

CINÉTICA QUÍMICA

1. Cinética Química.
2. Concepto de velocidade de reacción.
3. Ecuacións cinéticas.Orde de reacción.
4. Mecanismos de reacción.Molecularidade
5. Teoría de colisións e do estado de transición.
6. Factores que inflúen na velocidade das reaccións químicas.
7. Utilización de catalizadores en procesos industriais.

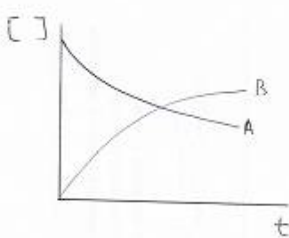
Para coñecer completamente una reacción química ademais do axuste estequiométrico, o balance enerxético, determinar si é espontánea ou non , tamén é necesario coñecer a velocidade coa que transcorre e os factores que inflúen na mesma.

Todo isto é especialmente importante cando se quere poñer en marcha un proceso industrial.Si se coñece a velocidade da reacción e o mecanismo polo que transcorre, teremos a información necesaria para seleccionar as mellores condicións de traballo.Se coñecemos os factores dos que depende a velocidade , podemos modificalos, podemos acelerar as reaccións favorables e retardar as indeseables (por exemplo putrefaccións, oxidacións que non interesen.....)

Mentres que a termodinámica nos indica se unha reacción se pode producir ou non espontaneamente ,a **cinética química** é a parte da Química que estuda a velocidade da reacción, que factores inflúen nela e os mecanismos polos cales ocorren estas reaccións.

1.-ASPECTO CINÉTICO DAS REACCIÓNS QUÍMICAS.CONCEPTO DE VELOCIDADE DE REACCIÓN

Velocidade de reacción: é a variación na concentración de reactivos ou produtos con respecto ao tempo nese proceso.É o aumento na concentración molar do produto dunha reacción por unidade de tempo ou a diminución na concentración molar do reactivo por unidade de tempo.



Por exemplo para unha reacción : $A \rightarrow B$

- A **velocidade media** $v_m = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$ (para que a velocidade sempre resulte positiva ,ponse un signo menos na expresión correspondente aos reactivos, posto que a súa concentración diminúe co tempo)

Sexa unha reacción xeral do tipo : $aA + bB \rightarrow cC + dD$; definimos a velocidade:

-En función de los reactivos que desaparecen:

En función de los productos que se forman:

$$v_m = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{ou} \quad v_m = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

$$v_m = \frac{\Delta[C]}{\Delta t} \quad \text{ou} \quad v_m = \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

As concentracións están expresadas en mol/l , (molaridade, M)

Podemos, sen embargo, expresar a velocidade dunha maneira única :

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

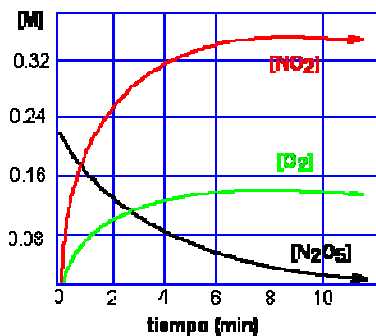
Así a velocidade da reacción será positiva e non dependerá do reactivo ou produto elixido para definila.

A **velocidade instantánea** $v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} v_m = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} v_m = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{d[C]}{dt}$

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

Exemplo 1º

Para a reacción $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$



I) A expresión da velocidade instantánea: $v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{1}{1} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} =$

II) Se o osíxeno molecular nun determinado momento se está formando cunha velocidade de $0,024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Con que velocidade se está consumindo nese instante o reactivo N_2O_5 ?

Segundo a estequiometría da reacción por cada mol de O_2 que se forma, (por unidade de volume e unidade de tempo), consúmense dous moles de N_2O_5

A velocidade á que se consume o N_2O_5 será $v_{(\text{N}_2\text{O}_5)} = 2 \cdot v_{\text{O}_2} = 2 \cdot 0,024 = 0,048 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Con que velocidade se está formando , nese momento o reactivo NO_2 ?

$V_{(\text{NO}_2)} = 4 \cdot 0,024 = 0,096 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. E dicir fórmase cunha velocidade de $0,096 \text{ M/s}$

III) Cal é a velocidade da reacción nese instante? Tendo en conta o indicado no apartado I) será :

$0,024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, posto que neste caso, dada a estequiometría da reacción , coincide coa velocidade á que se forma o osíxeno molecular.

Exemplo 2º .Considerando a reacción xenérica $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$, calcula a **velocidade media** da reacción nos intervalos: $\Delta t = 0-4\text{s}$ e $\Delta t = 2-8\text{s}$, utilizando os datos experimentais da táboa inferior , correspondentes ao reactivo A.

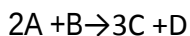
Tempo(s)	0	2	4	6	8	10
[A] mol/L	10,00	6,69	4,48	3,00	2,00	1,34

$$t(0 \rightarrow 4)\text{s}: v_m = -\frac{1}{1} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{(4,48 - 10,00)}{4 - 0} = 1,38 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$t(2-8) v_m = -\frac{1}{1} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{(2,00 - 6,69)}{8 - 2} = 0,78 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Exercicios:

1.-a)Escribe a expresión da velocidade de reacción en función da concentración de cada unha das especies que interveñen no proceso



Si partimos de 1 mol de A e 1 mol de B, nun recipiente de 1 litro, e o cabo de 10 minutos o número de moles de B é de 0,90.b)Completa o seguinte cadro onde Δn é a variación do número de moles nes 10 min.

	tempo (min)		Δn
Especies	0	10	
n_A			
n_B			
n_C			
n_D			

c)Calcula a velocidade media de reacción, comprobando que é independente do reactivo ou produto que utilices para o seu cálculo.

2.-Dada a reacción $2A + B \rightarrow 3C + D$, se inicialmente temos 2 moles de A e 1 mol de B nun recipiente de 5litros e ao pasar 30 minutos o número de moles de B é 0,74, calcula a velocidade media de desaparición de A.

2.-ECUACIÓN CINÉTICA .ORDE DE REACCIÓN

Experimentalmente observase que para a maioría das reaccións químicas, a velocidade de reacción depende das concentracións dos reactivos, diminuindo a medida que estes se consomen.

A **ecuación cinética ou ecuación de velocidade** é a expresión matemática que relaciona a velocidade de reacción coas concentracións molares dos reactivos..

Para unha reacción : $aA + bB \rightarrow cC$, a ecuación da velocidade $v = K[A]^a[B]^b$

A ecuación cinética é unha ecuación **determinada experimentalmente** que depende de:

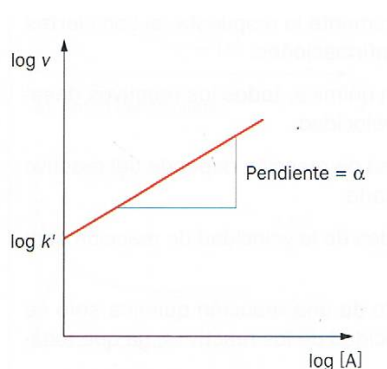
- A concentración dos reactivos, elevados a uns expoñentes que non teñen por que coincidir cos coeficientes estequiométricos da ecuación química.

- A constante cinética ou de velocidade K, característica de cada reacción, independente das concentración dos reactivos, e que depende fundamentalmente da temperatura. As súas unidades non sempre son as mesmas.

A cada expoñente $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ aos que aparecen elevadas a concentración de cada reactivo chámase **orde de reacción respecto a ese reactivo**. Non teñen por que coincidir cos coeficientes estequiométricos e tampouco teñen que ser necesariamente números enteiros. Na reacción anterior α é o orde de reacción respecto ao reactivo A.

Orde global da reacción ou orde de reacción é a suma dos ordenes parciais $\alpha + \beta + \gamma, \dots$

Dada unha reacción: $aA + bB \rightarrow cC$ para calcular o orde de reacción respecto ao reactivo A, mantemos constante a concentración do reactivo B e variamos a de A, de forma que a ecuación cinética $v = k [A]^\alpha [B]^\beta$



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

Se nesta ecuación tomamos logaritmos nos dous membros

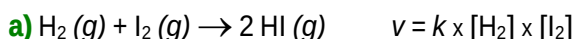
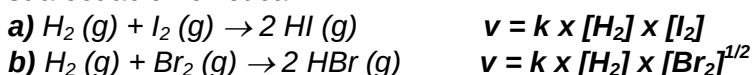
$\log v = \log k' + \alpha \log [A]$, ecuación que coincide coa dunha recta **$y = mx + n$**

A pendente da recta é α

Existen outros métodos chamados “de tanteo”, máis sinxelos e igualmente válidos. Por exemplo cando ao duplicar a concentración de A, mantendo a de B constante, a velocidade se duplica, α será 1. Se ao duplicar a concentración de A, mantendo a de B constante, a velocidade se cuadriplica, α será 2. Do mesmo xeito se pode calcular o orde de reacción respecto a B, β , mantendo a concentración de A constante.

EXERCICIOS

1.- Determina os ordes de reacción total e parciais das reaccións seguintes para as cales se indica cal é a súa ecuación cinética:



Reacción de segundo orden (1 + 1)

De primeiro orde respecto ao H_2 e de primeiro orde respecto ao I_2 .



Reacción de orde $3/2$ (1 + $1/2$)

De primeiro orden respecto ao H_2 e de orden $1/2$ respecto ao Br_2 .

2.- Determinar el orden de reacción: $CH_3-Cl(g) + H_2O(g) \rightarrow CH_3-OH(g) + HCl(g)$ usando os datos da taboa.

$$v = k [CH_3-Cl]^\alpha \cdot [H_2O]^\beta$$

Experiencia	[CH ₃ -Cl] (mol/l)	[H ₂ O] (mol/l)	v (mol·l ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,25	0,25	2,83
2	0,50	0,25	5,67
3	0,25	0,5	11,35

Nas experiencias 1 e 2 vemos que non cambia [H₂O], logo o cambio de “v” débese ao cambio de [CH₃-Cl]. Como ao dobrar [CH₃-Cl] se dobra a velocidade podemos deducir que o orde de reacción respecto do CH₃-Cl é “1”.

Nas experiencias 1 e 3 vemos que non cambia [CH₃-Cl] logo o cambio de “v” débese ao cambio de [H₂O]. Como ao dobrar [H₂O] se cuadriplica a velocidade podemos deducir que o orde de reacción respecto da H₂O es “2”.

Polo tanto, a ecuación da velocidade neste caso expresarase:

$v = k \times [\text{CH}_3\text{-Cl}] \times [\text{H}_2\text{O}]^2$ E o orde total da reacción é “3”. O valor de “k” calculase a partir calquera experiencia e resulta $181,4 \text{ mol}^{-2} \text{L}^2 \text{s}^{-1}$

Para determinar os ordes de reacción, tamén poden usarse logaritmos:

$$\log v = \log k + \alpha \times \log [\text{CH}_3\text{-Cl}] + \beta \times \log [\text{H}_2\text{O}]$$

Aplicamos dita expresión a cada experimento:

$$(1) \log 2,83 = \log k + \alpha \times \log 0,25 \text{ M} + \beta \times \log 0,25 \text{ M} \quad (2) \log 5,67 = \log k + \alpha \times \log 0,50 \text{ M} + \beta \times \log 0,25 \text{ M}$$

$$(3) \log 11,35 = \log k + \alpha \times \log 0,25 \text{ M} + \beta \times \log 0,50 \text{ M}$$

Si restamos dúas ecuacións nas que se manteña constante un dos reactivos, podemos obter a orde de reacción parcial do outro. Así, ao restar (1) – (2) eliminamos “k” e [H₂O]: $\log (2,83/5,67) = \alpha \times \log (0,25/0,50)$ Analogamente restando (1) – (3) eliminamos “k” e [CH₃-Cl] $\log(2,83/11,35) = \beta \times \log (0,25/0,50)$

$$n = \frac{\log \frac{2,83}{5,67}}{\log \frac{0,25}{0,50}} = 1 \quad ; \quad m = \frac{\log \frac{2,83}{11,35}}{\log \frac{0,25}{0,50}} = 2$$

$\alpha(n) \quad \beta(m)$

Ou representando graficamente como se indicou anteriormente $\log v = \log k' + \alpha \log [\text{CH}_3\text{-Cl}]$ os datos do experimento 1 e 2 donde a concentración de auga é constante. Calculariamos α (pendente da recta).

Si representamos: $\log v = \log k'' + \beta \log [\text{H}_2\text{O}]$ cos datos das experiencias 1 e 3 nas que a [CH₃-Cl] é constante, calculamos β , pendente da recta.

3.- Os seguintes datos obtivéronse da reacción seguinte entre bromuro de t-butilo, (CH₃)₃CBr, e o ion oxhídrico, a 55 °C: $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{OH}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{Br}^-$

Experimento	[(CH ₃) ₃ CBr] ₀	[OH] ₀	Velocidad ₀ (mol/l.seg.)
1	0,10	0,10	0,001
2	0,20	0,10	0,002
3	0,30	0,10	0,003
4	0,10	0,20	0,001
5	0,10	0,30	0,001

Cal é a lei de velocidade e a constante cinética desta reacción?

Solución: $v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$; $k = 0,01 \text{ s}^{-1}$

3.-MECANISMOS DE REACCIÓN E MOLECULARIDADE.

Cando se comparan os ordes de reacción de cada un dos reactivos cos correspondentes coeficientes estequiométricos, obsérvase que en moitas reaccións non coinciden. A falta de coincidencia débese a que estas reaccións transcorren en varias etapas, e dicir a reacción global divídese en reaccións máis sinxelas denominadas etapas ou reaccións elementais. Estas etapas representan o modo no que transcorre a reacción a nivel molecular. O conxunto de etapas elementais que explican o modo no que os reactivos se transforman en produtos, denomínase **mecanismo de reacción**.

Para unha reacción $A + B \rightarrow C$, con ecuación cinética $v = k[A][B]$ os ordes de reacción, 1, con respecto a cada un dos reactivos coinciden cos coeficientes estequiométricos, polo que se trata dunha **reacción elemental** que transcorre **nunha única etapa**.

Nas reaccións elementais, e só nelas, denomínase **molecularidade** ao número de especies químicas (moléculas, átomos, ións) que interveñen como reaccionantes no proceso. A maioría das reaccións químicas son unimoleculares ou bimoleculares, coñécense poucos casos de reaccións trimoleculares, porque é moi difícil que se de un choque eficaz e simultáneo entre tres moléculas.

No exemplo anterior a molecularidade é dous, bimolecular. O orde de reacción tamén é dous.

A molecularidade e o orde de reacción coinciden se o proceso é elemental. Nun proceso por etapas o número de moléculas que interveñen non ten por que coincidir co orde de reacción.

En outros casos o orde de reacción non coincide cos coeficientes estequiométricos, polo que non se trata dunha reacción elemental.

Por exemplo: Supoñamos que a reacción $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ ten a seguinte ecuación cinética: $v = k[A_2]$

Para explicar a cinética dunha reacción non elemental, supoñemos que ten lugar nunha serie de etapas elementais, nas que non podemos observar ou medir, os produtos intermedios formados.

Neste caso o mecanismo de reacción podería ser:

Etapa 1: $A_2 \rightarrow 2A^*$ a súa ecuación cinética $v_1 = k[A_2]$

Etapa 2: $A^* + B_2 \rightarrow AB + B^*$ $v_2 = k[A^*][B_2]$

Etapa 3: $A^* + B^* \rightarrow AB$ $v_3 = k[A^*][B^*]$

A suma dos tres procesos danos a reacción global: $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$

Os asteriscos * corresponden aos produtos intermedios non observados, estes aparecen nas etapas da reacción pero non na reacción global.

A velocidade do proceso ven determinada pola etapa máis lenta, **etapa limitante**, que é aquela na que a súa ecuación da velocidade coincide coa determinada experimentalmente para a reacción global. Neste exemplo a etapa lenta é a primeira, a expresión de v_1 coincide con v .

A determinación do mecanismo de reacción é un problema difícil que require un detallado coñecemento da natureza química das distintas especies que interveñen e de técnicas experimentais capaces de identificar o maior número posible de produtos intermedios, xa que a súa concentración pode ser moi pequena.

4.-TEORÍA DE COLISIÓNS E DO ESTADO DE TRANSICIÓN.

Nunha reacción química prodúcese a rotura de enlaces nos reactivos e a formación de novos enlaces nos produtos. Se queremos entender o porqué das distintas velocidades e que factores inflúen nelas é necesario tratar de interpretar o que ocorre na reacción a nivel molecular.

Teoría cinética das colisións. Establecida por Lewis en 1918, di que para que unha reacción ocorra é necesario que os átomos, moléculas ou ións reaccionantes choquen entre si ao moverse desordenadamente como consecuencia da axitación térmica.

A frecuencia de choque das moléculas por unidade de volume depende da concentración dos reactivos, nunha reacción entre gases a frecuencia de colisións é moi alta do orde de 10^{30} choques /segundo. Si de cada colisión resultase a formación de produtos, as reaccións entre gases ocorrerían a moita velocidade do orde dunha fracción de segundo, inapreciable, pero non é así polo que dicimos que un grande número de choques non son eficaces. Aproximadamente unha de cada 10^{15} colisións son eficaces.

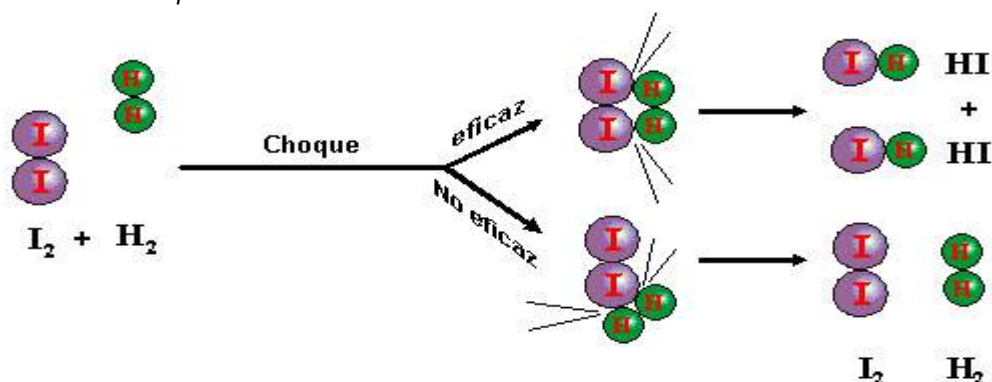
Non basta con que se produza o choque para que ocorra a reacción. É necesario que o **choque** sexa **eficaz**.

Para que os choques sexan eficaces e os reactivos que chocan se convertan en produtos, son necesarias dúas condicións:

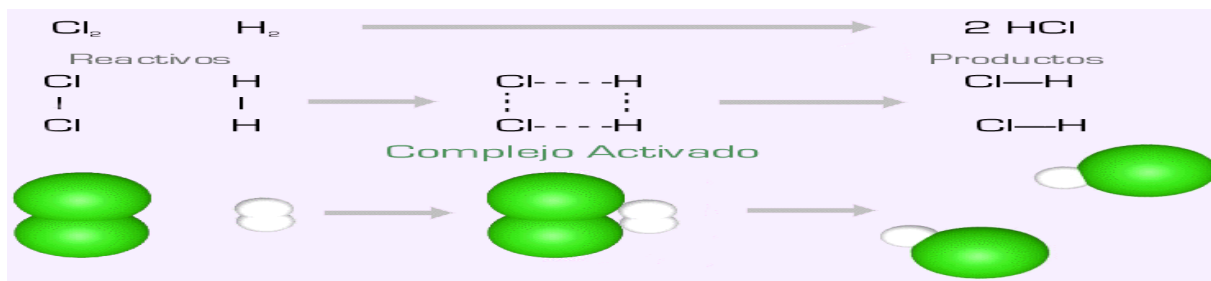
1. Que as partículas reaccionantes choquen coa enerxía suficiente para romper ou debilitar suficientemente os seus enlaces. A esta enerxía mínima, chámase **enerxía de activación, E_a** , é a enerxía cinética necesaria para que un choque sexa eficaz.

Segundo isto, é evidente que o tipo de enlace que teñan os reactivos vai ser un factor determinante na velocidade de reacción. Por exemplo a formación de auga nunha reacción de neutralización $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ é instantánea mentres que a formación de H_2O a partir dos elementos que a forman $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ é unha reacción lenta necesítase facer saltar unha chispa para que se produza, na primeira reacción non hai ruptura de enlaces nos reactivos, mentres que na segunda teñen que romperse os enlaces que manteñen unidos os átomos nas moléculas de H_2 e O_2 .

2. Que o choque teña lugar coa orientación adecuada. Polo que é máis difícil que o choque sexa eficaz no caso de moléculas complicadas.



Teoría do estado de transición. Enunciada por Eyring en 1935. Segundo esta teoría, no paso de reactivos a produtos nunha reacción química, a reacción pasa por un estado intermedio ou estado de transición, onde se forma un agregado, chamado **complexo activado**, formado polas partículas dos reactivos cos seus enlaces debilitados e por aquelas que empezan a formar os novos enlaces.

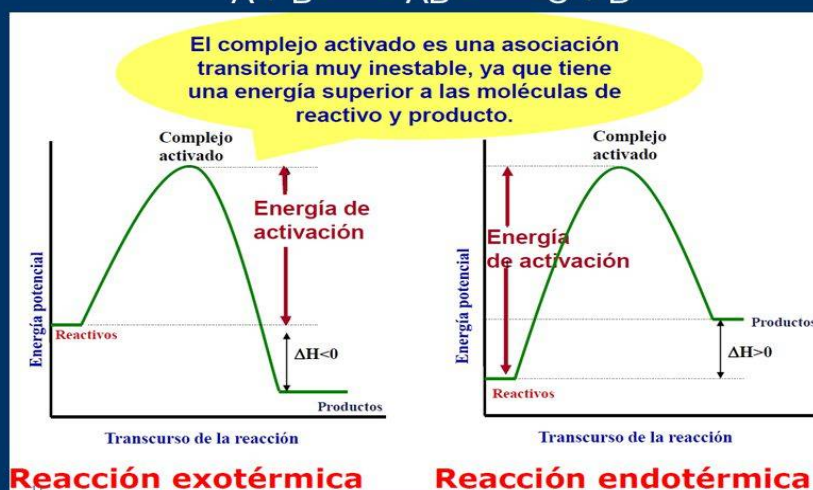


O complexo activado fórmase cando se producen choques eficaces entre as partículas dos reactivos, polo que estas deben posuír como mínimo, unha enerxía igual a de activación e chocar coa orientación adecuada.

O complexo activado é inestábel, debido a alta enerxía potencial que contén, provinte da enerxía cinética das moléculas reaccionantes, (enerxía de activación), polo tanto tende a evolucionar a un estado

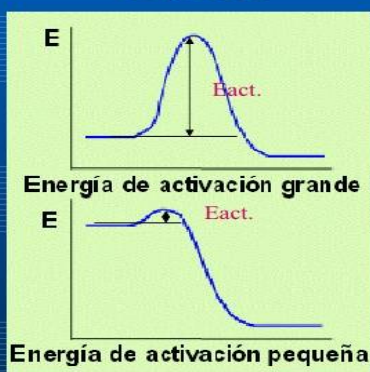
enerxético máis favorable, desprendendo unha determinada enerxía nese tránsito.

Teoría del estado de transición



Podemos representar o proceso nun diagrama entálpico, resultando a curva denominada perfil de reacción.

Comparación entre la grafica de una reacción Rápida y una reacción Lenta.



O que determina que unha reacción sexa rápida ou lenta é o valor da **enerxía de activación**, enerxía necesaria para alcanzar o estado de transición. Se a enerxía de activación é pequena, moitos choques serán eficaces e a velocidade de reacción será grande, pola contra se a enerxía de activación é grande, os choques eficaces serán escasos e a reacción transcorrerá lentamente.

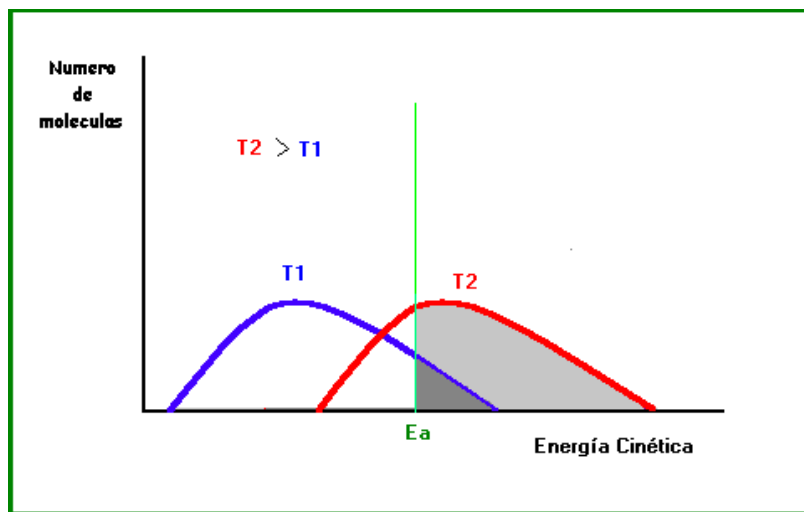
En calquera caso é importante non asociar velocidade de reacción alta ou baixa con proceso exotérmico ou endotérmico

FACTORES QUE INFLÚEN NA VELOCIDADE DAS REACCIÓNS QUÍMICAS

Existen algúns factores que exercen unha influencia considerable no número de choques eficaces e polo tanto na velocidade de reacción. Os máis importantes son:

1. **Natureza, estado físico e grao de división dos reactivos.** De xeito aproximado pódese dicir que as reaccións que esixen ruptura de enlaces fortes ou de moitos enlaces son lentas e as que supoñen a ruptura de poucos enlaces ou enlaces débiles son rápidas.
Canto maior sexa o contacto entre os reactivos, maior será a posibilidade de choque entre as súas partículas e maior a velocidade de reacción. Os gases e os líquidos reaccionan máis rapidamente que os sólidos e estes reaccionan máis rapidamente canto maior sexa a superficie de contacto. Esta é a razón de que moitas reaccións se realicen en disolución e que se acostume a moer os sólidos que se van a empregar como reactivos.
2. **Concentración dos reactivos.** A o aumentar concentración dos reactivos incrementase a posibilidade de que o número de choques sexa efectivo e polo tanto de que aumente a velocidade de reacción.
Xa vimos que a ecuación da velocidade da reacción depende da concentración dos reactivos elevadas aos seus correspondentes ordes de reacción. Estes expoñentes a maioría das veces son números enteiros, algunhas veces cero si a velocidade global non depende da concentración dese reactivo, e as veces tamén son números fraccionarios.
En reaccións entre gases un aumento da presión implica un aumento da concentración e en consecuencia un aumento da velocidade de reacción.
3. **Temperatura.** Experimentalmente obsérvase que a velocidade das reaccións químicas aumenta coa

temperatura (con moi poucas excepcións). Segundo a teoría cinética, un aumento da temperatura fai que aumente a velocidade das partículas, aumenta a súa enerxía cinética. Isto non só fai que haxa máis choques porque se moven máis rápido, senón que tamén *hai máis moléculas con enerxía superior á de activación*, (ver gráfica), polo que aumenta o número de choques eficaces e en consecuencia a velocidade de reacción.



A partir dun determinado valor o aumento da temperatura acostuma ser prexudicial porque facilita a descomposición do produto obtido.

En 1889 a partir de valores experimentais, Svante Arrhenius comprobou que a relación entre a constante K da ecuación cinética e a enerxía de activación pódese calcular mediante a seguinte ecuación, coñecida como **ecuación de Arrhenius**:

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

K: constante da ecuación da velocidade. Canto maior sexa o seu valor maior a velocidade da reacción.

A: factor de frecuencia. Relacionado coa frecuencia das colisións

e: base dos logaritmos neperianos

E_a : enerxía de activación. A unha determinada temperatura, reaccións cun valor alto da enerxía de activación terán un valor baixo de K e polo tanto da velocidade de reacción.

R: constante dos gases (8,31J/mol K).

T: temperatura absoluta. Para unha determinada reacción canto maior sexa a temperatura, maior o valor de K, e maior a velocidade de reacción.

Pódese expresar en forma logarítmica a ecuación:

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

Pódese calcular o valor da enerxía de activación si coñecemos o valor das constantes de velocidade a dúas temperaturas diferentes.

$$\ln K_1 = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T_1} \quad \ln K_2 = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T_2} \quad \ln K_1 - \ln K_2 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

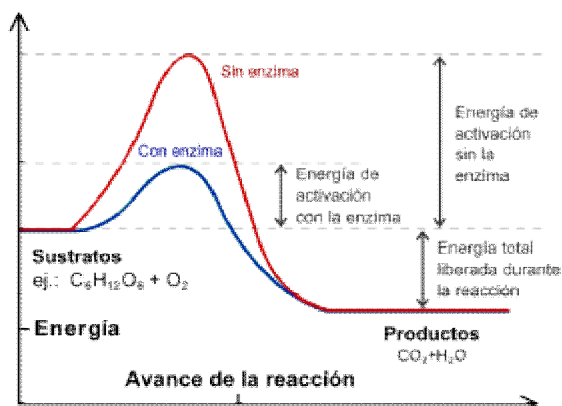
A 20°C a constante de velocidade para a descomposición dunha sustancia é $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, e a 50°C ten un valor de $7,4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Calcula a enerxía de activación para o proceso.

- 4. Catalizadores e inhibidores.** Experimentalmente obsérvase que en moitas reaccións químicas a velocidade de reacción está afectada por substancias que non son nin os reactivos iniciais nin os produtos finais. *Son especies químicas, que engadidas en cantidades moi pequenas, alteran a velocidade dunha reacción, sen experimentar elas mesmas ningún cambio permanente durante o proceso. Denomínanse **catalizadores** se fan que aumente a velocidade da reacción e **inhibidores*** se a reducen. Á acción dun catalizador dásele o nome de **catálise**.*

**Inicialmente dábaselles o nome de catalizadores positivos e negativos*

Os catalizadores e inhibidores non aparecen na ecuación neta da reacción porque non interveñen nela ou de facelo consúmense e rexenéranse no transcurso da mesma. Pero poden perder efectividade durante o proceso o que se coñece como "envenenamento do catalizador"

Os catalizadores modifican o mecanismo da reacción, facendo que transcorra por un camiño



diferente que implique menor enerxía de activación.

Facilitan que un maior número de moléculas alcancen o estado de transición ou favorecen o choque das moléculas reaccionantes.

En ningún caso se modifican os valores das variables termodinámicas ΔH ou ΔG , polo que non poden facer que un proceso que non era espontáneo pase a sêlo, nin modificar a enerxía intercambiada no proceso.

Tampouco poden desprazar o equilibrio, só poden facer que se alcance con distinta velocidade.

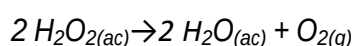
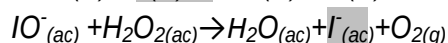
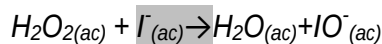
Os inhibidores, diminúen a velocidade do proceso,

aumentando a enerxía de activación ou dificultando o choque entre as moléculas. Resultan de especial interese na industria alimentaria, na que se empregan como aditivos para retardar ou impedir certos procesos que poidan alterar os alimentos, como conservantes.

Tipos de catálise

Homoxénea, se o catalizador está na mesma fase que os reactivos. O catalizador fai posible que se forme un complexo activado distinto, con menor enerxía de activación.

Por exemplo na descomposición da auga oxixenada actúan como catalizadores os ións ioduro (as dúas substancias en disolución acuosa). Actúan cambiando o mecanismo de reacción, combinándose co reactivo para formar un intermedio inestábel, que se combina con máis reactivo, dando lugar a formación de produtos ao tempo que se rexenera o catalizador.



Heteroxénea. Neste caso o catalizador está en distinta fase que os reactivos. O catalizador soe ser un sólido, con capacidade de absorción das moléculas de reactivo sobre a súa superficie, podendo conseguir unha maior concentración e superficie de contacto entre os reactivos, ou actuando sobre os enlaces debilitándoos. Os produtos abandonan o catalizador cando se forman, e este queda libre para seguir actuando.

Os catalizadores heteroxéneos máis utilizados son metais ou óxidos de metais finamente divididos. Por exemplo:

- Na síntese industrial do amoníaco utilízase ferro.
- Nos convertedores catalíticos dos automóbiles, para catalizar a reacción pola que os gases contaminantes (NO , CO e hidrocarburos) se transforman en substancias non contaminantes (CO_2 , H_2O e N_2), utilízase platino. Neste caso a catálise pódese ver diminuída pola presenza de compostos de chumbo, que actúan como velenos do catalizador, polo que un automóbil

equipado cun catalizador de platino para controlar a emisión de gases debe utilizar gasolina sen chumbo.

Enzimática. Os enzimas son catalizadores biolóxicos. A maior parte dos procesos bioquímicos necesitan ser catalizados para obter unha maior eficiencia e aforro enerxético, traballando en medios cunhas condicións moi limitadas, por exemplo de temperatura, (traballar a temperaturas altas podería destruír a materia orgánica). A súa vez o ser vivo tamén necesita a acción de inhibidores enzimáticos. De este xeito regúlanse moitas reaccións químicas dentro da célula aumentando ou diminuindo a súa velocidade.

Os enzimas son proteínas que se caracterizan por ter unha eficacia moi elevada e ser altamente específicas, cada enzima cataliza exclusivamente unha reacción. Constitúen un tipo intermedio entre a catálise homoxénea, o catalizador está na mesma fase que os reactivos, e heteroxénea porque o tamaño do catalizador é considerablemente superior e o mecanismo catalítico é de contacto, sobre a superficie do catalizador.

Hoxe en día os enzimas tamén se utilizan en distintos campos, en medicina incorpóranse no tratamento para a limpeza de substancias tóxicas e tecidos necrosados, no laboratorio, en análises clínicos baseados na actividade específica dalgúns enzimas, na industria alimentaria, por exemplo na transformación do azucre da uva en alcohol etílico durante a fermentación.

Recolle información e expón o traballo en clase sobre algún dos seguintes aspectos.

1. Convertedores catalíticos dos automóviles.
2. Catálise enzimática das levaduras.
3. Catalizadores (inhibidores) na conservación dos alimentos.
4. Catálise atmosférica (destrución da capa de ozono).
5. Catalizadores en procesos industriais (obtención de ácido sulfúrico, nítrico, amoníaco).
6. Nanocatalizadores.

- O traballo realizarase en grupos de 2/3 alumnos.
- Cada grupo seleccionará un tema diferente.
- A exposición do traballo debe ocupar 10-15 min.
- Exporá o traballo o membro do grupo que a profesora seleccione.
- Cada grupo entregará un informe sobre o traballo realizado.
- Prazo máximo de entrega 30 de xaneiro.