

CINÉTICA

Hasta ahora, el estudio de las reacciones químicas se ha limitado a considerar:

- Las relaciones cuantitativas que existen entre las sustancias reaccionantes.
- Los aspectos termodinámicos que permiten conocer el intercambio energético que acompañan a una transformación, y la espontaneidad o no de la misma.

No obstante, el que una reacción se produzca en unas condiciones determinadas, es decir, que ocurra espontáneamente, no quiere decir que se lleve a cabo con una velocidad suficiente y apreciable. Por ejemplo, una mezcla estequiométrica de hidrógeno y oxígeno reacciona muy lentamente. No obstante, transcurrido un largo periodo de tiempo (millones de años) prácticamente todo el oxígeno y el hidrógeno habrán reaccionado para producir agua:



A temperatura ambiente, este proceso prácticamente no tiene lugar, pues a pesar de que está favorecido termodinámicamente,

$\Delta G^\circ < 0$, no observamos cambio químico apreciable. Sin embargo, alrededor de unos 500 °C, la reacción se vuelve muy rápida y exotérmica. En condiciones ambientales, el proceso se puede acelerar utilizando un catalizador (polvo de platino), o una chispa que cause un aumento suficiente de la temperatura.

El cambio de energía libre, ΔG , que acompaña a una transformación sólo indica si es termodinámicamente favorable, es decir, si puede ocurrir o no, pero no revela por medio de qué mecanismo o con qué rapidez se realiza.

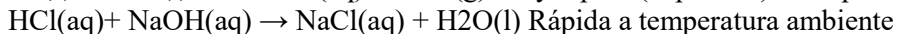
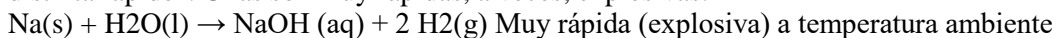
La **cinética química** estudia la velocidad de las reacciones químicas, los factores que influyen en ellas, y el mecanismo por el cual transcurren.

El estudio y control de las velocidades de reacción tiene mucha importancia práctica y económica. Unas veces nos interesa retardar ciertos procesos, como ocurre en la descomposición de los alimentos, o en la corrosión de los metales. Otras veces, en la mayoría de los casos, nos interesa aumentar la velocidad de ciertas reacciones, para que su explotación comercial sea más rentable.

En general, una reacción será útil cuando transcurra a una velocidad razonable.

VELOCIDAD DE REACCIÓN.

En nuestro entorno y en el laboratorio, estamos acostumbrados a observar reacciones químicas que transcurren con distinta rapidez. Unas son muy rápidas, a veces, explosivas:



Otras, por el contrario, son tan lentas, que el cambio químico es casi imperceptible:



Durante el transcurso de una reacción, los reactivos desaparecen, al mismo tiempo que se forman los productos. Para describir de forma cuantitativa cómo evoluciona un proceso, lenta o rápidamente, es necesario aclarar el concepto de velocidad de reacción.

La velocidad de una reacción química mide la variación con el tiempo de la concentración de reactivos y/o productos.

([] Los corchetes indican “concentración molar”)

$$v = \frac{\Delta[\text{sustancia}]}{\Delta t}$$

Para los productos esta variación es positiva (aumenta su concentración con el tiempo), mientras que para los reactivos, que disminuyen con el tiempo, sería negativa. Se trabaja en valor absoluto, para lo cual cambiamos el signo de la velocidad de desaparición de reactivos.

$$v_{\text{reac}} = -\frac{\Delta[\text{reactivo}]}{\Delta t} \quad v_{\text{prod}} = \frac{\Delta[\text{producto}]}{\Delta t}$$

Unidades: Habitualmente, la unidad utilizada para expresar la velocidad de reacción es: $\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ o también $\text{M}.\text{s}^{-1}$

Si la reacción se produce en fase gaseosa, también podemos utilizar para expresar la velocidad de reacción, la variación de las presiones parciales de los reactivos y de los productos con respecto al tiempo. En este caso, la unidad utilizada es: $\text{atm}.\text{s}^{-1}$.

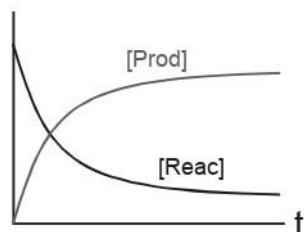
Medida así, esta velocidad es diferente para cada sustancia de las que intervienen en la reacción. Por ejemplo, en la reacción $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$ las concentraciones varían a diferentes velocidades. La estequiometría indica que por cada mol de nitrógeno que desaparece, se consumen 3 moles de hidrógeno, y se forman 2 moles de amoníaco. La velocidad de consumo del N_2 es la mitad que la velocidad de formación del NH_3 , y la tercera parte que la velocidad de consumo del H_2 . Para establecer una única velocidad de reacción, dividimos por el número de moles que intervienen.

$$v = -\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$$

En general, para una reacción $aA + bB \rightarrow cC + dD$ $v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$

La velocidad de reacción, generalmente, no es uniforme; sino que varía con el tiempo. De hecho, conforme se van consumiendo los reactivos, su concentración es cada vez menor, y es más difícil que las moléculas de las sustancias se encuentren para reaccionar.

Por tanto, la velocidad de reacción irá disminuyendo con el tiempo, hasta hacerse cero (se hayan agotado o no los reactivos). Se llegará entonces a un estado de equilibrio.



Para medir la velocidad de reacción, utilizamos cualquier propiedad física o química observable relacionada con la concentración como, por ejemplo, el color, el volumen del sistema, la presión o el pH.

Ejemplos

1.- La ecuación que representa la oxidación del bromuro de hidrógeno, dando agua y bromo molecular, es:
 $4HBr + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2Br_2$ Escribe la expresión de la velocidad del proceso, en función de la concentración de cada una de las sustancias que intervienen en él.

$$v = -\frac{1}{4} \frac{\Delta[HBr]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[Br_2]}{\Delta t}$$

2. El estudio de la reacción: $NO + H_2 \rightarrow 1/2N_2 + H_2O$ indica que la velocidad de desaparición del NO es $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en un momento determinado

¿Cuál es la velocidad de formación del N_2 ? (Sol: $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

¿Cuál es la velocidad de consumo del H_2 ? (Sol: $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

Factores que influyen en la velocidad de reacción.

La experiencia nos enseña que:

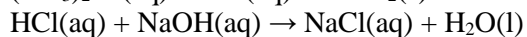
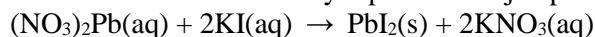
- La velocidad de reacción varía considerablemente de unos procesos a otros.
- La velocidad con la que transcurre un determinado proceso depende de las condiciones en las que se realice.

En la velocidad de una reacción química influyen estos factores, que estudiaremos en los apartados siguientes:

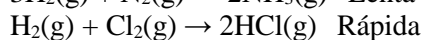
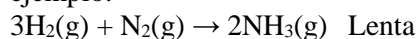
- Naturaleza y estado de los reactivos.
- Concentración de los reactivos.
- Temperatura.
- Presencia de catalizadores o inhibidores.

INFLUENCIA DE LA NATURALEZA Y ESTADO DE LOS REACTIVOS

La velocidad de reacción varía considerablemente de unas reacciones a otras. Como regla general, las reacciones entre iones en disolución son muy rápidas. Por ejemplo:



Sin embargo, las reacciones en las que intervienen compuestos covalentes poseen velocidades muy variadas. Por ejemplo:



Las reacciones homogéneas en las que intervienen líquidos y gases, como las que hemos considerado, presentan en general una velocidad de reacción más elevada que las reacciones en las que intervienen sólidos.

En las reacciones heterogéneas: $Zn(s) + HCl(aq) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$ la velocidad de reacción aumenta cuando crece la superficie de contacto entre los reactivos, o se eleva el nivel de agitación. Un sólido pulverizado reaccionará con mayor facilidad, al tener una mayor superficie de contacto.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS REACTIVOS. ORDEN DE REACCIÓN

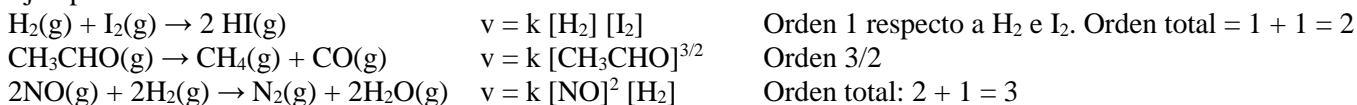
En las reacciones en las que intervienen sustancias gaseosas o sustancias en disolución, un aumento de la concentración de los reactivos provoca, por regla general, un aumento de la velocidad de reacción. Experimentalmente, se obtiene que para una reacción del tipo $A + b B \rightarrow c C + d D$, la velocidad de reacción es proporcional a las concentraciones de los reactivos, según la expresión:

$v = k [A]^\alpha [B]^\beta$ donde k es una constante de proporcionalidad, y α y β sendos coeficientes numéricos. Esta expresión matemática, que relaciona la velocidad de reacción con las concentraciones de los reactivos que toman parte en ella, se llama **ecuación de velocidad o ley diferencial de velocidad**.

La constante de proporcionalidad k , que recibe el nombre de **constante de velocidad**, sólo depende de la naturaleza de los reactivos y de la temperatura. En unas condiciones dadas, el valor de la constante de velocidad siempre es el mismo, e independiente de las concentraciones de los reactivos.

Los exponentes α y β a los que se encuentran elevados las concentraciones, se llaman orden parcial de reacción respecto al reactivo A, y orden parcial de reacción respecto al reactivo B. La suma de los órdenes parciales, $\alpha + \beta$, se denomina orden total de la reacción. Los órdenes parciales α y β , no tienen por qué coincidir necesariamente con los coeficientes estequiométricos de A y B, ni tampoco tienen por qué ser números enteros; pueden ser fraccionarios, e incluso cero. El valor de estos exponentes se calcula experimentalmente.

Ejemplos:



Las unidades de k dependen del orden de reacción.

En las reacciones en las que intervienen gases, el aumento de la presión parcial de uno de ellos produce, igualmente, un aumento en la velocidad de reacción.

Ejemplos

1. En una reacción del tipo $A+B \rightarrow$ productos, la ecuación de velocidad del proceso es: $v = k [A] \cdot [B]^2$. Indica cuáles serán las unidades de la constante k , si la concentración se expresa en mol/l y el tiempo en s. (Sol: $mol^{-2}l^2s^{-1}$)

$$v = k [A] \cdot [B]^2 \quad k = v / ([A][B]^2) \quad v \text{ (mol.l}^{-1}\text{.s}^{-1}) \text{ o (M.s}^{-1})$$
$$k = v / ([A][B]^2) = (M.s^{-1}) / (M.M^2) = (s^{-1}) / (M^2) = M^{-2}.s^{-1} = (mol/L)^{-2} s^{-1} = mol^{-2} L^2 s^{-1}$$

2. La determinación experimental de la ecuación de velocidad para la reacción: $A + B \rightarrow C$ muestra que la velocidad de reacción es de orden uno con respecto a la concentración de B y que a $25^\circ C$ la constante de velocidad, k , vale 5 unidades. Si, en un instante dado, la velocidad de la reacción es de $0,01 \text{ mol.l}^{-1}\text{.s}^{-1}$ cuando la concentración de A es $0,1M$ y la concentración de B es $0,2M$, ¿cuál es el orden de reacción con respecto a A? (Sol: $\alpha = 2$)

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta \quad v = 5 [A]^\alpha [B] \quad 0,01 = 5 (0,1)^\alpha (0,2) \quad \log 0,01 = \log 5 + \alpha \log 0,1 + \log 0,2$$
$$-2 = 0,70 + \alpha (-1) + (-0,70) \quad \alpha = 2$$

3. La oxidación del ion Fe^{2+} por el oxígeno gaseoso, sigue la ley de velocidad: $v = k [Fe^{2+}]^2 [O_2]$. Indica:

a) El orden de reacción total. (Sol: orden total = 3)

b) Las unidades de la constante de velocidad. (Sol: $mol^2.l^2.s^{-1}$)

c) Si en un momento dado, duplicamos la concentración del ion Fe^{2+} , ¿cuánto aumentará la velocidad del proceso? (Sol: se cuadruplica, suponiendo constante la concentración de O_2)

4.- ¿Qué puedes deducir de un proceso químico en el que el orden con respecto a uno de sus componentes es cero?

En una reacción de orden cero, la velocidad de reacción no depende de la concentración del reactivo.

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.

La experiencia indica que al elevar la temperatura, la velocidad de cualquier reacción aumenta, tanto si se trata de una reacción exotérmica, como si la reacción es endotérmica. De manera aproximada, podemos aceptar que un aumento de $10^\circ C$ en la temperatura, al menos duplica la velocidad de reacción.

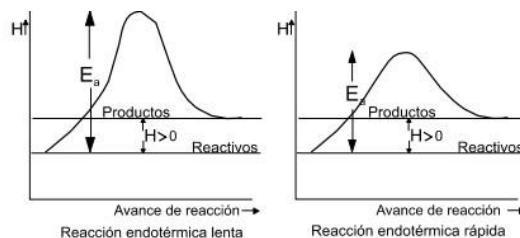
En 1889, ARRHENIUS demuestra experimentalmente que la constante de proporcionalidad, k , crece de forma exponencial con la temperatura:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

donde E_a es la energía de activación de la reacción, A es el llamado factor de frecuencia (frecuencia de las colisiones) y R la constante de los gases. Esta ecuación también se puede expresar en forma logarítmica:

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

Como vemos, a una temperatura determinada, cuanto mayor sea el valor de la energía de activación, menor será la constante de velocidad, y más lenta será la reacción.



ESTUDIO MOLECULAR: TEORÍA DE LAS COLISIONES Y TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN.

(No se suele preguntar)

Una vez determinadas las variables que modifican la velocidad de reacción, el paso siguiente es construir un modelo que explique por qué un proceso transcurre a una velocidad determinada.

Las notables diferencias que encontramos en las velocidades con las que transcurren los distintos procesos químicos, debemos buscarlas en la estructura atómico-molecular de los compuestos que intervienen en cada uno de ellos (naturaleza de los reactivos).

Teoría de colisiones. (Gilbert N. Lewis, 1918)

Si en cualquier reacción se produce la ruptura de unos enlaces y la formación de otros nuevos, podemos suponer que para que una reacción tenga lugar, las moléculas, átomos o iones, deben *chocar* entre sí (sus nubes electrónicas se acercan). Como resultado de estos choques, se produce la ruptura de ciertos enlaces, y una nueva redistribución de los átomos, electrones y enlaces, que implica la formación de nuevas especies químicas.

En un principio, parece lógico pensar que la velocidad de la reacción será proporcional al número de choques por unidad de tiempo. Sin embargo, para que un proceso químico se realice, no basta con que las partículas de las sustancias reaccionantes choquen entre sí, ya que en cualquier reacción existen miles de millones de choques por segundo, y si cada choque diera lugar a una reacción, todas las reacciones serían muy rápidas. Suponemos entonces que no todas las colisiones serán eficaces, y que sólo una fracción de ellas dará como resultado una reacción química.

Para que una colisión sea eficaz, las moléculas:

- deben chocar con una orientación adecuada.
- deben poseer energía suficiente.

De lo contrario, las moléculas, al chocar, rebotarán sin que se produzca la reacción.

Teoría del estado de transición o complejo activado (Henry Eyring, 1935)

Cuando las partículas chocan entre sí con la suficiente energía, pueden empezar a formar los nuevos enlaces. En ese momento, se crea una especie integrada por todas las moléculas que intervienen en la reacción, y en la cual unos enlaces se están rompiendo, mientras que otros se están formando. Este estado intermedio, llamado *complejo activado* o *estado de transición*, presenta una distribución de enlaces que tiene un elevado contenido energético y es, por tanto, menos estable que los reactivos y que los productos.

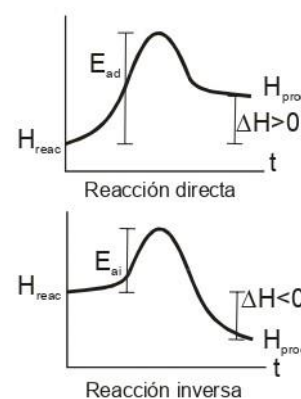
Por ejemplo, para la reacción: $A-A + B-B \rightarrow \text{Complejo activado} \rightarrow A-B + A-B$

El *complejo activado* presenta una barrera de energía, una energía mínima necesaria para que se produzca la reacción, llamada *energía de activación*, E_a .

La energía de activación será, entonces, la diferencia entre la energía del complejo activado y la energía inicial de los reactivos. Hay que suministrar esa energía inicialmente para que se forme el complejo activado.

La formación del complejo activado no nos asegura que la reacción se lleve a cabo. Una vez que el complejo se ha establecido, existe también la probabilidad que se descomponga para dar de nuevo los reactivos.

La variación de entalpía que acompaña a una reacción, está relacionada con las energías de activación del proceso directo e inverso.



Mecanismos de reacción. Molecularidad.

Cuando en la ecuación ajustada de un determinado proceso aparecen cuatro moléculas o más, como ocurre en la reacción que tiene lugar entre el monóxido de nitrógeno y el hidrógeno, para dar nitrógeno y agua: $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ para que la reacción se verifique, deben chocar eficaz y simultáneamente 2 moléculas de NO con 2 moléculas de H_2 . La probabilidad de que esto suceda es prácticamente nula.

Podemos suponer que una reacción compleja de este tipo, pasa por una serie de etapas más sencillas o *reacciones elementales*, en cada una de las cuales el número de partículas que chocan es más reducido. El conjunto de estas etapas constituye el llamado *mecanismo de reacción*.

En una *reacción elemental*, los órdenes de reacción respecto a cada uno de los reactivos coinciden con los respectivos coeficientes estequiométricos, y el orden global de la reacción, denominado *molecularidad*, coincide con el número de partículas que toman parte como reactivos, y que deben chocar simultáneamente para que la reacción se lleve a cabo. El concepto de molecularidad es teórico, ya que sólo tiene sentido hablar de él en una reacción elemental postulada dentro de un mecanismo. Conocemos reacciones elementales:

- *Unimoleculares*, que implican la descomposición de una sola molécula para dar los productos de reacción.
- *Bimoleculares*, que llevan asociado el choque entre dos moléculas, antes de reaccionar
- *Trimoleculares*, estas últimas aunque posibles, son muy escasas, ya que los choques simultáneos de tres partículas son muy poco frecuentes.

Cada una de las etapas ocurre a una velocidad, tiene su propio complejo activado, y su correspondiente energía de activación. La velocidad de reacción vendrá determinada por la etapa más lenta del mecanismo, llamada *etapa determinante de la velocidad*. La etapa rápida ocurre a tal velocidad, que no afecta a la cinética de la reacción. En el mecanismo propuesto, durante la etapa determinante de la velocidad, tiene lugar el choque entre dos moléculas de NO y una de H₂, lo que justifica la ley de velocidad obtenida experimentalmente.

El conocimiento del mecanismo de una reacción nos permite, mediante la selección apropiada de las condiciones bajo las que se lleva a cabo, que un proceso industrial sea rentable. La validez de un mecanismo no puede verificarse experimentalmente; a veces, un mecanismo debe modificarse cuando aparecen nuevos hechos experimentales que lo contradicen.

El conocimiento de estos mecanismos de reacción es muy limitado; de hecho, el complejo activado sólo se conoce para unas pocas reacciones, y el mecanismo exacto no es posible hallarlo en la mayoría de los casos, por ello es uno de los temas de investigación más atractivo de la química actual.

Ejemplos

1.- En la reacción entre el cloro gas y el monóxido de nitrógeno: $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$; si se duplica la concentración de los dos reactivos, se multiplica por ocho la velocidad del proceso, mientras que si se duplica sólo la concentración de cloro, la velocidad del proceso sólo se duplica ¿Cuál es el orden de reacción con respecto a cada uno de estos componentes? (Solución: orden de Cl₂ es 1; orden de NO es 2)

$$v = k [\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta \quad v = k [\text{NO}]^\alpha [\text{Cl}_2]^\beta$$

$$8v = k (2[\text{NO}])^\alpha (2[\text{Cl}_2])^\beta$$

$$2v = k [\text{NO}]^\alpha (2[\text{Cl}_2])^\beta$$

Dividimos $8v = k (2[\text{NO}])^\alpha (2[\text{Cl}_2])^\beta$ entre $v = k [\text{NO}]^\alpha [\text{Cl}_2]^\beta$

$$8v/v = (k (2[\text{NO}])^\alpha (2[\text{Cl}_2])^\beta) / k [\text{NO}]^\alpha [\text{Cl}_2]^\beta$$

$$8 = 2^\alpha \cdot 2^\beta$$

Dividimos $2v = k [\text{NO}]^\alpha (2[\text{Cl}_2])^\beta$ entre $v = k [\text{NO}]^\alpha [\text{Cl}_2]^\beta$

$$2v/v = k [\text{NO}]^\alpha (2[\text{Cl}_2])^\beta / k [\text{NO}]^\alpha [\text{Cl}_2]^\beta$$

$$2 = 2^\beta \quad \text{de donde} \quad \beta = 1$$

$$8 = 2^\alpha \cdot 2^\beta \quad 8 = 2^\alpha \cdot 2 \quad \alpha = 2$$

2.- En la tabla siguiente se dan las velocidades de una reacción cuyas sustancias reaccionantes son A y B:

a) Calcula el orden de reacción con respecto a A y con respecto a B

b) Indica el valor de la constante de velocidad

c) Escribe la ley diferencial de la velocidad del proceso

d) Calcula la velocidad de la reacción cuando la concentración de A vale 0,8M y la de B 0,2M.

(Sol: a) orden respecto a A es 2 y respecto a B es cero; b) $k = 0,875 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$; c) $v = k\cdot[\text{A}]^2$; d) $v = 0,56 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{s}^{-1}$)

Exp.	[A] mol·l ⁻¹	[B] mol·l ⁻¹	v (mol·l ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,2	0,5	0,035
2	0,4	0,5	0,14
3	0,6	0,25	0,315
4	0,6	0,5	0,315

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

Exp 1 $0,035 = k [0,2]^\alpha [0,5]^\beta$

Exp 2 $0,14 = k [0,4]^\alpha [0,5]^\beta$

Exp 3 $0,315 = k [0,6]^\alpha [0,25]^\beta$

Exp 4 $0,315 = k [0,6]^\alpha [0,5]^\beta$

$$\text{Exp2/Exp1} \quad 0,14/0,035 = (k [0,4]^\alpha [0,5]^\beta) / (k [0,2]^\alpha [0,5]^\beta) \quad 4 = [0,4]^\alpha/[0,2]^\alpha \quad 4=2^\alpha \quad \alpha = 2$$

$$\text{Exp4/Exp3} \quad 0,315/0,315 = (k [0,6]^\alpha [0,5]^\beta) / (k [0,6]^\alpha [0,25]^\beta) \quad 1 = [0,5]^\beta/[0,25]^\beta \quad 1=2^\beta \quad \beta = 0$$

$$\begin{aligned} \text{Exp 1} \quad 0,035 &= k [0,2]^2 & 0,035 &= k [0,2]^2 & 0,035 &= k \cdot 0,04 & k &= 0,875 \\ \text{Unidades: } v &(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) & k &= v / []^2 & &= (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) / (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^2 & &= \text{Lmol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} \\ k &= 0,875 \text{ Lmol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} & & & & & & \\ v &= k [A]^2 & & & & & & \\ v &= k [A]^2 = 0,875 (0,8)^2 = 0,56 (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) & & & & & & \end{aligned}$$

CATALIZADORES.

Con frecuencia, muchas de las reacciones que nos interesan son muy lentas. Una forma de aumentar la velocidad de una reacción es introducir en el proceso determinadas sustancias, llamadas *catalizadores*, distintas de los reactivos y productos, que en muchos casos se recuperan íntegramente después de la reacción.

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de reacción, sin experimentar al final de la transformación variaciones en su estructura o en su concentración. Entendemos por *catálisis* la modificación de la velocidad de una reacción mediante el uso de catalizadores.

Los catalizadores:

- Participan en el mecanismo de la reacción como reactivos, pero se regeneran como productos en alguna de las etapas de la reacción.
- Son específicos de cada reacción; de esta forma, un catalizador que es adecuado para un proceso determinado, puede ser absolutamente inútil en otro.

Uno de los primeros ejemplos de catálisis se debe a Döbereiner, quien demostró en 1823, que el hidrógeno arde en el aire a temperatura ordinaria en presencia de esponja de platino:

En 1835, Jöns J. Berzelius publicó la primera teoría general sobre la catálisis química. En la actualidad, el modelo vigente se basa en los trabajos desarrollados por Wilhelm Ostwald en 1894.

La catálisis se clasifica en función del estado de agregación de los reactivos y del catalizador.

Así, distinguiremos entre:

- 1) *Catálisis homogénea*. En ella, los catalizadores y las sustancias reaccionantes presentan el mismo estado de agregación, generalmente líquido.
- 2) *Catálisis heterogénea*. En ella, los catalizadores tienen un estado físico distinto al de los reactivos. Con frecuencia en estos casos, los catalizadores son sólidos, y se denominan catalizadores de contacto o de superficie.

Para una reacción general del tipo: $A + B \rightarrow D + E$; podemos representar en un diagrama entálpico, las entalpías de los reactivos, de los productos, y la energía de activación. **Si el catalizador aumenta la velocidad de reacción, es porque hace disminuir la energía de activación.**

El catalizador no modifica la variación de entalpía que acompaña a la reacción, ni puede hacer que una reacción transcurra espontáneamente; se limita a acelerar la reacción espontánea en la que interviene.

El hecho de que la reacción transcurra por el mecanismo catalítico, no quiere decir que no se desarrolle también paralelamente por el ordinario, ya que siempre habrá choques eficaces entre los reactivos, además de los choques en los que intervenga el catalizador. El proceso catalizado y el no catalizado se dan conjuntamente. Por tanto, la velocidad de reacción será la suma de las velocidades de ambos procesos:

El estudio de los catalizadores es un campo importante y apasionante para la investigación actual, especialmente desde el punto de vista industrial y económico; es raro un proceso industrial en el que no intervengan catalizadores. Por ello, se siguen buscando nuevos y mejores catalizadores, que nos abran otras posibilidades de obtención de productos, y que aumenten la rentabilidad de ciertos procesos industriales. Aunque se conocen y utilizan una gran cantidad de catalizadores, en muy pocos casos comprendemos completamente el mecanismo de reacción.

Catálisis enzimática.

El azúcar arde en el aire a una temperatura superior a 500°C, según la ecuación: $C_6H_{12}O_6 + 6 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 6 H_2O$
Sin embargo, sabemos que en el organismo este proceso se lleva a cabo a la temperatura corporal, (aprox. 37 °C)
¿Cómo es posible?

Una clase de catalizadores muy importante son los enzimas; proteínas complejas que catalizan las reacciones biológicas. Por ejemplo, en la levadura de pan encontramos dos enzimas; la sacarasa, que convierte la sacarosa en glucosa y la zimasa, que transforma la glucosa en etanol y dióxido de carbono.

Ya Berzelius en 1835, señalaba un ejemplo de lo que ahora conocemos como enzima; la diastasa de la malta, e indicaba que la hidrólisis del almidón se catalizaba por la diastasa con más eficacia que por el ácido sulfúrico.

Los biocatalizadores o enzimas son muy específicos. Existe una complementariedad espacial entre la forma de la molécula, llamada *sustrato*, sobre la que actúa el enzima, y su llamado *centro activo*.

Los enzimas llegan a aumentar la velocidad de las reacciones en las que intervienen en factores que oscilan entre 108 y 1020 y permiten de esta forma, que se den reacciones químicas a bajas temperaturas.

Inhibidores.

En algunas ocasiones utilizamos sustancias llamadas inhibidores, (mal denominados “*catalizadores negativos*”), que disminuyen la velocidad de reacción. Los inhibidores llegan incluso a detener la reacción por completo en procesos no deseables, como por ejemplo, la corrosión, la oxidación de los alimentos o la polimerización.

La acción de los inhibidores se lleva a cabo al bloquear el camino normal de reacción, cuando interaccionan con alguno de los reactivos presentes en todo el mecanismo del proceso. En el caso de una catálisis heterogénea, estas sustancias pueden ser adsorbidas por el catalizador, e impedir o disminuir su acción, al disminuir la superficie de contacto; entonces, decimos que se produce el llamado fenómeno de *envenenamiento*. Los venenos biológicos son, en la mayoría de los casos, potentes inhibidores que bloquean o impiden la acción de los biocatalizadores.

PROBLEMAS RESUELTOS

1

CUESTIÓN 1B.- Se ha comprobado que la reacción $A + B \rightarrow$ productos, es de primer orden respecto de A y de B. Cuando la concentración de A es $0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$ y la de B $0,8 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$, la velocidad de reacción es de $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Calcula:

- El valor de la constante de velocidad de la reacción.
- La velocidad de la reacción cuando las concentraciones de A y B son $0,3 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$.

Resultado: a) $k = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; b) $v = 3,15 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Solución:

a) La expresión de la velocidad de reacción en la que el orden respecto de los reactivos A y B es 1 es: $v = k \cdot [A] \cdot [B]$, y despejando la constante de velocidad k, sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando sale el valor:

$$k = \frac{v}{[A] \cdot [B]} = \frac{5,6 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,8 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ moles}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}.$$

b) Sustituyendo en la expresión de la velocidad de reacción los valores de k y concentraciones se tiene para v:

$$v = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ moles}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,3 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,3 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} = 3,15 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

2

CUESTIÓN 1.- La ley de velocidad para la reacción $X + Y \rightarrow$ productos, es de primer orden tanto respecto de X como de Y. Cuando la concentración de X es de $0,15 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$ y la de Y es de $0,75 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$, la velocidad de reacción es de $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Calcula:

- El valor de la constante de velocidad de la reacción.
- La velocidad de reacción cuando las concentraciones de X e Y son $0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$.

Resultado: a) $k = 3,73 \cdot 10^{-2} \text{ moles}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$; b) $v = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Solución:

a) La expresión de la velocidad de reacción es: $v = k \cdot [X] \cdot [Y]$, y despejando la constante de velocidad k, sustituyendo las demás variables por sus valores y operando, sale para k el valor:

$$k = \frac{v}{[X] \cdot [Y]} = \frac{4,2 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,15 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,75 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 3,73 \cdot 10^{-2} \text{ moles}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}.$$

b) La velocidad de reacción se obtiene sustituyendo valores y operando en la expresión:

$$v = k \cdot [X] \cdot [Y] \Rightarrow v = 3,73 \cdot 10^{-2} \text{ moles}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,5^2 \text{ moles}^2 \cdot \text{L}^{-2} = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

3

CUESTIÓN 4.- En la reacción: $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3 (\text{g})$, en un determinado momento, el hidrógeno está reaccionando a la velocidad de $0,09 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Se pregunta:

- La velocidad a la que está reaccionando el nitrógeno.
- La velocidad con la que se está formando el amoníaco en el mismo momento.
- De cuáles de las siguientes magnitudes depende la constante de velocidad de una reacción, justificando la respuesta: 1º.- de las concentraciones de los reactivos; 2º.- de las concentraciones de los productos; 3º.- de la temperatura.

Solución:

a) La velocidad de reacción es la rapidez con la que desaparecen los reactivos o se forman los productos de la reacción en la unidad de tiempo. En general, la expresión de la velocidad para la reacción propuesta es:

$$v = k \cdot [N_2] \cdot [H_2]^3, \text{ y en función de reactivos y productos, } v = -\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[H_2]}{3 \cdot \Delta t} = \frac{\Delta[NH_3]}{2 \cdot \Delta t}.$$

De la ecuación química se deduce que, por cada mol de nitrógeno que desaparece se consumen 3 de hidrógeno, luego, la velocidad de reacción del nitrógeno será 3 veces inferior a la del hidrógeno, es decir:

$$\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[H_2]}{3 \cdot \Delta t} \text{ o lo que es lo mismo, } v_{N_2} = \frac{v_{H_2}}{3}$$

Sustituyendo valores y operando, sale para la velocidad de reacción del nitrógeno:

$$v_{N_2} = \frac{0,09 \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}{\text{s}}}{3} = 0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

b) También se deduce de la ecuación química que, por cada tres moles de hidrógeno que se consumen se forman 2 moles de amoníaco, por lo que, la velocidad de reacción de formación del amoníaco será dos tercios de la del hidrógeno, luego:

$$\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = \frac{2 \cdot \Delta[H_2]}{3 \cdot \Delta t} \text{ o lo que es lo mismo, } v_{NH_3} = \frac{2 \cdot v_{H_2}}{3}$$

Sustituyendo valores en la expresión anterior y operando, sale para la velocidad del amoníaco:

$$v_{NH_3} = \frac{2 \cdot 0,09 \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}{\text{s}}}{3} = 0,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

c) Según Arrhenius, la constante de velocidad depende de la temperatura y energía de activación.

De su ecuación $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$, se deduce que la constante de velocidad k depende, además de la energía de activación E_a , de la temperatura. En efecto, si se aumenta la temperatura, aumenta el exponente $\frac{-E_a}{R \cdot T}$,

aumenta el factor $e^{\frac{-E_a}{RT}}$, y en consecuencia aumenta k . Lo contrario ocurre si se disminuye la temperatura.

PROBLEMAS PAU VALENCIA

1-2023-Julio

Cuestión 5. Cinética química.

La ley de velocidad para la reacción $A(g) + B(g) \rightarrow C(g) + D(g)$ es $v = k \cdot [A]^2$. Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: (0,5 puntos cada apartado)

- El reactivo A se consume más deprisa que el B.
- La velocidad de la reacción aumentará el doble al disminuir el volumen a la mitad.
- Las unidades de la constante de velocidad son $(\text{tiempo})^{-1}$.
- Al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de reacción.

2-2023-Junio

Cuestión 5. Cinética química.

Considere la reacción química: $A(g) + 2 B(g) \rightarrow C(g)$. Se ha observado que, al duplicar la concentración de A, la velocidad de la reacción se cuadruplica mientras que, al disminuir la concentración de B a la mitad, la velocidad disminuye en esa misma proporción. Responda a las siguientes cuestiones: (0,5 puntos cada apartado)

- Obtenga la ley de velocidad de la reacción.
- En un recipiente de 5 L de volumen mantenido a temperatura constante se añadieron 1 mol de A y 2 moles de B. La velocidad inicial de la reacción resultó ser $4,72 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$. Calcule la constante de velocidad (con unidades).
- En las condiciones del apartado b), calcule la velocidad de desaparición de B y la velocidad de aparición de C.
- Si una vez iniciada la reacción el reactor se comprime, discuta si ello producirá un aumento o una disminución en la velocidad de la reacción.

3-2022-Julio

Cuestión 5. Cinética química.

La cinética de la descomposición del peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , al reaccionar con el ion yoduro, I^- , es de primer orden tanto respecto del H_2O_2 como del I^- . Discuta razonadamente si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: (0,5 puntos cada apartado)

- Un aumento en la concentración de H_2O_2 no tiene ningún efecto sobre la velocidad de reacción.
- Al aumentar la temperatura a la que se produce la descomposición del peróxido de hidrógeno, aumenta la velocidad de la reacción.
- La variación en la concentración del ion yoduro afecta más al valor de la velocidad de reacción que la variación de la concentración de H_2O_2 .
- La velocidad de la reacción se duplica al duplicar el volumen del reactor, manteniendo constante la temperatura.

4-2022-Junio

Cuestión 6. Cinética química.

Considere la reacción: $3 A(g) + 2 B(g) \rightarrow 2 C(g)$. Se ha observado que, al duplicar la concentración de A, la velocidad de la reacción aumenta cuatro veces mientras que, al disminuir la concentración de B a la mitad, la velocidad disminuye en esa misma proporción. (0,5 puntos cada apartado)

- Obtenga razonadamente la ley de velocidad de la reacción.
- Cuando las concentraciones iniciales de A y B fueron 0,1 M y 0,05 M, respectivamente, la velocidad inicial de la reacción resultó ser $2,82 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$. Calcule el valor de la constante de velocidad.
- En las condiciones del apartado b), calcule la velocidad de desaparición de A y la velocidad de aparición de C.
- Justifique por qué la velocidad de la reacción aumenta con la temperatura.

2021-Julio

5-2021-Junio

Cuestión 4. Cinética química.

A una temperatura determinada, se ha estudiado la transformación del NO_2 en N_2O_4 midiendo las velocidades iniciales de la reacción: $2 NO_2(g) \rightarrow N_2O_4(g)$

Se ha determinado que, cuando la concentración inicial de NO_2 es de 0,1 M, la velocidad inicial de la reacción es $1,45 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$, mientras que si la concentración inicial de NO_2 es de 0,2 M, la velocidad inicial de la reacción resulta ser $5,80 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$. Responda cada una de las siguientes cuestiones: (0,5 puntos cada apartado)

- Deduzca la ley de velocidad de la reacción.
- Calcule la constante de velocidad de la reacción en estas condiciones.

- c) Obtenga la velocidad de desaparición de NO_2 cuando su concentración es 0,15 M.
d) Discuta si la velocidad de la reacción aumentará o disminuirá al reducir la temperatura a la cual tiene lugar.

6-2020-Septiembre

Cuestión 5.- Cinética Química.

- a) La descomposición del pentóxido de dinitrógeno, $2 \text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ sigue la ecuación de velocidad $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$. Responda las siguientes cuestiones: (0,25 puntos cada apartado)
a1) Compare la velocidad de aparición de NO_2 con la de aparición de O_2 .
a2) Indique el orden de reacción total y el orden de reacción respecto del N_2O_5 .
a3) Indique las unidades de la velocidad de reacción y de la constante de velocidad.
a4) Discuta si la constante de velocidad depende de la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción.

7-2020-Julio

Cuestión 5.- Cinética Química.

Para la siguiente reacción en fase gaseosa: $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow 2 \text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$

La ecuación de velocidad es $v = k[\text{A}]^2$. Razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas. (0,5 puntos cada apartado)

- a) El reactivo A se consume más deprisa que el reactivo B.
b) Las unidades de k son $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.
c) Una vez iniciada la reacción, la velocidad de reacción es constante si la temperatura no varía.
d) Al duplicar la concentración de A, a temperatura constante, el valor de la constante de velocidad se cuadruplica.

2019-Julio

8-2019-Junio-Opción A

CUESTIÓN 5

Discuta razonadamente si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: (0,5 puntos cada apartado)

- a) La velocidad para cualquier reacción se expresa en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
b) Cuando se añade un catalizador a una reacción, ésta se hace más exotérmica.
c) La velocidad de reacción depende de la temperatura a la que tenga lugar la reacción.
d) Para la reacción de segundo orden $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$, si la concentración inicial de A es 0,17 M y la velocidad inicial de la reacción alcanza el valor de $6,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, la constante de velocidad vale $0,04 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

9-2018-Julio-Opción B

CUESTIÓN 5

Considere la reacción: $2\text{A} + 3\text{B} \rightarrow 2\text{C}$

Se ha observado que al aumentar al doble la concentración de A, la velocidad de la reacción se duplica mientras que al triplicar la concentración de B la velocidad de la reacción aumenta en un factor de 9.

Responda razonadamente las siguientes cuestiones: (0,5 puntos cada apartado)

- a) Determine los órdenes de reacción respecto de A y B y escriba la ley de velocidad de la reacción.
b) Si en un determinado momento la velocidad de formación de C es $6,12 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$, calcule la velocidad de la reacción.
c) En las mismas condiciones del apartado b), calcule la velocidad de desaparición de B.
d) Se ha determinado que cuando las concentraciones iniciales de A y B son 0,1 y 0,2 M respectivamente, la velocidad de la reacción es $2,32 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$. Calcule la constante de velocidad de la reacción.

10-2018-Junio-Opción A

CUESTIÓN 5

Considere la reacción siguiente $\text{CO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$, cuya ley de velocidad es $v = k[\text{NO}_2]^2$. Razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: (0,5 puntos cada apartado)

- a) La velocidad de desaparición del CO es igual que la del NO_2 .
b) La constante de velocidad no depende de la temperatura porque la reacción se produce en fase gaseosa.
c) El orden total de la reacción es cuatro.
d) Las unidades de la constante de velocidad serán $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

11-2017-Opción B

CUESTIÓN 5

Considere la reacción: $A + B \rightarrow C$. Se ha observado que cuando se duplica la concentración de A la velocidad de la reacción se cuadruplica. Por su parte, al disminuir la concentración de B a la mitad, la velocidad de la reacción permanece inalterada.

Responda razonadamente las siguientes cuestiones: (0,5 puntos cada apartado)

- Deduzca el orden de reacción respecto de cada reactivo y escriba la ley de velocidad de la reacción.
- Cuando las concentraciones iniciales de A y B son 0,2 y 0,1 M respectivamente, la velocidad inicial de la reacción alcanza el valor de $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$. Obtenga el valor de la constante de velocidad.
- ¿Cómo variará la velocidad de la reacción a medida que avance el tiempo?
- ¿Qué efecto tendrá sobre la velocidad de la reacción un aumento de la temperatura a la cual se lleva a cabo?