

- 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

En la unidad anterior hemos visto como la termodinámica puede predecir el sentido en que evolucionará una reacción química (evolución espontánea si  $\Delta G < 0$ ) y cuando alcanzará su estado de equilibrio si  $\Delta G = 0$ ). La termodinámica, sin embargo, no permite hacer predicciones acerca de lo rápido que transcurrirán las reacciones químicas espontáneas.

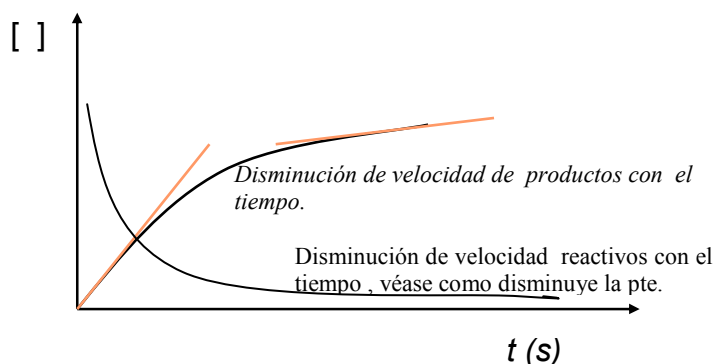
Por ejemplo, el proceso de formación de agua a partir de hidrógeno y oxígeno tiene una  $\Delta G$  negativa en condiciones estándar, por tanto es espontánea en esas condiciones. Sin embargo, cuando se ponen en contacto ambos gases, no se aprecia la formación de agua.

Como veremos en esta unidad, la razón de este hecho reside en que se necesita mucha energía para activar el proceso.

- La termodinámica química predice el sentido de la evolución de la reacción.
- La cinética química permite conocer la rapidez con que tendrá lugar ese proceso.

## 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:  $4 NH_3 (g) + 3 O_2 (g) \rightarrow 2 N_2 (g) + 6 H_2O (g)$**

$$v = \frac{-1}{4} \frac{d[NH_3]}{dt} = \frac{-1}{3} \frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[N_2]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[H_2O]}{dt}$$

## 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:  $a A + b B \rightarrow c C + d D$

$$V = k [A]^m [B]^n$$

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)**  $H_2 (g) + I_2 (g) \rightarrow 2 HI (g)$  y **b)**  $H_2 (g) + Br_2 (g) \rightarrow 2 HBr (g)$   
tienen ecuaciones de velocidad diferentes: **a)**  $v = k [H_2] [I_2]$     **b)**  $v = k [H_2] [Br_2]^{1/2}$

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

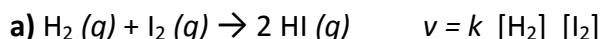
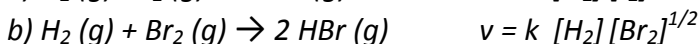
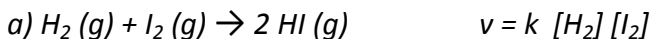
### 2.1. Orden de reacción

En la expresión:  $v = k [A]^n [B]^m$  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:**



$$v = k [CH_3Cl]^n [H_2O]^m$$

En las experiencias 1 y 2 vemos que no cambia  $[H_2O]$  luego el cambio de "v" se debe al cambio de  $[CH_3-Cl]$ . Como al doblar  $[CH_3-Cl]$  se dobla la velocidad podemos deducir que el orden de reacción respecto del  $CH_3-Cl$  es "1".

Experiencia	$[CH_3-Cl]$ (mol/l)	$[H_2O]$ (mol/l)	v (mol·l <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )
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  $[CH_3-Cl]$  luego el cambio de "v" se debe al cambio de  $[H_2O]$ . Como al doblar  $[H_2O]$  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:

$$v = k \times [CH_3-Cl] \times [H_2O]^2$$

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  $[\text{CH}_3\text{-Cl}]$

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

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

### 3. MECANISMOS DE REACCIÓN. MOLECULARIDAD.

La reacción:  $\text{H}_2 (g) + \text{I}_2 (g) \rightarrow 2 \text{HI} (g)$ , cuya ecuación de velocidad tiene la forma:  $v = k [\text{H}_2] [\text{I}_2]$ , es una reacción elemental (que sucede en una sola etapa) y para que suceda es necesario el choque de dos moléculas (una de  $\text{H}_2$  y otra de  $\text{I}_2$ ). 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  $[\text{H}_2\text{O}]$  prácticamente constante la velocidad es independiente de ésta.

Es raro que una reacción intervengan más de tres moléculas, pues es muy poco probable que chocan 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 :

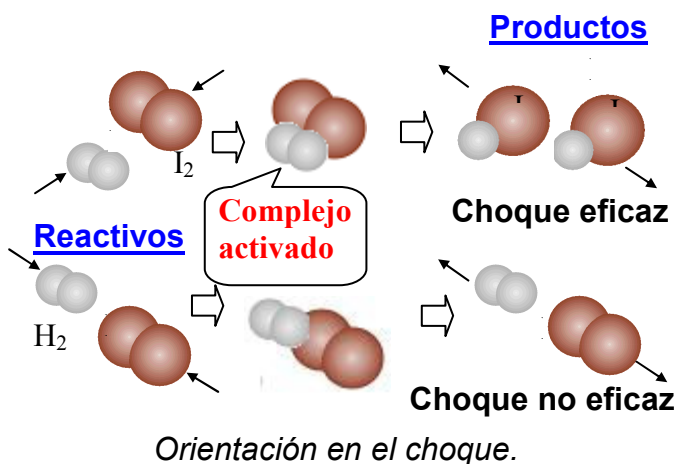
La reacción siguiente:  $\text{NO}_2 (g) + \text{CO} (g) \rightarrow \text{NO} (g) + \text{CO}_2 (g)$  sucede en dos etapas:

- 1ª etapa (lenta):  $2 \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_3$
- 2ª etapa (rápida):  $\text{NO}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CO}_2$

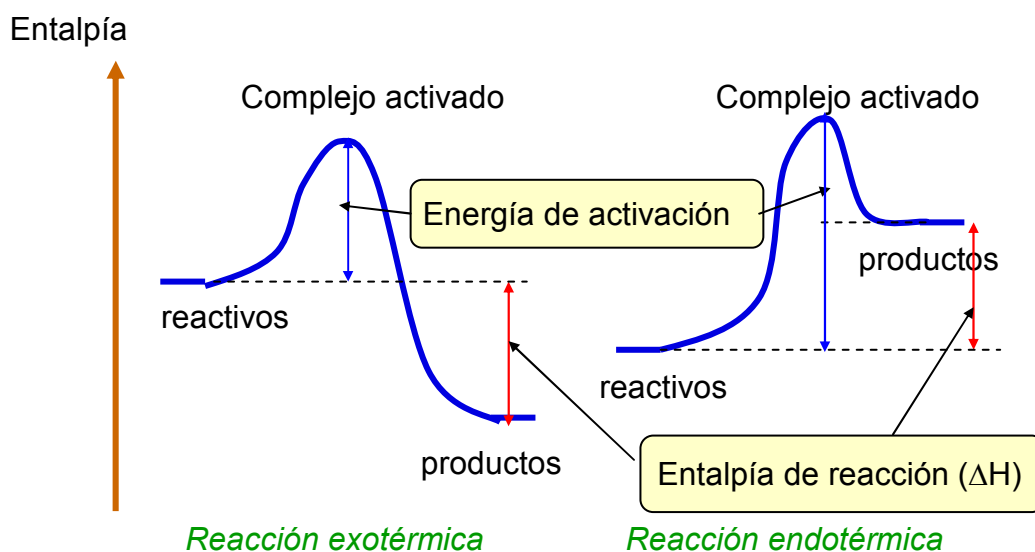
La reacción global es la suma de las dos.  $\text{NO}_3$  es un “intermedio de reacción”. Como en la etapa lenta intervienen dos moléculas de  $\text{NO}_2$ ,  $v = k \times [\text{NO}_2]^2$

#### 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.

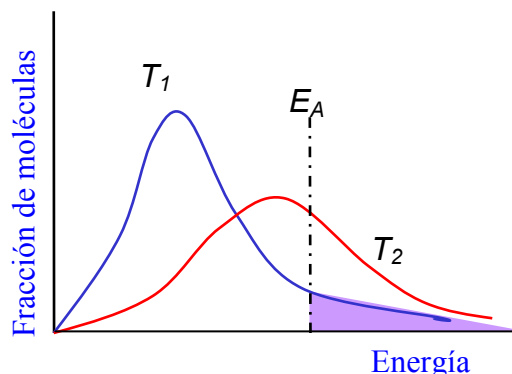
En las reacciones heterogéneas la velocidad dependerá de la superficie de contacto entre ambas fases, siendo mayor cuanto mayor es el grado de pulverización.

**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  $k_2 (298 \text{ K}) = 2 \cdot k_1 (288 \text{ K})$

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

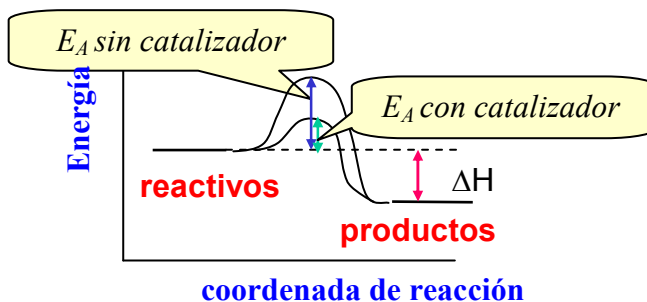
Sustituyendo  $R = 8,31 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}$ ,  $T_1 = 288 \text{ K}$  y  $T_2 = 298 \text{ K}$  y restando **(2) – (1)**:

$$\ln 2 = -\frac{E_A}{8,31 \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} - \left( -\frac{E_A}{8,31 \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \times 288 \text{ K}} \right)$$

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**.



*Perfil de la reacción con y sin catalizador*

Pueden ser:

- **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:

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

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



## PROBLEMAS PROPUESTOS.

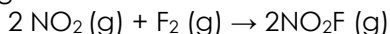
1. Para la reacción  $A + B \rightarrow$  productos, se han realizado cuatro experiencias en las que se determinan las velocidades iniciales de reacción para diferentes concentraciones de reactivos. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Experiencia	[A] (mol/l)	[B] (mol/l)	$V_{\text{reacc.}}(\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$
1	1,0	0,5	$1,2 \cdot 10^{-3}$
2	2,0	1,0	$9,6 \cdot 10^{-3}$
3	1,0	1,0	$2,4 \cdot 10^{-3}$
4	2,0	0,5	$4,8 \cdot 10^{-3}$

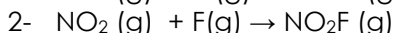
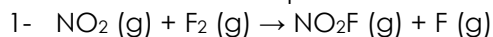
- Indica los órdenes parciales de la reacción y el orden global.
- Escribe la ecuación de velocidad
- En qué unidades se medirá la constante de  $v$ .
- ¿Cuánto valdría la velocidad de reacción si las concentraciones iniciales fueran 1,5 mol/l para A y para B?

- $[A]^2 [B]$ . Orden global=3
- $V=k[A]^2 [B]$
- $\text{mol}^{-2}\cdot\text{L}^2\cdot\text{s}^{-1}$
- $8,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

2. La siguiente reacción entre el dióxido de nitrógeno y el flúor:



Se lleva a cabo en dos etapas elementales:



Experimentalmente se obtuvo que la ecuación de velocidad del proceso es:

$$v = k [\text{NO}_2][\text{F}_2]$$

-¿Cuál es la etapa determinante del proceso?

- ¿Qué le ocurriría a la velocidad de una reacción si se incrementa la energía de activación? ¿Y si se eleva su temperatura?
- En una determinada reacción del tipo  $A+B \rightarrow$  productos, la  $E_a$  de la reacción directa es 145 kJ/mol, y la  $\Delta H$ , 76 kJ/mol. ¿Se trata de una reacción endotérmica o exotérmica? ¿Cuánto valdrá la  $E_a$  de la reacción inversa?
- Para la reacción  $A + B \rightarrow$  productos, se han realizado tres experiencias en las que partiendo de ciertas concentraciones iniciales de A y B, se obtuvieron los valores de velocidad de reacción que se indican:

Experiencia	[A] mol/l	[B] mol/l	$V_{\text{reacc.}} (\text{mol/l})/\text{min}$
1	0,020	0,010	$1,2 \cdot 10^{-5}$
2	0,020	0,020	$4,8 \cdot 10^{-5}$
3	0,040	0,010	$1,2 \cdot 10^{-5}$

- a) Órdenes parciales respecto a A y B
- b) EL orden global de la reacción
- c) La ecuación de velocidad.
- d) El valor y las unidades de la constante de velocidad.
- e) La velocidad de reacción cuando las concentraciones iniciales de A y B son 0.030M.

Rdo.

- a) orden A=0; orden B=2
- b) orden global= 2
- c)  $v = k [B]^2$
- d)  $v = 1,08 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/l)/min}$

6. Razona la veracidad de las siguientes afirmaciones:

- a) La velocidad de una reacción aumenta con el tiempo.
- b) La temperatura no influye en la velocidad.
- c) Un catalizador altera la cantidad de producto obtenido.
- d) Un catalizador varía la entalpía de reacción.
- e) La presión solo influye en reacciones en fase gaseosa.

7. Se ha estudiado una reacción química que obedece al tipo  $aA + bB \rightarrow \text{productos}$ . Tras diversos ensayos se sabe que la velocidad se duplica al duplicar la concentración de A y se reduce a la cuarta parte al reducir a la mitad la concentración de B. Calcula el orden de reacción global. Cómo es su ecuación de velocidad? ¿En cuánto ha de aumentarse la concentración de A para cuadruplicar la velocidad de la reacción? ¿Y la de b para lograr el mismo objetivo?

Rdo. 3;  $v=k[A][B]^2$ ; hay que cuadruplicar la conc. de A y duplicar la de B.

8. Para la reacción:



Se han obtenido los siguientes datos relativos a la constante de velocidad:

T(K)	Cte. de velocidad k [(mol/l) <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
375	1,60
430	7,50

- a) Calcula la Ea.
- b) A la vista de las unidades de k, indica de que orden es la reacción.

Rdo. a) 37,5 kJ/mol. b) orden 2.

## EJERCICIOS DE SELECTIVIDAD.

Suelen aparecer como cuestiones de valor máximo 1,5 puntos. Sólo aparece en una ocasión entre los seis exámenes propuestos por año.

SELECTIVIDAD 2004

1. Se ha comprobado experimentalmente que la reacción  $2A + B \rightarrow C$  es de primer orden respecto al reactivo A y de primer orden respecto al reactivo B.

- a) Escriba la ecuación de velocidad.
- b) ¿Cuál es el orden total de la reacción?
- c) ¿Qué factores pueden modificar la velocidad de la reacción?

## SELECTIVIDAD 2005.

2. La ecuación de velocidad:  $v = k[A]^2[B]$ , corresponde a la reacción química:  $A+B \rightarrow C$ .

- a) Indique si la constante  $k$  es independiente de la temperatura.
- b) Razone si la reacción es de primer orden con respecto de  $A$  y de primer orden con respecto de  $B$ , pero de segundo orden para el conjunto de la reacción.

## SELECTIVIDAD 2006

3. La reacción:  $A+2B \rightarrow 2C+D$  es de primer orden con respecto a cada uno de los reactivos.

- a) Escriba la ecuación de velocidad.
- b) Indique el orden total de reacción.
- c) Indique las unidades de la constante de velocidad.

## SELECTIVIDAD 2007

4. Indique, razonadamente, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- a) Para una reacción exotérmica, la energía de activación de la reacción directa es menor que la energía de activación de la reacción inversa.
- b) La velocidad de la reacción no depende de la temperatura.
- c) La acción de un catalizador no influye en la velocidad de reacción.

## SELECTIVIDAD 2008

5. A una hipotética reacción química,  $A + B \rightarrow C$ , le corresponde la siguiente ecuación de velocidad:

$v = k \cdot [A] \cdot [B]$ . Indique:

- a) El orden de la reacción respecto de  $A$ .
- b) El orden total de la reacción.
- c) Las unidades de la constante de la velocidad.

## SELECTIVIDAD 2009

6. Para el proceso:  $2 \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

La ecuación de velocidad es  $v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$ .

- a) Indique el orden de la reacción con respecto a cada uno de los reactivos.
- b) ¿Cuál es el orden total de la reacción?
- c) Deduzca las unidades de la constante de velocidad.