

UNIDAD 2

CINÉTICA QUÍMICA.

Velocidad de las reacciones químicas

Velocidad de reacción para reactivos y productos.

Velocidad de reacción.

Cálculo de la concentración molar en gases.

Teoría de las colisiones.

Choques eficaces.

Teoría del estado de transición o del complejo activado.

Energía de activación

La ley o ecuación de la velocidad.

Expresión de la velocidad de reacción. Orden de reacción

La constante K. Unidades.

Medida experimental de la velocidad

Factores de los que depende la velocidad de reacción.

Naturaleza y estado físico de los reactivos.

Concentración.

Temperatura.

Curvas de distribución de las moléculas según su energía.

Ecuación de Arrhenius.

Factor de frecuencia.

Factor de Boltzman.

Catalizadores.

Catálisis homogénea y heterogénea.

Inhibidores.

Mecanismo de actuación.

Etapas.

Características.

Enzimas.

Mecanismos de reacción.

Especies intermedias.

Etapas lentas.

Molecularidad.

Reacciones en cadena.

Radicales libres.

Fases.

Formación y destrucción del ozono.

Utilización de catalizadores en procesos industriales.

Síntesis del ácido sulfúrico.

Síntesis del ácido nítrico.

Síntesis del amoníaco. Proceso Haber.

Hidrogenación de alquenos y alquinos.

El catalizador de los automóviles.

OBJETIVOS

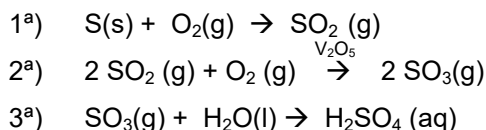
Cuando termines de estudiar esta unidad serás capaz de:

- Definir la velocidad de reacción y expresar la ecuación diferencial de velocidad para todos los reactivos y productos. Interpretar la velocidad instantánea como la pendiente, en un tiempo determinado, de la curva que representa la concentración en función del tiempo. Aplicar correctamente los signos.
- Expresar la velocidad en función de las concentraciones y determinar las unidades de la constante de velocidad.
- Conocer como se mide en la práctica la concentración de un reactivo o producto en el transcurso de una reacción.
- Desarrollar las dos teorías que explican por que se producen las reacciones químicas.
- Definir y comprender la importancia de la energía de activación.
- Comprender la influencia de cada uno de los factores que influyen en la velocidad de reacción.
- Resolver problemas a partir de datos o tablas de datos concentración-velocidad: determinar el orden de cada reactivo, el valor de la constante K, la expresión de la velocidad, ...
- Conocer la influencia de la temperatura y de la energía de activación (factor de Boltzman) y calcular la constante K a una temperatura cuando conocemos E_a y K a otra temperatura distinta o determinar E_a cuando conocemos los valores de K a dos temperaturas distintas.
- Conocer todos los aspectos relativos a la función de los catalizadores. De forma especial, saber que éstos disminuyen la energía de activación pero no influyen sobre las variables termodinámicas de una reacción. (Entalpía, espontaneidad,...).
- Identificar el orden de cada reactivo, el orden total y la molecularidad, sabiendo que éstos sólo coinciden en casos muy sencillos.
- Explicar y proponer mecanismos de reacción para reacciones complejas. Escribir la ecuación de velocidad para cada etapa e identificar la velocidad total del proceso con la de la etapa mas lenta.
- Explicar el mecanismo de una reacción en cadena y diferenciar las tres etapas en que se produce este tipo de reacciones. Conocer algún ejemplo.
- Valorar las consecuencias biológicas de la destrucción de la capa de ozono.
- Conocer y valorar la importancia de la catálisis en los procesos industriales y biológicos. Conocer los procesos concretos que se han desarrollado en la programación

UTILIZACIÓN DE CATALIZADORES EN PROCESOS INDUSTRIALES

Síntesis del ácido sulfúrico.

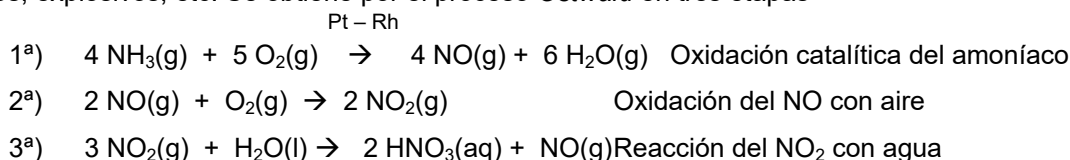
Este ácido es el producto químico inorgánico fabricado en mayor cantidad. Se utiliza en la mayoría de los procesos químicos industriales y en los laboratorios. También se utiliza directamente en las baterías de los automóviles. Se prepara industrialmente por el *método de contacto* según las siguientes etapas:



En la segunda etapa se utiliza como catalizador pentaóxido de divanadio (V_2O_5) o platino (Pt).

Síntesis del ácido nítrico

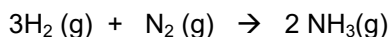
El ácido nítrico tiene una gran importancia industrial en la industria de fertilizantes, colorantes, medicamentos, explosivos, etc. Se obtiene por el proceso *Ostwald* en tres etapas



En la primera etapa se utilizan los metales Pt y Rh como catalizadores. El NO que se genera en la tercera etapa se utiliza de nuevo en la segunda.

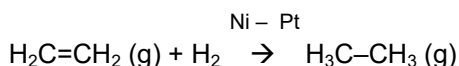
Síntesis del amoníaco.

El amoníaco es una sustancia muy importante en la industria de fertilizantes, explosivos y otras áreas. Se obtiene según la reacción (*proceso Haber*):



Esta reacción es muy lenta a temperatura ambiente y prácticamente no se produce. Para aumentar su velocidad se hace pasar el N_2 y el H_2 a través de un catalizador de Fe, Mo, Al_2O_3 y K a una temperatura de 500 °C y una presión elevada.

Hidrogenación de alquenos y alquinos.

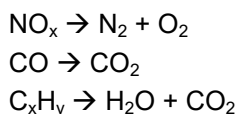


Los procesos de hidrogenación se practican con muchos compuestos insaturados (los que contienen dobles o triples enlaces). Es especialmente importante la hidrogenación de los ácidos grasos que forman los aceites vegetales como el de soja o el de maíz para obtener margarinas vegetales. El catalizador de Ni o Pt debilita el enlace H-H, lo que facilita muchísimo la reacción.

Catalizadores de los automóviles.

Se llaman también *convertidores catalíticos*. Formados por platino o paladio sobre un sustrato metálico o cerámico. Su función es transformar los gases contaminantes que se producen en la combustión de la gasolina. Estos son fundamentalmente óxidos de nitrógeno NO_x (NO y NO_2), monóxido de carbono CO e hidrocarburos sin quemar C_xH_y .

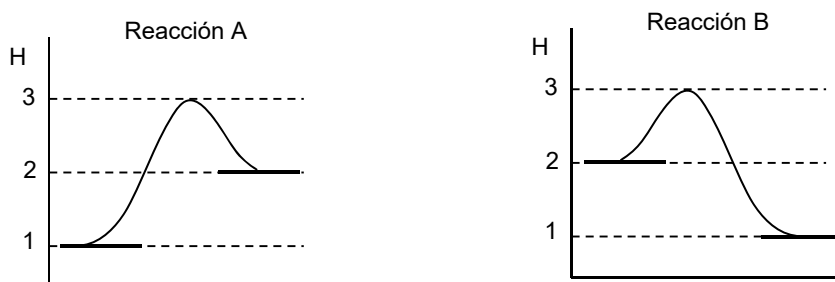
Las principales reacciones son:



El plomo envenena e inutiliza el catalizador, por lo que los coches que lo llevan han de utilizar gasolina sin plomo.

U.D. 2 CINÉTICA QUÍMICA

1. Cuando un trozo de carbón se encuentra dividido en trozos más pequeños, arde más deprisa. Explica la razón.
2. Cita los factores que influyen en la velocidad de una reacción química, explicando la razón de su influencia.
3. ¿Qué constantes de una reacción se modifican con el empleo de catalizadores?
4. Comenta de forma razonada la siguiente afirmación: “Al calentar los reactivos de una reacción, se disminuye la energía de activación de la misma, y por eso, va más rápida”.
5. Un aumento de 10 °C en la temperatura raramente duplica la energía de las partículas, y por lo tanto, el número de colisiones no se duplicará. Sin embargo, este aumento de temperatura puede bastar para duplicar la velocidad de una reacción lenta. Señala una posible explicación.
6. La figura representa la variación de entalpía durante el transcurso de dos reacciones químicas.



Justificar si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones:

- a) La reacción A es endotérmica y la B, exotérmica.
- b) La variación de entalpía es la misma para las dos reacciones.
- c) La energía de activación es la misma para las dos reacciones.
- d) La reacción B puede ser la inversa de la reacción A.

7. Razona si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:
- a) Cuando una reacción es fuertemente exotérmica se produce a gran velocidad.
 - b) La molecularidad y el orden de una reacción coinciden siempre.
 - c) Un catalizador disminuye la entalpía de reacción.
 - d) Un catalizador disminuye ΔG y hace a la reacción más espontánea.
 - e) Para que se produzca una reacción química hay que comunicar la energía de activación.
 - f) Un proceso exotérmico y otro endotérmico pueden tener la misma energía de activación.
 - g) En general, la velocidad de una reacción aumenta cuando lo hace la temperatura.
 - h) Las reacciones químicas entre compuestos iónicos en disolución suelen ser más rápidas que en fase sólida.
 - i) La velocidad de las reacciones químicas es, en general, mayor en las disoluciones concentradas que en las diluidas.
 - j) Cuando se añade un catalizador a una reacción, ésta se hace más exotérmica y la velocidad aumenta.
 - k) La velocidad de una reacción aumenta al aumentar el grado de división de los reactivos.
8. Cita catalizadores de importancia industrial y describe los procesos en los que intervienen.
9. La ecuación de velocidad de la reacción de hidrogenación del etileno para dar etano es

$$v = K [\text{C}_2\text{H}_4] [\text{H}_2]$$

¿Cómo afecta a la velocidad un aumento de presión al doble si se mantiene constante la temperatura?

10. Supongamos la reacción de primer orden $A \rightarrow B + C$. La concentración de A varía con el tiempo de la forma siguiente:

Tiempo (s)	[A] (mol L ⁻¹)
0	0,500
5	0,324
10	0,210
15	0,136

- Representa los datos.
- ¿Cuál es la velocidad media de reacción en los 5 primeros segundos?
- ¿Y entre los segundos 5 y 15?
- Sabiendo que la concentración varía con el tiempo según la expresión $[A]=[A_0].e^{-k.t}$, ¿cuál es el valor de K?. Comprueba para todos los valores de t.
- Expresa la ecuación de velocidad de esta reacción.

S: $K = 0,867 \text{ s}^{-1}$

11. La reacción $\mathbf{A + B \rightarrow AB}$ es de primer orden respecto a \mathbf{A} y a \mathbf{B} . Cuando la concentración de \mathbf{A} es 0,2 M y la de \mathbf{B} 0,8 M, la velocidad de formación de \mathbf{AB} es $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

a) Calcular la constante de velocidad.

b) ¿Cuánto valdrá la velocidad de reacción en el momento en que $[\mathbf{A}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ y $[\mathbf{B}] = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$?

S: $3,5 \cdot 10^{-2}$, $1,4 \cdot 10^{-3}$ (poner correctamente las unidades)

12. Para la reacción $\mathbf{aA + bB \rightarrow cC + dD}$ se han obtenido los resultados que aparecen en el siguiente cuadro:

Experiencia	[A] (mol L ⁻¹)	[B] (mol L ⁻¹)	v (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
1 ^a	0,25	0,25	0,015
2 ^a	0,50	0,25	0,030
3 ^a	0,25	0,50	0,060
4 ^a	0,50	0,50	0,120

Determinar:

a) El orden de reacción respecto a \mathbf{A} , a \mathbf{B} y el orden total.

b) La constante de velocidad

c) La ecuación de la velocidad.

S: $K = 0,96$

13. Para la reacción $aA + bB \rightarrow cC$ se han obtenido los resultados que aparecen en el siguiente cuadro:

Experiencia	[A] (mol L ⁻¹)	[B] (mol L ⁻¹)	v (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
1 ^a	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$0,25 \cdot 10^{-3}$	$0,26 \cdot 10^{-9}$
2 ^a	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-3}$	$0,52 \cdot 10^{-9}$
3 ^a	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-9}$
4 ^a	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$4,16 \cdot 10^{-9}$
5 ^a	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$9,36 \cdot 10^{-9}$

Determinar:

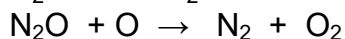
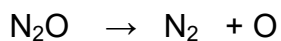
- El orden de reacción respecto a **A**, a **B** y el orden total.
- La constante de velocidad
- La ecuación de la velocidad.
- La velocidad inicial de la reacción cuando las concentraciones de las sustancias **A** y **B** son iguales a $4 \cdot 10^{-3}$ M.

$$\text{S: } K = 1,04 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1} ; v_i = 6,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

14. En la reacción $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaI}$ se ha determinado experimentalmente la constante de velocidad, obteniéndose los siguientes valores: a 15 °C, el valor de K es $5,03 \cdot 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y a 60 °C es $6,71 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Determina la energía de activación para la citada reacción y la constante de velocidad a 30 °C.
- S: $E_a = 86,6 \text{ kJ mol}^{-1}$; $0,30 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

15. Una reacción $2A + 2B \rightarrow C + D$ tiene una ecuación de velocidad $v = k [A] [B]$. Proponer un posible mecanismo para esta reacción.

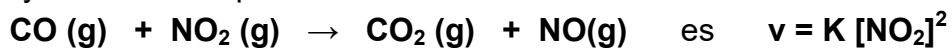
16. La descomposición de óxido nitroso (N_2O) en fase gaseosa ocurre a través de 2 pasos elementales:



En el laboratorio se ha encontrado que la ley de velocidad global de esta reacción es $v = k [N_2O]$

- Escribir la ecuación de la reacción global.
- Identificar las especies intermedias.
- ¿Qué puede deducirse acerca de las velocidades de los pasos 1 y 2?

17. La ley de velocidad para la reacción



Sugiera un posible mecanismo para la reacción, en el que la especie inestable NO_3 sea el intermedio.

18. De los siguientes enunciados referidos a la constante de velocidad de reacción K , indica razonadamente cuáles son correctos y cuáles son falsos:

- a) El valor de K aumenta siempre con la temperatura.
- b) Dicho aumento se debe principalmente a que al elevar la temperatura aumenta considerablemente el número de choques entre las moléculas.
- c) El valor de K aumenta siempre con la concentración de las sustancias reaccionantes.
- d) El valor de K varía al introducir un catalizador.
- e) El conocimiento de K a varias temperaturas permite calcular la E_a de la reacción.
- f) El conocimiento de K a varias temperaturas permite conocer el calor de reacción.

EJEMPLOS DE PREGUNTAS DE LAS PRUEBAS DE ACCESO:

- Indicar razonadamente si son ciertas o no cada una de las siguientes afirmaciones:
 - a) La velocidad de una reacción aumenta al disminuir la concentración de los reactivos.
 - b) La velocidad de una reacción aumenta al disminuir el grado de división de los reactivos.
 - c) La velocidad de una reacción disminuye al aumentar la temperatura a que se realiza.
 - d) La velocidad de una reacción aumenta al al aumentar la concentración del catalizador.
- a) Establecer las unidades de la constante específica de velocidad de una reacción de orden cero, cuando las concentraciones se expresan en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y el tiempo en segundos.
 - b) Concepto de molecularidad y orden de reacción.
 - c) Explicar y justificar si la proposición siguiente es cierta “Al aumentar la temperatura aumenta la constante de velocidad de la reacción”.
- Conteste razonadamente las siguientes cuestiones:
 - ¿Qué entiende por velocidad de reacción?
 - ¿Qué entiende por energía de activación y por complejo activado?
 - ¿Qué entiende por orden de reacción?
- Explique, razonadamente, la influencia existente entre la velocidad de reacción y los factores siguientes:
 - a) Presencia de catalizadores.
 - b) Variación de la concentración de los reactivos.
 - c) Variación de la temperatura.
- Explica por qué:
 - a) Las sustancias se queman más rápidamente en O_2 puro que en aire.
 - b) La unión entre el H_2 y el O_2 para formar H_2O es completamente inobservable a temperatura ambiente, mientras que a 700°C se verifica con carácter explosivo.
 - c) Un trozo de madera arde más despacio que cuando la madera se encuentra en forma de virutas.
- Cuando se adiciona un catalizador a un sistema reaccionante, decir razonadamente si son ciertas o falsas las siguientes proposiciones, corrigiendo las falsas.
 - a) La variación de entalpía de la reacción se hace más negativa, es decir, la reacción se hace más exotérmica y por lo tanto es más rápida.
 - b) La variación de la energía libre de Gibbs se hace más negativa y en consecuencia aumenta la velocidad.
 - c) Hace disminuir la energía de activación del proceso y así aumenta la velocidad del mismo.

- Indique, justificando la respuesta, si las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas:
 - a) Cuando se añade un catalizador a una reacción, ésta se hace más exotérmica y su velocidad aumenta.
 - b) En general, las reacciones químicas aumentan su velocidad cuando más alta es su temperatura.
 - c) Las reacciones químicas entre compuestos iónicos en disolución suelen ser más rápidas que en fase sólida.
 - d) La velocidad de las reacciones químicas, en general, es mayor en las disoluciones concentradas que en las diluidas.

- La reacción $A + 2 B \rightarrow C$ que transcurre en fase gaseosa es una reacción elemental.
 - a) Formule la expresión de la ley de velocidad.
 - b) ¿Cuál es el orden de reacción respecto a B? ¿Cuál es el orden global?
 - c) Deduzca las unidades de la constante cinética.
 - d) Justifique cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento de volumen a temperatura constante.

- Considere la reacción $A + B \rightarrow C$ e indique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones, justificando su respuesta:
 - a) Un aumento de la temperatura siempre aumenta la velocidad de la reacción porque se reduce la energía de activación.
 - b) Un aumento de la concentración de A siempre aumenta la velocidad de la reacción.
 - c) Las unidades de la velocidad de la reacción dependen del orden total de la misma.
 - d) El orden total de reacción puede ser distinto de dos.

- A 25 °C, una reacción química del tipo $A (g) \rightarrow B (g) + C (g)$ tiene una constante cinética $K = 5 \times 10^{12} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Conteste a las siguientes preguntas, justificando en todos los casos su respuesta:

- a) ¿Cuáles son las unidades de la velocidad de reacción?
- b) ¿Cuál es el orden global la reacción?
- c) ¿Qué le ocurre a la constante cinética si disminuye la temperatura del sistema?
- d) ¿Se trata de una reacción elemental?

- Para la reacción entre gases $A + B \rightarrow C + D$, cuya ecuación cinética o “ley de velocidad” es $v = K \cdot [A]^2$, justifique cómo varía la velocidad de reacción:
 - a) Al disminuir el volumen del sistema a la mitad, a temperatura constante.
 - b) Al aumentar las concentraciones de los productos C y D, sin modificar el volumen del sistema.
 - c) Al utilizar un catalizador.
 - d) Al aumentar la temperatura.
- La reacción ajustada $A + B \rightarrow 2 C$ tiene un orden de reacción dos respecto a A y uno respecto a B. Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:
 - a) El orden total de la reacción es 2.
 - b) Las unidades de la constante cinética son $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.
 - c) El valor de la constante cinética no se modifica si se duplica la concentración de A.
 - d) La velocidad de la reacción es $v = - (1/2) d[A] / dt$.
- La reacción $A (g) + B (g) \rightarrow C (g)$, con $\Delta H^{\circ} = 28 \text{ kJ}$, es una reacción elemental.

Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- a) Si la energía de activación de la reacción directa es de 47 kJ, la de la reacción inversa es de 75 kJ.
 - b) Las unidades de la constante de velocidad son $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.
 - d) Un aumento de presión incrementará el valor de la constante de velocidad.
- Dada la reacción elemental $O_3(g) + O (g) \rightarrow 2O_2(g)$, conteste a las siguientes preguntas:
 - a) ¿Cuáles son los órdenes de reacción respecto a cada uno de los reactivos y el orden total de la reacción?
 - b) ¿Cuál es la expresión de la ecuación de velocidad?
 - c) Si las unidades de la concentración se expresan en $mol \cdot L^{-1}$ y las del tiempo en segundos, ¿cuáles son las unidades de la constante de velocidad?
 - d) ¿Qué relación existe entre la velocidad de formación de O_2 y la de desaparición de O_3 ?