

6.- CINÉTICA QUÍMICA.

| | |
|--|------------|
| 6.1.- <u>Introducción.</u> | 162 |
| 6.2.- <u>Velocidad de una reacción química.</u> | 162 |
| 6.2.1.- Velocidad de una reacción química. | 162 |
| 6.2.2.- Ecuación cinética de una reacción química. Órdenes de reacción. | 165 |
| 6.2.3.- Integración de la ecuación cinética | 166 |
| 6.3.- <u>Mecanismos de reacción.</u> | 167 |
| 6.4.- <u>Factores que influyen en la velocidad de una reacción.</u> | 169 |
| 6.5.- <u>Teoría de las reacciones químicas.</u> | 170 |
| 6.5.1.- Teoría de las colisiones. | 171 |
| 6.5.2.- Teoría del estado de transición. | 172 |
| 6.6.- <u>Catalizadores.</u> | 173 |
| 6.7.- <u>Problemas y cuestiones.</u> | 175 |

6.1.- Introducción.

La Termodinámica, como hemos visto en el tema anterior, nos da dos tipos de información sobre los procesos químicos de gran importancia:

- a) la variación de energía que se absorbe o se desprende en una reacción química.
- b) si una reacción química será espontánea o no, es decir, si puede transcurrir o no en unas determinadas condiciones por sí sola.

Sin embargo, la Termodinámica no nos proporciona información sobre la velocidad con la que va a transcurrir un proceso químico. Por ejemplo, la transformación del carbono diamante en carbono grafito es un proceso espontáneo; no obstante, el proceso es tan lento que no se aprecia cambio alguno aunque transcurran siglos.

Por otro lado, también podemos manipular las condiciones en las que va a tener lugar una reacción química para acelerarla o frenarla; por ejemplo, metemos los alimentos en el congelador para retardar el proceso de descomposición.

La cinética Química es la parte de la Química que estudia la velocidad de los procesos químicos y los factores, tanto internos como externos, que en ella pueden influir.

Es evidente la importancia que tiene la velocidad de un proceso físico y/o químico en el campo de la industria, para saber si será económicamente rentable o no; sin embargo, resulta muy difícil predecir entre dos procesos, cuál será el más rápido. Por esa razón, la cinética química es eminentemente experimental y tiene como finalidad encontrar expresiones matemáticas que relacionen la velocidad de una reacción química con los diferentes factores de los que depende como son, fundamentalmente, la concentración de los reactivos y la temperatura.

En este tema, además, abordaremos el estudio de los catalizadores, los distintos tipos que existen, cómo actúan y los efectos que producen sobre la velocidad de las reacciones.

6.2.- Velocidad de una reacción química.

6.2.1.- Velocidad de una reacción.

La velocidad de la reacción sería una expresión de la forma:

$$v_{media} = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta n}{\Delta t} \quad \text{o} \quad v_{media} = \frac{[]_2 - []_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta []}{\Delta t}$$

es decir, se trata de ver la variación del número de moles “n” (o concentración “[]”) de una sustancia, que intervenga en la reacción, con respecto al tiempo.

Ahora bien, hay que tener en cuenta dos aspectos:

1. Si la sustancia es un reactivo, su cantidad de moles (o concentración) disminuirá con el tiempo al ir transformándose en productos, por lo que, de acuerdo con la expresión anterior la velocidad será negativa, mientras que si se trata de un producto, a formarse más cantidad conforme transcurre el tiempo la velocidad sería positiva. Para unificar criterios, se prefiere poner a los reactivos un signo negativo delante para que todas las velocidades sean positivas.
2. Si el coeficiente del ajuste de la reacción es alto, significará que, si es un reactivo, desaparecerá muy rápidamente y, si se trata de un producto, se formará con mayor velocidad. Con la finalidad de que independientemente de la sustancia a la que nos refiramos, la velocidad sea la misma en una determinada reacción, se divide por dicho coeficiente estequiométrico.

Por lo tanto, la velocidad de una reacción, “v”, es una magnitud positiva que nos permite determinar la variación que experimenta cualquier reactivo o producto con respecto al tiempo. Para la siguiente reacción genérica:



$$v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[n_A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[n_B]}{\Delta t} = +\frac{1}{c} \frac{\Delta[n_C]}{\Delta t} = +\frac{1}{d} \frac{\Delta[n_D]}{\Delta t}$$

Si el recipiente en el que transcurre la reacción es de volumen constante, como ocurre en la mayoría de los casos, y las sustancias están uniformemente repartidas en su interior, se divide toda la ecuación por el volumen y obtenemos una expresión similar en función de las concentraciones, tal y como aparece a continuación:

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

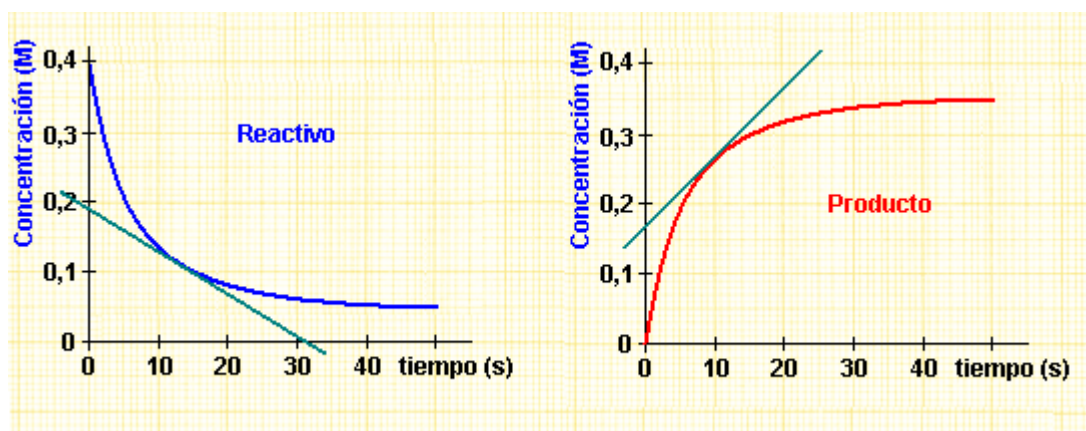
Es así como se define la velocidad, y por lo tanto, su unidad será Molaridad/seg, es decir, mol.L⁻¹.s⁻¹.

Si lo que queremos no es determinar velocidades medias sino instantáneas, no tendremos más remedio que recurrir al concepto de derivada.

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{dn_D}{dt}$$

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

Si representamos gráficamente la variación de la concentración de un reactivo o de un producto en función del tiempo, salen gráficas del siguiente tipo:



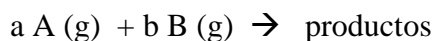
la velocidad de una reacción en un instante viene dada, como hemos visto anteriormente, por la derivada de la concentración de una sustancia que intervenga en la reacción con respecto al tiempo. Como sabrás de cursos anteriores, la derivada de una función es la pendiente de la recta tangente a la curva en un punto dado, por lo que, podemos concluir que:

- Para un reactivo**, se observa que la pendiente de la recta tangente a la curva (es decir, la velocidad) disminuye con el tiempo, por lo que la velocidad es máxima en el instante inicial, cuando la concentración de reactivos es mayor. Cabe resaltar que transcurrido un cierto tiempo la concentración de un reactivo apenas varía con el tiempo, es decir, la velocidad es casi nula.
- Para un producto**, la situación es muy similar con la diferencia de que su concentración es nula inicialmente y va aumentando con el tiempo, pero, de la misma forma que antes, la velocidad es máxima inicialmente y poco a poco va disminuyendo.

En general, la velocidad depende de las concentraciones de los reactivos, y a medida que estos se consumen, la velocidad de reacción disminuye. Es importante destacar que en la mayoría de las reacciones, los reactivos no se agotan nunca. Llega un momento en que la concentración de reactivos y productos no varía con el tiempo, a pesar de que la reacción siga transcurriendo. Lo que realmente ocurre es que la velocidad con la que los reactivos desaparecen para formar productos, es la misma con la que los productos reaccionan entre sí para formar de nuevo los reactivos (por eso no se agotan). Cuando esta situación se produce, decimos que se ha alcanzado el equilibrio.

6.2.2.- Ecuación cinemática de una reacción química. Órdenes de reacción.

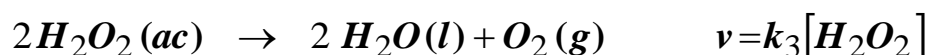
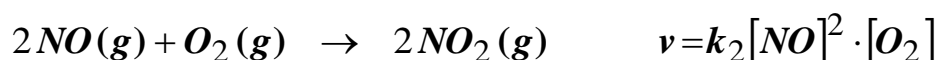
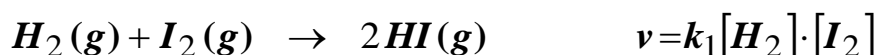
Una ecuación cinemática de una reacción, es una expresión matemática que relaciona la velocidad de reacción con las concentraciones de las sustancias que intervienen en el proceso. Por ejemplo, para la reacción:



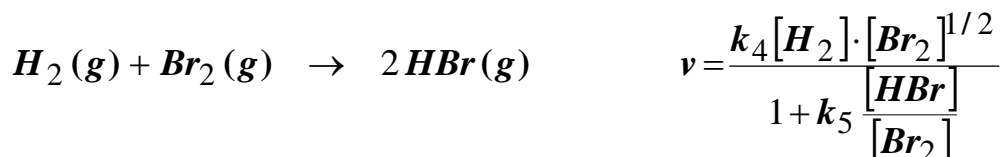
la ecuación cinética toma la siguiente forma:

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

donde “k” es una constante de velocidad, que depende fundamentalmente de la temperatura, y aparecen las concentraciones molares de los reactivos elevados a unos exponentes positivos (α , β , ...) que reciben el nombre de órdenes parciales de la reacción, que no tienen por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos (de ajuste) de la reacción. Vamos a verlo con algunos ejemplos concretos para las siguientes reacciones:

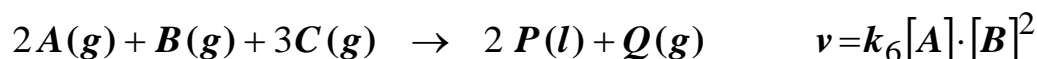


e incluso, hay algunas ecuaciones de velocidad extremadamente complejas como la de la reacción:



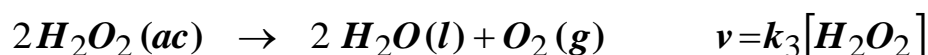
Las ecuaciones de velocidad de cualquier reacción sólo pueden determinarse experimentalmente.

Los órdenes parciales de reacción indican la dependencia de la velocidad respecto a la concentración de cada uno de los reactivos. A la suma de todos ellos se le llama **orden total de la reacción**. Por ejemplo, para la reacción genérica:



es de primer orden con respecto a A, de segundo orden con respecto a B y de orden 0 con respecto a C, y la reacción sigue una cinética de tercer orden (1+2+0), es decir, el orden total de la reacción es 3.

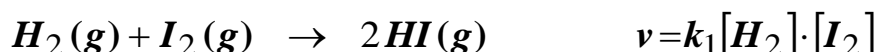
Las unidades de la constante de velocidad dependen del orden total de la reacción, por ejemplo:



para esta reacción las unidades de la constante será:

$$k_3 = \frac{v}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \Rightarrow \frac{\text{M/s}}{\text{M}} = \frac{\text{M}}{\text{M} \cdot \text{s}} = \frac{1}{\text{s}} = \text{s}^{-1}$$

mientras que para esta otra reacción:

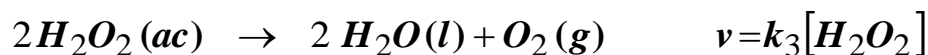


las unidades de la constante serán:

$$k_1 = \frac{v}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} \Rightarrow \frac{\text{M/s}}{\text{M}^2} = \frac{\text{M}}{\text{M}^2 \cdot \text{s}} = \frac{1}{\text{M} \cdot \text{s}} = \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = \text{mol}^{-1} \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

6.2.3.- Ecuación integrada de la velocidad.

Si queremos conocer cómo varía la concentración de una sustancia con respecto a tiempo, no tenemos más remedio que integrar la ecuación de velocidad de dicha reacción. Por ejemplo:



por lo tanto se cumplirá que:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_3 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$$

que despejando, tenemos:

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = -2 \cdot k_3 \cdot dt$$

que integrando resulta:

$$\ln [\text{H}_2\text{O}_2] = -2 \cdot k_3 \cdot t + C$$

por lo que:

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = e^{-2k_3t} + C$$

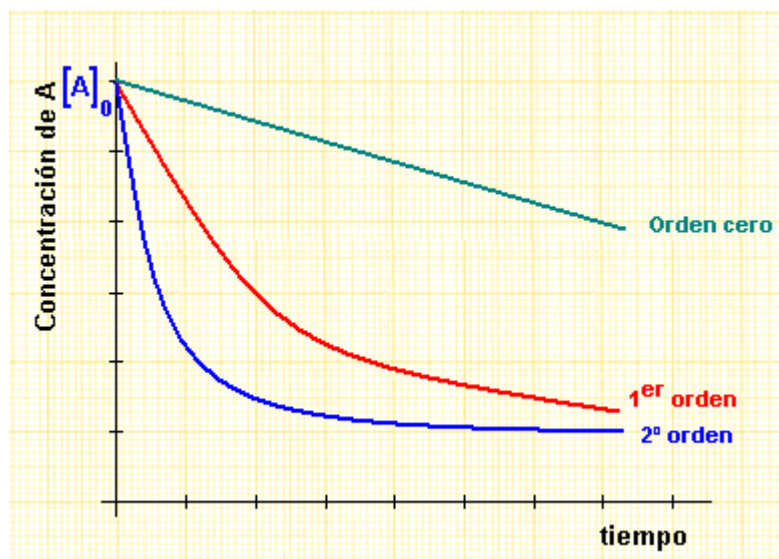
Si la ecuación de velocidad es de primer orden, su integración es relativamente sencilla, como acabamos de ver, pero si es de orden superior, los cálculos pueden ser bastante más complejos.

En general, para una ecuación de velocidad de primer orden, la ecuación que resulta de su integración tiene la forma:

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

como podemos observar, en estos casos de reacciones de primer orden, la concentración de un reactivo, decae con el tiempo de forma exponencial a partir de una concentración inicial.

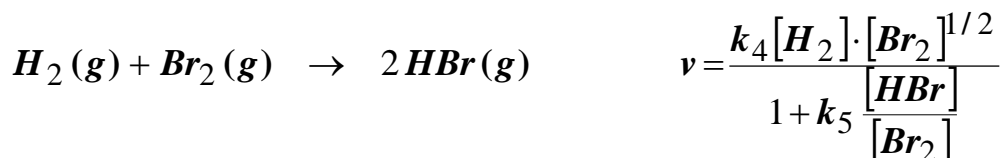
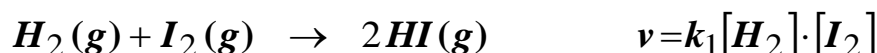
Se puede comprobar fácilmente que si la reacción es de orden cero, la variación de la concentración con el tiempo es lineal y si es de orden superior a uno, la integración nos lleva a otro tipo de expresiones distintas, pero a medida que el orden sea mayor, la concentración de reactivos disminuirá más rápidamente como se puede deducir de la ecuación de velocidad de la reacción, tal y como se puede apreciar en la siguiente gráfica:



6.3.- Mecanismos de reacción.

Una ecuación química ajustada, suele ser un proceso global de una combinación lineal de los múltiples procesos que tienen lugar. La velocidad de una reacción química dependerá, por tanto de la velocidad de ese conjunto de pasos intermedios existentes hasta obtener los productos de la reacción, es decir, si una determinada reacción tiene 4 procesos intermedios de los que tres son muy rápidos y uno de ellos es lento, la velocidad global de la reacción será baja.

Este es el motivo por lo que dos reacciones aparentemente similares tengan ecuaciones de velocidad completamente diferentes:

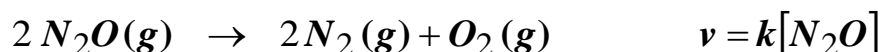


Se denomina **mecanismo de la reacción** a la secuencia de pasos intermedios simples que corresponden al avance de la reacción química a escala molecular, mientras que la ecuación química sólo indica los estados inicial y final. Si comparamos una reacción química con una vuelta ciclista por etapas, el mecanismo de la reacción nos daría información detallada de cada una de las etapas mientras que la ecuación química sólo nos indicaría desde dónde se parte en la primera etapa y a dónde se llega en la última.

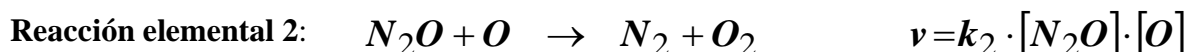
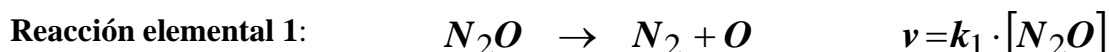
Cada paso intermedio del mecanismo de la reacción se denomina **etapa o reacción elemental**, por el hecho de que cada etapa debe ser tan simple que no se puede simplificar más, es decir, cada etapa está indicando exactamente que especies están interaccionando entre sí a escala molecular.

A diferencia de lo que ocurre en la ecuación de velocidad global de la reacción, en la ecuación de velocidad de cada etapa, los órdenes parciales sí que coinciden con los coeficientes estequiométricos de las especies que intervienen en dicha etapa.

Vamos a estudiar el mecanismo de la reacción de primer orden:



Dicha reacción no puede tener lugar en una sola etapa ya que si fuese así, tendría que ser de segundo orden y no lo es, por lo tanto, deber ser algo más compleja. En realidad, esta reacción global tiene lugar en dos etapas más simples (observa que los órdenes de reacción de cada una de las etapas sí coinciden con los coeficientes estequiométricos):



La primera etapa es muy lenta y por lo tanto limita la velocidad de la reacción ya que la segunda es bastante más rápida, ($k_2 > k_1$), por lo que la velocidad de la etapa 1 coincide con la velocidad global de la reacción. Hay mecanismos de reacción mucho más complejos que incluso tienen etapas que transcurren simultáneamente (en paralelo), por lo que la deducción de la ecuación cinemática de la reacción nada más que se puede obtener por vía experimental.

Si sumamos las dos etapas elementales, nos da la ecuación química global, pero en las etapas suelen aparecer algunas especies nuevas que no son ni reactivos ni productos (como el átomo de O generado en la etapa elemental 1 y consumido en la 2). Se **llaman intermediarios de reacción** y son especies altamente reactivas que inmediatamente después de su formación en alguna de las etapas posteriores, siendo por tanto su vida muy breve.

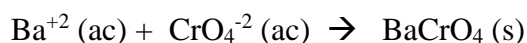
Al número total de especies (moléculas, átomos, iones, ...) que intervienen como reactivos en cada una de las etapas elementales chocando entre sí o con las paredes del recipiente, se le llama **molecularidad**. Siguiendo con el ejemplo anterior, la etapa 1 es unimolecular y la etapa 2 es bimolecular.

Existen etapas trimoleculares, pero se descartan las tetramoleculares debido a que es bastante improbable que cuatro o más especies interaccionen entre sí simultáneamente.

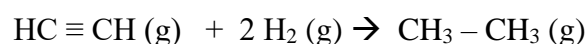
6.4.- Factores que influyen en la velocidad de una reacción.

Además de la concentración de los reactivos, como ya hemos visto anteriormente, hay otros factores que también influyen en la velocidad de una reacción y todos ellos quedan reflejados en el valor de la constante cinética. A continuación pasamos a detallar las más relevantes:

a) De la naturaleza química del proceso: Es, después de la concentración, el factor que más influye a la velocidad de la reacción. Normalmente, aquellas reacciones que no implican una reestructuración de los enlaces suelen ser más rápidas, mientras que las que requieren la ruptura y/o formación de nuevos enlaces suelen ser más lentas, especialmente si hay enlaces covalentes múltiples que romper, por ejemplo:



es una reacción rápida ya que no requiere ninguna ruptura ni formación de nuevos enlaces, simplemente tiene lugar una atracción electrostática entre iones para formar un cristal iónico de cromato de bario, mientras que la reacción:



es muy lenta porque en su mecanismo de reacción, hay etapas en las que se tiene que romper un triple enlace $\text{C} \equiv \text{C}$ y 2 enlaces $\text{H} - \text{H}$, a la vez que se tienen que formar 4 enlaces $\text{C} - \text{H}$.

b) Del estado físico de los reactivos: En la medida en que los reactivos estén en estados físicos que favorezcan su mezcla, la velocidad de reacción será mayor. Suelen ser más rápidas aquellas reacciones en las que los reactivos son gases, las que los reactivos están disueltos suelen tener velocidades moderadas mientras que si interviene un sólido la velocidad suele disminuir bastante, por eso, es importante que los sólidos estén lo más triturados o pulverizados posible, con la finalidad de aumentar la superficie de contacto entre las sustancias reaccionantes.

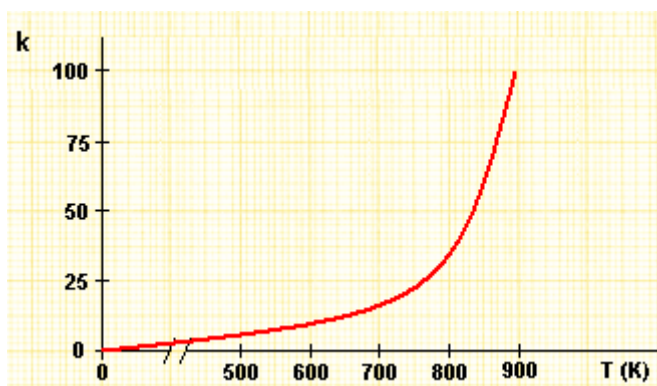
c) **De la temperatura:** Salvo raras excepciones, la velocidad de una reacción aumenta bastante cuando subimos la temperatura, debido a que aumentamos la energía cinética de las especies que reaccionan y por lo tanto la frecuencia de colisiones entre ellas para poder interactuar.

En 1889, Svante August Arrhenius demostró que la constante cinética tiene una dependencia exponencial con la Temperatura, de acuerdo con la expresión:

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

donde A es constante para cada reacción química, R la constante de los gases perfectos, T la temperatura en la escala Kelvin (absoluta) y E_a es la llamada **energía de activación** que es la energía mínima

que deben tener las sustancias reaccionantes que chocan, para que su interacción sea eficaz y haya reacción.



d) **De la presencia de catalizadores e inhibidores:** Un catalizador es una sustancia que se caracteriza por aumentar la velocidad de la reacción y recuperarse al final del proceso sin haber sufrido ningún cambio químico, por lo que nunca aparecerá en la ecuación global de la reacción aunque sí en alguna o varias de las etapas elementales del mecanismo de la reacción.

Los inhibidores son, por el contrario, sustancias que disminuyen la velocidad de la reacción. Los inhibidores suelen actuar en las primeras etapas del mecanismo de la reacción bloqueando algunos intermedios de la reacción lo que hace que el proceso no pueda avanzar con la velocidad habitual.

6.5.- Teoría de las reacciones químicas.

No existe una correspondencia entre la espontaneidad de una reacción y su velocidad. Existen reacciones muy espontáneas ($\Delta G \lll 0$) y que sin embargo son muy lentas o, al contrario, reacciones poco favorables, termodinámicamente hablando, que cuando se producen son muy rápidas.

En general, no es posible determinar teóricamente las constantes cinéticas o las ecuaciones de velocidad de una reacción, por lo que deben ser obtenidas experimentalmente. Sin embargo, sí existen teorías que permiten explicar algunos aspectos importantes, como la relación que existe entre la temperatura y la constante cinética, entre otras. Vamos a exponer las dos más importantes.

6.5.1.- Teoría de colisiones.

Se basa en la idea de que para que una reacción pueda tener lugar, las moléculas de las sustancias deben chocar previamente entre sí, y por lo tanto:

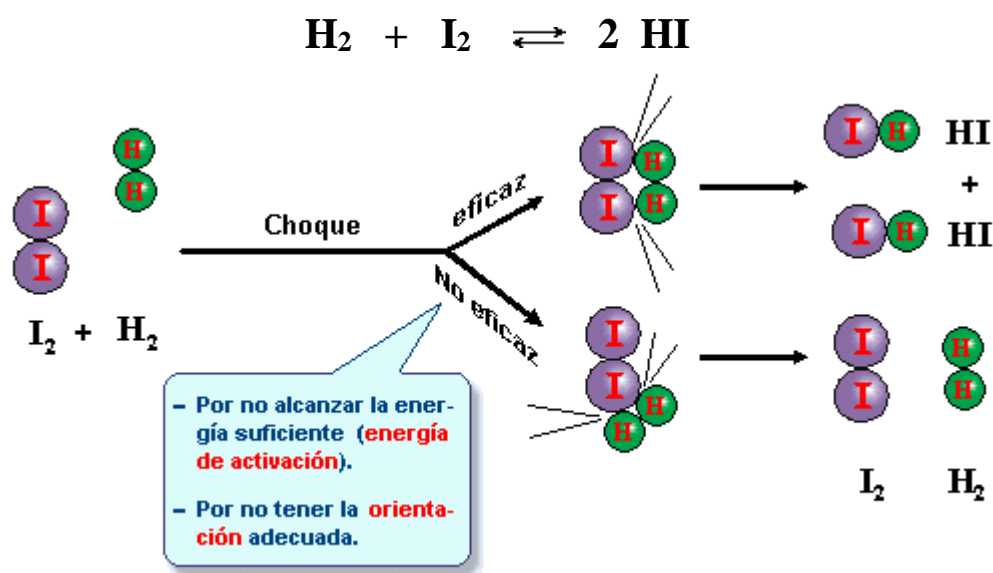
“La velocidad de una reacción es proporcional al número de colisiones producidas por unidad de tiempo entre las moléculas de los reactivos.”

De acuerdo con esta teoría, cualquier factor que haga aumentar la frecuencia con la que tienen lugar dichas colisiones, deberá aumentar la velocidad de la reacción (o lo que es lo mismo, su constante cinética).

Sin embargo, no todas las colisiones que tienen lugar entre las moléculas de los reactivos van a dar lugar a productos, ya que no todas las colisiones son efectivas. Si así fuera, las reacciones entre sustancias líquidas o disueltas serían muy rápidas, ya que en estos estados, el número de choques es muy grande (entorno a 10^{30} por segundo), y en la práctica, muy pocas reacciones tienen lugar a altas velocidades. La mayoría son relativamente lentas debido a que muchas de las colisiones producidas no son efectivas y no se traducen en la formación de productos.

Para que las colisiones sean efectivas hay dos aspectos importantes que deben cumplirse:

- las moléculas, átomos, iones, ... de las especies reaccionantes deben tener una energía mínima necesaria (**energía de activación**), dado casi todas las reacciones implican una ruptura de enlaces que requieren un aporte energético.
- La **orientación** relativa de las especies que colisionan debe ser la adecuada para que la interacción sea efectiva.



6.5.2.- Teoría del estado de transición.

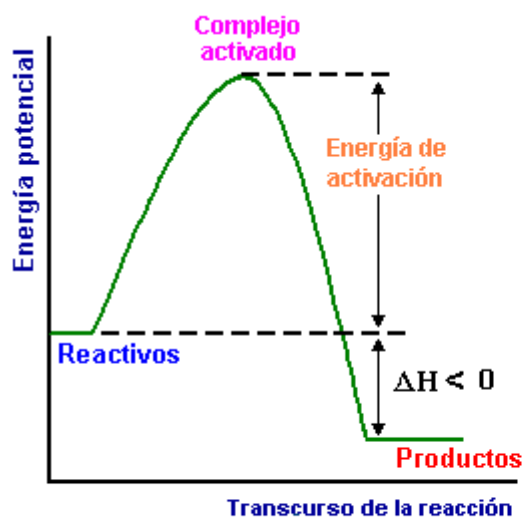
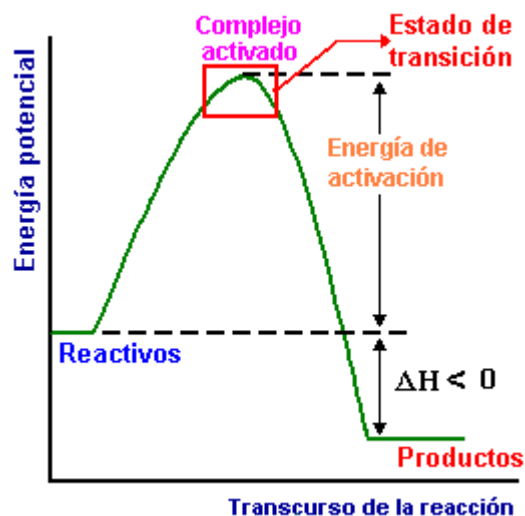
En esta teoría no se hace un estudio del movimiento de las partículas, sino de los cambios energéticos del sistema donde se realiza la reacción. La hipótesis postula la existencia de una especie llamada **complejo activado** que posee una estructura química entre los reactivos y los productos, en la cual se han debilitado los antiguos enlaces y se han empezado a formar los nuevos.

El complejo activado es muy inestable por su elevada energía y se descompone de forma casi instantánea en los productos de la reacción.

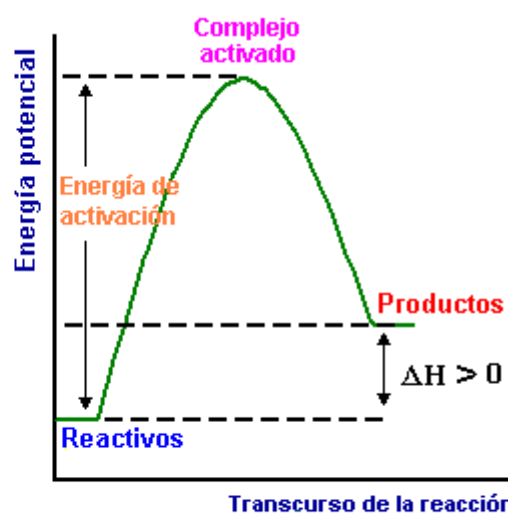
La región próxima al máximo de energía se llama **estado de transición** y la diferencia de energía entre el complejo activado y los reactivos es la **energía de activación**.

Si la energía de activación es pequeña, muchas moléculas alcanzarán el estado de transición y la reacción será rápida.

Por otro lado, si el estado energético de los reactivos es mayor que el de los productos, la reacción será exotérmica y, por el contrario, si el estado energético de los reactivos es menor que el de los productos, la reacción será endotérmica.



Reacción exotérmica



Reacción endotérmica

Si aumentamos la temperatura, aumentamos la energía de los reactivos y por lo tanto, más moléculas podrán alcanzar la energía del complejo activado y por lo tanto, mayor será la velocidad de la reacción.

6.6.- Catalizadores.

Una de las formas más simples de aumentar la velocidad de una reacción consiste en aumentar la temperatura, pero en algunas ocasiones no es aconsejable o bien porque disminuye el rendimiento de la reacción o bien porque los reactivos se descomponen formando otros productos no deseados. Hay otro proceso alternativo para aumentar la velocidad de la reacción sin alterar la temperatura y consiste en introducir en el medio una sustancia, llamada **catalizador**, que consiga el mismo efecto. También existen otras sustancias llamadas **inhibidores** que consiguen el efecto contrario, ralentizar la reacción.

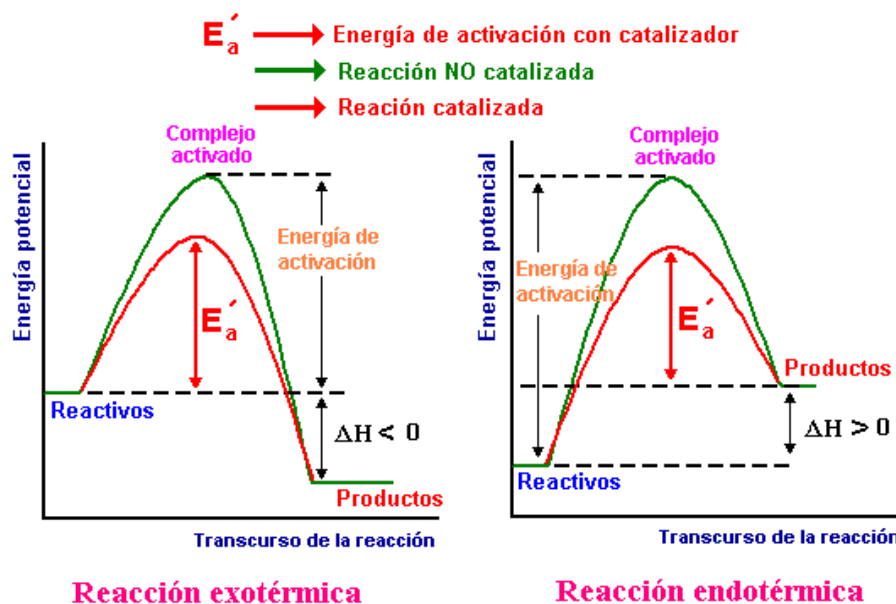
Un catalizador puede definirse como **una sustancia capaz de hacer que un sistema químico alcance más rápidamente su estado de equilibrio, sin alterar las propiedades de dicho equilibrio ni consumirse durante el proceso.**

Los catalizadores deben tener las siguientes características:

- No debe ser ni reactivo ni producto**, por lo tanto no aparecerá en la ecuación global de la reacción química.
- Son eficaces incluso si existe en muy pequeñas cantidades** en el sistema químico.
- Se recupera al final del proceso** en el mismo estado en el que se ha introducido, es decir, que podría volver a utilizarse de nuevo.
- No altera las variables termodinámicas del proceso**, porque el catalizador ni aporta ni consume energía del sistema; no cambia ni ΔH ni ΔG ni ΔS de la reacción.
- Un proceso que no sea espontáneo no será favorecido** por la presencia de un catalizador.
- Acelera por igual la reacción directa e inversa.** El catalizador conduce la reacción más rápidamente al estado de equilibrio por ambos sentidos.
- En general, **los catalizadores son específicos**, es decir, aceleran sólo una reacción concreta y no el resto.

Un catalizador actúa sobre los estados intermedios del mecanismo de la reacción disminuyendo la energía de activación, tanto la directa como la inversa, tal y como se muestra en la figura.

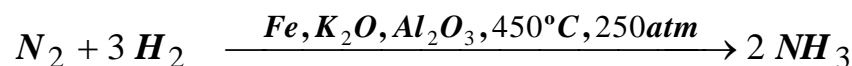
Por su parte, un inhibidor, lo que hace es aumentar la energía de activación, haciendo de esa manera que la velocidad de la reacción disminuya.



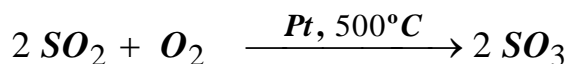
Hay varios tipos de procesos de catálisis:

- a) **Catálisis homogénea:** En este caso, el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos. Puede ser en fase gaseosa o en fase líquida, pero en cualquier caso es poco utilizada a nivel industrial, sin embargo adquieren gran importancia en los estudios de los problemas medioambientales de la atmósfera. Por ejemplo, la reacción de destrucción del ozono (gas) es catalizada por la presencia de átomos de cloro o flúor (también gaseosos) procedentes fundamentalmente de los CFC (sustancias utilizadas en los propelentes de aerosoles y en los aparatos de refrigeración).
- b) **Catálisis heterogénea:** el catalizador se encuentra en una fase distinta a la que están los reactivos. Se utiliza mucho en procesos industriales y su mecanismo más común está basado en la **adsorción** de las moléculas reaccionantes (generalmente gases) en la superficie del catalizador (generalmente sólido). Algunos ejemplos son:

1.- Síntesis del amoníaco por el método de Haber.



2.- Oxidación del dióxido de azufre (SO₂): este proceso, muy importante como paso intermedio en la fabricación de ácido sulfúrico es catalizado por Platino (o u óxido de vanadio V₂O₅ que es más barato pero menos eficaz) según el siguiente proceso:

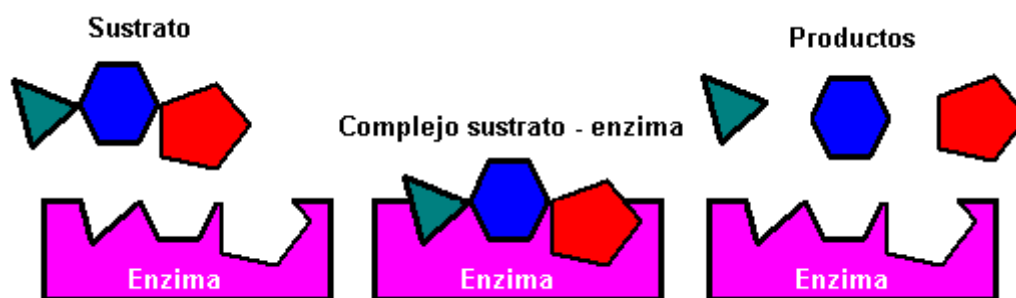


- c) **Catálisis enzimática:** Casi todos los procesos bioquímicos necesitan ser catalizados porque deben tener lugar a 37 °C, que es una temperatura relativamente baja. Las sustancias que catalizan las reacciones bioquímicas se llaman enzimas y son proteínas de elevada masa molecular. La catálisis encimática presenta dos características diferenciadoras:

1.- Su eficacia es muy superior a cualquier otro tipo de catalizadores artificiales utilizados hasta la fecha.

2.- Son muy específicos, cada enzima, por lo general, sólo cataliza una reacción muy concreta.

En la catálisis enzimática, el reactivo o sustrato encaja perfectamente en un punto específico de la molécula del enzima, manteniéndose en esta posición por fuerzas intermoleculares. Después de esta adsorción, la configuración de la enzima puede debilitar el enlace clave del sustrato aumentando así la velocidad de la reacción:



6.7.- Problemas y cuestiones.

- 330.- En la reacción $I_2 (g) + H_2 (g) \rightarrow 2 HI (g)$ han desaparecido 0,8 moles/litro en 2 segundos. Calcula la velocidad media de reacción en ese intervalo de tiempo, referida a un reactivo y a un producto. Observa que el resultado es el mismo.
- 331.- En la reacción: $A + 2 B + C \rightarrow R + 2 S$
la ecuación cinética correspondiente es de segundo orden con respecto a A y a B y de orden cero con respecto a C. Escribe la ecuación de velocidad e indica que unidades tendrá la constante de velocidad.
- 332.- La descomposición de una sustancia A sigue una cinética de primer orden, cuya constante vale $0,6 M^{-1}s^{-1}$. Si la concentración inicial de A es de 0,5 M, ¿cuál será la concentración de A cuando hayan transcurrido 3 segundos?
- 333.- Se estudia la cinética de la siguiente reacción química: $2 NO (g) + O_2 (g) \rightarrow 2 NO_2 (g)$ y se obtiene que a cierta temperatura constante, la velocidad inicial de la reacción depende de las concentraciones de los reactivos tal y como se muestra en la siguiente tabla:
- | Exp. | Velocidad (M/s) | Concentración NO (M) | Concentración O ₂ (M) |
|------|-----------------|----------------------|----------------------------------|
| 1 | 0,028 | 0,02 | 0,01 |
| 2 | 0,056 | 0,02 | 0,02 |
| 3 | 0,224 | 0,04 | 0,02 |
| 4 | 0,014 | 0,01 | 0,02 |
- a) determina los órdenes parciales y el orden total de la reacción.
b) Calcula el valor de la constante de velocidad y sus unidades.
- 334.- La reacción $A + 2 B \rightarrow 2 C + D$ es de primer orden con respecto a cada uno de los reactivos. Escribe la ecuación cinemática de la reacción, determina su orden total e indica las unidades de la constante.
- 335.- Si en una reacción introducimos un catalizador, indica de forma razonada si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:
a) La entalpía de la reacción disminuye. b) La reacción se hace más espontánea.
c) La energía de activación aumenta. d) La constante cinética disminuye.
e) Se alcanzará antes el equilibrio reactivos – productos

- 336.- De las tres reacciones cuyas energías de activación se dan en la tabla, ¿Cuál es la que tiene mayor constante de velocidad a igualdad de temperatura? En idénticas condiciones de concentración de reactivos, ¿Cuál será la más rápida? ¿y la más lenta?

| Reacción | A | B | C |
|---------------------------------|----|-----|-----|
| Energía de activación (KJ/mol) | 62 | 214 | 147 |

- 337.- La velocidad de la reacción del proceso no espontáneo: $aA + bB \rightarrow \text{productos}$, viene dada por la expresión $v = k [A][B]$
- ¿Cuál es el orden total de la reacción?
 - Si añadimos un catalizador, ¿puede hacerse espontáneo el proceso?
 - De que factores depende la velocidad de la reacción?
- 338.- Razona si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:
- La velocidad de una reacción se duplica al duplicar la concentración de uno de sus reactivos.
 - La velocidad de una reacción aumenta al disminuir el grado de división de sus reactivos.
 - La velocidad de una reacción disminuye al aumentar la temperatura.
 - La velocidad de una reacción aumenta al aumentar la concentración del catalizador.
- 339.- Se ha comprobado que la reacción $A + B \rightarrow \text{productos}$, es de primer orden tanto respecto de A como de B. Cuando la concentración de A es de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ y la de B $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$, la velocidad de la reacción es de $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Calcule:
- el valor de la constante de velocidad de la reacción.
 - La velocidad de la reacción cuando las concentraciones de A y B son de $0,3 \text{ M}$.