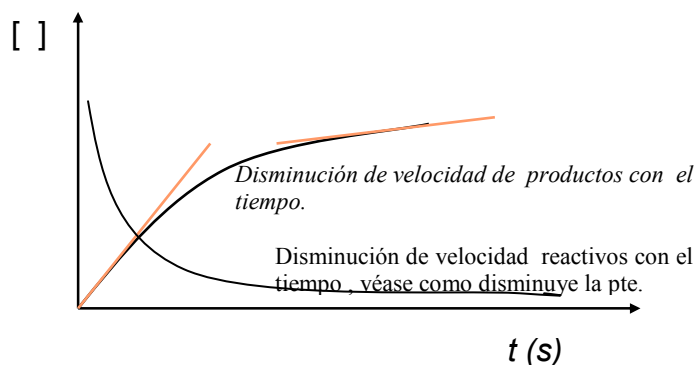


- 1.- Velocidad de reacción
 - 1.1. Expresión de la velocidad de una reacción química.
- 2.- Ecuación y constante de velocidad.
 - 2.1. Orden de reacción.
 - 2.2. Forma de determinar la ecuación de velocidad.
- 3.- Mecanismos de reacción. Molecularidad.
- 4.- Teoría de las colisiones. Energía de activación (E_a).
- 5.- Factores de los que depende la velocidad de una reacción química

1.-VELOCIDAD DE REACCIÓN.

Cuando se produce una reacción química, las concentraciones de cada uno de los reactivos y productos va variando con el tiempo, hasta que se produce el equilibrio químico, en el cual las concentraciones de todas las sustancias permanecen constantes.



La velocidad de una reacción es la derivada de la concentración de un reactivo o producto con respecto al tiempo tomada siempre como valor positivo.

Es decir, es el cociente de la variación de la concentración de algún reactivo o producto por unidad de tiempo cuando los intervalos de tiempo tienden a 0.

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[\text{Sustancia}]}{\Delta t} = \frac{d[\text{Sustancia}]}{dt}$$

1.1.-Expresión de la velocidad de una reacción química

En la reacción estándar: $a A + b B \rightarrow c C + d D$

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

Como la velocidad es positiva según transcurre la reacción hacia la derecha, es decir según va desapareciendo los reactivos, es necesario poner un signo “-” delante de las concentraciones de éstos.

Ejemplo:

Expresar la velocidad de la siguiente reacción química en función de la concentración de cada una de las especies implicadas en la reacción: $4 \text{NH}_3 (\text{g}) + 3 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{N}_2 (\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$

$$v = \frac{-1}{4} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = \frac{-1}{3} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

2.-ECUACIÓN DE VELOCIDAD

En general, la velocidad depende de las concentraciones de los reactivos siguiendo una expresión similar a la siguiente para la reacción estándar: $a \text{A} + b \text{B} \rightarrow c \text{C} + d \text{D}$

$$V = k [\text{A}]^m [\text{B}]^n$$

Es importante señalar que “ m ” y “ n ” no tienen porqué coincidir con los coeficientes estequiométricos “ a ” y “ b ”, sino que se determinan experimentalmente.

A la constante “ k ” se le denomina constante de velocidad (No confundir con K_C o K_P)

Ejemplos:

Las reacciones: **a)** $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI} (\text{g})$ y **b)** $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{Br}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{HBr} (\text{g})$ tienen ecuaciones de velocidad diferentes: **a)** $v = k [\text{H}_2] [\text{I}_2]$ **b)** $v = k [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}$

Nota: El valor de “ k ” depende de cada reacción.

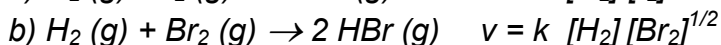
2.1.-Orden de reacción

En la expresión: $v = k [\text{A}]^n [\text{B}]^m$ se denomina orden de reacción **al valor suma de los exponentes “ $n + m$ ”**.

Se llama orden de reacción parcial a cada uno de los exponentes. Es decir, la reacción anterior es de orden “ n ” con respecto a A y de orden “ m ” con respecto a B .

Ejemplo:

Determina los órdenes de reacción total y parciales de las reacciones anteriores:



- Reacción de segundo orden ($1 + 1$)
- De primer orden respecto al H_2 y de primer orden respecto al I_2 .



- Reacción de orden $3/2$ ($1 + 1/2$)
- De primer orden respecto al H_2 y de orden $1/2$ respecto al Br_2 .

2.2.-Determinación de la ecuación de velocidad

Consiste en medir la velocidad inicial manteniendo las concentraciones de todos los reactivos constantes excepto la de uno y ver cómo afecta la variación de éste al valor de la velocidad.

Si por ejemplo, al doblar la concentración de un reactivo la velocidad se multiplica por cuatro, podemos deducir que el orden parcial respecto a ese reactivo es “2”.

Ejemplo:



$$v = k[\text{CH}_3\text{Cl}]^n [\text{H}_2\text{O}]^m$$

En las experiencias 1 y 2 vemos que no cambia $[\text{H}_2\text{O}]$ luego el cambio de “v” se debe al cambio de $[\text{CH}_3\text{-Cl}]$. Como al doblar $[\text{CH}_3\text{-Cl}]$ se dobla la velocidad podemos deducir que el orden de reacción respecto del $\text{CH}_3\text{-Cl}$ es “1”.

Experiencia	$[\text{CH}_3\text{-Cl}]$ (mol/l)	$[\text{H}_2\text{O}]$ (mol/l)	v ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
1	0,25	0,25	2,83
2	0,50	0,25	5,67
3	0,25	0,5	11,35

En las experiencias 1 y 3 vemos que no cambia $[\text{CH}_3\text{-Cl}]$ luego el cambio de “v” se debe al cambio de $[\text{H}_2\text{O}]$. Como al doblar $[\text{H}_2\text{O}]$ se cuadruplica la velocidad podemos deducir que el orden de reacción respecto del H_2O es “2”.

Por tanto, la ecuación de velocidad en este caso se expresará:

$$v = k \times [\text{CH}_3\text{-Cl}] \times [\text{H}_2\text{O}]^2$$

Y el orden total de la reacción es “3”. El valor de “k” se calcula a partir de cualquier experiencia y resulta $181,4 \text{ mol}^{-2}\text{L}^2\text{s}^{-1}$.

Para determinar los órdenes de reacción, también puede usarse logaritmos:

$$\log v = \log k + n \cdot \log [\text{CH}_3\text{-Cl}] + m \cdot \log [\text{H}_2\text{O}]$$

Aplicamos dicha expresión a cada experimento:

$$(1) \log 2,83 = \log k + n \cdot \log 0,25 \text{ M} + m \cdot \log 0,25 \text{ M}$$

$$(2) \log 5,67 = \log k + n \cdot \log 0,50 \text{ M} + m \cdot \log 0,25 \text{ M}$$

$$(3) \log 11,35 = \log k + n \cdot \log 0,25 \text{ M} + m \cdot \log 0,50 \text{ M}$$

Si restamos dos ecuaciones en las que se mantenga constante uno de los reactivos, podremos obtener el orden de reacción parcial del otro. Así, al restar (1) – (2) eliminamos “k” y $[\text{H}_2\text{O}]$:

$$\log (2,83/5,67) = n \cdot \log (0,25/0,50)$$

Análogamente restando (1) – (3) eliminamos “*k*” y [CH₃-Cl]

$$\log (2,83/11,35) = m \cdot \log (0,25/0,50)$$

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

3.-MECANISMOS DE REACCIÓN. MOLECULARIDAD.

La reacción: H₂ (g) + I₂ (g) → 2 HI (g), cuya ecuación de velocidad tiene la forma: $v = k [H_2] [I_2]$, es una reacción elemental (que sucede en una sola etapa) y para que suceda es necesario el choque de dos moléculas (una de H₂ y otra de I₂). Se dice que es una reacción “bimolecular”.

Se llama **molecularidad** al número de moléculas de reactivos que colisionan simultáneamente para formar el complejo activado en una reacción elemental. Se trata de un número entero y positivo. Así hablamos de reacciones unimoleculares, bimoleculares, trimoleculares, etc... Generalmente, en reacciones elementales, coincide con el orden de reacción. Sin embargo, existen casos en los que no coinciden, como las reacciones de hidrólisis en los que interviene una molécula de agua ya que al ser [H₂O] prácticamente constante la velocidad es independiente de ésta.

Es raro que una reacción intervengan más de tres moléculas, pues es muy poco probable que choquen entre sí simultáneamente con la energía y orientación adecuadas.

Por dicha razón, la mayoría de las reacciones suceden en etapas. El conjunto de estas etapas se conoce como “**mecanismo de la reacción**”. Las sustancias que van apareciendo y que no son los productos finales se conocen como “**intermedios de reacción**”.

La velocidad de la reacción dependerá de las sustancias que reaccionen en la etapa más lenta.

Ejemplo de mecanismo de reacción :

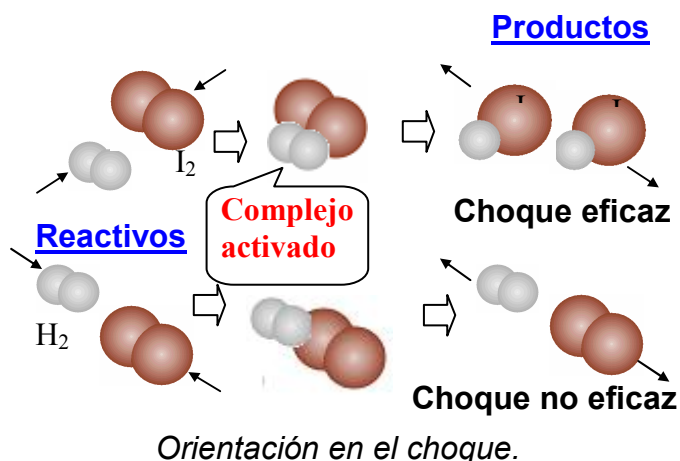
La reacción siguiente: NO₂ (g) + CO (g) → NO (g) + CO₂ (g) sucede en dos etapas:

- 1ª etapa (lenta): 2 NO₂ → NO + NO₃
- 2ª etapa (rápida): NO₃ + CO → NO₂ + CO₂

La reacción global es la suma de las dos. NO₃ es un “intermedio de reacción”. Como en la etapa lenta intervienen dos moléculas de NO₂, $v = k \times [NO_2]^2$

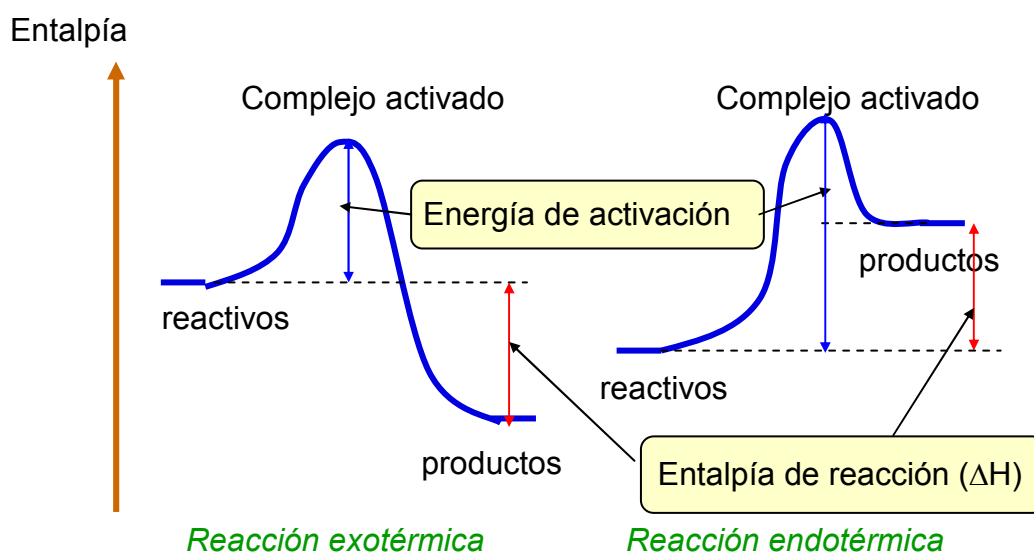
4.-TEORÍA DE LAS COLISIONES. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (E_A).

El número de moléculas de productos es proporcional al número de choques entre las moléculas de los reactivos. De éstos, no todos son efectivos, bien porque no tienen la energía necesaria para constituir el “**complejo activado**”, (asociación transitoria de moléculas muy inestable, porque su energía es mayor a la de reactivos y productos por separado, pero por el cual debe transcurrir necesariamente la reacción), o bien porque no tienen la orientación adecuada.



La energía de activación es la necesaria para formar el “complejo activado”, a partir del cual la reacción transcurre de forma natural.

Perfil de una reacción.



5.-FACTORES DE LOS QUE DEPENDE LA VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN QUÍMICA.

- Naturaleza de las sustancias.
- Estado físico.
- Superficie de contacto o grado de pulverización (en el caso de sólidos)
- Concentración de los reactivos.
- Temperatura.
- Presencia de catalizadores.

5.1.-Estado físico de los reactivos.

Cuando los reactivos se encuentran en estado gaseoso o en disolución las reacciones son más rápidas que si se encuentran en estado líquido o sólido.

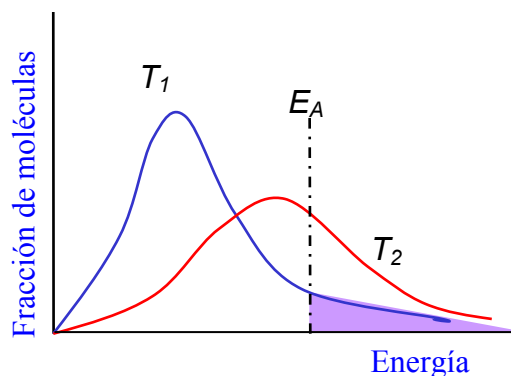
En las reacciones heterogéneas la velocidad dependerá de la superficie de contacto entre ambas fases, siendo mayor cuanto mayor es el grado de pulverización.

5.2.-Concentración de los reactivos.

En la ecuación de velocidad ya observamos la influencia que tenían los reactivos o al menos alguno de ellos en la velocidad de la reacción. En general, al aumentar la concentración de éstos se produce con mayor facilidad el choque entre moléculas y aumenta la velocidad.

5.3.-Temperatura. (Ecuación de Arrhenius).

La constante de velocidad, y por tanto la velocidad de una reacción, aumenta si aumenta la temperatura, porque la fracción de moléculas que sobrepasan la energía de activación es mayor. Así, a T_2 hay un mayor porcentaje de moléculas con energía suficiente para producir la reacción (área sombreada) que a T_1 .



La variación de la constante de la velocidad con la temperatura viene recogida en la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \times e^{-E_A/RT}$$

- k = const. de velocidad
- A = constante
- T = temp. absoluta

Normalmente se expresa de forma logarítmica para calcular E_A .(ecuación de recta)

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R \times T}$$

Ejemplo:

¿Cual es el valor de la energía de activación para una reacción si la constante de velocidad se duplica cuando la temperatura aumenta de 15 a 25 °C? ·

Sabemos que $k_2 (298 \text{ K}) = 2 \times k_1 (288 \text{ K})$

$$(1) \ln k_1 = \ln A - E_a/RT_1; \quad (2) \ln 2 k_1 = \ln A - E_a/RT_2$$

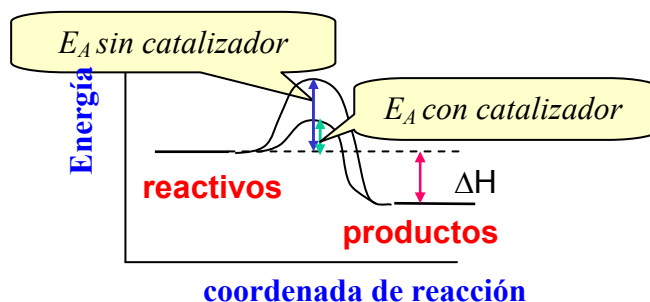
Sustituyendo $R = 8,31 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}$, $T_1 = 288 \text{ K}$ y $T_2 = 298 \text{ K}$ y restando (2) – (1):

$$\ln 2 = -\frac{E_A}{8,31 \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} - \left(-\frac{E_A}{8,31 \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \times 1288 \text{ K}} \right)$$

Despejando E_A se obtiene: $E_A = 4,95 \times 10^4 \text{ J} \times \text{mol}^{-1}$

5.4.-Catalizadores

Intervienen en alguna etapa de la reacción pero no se modifican, pues se recuperan al final y no aparecen en la ecuación global ajustada. Modifican el mecanismo y por tanto la E_a de la reacción. Sin embargo, no modifican las constantes de los equilibrios.



Pueden ser:

Perfil de la reacción con y sin catalizador

- **Positivos:** hacen que “ v ” aumente, pues consiguen que E_A disminuya.
- **Negativos:** hacen que “ v ” disminuya, pues consiguen que E_A aumente.

Los catalizadores también pueden clasificarse en:

- **Homogéneos:** en la misma fase que los reactivos.
- **Heterogéneos:** se encuentra en distinta fase.

Ejemplo de catálisis heterogénea

En los catalizadores de los coches hay una mezcla de Pt y Rh sobre las que se producen las siguientes reacciones:

- $2 \text{ CO (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{ CO}_2 \text{ (g)}$
- $2 \text{ NO (g)} + 2 \text{ CO (g)} \rightarrow \text{N}_2 \text{ (g)} + 2 \text{ CO}_2 \text{ (g)}$
- $2 \text{ C}_2\text{H}_6 \text{ (g)} + 7 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 4 \text{ CO}_2 \text{ (g)} + 6 \text{ H}_2\text{O (g)}$

con objeto de eliminar los gases tóxicos CO y NO, así como hidrocarburos que no se hayan quemado del todo.