Química

Cinètica química

Solucions · 38 exercicis

Proves d'accés a la universitat (PAU) de Catalunya. Ordenats del més recent al més antic.
Retalls dels exàmens i pautes oficials (selecat.cat / universitats.gencat.cat).

1. PAU 2024 · Setembre · Sèrie 3 · Exercici 6

Pregunta 6a

Justificació de l'ordre de reacció respecte al peròxid

L'equació de la velocitat de la reacció es pot escriure així: $\mathbf{v = k\,[H_2O_2]^{\alpha}}$

En què α és l'ordre de reacció respecte al peròxid d'hidrogen. **[0,10 p.]**

De la taula de dades experimentals dels experiments (1) i (3) es pot veure l'efecte de la concentració de peròxid d'hidrogen en la velocitat de la reacció:

$$[H_2O_2]_{exp\,3} / [H_2O_2]_{exp\,1} = 0{,}30 / 0{,}15 = 2 \quad \text{i} \quad v_{exp\,3} / v_{exp\,1} = 12{,}7\cdot10^{-3} / 6{,}3\cdot10^{-3} = 2$$

Càlcul amb les experiències (3) i (2):

$$[H_2O_2]_{exp\,3} / [H_2O_2]_{exp\,2} = 0{,}30 / 0{,}25 = 1{,}2 \quad \text{i} \quad v_{exp\,3} / v_{exp\,2} = 12{,}7\cdot10^{-3} / 10{,}5\cdot10^{-3} = 1{,}2$$

⇒ S'observa que en **duplicar la concentració de peròxid d'hidrogen es duplica la velocitat** (experiments 1 i 3). Es comprova que la relació es manté constant amb la segona tanda d'experiments.

⇒ Això indica que **l'ordre de reacció respecte al peròxid d'hidrogen és 1**.

$\alpha = 1$; la reacció és d'ordre 1 respecte de H_2O_2 **[0,50 p.]**

Càlcul de la constant de velocitat i justificació de les unitats

- Agafant la velocitat inicial de la reacció i les concentracions inicials de H_2O_2 en un experiment (el tercer per exemple), es troba el següent:

$$v = k\,[H_2O_2]$$

Canvi d'unitats: $12{,}7\cdot10^{-3}$ mmol L^{-1} s^{-1} × (1 mol/ 1000 mmol) = $12{,}7\cdot10^{-6}$ mol L^{-1} s^{-1}

Experiment 3: $12{,}7\cdot10^{-6}$ mmol L^{-1} s^{-1} = k (0,30 mmol L^{-1})^1

$$\boldsymbol{k = \frac{v}{[H_2O_2]}} \rightarrow \boldsymbol{k = \frac{12{,}7\cdot10^{-6}\ \text{mol}\,L^{-1}\,s^{-1}}{0{,}30\ \text{mol}\,L^{-1}} = 4{,}2\ 10^{-5}\ s^{-1}}$$

[0,35 p.]

- Justificació en funció de la llei de velocitat; les unitats de velocitat són: $\frac{mol}{L\cdot s}$

Per tant:

$$\frac{mol}{L\cdot s} = k\ \frac{mol}{L} \rightarrow k = \frac{1}{s}$$ **[0,20 p.]**

⇒ L'**expressió completa de velocitat** és: $\mathbf{v = 4{,}2\ 10^{-5}\,[H_2O_2]}$ **[0,10 p.]**

Pregunta 6b

Efecte del KI segons el model cinètic de col·lisions

El **KI és un catalitzador**. Un catalitzador és una substància que s'afegeix a la reacció, sense consumir-se, i augmenta la velocitat de reacció. **[0,10 p.]**

Un **catalitzador modifica** el **mecanisme** de la reacció i aconsegueix que en el **nou mecanisme disminueixi l'energia d'activació**, i **augmenti la velocitat de reacció**.

La velocitat d'una reacció és proporcional al nombre de xocs entre les molècules de reactius per unitat de volum i temps. **L'energia d'activació** és **l'energia cinètica mínima** que cal que assoleixin les molècules de reactiu per reaccionar quan xoquen: com més petita sigui, més alta serà la velocitat.

[0,30 p.]

Efecte del KI en l'entalpia de la reacció

Si la reacció es fa en presència d'un catalitzador, la reacció global serà la mateixa i, per tant, la variació d'entalpia de la reacció no es modifica, ja que només depèn de l'entalpia de reactius i productes.

⇒ Un **catalitzador no modifica l'entalpia de la reacció** **[0,25 p.]**

Efecte de la temperatura i del volum segons el model cinètic de col·lisions

Efecte de l'augment de temperatura a volum constant

Un augment de la temperatura mantenint el volum constant implica que tindrem més molècules de reactiu amb una energia cinètica mínima per produir xocs efectius (és a dir, més proporció de xocs efectius) i, per tant, augmentarà la velocitat de la reacció.

⇒ En **augmentar la temperatura**, la **probabilitat que les molècules xoquin augmenta** i, per tant, **augmentarà la velocitat de la reacció**.

[0,30 p.]

Efecte de l'augment del volum a temperatura constant

Un augment del volum mantenint la temperatura constant implica que la concentració de les partícules reaccionants disminuirà, la qual cosa fa que la probabilitat que es produeixin xocs efectius que donin lloc a la reacció també disminueixi, i, per tant, també ho farà la velocitat de reacció.

⇒ En **augmentar el volum**, la **probabilitat de xocar les molècules disminueix** i, per tant, **disminuirà la velocitat de la reacció**.

[0,30 p.]

2. PAU 2023 · Juny · Sèrie 1 · Exercici 5

Problema 5a

Tipus de reacció

⇒ La reacció és **exotèrmica** perquè $\Delta H^o_{\text{reacció}} < 0$ i és desprèn calor.

[0,15 p.]

Càlcul de l'entalpia estàndard de formació de l'acetaldehid a 298 K

$CH_3CHO(g) \rightarrow CH_4(g) + CO(g)$

$\Delta H^o_{\text{reacció}} = (\sum n_p \Delta H^o_{\text{f productes}}) - (\sum n_r \Delta H^o_{\text{f reactius}})$

[0,10 p.]

$$(\Sigma\, n_p\, \Delta H^o_{f,\,\text{productes}}) = [(1 \times \Delta H^o_{f,}\, CH_4) + (1 \times \Delta H^o_{f,}\, CO)]$$

$$(\Sigma\, n_r\, \Delta H^o_{f,\,\text{reactius}}) = (1 \times \Delta H^o_{f,}\, CH_3CHO)$$

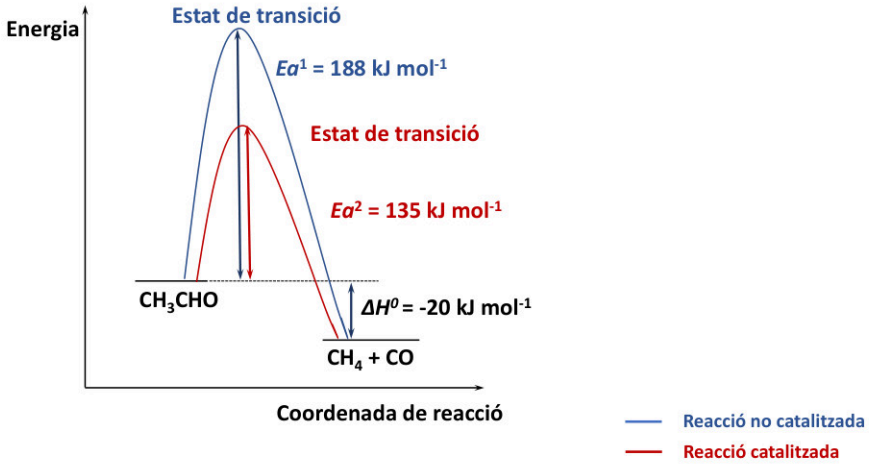
$$\Delta H^o_{\text{reacció}} = -20\ \text{kJ mol}^{-1} = [(-75\ \text{kJ mol}^{-1}) + (-111\ \text{kJ mol}^{-1})] - \Delta H^o_{f,}\, CH_3CHO$$

⇒ ΔHof, CH3CHO = –166 kJ mol-1

[0,25 p.]

Esquema energètic: energia en funció de la coordenada de reacció

[0,75 p.]



- Cada ítem compta 0,15 p. [ΔH°, energia d'activació de la reacció sense catalitzador (E_a^1), energia d'activació de la reacció catalitzada (E_a^2), estat de transició (complex activat) de la reacció sense catalitzador i estat de transició (complex activat) de la reacció catalitzada].

Problema 5b

Energies d'activació de la reacció de síntesi de l'acetaldehid del procés catalitzat i no catalitzat

La reacció inversa és el procés de transformació de productes en reactius. L'**energia d'activació** del **procés catalitzat** i **no catalitzat** és l'energia que és necessari subministrar als nous reactius (CH_4 + CO) per passar a producte (CH_3CHO). Per un procés exotèrmic ($\Delta H^o_{\text{reacció}} < 0$):

$$E_a \text{ (reacció inversa)} = E_a \text{ (directa)} + \left| \Delta H^o_{\text{reacció directa}} \right|$$

E_a^1 (reacció no catalitzada) = 188 kJ/mol + 20 kJ/mol = 208 kJ/mol

$$\Rightarrow E_a^1 \text{ (reacció no catalitzada)} = 208 \text{ kJ/mol}$$

[0,30 p.]

E_a^2 (reacció catalitzada) = 135 kJ/mol + 20 kJ/mol = 155 kJ/mol

$$\Rightarrow E_a^2 \text{ (reacció catalitzada)} = 155 \text{ kJ/mol}$$

[0,30 p.]

Què és un catalitzador?

Un catalitzador és una substància que s'afegeix a la reacció (sense consumir-se) i modifica la cinètica de la reacció (velocitat), però no altera la constant d'equilibri de la reacció, ni les concentracions dels compostos (reactius i productes) en equilibri.

[0,25 p.]

Efecte del catalitzador en la velocitat de reacció

Segons el **model cinètic de l'estat de transició,** la **velocitat d'una reacció depèn de l'energia d'activació** o energia que han d'assolir les molècules de reactius per arribar a l'estat de transició o complex activat (espècie inestable per la seva elevada energia): **com més petita sigui l'energia d'activació més alta serà la velocitat**.

⇒ Un **catalitzador modifica el mecanisme de la reacció**, aconseguint que el nou mecanisme **disminueixi l'energia d'activació** i **augmenti la velocitat de reacció**.

[0,40 p.]

Pregunta 6a

Escriure l'equació de velocitat

Reacció de destrucció de l'ozó: $2\ O_3\ (g) \rightarrow 3\ O_2\ (g)$

La velocitat d'una reacció és igual a la constant de velocitat multiplicada per la concentració de cada reactiu elevat al seu ordre de reacció, que en la reacció anterior és 2.

⇒ **Equació velocitat: $v = k\,[O_3]^2$**

[0,3 p]

Calcular la constant de velocitat

Dades. Velocitat de producció ozó = $7{,}2 \times 10^{-13}$ mol/L h
$[O_3] = 2{,}0 \times 10^{-8}$ mol / L

L'ozó es troba en estat estacionari: velocitat de producció ozó = velocitat destrucció ozó

⇒ velocitat destrucció ozó = $7{,}2 \times 10^{-13}$ mol/L h

$k = v / [O_3]^2$ ⇒ $k = (7{,}2 \times 10^{-13}) / (2{,}0 \times 10^{-8})^2$

⇒ **$k = 1800\ mol^{-1}\ L\ h^{-1}$**

[0,4 p]

Explicar com afecta la temperatura a la velocitat d'una reacció (model)

Un augment de temperatura de la reacció fa **augmentar la velocitat de la reacció.**

[0,15 p]

Raonaments: <u>només cal que en proposin un.</u>

[0,4 p]

Segons el model de col·lisions:
Un augment de temperatura provoca que hi hagi més molècules amb una energia cinètica mínima per xocar i reaccionar.

Segons el model de l'estat de transició o complex activat:
Un augment de temperatura fa que les molècules tinguin més energia per superar la barrera energètica que suposa l'energia d'activació (diferència d'energia entre reactius i estat de transició).

Pregunta 6b

Calcular l'energia lliure estàndard de la reacció de destrucció de l'ozó

Reacció de destrucció de l'ozó: $2\ O_3\,(g) \rightarrow 3\ O_2\,(g)$ ΔG^o_r ?

Relació entre la energia lliure d'una reacció i les energies lliures estàndard de formació de reactius i productes:

$$\Delta G^o_{reacció} = (\Sigma\ n_p\ \Delta G^o_{f,\ productes}) - (\Sigma\ n_r\ \Delta G^o_{f,\ reactius})$$
$$\Delta G^o_{reacció} = (3 \times \Delta G^o_{f,\ oxigen}) - (2 \times \Delta G^o_{f,\ ozó})$$

[0,2 p]

$\Delta G^o_{f,\ oxigen} = 0$
$\Delta G^o_{f,\ ozó} = 142{,}7\ kJ\ mol^{-1}$

$\Delta G^o_{reacció} = (0) - (2 \times 142{,}7)$
$\Rightarrow$ **$\Delta G^o_{reacció}$ = - 285,4 kJ** **(o - 285,4 kJ/mol)**

[0,2 p]

Raonar si la reacció de destrucció de l'ozó és endotèrmica o exotèrmica

Per determinar l'espontaneïtat d'una reacció, a p i T constant, es mesura la variació d'energia lliure (ΔG^o), que es calcula: **$\Delta G^o = \Delta H^o - T\ \Delta S^o$**

[0,2 p]

$\Rightarrow$ **Si $\Delta G^o < 0$ $\Rightarrow$ reacció espontània**

[0,2 p]

El signe de la **variació d'entropia serà positiva**, ja que el desordre en els productes és superior al dels reactius, degut a que el nombre de molècules de gas és major en els productes (3 molècules) que en els reactius (2 molècules).

$\Rightarrow$ **$\Delta S^o > 0$**

[0,2 p]

En la reacció de destrucció de l'ozó tenim:

$T > 0$	(temperatura en Kelvin)
$\Delta S^o > 0$	
$\Delta G^o < 0$	(reacció espontània)

$\Delta G^o = \Delta H^o - T\ \Delta S^o$
El segon terme ($-T\ \Delta S^o$) serà sempre negatiu.
Si el valor de ΔH^o es negatiu (reacció exotèrmica), el valor de ΔG^o sempre serà negatiu (independentment de la T).

$\Rightarrow$ Reacció exotèrmica

[0,25 p]

4. PAU 2022 · Setembre · Sèrie 3 · Exercici 3

Pregunta 3a

Determinació de l'ordre de reacció

- L'equació de la velocitat de la reacció es pot escriure: $\mathbf{v = \mathit{k}\,[O_3]^{\alpha}\,[NO]^{\beta}}$

[0,10 punts]

on α és l'ordre de reacció respecte a l'ozó i β és l'ordre de reacció respecte al monòxid de nitrogen.

- De la taula de dades experimentals es poden comparar els experiments (2) i (3), que tenen la mateixa concentració d'ozó:

  Tercer experiment: $37{,}8\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1} = k\,(0{,}015\ \text{mol L}^{-1})^{\alpha}\ (0{,}030\ \text{mol L}^{-1})^{\beta}$

  Segon experiment: $12{,}6\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1} = k\,(0{,}015\ \text{mol L}^{-1})^{\alpha}\ (0{,}010\ \text{mol L}^{-1})^{\beta}$

  En dividir tenim: $3 = 1 \times 3^{\beta} \Rightarrow \beta =$ **1; la reacció serà d'ordre 1 respecte al NO.**

[0,40 punts]

- De la taula de dades experimentals poden comparar els experiments (1) i (4), que tenen la mateixa velocitat:

  Primer experiment: $42\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1} = k\,(0{,}020\ \text{mol L}^{-1})^{\alpha}\ (0{,}025\ \text{mol L}^{-1})^{\beta}$

  Quart experiment: $42\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1} = k\,(0{,}010\ \text{mol L}^{-1})^{\alpha}\ (0{,}050\ \text{mol L}^{-1})^{\beta}$

  En dividir es troba: $1 = 2^{\alpha} \times (0{,}5)^{1} \Rightarrow \alpha = 1$; **la reacció serà d'ordre 1 respecte a O_3.**

[0,40 punts]

L'ordre total de la reacció és igual a la suma de $\alpha + \beta = 2$.

[0,10 punts]

Càlcul de la constant de velocitat

Agafant la velocitat inicial de la reacció i les concentracions inicials de cada reactiu en un experiment (el primer, per exemple) es troba:

Experiment 1: $42\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1} = k\,(0{,}020\ \text{mol L}^{-1})^{1}\ (0{,}025\ \text{mol L}^{-1})^{1}$

$$\Rightarrow\ \mathbf{\mathit{k} = 84.000\ mol^{-1}\ L\ s^{-1}}$$

[0,25 punts]

L'expressió completa de velocitat és: $v = 84.000\,[O_3]\,[NO]$

Pregunta 3b

Efecte de la temperatura i del volum segons el model cinètic de col·lisions

Efecte de la temperatura

Un augment de la temperatura implica que tindrem més molècules amb una energia cinètica mínima per fer xocs efectius (és a dir, més proporció de xocs efectius) i, per tant, augmentarà la velocitat de la reacció.

[0,30 punts]

Efecte del volum

En augmentar el volum, la probabilitat de xocar les molècules disminueix i, per tant, disminueix la velocitat de la reacció.

[0,30 punts]

Què és un catalitzador

Un catalitzador és una substància que s'afegeix a la reacció, sense consumir-se, i augmenta la velocitat de reacció.

Un catalitzador modifica el mecanisme de la reacció, aconseguint que en el nou mecanisme disminueixi l'energia d'activació, i augmenti la velocitat de reacció.

[0,30 punts]

Justificació: han d'emprar un dels dos models

Justificació segons el model cinètic de l'estat de transició o complex activat

La velocitat d'una reacció depèn de l'energia d'activació o l'energia que han d'assolir les molècules de reactius per arribar a l'estat de transició: com més petita sigui, més alta serà la velocitat i el catalitzador disminuirà l'energia d'activació.

Justificació segons el model cinètic de col·lisions

La velocitat d'una reacció és proporcional al nombre de xocs entre les molècules de reactius per unitat de volum i temps. L'energia d'activació és l'energia cinètica mínima que cal que assoleixin les molècules de reactiu per reaccionar quan xoquen: com més petita sigui, més alta serà la velocitat.

[0,35 punts]

Pregunta 1.a)

Dades de l'exercici

Etapa 1 (etapa lenta):	$2\ NO + H_2 \rightarrow N_2 + H_2O_2$
Etapa 2 (etapa ràpida):	$H_2O_2 + H_2 \rightarrow 2\ H_2O$
Reacció global	$2\ NO + 2\ H_2 \rightarrow 2\ H_2O + N_2$

Etapa determinant

L'etapa més lenta determina la velocitat de la reacció global, per tant, l'etapa determinant és l'etapa 1.

[0,20 p]

Equació de velocitat i justificació

$v = k\ [NO]^2 \cdot [H_2]$ (equació 1)

En les etapes d'un mecanisme de reacció, els exponents de cada concentració coincideixen amb els coeficients estequiomètrics.

[0,35 p]

Ordres parcials i ordre total de la reacció

Segons l'equació de velocitat (equació 1), podem dir que: $v = k\ [NO]^{\alpha} \cdot [H_2]^{\beta}$

α=2 i per tant és d'**ordre 2 respecte a NO**

[0,10 p]

β=1 i per tant és d'**ordre 1 respecte a H_2**

[0,10 p]

L'ordre total de la reacció és la suma dels ordres parcials (**α** + **β**) de l'equació de velocitat:

Ordre total = α + β = 2 + 1 = **3**

[0,10 p]

Unitats de la constant de velocitat

$v = k\ [NO]^2 \cdot [H_2]$ les **unitats de la velocitat** sempre són les mateixes **mol L^{-1} s^{-1}**

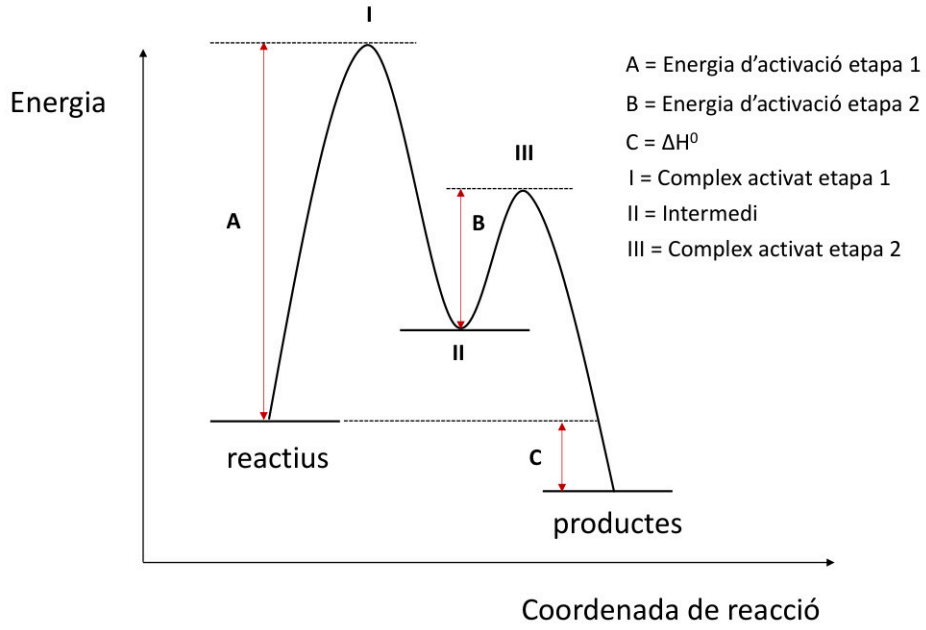
i, en aquest mecanisme, les unitats per a la concentració són:

$[NO]^2$ = mol^2 L^{-2} i **$[H_2]$ = mol L^{-1}**

$$\frac{mol}{L \cdot s} = k\ \frac{mol^2}{L^2}\ \frac{mol}{L} \qquad \rightarrow \qquad \boldsymbol{k = \frac{L^2}{mol^2\ s}}$$

[0,40 p]

Pregunta 1b



[0,60 p]

- *Es penalitzarà 0,1 p per cada un dels ítems que no hagin indicat (complex activat etapa 1 (I), intermedi (II), complex activat etapa 2 (III), energia d'activació etapa 1 (A), energia d'activació etapa 2 (B) i entalpia ΔH^0 (C)).*

Model cinètic de l'estat de transició o complex activat

L'estat de transició és un intermedi inestable per la seva elevada energia (energia d'activació). La velocitat d'una reacció depèn de l'energia d'activació o energia que han d'assolir les molècules de reactius per arribar a l'estat de transició o complex activat: com més petita sigui més alta serà la velocitat.

[0,30 p]

L'energia d'activació de la primera etapa (A) serà més gran que **l'energia d'activació de la segona etapa (B), perquè la primera etapa** del mecanisme de la reacció global **és l'etapa lenta**. Els reactius necessitaran més energia per a la formació del complex activat en la primera etapa i, per tant, serà més lenta, perquè hi haurà menys partícules que tindran l'energia cinètica necessària per arribar al complex activat i formar els productes.

[0,35 p]

6. PAU 2021 · Juny · Sèrie 2 · Exercici 6

Pregunta 6a

Reacció: $2\ N_2O_5(g) \rightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$ $\quad \Delta H^0$ (a 298 K) > 0

Raonar, qualitativament, si ΔS^0 és positiva o negativa

A nivell microscòpic, **l'entropia ens indica el grau de desordre d'un sistema.**

Si**: desordre** ↑ ⇒ **S**↑

Com més mol de gasos tenim, mes alt serà el desordre.

Si: **n(gasos)**↑ ⇒ **desordre** ↑

[0,2 p]

ΔS^o(reacció) = $S^o_{\text{productes}} - S^o_{\text{reactius}}$

A la reacció tenim:

n (gasos, productes) > n (gasos, reactius)

⇒ $S^o_{\text{productes}} > S^o_{\text{reactius}}$ ⇒ **ΔS^o (reacció) > 0**

[0,2 p]

Calculem l'entropia de la reacció

$\Delta S^o = \Sigma\ n_p\ S^o$ (productes) - $\Sigma\ n_r\ S^o$ (reactius)

$\Delta S^o = [(4 \times S^o_{\text{diòxid de nitrogen}}) + (1 \times S^o_{\text{oxigen}})] - [(2 \times S^o_{\text{pentaòxid de dinitrogen}})]$

[0,2 p]

$\Delta S^o = [(4 \times 240{,}1) + (1 \times 205{,}0)] - [(2 \times 355{,}7)]$

ΔS^o = 454,0 J / K

[0,2 p]

Justificació de l'espontaneïtat de la reacció a T altes o baixes

L'espontaneïtat depèn de l'energia lliure de la reacció, ΔG^o.

Si $\Delta G^o < 0$ ⇒ la reacció és espontània

[0,2 p]

L'energia lliure de la reacció, a p i T constant, es pot calcular a partir de la variació d'entalpia i entropia de la reacció: $\Delta G^o = \Delta H^o - T\ \Delta S^o$

[0,1 p]

Dades. $\Delta H^o > 0$ (suposem que no varia amb la T)

$\Delta S^o > 0$ (suposem que no varia amb la T)

$T > 0$ (la temperatura en K sempre és positiva)

Equació: $\Delta G^o = \Delta H^o - T\,\Delta S^o$

Primer terme: $(\Delta H^o) > 0$ (sempre)

Segon terme: $(T\,\Delta S) > 0$ (sempre)

A temperatures altes:

$(T\,\Delta S^o) > \Delta H^o \Rightarrow$ **$\Delta G^o < 0 \Rightarrow$ la reacció és espontània**

[0,15 p]

Pregunta 6b

Determinació de l'ordre de reacció

L'equació de la velocitat de la reacció es pot escriure: $v = k\,[N_2O_5]^a$

on "a" és l'ordre de reacció respecte al pentaòxid de dinitrogen.

De la taula de dades experimentals podem deduir que:

Quan la concentració de N_2O_5 passa de $5{,}00 \times 10^{-2}$ M a $3{,}00 \times 10^{-2}$ M tenim un factor multiplicatiu de 0,6.

$\Rightarrow$ la velocitat passa de $8{,}5 \times 10^{-5}$ M/s a $5{,}1 \times 10^{-5}$ M/s: factor multiplicatiu de 0,6.

$\Rightarrow$ a = 1 La reacció serà d'ordre 1

[0,5 p]

Procediment alternatiu

Segon experiment: $5{,}1 \times 10^{-5} = k\,(3{,}00 \times 10^{-2})^a$

Primer experiment: $8{,}5 \times 10^{-5} = k\,(5{,}00 \times 10^{-2})^a$

En dividir tenim: $0{,}6 = (0{,}6)^a \Rightarrow a = 1$ *La reacció serà d'ordre 1*

Càlcul de la constant de velocitat

Agafant la velocitat inicial de la reacció i les concentracions inicials de cada reactiu en un experiment (el primer per exemple) tenim:

Experiment 1: $8{,}5 \times 10^{-5} = k\,(5{,}00 \times 10^{-2})^1$

$$\mathbf{k = 1{,}7 \times 10^{-3}\ s^{-1}}$$

[0,3 p]

Si no indiquen unitats (o són errònies) es penalitza 0,2 p.

Raonar l'efecte del catalitzador a la velocitat de reacció (model cinètic)

Un catalitzador és una substància que s'afegeix a la reacció, sense consumir-se, i augmenta la velocitat de la reacció.

Un catalitzador modifica el mecanisme de la reacció, aconseguint que en el nou mecanisme **disminueixi l'energia d'activació i augmenti la velocitat de reacció**.

[0,2 p]

Justificació: **han d'emprar UN del dos models**

[0,25 p]

Model cinètic de l’estat de transició o complex activat

La velocitat d’una reacció depèn de l’energia d’activació o energia que han d’assolir les molècules de reactius per arribar a l’estat de transició: com més petita sigui més alta serà la vlocitat.

Model cinètic de col·lisions

La velocitat d’una reacció és proporcional al nombre de xocs entre les molècules de reactius per unitat de volum i temps. L’energia d’activació és l’energia cinètica mínima que cal que assoleixin les molècules de reactius per reaccionar quan xoquen: com més petita sigui més alta serà la velocitat.

7. PAU 2021 · Juny · Sèrie 5 · Exercici 5

PREGUNTA 5a

L'equació de velocitat de la reacció serà $v = k\,[NO]^a\,[Cl_2]^b$

Cal trobar el valor dels ordres de reacció a i b, i el valor de la constant de velocitat k.

Determinació de l'ordre de reacció per a cada reactiu

Es pot fer numèrica o raonadament.

Numèricament:

Experiments 1 i 2:

[NO] = constant

$v2 / v1 = [Cl_2]_2^b / [Cl_2]_1^b$

$b = \ln (v2 / v1) / \ln ([Cl_2]_2^b / [Cl_2]_1^b)$

$b = \ln (4{,}50\times10^{-5} / 2{,}25\times10^{-5}) / \ln (0{,}510 / 0{,}255) = \ln 2 / \ln 2 = 1$

b = 1 (ordre de reacció del clor)

[0,4 p]

Experiments 1 i 3:

$[Cl_2]$ = constant

$v3 / v1 = [NO]_3^a / [NO]_1^a$

$a = \ln (v3 / v1) / \ln ([NO]_3^a / [NO]_1^a)$

$a = \ln (9{,}00\times0^{-5} / 2{,}25\times10^{-5}) / \ln (0{,}0250 / 0{,}0125) = \ln 4 / \ln 2 = 2$

a = 2 (ordre de reacció monòxid de nitrogen)

[0,4 p]

Raonadament:

En duplicar la concentració de clor mantenint la concentració de monòxid de nitrogen (experiments 1 i 2) es duplica la velocitat de reacció. Per tant l'ordre parcial del clor és 1.

En duplicar la concentració de monòxid de nitrogen mantenint la concentració de clor (experiments 1 i 3) es quadruplica la velocitat de reacció. Per tant l'ordre parcial del monòxid de nitrogen és 2.

Determinació de la constant de velocitat

Utilitzar qualsevol de les dades dels tres experiments, per exemple 1er:

$v = k\,[NO]^2\,[Cl_2]$

$k = v / ([NO]^2\,[Cl_2])$

$k = 2{,}25\times10^{-5}$ mol L^{-1} s^{-1}/ ((0,0125 mol L^{-1})2 x 0,255 mol L^{-1}) = 0,56 mol^{-2} L^2 s^{-1} o bé $M^{-2}s^{-1}$

[0,3 p]

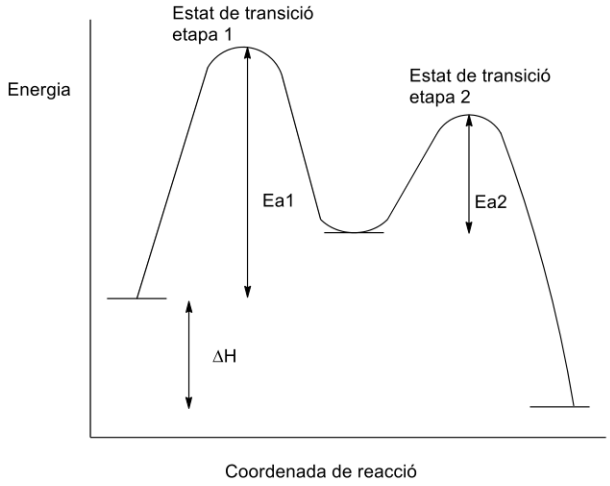
[Es penalitzarà -0,1p si no indiquen les unitats de la constant k]

Equació de velocitat

$v = 0{,}56\,[NO]^2\,[Cl_2]$ mol L^{-1} s^{-1}

[0,15 p]

PREGUNTA 5b



E_{a1}: Energia d'activació de l'etapa 1

E_{a2}: Energia d'activació de l'etapa 2

ΔH: entalpia de la reacció

[0,75 p]

-0,15p si no s'indica bé l'estat de transició de l'etapa 1

-0,15p si no s'indica bé l'estat de transició de l'etapa 2

-0,15p si no s'indica bé l'energia d'activació E_{a1}

-0,15p si no s'indica bé l'energia d'activació E_{a2}

-0,15p si no s'indica bé l'entalpia de la reacció ΔH

La reacció és exotèrmica ja que l'energia dels productes és inferior als reactius.

[0,25 p]

L'etapa limitant de la velocitat de reacció és la primera ja que la seva energia d'activació és superior que a la segona.

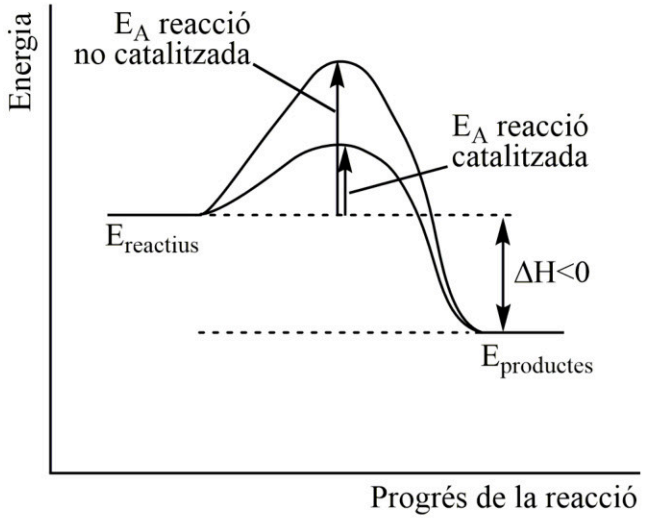
[0,25 p]

8. PAU 2020 · Juny · Sèrie 1 · Exercici 6

PREGUNTA 6a

Diagrama energètic i variació d'entalpia

Diagrama energètic:



[0,75 p]

La catàlisi de la reacció no influeix en la variació d'entalpia. L'energia de reactius i productes és la mateixa amb o sense catalitzador. **[0,5 p]**

PREGUNTA 6b

Descripcions d'acord al model de l'estat de transició

Quan les molècules dels reactius s'aproximen, experimenten una deformació que, en el xoc, origina un estat intermedi d'alta energia i curta durada anomenat *estat de transició*. L'energia addicional que han d'absorbir les molècules dels reactius perquè en xocar formin l'estat de transició és l'energia d'activació. **[0,5 p]**

L'energia d'activació E_A de la reacció catalitzada és menor que per a la no catalitzada. **[0,35 p]**

L'augment de temperatura fa que un percentatge més alt de molècules tinguin E>Ea i puguin superar la barrera energètica per passar a productes, per tant, la reacció és més ràpida. **[0,4 p]**

9. PAU 2019 · Juny · Sèrie 1 · Exercici 1

Pregunta 1a

Determinar l'ordre de reacció respecte a cada reactiu

L'equació de la velocitat de la reacció es pot escriure: $v = k\,[NO_2]^a \cdot [CO]^b$

on "a" i "b" són els ordres de reacció respecte el NO_2 i el CO, respectivament.

En la taula ens donen les masses dels reactius, que es troben en un volum de 10 L. Per trobar els ordres de reacció es poden calcular les concentracions inicials de cada reactiu o es pot raonar amb les masses inicials, ja que aquestes són directament proporcionals a la concentració.

Si calculem les concentracions inicials:

Massa molecular del NO_2 = 46 g/mol; Massa molecular del CO = 28 g/mol

$[NO_2]$ = (massa de NO_2 / 46) / 10 (en M) [CO] = (massa de CO / 28) / 10 (en M)

Experiment	concentració inicial de NO_2 (M)	concentració inicial de CO (M)	velocitat inicial (mol L^{-1} s^{-1})
1	0,05	0,20	$6{,}338\times10^{-4}$
2	0,15	0,20	$5{,}703\times10^{-3}$
3	0,15	0,10	$5{,}703\times10^{-3}$
4	0,15	0,05	$5{,}703\times10^{-3}$

En els dos primers experiments, en els quals la concentració de CO es manté constant, en **multiplicar per 3** la concentració de NO_2 (0,15 / 0,05 = 3) **es multiplica per 9** la velocitat de la reacció ($5{,}703\times10^{-3}$ / $6{,}338\times10^{-4} \approx 9$)

⇒ **La reacció serà d'ordre 2 respecte el NO_2** (a = 2) **[0,3 p]**

En els experiments segon, tercer i quart, en els quals la concentració de NO_2 es manté constant, en modificar la concentració de CO no es modifica la velocitat de la reacció (sempre té un valor de $5{,}703\times10^{-3}$).

⇒ **La reacció serà d'ordre 0 respecte el CO** (b = 0) **[0,3 p]**

Càlcul de la constant de velocitat

L'equació de velocitat de la reacció serà: $v = k\,[NO_2]^2$

Agafant la velocitat inicial de la reacció i les concentracions inicials de cada reactiu en un experiment (el primer per exemple), tenim:

Experiment 1: $6{,}338\times10^{-4} = k \quad (0{,}05)^2 \Rightarrow k = 6{,}338\times10^{-4} / 0{,}05^2$

$k = 0{,}254$ mol^{-1} L s^{-1} **[0,2 p]**

- *Si no indiquen unitats (o són errònies) es penalitza 0,1 p.*

Escriure l'equació de velocitat de la reacció a 325 ºC

$v = k\,[NO_2]^a \cdot [CO]^b \Rightarrow$ **$v = 0{,}254\,[NO_2]^2$** **[0,2 p]**

Pregunta 1b

Efecte de la temperatura (a volum constant) **[0,5 p]**

Un **augment de la temperatura**, a volum constant, implica que tindrem **més molècules amb una energia cinètica mínima** per fer xocs efectius i, per tant, **augmentarà la velocitat de la reacció.**

Efecte del volum (a temperatura constant) **[0,5 p]**

En augmentar el volum del recipient, la probabilitat de trobar-se les molècules i xocar disminueix i, per tant, **disminueix la velocitat de la reacció** (atès que s'ha mantingut la temperatura, no ha variat l'energia cinètica).

Opcionalment es pot explicar en què es basa el "model cinètic de col·lisions":

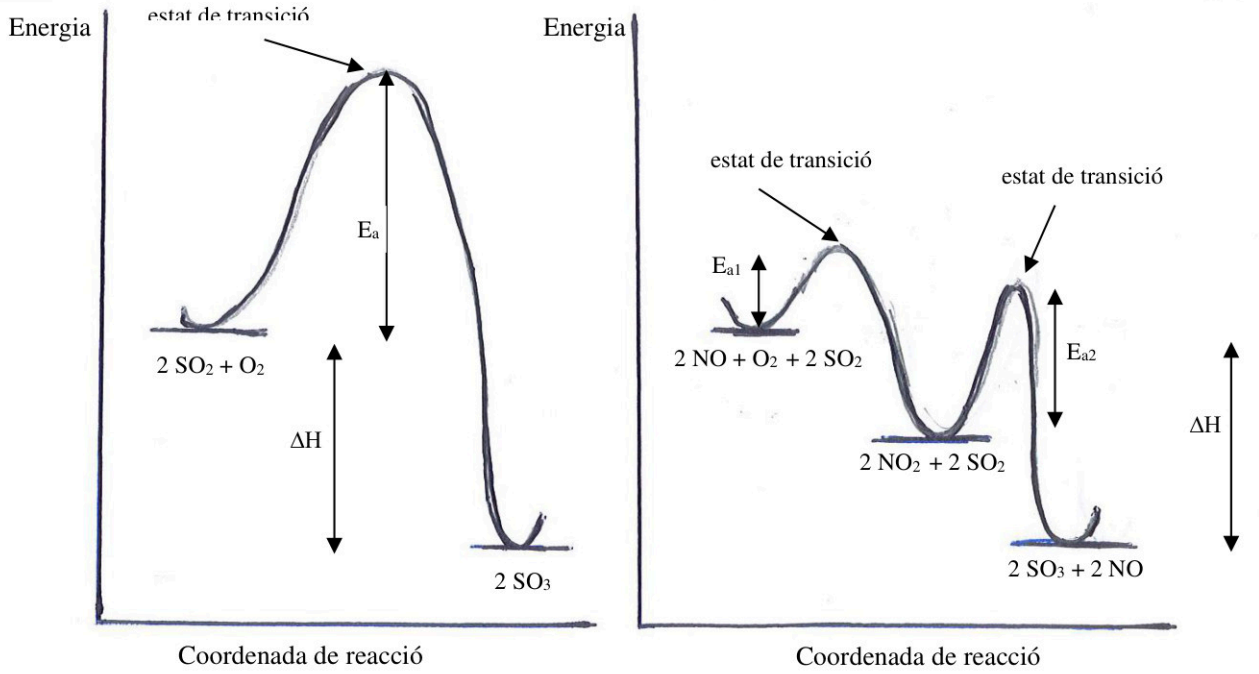
Segons aquest model cinètic, la velocitat d'una reacció és proporcional al nombre de xocs entre les molècules de reactius per unitat de volum i temps. Perquè aquests xocs siguin eficaços cal que les molècules tinguin prou energia cinètica per aconseguir que es trenquin enllaços i/o que se'n formin de nous.

10. PAU 2019 · Juny · Sèrie 4 · Exercici 4

Pregunta 4a

Gràfics energia *vs* coordenada de reacció

mecanisme A **mecanisme B**



Puntuació

Dibuix aproximat del mecanisme A	**[0,2 p]**
Dibuix aproximat del mecanisme B	**[0,3 p]**
Indicació de les energies d'activació (E_a, E_{a1}, E_{a2})	**[0,2 p]**
Indicació de l'entalpia de la reacció global (ΔH)	**[0,1 p]**
Indicació dels estats de transició	**[0,2 p]**

- *En el dibuix del mecanisme A. Es pot indicar en la línia horitzontal inicial "reactius" enlloc de "2 SO_2 + O_2" i en la línia horitzontal final "productes" enlloc de "2 SO_3". Cal que la línia dels "productes" estigui per sota de la dels "reactius" (ja que* $\Delta H < 0$).
- *En el dibuix del mecanisme B. Cal que es visualitzi que la $E_{a1} < E_{a2}$ i que la línia dels "productes" estigui per sota de la dels "reactius" (ja que* $\Delta H < 0$).

Pregunta 4b

Equació de velocitat

Sabem que: $v = k [O_2]^m [SO_2]^n$

Ordre de reacció respecte el $O_2 = 1 \Rightarrow m=1$
Ordre de reacció respecte el $SO_2 = 2 \Rightarrow n = 2$

Per tant, l'equació de velocitat és: **$v = k [O_2] [SO_2]^2$** **[0,3 p]**

Deducció de les unitats de la constant de velocitat

La velocitat d'una reacció ens dóna la variació de la concentració d'una espècie en un determinat temps. Les seves unitats són:

$v = \Delta c / \Delta t \Rightarrow$ **v: mol L^{-1} s^{-1}** **[0,2 p]**

Si $v = k [O_2] [SO_2]^2$

$\Rightarrow k = v / [O_2] [SO_2]^2 \Rightarrow$ k: (mol L^{-1} s^{-1}) / (mol L^{-1})^3

Unitats de la constant de velocitat: k: mol^{-2} L^2 s^{-1} **[0,2 p]**

- *També és correcte si ho expressen, per exemple, com: M^{-2} s^{-1}*
- *Es correcte si utilitzen qualsevol altra unitat de concentració i temps.*

Funció del monòxid de nitrogen **[0,3 p]**

Afegint NO, **la reacció d'oxidació del SO_2 a SO_3 és més ràpida**. El NO actua de **catalitzador**: la reacció té lloc mitjançant un altre mecanisme (el B enlloc de l'A), on **disminueix l'energia d'activació.**

11. PAU 2018 · Setembre · Sèrie 3 · Exercici 3

Pregunta 3*a*

<u>Determinació de l'ordre de reacció per a cada reactiu</u>

L'equació de la velocitat de la reacció es pot escriure: $v = k\,[NO]^a \cdot [H_2]^b$

on «a» i «b» són els ordres de reacció respecte del monòxid de nitrogen i l'hidrogen, respectivament.

De la taula de dades experimentals podem deduir que:

- En els experiments 2 i 3, la concentració inicial de NO es manté constant. En **doblar** la concentració inicial d'H_2 (de 0,37 M a 0,74 M), també **es duplica** la velocitat inicial de la reacció (passa de $1{,}2\text{x}10^{-2}$ a $2{,}4\text{x}10^{-2}$ mol L^{-1} s^{-1}).

$\Rightarrow$ b = 1

$\Rightarrow$ **la reacció serà d'ordre 1 respecte de l'H_2** **[0,3 p]**

- En els experiments 1 i 2, la concentració inicial de H_2 es manté constant. En **doblar** la concentració inicial de NO (de 0,60 M a 1,20 M), **es quadruplica** la velocitat inicial de la reacció (passa de $3{,}0\text{x}10^{-3}$ a $1{,}2\text{x}10^{-2}$ mol L^{-1} s^{-1}).

$\Rightarrow$ a = 2

$\Rightarrow$ **La reacció serà d'ordre 2 respecte del NO** **[0,3 p]**

<u>Equació de velocitat i càlcul de la constant de velocitat</u>

L'equació de velocitat de la reacció serà: $\mathbf{v = k\,[NO]^2\,[H_2]}$ **[0,2 p]**

Agafant la velocitat inicial de la reacció i les concentracions inicials de cada reactiu <u>en un experiment</u> (per exemple, el primer) tenim:

Experiment 1: $3{,}0\text{x}10^{-3} = k \cdot (0{,}60)^2 \text{ x } (0{,}37)$

$\Rightarrow$ $\mathbf{k = 2{,}25\text{x}10^{-2}\ mol^{-2}\,L^2\,s^{-1}}$ **[0,2 p]**

- *Si no indiquen unitats (o són errònies), es descomptaran 0,1 p.*

Pregunta 3*b*

Un **intermedi de reacció** és una substància que es forma en una de les etapes d'un mecanisme de reacció, però que reacciona en una altra etapa, ja que és una espècie força reactiva. No apareix en la reacció global, ni com a reactiu ni com a producte.

[0,2 p]

Un **estat de transició** o **complex activat** és el punt del diagrama *energia vs coordenada de reacció* que, en una etapa del mecanisme de la reacció, té més energia que els reactius i que els productes.

[0,2 p]

En el mecanisme proposat per a la reducció de monòxid de nitrogen tenim:

- **Dos intermedis de reacció:** són el N_2O_2 i el N_2O. **[0,3 p]**
  Ambdues substàncies es formen (en la primera i segona etapa, respectivament), però es consumeixen i no apareixen en la reacció global.

- **Tres estats de transició.** **[0,3 p]**
  Un per cada etapa del mecanisme de reacció.

12. PAU 2018 · Juny · Sèrie 5 · Exercici 2

Pregunta 2a

Concepte de velocitat de reacció **[0,3p]**

La velocitat de reacció indica com varia la concentració d'un reactiu o producte amb el temps.

Unitats de la velocitat de reacció **[0,2p]**

Les unitats serien: **mol L^{-1} s^{-1}**

- *Es correcte qualsevol unitat que impliqui: "concentració / temps"*

Equació de velocitat de la descomposició del N_2O_5: **[0,2p]**

Si la cinètica de la reacció és de primer ordre respecte al N_2O_5, vol dir que l'equació de velocitat és: **$v = k [N_2O_5]$**

Gràfic [N_2O_5] *vs* velocitat (raonament) **[0,3p]**

Per l'equació de velocitat podem deduir que el gràfic "velocitat en front de la concentració de N_2O_5" serà lineal i amb pendent positiu (l'augment de la concentració implica un augment de la velocitat).

⇒ **és correcte el gràfic C**

Pregunta 2b

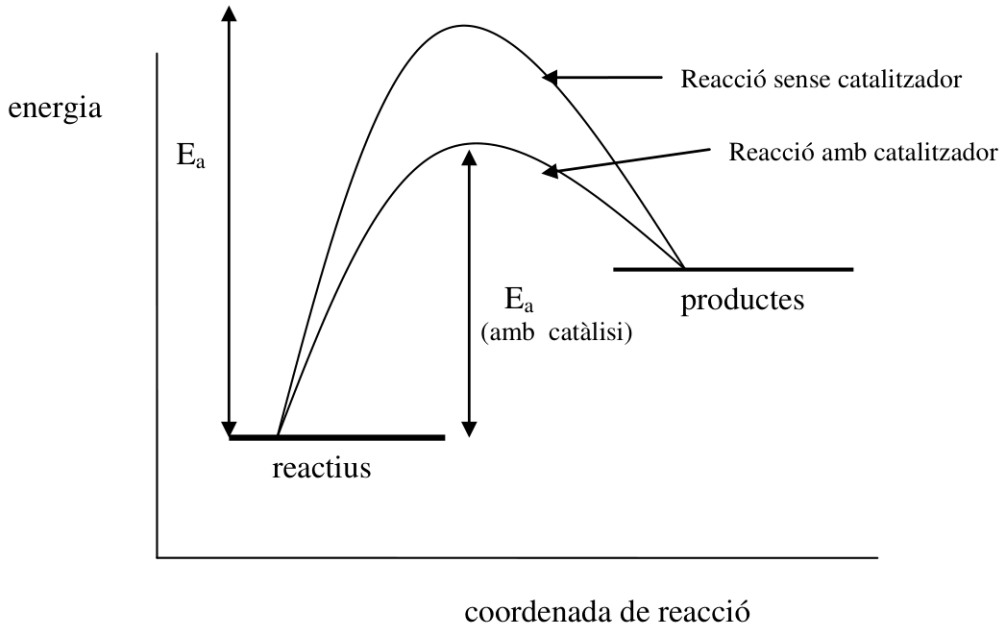
Efecte del catalitzador (model de l'estat de transició o complex activat)

La presència d'un catalitzador en la reacció fa augmentar la velocitat de la reacció. El catalitzador **modifica el mecanisme de reacció**, aconseguint que en el nou mecanisme **disminueixi l'energia d'activació.** **[0,2 p]**

Raonament: **[0,3 p]**

Segons el model cinètic de l'estat de transició o complex activat la velocitat d'una reacció dependrà de la energia d'activació o energia que han d'assolir les molècules de reactius per arribar a l'estat de transició: com més petita sigui més alta serà la velocitat.

Gràfic (opcional)



Efecte de la temperatura (model de col·lisions)

Un augment de temperatura de la reacció (a volum fix) fa **augmentar la velocitat de la reacció.** **[0,2 p]**

Raonament **[0,3 p]**

Segons el model de col·lisions, un augment de temperatura provoca que hi hagi més molècules amb una energia cinètica mínima per xocar i reaccionar.

13. PAU 2017 · Setembre · Sèrie 2 · Exercici 4

Pregunta 4a

L'ordre de reacció respecte al NO_2 és 1, i l'ordre de reacció respecte a l'O_3 és també 1. Això vol dir que l'equació de velocitat serà:

$v = k\,[NO_2] \cdot [O_3]$ **[0,3 p]**

La velocitat d'una reacció ens indica com varia la concentració d'un reactiu o un producte amb el temps. Per tant les unitats de la velocitat serien:

$v = \Delta c / \Delta t$

v: (mol / L) / s

velocitat (v): mol L^{-1} s^{-1} (o mol / L s, o M / s, o M s^{-1}) **[0,3 p]**

Per deduir les unitats de la constant de velocitat, k, cal tenir en compte les unitats de la velocitat, de les concentracions i els ordres parcials de reacció:

Concentracions: mol L^{-1}
velocitat (v): mol L^{-1} s^{-1}

$v = k\,[NO_2] \cdot [O_3]$

$k = v / [NO_2] \cdot [O_3]$

$\Rightarrow$ k: (mol L^{-1} s^{-1}) / [(mol L^{-1}) x (mol L^{-1})]

Les unitats de la constant de velocitat (k) són: mol^{-1} L s^{-1} **[0,4 p]**

Pregunta 4b

Justificació que el mecanisme proposat concorda amb els estudis cinètics **[0,4 p]**

La velocitat d'una reacció depèn de l'etapa més lenta. En aquest cas és l'etapa 1:

Etapa 1: $NO_2(g) + O_3(g) \rightarrow NO_3(g) + O_2(g)$ (lenta)

En ser una etapa elemental, els ordres de reacció coincideixen amb els coeficients estequiomètrics:

velocitat etapa 1 = velocitat de la reacció global: $v = k\,[NO_2] \cdot [O_3]$

L'etapa 1 (etapa lenta) ens diu que la reacció és d'ordre 1 respecte al NO_2 i també d'ordre 1 respecte a l'O_3, i això concorda amb els estudis cinètics.

Segons el model cinètic de col·lisions, la velocitat d'una reacció és proporcional al nombre de xocs entre les molècules de reactius per unitat de volum i temps.

Raonament de quina etapa té un valor més alt d'energia d'activació **[0,3 p]**

L'energia d'activació és l'energia cinètica mínima que cal que assoleixin les molècules de reactius per reaccionar quan xoquen: com més alta sigui més baixa serà la velocitat de la reacció.

L'etapa 1 és la més lenta (velocitat més petita) ⇒ Té un valor més alt de l'energia d'activació.

Raonament de la influència de la temperatura en la velocitat de la reacció **[0,3 p]**

Com més alta sigui la temperatura, més alta serà l'energia cinètica de les molècules. **Això donarà lloc a més xocs** (i més efectius) entre els reactius NO_2 i O_3 i, per tant, més alta serà la velocitat de la reacció.

14. PAU 2017 · Juny · Sèrie 1 · Exercici 3

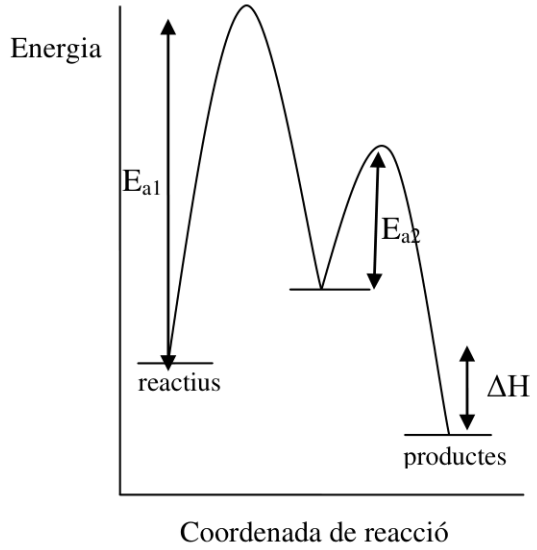
Pregunta 3.a)

Reacció global del procés de descomposició de l'ozó:

Cal sumar les reaccions de les dues etapes elementals:

$2\ O_3 \rightarrow 3\ O_2$ **[0,2 p]**

Representació gràfica de la reacció *(dibuix aproximat):* **[0,8 p]**



E_{a1}: Energia d'activació de l'etapa 1
E_{a2}: Energia d'activació de l'etapa 2
ΔH: Entalpia de la reacció

- *Es penalitzarà 0,2 p si no indiquen bé l'energia d'activació (E_{a1})*
- *Es penalitzarà 0,2 p si no indiquen bé l'energia d'activació (E_{a2})*
- *Es penalitzarà 0,2 p si no indiquen bé l'entalpia de la reacció (ΔH)*
- *Es penalitzarà 0,2 p si indiquen que l'energia de productes és més gran que la de reactius (cal tenir en compte que la reacció és exotèrmica)*

Pregunta 3.b)

Cal emprar el model de l'estat de transició (o complex activat).

Explicació del concepte d'*energia d'activació* **[0,6 p]**

Dins d'un mecanisme de reacció, en una etapa elemental per passar dels reactius als productes cal sempre passar per un estat anomenat *estat de transició* o *complex activat*, que té sempre més energia que reactius i productes. **La diferència d'energia entre aquest estat de transició i els reactius s'anomena 'energia d'activació'.**

Justificació de l'etapa més lenta **[0,4 p]**

L'etapa més lenta és aquella en què cal més energia per passar dels reactius a l'estat de transició, és a dir, la que té una major energia d'activació.

⇒ **L'etapa més lenta en la descomposició de l'ozó és l'etapa 1.**

Pregunta 6

a) $v = k\,[C_2H_4]^a\,[O_3]^b$

Experiments 1 i 2: $[O_3]$ = constant. $v_2 / v_1 = [C_2H_4]_2^a / [C_2H_4]_1^a$

$a = \ln (v_2 / v_1) / \ln ([C_2H_4]_2 / [C_2H_4]_1)$

$a = \ln (3 \times 10^{-12} / 1 \times 10^{-12}) / \ln (1{,}5 \times 10^{-7} / 0{,}5 \times 10^{-12}) = \ln 3 / \ln 3 = 1$

$a = 1$ (ordre parcial de l'etilè) (0,4 punts)

Experiments 1 i 3: $v_3 / v_1 = ([C_2H_4]_3 / [C_2H_4]_1)^a\ ([O_3]_3 / [O_3]_1)^b \Rightarrow$

$b = \ln ((v_3 / v_1)\ ([C_2H_4]_3 / [C_2H_4]_1)) / \ln ([O_3]_3 / [O_3]_1)$

$b = \ln ((4 \times 10^{-12} / 1 \times 10^{-12})\ (0{,}5 \times 10^{-7} / 1 \times 10^{-7})) / \ln (2 \times 10^{-8} / 1 \times 10^{-8}) = \ln 2 / \ln 2 = 1$

$b = 1$ (ordre parcial de l'ozó) (0,4 punts)

Ordre total: $n = a + b = 1 + 1 = 2$ $n = 2$ (ordre total) (0,2 punts)

- *Es pot argumentar, també, que en triplicar la concentració d'etilè fixant una concentració d'ozó (experiments 1 i 2) es triplica la velocitat. Per tant l'ordre parcial de l'etilè és 1.*
- *Es pot argumentar, també, que en duplicar la concentració d'etilè i d'ozó (experiments 1 i 3) es quadruplica la velocitat. Per tant, l'ordre parcial de l'ozó també és 1.*

b) Experiment 1 (es pot agafar qualsevol dels 3 experiments):

$v_1 = k\,[C_2H_4]_1\,[O_3]_1 \Rightarrow k = v_1 / ([C_2H_4]_1\,[O_3]_1)$

$k = 1{,}0 \times 10^{-12}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1} / ((0{,}5 \times 10^{-7}\ \text{mol L}^{-1})\ (1{,}0 \times 10^{-7}\ \text{mol L}^{-1})) = 2000\ \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$

$k = 2000\ \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$ (0,5 punts)

- *Cal donar la màxima puntuació (0,5 p) tot i que els ordres de reacció, calculats en l'apartat a, siguin incorrectes.*

Un augment de la temperatura implica un augment de la constant de velocitat i, per tant, un augment de la velocitat de reacció. Segons la teoria de les col·lisions, quan augmenta la temperatura, augmenta el nombre de xocs i també l'energia de xoc. Per tant, és més probable que reaccionin el reactius, amb la qual cosa augmenta la velocitat de reacció.

(0,5 punts)

16. PAU 2016 · Setembre · Sèrie 1 · Exercici 6

6. CINÈTICA QUÍMICA

a) L'equació de velocitat és del tipus: $v = k\,[O_3]^a\,[NO]^b$

Si comparem els experiments 2 i 3:

$37{,}8 = k\ (0{,}015)^a\ (0{,}030)^b$

$12{,}6 = k\ (0{,}015)^a\ (0{,}010)^b$

Si dividim membre a membre les dues equacions :

$37{,}8 / 12{,}6 = (0{,}030/0{,}010)^b$; $3 = 3^b$; b = 1. L'ordre de la reacció respecte al NO és 1. (0,5 punts)

Si comparem els experiments 1 i 4:

$42 = k\ (0{,}020)^a\ (0{,}025)^1$

$42 = k\ (0{,}010)^a\ (0{,}050)^1$

Si dividim membre a membre les dues equacions:

$42 / 42 = (0{,}020/0{,}010)^a \cdot 1/2$; $1 = 2^a \cdot 1/2$; $2^a = 2$; a = 1

L'ordre de la reacció respecte a l'O_3 és 1. (0,5 punts)

NOTA: També podrien calcular cada ordre parcial escrivint les dues equacions de velocitat, dividint l'una per l'altra, aplicant-hi el logaritme neperià i aïllant l'ordre parcial.

b) L'ordre total de la reacció és: n = a + b = 1 + 1 = 2 ordre total = 2 (0,25 punts)

Constant de velocitat: Agafem les dades de l'experiment 1.

$k = (42{,}0) / ((0{,}020)\ (0{,}025)) = 8{,}4 \times 10^4$ L/(mol·s) $k = 8{,}4 \times 10^4\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$ (0,25 punts)

Quan s'afegeix un catalitzador, l'energia d'activació disminueix. Tenint en compte l'equació d'Arrhenius: $k = A \exp(-E_a/RT)$, una disminució d'E_a implica un augment de la constant de velocitat. Si augmenta la constant de velocitat, també augmentarà la velocitat de reacció ja que $v = k\,[O_3]\,[NO]$. Una alternativa és que indiquin que, quan disminueix l'energia d'activació, es més fàcil arribar al complex activat. En conseqüència, la velocitat de reacció augmenta. Per tant, l'addició d'un catalitzador fa disminuir l'energia d'activació i fa augmentar la velocitat de reacció. (0,5 punts)

17. PAU 2016 · Juny · Sèrie 3 · Exercici 7

7. CINÈTICA QUÍMICA

a) $v = k\,[H_2]^a\,[NO]^b$

Experiments 1 i 2: $[H_2]$ = constant. $v_2 / v_1 = [NO]_2^b / [NO]_1^b \Rightarrow$
$b = \ln (v_2 / v_1) / \ln ([NO]_2 / [NO]_1) = \ln (1{,}2 \times 10^{-6} / 4{,}8 \times 10^{-6}) / \ln (1{,}25 \times 10^{-2} / 2{,}5 \times 10^{-2}) = \ln 0{,}25 / \ln 0{,}5 = 2$

$b = 2$ (ordre parcial del NO) (0,4 punts)

Experiments 1 i 3: $[NO]$ = constant. $v_3 / v_1 = ([H_2]_3 / [H_2]_1)^a \Rightarrow$
$a = \ln (v_3 / v_1) / \ln ([H_2]_3 / [H_2]_1) = \ln (9{,}6 \times 10^{-6} / 4{,}8 \times 10^{-6}) / \ln (4 \times 10^{-2} / 2 \times 10^{-2}) = \ln 2 / \ln 2 = 1$

$a = 1$ (ordre parcial del H_2) (0,4 punts)

Ordre total: $n = a + b = 1 + 2 = 3$ $n = 3$ (ordre total) (0,2 punts)

b) Experiment 1: $v_1 = k\,[NO]_1^2\,[H_2]_1 \Rightarrow k = v_1 / ([NO]_1^2\,[H_2]_1) = 4{,}8 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} s^{-1} / $((2{,}5 \times 10^{-2}$ mol $L^{-1})^2\,(2{,}0 \times 10^{-2}$ mol $L^{-1})) = 0{,}384$ L^2 mol^{-2} s^{-1}

$k = 0{,}384$ L^2 mol^{-2} s^{-1} (0,5 punts)

Totes les condicions que facin augmentar l'energia de les partícules produint més xocs i més eficaços faran que augmenti la velocitat de reacció. Aquestes condicions són:
- ↑T: Un augment de la temperatura fa que hi hagin més xocs i amb més energia, de manera que augmentarà la probabilitat de xocs efectius. (0,25 punts)

- ↓V (o ↑P) : En disminuir el volum, la probabilitat de xocs entre molècules augmenta. (0,25 punts)
- ↑n: Un augment del nombre de mols de reactius fa que hi hagin més xocs, de manera que augmentarà la probabilitat de xocs efectius.

N.B. De les 3 maneres aquí explicitades, només cal que n'indiquin 2.

18. PAU 2016 · Juny · Sèrie 5 · Exercici 6

Pregunta 6a

L'equació de velocitat d'una reacció ens indica la relació entre la velocitat i les concentracions de cada reactiu a mesura que avança la reacció:

Equació de velocitat: $v = k\,[A]^m[B]^n$ **[0,2 punts]**

on: k és la constant de velocitat.
m i n són els ordres de reacció respecte dels reactius A i B, respectivament.

Amb les dades de l'exercici sabem que m = 1 i n = 0

$v = k\,[A]^1[B]^0 \Rightarrow$ **v = k [A]** **[0,2 punts]**

Càlcul de la constant de velocitat

Dades: $[A]_o = 1{,}6 \times 10^{-2}$ M
$[B]_o = 4{,}4 \times 10^{-2}$ M
$v_o = 4{,}1 \times 10^{-4}$ M s^{-1}

De l'equació de velocitat deduïm que:

$k = v / [A] \quad \Rightarrow \quad k = 4{,}1 \times 10^{-4} / 1{,}6 \times 10^{-2}$

$\Rightarrow$ **$k = 2{,}56 \times 10^{-2}\ s^{-1}$** **[0,3 punts]**

- *Si no indiquen unitats (o són errònies) es penalitza 0,15 punts.*
- *Considerem correcte el valor que trobi de la constant si l'alumne utilitza l'equació de velocitat que hagi escrit a l'apartat anterior, encara que sigui* errònia *(per qüestions de coherència).*

A mesura que avança la reacció, [A] disminueix (és un reactiu) i, segons l'equació de velocitat, la velocitat disminueix també.

Per tant, quan hagin transcorregut uns minuts d'haver començat la reacció, la velocitat de la reacció haurà disminuït. **[0,3 punts]**

- *És correcte, també, si ho justifiquen a partir d'un altre model cinètic (per qüestions de coherència).*

Pregunta 6b

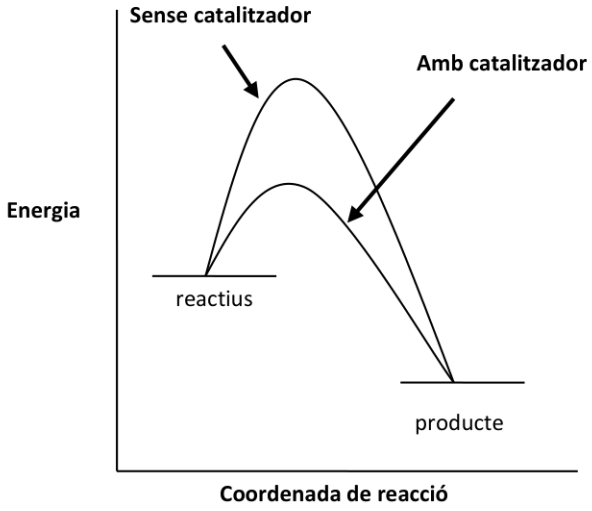
Un **catalitzador** és una substància que posem al recipient reaccional, que **no es consumeix**, però que **augmenta la velocitat de la reacció**. **[0,3 punts]**

Segons el model de l'estat de transició, una reacció per passar de reactius a productes passa per un estat de transició de més energia que els reactius i els productes. La diferència d'energies entre l'estat de transició i els reactius s'anomena **energia d'activació**. El catalitzador **proporciona un mecanisme alternatiu a la reacció: passa per un altre estat de transició que fa que la reacció tingui una energia d'activació més petita i, per tant, la reacció serà més ràpida (i.e. velocitat més alta).**

[0,7 punts]

Opcional

En el gràfic l'energia de reactiu pot ser més gran o més petita que la de reactius.



19. PAU 2015 · Setembre · Sèrie 5 · Exercici 1

Pregunta 1a

Determinació de l'ordre de reacció per a cada reactiu

L'equació de la velocitat de la reacció es pot escriure: $v = k\,[NO]^a \cdot [O_2]^b$
on "a" i "b" són els ordres de reacció respecte al monòxid de nitrogen i l'oxigen, respectivament.

De la taula de dades experimentals podem deduir que:

- En els experiments 1, 2 i 3 la concentració inicial de NO es manté constant. En **doblar** la concentració inicial d'O_2 (experiments 1 i 2) també **es duplica** la velocitat inicial de la reacció, i en **triplicar** la concentració inicial d'O_2 (experiments 1 i 3) **es triplica** la velocitat inicial de la reacció.

  ⇒ Per tant, la **reacció serà d'ordre 1 respecte al O_2** (b=1) **[0,3 p]**

- En els experiments 3, 4 i 5 la concentració inicial de O_2 es manté constant. En **doblar** la concentració inicial de NO (experiments 3 i 4) **es quadruplica** la velocitat inicial de la reacció, i en **triplicar** la concentració inicial de NO inicial (experiments 3 i 5) **es multiplica per 9** la velocitat inicial de la reacció.

  ⇒ Per tant, **la reacció serà d'ordre 2 respecte al NO** (a=2) **[0,3 p]**

Determinació de la constant de velocitat

L'equació de velocitat de la reacció serà: $v = k\,[NO]^2 \cdot [Cl_2]$ **[0,2 p]**

Agafant la velocitat inicial de la reacció i les concentracions inicials de cada reactiu en un experiment (el primer, per exemple) tenim:

Experiment 1:

$7{,}0\text{x}10^{-6} = k \cdot (1{,}0\text{x}10^{-3})^2 \text{ x } (1{,}0\text{x}10^{-3})$

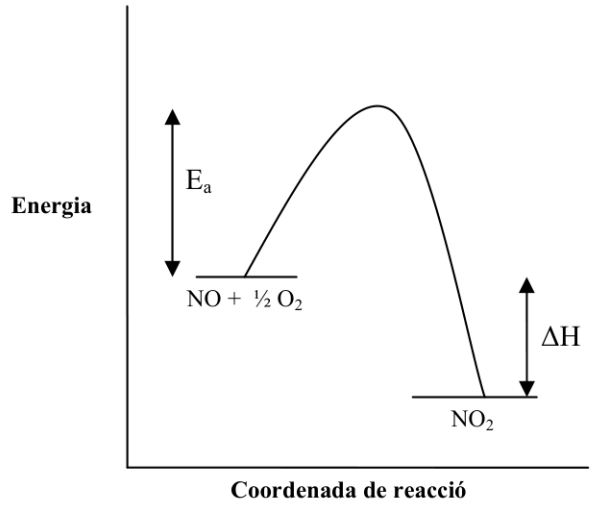
$k = 7{,}0\text{x}10^{-6} \ / \ (1{,}0\text{x}10^{-3})^3$

$k = 7{,}0\text{x}10^3$ $mol^{-2}\,L^2\,s^{-1}$ **[0,2 p]**

- *Si no indiquen unitats (o són errònies) es penalitza 0,1 punts.*

Pregunta 1b

Representació gràfica de la reacció *(dibuix aproximat):* **[0,6 p]**



- *Es penalitzarà 0,2 punts si no indiquen bé la energia d'activació (E_a).*
- *Es penalitzarà 0,2 punts si no indiquen bé l'entalpia de la reacció (*ΔH).
- *Es penalitzarà 0,2 punts si indiquen que la energia de productes és més gran que la de reactius (cal tenir en compte que la reacció és exotèrmica).*

Modificació de l'energia d'activació en afegir un catalitzador **[0,2 p]**

Si la reacció es fa en presència d'un **catalitzador, es modifica el valor de l'energia d'activació (E_a),** ja que la funció del catalitzador és canviar el mecanisme de la reacció i amb això es modifica l'energia d'activació (disminueix) i la velocitat de la reacció (augmenta).

- *Si no ho justifiquen, o aquesta justificació és totalment errònia, es penalitza 0,2 punts.*

Modificació de l'entalpia de la reacció en afegir un catalitzador **[0,2 p]**

Si la reacció es fa en presència d'un **catalitzador,** la reacció global serà la mateixa i per tant la **variació d'entalpia de la reacció no es modifica**, ja que només depèn de l'entalpia de reactius i productes.

- *Si no ho justifiquen, o aquesta justificació és totalment errònia, es penalitza 0,2 punts.*

20. PAU 2015 · Juny · Sèrie 2 · Exercici 6

Pregunta 6a

L'equació de la velocitat de la reacció es pot escriure: $v = k\,[NO]^a \cdot [Cl_2]^b$
on "a" i "b" són els ordres de reacció parcials respecte al monòxid de nitrogen i el clor, respectivament.

En els dos primers experiments, en els quals la concentració de NO es manté constant, en **doblar** la concentració de Cl_2 també **es duplica** la velocitat.
⇒ Per tant, la **reacció serà d'ordre 1 respecte al Cl_2** (b=1) **[0,3 p]**

En els experiments primer i tercer, en els quals la concentració de Cl_2 es manté constant, en **doblar** la concentració de NO **es quadruplica** la velocitat de la reacció.
⇒ Per tant, **la reacció serà d'ordre 2 respecte al NO** (a=2) **[0,3 p]**

L'equació de velocitat de la reacció serà: $v = k\,[NO]^2 \cdot [Cl_2]$ **[0,1 p]**

Agafant la velocitat inicial de la reacció i les concentracions inicials de cada reactiu en un experiment (el primer, per exemple) tenim:

Experiment 1:

$$2{,}27 \cdot 10^{-5} = k \cdot (0{,}0125)^2 \cdot 0{,}0255$$
$$k = 2{,}27 \cdot 10^{-5}/(3{,}984 \cdot 10^{-6})$$

$k = 5{,}70\ mol^{-2}\ L^2\ s^{-1}$ **[0,3 p]**

- *Si no indiquen unitats (o són errònies) es penalitza 0,2 p.*

Pregunta 6b

Model cinètic de col·lisions **[0,4 p]**
Segons aquest model cinètic, la velocitat d'una reacció és proporcional al nombre de xocs entre les molècules de reactius per unitat de volum i temps. Perquè aquests xocs siguin eficaços cal que les molècules tinguin prou energia cinètica per aconseguir que es trenquin enllaços i/o que se'n formin de nous.

Efecte de la temperatura **[0,3 p]**
Un augment de la temperatura implica que tindrem més molècules amb una energia cinètica mínima per fer xocs efectius (és a dir, més proporció de xocs efectius) i, per tant, augmentarà la velocitat de la reacció.

Efecte del volum **[0,3 p]**
En augmentar el volum la probabilitat de xocar les molècules disminueix i, per tant, disminueix la velocitat de la reacció.

21. PAU 2015 · Juny · Sèrie 4 · Exercici 6

Pregunta 6a

Reacció global

Sumem les reaccions de les dues etapes:

$2\ NO_2 + F_2 \rightarrow 2\ NO_2F$ **[0,2 p]**

Ordre de reacció de l'etapa 1

Etapa 1 (lenta): $NO_2 + F_2 \rightarrow NO_2F + F$

Equació de velocitat: $v = k\ [NO_2]^m\ [F_2]^n$

on k és la constant de velocitat
i m i n són els ordres de reacció respecte el NO_2 i el F_2, respectivament

Justificació:
La reacció de l'etapa 1 és una reacció elemental i això ens indica que els ordres d'aquesta reacció coincideixen amb els coeficients estequiomètrics. **[0,2 p]**

⇒ **Ordre de reacció respecte el NO_2 = 1** (m=1)

⇒ **Ordre de reacció respecte el F_2 = 1** (n=1)

[0,2 p]

Equació de velocitat de l'etapa 1

De l'equació de velocitat: $v = k\ [NO_2]^m\ [F_2]^n$, i els ordres de reacció deduïts:

⇒ **$v = k\ [NO_2]\ [F_2]$** **[0,2 p]**

Unitats de la velocitat d'una reacció

⇒ **Unitats de la velocitat són: mol L^{-1} s^{-1}** **[0,2 p]**

- *També és correcte si ho expressen com: mol/Ls, M/s o M s^{-1}.*
- *Es correcte si utilitzen qualsevol altra unitat de concentració i temps (per exemple g L^{-1} min^{-1}).*

Pregunta 6b

Concepte d'energia d'activació **[0,5 p]**

Cal explicar el concepte escollint <u>només un dels dos models</u>.

<u>Segons el model de col·lisions:</u>
L'energia d'activació és l'energia cinètica mínima que ha de tenir una molècula per reaccionar quan xoca amb un altra.

<u>Segons el model de l'estat de transició o complex activat</u>:
L'energia d'activació és la diferència d'energia entre l'estat de transició i els reactius. La reacció només té lloc si les molècules adquireixen prou energia per formar l'estat de transició i travessar la barrera energètica.

Influència de la temperatura en la velocitat d'una reacció

Un augment de temperatura de la reacció fa **augmentar la velocitat de la reacció.**
[0,1 p]

Raonaments: <u>només cal que en proposin un</u> **[0,4 p]**

<u>Segons el model de col·lisions:</u>
Un augment de temperatura provoca que hi hagi més molècules amb una energia cinètica mínima per xocar i reaccionar.

<u>Segons el model de l'estat de transició o complex activat</u>:
Un augment de temperatura fa que les molècules tinguin més energia per superar la barrera energètica que suposa l'energia d'activació (diferència d'energia entre reactius i estat de transició).

Pregunta 6

a) La reacció global la trobem sumant les equacions de les tres etapes del mecanisme de reacció:

Etapa 1: $Ce^{4+} + Mn^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Mn^{3+}$
Etapa 2: $Ce^{4+} + Mn^{3+} \rightarrow Ce^{3+} + Mn^{4+}$
Etapa 3: $Tl^{+} + Mn^{4+} \rightarrow Tl^{3+} + Mn^{2+}$

Reacció global: $2\ Ce^{4+} + Tl^{+} \rightarrow 2\ Ce^{3+} + Tl^{3+}$ **[0,3 p]**

Concepte de catalitzador:

Un catalitzador és una substància que s'afegeix a la reacció (sense consumir-se) i ens augmenta la velocitat de la reacció. **[0,2 p]**

Com intervé el catalitzador en la cinètica d'una reacció: **[0,5 p]**

El catalitzador modifica el mecanisme de reacció, aconseguint que en el nou mecanisme disminueixi l'energia d'activació.

Justificació: han d'emprar UN del dos models

Justificació 1 (model cinètic de l'estat de transició o complex activat)

Segons el model cinètic de l'estat de transició o complex activat la velocitat d'una reacció dependrà de la energia d'activació o energia que han d'assolir les molècules de reactius per arribar a l'estat de transició: com més petita sigui més alta serà la velocitat.

Justificació 2 (model cinètic de col·lisions)

Segons el model cinètic de col·lisions, la velocitat d'una reacció és proporcional al nombre de xocs entre les molècules de reactius per unitat de volum i temps. L'energia d'activació és l'energia cinètica mínima que cal que assoleixin les molècules de reactius per reaccionar quan xoquen: com més petita sigui més alta serà la velocitat.

- *Si no ho justifiquen amb un model es penalitza 0,3 p.*

Pregunta 6

b) La reacció global segueix una cinètica d'ordre 1 respecte al Ce^{4+} i d'ordre 1 respecte al Mn^{2+}. L'equació de la velocitat de la reacció global és:

$v = k\,[Ce^{4+}] \cdot [Mn^{2+}]$ **[0,3 p]**

La velocitat d'una reacció ens indica la variació de la concentració d'un reactiu o producte quan varia el temps. Per tant tindrà **unitats de concentració dividit per temps**:

$v = \Delta c / \Delta t$

$\Rightarrow$ Unitat de la velocitat $\Rightarrow$ $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ **[0,3 p]**

- *Si donen bé les unitats, però sense justificar-les es penalitzarà 0,2 p.*
- *És correcte si ho expressen com: $M \cdot s^{-1}$, M/s ó mol/L·s*

Les unitats de la constant de velocitat depenen de l'ordre total de la reacció (en aquest cas 2):

$k = v / [Ce^{4+}] \cdot [Mn^{2+}]$

unitats de k $\Rightarrow$ $(mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}) / [(mol \cdot L^{-1}) \cdot (mol \cdot L^{-1})]$

Unitats de k $\Rightarrow$ $mol^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$ **[0,4 p]**

- *Si donen bé les unitats, però sense justificar-les es penalitzarà 0,2 p.*
- *És correcte si ho expressen com: $M^{-1} \cdot s^{-1}$, $(M \cdot s)^{-1}$, 1/M·s ó L/mol·s.*

.

23. PAU 2014 · Juny · Sèrie 3 · Exercici 1

Pregunta 1

a) L'ordre de reacció respecte al peròxid d'hidrogen és 1, i l'ordre de reacció respecte al iodur és també 1. Això vol dir que l'equació de velocitat serà:

$v = k\,[H_2O_2]\cdot[I^-]$ **[0,2 p]**

L'ordre total de la reacció és igual suma dels ordres parcials respecte a cada espècie. Per tant: ordre total = 1 + 1 = 2

L'ordre total de la reacció és 2 **[0,2 p]**

Els ions iodur tenen la funció de catalitzar la reacció de descomposició de l'aigua oxigenada, és a dir **augmentar la seva velocitat**. Ens diuen que la reacció descomposició és **molt lenta** (sense iodur) i que **es veu facilitada** en presència de iodur. **[0,2 p]**

(opcional)

A més, com es veu en el mecanisme de la reacció, els ions iodur no es consumeixen en la reacció; estan com a reactius en l'etapa 1 i com a producte en l'etapa 2.

Per deduir les unitats de la constant de velocitat, k, cal tenir en compte les unitats de la velocitat, de les concentracions i els ordres parcials de reacció:

Velocitat (v): mol L^{-1} s^{-1}

Concentracions: mol L^{-1}

$v = k\,[H_2O_2]\cdot[I^-]$

$k = v / [H_2O_2]\cdot[I^-] \Rightarrow$ k: (mol L^{-1} s^{-1}) / [(mol L^{-1}) x (mol L^{-1})]

Les unitats de la constant de velocitat (k) són: mol^{-1} L s^{-1} **[0,4 p]**

- *Si l'alumne indica correctament les unitats de la constant de velocitat, però no les dedueix es penalitza 0,2 p.*

b) **La figura 2 representa millor la descomposició** del peròxid d'hidrogen en presència d'ions iodur, ja que **en ser l'etapa 1 lenta és la que ha de tenir l'energia d'activació més gran (A > B).** **[0,4 p]**

Les lletres A, B i C representen:

A: Energia d'activació de l'etapa 1 (ó reacció elemental 1)
B: Energia d'activació de l'etapa 2 (ó reacció elemental 2)
C: Entalpia de la reacció

[0,3 p]

La reacció és exotèrmica, ja que l'energia dels productes és inferior a l'energia dels reactius ($\Delta H < 0$). **[0,3 p]**

24. PAU 2014 · Juny · Sèrie 4 · Exercici 5

Pregunta 5

a) Reacció: α-D-glucopiranosa ⇆ β-D-glucopiranosa

La constant d'equilibri a 20 °C és:

K_c = [β-D-glucopiranosa] / [α-D-glucopiranosa] **[0,3 p]**

K_c = (mols de β-D-glucopiranosa / V) / ([α-D-glucopiranosa / V)

⇒ El volum no afecta. Podem calcular la K_c amb el nombre de mols.

De 100 g de mescla tenim, en equilibri: 34 g de α-D-glucopiranosa i 66 g β-D-glucopiranosa.

mols de β-D-glucopiranosa = (66 g) / (180 g/mol) = **0,3666**

mols de α-D-glucopiranosa = (34 g) / (180 g/mol) = **0,1888**

[0,3 p]

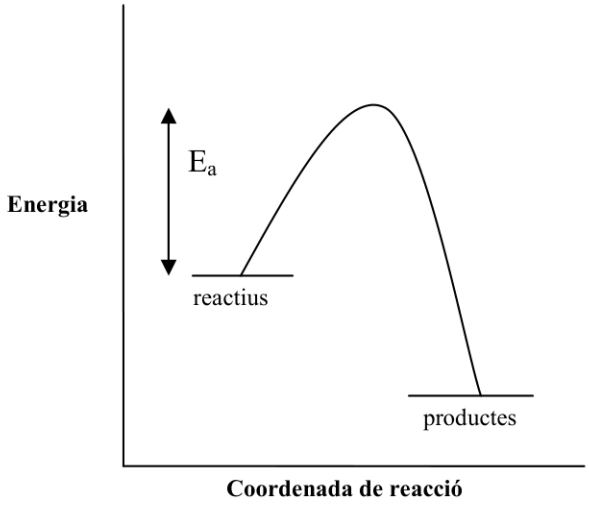
K_c = (0,3666) / (0,1888)

⇒ **K_c = 1,94** **[0,4 p]**

- *Si indiquen la K_c amb unitats es penalitzarà 0,2 p.*

Pregunta 5

b) Perfil de la reacció (dibuix aproximat). **[0,6 p]**



- Quan la reacció es realitza en un medi fortament àcid ($[H_3O^+]$=1 M) la constant de velocitat augmenta, és a dir augmenta la velocitat de la reacció. El canvi és degut a que els ions ($[H_3O^+]$ catalitzen la reacció, canviant el seu mecanisme i disminuint el valor de l'energia d'activació (E_a). **[0,4 p]**

25. PAU 2013 · Setembre · Sèrie 1 · Exercici 4

Pregunta 4

a) Els exponents que apareixen a les concentracions ens indiquen els ordres parcials de la reacció respecte a cada reactiu. Si l'equació de velocitat és: $v = k\,[C_2H_5NS][H_3O^+]$, tenim:

Ordre parcial respecte $C_2H_5NS = 1$

Ordre parcial respecte $H_3O^+ = 1$

L'ordre total és la suma dels ordres parcials $\Rightarrow$ **Ordre total de la reacció = 2**

[0,2 p]

La velocitat d'una reacció ens indica la variació de la concentració d'un reactiu o producte en variar el temps.

$v = \Delta c / \Delta t = (mol / L) / (s)$

Unitats de la velocitat (v) $\Rightarrow$ $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ (ó $M \cdot s^{-1}$)

[0,4 p]

Per raonar les unitats de la constant de velocitat, agafem l'expressió de la velocitat i aïllem la constant:

$k = v / [C_2H_5NS][H_3O^+] = (mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}) / [(mol \cdot L^{-1}) \cdot (mol \cdot L^{-1})]$

Unitats de k $\Rightarrow$ $mol^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$

[0,4 p]

b) L'HCl 0,15 M (o l'àcid acètic) ens aporta una determinada concentració de H_3O^+. Això implica una determinada velocitat de la reacció: $v = k\,[C_2H_5NS][H_3O^+]$

Opcional: $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

Si addicionem NaOH, els ions OH^- reaccionaran amb l'HCl 0,15 M; disminuirà la concentració de HCl i, també, la concentració d'ions H_3O^+ a la solució. Segons l'equació de velocitat, aquesta és proporcional a la concentració d'ions H_3O^+.

$\Rightarrow$ Per tant la velocitat de la reacció disminuirà. **[0,5 p]**

Reacció (opcional): $OH^- + HCl \rightarrow H_2O + Cl^-$

Si substituïm l'HCl 0,15 M per àcid acètic 0,15 M, **estem canviant un àcid fort per un àcid feble.**

A la mateixa concentració, l'àcid feble ens dóna menys concentració de H_3O^+, i per tant **disminuirà la velocitat de la reacció**. **[0,5 p]**

Reaccions (opcionals): $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

$CH_3COOH + H_2O \leftrightarrows CH_3COO^- + H_3O^+$

26. PAU 2013 · Juny · Sèrie 3 · Exercici 5

Pregunta 5

a) Si introduïm, inicialment, la mateixa quantitat en mols de NO i H_2 en un reactor de volum fix, quan la concentració de NO és 0,15 M la de H_2 és també 0,15 M, ja que l'estequiometria de la reacció és 2 a 2 (ó 1 a 1)

A temps t: Si [NO] = 0, 15 M $\Rightarrow$ **$[H_2]$ = 0, 15 M** **[0,2 p]**

Equació de velocitat: $v = k\,[NO]^a\,[H_2]^b$

L'enunciat ens indica que:

constant de velocitat = k = 6,32 $mol^{-2}\ L^2\ s^{-1}$

ordre parcial respecte el NO = a = 2

ordre parcial respecte el H_2 = b = 1

Per tant, **l'equació de velocitat és: $v = 6{,}32\,[NO]^2\,[H_2]^1$** **[0,4 p]**

Aplicant les dades de concentració a l'equació de velocitat tenim:

$v = 6{,}32 \times (0{,}15)^2 \times (0{,}15)$

$v = 0{,}0213\ mol\ L^{-1}\ s^{-1} = 2{,}13 \cdot 10^{-2}\ mol\ L^{-1}\ s^{-1}$

La velocitat de la reacció, en l'instant demanat, és de $2{,}13 \cdot 10^{-2}\ mol\ L^{-1}\ s^{-1}$

[0,4 p]

Pregunta 5

b) La presència d'un catalitzador en la reacció fa **augmentar la velocitat de la reacció.**

[0,1 p]

El catalitzador modifica el mecanisme de reacció, aconseguint que en el nou mecanisme disminueixi l'energia d'activació.

[0,2 p]

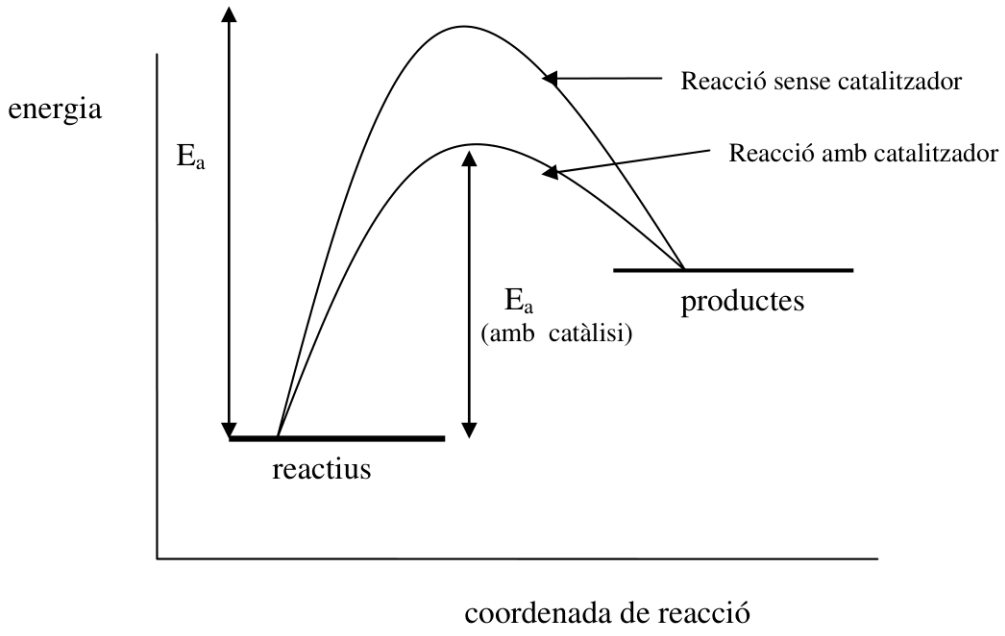
Possibles raonaments:
Segons el model cinètic de l'estat de transició o complex activat la velocitat d'una reacció dependrà de la energia d'activació o energia que han d'assolir les molècules de reactius per arribar a l'estat de transició: com més petita sigui més alta serà la velocitat.

ó

Segons el model cinètic de col·lisions, la velocitat d'una reacció és proporcional al nombre de xocs entre les molècules de reactius per unitat de volum i temps. L'energia d'activació és l'energia cinètica mínima que cal que assoleixin les molècules de reactius per reaccionar quan xoquen: com més petita sigui més alta serà la velocitat.

[0,2 p]

Gràfic (opcional)



Pregunta 5b (continua)

Un augment de temperatura de la reacció (a volum fix) fa **augmentar la velocitat de la reacció.**

[0,1 p]

Possibles raonaments:

Segons el model de col·lisions, un augment de temperatura provoca que hi hagi més molècules amb una energia cinètica mínima per xocar i reaccionar.

ó

Segons el model de l'estat de transició o complex activat, un augment de temperatura fa que les molècules tinguin més energia per superar la barrera energètica que suposa l'energia d'activació (diferència d'energia entre reactius i estat de transició).

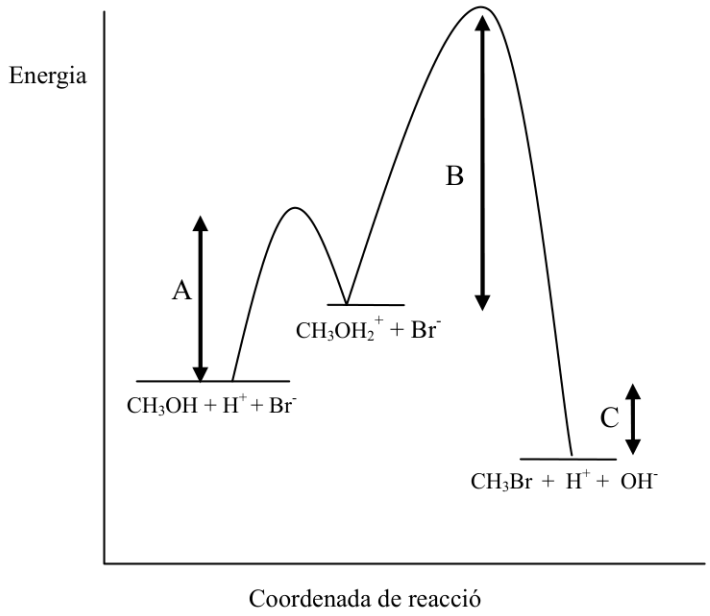
També es pot raonar mitjançant l'equació Arrhenius, indicant que un augment de la temperatura modifica la constant de velocitat. En augmentar la temperatura augmenta d'una forma exponencial la constant de velocitat, i per tant, la velocitat de la reacció.

[0,4 p]

27. PAU 2012 · Setembre · Sèrie 4 · Exercici 5

Pregunta 5

a) En el diagrama**:**



A: representa d'energia d'activació de la primera etapa del mecanisme de reacció (reacció del metanol amb H^+ per formar $CH_3OH_2^{+)}$

B: representa d'energia d'activació de la segona etapa del mecanisme de reacció (reacció del $CH_3OH_2^+$ amb Br^- per formar CH_3Br, H^+ i OH^-).

[0,3 p]

C: representa l'entalpia de la reacció global. **[0,2 p]**

L'etapa més lenta del mecanisme de reacció és la segona, perquè té l'energia d'activació més alta. Els reactius d'aquesta etapa tenen més dificultat per formar els productes que no els de la primera etapa.

[0,3 p]

La reacció de formació del bromur de metil a partir de metanol, catalitzada en medi àcid, és exotèrmica, ja que en el diagrama es visualitza que l'energia dels productes és menor que la dels reactius.

[0,2 p]

Pregunta 5

b) Un **intermedi de reacció** és una substància que es forma en una de les etapes d'un mecanisme de reacció, però que reacciona en una altra etapa, degut a que és una espècie força reactiva. No apareix en la reacció global, ni com a reactiu ni com a producte.

[0,4 p]

Un estat de transició o complex activat és el punt del diagrama *energia vs coordenada de reacció* que té més energia que els reactius i que els productes, en una etapa del mecanisme de la reacció.

[0,4 p]

En el mecanisme de reacció de formació del bromur de metil a partir de metanol, en medi àcid, tenim:

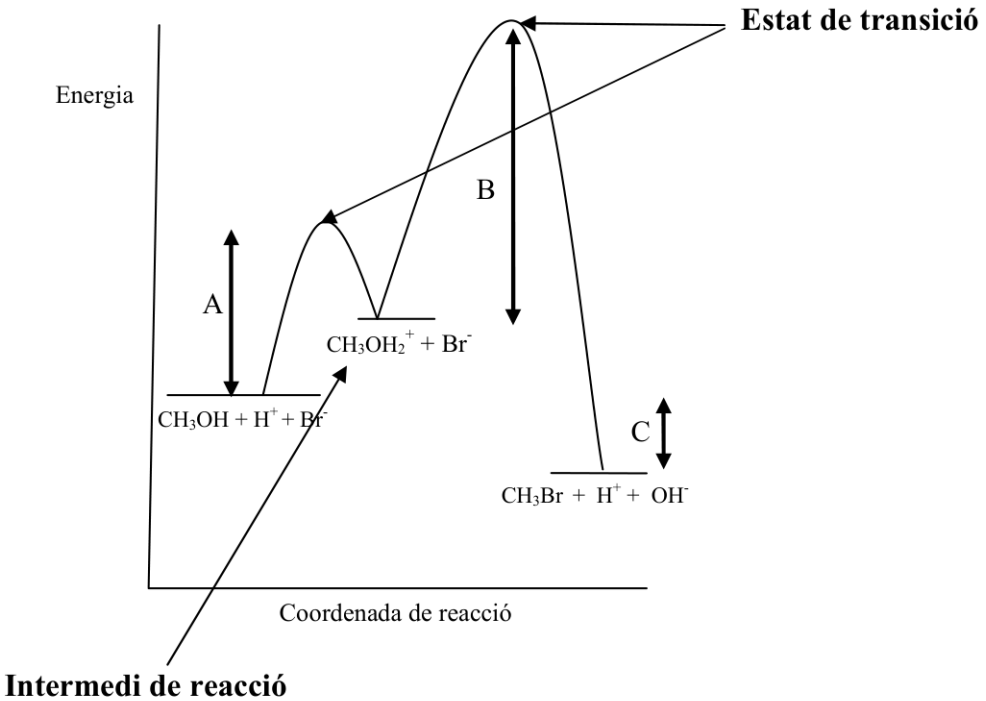
- Un intermedi de reacció.

Opcionalment es pot indicar que és l'ió $CH_3OH_2^+$

- Dos estats de transició (un per cada etapa del mecanisme)

[0,2 p]

Opcionalment:



28. PAU 2012 · Juny · Sèrie 3 · Exercici 1

Pregunta 1

a) L'equació de la velocitat de la reacció es pot posar:

$v = k\,[CH_3CH_2Cl]^a \cdot [OH^-]^b$

on "a" i "b" són els ordres de reacció parcials respecte el cloroetà i l'ió hidroxil, respectivament.

[0,2 p]

Si tenint en compte els dos primers experiments, en els quals la concentració de OH^- es manté constant, en doblar la concentració del cloroetà també es duplica la velocitat; per tant, la **reacció serà d'ordre 1 respecte el cloroetà** (a=1)

[0,3 p]

Si tenint en compte els experiments segon i tercer, en els quals la concentració de cloroetà es manté constant, en triplicar la concentració d'ions hidroxil també es triplica la velocitat de la reacció; per tant, serà **la reacció serà d'ordre 1 respecte l'hidroxil** (b=1)

[0,3 p]

L'ordre total de la reacció (n) serà la suma dels ordres de la reacció respecte cada reactiu:

$n = a + b = 1 + 1 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{n = 2}$ **[0,2 p]**

b) L'equació de velocitat de la reacció serà: $v = k\,[CH_3CH_2Cl]^1\,[OH^-]^1$

[0,3 p]

Agafant la velocitat inicial de la reacció i les concentracions inicials de cada reactiu en un experiment (el primer per exemple) tenim:

Experiment 1:

$8{,}60 \cdot 10^{-8} = k \cdot 0{,}01 \cdot 0{,}02$ **[0,2 p]**

$k = 8{,}60 \cdot 10^{-8}/(0{,}0002)$

$\mathbf{k = 4{,}3 \cdot 10^{-4}\ mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}}$ **[0,5 p]**

29. PAU 2011 · Setembre · Sèrie 2 · Exercici 3

Pregunta 3

a) L'expressió de la velocitat de la reacció amb la concentració dels reactius serà:

$v = k\,[H_2O_2]^x$

on x és l'ordre de reacció respecte el peròxid d'hidrogen. **[0,2 p]**

En les experiències 1 i 2, si comparem com augmenta la velocitat inicial en augmentar la concentració de peròxid tenim:

$[H_2O_2]_{exp2} / [H_2O_2]_{exp1} = 0,20 / 0,10 = 2 \quad \Rightarrow \quad v_{exp2} / v_{exp\,1} = 8,5 / 4,2 = 2,02$

En les experiències 1 i 3, si comparem com augmenta la velocitat inicial en augmentar la concentració de peròxid tenim:

$[H_2O_2]_{exp3} / [H_2O_2]_{exp1} = 0,30 / 0,10 = 3 \quad \Rightarrow \quad v_{exp3} / v_{exp1} = 12,7 / 4,2 = 3,02$

En les experiències 1 i 4, si comparem com augmenta la velocitat inicial en augmentar la concentració de peròxid tenim:

$[H_2O_2]_{exp4} / [H_2O_2]_{exp1} = 0,40 / 0,10 = 4 \quad \Rightarrow \quad v_{exp4} / v_{exp\,1} = 16,8 / 4,2 = 4,00$

Observem que, en duplicar la concentració de peròxid d'hidrogen es duplica (2^1) la velocitat, en triplicar-la es triplica (3^1) la velocitat i en quadruplicar-la es quadruplica (4^1) la velocitat.

Això ens indica **que l'ordre de reacció respecta el peròxid d'hidrogen és 1.**

[0,5 p]

- *Es considerarà correcte la justificació de l'ordre de la reacció respecte el peròxid d'hidrogen si l'alumne compara, només, dos experiments (l'1 i el 2, o l'1 i el 3, ...).*

Escrivim, ara, l'equació de velocitat de la reacció: $v = k\,[H_2O_2]$

Aïllant la constant de velocitat: $k = v / [H_2O_2]$

Agafant **qualsevol experiència**, per exemple la primera, tenim:

$v = 4,2\ \mu mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1} \times (1\ mol / 10^6\ \mu mol) = 4,2 \cdot 10^{-6}\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$

$k = 4,2 \cdot 10^{-6}\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1} / 0,10\ mol \cdot L^{-1}$

$k = 4,2 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$ **[0,3 p]**

Pregunta 3

b) **L'ordre de reacció respecte al peròxid d'hidrogen és zero quan la concentració de peròxid d'hidrogen és alta,** ja que en el gràfic s'observa que quan la concentració de peròxid d'hidrogen és alta un augment de la concentració d'aquest reactiu no modifica la velocitat de la reacció (pendent zero en el gràfic). **[0,6 p]**

L'equació de velocitat de la reacció és: $v = k\,[H_2O]^0$

Es a dir: **$v = k$** **[0,2 p]**

Les unitats de la constant de velocitat seran les mateixes que les de la velocitat:

$mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ (ó $\mu mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$) **[0,2 p]**

30. PAU 2011 · Juny · Sèrie 1 · Exercici 6

Pregunta 6

a) La velocitat d'una reacció és igual a la constant de velocitat multiplicada per la concentració de cada reactiu elevat al seu ordre de reacció:

Equació velocitat $\mathbf{v = k\,[NO]^2\,[O_2]}$ **[0,3 p]**

La velocitat ens indica la variació de la concentració d'un reactiu o producte quan varia el temps. Per tant tindrà unitats de concentració dividit per temps:

Unitat de la velocitat $\Rightarrow$ $\mathbf{mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}$ **[0,3 p]**

Les unitats de la constant de velocitat (k) depenen de l'ordre total de la reacció (en aquest cas 3):

$k = v / ([A]^2\,[B])$ unitats de k $\Rightarrow (mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}) /[\,(mol^2\,L^{-2})\,(mol\,L^{-1})]$

Unitats de k $\Rightarrow$ $\mathbf{mol^{-2} \cdot L^2 \cdot s^{-1}}$ **[0,4 p]**

Pregunta 6

b) **<u>Efecte de la temperatura (volum constant)</u>**

<u>Raonament 1:</u>

Un augment de la temperatura, a volum constant, implica que tindrem més molècules amb una energia cinètica mínima per fer xocs efectius i, per tant, augmentarà la velocitat de la reacció (model de col·lisions). **[0,5 p]**

ó **<u>Raonament 2</u>:**

També es pot raonar indicant que l'augment de la temperatura provoca un augment de la constant de velocitat. De l'equació de velocitat es dedueix que augmentarà la velocitat ja que la constant de velocitat augmenta i les concentracions no s'han modificat en mantenir el volum. **[0,5 p]**

<u>Efecte del volum (a temperatura constant)</u>

<u>Raonament 1:</u>

Si es raona mitjançant el model de col·lisions, podem dir **que en augmentar el volum la probabilitat de xocar les molècules disminueix** i, per tant, disminueix la velocitat de la reacció (en mantenir la temperatura no ha variat l'energia cinètica). **[0,5 p]**

ó **<u>Raonament 2:</u>**

També es pot raonar indicant que si augmentem el volum, i es manté la temperatura, les concentracions dels reactius disminueixen (mantenint-se la constant de velocitat). De l'equació de velocitat deduïm que disminuirà la velocitat de la reacció**.** **[0,5 p]**

31. PAU 2011 · Juny · Sèrie 4 · Exercici 7

Pregunta 7

a) L'alumne pot deduir, raonadament, l'ordre de la reacció i el valor de la constant de velocitat seguint, entre d'altres, aquests dos procediments:

Procediment 1

L'expressió de la velocitat de la reacció de descomposició de l'etanal es pot escriure així: $v = k \cdot [CH_3CHO]^a$

on "a" és l'ordre de la reacció i "k" la constant de velocitat. **[0,2 p]**

Fent els logaritmes, l'expressió queda:

$\log v = \log k + a \cdot \log [A]$ **[0,2 p]**

Comparant amb l'equació proporcionada: log v = 5,17 + 2 log [etanal], deduïm que:

Ordre de reacció a = 2 **[0,3 p]**

El logaritme de la constant de velocitat és: log k = 5,17

Constant de velocitat $k = 10^{5,17}$

$k = 1{,}48 \cdot 10^5$ $mol^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$ **[0,3 p]**

Procediment 2

A partir de l'expressió donada: log v = 5,17 + 2 log [etanal]

Si hi substituïm dos valors de concentració d'etanal per veure què li succeeix a la velocitat en doblar la concentració de reactiu (per exemple 1 M i 2 M) tenim:

[0,2 p]

[etanal] = 1 M

log v = 5,17 + 2·log 1 = 5,17 + 2·0 = 5,17

$v = 10^{5,17}$ mol·L^{-1}·s^{-1} = 1,48·10^5 mol·L^{-1}·s^{-1}

[etanal] = 2 M

log v = 5,17 + 2·log 2 = 5,17 + 2·0,30 = 5,77

$v = 10^{5,77}$ mol·L^{-1}·s^{-1} = 5,89·10^5 mol·L^{-1}·s^{-1}

El quocient de velocitats és: 5,89·10^5 / 1,48·10^5 = 3,98 ~ 4 **[0,2 p]**

En doblar la concentració de reactiu (etanal) la velocitat s'ha quadruplicat (2^2).

L'ordre de la reacció és dos: a = 2 **[0,3 p]**

Substituint en l'equació de velocitat obtenim la constant de velocitat:

$k = v/[etanal]^2 \Rightarrow k = 1,48\cdot10^5 / 1^2$

k = 1,48·10^5 mol^{-1} · L · s^{-1} **[0,3 p]**

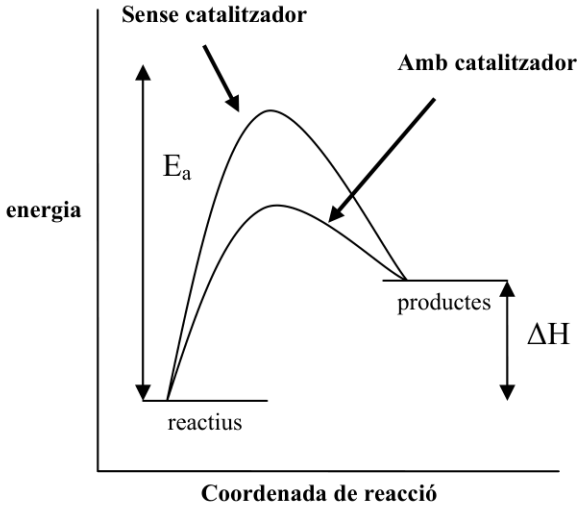
Pregunta 7

b) Perfil de la reacció sense catalitzador (dibuix aproximat). **[0,4 p]**

Perfil de la reacció amb catalitzador (no és obligatori fer el dibuix)

Quan s'empra un catalitzador disminueix el valor de l'energia d'activació (E_a), sense variar l'entalpia (ΔH) **[0,3 p]**

Dibuix aproximat del perfil de la reacció:



Segons el model de l'estat de transició, el mecanisme de la reacció canvia amb presència d'un catalitzador, provocant que la velocitat sigui més gran en disminuir l'energia d'activació, és a dir la barrera d'energia entre els reactius i l'estat de transició (complex activat). **[0,3 p]**

32. PAU 2010 · Setembre · Sèrie 2 · Exercici 5

Solució no disponible: la pauta oficial no la inclou o no s'ha pogut localitzar.

33. PAU 2010 · Juny · Sèrie 1 · Exercici 7

Pregunta 7

a) Es tracta d'una **reacció per etapes** ja que per passar del reactiu A al producte C passem per un intermediari de reacció (B): **[0,3 p]**

Etapa 1 $A \rightarrow B$

Etapa 2 $B \rightarrow C$

B representa l'intermediari de reacció (espècie activa) que apareix dins del mecanisme de la reacció. **[0,3 p]**

Les magnituds D i E representen les energies d'activació de les dues etapes de la reacció. **[0,4 p]**

b) **La reacció és exotèrmica,** ja que l'energia de C (productes) és més petita que la d'A (reactius): la reacció desprèn calor. **[0,4 p]**

Si la reacció es fa en presència **d'un catalitzador, es modifica el valor de l'energia d'activació (D),** ja que la funció del catalitzador és canviar el mecanisme de la reacció; amb això es modifica l'energia d'activació i la velocitat de la reacció.
[0,3 p]

Si la reacció es fa en presència **d'un catalitzador, la reacció global serà la mateixa** i per tant la **variació d'entalpia no es modifica**, ja que només depèn de l'entalpia de reactius i productes.
[0,3 p]

34. PAU 2009 · Setembre · Sèrie 1 · Exercici 5 (Opció A)

Exercici 5-A

5.1 Reaccions en estat sòlid i en solució

En els reactius sòlids les partícules es troben agregades i són d'una mida molt gran en comparació amb les dimensions moleculars o iòniques. A més, en estat sòlid aquestes partícules no gaudeixen de la mobilitat necessària per col·lisionar entre sí de manera efectiva i donar lloc als productes de reacció. Ben al contrari, en el decurs de la dissolució dels sòlids s'originen entitats de dimensions molt petites (ions, molècules,...) que gaudeixen de la mobilitat suficient per a que pugui tenir lloc la reacció (possibilitat de col·lisions efectives).

Conceptes a considerar: en solució els reactius donen lloc a entitats amb dimensions moleculars o iòniques que tenen lliure moviment i capacitat de xoc efectiu.

Si s'indiquen dues raons, en la línia de les citades i amb el sentit correcte: [0,8 punts]

5.2 Efecte de la temperatura

Un dels factors que condiciona la velocitat d'una reacció és la temperatura. En una reacció entre gasos, en augmentar la temperatura augmenta l'energia cinètica de les molècules de reactius i, en conseqüència, les col·lisions entre elles són més freqüents i efectives.

[0,6 punts]

5.3 Espontaneïtat de la combustió del butà

Des d'un punt de vista termodinàmic, per tal que una reacció es produeixi cal que $\Delta G < 0$. Amb això, però, no n'hi ha prou. Cal, a més, que la reacció manifesti una velocitat prou significativa per a que la reacció sigui evident.
En el cas de les combustions dels hidrocarburs, es compleix que $\Delta G < 0$ (criteri d'espontaneïtat de la reacció) per bé que l'energia d'activació d'aquestes reaccions es tan gran que, a efectes pràctics, les combustions no tenen lloc si no s'aporta l'energia necessària (en forma d'una flama, una guspira,...) per a que els reactius puguin superar la barrera energètica que suposa l'energia d'activació). Un cop començada la reacció, gràcies a la calor que s'allibera en la combustió, aquesta continua progressant de manera autònoma.

[0,6 punts]

35. PAU 2009 · Juny · Sèrie 4 · Exercici 5 (Opció A)

Exercici 5A

5.1 Efecte de la temperatura en la velocitat d'una reacció en fase gasosa

En augmentar la temperatura, augmenta l'energia cinètica de les molècules i, per aquesta raó, augmenta també la freqüència dels xocs i l'energia bescanviada quan tenen lloc els xocs. D'aquesta manera, en les reaccions en fase gasosa, en augmentar la temperatura augmenta també la velocitat de la reacció.

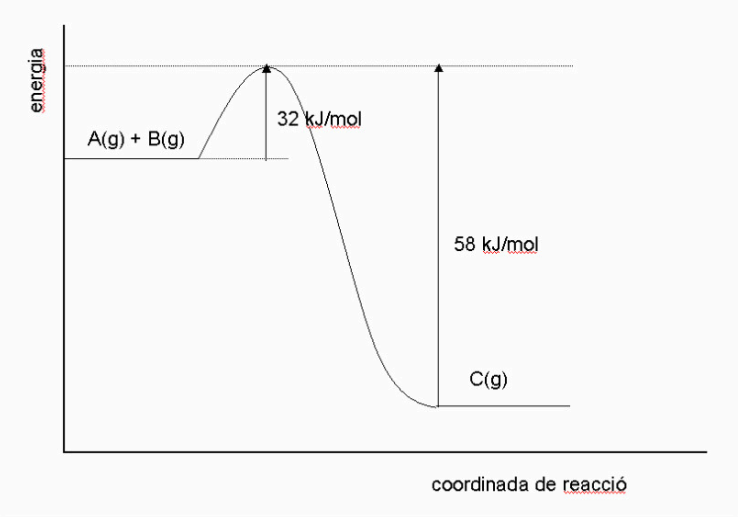
[0,6 punt]

5.2 Efecte de la reducció del volum en la velocitat d'una reacció irreversible en fase gasosa

En reduir el volum on té lloc una reacció irreversible en fase gasosa, augmenta la velocitat de formació dels productes. Això és degut a que en disminuir el volum, augmenta la concentració dels reactius i, en conseqüència, la freqüència dels xocs entre les seves molècules.

[0,6 punt]

5.3 Caràcter exotèrmic o endotèrmic de la reacció:



El diagrama energètic corresponent a les reaccions indicades en l'enunciat es pot representar (representació no escalada) de la següent manera:

Del diagrama adjunt es desprèn que la reacció:

$$A(g) + B(g) \rightarrow C(g)$$

és una reacció exotèrmica.

[0,8 punt]

OPCIÓ B

36. PAU 2008 · Setembre · Sèrie 4 · Exercici 5 (Opció A)

5.1 Energia d'activació:

Valor aproximat de l'energia d'activació = 200 – 150 = 50 kJ [0,5 punts]

5.2 Significat de X:

X representa el complex activat, que no es tracta d'un compost químic ben definit si no d'una entitat química resultat de l'aproximació dels reactius a una distància suficient per a que es produeixi una reorganització del conjunt d'àtoms presents i tingui lloc la formació dels productes de reacció.

Es valorarà amb la puntuació màxima si s'indica que X representa el complex activat de la reacció.

[0,5 punts]

5.3 Càlcul de ΔH de la reacció: 50 – 150 = - 100 kJ
de manera que la reacció serà exotèrmica [0,3 + 0,2 punts]

5.4 Dibuix de la corba corresponent al procés catalitzat:
La corba que es dibuixi per a la reacció catalitzada haurà tenir el mateix origen i el mateix final que la corba de la figura, però haurà de presentar una energia d'activació menor.
[0,5 punts]

37. PAU 2008 · Juny · Sèrie 2 · Exercici 2

2.1 Modificació de la velocitat de dissolució àcida del $CaCO_3$

Disminució de la mida de les partícules del sòlid (p.ex. per mòlta), cosa que dóna lloc a una major superfície de contacte entre el $CaCO_3$ i la solució de HCl.
[0,5 punts]
Augment de la concentració d'HCl. [0,5 punts]

També es pot considerar l'augment de l'agitació de la solució on té lloc la reacció.

2.2 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, tan sols, depèn de la temperatura.
[0,5 punts]

2.3 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 augmenti també la velocitat de la reacció.
[0,5 punts]

38. PAU 2003 · Setembre · Sèrie 3 · Exercici 5 (Opció B)

5. Oxidació del diòxid de sofre
   a) Es desplaça cap a l'esquerra, en ser una reacció exotèrmica. [0,5 punts]
   b) Ambdues velocitats augmenten en incrementar-se la temperatura. (Les reaccions s'acceleren a temperatura elevada perquè les molècules poden sobrepassar més fàcilment la barrera d'activació) [0,5 punts]
   c) Un catalitzador és una espècie, diferent dels reactius i productes, que incrementa la velocitat d'una reacció química. El catalitzador no intervé en la reacció global, però sí en alguna de les etapes d'un mecanisme diferent del de la reacció no catalitzada, per al qual l'energia d'activació global és menor. Exemples: catàlisi àcida (per H^+); sòlids en catàlisi heterogènia, enzims, etc., etc. [1 punt]