

A cinética química estuda **a velocidade** á que se producen as reaccións químicas, **os factores que a modifican e o mecanismo** (reaccións intermedias) a través do que os reactivos se transforman nos produtos.

Denomínase **velocidade de reacción á rapidez con que varía a concentración dunha substancia co tempo.**

$$V_A = \pm \frac{1}{\nu} \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$$V_A = \pm \frac{1}{\nu} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \right) = \pm \frac{1}{\nu} \frac{d[A]}{dt}$$

A velocidade dunha reacción química homoxénea depende da concentración das especies que reaccionan e da temperatura. A ecuación que nos relaciona a velocidade coas concentracións das substancias que interveñen denomínase **ecuación de velocidade** para a reacción dada.

Para unha reacción xeral: a ecuación da velocidade pódese escribir:

Exponentes deducidos **experimentalmente** non teñen que ver cos coeficientes da ecuación axustada.

Dise que a reacción é de **orde α respecto de A** e de **orde β respecto de B**.

A **orde global** da reacción é $\alpha + \beta$

A orde de reacción non ten por que coincidir co número de moléculas que tomen parte no proceso (o que se denomina **molecularidade**), xa que este é un concepto teórico, mentres que a orde de reacción é algo que se determina de forma experimental.

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

Velocidad de reacción en (mol/L)/s

Constante de velocidade.

É independente das concentracións. Forte dependencia respecto da temperatura. As súas unidades dependen da orde de reacción.

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

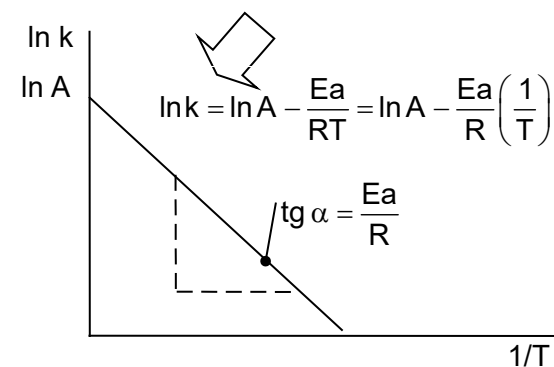
Factor preexponencial ou de frecuencia.

As súas unidades son as de k e dependen da orde de reacción.

Energía de activación (J), é sempre positiva, por tanto k aumenta con T.

Constante dos gases
 $R = 8,31 \text{ J/mol K}$

Tanto o factor de frecuencia como a enerxía de activación pódense calcular a partir de datos experimentais de valores de k coa temperatura, pois se representamos $\ln k$ fronte a $1/T$ obteremos unha recta de pendente (negativa) igual a E_a/R e ordenada na orixe $\ln A$



A cinética molecular trata de interpretar as leis obtidas empiricamente a partir das propiedades das moléculas que toman parte na reacción.

Segundo Arrhenius as reaccións prodúcense debido aos choques entre as moléculas, aínda que non todas as colisións conducen aos produtos, senón só unha fracción deles. As ideas de Arrhenius foron desenvolvidas e perfeccionadas posteriormente por Lewis e Eyring na chamada **Teoría das colisións** e por Eyring e col. na **Teoría do estado de transición**.

Teoría das colisións (Lewis e Eyring, 1920)

É só aplicable a reaccións bimoleculares e en fase gasosa:

- **A reacción prodúcese por choque entre as moléculas.**
- **Non todos os choques son eficaces (non todos os choques conducen aos produtos), senón tan só aqueles en que as moléculas posúen unha enerxía superior a certo valor mínimo, E_a (enerxía de activación), e unha orientación adecuada (factor estérico).**

Teoría do complexo activado (Eyring e col., 1935)

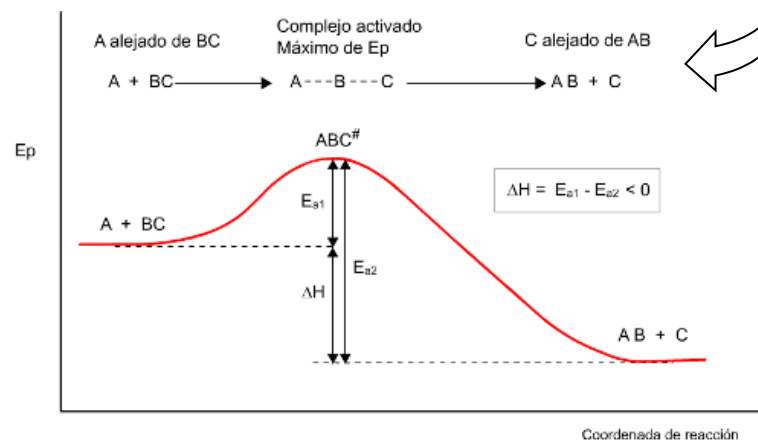
- En lugar de considerar os detalles do proceso de colisión, **téntase seguir a reacción en función da variación da enerxía potencial** desde os reactivos até que forman os produtos.
- Presta grande atención ao **complexo activado**, composto intermedio entre os reactivos e os produtos, de grande inestabilidade.
- **A reacción transcorre polo camiño que require menor enerxía.** O punto de máxima enerxía define o complexo activado.

A velocidade de reacción depende:

- **Da temperatura**, xa que aumenta a velocidade media das moléculas e o número de choques eficaces.
- **Da concentración dos reactivos.** Como esta decrece a medida que vai progresando a reacción (consómense), a velocidade da reacción directa diminuirá co tempo, mentres que a da reacción inversa (se se produce), aumentará.

No caso das reaccións en fase gasosa os cambios de presión e volume van ter moita influencia na velocidade de reacción xa que unha diminución do volume provocará un aumento da concentración.

- **Da natureza dos reactivos**, xa que as enerxías de activación dependen moito do tipo de enlace entre os átomos.
- **Do grao de división dos reactivos.** Se os reactivos son sólidos e están finamente divididos auméntase a superficie de contacto, favorecendo a reacción. Por esta razón as reaccións realízanse, normalmente, cos reactivos en disolución, non en fase sólida.



Os catalizadores son substancias que, incluso en cantidades moi pequenas, modifican a velocidade dunha reacción química sen sufrir elas mesmas ningunha alteración química permanente.

Os catalizadores positivos **subministran un camiño de reacción alternativo** ao facilitar a formación dun complexo activado con menor enerxía de activación. Os catalizadores negativos **actúan bloqueando os centros activos** dos reactivos.

Nas reaccións químicas de sistemas biolóxicos os catalizadores denomínanse **enzimas**, e o proceso, **catálise enzimática**.

EXERCICIO TIPO RESOLTO

1. Para a reacción química xeral $A + B \rightarrow C + D$, a unha temperatura determinada, a velocidade inicial de desaparición de A varía coas concentracións iniciais dos reactivos do xeito que se indica nesta táboa:

Experimento	$[A]_0$ (M)	$[B]_0$ (M)	Velocidad inicial ($M \cdot s^{-1}$)
1	0,2	0,2	$2,32 \times 10^{-4}$
2	0,8	0,2	$9,28 \times 10^{-4}$
3	0,2	1,2	$8,35 \times 10^{-3}$

- a) Determina a ecuación de velocidade para a reacción, indicando a orde de reacción parcial respecto do reactivo A e do reactivo B.
b) Calcula o valor da constante de velocidade, k, e indica as súas unidades.

a) Se $[A]$ se multiplica por catro, a velocidade tamén aumenta nesa proporción, co que a orde de reacción respecto a A é 1, como se ve no experimento 2 (con respecto ao 1). Por outra banda, se a concentración de B se mutiplica por 6, a velocidade multiplícase por 36, co que a orde respecto a B é 2. A ecuación queda $v = k [A][B]^2$
b) Despexando a partir dos datos de concentración de A e B e de velocidade de calquera experimento na ecuación anterior, podemos calcular k.

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

$$2,32 \times 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1} = k \times 0,2 \text{ M} \times 0,2^2 \text{ M}^2$$

$$k = 2,9 \times 10^{-2} \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

NOTA: M = mol/L

1. Após estudarmos a reacción en fase gasosa $A + 2 B \rightarrow 2 C$, determinamos que se duplicamos a concentración de A, mantendo constante a de B, a velocidade duplícase e se duplicamos a concentración de B, manténdonos constante a de A, a velocidade multiplícase por 4.

- a) Obtén **razoadamente** a ecuación de velocidade para esta reacción.
- b) Xustifica se a reacción pode ser elemental.
- c) Obtén as unidades da constante de velocidade.
- d) Explica como é que lle afecta á velocidade da reacción a presenza dun catalizador.

2. A 25 °C, transcorre a **reacción elemental** $2 \text{NO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g})$.

- a) Escribe a expresión de velocidade de reacción referida tanto a reactivos como a produtos.
- b) Formula a ecuación de velocidade da reacción e indica a orde global de reacción.
- c) Calcula a constante de velocidade se a velocidade de reacción é de $0,024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para $[\text{NO}] = [\text{O}_2] = 0,1 \text{ M}$.

(PAU Madrid, xuño 2018)

3. Describe os factores que inflúen na velocidade das reaccións químicas. Concrétaos usando como exemplo a reacción seguinte:



4. A reacción: $2 \text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g})$ é de primeira orde respecto ao osíxeno e de segunda orde respecto ao monóxido de carbono. Escribe a expresión da ecuación de velocidade da reacción e as unidades da constante de velocidade.

(ABAU Galiza, setembro 2020)

5. A reacción $A + 2 B \rightarrow C + 2 D$ é de primeira orde con respecto a cada un dos reactivos.

- a) Escribe a expresión da ecuación de velocidade da reacción.
- b) Indica a orde total da reacción.

(ABAU Galiza, xuño 2019)

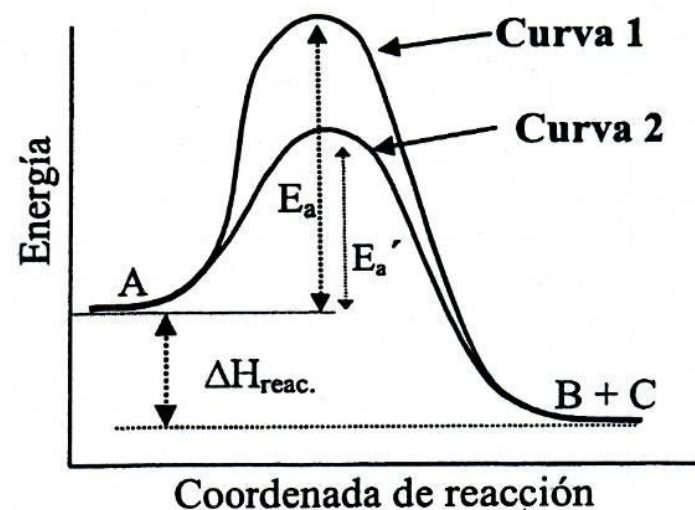
6. A velocidade dunha reacción exprésase como: $v = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}]^2$. Razoa como se modifica a velocidade se se duplica soamente a concentración de B.

(ABAU Galiza, setembro 2017)

7. Considerando o diagrama de enerxía que se mostra, para a reacción: $A \rightarrow B + C$ conteste razoadamente as seguintes preguntas:

- Cal pode ser a causa da diferenza entre a curva 1 e a 2?
- Para cal das dúas curvas a reacción transcorre a maior velocidade?
- Que lle sucederá ás constantes de velocidade de reacción se se aumenta a temperatura?
- A reacción é exotérmica ou endotérmica?

(PAU Madrid, xuño 2008)



8. Para a reacción en fase gasosa: $CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$ a ecuación de velocidade é:

$v = k \cdot [NO_2]^2$. Xustifica se son verdadeiras ou falsas as seguintes afirmacións:

- A velocidade de desaparición do CO é igual ca a velocidade de desaparición do NO_2 .
- A constante de velocidade non depende da temperatura porque a reacción é en fase gasosa.
- A orde total da reacción é dúas.
- As unidades da constante de velocidade serán: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

9. Para a reacción: $A + B \rightarrow C$ obtivéronse os seguintes resultados:

ENSAIO	[A] ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	[B] ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	v ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
1	0,1	0,1	X
2	0,2	0,1	2X
3	0,1	0,2	4X

- Determina a ecuación de velocidade.
- Determina a unidade da constante cinética k .
- Indica cal dos dous reactivos se consome máis rápido.
- Explica como se modifica a constante cinética k se se engade máis reactivo B ao sistema.