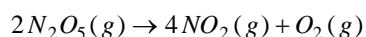


### 1. Velocidad de reacción.

De la espontaneidad de una reacción química no puede deducirse nada sobre la rapidez con que transcurre una reacción: Ej. La reacción entre  $H_2$  y  $O_2$  es espontánea y fuertemente exotérmica pero a temperatura ambiente no reaccionan.

"La velocidad de reacción es la magnitud que expresa el cambio de concentración de un reactivo o producto con el tiempo"

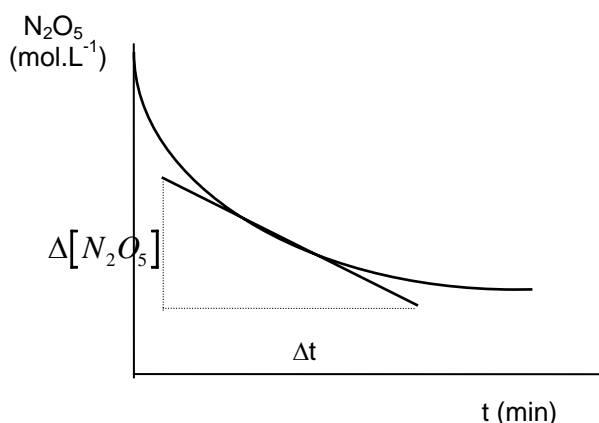


$$velocidad = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} \quad (\text{Signo menos para que sea positiva})$$

Unidades:  $\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$ ;  $\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{min}}$ ;  $\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{h}}$

Medida de la velocidad:

tiempo (min)	0	1	2	3	4
$[N_2O_5](\text{mol/L})$	0.160	0.113	0.080	0.056	0.040
velocidad (mol/L.min)	0.056	0.039	0.028	0.020	0.014



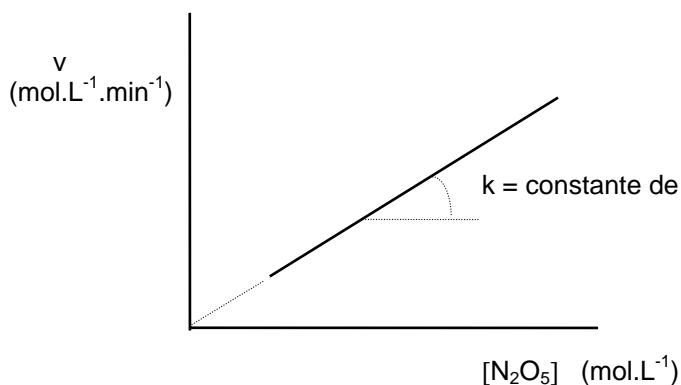
velocidad = pendiente de la recta en cada punto

### 2. Ley de velocidad y orden de reacción.

La velocidad disminuye a medida que la  $[N_2O_5]$  disminuye:

$$[N_2O_5] = 0.160 \text{ mol/L} ; v = 0.056 \text{ mol/L.min}$$

$$[N_2O_5] = 0.080 \text{ mol/L} ; v = 0.028 \text{ mol/L.min}$$



"ecuación de velocidad"  
 $v = k[N_2O_5]$

k depende de : a) la naturaleza de la reacción (rápidas = alto valor de k)  
 b) la temperatura (k aumenta con T)

$$k = \frac{\text{velocidad}}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = \frac{0.056 \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{min}}}{0.160 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 0.35 \text{ min}^{-1}$$

Conociendo k podemos calcular la velocidad a cualquier  $[\text{N}_2\text{O}_5]$  :  $[\text{N}_2\text{O}_5] = 0.100 \text{ mol/l}$  ;

$$v = 0.35 \text{ min}^{-1} \times 0.100 \text{ mol/L} = 0.035 \text{ mol/L}\cdot\text{min}$$

Las ecuaciones de velocidad se determinan experimentalmente.

Para un proceso con reactivo único :  $aA \Rightarrow \text{productos}$

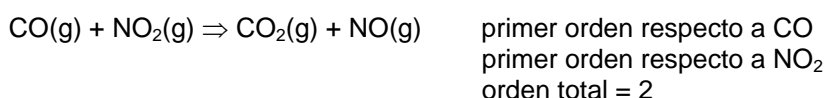
$$v = k[A]^m \quad m = \text{orden de reacción}$$

$m = 0$  : orden cero ; velocidad independiente de  $[A]$   
 $m = 1$  : primer orden ; velocidad proporcional a  $[A]$   
 $m = 2$  : segundo orden , velocidad proporcional a  $[A]^2$

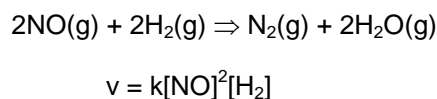
El orden debe determinarse experimentalmente, no se puede deducir de los coeficientes estequiométricos de la reacción.

En reacciones que incluyen más de un reactivo:  $aA + bB \Rightarrow \text{productos}$

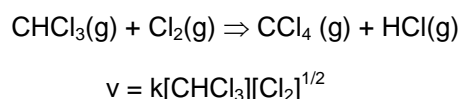
$$v = k[A]^m[B]^n \quad \text{orden total} = m+n$$



Generalmente los órdenes son enteros y no tienen que coincidir necesariamente con los coeficientes estequiométricos:

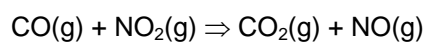


aunque a veces son fraccionarios:



### 3. Factores que influyen en la velocidad de reacción.

#### 3.1. Teoría de las colisiones.



Se cree que la reacción tiene lugar mediante colisiones entre moléculas de CO y  $\text{NO}_2$ ; hipótesis de acuerdo con la ecuación de velocidad.

El número de colisiones por unidad de tiempo es proporcional a las concentraciones de CO y  $\text{NO}_2$ .

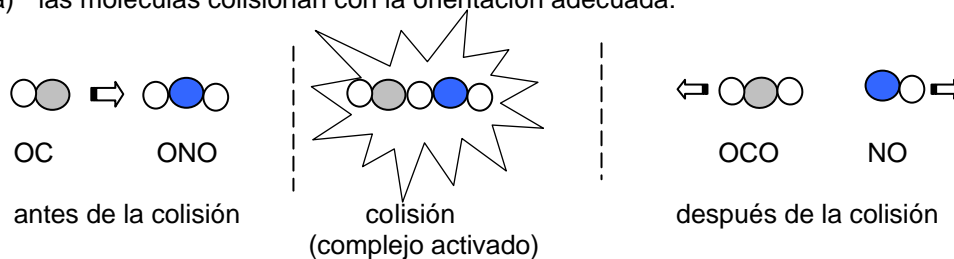
Pero no todas las colisiones conducen a la formación de productos, ya que a  $400^\circ\text{C}$  y concentraciones de  $0.10 \text{ mol/L}$  la frecuencia de las colisiones es de 1000 millones/segundo, lo que llevaría a que la reacción se produjese en una fracción de segundo.

## CINÉTICA QUÍMICA

Las moléculas de reactivos están unidas por fuertes enlaces químicos, y es necesario que se debiliten para que el choque sea efectivo.

Esto sólo ocurre si

a) las moléculas colisionan con la orientación adecuada:



b) y con la suficiente energía:

Cuando los átomos de las moléculas de los reactivos se reorganizan para formar las moléculas de los nuevos productos deben romperse enlaces y formarse otros enlaces nuevos.

Para cada reacción hay un mínimo de energía necesaria para que la reacción se produzca: ENERGÍA DE ACTIVACIÓN ( $E_a$ ).

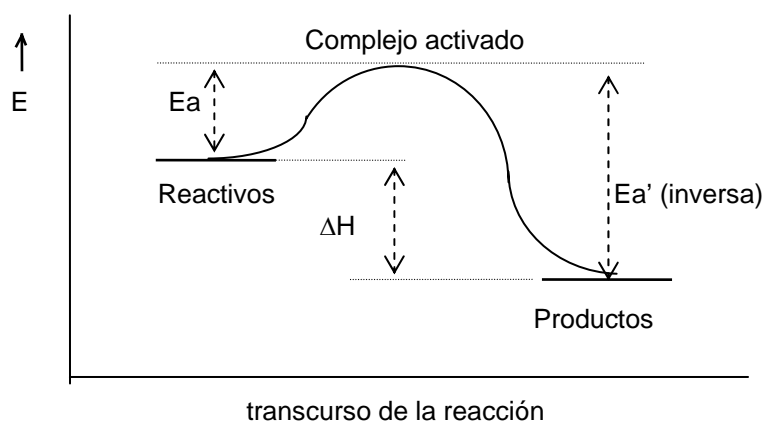
Para la reacción entre 1 mol de CO y 1 mol de  $\text{NO}_2$  :  $E_a = 134 \text{ kJ}$

\*Es una magnitud positiva:  $E_a > 0$

\*Depende de la naturaleza de la reacción: rápidas =  $E_a$  pequeñas

\*Independiente de la temperatura y la concentración

Diagramas de energía de activación



$$\Delta H = E_a - E_a'$$

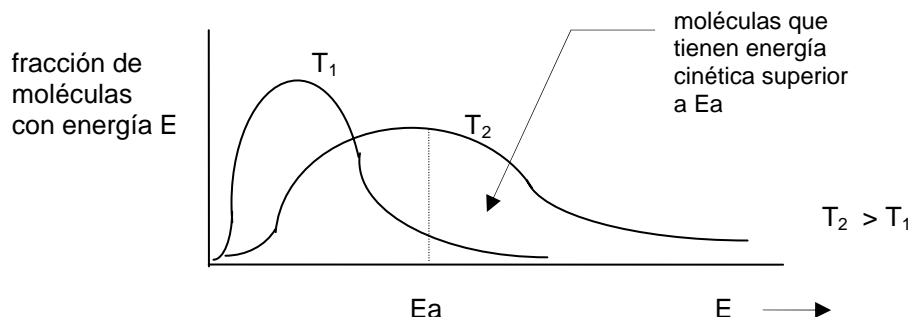
En concordancia con la teoría de las colisiones, el aumento de la concentración de los reactivos o del grado de división de los mismos (reacciones en las que intervienen sólidos) son dos factores que aumentan la velocidad de reacción.

### 3.2. Dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura.

Aumenta con la temperatura.

Aumenta la fracción de moléculas con valores altos de energía cinética.

Distribución de la energía de las colisiones a las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ :

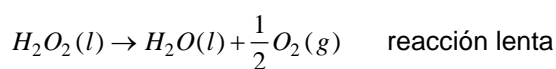


Relación entre k y T:

ecuación de Arrhenius:  $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

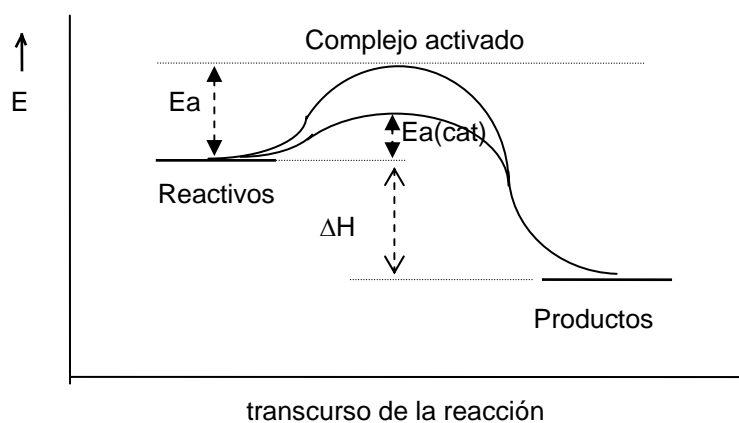
### 3.3. Catálisis.

Catalizadores = sustancias que pueden aumentar la velocidad de una reacción sin consumo de ellos mismos.



si se añade una pizca de  $MnO_2$  : casi instantánea

El catalizador actúa disminuyendo la  $E_a$ , ya que proporciona una alternativa de reacción con menor  $E_a$ .

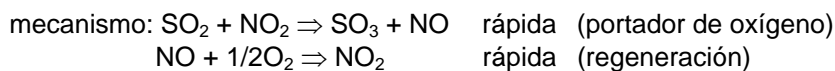
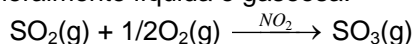


Los catalizadores no alteran las variables termodinámicas de la reacción:  $\Delta H$  y  $\Delta G$ .

- Tipos de catálisis:

- a) homogénea:

Los reactivos, productos y el catalizador están todos dispersos en una sola fase, generalmente líquida o gaseosa.



- b) heterogénea:

Los reactivos y el catalizador están en fase distinta: catalizadores sólidos.

Las moléculas de reactivos se adsorben en puntos activos del catalizador relajándose sus enlaces

Los catalizadores suelen ser metales de transición (Ni, Pt, Pd,...) o sus óxidos ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , ...), y son muy específicos.

Ejemplos:

- síntesis de Haber para el amoníaco;
- método de contacto para la obtención del ácido sulfúrico;
- proceso Ostwald para la manufactura del ácido nítrico;
- hidrogenación de alquenos;
- convertidores catalíticos de los escapes de automóvil.

- c) catálisis enzimática:

- enzimas = biocatalizadores
- actúan sobre determinadas moléculas: sustratos
- suelen ser proteínas de elevado peso molecular que contiene uno o más sitios activos en los que se llevan a cabo las reacciones: teoría llave-cerradura (Emil Fischer).
- por encima de determinada concentración de sustrato la velocidad permanece constante: todos los sitios activos están ocupados