què es produeix aquesta variació. Per a la nostra reacció:

$$v_m = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t}$$

- b) Segons els ordres parcials que s'indiquen a l'enunciat, l'equació de la velocitat és:

$$v = k[\text{A}]^{1,5}[\text{B}]^2$$

- c) c₁) Si dupliquem la concentració de A:

$$v = k[\text{A}]^{1,5}[\text{B}]^2 \rightarrow \\ \rightarrow v' = k(2[\text{A}])^{1,5}[\text{B}]^2 = 2^{1,5} \cdot k[\text{A}]^{1,5}[\text{B}]^2 = 2,83 \cdot v$$

Augmenta 2,83 vegades.

- c₂) Si tripliquem la concentració de B:

$$v = k[\text{A}]^{1,5}[\text{B}]^2 \rightarrow v'' = k[\text{A}]^{1,5}(3[\text{B}])^2 = 3^2 \cdot k[\text{A}]^{1,5}[\text{B}]^2 = 9 \cdot v$$

Augmenta 9 vegades.

8. Per a la reacció en fase gasosa: $\text{CO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}$ l'equació de velocitats és $v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$. Justifica si són certes o falses les afirmacions següents:
- La velocitat de desaparició del CO és igual que la velocitat de desaparició del NO_2 .
 - La constant de velocitat no depèn de la temperatura perquè la reacció es produeix en fase gasosa.
 - L'ordre total de la reacció és 2.

(Prova de selectivitat real)

- a) Certa. Segons l'expressió:

$$v = -\frac{d[\text{CO}]}{dt} = -\frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$$

les dues velocitats són iguals.

- b) Falsa. La constant de velocitat depèn de la temperatura, tal com es reflecteix a l'equació d'Arrhenius:

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

- c) Certa. Segons l'equació de velocitat, $v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$, veiem que la velocitat depèn de la concentració de NO_2 i l'ordre parcial corresponent és dos, que es correspon amb l'ordre total.

9. En tres experiments s'han obtingut les dades següents per a la reacció $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow \text{C}$ a una determinada temperatura:

	[A] inicial (mol · L ⁻¹)	[B] inicial (mol · L ⁻¹)	Velocitat inicial (mol · L ⁻¹ · s ⁻¹)
1	0,01	0,01	2,2 · 10 ⁻⁴
2	0,02	0,01	4,4 · 10 ⁻⁴
3	0,02	0,02	17,6 · 10 ⁻⁴

Determina l'ordre de reacció respecte de A i B, l'equació de la velocitat i la constant de la velocitat. Posa-hi les unitats corresponents.

(Prova de selectivitat real)

L'equació de la velocitat serà: $v = k[\text{A}]^n[\text{B}]^m$.

Per determinar l'ordre respecte a A busquem dos experiments en què es mantingui constant la concentració de B i variï la de A. Això passa en els experiments 1 i 2.

- Experiment 1:

$$v = k[\text{A}]^n[\text{B}]^m \rightarrow 2,2 \cdot 10^{-4} = k(0,01)^n \cdot (0,01)^m$$

- Experiment 2:

$$v = k[\text{A}]^n[\text{B}]^m \rightarrow 4,4 \cdot 10^{-4} = k(0,02)^n \cdot (0,01)^m$$

Dividim les dues expressions:

$$\frac{4,4 \cdot 10^{-4}}{2,2 \cdot 10^{-4}} = \frac{k (0,02)^n \cdot (0,01)^m}{k (0,01)^n \cdot (0,01)^m}$$

Operem: $2 = 2^n$. Tenim: $2^1 = 2^n \rightarrow n = 1$.

La reacció serà d'ordre 1 respecte al reactiu A.

De manera anàloga calculem l'ordre de reacció respecte al reactiu B; per fer-ho triem els experiments 2 i 3, que és on es manté constant la concentració de A.

• Experiment 2:

$$v = k [A]^n [B]^m \rightarrow 4,4 \cdot 10^{-4} = k (0,02)^n \cdot (0,01)^m$$

• Experiment 3:

$$v = k [A]^n [B]^m \rightarrow 17,6 \cdot 10^{-4} = k (0,02)^n \cdot (0,02)^m$$

Dividim les dues expressions:

$$\frac{17,6 \cdot 10^{-4}}{4,4 \cdot 10^{-4}} = \frac{k (0,02)^n \cdot (0,02)^m}{k (0,02)^n \cdot (0,01)^m}$$

Operem: $4 = 2^m \rightarrow m = 2$.

La reacció serà d'ordre 2 respecte al reactiu B.

L'expressió de la llei de velocitats serà: $v = k [A][B]^2$.

Per calcular la constant, l'aïllem de l'equació de velocitat, triem les dades d'un experiment qualsevol, per exemple, l'experiment 2, i en substituïm les dades en aquesta expressió.

$$v = k [A][B]^2 \rightarrow k = \frac{v}{[A][B]^2} \rightarrow$$

$$\rightarrow k = \frac{4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,02 \cdot 0,01^2 \text{ mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}} = 220 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

10. a) **Defineix el concepte de velocitat de reacció i indica les unitats i la seva dependència de la temperatura i de la concentració dels reactius.**
 b) **Defineix el concepte de constant cinètica de velocitat i les seves unitats. Indica'n la dependència de la temperatura i la concentració.**

(Prova de selectivitat real)

- a) La velocitat mitjana, v_m , es defineix com el quocient entre la variació de la concentració, expressada en mols/litre, d'un dels reactius o productes, i l'interval de temps en què es produeix aquesta variació.

$$v_m = \frac{\Delta[\text{Reactius/Productes}]}{\Delta t}$$

La unitat en el SI per a la velocitat mitjana serà: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Segons la teoria de col·lisions, en augmentar la temperatura augmentarà l'energia cinètica de les partícules, de manera que augmentarà la freqüència de les col·lisions i, per tant, la velocitat de reacció. De la mateixa manera, en augmentar la concentració dels reactius augmentarà la freqüència dels xocs, i alhora, la velocitat.

- b) Considerem l'equació de velocitat: $v = k [A]^n [B]^m$; la constant k s'anomena constant de velocitat de la reacció. El seu valor depèn de la reacció mateixa, de la temperatura i de la possible presència d'un catalitzador. Les unitats depenen de l'ordre de reacció. Com ja s'ha esmentat, el seu valor varia amb la temperatura segons l'equació d'Arrhenius: $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$, però no depèn de la concentració.

11. De quines de les magnituds següents depèn la constant de velocitat d'una reacció? Justifica la resposta.

- a) De les concentracions dels reactius.
 b) De les concentracions dels productes.
 c) De la temperatura.

(Prova de selectivitat real)

El valor de la constant de velocitat depèn de la reacció mateixa, de la temperatura, a través de l'equació d'Arrhenius, i de la possible presència d'un catalitzador. L'única solució correcta és la c).

12. En una reacció entre els reactius A i B, la constant de velocitat a 327 °C és 0,385 mol⁻¹ · L · s⁻¹ i a 443 °C és 16,0 mol⁻¹ · L · s⁻¹. Calcula:

- a) L'energia d'activació.
 b) El factor de freqüència.
 c) La constant de velocitat a 500 °C.

- a) A partir de l'equació d'Arrhenius en la forma logarítmica:

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

L'apliquem per a dues temperatures diferents i restem les dues expressions:

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

Hi substituïm les dades i expressem $R = 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$\ln \frac{16,0}{0,385} = \frac{E_a}{8,31 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(\frac{1}{600} - \frac{1}{716} \right) \rightarrow$$

$$\rightarrow E_a = 114,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b) Substituïm les dades per a una temperatura a l'equació d'Arrhenius. Per exemple, per a 327 °C:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \rightarrow 0,385 = A \cdot e^{\frac{-114,7}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot (327 + 273)}} \rightarrow$$

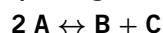
$$\rightarrow A = 3,79 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

c) Substituïm les dades a l'equació d'Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \rightarrow k_{500} = 3,79 \cdot 10^9 \cdot e^{\frac{-114,7}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot (500 + 273)}} \rightarrow$$

$$\rightarrow k_{500} = 66,3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

13. El component A es descompon segons la reacció:

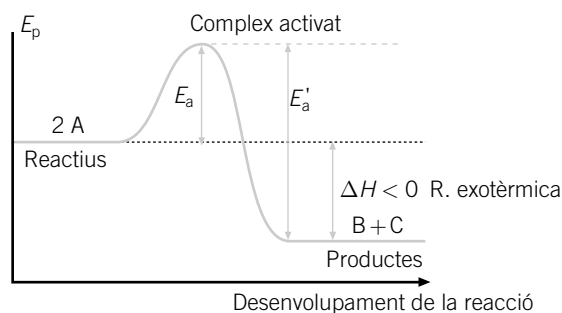


que és exotèrmica, espontània a temperatura ambient i té una energia d'activació alta.

- Indica, en un diagrama entàlpic, l'entalpia de la reacció i l'energia d'activació.
- Justifica si la reacció de descomposició és ràpida o lenta a temperatura ambient.
- Justifica quin procés és més ràpid, el directe o l'invers.
- Justifica si un augment de temperatura afavoreix la descomposició des d'un punt de vista de l'equilibri i de la cinètica.

(Prova de selectivitat real)

a)



- Ens diuen que la reacció de descomposició té una energia d'activació alta; per tant, es tracta d'una reacció lenta.
- Tal com veiem a la gràfica, l'energia d'activació de la reacció directa és més petita que la de la reacció inversa, $E_a < E'_a$. El procés més ràpid serà, per tant, el directe.

- d) Tal com veurem en la unitat següent, com que es tracta d'una reacció exotèrmica, un augment de temperatura, des del punt de vista de l'equilibri, afavorirà el sentit invers i no la descomposició. Des del punt de vista cinètic, un augment de temperatura afavorirà tant el sentit directe com l'invers, ja que afectarà les dues energies d'activació.

14. Sabem que la reacció $A + B \rightarrow C$ és exotèrmica i la seva equació de la velocitat és: $v = k [A]^2 \rightarrow [B]$. Indica què passa amb la velocitat de reacció si:
- Es duplica la concentració dels dos reactius.
 - Augmenta la temperatura.
 - La reacció transcorre amb un catalitzador. Dibuixa un diagrama energètic que ho representi i identifica'l convenientment.

- a) Tenint en compte que l'equació de la velocitat és:

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

Si es duplica la concentració dels dos reactius, la nova velocitat de reacció serà:

$$v' = k [2A]^2 \cdot [2B] = k \cdot 4 \cdot [A]^2 \cdot 2 \cdot [B] = 8 \cdot k [A]^2 \cdot [B]$$

$$v' = 8 \cdot v$$

La velocitat s'incrementa en un factor de 8.

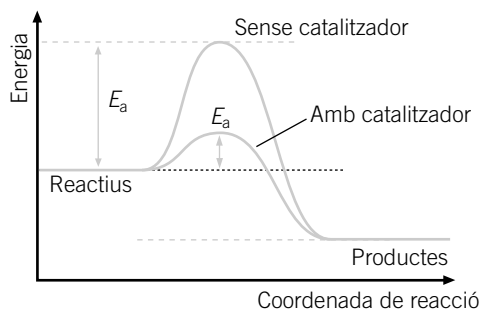
- b) Quan augmenta la temperatura, tot i que la reacció és exotèrmica, augmenta la velocitat de la reacció, ja que el nombre de xocs entre les molècules dels reactius és més gran.

Es pot verificar; $k = A \cdot e^{-E_a/R \cdot T}$

Si la temperatura augmenta, la k es fa més gran perquè l'exponent negatiu és més petit.

- c) El catalitzador fa que disminueixi l'energia d'activació i, com a conseqüència, la velocitat de reacció augmenta.

Diagrama energètic:



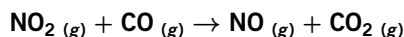
15. Explica la diferència entre els termes següents:

- Equació de velocitat i constant de velocitat.
- Reacció elemental i mecanisme de reacció.
- Molecularitat i ordre de reacció.

(Prova de selectivitat real)

- L'equació de velocitat expressa la relació entre la velocitat i la concentració dels reactius, $v = k [A]^n [B]^m$. La constant k s'anomena constant de velocitat de la reacció. El seu valor depèn de la reacció mateixa, de la temperatura i de la possible presència d'un catalitzador.
- Cadascuna de les etapes per les quals transcorre una reacció s'anomena reacció elemental. Mecanisme d'una reacció és el conjunt de reaccions elementals per les quals transcorre la reacció global.
- Molecularitat és el nombre de molècules que xoquen en una reacció elemental. Ordre de reacció és la suma dels ordres parcials dels reactius. La molecularitat i l'ordre de reacció només coincideixen en reaccions elementals, en una única etapa.

16. Si considerem que la reacció:



té lloc en una única etapa i que a una temperatura determinada està representada per la llei de la velocitat $v = [\text{NO}_2][\text{CO}]$.

Determina l'ordre i la molecularitat de la reacció.

Per obtenir l'ordre de reacció sumem els dos ordres parcials:

$$\text{Ordre} = 1 + 1 = 2$$

Com que es tracta d'una reacció en una única etapa la molecularitat coincideix amb l'ordre de reacció. Veiem que en la reacció xoquen una molècula de NO_2 i una molècula de CO , i per tant la molecularitat també serà 2.

17. En la reacció $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$, el nitrogen reacciona a una velocitat de 0,5 M/min.

- Indica l'expressió de la velocitat de la reacció i determina quina és la velocitat de formació de NH_3 i la de desaparició de H_2 .

(Prova de selectivitat real)

L'expressió de la velocitat és:

$$v = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

L'enunciat del problema ens indica que la velocitat de reacció

del nitrogen és 0,5 M/min, per tant: $\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = 0,5$.

Així, la velocitat de desaparició de l'hidrogen serà:

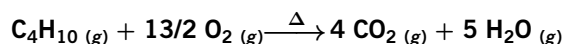
$$-\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} \rightarrow \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = 3 \cdot 0,5 \rightarrow v(\text{H}_2) = 1,5 \text{ M/min}$$

De la mateixa manera, calculem la velocitat de formació de l'amoníac:

$$\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} \rightarrow \frac{d[\text{NH}_3]}{v} = 2 \cdot 0,5 \rightarrow v(\text{NH}_3) = 1 \text{ M/min}$$

No s'han tingut en compte els signes negatius, ja que aquests només indiquen la desaparició dels reactius.

18. La combustió del butà es produeix segons l'equació:



Si es consumeixen 4 mols de butà cada 20 minuts de reacció, quants mols de diòxid de carboni es produiran en una hora?

L'expressió de la velocitat tenint en compte el butà i el CO_2 serà:

$$v = -\frac{d[\text{C}_4\text{H}_{10}]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{CO}_2]}{dt}$$

De les dades del problema deduïm que la velocitat de desaparició del butà és:

$$v = \frac{d[\text{C}_4\text{H}_{10}]}{dt} = \frac{4 \text{ mol}}{20 \text{ min}} = 0,2 \text{ mol/min}$$

Apliquem la primera igualtat (sense tenir en compte els signes):

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{C}_4\text{H}_{10}]}{dt} &= \frac{1}{4} \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} \rightarrow 0,2 = \frac{1}{4} \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} \rightarrow \\ &\rightarrow v(\text{CO}_2) = 0,8 \text{ mol/min} \end{aligned}$$

En una hora s'hauran produït:

$$n(\text{CO}_2) = 0,8 \text{ mol/min} \cdot 60 \text{ min} = 48 \text{ mol}$$

Evidentment, aquest problema també es pot resoldre mitjançant factors de conversió, fent servir les relacions estequiomètriques adequades.

$$n(\text{CO}_2) = \frac{4 \text{ mol } \cancel{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{20 \cancel{\text{ min}}} \cdot \frac{60 \cancel{\text{ min}}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{4 \text{ mol } \text{CO}_2}{1 \cancel{\text{ mol } \text{C}_4\text{H}_{10}}} = 48 \text{ mol/h}$$

19. La reacció $2A + B \rightarrow P$ segueix l'equació següent de velocitat: $v = k[B]^2$. En aquesta reacció es compleix (escull la resposta correcta):

- La velocitat de formació de P és la meitat que la velocitat de desaparició de B.
- La constant de velocitat depèn tan sols de la concentració de B.
- La velocitat de formació de P coincideix amb la velocitat de desaparició de B.
- L'ordre total de reacció és 3.

(Prova de selectivitat real)

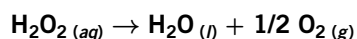
a) Fals. En aquesta reacció es compleix:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$$

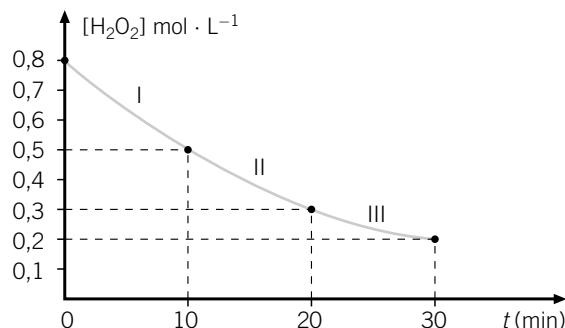
La velocitat de desaparició de B coincideix amb la velocitat d'aparició de P.

- Fals. La constant de velocitat depèn del tipus de reacció, de la temperatura i de la presència de catalitzadors.
- Cert. Tal com hem vist a l'apartat a).
- Fals. L'ordre total de reacció és 2.

20. L'aigua oxigenada, H_2O_2 , es descompon i produeix aigua i oxigen gasós, segons l'equació:



La gràfica següent es va fer a partir de dades experimentals i mostra la variació de la concentració de l'aigua oxigenada en funció del temps.



Quina és la velocitat mitjana de descomposició de l'aigua oxigenada en els intervals I, II i III?

Segons la definició de velocitat mitjana:

$$v_m = \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t}$$

Substituïm les dades que apareixen a la gràfica en cada interval:

$$v_m = \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} \rightarrow v_m \text{ (I)} = \frac{0,5 - 0,8}{10 - 0} \rightarrow$$

$$\rightarrow v_m \text{ (I)} = -0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$v_m = \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} \rightarrow v_m \text{ (II)} = \frac{0,3 - 0,5}{20 - 10} \rightarrow$$

$$\rightarrow v_m \text{ (II)} = -0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$v_m = \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} \rightarrow v_m \text{ (III)} = \frac{0,2 - 0,3}{30 - 20} \rightarrow$$

$$\rightarrow v_m \text{ (III)} = -0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Observem una disminució de la velocitat mitjana, a mesura que va disminuint la quantitat de reactius.

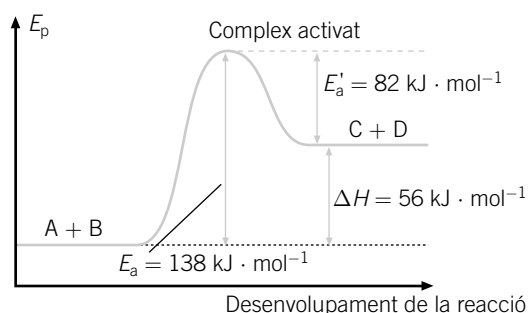
21. En la reacció reversible: $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$, la variació d'entalpia de la reacció directa és de $56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

L'energia d'activació de la reacció directa és de $138 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) Quina és l'energia d'activació de la reacció inversa?

b) Fes un esquema del diagrama energètic de la reacció.

a) i b) Veiem que és una reacció endotèrmica, ja que presenta una entalpia positiva. El diagrama energètic d'aquesta mena de reaccions és:



En el diagrama observem que: $\Delta H = E_a - E'_a$.

Per tant:

$$E'_a = E_a - \Delta H \rightarrow E'_a = 138 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

22. Indica, de manera raonada, si les afirmacions següents són certes o falses:

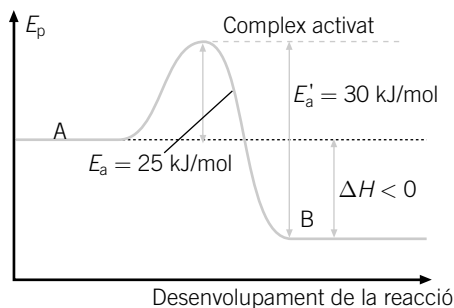
- En una reacció exotèrmica l'energia d'activació de la reacció directa és més petita que l'energia d'activació de la reacció inversa.
- La velocitat de la reacció no depèn de la temperatura.
- L'acció d'un catalitzador no influeix en la velocitat de la reacció.

(Prova de selectivitat real)

- Certa. Tal com observem a les gràfiques de la pàgina 151, en una reacció exotèrmica es compleix: $E_a < E'_a$.
- Falsa. La velocitat de reacció depèn de la temperatura, ja que segons la teoria de les col·lisions, en augmentar aquesta augmenta l'energia cinètica de les partícules, augmenta la freqüència de les col·lisions i, per tant, la velocitat. A més, la velocitat depèn de la constant de velocitat, i aquesta depèn de la temperatura.
- Falsa. Els catalitzadors aporten un nou camí pel qual transcorre la reacció, i varien l'energia d'activació. En variar l'energia d'activació també varia la velocitat.

23. Considera la reacció $A \rightleftharpoons B$. Sabem que les energies d'activació de les reaccions de formació i de descomposició de B, representades pels sentits (\rightarrow) i (\leftarrow), són respectivament 25,0 i 30,0 kJ/mol. Dibuixa la gràfica que representa la reacció i calcula la variació per a la reacció global.

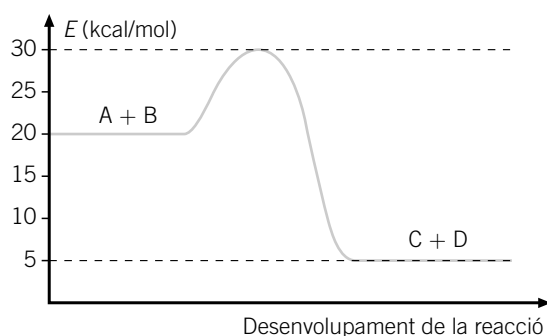
A la gràfica veiem que es tracta d'una reacció exotèrmica.



El valor de l'entalpia serà:

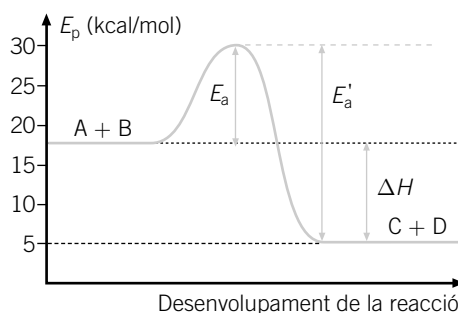
$$\Delta H = E_a - E'_a = 25 \text{ kJ/mol} - 30 \text{ kJ/mol} = -5 \text{ kJ/mol}$$

24. A partir de la gràfica següent, calcula l'energia d'activació i la variació de l'entalpia de la reacció: $A + B \rightarrow C + D$.



Tal com s'indica a la gràfica, l'energia d'activació directa l'obtenim calculant la diferència entre l'energia del complex activat menys l'energia dels reactius:

$$E_a = 30 \text{ kcal/mol} - 20 \text{ kcal/mol} = 10 \text{ kcal/mol}$$



La variació d'entalpia la calculem fent la diferència entre l'energia dels productes i la dels reactius:

$$\Delta H = E_{\text{productes}} - E_{\text{reactius}} = 5 \text{ kcal/mol} - 20 \text{ kcal/mol} = -15 \text{ kcal/mol}$$

El valor negatiu ens confirma que és una reacció exotèrmica.

25. **Describeu què és l'energia d'activació en una reacció química (per exemple, en el cas: $I_2 + H_2 \rightarrow 2 HI$). Indica, a més, si l'energia d'activació està influïda per l'ús de catalitzadors o si té alguna relació amb la velocitat de la reacció o amb l'entalpia de la reacció.**

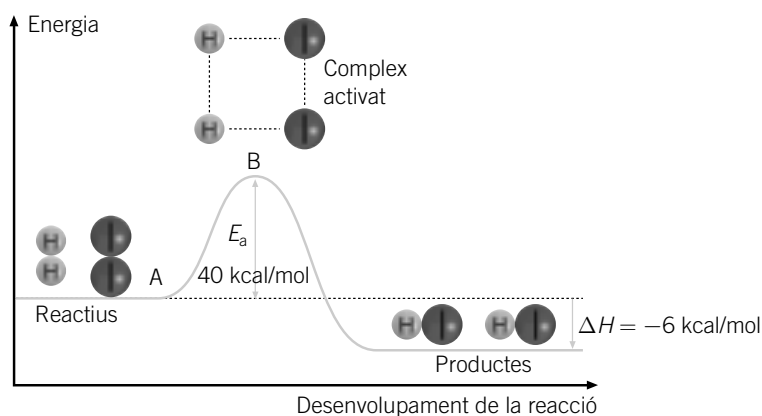
(Prova de selectivitat real)

L'energia d'activació és l'energia mínima que les molècules de reactiu han de tenir perquè quan xoquin arribin a formar el complex activat. La reacció només començarà quan els reactius tinguin aquesta energia d'activació.

Per això, com més gran sigui l'energia d'activació, més petita serà la velocitat d'una reacció química.

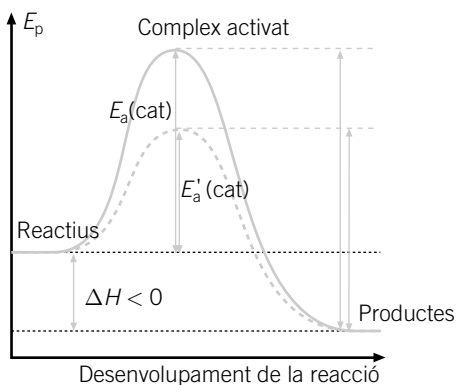
Els catalitzadors modifiquen el camí pel qual transcorre la reacció i d'aquesta manera modifiquen l'energia d'activació. Els catalitzadors positius disminueixen l'energia d'activació i els inhibidors l'augmenten.

L'energia d'activació no està relacionada amb l'entalpia de reacció, ja que aquesta última només depèn de les energies inicials dels reactius i de les finals dels productes, i no del camí pel qual transcorre la reacció. Per al cas de la reacció que ens proposen:



26. **Dibuixa un diagrama energètic per a l'evolució d'una reacció exotèrmica. Indica en aquest diagrama les energies d'activació del procés directe i del procés invers. Indica també com influiria la presència d'un catalitzador i com es pot calcular el canvi energètic net en la reacció.**

A la gràfica es mostra amb traç continu el desenvolupament de la reacció en absència de catalitzador, i amb traç discontinu, en presència de catalitzador.



També s'hi mostra l'energia d'activació directa, amb catalitzador i sense [$E_a(\text{cat})$ i E_a], i l'energia d'activació inversa, amb catalitzador i sense [$E'_a(\text{cat})$ i E'_a]. A la gràfica podem observar que la variació d'entalpia es pot obtenir:

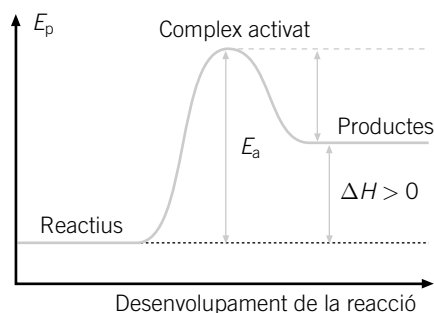
$$\Delta H = E_a - E'_a$$

27. La reacció $A + 2B \rightarrow C + 2D$ té $\Delta H = 25 \text{ kJ}$. Quina de les afirmacions següents sobre l'energia d'activació és correcta?

a) -25 kJ ; b) 25 kJ ; c) menys de 25 kJ ; d) més de 25 kJ .

Raona la resposta.

Com que $\Delta H > 0$, l'energia dels productes serà més gran que la dels reactius i, tal com s'observa a la gràfica, l'energia del complex activat ha de ser encara més gran, per tant, $E_a > \Delta H$; $E_a > 25 \text{ kJ}$. La correcta és la d).



28. Escriu l'equació de la velocitat d'una reacció química d'ordre 1 i indica les unitats de la constant de velocitat.

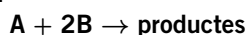
(Prova de selectivitat real)

L'equació per a una reacció d'ordre 1 serà: $v = k [A]$.

Les unitats de la constant són:

$$k = \frac{v}{[A]} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \text{s}^{-1}$$

29. Tenim la reacció genèrica:



Aquesta reacció es produeix en una única etapa. La seva constant de velocitat val $0,3 \text{ L/mol} \cdot \text{min}$. Quina és la velocitat de la reacció si les concentracions de A i B són $2,0$ i $3,0 \text{ mol/L}$, respectivament?

Com que es tracta d'una reacció en una única etapa, els coeficients estequiomètrics coincideixen amb els ordres parcials, i per tant l'equació de velocitat serà: $v = k [A][B]^2$.

Hi substituïm les dades i obtenim el valor de la velocitat:

$$v = k [A][B]^2 = 0,3 \cdot 2,0 \cdot 3,0^2 = 5,4 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$$

30. S'han obtingut les dades següents de la reacció $2A + B \rightarrow C$ a una determinada temperatura:

Experiència	[A] inicial (mol · L ⁻¹)	[B] inicial (mol · L ⁻¹)	v inicial (mol · L ⁻¹ · s ⁻¹)
1	0,2	0,2	$5,4 \cdot 10^{-3}$
2	0,4	0,2	$10,8 \cdot 10^{-3}$
3	0,4	0,4	$21,6 \cdot 10^{-3}$

Determina l'ordre de la reacció respecte de A i de B, l'equació de la velocitat i la constant de la velocitat (posa-hi les unitats).

(Prova de selectivitat real)

L'equació de la velocitat serà: $v = k [A]^n [B]^m$.

Per determinar l'ordre respecte a A busquem dos experiments en què es mantingui constant la concentració de B i variï la de A. Això passa en els experiments 1 i 2.

- Experiment 1:

$$v = k [A]^n [B]^m \rightarrow 5,4 \cdot 10^{-3} = k (0,2)^n \cdot (0,2)^m$$

- Experiment 2:

$$v = k [A]^n [B]^m \rightarrow 10,8 \cdot 10^{-3} = k (0,4)^n \cdot (0,2)^m$$

Dividim les dues expressions:

$$\frac{10,8 \cdot 10^{-3}}{5,4 \cdot 10^{-3}} = \frac{k (0,4)^n \cdot (0,2)^m}{k (0,2)^n \cdot (0,2)^m}$$

Operem: $2 = 2^n$. Tenim: $2^1 = 2^n \rightarrow n = 1$.

La reacció serà d'ordre 1 respecte al reactiu A.

De manera anàloga calculem l'ordre de reacció respecte al reactiu B; per fer-ho triem els experiments 2 i 3, en els quals es manté constant la concentració de A.

- Experiment 2:

$$v = k [A]^n [B]^m \rightarrow 10,8 \cdot 10^{-3} = k (0,4)^n \cdot (0,2)^m$$

- Experiment 3:

$$v = k [A]^n [B]^m \rightarrow 21,6 \cdot 10^{-3} = k (0,4)^n \cdot (0,4)^m$$

Dividim les dues expressions:

$$\frac{21,6 \cdot 10^{-3}}{10,8 \cdot 10^{-3}} = \frac{k (0,4)^n \cdot (0,4)^m}{k (0,4)^n \cdot (0,2)^m}$$

Operem: $2 = 2^n \rightarrow n = 1$.

La reacció serà d'ordre 1 respecte al reactiu B.

L'expressió de la llei de velocitats serà: $v = k [A][B]$.

Per calcular la constant, l'aïllem de l'equació de la velocitat, triem les dades d'un experiment qualsevol, per exemple, l'experiment 2, i en substituïm les dades en aquesta expressió.

$$v = k [A][B] \rightarrow k = \frac{v}{[A][B]} \rightarrow$$

$$\rightarrow k = \frac{10,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,4 \cdot 0,2 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = 0,135 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}^1 \cdot \text{s}^{-1}$$

- 31.** La llei de la velocitat per a la reacció: $X + Y \rightarrow$ productes és de primer ordre tant respecte de X com de Y. Quan la concentració de X és de $0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ i la de Y és de $0,75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la velocitat de la reacció és de $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Calcula:

- a) El valor de la constant de la velocitat de la reacció.
 b) La velocitat de la reacció quan les concentracions de X i de Y són $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

(Prova de selectivitat real)

a) Segons les dades:

$$v = v[X][Y] \rightarrow k = \frac{v}{[X][Y]} \rightarrow$$

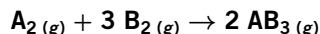
$$\rightarrow k = \frac{4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,15 \cdot 0,75 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = 0,0373 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

b) Ara substituïm les dades a l'equació de la velocitat:

$$v = k [X][Y] \rightarrow$$

$$\rightarrow v = 0,0373 \cdot 0,5 \cdot 0,5 = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

- 32.** Tenim la reacció:



Es produeix en un recipient tancat en unes condicions en les quals la velocitat obeeix a l'equació: $v = k[A_2][B_2]^3$.

Si dupliquem les concentracions de A i de B, però mantenim la resta de les concentracions constants, quina variació experimentarà la velocitat de la reacció?

La nova velocitat serà:

$$v' = k (2[A_2]) \cdot (2[B_2])^3 = 2 \cdot 2^3 \cdot k [A_2][B_2] = 16 \cdot v$$

La velocitat serà 16 vegades més gran.

33. En la reacció següent: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$, el nitrogen reacciona a una velocitat de 0,3 M/min.

- a) Calcula la velocitat a la qual desapareix l'hidrogen i la velocitat a la qual es forma l'amoníac.
- b) Amb les dades de què disposem, podríem proposar valors adequats de x i de y en l'expressió: $v = [\text{N}_2]^x \cdot [\text{H}_2]^y$ o necessitem més informació?

(Prova de selectivitat real)

a) L'expressió de la velocitat és:

$$v = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

L'enunciat del problema ens indica que la velocitat

de reacció del nitrogen és 0,3 M/min; per tant: $\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = 0,3$.

En conseqüència, la velocitat de desaparició de l'hidrogen serà:

$$-\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} \rightarrow \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = 3 \cdot 0,3 \rightarrow v(\text{H}_2) = 0,9 \text{ M/min}$$

D'aquesta mateixa manera calculem la velocitat de formació de l'amoníac:

$$-\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} \rightarrow \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = 2 \cdot 0,3 \rightarrow v(\text{NH}_3) = 0,6 \text{ M/min}$$

No s'han tingut en compte els signes negatius, ja que aquests només indiquen la desaparició dels reactius.

- b) Les dades d'ordres parcials s'han d'obtenir experimentalment o coneixent el mecanisme pel qual transcorre la reacció. Amb les dades que tenim no podem conèixer els valors de x i y .

34. En la reacció de primer ordre $\text{A} \rightarrow \text{productes}$, $[\text{A}] = 0,816 \text{ M}$ inicialment i $[\text{A}] = 0,632 \text{ M}$ al cap de 16 minuts.

- a) Quin és el valor de la constant de la velocitat?
- b) Quina és la vida mitjana d'aquesta reacció?
- c) Quant de temps ha de passar perquè $[\text{A}] = 0,235 \text{ M}$?
- d) Quin serà el valor de $[\text{A}]$ al cap de 2,5 hores?

a) En primer lloc calculem la velocitat de la reacció:

$$v = \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = \frac{0,632 \text{ M} - 0,816 \text{ M}}{16 \text{ min}} = -0,0115 \text{ M/min}$$

El signe negatiu indica que el reactiu està desapareixent.

Com que és una reacció de primer ordre: $v = k [A]$. Per calcular k amb les dades de què disposem necessitem l'expressió integrada de l'equació de velocitat:

$$v = k [A] \rightarrow$$

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

$$\rightarrow \ln \frac{0,632 \text{ M}}{0,816 \text{ M}} = -k \cdot 16 \text{ min} \rightarrow k = 0,0160 \text{ min}^{-1}$$

b) Com que és una reacció de primer ordre:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} = \frac{0,693}{0,0160 \text{ min}^{-1}} = 43,3 \text{ min}$$

c) De nou necessitem l'expressió integrada de l'equació de velocitat:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k \cdot t \rightarrow \ln \frac{0,235}{0,816} = -0,0160 \cdot t \rightarrow t = 77,8 \text{ min}$$

d) Amb la mateixa expressió anterior:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k \cdot t \rightarrow \ln \frac{[A]_t}{0,816} = -0,0160 \cdot 2,5 \cdot 60 \rightarrow [A]_t = 0,074 \text{ M}$$

35. En la reacció $3A + 2B \rightarrow 5C$ a una determinada temperatura:

a) Expressa l'equació de la velocitat de la reacció en funció del reactiu A i del producte C. Indica-hi les unitats.

b) L'equació cinètica per a aquesta reacció és $v = k [A][B]^2$.

Indica l'ordre total de la reacció, els ordres parcials i les unitats de la constant cinètica k .

(Prova de selectivitat real)

a) L'expressió de la velocitat serà:

$$v = -\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{5} \frac{d[C]}{dt}$$

Les unitats de la velocitat són: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

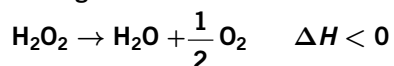
b) És una reacció d'ordre 1 respecte a A i d'ordre 2 respecte a B.

L'ordre total serà: ordre total = 1 + 2 = 3.

A partir de l'equació de velocitat, les unitats de la constant seran:

$$v = k [A][B]^2 \rightarrow k = \frac{v}{[A][B]^2} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}} = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

36. L'aigua oxigenada (peròxid d'hidrogen) es descompon molt lentament a temperatura ambient, però si hi afegim una mica de MnO_2 es descompon ràpidament segons la reacció:

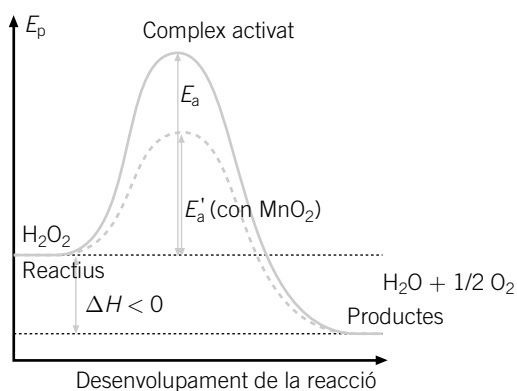


Es demana:

- a) Dibuixa un diagrama que representi la variació d'energia en el transcurs de la reacció i que inclogui els reactius, els productes i el complex activat, com també l'energia d'activació i la variació d'entalpia.
b) Explica la funció del MnO_2 en aquesta reacció.

(Prova de selectivitat real)

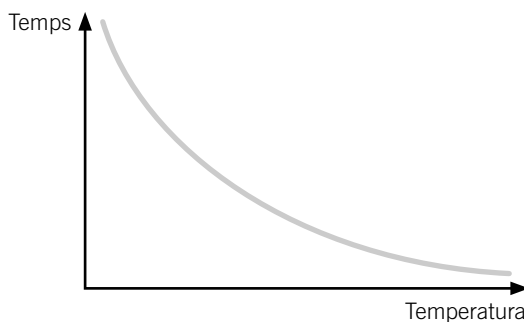
- a) A la gràfica observem tots els elements que se'ns demanen a l'enunciat, a més de la reacció en presència de MnO_2 .



- b) En presència de MnO_2 la velocitat de reacció augmenta; per tant, aquesta substància està actuant com a catalitzador.

37. Un augment de la temperatura provoca un augment de la velocitat de les reaccions químiques. Escull el gràfic adequat que representa el temps necessari perquè es produeixi la reacció química en funció de la temperatura.

En augmentar la temperatura, augmenta la velocitat i, per tant, disminueix el temps en què transcorre la reacció. Segons l'equació d'Arrhenius, $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$, sabem que aquesta variació és exponencial; per tant, la gràfica serà del tipus:



38. Indica quines de les afirmacions següents sobre els catalitzadors són certes:

- a) Modifiquen la ΔH de la reacció.
- b) Augmenten la velocitat de la reacció.
- c) Disminueixen l'energia d'activació de la reacció.
- d) Es consumeixen durant la reacció.

(Prova de selectivitat real)

- a) Falsa. Els catalitzadors no afecten l'energia dels reactius ni la dels productes; per tant, tampoc afecten l'entalpia de la reacció.
- b) Certa. Els catalitzadors proporcionen un camí alternatiu pel qual transcorre la reacció, amb una energia d'activació més petita. Això fa que augmenti la velocitat de la reacció.
- c) Certa. Tal com s'ha explicat a l'apartat b).
- d) Falsa. Els catalitzadors no es consumeixen durant la reacció; es regeneren constantment.

39. La reacció en fase gasosa $2A + B \rightarrow 3C$ és una reacció elemental i, per tant, d'ordre 2 respecte de A i d'ordre 1 respecte de B.

- a) Formula l'expressió per a l'equació de la velocitat.
- b) Indica les unitats de la velocitat de la reacció i de la constant cinètica.
- c) Justifica com afecta la velocitat de la reacció un augment de la temperatura a volum constant.
- d) Justifica com afecta la velocitat de la reacció un augment del volum a temperatura constant.

(Prova de selectivitat real)

a) Com que és d'ordre 2 respecte a A i d'ordre 1 respecte a B, l'equació de la velocitat serà: $v = k [A]^2 [B]$.

b) Les unitats de la velocitat de reacció, com que es tracta d'una variació de concentració en funció del temps, són: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Segons l'equació de la velocitat, les unitats de la constant de velocitat són:

$$v = k [A]^2 [B] \rightarrow k = \frac{v}{[A]^2 [B]} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}} = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

c) En augmentar la temperatura a volum constant, augmenta l'energia cinètica dels reactius, de manera que augmenta la freqüència dels xocs i, alhora, la velocitat de reacció. Aquesta dependència es reflecteix a l'equació d'Arrhenius: $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$.

- d) En augmentar el volum a temperatura constant, disminueix la concentració de reactius i disminuirà la velocitat.
Vist d'una altra manera, en augmentar el volum disminuirà la freqüència dels xocs i, amb això, la velocitat.

- 40. Indica les paraules que falten en el text següent:**
«Els catalitzadors poden produir una ...**(1)**... de l'energia d'activació de les reaccions en les quals intervenen i provocar així un augment en la ... **(2)** ... de la reacció. Els catalitzadors no modifiquen l'energia dels reactius ni la dels ... **(3)** ...; per tant, no fan variar ... **(4)** de la reacció».

(Prova de selectivitat real)

Els catalitzadors poden produir una **disminució** de l'energia d'activació de les reaccions en les quals intervenen i provocar així un augment en la **velocitat** de la reacció. Els catalitzadors no modifiquen l'energia dels reactius ni la dels **productes**; per tant, no fan variar l'**entalpia** de la reacció.

- 41. Tenim la reacció en fase gasosa ideal: $A + B \rightarrow C + D$. La seva equació cinètica o «lleï de la velocitat» és $v = k [A]$. Indica com variarà la velocitat de la reacció:**
- Si disminuïm el volum del sistema a la meitat.**
 - Si variem les concentracions dels productes, sense modificar el volum del sistema.**
 - Si fem servir un catalitzador.**
 - Si augmentem la temperatura de la reacció.**

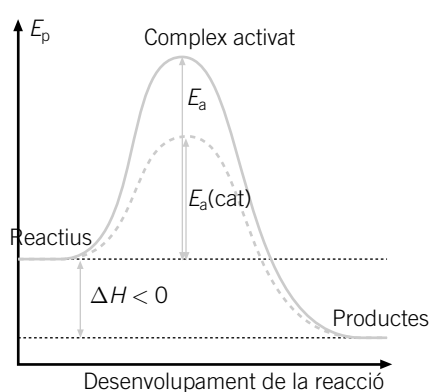
(Prova de selectivitat real)

- Si disminuïm el volum a la meitat, la concentració augmentarà el doble, i la velocitat, també.
- Si no varia el volum total, no variarà la velocitat, ja que la velocitat de reacció no depèn de la concentració dels productes, tal com s'indica a l'equació de la velocitat.
- Els catalitzadors proporcionen un camí alternatiu pel qual transcorre la reacció, amb una energia d'activació menor; això fa que augmenti la velocitat de reacció.
- En augmentar la temperatura, augmenta l'energia cinètica dels reactius, de manera que augmenta la freqüència dels xocs i, amb això, la velocitat de reacció.
Aquesta dependència es reflecteix a l'equació d'Arrhenius:
 $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$.

42. **Describeu i il·lustreu amb un diagrama energètic com afecta la presència d'un catalitzador la velocitat d'una reacció.**

(Prova de selectivitat real)

Els catalitzadors proporcionen un camí alternatiu, pel qual transcorre la reacció, amb una energia d'activació menor; això fa que augmenti la velocitat de la reacció.



Aquesta situació es reflecteix en el diagrama energètic d'una reacció exotèrmica, en què es presenta la reacció en absència de catalitzador amb traç continu i en presència de catalitzador amb traç discontinu. Hi observem que el catalitzador disminueix l'energia d'activació, però no afecta l'entalpia de la reacció.

43. **Explica de manera raonada quina influència tenen els factors següents en la velocitat de la reacció:**

- Presència de catalitzadors.**
- Variació de la concentració dels reactius.**
- Variació de la temperatura.**

(Prova de selectivitat real)

- Els catalitzadors proporcionen un camí alternatiu pel qual transcorre la reacció, amb una energia d'activació menor; això fa que augmenti la velocitat de la reacció.
- En augmentar la concentració de reactius, augmenta la freqüència dels xocs entre ells i la velocitat de reacció també augmenta.
- En augmentar la temperatura, augmenta l'energia cinètica dels reactius, de manera que augmenta la freqüència dels xocs i, amb això, la velocitat de reacció. Aquesta dependència es reflecteix a l'equació d'Arrhenius: $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$.

44. Tenim la reacció química en fase gasosa $2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$. Sabem que la velocitat de reacció ve donada per $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$.

- Indica quin és el significat del símbol k .
- Indica de manera raonada quin és l'ordre de la reacció.
- Explica com influirà la temperatura en la velocitat de la reacció.

(Prova de selectivitat real)

- La constant k s'anomena constant de velocitat de la reacció. El seu valor depèn de la reacció mateixa, de la temperatura i de la possible presència d'un catalitzador.
- La reacció és d'ordre 1 respecte a N_2O_5 . Per tant, serà una reacció d'ordre 1.
- En augmentar la temperatura, augmenta l'energia cinètica dels reactius, de manera que augmenta la freqüència dels xocs i, amb això, la velocitat de reacció. Aquesta dependència es reflecteix a l'equació d'Arrhenius: $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$.

45. La velocitat de la reacció $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{C}$ en fase gasosa només depèn de la temperatura i de la concentració de A, de manera que si es duplica la concentració de A, la velocitat de reacció també es duplica.

- Justifica per a quin reactiu canvia més de pressa la concentració.
- Indica els ordres parcials respecte de A i de B, i escriu l'equació cinètica.
- Indica les unitats de la velocitat de la reacció i de la constant cinètica.
- Justifica com afecta la velocitat de la reacció una disminució del volum a temperatura constant.

(Prova de selectivitat real)

- L'expressió de la velocitat de reacció és:

$$v = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{d[\text{C}]}{dt}$$

Segons això, el reactiu B serà el que canviarà més de pressa de concentració; en concret, el doble de A i de C.

- L'enunciat ens diu que la velocitat només depèn de la concentració de A; per tant, serà d'ordre zero respecte de B. Pel que fa a A, ens diuen que si se'n duplica la concentració es duplica la velocitat, per tant serà d'ordre 1 respecte de A. L'equació de la velocitat serà, per tant: $v = k[\text{A}]$.

- c) Les unitats de velocitat són: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Per a les unitats de la constant utilitzem l'equació de velocitat:

$$v = k [A] \rightarrow k = \frac{v}{[A]} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \text{s}^{-1}$$

- d) En disminuir el volum a temperatura constant, augmenta la concentració de reactius i augmentarà la velocitat. Vist d'una altra manera, en disminuir el volum augmentarà la freqüència dels xocs i, amb això, la velocitat.

46. Si prenem com a exemple la reacció:



raona diferents maneres d'augmentar la velocitat de la reacció de forma qualitativa.

(Prova de selectivitat real)

La velocitat de reacció es pot augmentar:

- Augmentant la concentració dels reactius. Aquesta solució no és gaire útil des del punt de vista pràctic, ja que suposa un consum excessiu de reactius.
- Augmentant la temperatura, cosa que augmentaria l'energia cinètica dels reactius, i per tant, augmentaria la freqüència de col·lisions i, amb això, la velocitat. Aquesta solució és útil sempre que la reacció no sigui exotèrmica, ja que un augment de temperatura desplaçaria l'equilibri cap a la formació de reactius.
- La presència de catalitzadors també augmenta la velocitat de reacció. Aquesta solució és la més útil des del punt de vista industrial, encara que té l'inconvenient de l'elevat preu d'alguns catalitzadors.

47. La reacció en fase gasosa $A + B \rightarrow C + D$ és endotèrmica i la seva equació cinètica és $v = k [A]^2$. Justifica si les afirmacions següents són certes o falses:

- El reactiu A es consumeix més de pressa que el B.
- Un augment de la pressió total produeix un augment de la velocitat de la reacció.
- Una vegada iniciada la reacció, la seva velocitat és constant si la temperatura no varia.
- Com que aquesta reacció és endotèrmica, un augment de la temperatura disminuirà la velocitat de la reacció.

(Prova de selectivitat real)

a) Falsa. La velocitat de desaparició de A i B és:

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

L'estequiometria entre A i B és d'1 mol A: 1 mol B, per això $A = B$ i la velocitat de desaparició és la mateixa.

b) Certa. Un augment de la pressió incrementa el nombre de xocs efectius entre les molècules.

c) Falsa. Això només té lloc en les reaccions d'ordre zero i l'expressió de la velocitat de reacció indica que aquesta és una reacció d'ordre 2 respecte al reactiu A. A causa d'això, a mesura que desapareix A, la velocitat de reacció disminueix i és la tangent a cada instant, de la corba de la variació de la concentració de A respecte al temps.

d) Falsa. Un augment de temperatura produeix un fort increment de la proporció de molècules amb energies elevades. Com que la velocitat $v = k [A]^2$ depèn de la constant de reacció i k depèn de la temperatura $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$, s'observa que un increment de la temperatura augmenta la velocitat de reacció. De manera aproximada, es pot dir que en augmentar 10 graus la temperatura, la velocitat de reacció es duplica.

48. Indica la resposta incorrecta de les afirmacions següents:

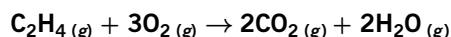
Un catalitzador és una substància química que intervé en una reacció:

- a) Incrementant-ne la velocitat.
- b) Rebaixant-ne l'energia d'activació.
- c) Rebaixant-ne l'energia de Gibbs.
- d) Proporcionant un mecanisme alternatiu perquè la reacció evolucioni de manera més ràpida.

(Prova de selectivitat real)

La resposta incorrecta és la c).

49. La reacció de combustió de l'etè és



En aquesta reacció, tria la resposta correcta.

- a) La velocitat de formació del CO_2 és igual a la velocitat de formació del H_2O .
- b) La velocitat de desaparició del $\text{C}_2\text{H}_4 (g)$ és el doble de la velocitat de formació del CO_2 .
- c) La velocitat de formació del CO_2 és el doble de la velocitat de formació del H_2O .

d) La velocitat de desaparició del O₂ és la meitat de la velocitat de desaparició de l'etè.

(Prova de selectivitat real)

La resposta correcta és la a).

50. Pel que fa a una reacció reversible que es porta a terme en presència d'un catalitzador, es pot afirmar que (tria la resposta correcta):

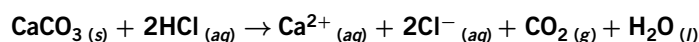
- a) Amb catalitzador, la reacció es produeix més ràpidament, si bé, un cop assolit l'equilibri, la concentració dels productes és la mateixa.
- b) Sense catalitzador, la ΔG de la reacció directa és menor.
- c) Sense catalitzador, la ΔG de la reacció inversa és menor.
- d) Amb catalitzador, la reacció es produeix més ràpidament i, un cop assolit l'equilibri, la concentració dels productes és més gran.

(Prova de selectivitat real)

La resposta correcta és la a).

51. A partir dels principis de la cinètica química, respon les qüestions següents:

a) Sense usar un catalitzador ni incrementar la temperatura, raona dues maneres diferents d'augmentar la velocitat de la reacció entre el carbonat de calci sòlid i l'àcid clorhídric:



- b) Raona si l'afirmació següent és certa o falsa: en una reacció en equilibri, la incorporació d'un catalitzador provoca un desplaçament de la situació d'equilibri cap a la formació dels productes de la reacció.
- c) La reacció irreversible en fase gasosa $\text{A} (g) + \text{B} (g) \rightarrow \text{C} (g)$ es produeix en un recipient de volum variable. Raona l'efecte que tindrà una reducció del volum del recipient sobre la velocitat de la reacció.

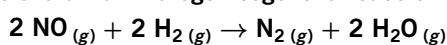
(Prova de selectivitat real)

- a) Modificació de la velocitat de dissolució àcida del CaCO₃:
 - Reduir les dimensions de les partícules del sòlid (per exemple molent-les), per aconseguir més superfície de contacte entre el CaCO₃ i la solució de HCl.
 - Augmentar la concentració de HCl.
 - Augmentar l'agitació de la solució on té lloc la reacció.
- b) Efecte d'un catalitzador sobre un equilibri.
Les concentracions d'equilibri no es veuen afectades per la incorporació d'un catalitzador. Aquest tan sols modifica els valors de la velocitat de les reaccions directa i inversa, però sense modificar el valor de la constant d'equilibri, que només depèn de la temperatura.

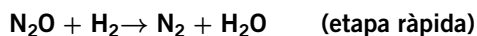
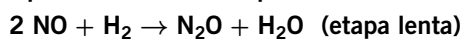
c) Efecte de la disminució del volum sobre la velocitat d'una reacció entre gasos.

La disminució del volum provoca un augment de la concentració (o pressió parcial) dels reactius gasosos, cosa que fa que la freqüència de xocs eficaços augmenti i, en conseqüència, també augmenti la velocitat de la reacció.

52. L'òxid nítric reacciona amb l'hidrogen segons la reacció:



Aquesta reacció es produeix en dues etapes:



D'acord amb aquest mecanisme, determina l'equació de velocitat de la reacció global.

L'etapa determinant de la velocitat serà l'etapa lenta, i la seva equació de velocitat coincidirà amb l'equació de velocitat global.

