

## TEMA N° 4 CINÉTICA QUÍMICA

**Video Inicial del Tema:** Velocidad de reacción. Factores que influyen. Los catalizadores

<http://www.youtube.com/watch?v=n5aPmtBPXJc>

### Contenido Temático

- 1.- Introducción
- 2.- Velocidad de Reacción Química
- 3.- Ecuación de Velocidad de una Reacción Química
- 4.- Mecanismos de las Reacciones químicas
  - 4.1.- Teoría de las Colisiones
  - 4.2.- Teoría del Estado de Transición
- 5.- Dependencia de la Constante de Velocidad con la Temperatura
- 6.- Factores que influyen en la Velocidad de Reacción
  - 6.1.- Naturaleza de los Reactivos
  - 6.2.- Concentración de los Reactivos
  - 6.3.- Estado de Agregación de los Reactivos
  - 6.4.- Efecto de la Temperatura
  - 6.5.- Catalizadores
    - 6.5.1.- Tipos de catalizadores
- 7.- Mecanismo y Molecularidad de una Reacción Química

## 1.- Introducción

Cinética Química

<http://fresno.pntic.mec.es/~fgutie6/index.htm>

Cinética Química

<http://www.100ciaquimica.net/temas/index.htm>

Cinética Química

[https://www.upo.es/depa/webdex/quimfis/quimbiotec\\_termo\\_files/Temas%20y%20programa%20de%20Termo/Tema%206\\_2.pdf](https://www.upo.es/depa/webdex/quimfis/quimbiotec_termo_files/Temas%20y%20programa%20de%20Termo/Tema%206_2.pdf)

Cinética Química

[https://fq.iespm.es/documentos/diego\\_navarrete/2\\_quimica/5.pdf](https://fq.iespm.es/documentos/diego_navarrete/2_quimica/5.pdf)

Cinética Química

[https://www.alonsoformula.com/QBACH/4\\_cinetica.htm](https://www.alonsoformula.com/QBACH/4_cinetica.htm)

**Constantemente** observamos cómo en la naturaleza y en nuestra vida cotidiana se producen cambios. Un charco se seca, un cubito de hielo se funde, un trozo de hierro se oxida con el tiempo, los alimentos cambian al ser cocinados, las plantas y los animales crecen, unas sustancias se mezclan con otras; podemos incluso separar mezclas de sustancias.

Hay cambios en los que las sustancias siguen siendo las mismas, sólo cambia su aspecto, o su estado de agregación. Los cambios de estado (sólido, líquido, gas), las mezclas de sustancias, o la separación de mezclas, son de este tipo. Como la sustancia sigue siendo la misma, también las

moléculas son las mismas, sólo cambia la unión entre ellas. A este tipo de cambios se les llama **cambios físicos**.

Por otra parte a partir de dos sustancias, se han producido otras dos distintas. Las sustancias han cambiado, y por lo tanto también sus propiedades. A este tipo de transformación se le denomina **cambio químico**, o también **reacción química**.

En toda reacción química, a la sustancia o sustancias iniciales se les llama **reactivos**. Las sustancias nuevas que se forman, son los **productos de la reacción**. La reacción química se escribe de esta forma:

**REACTIVOS**       $\longrightarrow$       **PRODUCTOS**

**¿Cómo puede ser posible que, a partir de unas sustancias, puedan formarse otras con propiedades muy diferentes?** La razón está en las **moléculas**. Al formarse sustancias diferentes, las moléculas de las nuevas sustancias también deben ser diferentes a las que teníamos al principio. Las moléculas han cambiado. **¿Cómo pueden transformarse unas moléculas en otras diferentes?** . Modificando su estructura atómica. En la reacción, las moléculas de las distintas sustancias chocan unas con otras. Al chocar, los átomos se separan y posteriormente se vuelven a unir de forma diferente, dando lugar a moléculas distintas a las que teníamos al principio. Como consecuencia, las sustancias cambian y sus propiedades también.

Nos interesa estudiar la reacción química con el fin de aumentar la **"velocidad"** de producción del nuevo producto. El nuevo producto puede ser un **"fármaco"** que puede curar cierta enfermedad. **El industrial** buscará la forma de obtener

la mayor cantidad de fármaco, es decir aumentar la velocidad de producción. **El enfermo se beneficia y el industrial aumenta sus beneficios.** El nuevo producto puede ser un "combustible" que sustituya a la gasolina y contamine lo menos posible. Se intentará producir la mayor cantidad de combustible, ¿Cómo?, aumentando la velocidad de reacción de obtención. En definitiva, son muchos los factores que hacen que los investigadores estudien los mecanismos de las reacciones químicas para aumentar la velocidad de las mismas y los factores que pueden influir en dicha velocidad.

La rama de la Química que estudia los **mecanismos de reacción** así como los **factores que influyen en la velocidad** recibe el nombre de **CINÉTICA QUÍMICA**.

## 2.- Velocidad de reacción

La **velocidad de una reacción química** representa la cantidad de uno de los reactivos que desaparece por unidad de tiempo, o bien la cantidad de uno de los productos que se forman en la unidad de tiempo.

La **velocidad** de las reacciones químicas **no dependen para nada** de los **aspectos energéticos** que las acompaña ni de su **posible espontaneidad**.

La cantidad de reactivo que se utiliza se conoce como **Concentración Molar** y por lo tanto la unidad de velocidad de reacción es:

$$[ V ] = \text{Concentración Molar}/t \rightarrow (\text{mol/L}) / t = \text{mol} / \text{L} \cdot t \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{Unidades de la velocidad de reacción})$$

Se establece el concepto de **velocidad media** como:

$$V_m = \Delta[ ]/\Delta t$$

Recordemos que los corchetes [ ] representan **Concentración Molar**.

Al igual que en Física necesitamos establecer la velocidad instantánea:

$$V_i = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \Delta[ ]/\Delta t = d[ ]/dt$$

Supongamos la reacción:



Es evidente que la concentración de hidrógeno disminuye a una velocidad tres veces mayor que la del nitrógeno. Por otra parte la velocidad de formación del amoníaco será doble que la velocidad de desaparición del nitrógeno. **Por convenio**, cuando el compuesto desaparezca (reactivos) la **variación de la concentración con respecto al tiempo es negativa** y será **positiva** cuando se refiera a la obtención de un compuesto químico (producto).

Para la reacción general:

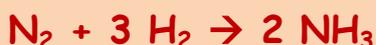


La **velocidad instantánea (V)** de reacción es la derivada, respecto al tiempo, **de la concentración molar de cualquier**

reactivo o producto, dividida entre su respectivo coeficiente estequiométrico.

$$V = - 1/a \, d[A]/dt = - 1/b \, d[B]/dt = 1/c \, d[C]/dt = \\ = 1/d \, d[D]/dt$$

Para la reacción (1):



$$V = - 1/1 \, d[\text{N}_2]/dt = - 1/3 \, d[\text{H}_2]/dt = \frac{1}{2} \, d[\text{NH}_3]/dt$$

### Cuestión resuelta

Señalar las proposiciones correctas referentes a la velocidad de una reacción química:

- a) Se puede expresar en  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- b) Se puede expresar en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- c) Se puede expresar en  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
- d) Las unidades de su expresión dependen de la ecuación de la velocidad.
- e) Su valor numérico es constante durante todo el tiempo que dure la reacción.
- f) Su valor numérico depende de la temperatura a la que se realice la reacción

### Resolución

- a) FALSA
- b) CORRECTA
- c) Falsa
- d) CORRECTA
- e) FALSA

f) FALSA

**Ejercicio resuelto**

En la reacción de formación de agua a partir de sus componentes han desaparecido 0,2 mol/L de oxígeno en 3 s. Calcula la velocidad de reacción en ese intervalo de tiempo, referido a un reactivo y al producto.

**Resolución**

$$V_{\text{REACCIÓN}} = - 1/1 \, d[\text{H}_2]/dt = - 1/(1/2) \, d[\text{O}_2]/dt = \\ = 1/1 \, d[\text{H}_2\text{O}]/dt$$

$$V_{\text{REACCIÓN}} = - V_{\text{H}_2} = - 2 V_{\text{O}_2} = V_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

Los signos **negativos** nos indican **consumo de reactivo** y los **positivos** obtención de productos.

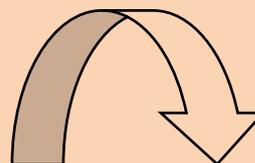
De la ecuación (1) deducimos:

$$V_{\text{H}_2} = 2 V_{\text{O}_2} \quad (2)$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 2 V_{\text{O}_2} \quad (3)$$

Si calculamos la velocidad de consumo del  $\text{O}_2$  podremos conocer las otras velocidades. Velocidad de reacción con respecto al  $\text{O}_2$ :

$$V_{\text{O}_2} = \Delta[\text{O}_2]/\Delta t = 0,02 \, (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) / 3 \, \text{s} = 0,066 \, \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



De la ecuación (2):

$$V_{H_2} = 2 V_{O_2} = 2 \cdot 0,066 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1} = 0,132 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

De la ecuación (3):

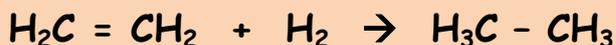
$$V_{H_2O} = 2 \cdot V_{O_2} = 2 \cdot 0,066 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1} = 0,132 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

### Ejercicio resuelto

En la reacción de obtención del etano por hidrogenación del eteno han desaparecido 5 mol/L de eteno durante los primeros 15 s de la reacción. Calcula la velocidad de formación del etano así como, la desaparición del eteno y del hidrógeno

### Resolución

Reacción química:



$$V_{REACCIÓN} = 1/1 \frac{d[H_2C=CH_2]}{dt} = 1/1 \frac{d[H_2]}{dt} = \\ = 1/1 \frac{d[H_3C - CH_3]}{dt}$$

De donde podemos deducir que:

$$-V_{H_2C-CH_2} = -V_{H_2} = V_{H_3C-CH_3} \quad (1)$$

$$V_{H_2C=CH_2} = \frac{\Delta[H_2C-CH_2]}{\Delta t} = 5 \text{ mol} \cdot L^{-1} / 15 \text{ s} = \\ = 0,33 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

Según la condición (1):

$$V_{H_2} = 0,33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$V_{H_3C-CH_3} = 0,33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

### Ejercicio resuelto

En la reacción de obtención del amoníaco a partir de sus componentes han desaparecido 85 mol/L de nitrógeno en 45 s. Calcula la velocidad de reacción en ese intervalo de tiempo, referida a los reactivos y al producto.



### Resolución

$$V_R = - 1/3 \text{d}[\text{H}_2]/\text{d}t = - 1/1 \text{d}[\text{N}_2]/\text{d}t = \frac{1}{2} \text{d}[\text{NH}_3]/\text{d}t$$

$$V_R = 1/3 V_{H_2} = V_{N_2} = \frac{1}{2} V_{NH_3}$$

De última ecuación podemos deducir:

$$V_{H_2} = 3 V_{N_2}$$

$$V_{NH_3} = 2 V_{N_2}$$

$$V_{N_2} = \Delta[\text{N}_2]/\Delta t = 85 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / 45 \text{ s} = 1,88 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$V_{H_2} = 3 V_{N_2} = 3 \cdot 1,88 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 5,64 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$V_{NH_3} = 2 V_{N_2} = 2 \cdot 1,88 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 3,76 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

### Ejercicio propuesto

En la reacción de combustión del metano:



han desaparecido 24 mol/L del mismo en 10 s. Calcula la velocidad de reacción en ese intervalo de tiempo, referida a los reactivos y a los productos.

**Sol:** Velocidades en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  :

$$V_{\text{CH}_4} = 2,4; V_{\text{O}_2} = 4,8; V_{\text{CO}_2} = 2,4; V_{\text{H}_2\text{O}} = 4,8$$

### Ejercicio resuelto

Supongamos la reacción:  $A \rightarrow B + C$ . La concentración de A varía con el tiempo de la forma siguiente:

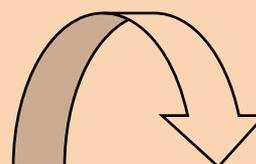
<u>[ A ] mol. L<sup>-1</sup></u>	<u>TIEMPO (s)</u>
0	0,50
5	0,48
10	0,41
15	0,30

- a) ¿Cuál es la velocidad media de la reacción en los primeros 5 s?  
 b) ¿Y entre los 5 y 15 s?

### Resolucion

$$\begin{aligned} \text{a) } V &= \Delta[A]/\Delta t = [A]_5 - [A]_0 / t_f - t_0 = \\ &= (0,48 - 0,50) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / (5 - 0) \text{ s} = \\ &= -4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ &\quad (\text{ el signo negativo representa consumo}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b) } V &= \Delta[A]/\Delta t = [A]_{15} - [A]_5 / t_f - t_0 = \\ &= (0,30 - 0,48) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / (15 - 5) \text{ s} = \\ &= -1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$



**Ejercicio resuelto**

En el proceso  $2 A \rightarrow B + C$ , la concentración del reactivo A varía con el tiempo según:  $[ A ] = 0,05 - 4 \cdot 10^{-4} \cdot t$ , donde t está en minutos. a) Obtén la fórmula que da la velocidad de reacción del proceso; b) calcula la  $V_0$ ; c) calcula la velocidad al cabo de 25 minutos.

**Resolución**

$$a) V = d[ A ]/dt$$

$$b) V_0 = d(0,05 - 4 \cdot 10^{-4} \cdot t)/dt = 0 - 4 \cdot 10^{-4} = \\ = - 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \text{ (consumo reactivo)}$$

La  $V_0$  es una constante y por lo tanto no depende del tiempo. Esta velocidad la mantendrá durante todo el proceso hasta que el reactivo A se consuma totalmente.

$$c) \text{ Por lo dicho anteriormente, } V_{25} = - 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

**3.- Ecuación de Velocidad de una Reacción Química.**

Dada la reacción general:



sabemos **experimentalmente** que la velocidad de reacción **es directamente proporcional al producto de las concentraciones de los reactivos, elevados a unos exponentes llamados ordenes de reacción, siendo la constante de proporcionalidad "K"**:

$$V = K [ A ]^a \cdot [ B ]^b$$

Los **órdenes de reacción** no equivalen, en principio, a los **coeficientes estequiométricos**, es decir, " $\alpha$ " y " $\beta$ " no equivalen a los **coeficientes de reacción** " $a$ " y " $b$ ".

Esta ecuación recibe el nombre de **Ecuación de Velocidad** o **Ecuación Cinética de Velocidad**.

" $\alpha$ " y " $\beta$ " reciben el nombre de **Ordenes de Reacción**, " $\alpha$ " respecto al reactivo **A** y " $\beta$ " respecto al reactivo **B**. Estos **órdenes de reacción únicamente cuando la reacción transcurre en un solo paso** los podemos hacer coincidir con los **coeficientes estequiométricos**.

A la suma de " $\alpha$ " y " $\beta$ " se le conoce como **Orden Total de Reacción**.

$\alpha + \beta =$  Orden total de reacción

"**K**" recibe el nombre de **Constante de Velocidad** y depende **únicamente de la temperatura**. Las **unidades de K** dependerán de los **ordenes parciales de reacción**.

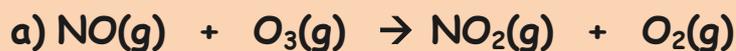
### Cuestión resuelta

Escribe la ecuación de velocidad de las siguientes reacciones:

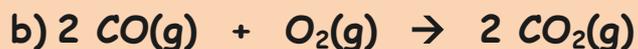
a)  $\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  si sabemos que la reacción es de primer orden con respecto a cada reactivo.

b)  $2 \text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g})$  si sabemos que es de primer orden con respecto al  $\text{O}_2$  y de segundo orden con respecto al  $\text{CO}$ .

### Resolución



$$V = K [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]$$



$$V = K [\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

Si trabajamos con una reacción del tipo:  $A \rightarrow B$  , es decir, de **primer orden** ( $\alpha = 1$ ) respecto a A:

$$V = K [A]^\alpha$$

Trabajando con los conceptos ya conocidos podemos llegar a la siguiente ecuación:

Recordar:

$$V = - d[A]/dt$$

Por lo tanto:

$$- d[A]/dt = K [A]$$

$$d[A]/[A] = - K \cdot dt$$

$$\int d[A]/[A] = \int - K \cdot dt$$

$$\text{Ln [A]} = - K \cdot t + C \quad (1)$$

$$\text{si } t = 0 \rightarrow \text{Ln [A]} = 0 + C$$

El significado de  $C$  es de  $[A]_0 \rightarrow C = \text{Ln } [A]_0$  de donde:

$$\text{Ln } [A] = - K \cdot t + \text{Ln } [A]_0$$

$$\text{Ln } [A] - \text{Ln } [A]_0 = - K \cdot t \cdot \text{Ln } e$$

Puedo incorporar  $\text{Ln } e$  en la derecha de la ecuación puesto que:

$$\text{Ln } e = 1.$$

Por teoría logarítmica:

$$\text{Ln } [A]/[A]_0 = \text{Ln } e^{-K \cdot t}$$

$$[A]/[A]_0 = e^{-K \cdot t}$$

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-K \cdot t}$$

$[A]$  = Concentración final de A

$[A]_0$  = Concentración inicial de A

### Cuestión resuelta

Señalar las proposiciones correctas:

- La  $K$  de velocidad, de cualquier reacción química, puede expresarse siempre en  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
- Las unidades de  $K$  dependen de la ecuación de velocidad.
- La  $K$  de velocidad conserva siempre el mismo valor durante toda la reacción.
- El valor de  $K$  es independiente de la temperatura a la que se realiza la reacción.
- El orden total de reacción es siempre igual a la suma de los coeficientes estequiométricos de los reactivos.

f) El orden total de cualquier reacción química es siempre un número entero.

### Resolución

- a) FALSA
- b) CORRECTA
- c) CORRECTA
- d) FALSA
- e) FALSA
- f) CORRECTA

### Cuestión resuelta

La velocidad de una cierta reacción química, en fase gaseosa, está relacionada con la concentración de las sustancias reaccionantes A y B, por la ecuación:  $V = K \cdot [A] \cdot [B]$ . Sin variar las cantidades absolutas de A y B, se cambia el recipiente de reacción por otro cuyo volumen es la mitad del primitivo ¿Variará su velocidad?

### Resolución

$$V_1 = K \cdot (\text{mol}_A/v_1) \cdot (\text{mol}_B/v_1) \quad (1)$$

$$V_2 = K \cdot [(\text{mol}_A/(v_1/2))] \cdot [(\text{mol}_B/v_1/2)]$$

$$V_2 = K \cdot (2 \text{ mol}_A/v_1) \cdot (2 \text{ mol}_B/v_1)$$

$$V_2 = 4 K \cdot (\text{mol}_A/v_1) (\text{mol}_B/v_1) \quad (2)$$

Si dividimos (2) entre (1), miembro a miembro:

$$V_2/V_1 = 4 K (\text{mol}_A/v_1) (\text{mol}_B/v_1) / K (\text{mol}_A/v_1) (\text{mol}_B/v_1)$$

$$V_2/V_1 = 4 \rightarrow V_2 = 4 V_1$$

La Velocidad se hace Cuatro veces Mayor.

### Cuestión resuelta

Deducir las unidades de K para una reacción de tercer orden total

### Resolución

La ecuación de velocidad de una reacción de **TERCER ORDEN** podría ser:

$$V = K \cdot [A] \cdot [B]^2 \quad (1)$$

$$V = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$[A] = \text{mol}/\text{L} = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[B] = \text{mol}/\text{L} = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Llevando las unidades a la ecuación (1), nos queda:

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = K \cdot (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \cdot (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2$$

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = K \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

$$K = \cancel{\text{mol}} \cdot \cancel{\text{L}^{-1}} \cdot \text{s}^{-1} / \cancel{\text{mol}} \cdot \cancel{\text{L}^{-1}} \cdot \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

$$K = \text{s}^{-1} / \text{L}^{-2} \cdot \text{mol}^2$$

$$K = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

**Cuestión resuelta**

En ciertas condiciones la velocidad de formación del agua viene dada por la ecuación:  $V = K \cdot [H_2]^2 \cdot [O_2]$

Indicar:

- El orden de la reacción.
- Las unidades de la K de velocidad

**Resolucion**

a) Orden **2** con respecto al reactivo  $H_2$

Orden **1** con respecto al reactivo  $O_2$

**Orden Total** = 2 + 1 = 3

b)  $K = V / [H_2]^2 \cdot [O_2]$

$$K = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K = \text{mol} \cdot \cancel{\text{L}^{-1}} \cdot \cancel{\text{s}^{-1}} / \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot \text{mol} \cdot \cancel{\text{L}^{-1}}$$

$$K = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

**Ejercicio resuelto**

La reacción  $A + B \rightarrow AB$  es de primer orden respecta a A y a B. Cuando las concentración de A es 0,2 M y la de B 0,8 M, la velocidad de formación de AB es de  $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

- Calcula el valor de la K de velocidad.
- ¿Cuánto valdrá la velocidad de reacción en el momento en que  $[A] = 0,1 \text{ moles/L}$  y  $[B] = 0,4 \text{ moles/L}$ ?

**Resolución**



Ecuación de velocidad:  $V = K \cdot [A] \cdot [B]$

$$5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} = K \cdot 0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \cdot 0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$K = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} / 0,16 \text{ mol}^2\cdot\text{L}^{-2}$$

$$K = 35 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$$

b)  $V = K [A] [B]$

$$V = 35 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1} \cdot 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \cdot 0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = \\ = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

### Ejercicio resuelto

La ecuación de velocidad para la reacción  $A \rightarrow B$ , es de la forma:

$$V = K \cdot [A]^a$$

Utilizando los datos de la tabla siguiente:

<u>[A] (M)</u>	<u>Velocidad (mol · l<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup>)</u>
0,1	$6 \cdot 10^{-4}$
0,2	$2,4 \cdot 10^{-3}$

Encuentra el Orden de Reacción respecto a A y el Orden Total.

### Resolución

$$V_1 = K (0,1)^{\alpha}$$

$$6 \cdot 10^{-4} = K (0,1)^{\alpha}$$

$$V_2 = K (0,2)^{\alpha}$$

$$2,4 \cdot 10^{-3} = K (0,2)^{\alpha}$$

$$V_1/V_2:$$

$$6 \cdot 10^{-4} / 2,4 \cdot 10^{-3} = K (0,1)^{\alpha} / K (0,2)^{\alpha}$$

$$0,25 = (1/2)^{\alpha}$$

$$\frac{1}{4} = (1/2)^{\alpha}$$

$$(1/2)^2 = (1/2)^{\alpha} \rightarrow \alpha = 2$$

**Orden total = 2**

### Ejercicio resuelto

Una reacción de un reactivo A con un reactivo B muestra los siguientes datos de velocidad cuando se estudia a diferentes concentraciones de A y de B:

<u>Nº EXPERIMENTO</u>	<u>[A] M</u>	<u>[B] M</u>	<u>Vo (mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)</u>
1º	0,02	0,01	4,4 · 10 <sup>-4</sup>
2º	0,02	0,02	17,6 · 10 <sup>-4</sup>
3º	0,04	0,02	35,2 · 10 <sup>-4</sup>
4º	0,04	0,04	140,8 · 10 <sup>-4</sup>

Halla su ecuación de velocidad.

**Resolución**

La ecuación de velocidad será de la forma:

$$V = K [A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

Vamos a calcular los Ordenes de Reacción " $\alpha$ " y " $\beta$ ". Para ello dividiremos, miembro a miembro, el experimento N°2 por el N° 1:

$$V_1 = K [A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

$$V_2 = K [A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

$$4,4 \cdot 10^{-4} = K (0,02)^{\alpha}(0,01)^{\beta}$$

$$17,6 \cdot 10^{-4} = K (0,02)^{\alpha}(0,02)^{\beta}$$

$$17,6 \cdot 10^{-4} / 4,4 \cdot 10^{-4} = K (0,02)^{\alpha}(0,02)^{\beta} / K (0,02)^{\alpha}(0,01)^{\beta}$$

$$4 = (0,02)^{\beta} / (0,01)^{\beta}$$

$$2^2 = 2^{\beta}$$

A bases iguales, exponentes iguales:

$$\beta = 2$$

Si dividimos el experimento N°2 entre el experimento N° 3:

$$V_2 = K (0,02)^{\alpha}(0,02)^{\beta}$$

$$V_3 = K (0,04)^{\alpha}(0,02)^{\beta}$$

$$17,6 \cdot 10^{-4} / 35,2 \cdot 10^{-4} = (0,02/0,04)^{\alpha}(0,02/0,02)^{\beta}$$

$$0,5 = (1/2)^{\alpha} \cdot 1^{\beta}$$

$$1^{\beta} = 1$$

$$(1/2)^1 = (1/2)^{\alpha} \rightarrow \alpha = 1$$

El valor de la K de equilibrio podemos determinarlo con cualquiera de los experimentos, mientras no cambie la temperatura. La K depende únicamente de la temperatura. Tomemos el experimento N° 1.

$$V_1 = K [A] \cdot [B]^2$$

$$4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = K (0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) (0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2$$

$$K = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$$

$$K = 2,2 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

La Ecuación de velocidad es de la forma:

$$V = 2,2 \cdot 10^2 [A] [B]^2$$

### Ejercicio resuelto

Una reacción de un reactivo A con un reactivo B muestra los siguientes datos de velocidad cuando se estudia a diferentes concentraciones de A y de B.

<u>Experimento</u>	<u>[A<sub>0</sub>] (mol · l<sup>-1</sup>)</u>	<u>[B<sub>0</sub>] (mol · l<sup>-1</sup>)</u>	<u>V<sub>0</sub> (mol · l<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup>)</u>
1°	0,1	0,1	4 · 10 <sup>-4</sup>
2°	0,2	0,1	1,6 · 10 <sup>-3</sup>
3°	0,5	0,1	1 · 10 <sup>-2</sup>
4°	0,5	0,5	1 · 10 <sup>-2</sup>

Halla:

- a) Su ecuación de Velocidad
- b) La velocidad cuando  $[A]=[B]= 0,3 \text{ M}$ .

**Resolución:**

a) Ecuación de la velocidad:

Será de la forma:

$$V = K [A]^a[B]^b$$

Calculemos los Ordenes de Reacción:

Estudiando los experimentos buscaremos aquellos, dos, que nos permitan lo que buscamos.

Dividiremos, miembro a miembro, el experimento N° 1 por el N° 2:

$$V_1 = K [A]^a[B]^b$$

$$V_2 = K [A]^a[B]^b$$

$$4 \cdot 10^{-4} = K (0,1)^a(0,1)^b$$

$$1,6 \cdot 10^{-3} = K (0,2)^a(0,1)^b$$

$$4 \cdot 10^{-4} / 1,6 \cdot 10^{-3} = K (0,1)^a(0,1)^b / K (0,2)^a(0,1)^b$$

$$0,25 = (0,1/0,2)^a \cdot (0,1/0,1)^b$$

$$0,25 = (1/2)^a \cdot 1^b$$

$$1^{\beta} = 1$$

$$1/4 = (1/2)^{\alpha}$$

$$(1/2)^2 = (1/2)^{\alpha}$$

A bases iguales, exponentes iguales:

$$\alpha = 2$$

Dividamos el experimento N° 3 entre el experimento N° 4:

$$V_3 = K (0,5)^{\alpha}(0,1)^{\beta}$$

$$V_4 = K (0,5)^{\alpha}(0,5)^{\beta}$$

$$1 \cdot 10^{-2} / 1 \cdot 10^{-2} = (0,5/0,5)^{\alpha}(0,1/0,5)^{\beta}$$

$$1 = 1^{\alpha} \cdot (0,1/0,5)^{\beta}$$

$$1^{\alpha} = 1$$

$$1 = (1/5)^{\beta}$$

Tomemos Ln en ambos miembros:

$$\text{Ln } 1 = \text{Ln } (1/5)^{\beta}$$

$$0 = \beta \text{ Ln}(1/5)$$

$$0 = \beta \text{ Ln } 1 - \beta \text{ Ln } 5$$

$$0 = 0 - 1,6 \beta$$

$$\beta = 0 / 1,6 = 0 \rightarrow \beta = 0$$

La K de velocidad es la misma para todos los experimentos. Tomemos el experimento N° 1:

$$V_1 = K (0,1)^2 \cdot (0,1)^0$$

$$4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = K 10^{-2} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

$$K = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / 10^{-2} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

$$K = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

La ecuación de velocidad será:

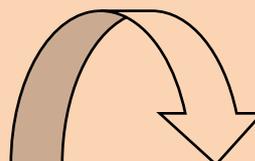
$$V = 4 \cdot 10^{-2} [A]^2$$

$$\text{b) } V = K [A]^2$$

$$V = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} (0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 ;$$

$$V = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

$$V = 36 \cdot 10^{-4} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



**Problema resuelto**

Una reacción de un reactivo A con un reactivo B muestra los siguientes datos de velocidad cuando se estudia a diferentes concentraciones de A y de B:

<b>Nº EXPERIMENTO</b>	<b>[A] M</b>	<b>[B] M</b>	<b>Vo (mol . L<sup>-1</sup> . s<sup>-1</sup>)</b>
1º	0,2	0,2	8 . 10 <sup>-4</sup>
2º	0,4	0,2	3,2 . 10 <sup>-3</sup>
3º	1	0,2	2 . 10 <sup>-2</sup>
4º	1	1	2 . 10 <sup>-2</sup>

Halla:

- Su ecuación de velocidad
- La velocidad cuando [A]=[B] = 0,5 M

**Resolución:**

- La ecuación de velocidad será de la forma:

$$V = K [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$$

Calculemos los Ordenes de Reacción. Para ello trabajamos con los cuatro experimentos, dos a dos.

Dividamos el experimento 1º entre el experimento 2:

$$V_1 = K [0,2]^{\alpha} [0,2]^{\beta}$$

$$V_2 = K [0,4]^{\alpha} [0,2]^{\beta}$$

Recordar que la K vale lo mismo para los cuatro experimentos, mientras no cambie la temperatura.

$$V_1/V_2 = K [0,2]^{\alpha} [0,2]^{\beta} / K [0,4]^{\alpha} [0,2]^{\beta}$$

$$8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = \\ = (0,2/0,4)^{\alpha} (0,2/0,2)^{\beta}$$

$$0,25 = (1/2)^{\alpha} 1^{\beta}$$

$$1^{\beta} = 1$$

$$1/4 = (1/2)^{\alpha}$$

$$(1/2)^2 = (1/2)^{\alpha}$$

A bases iguales exponentes iguales  $\rightarrow \alpha = 2$

Dividimos el experimento 3 entre el experimento 4:

$$V_3 = K [1]^{\alpha} [0,2]^{\beta}$$

$$V_4 = K [1]^{\alpha} [1]^{\beta}$$

$$V_3/V_4 = K [1]^{\alpha} [0,2]^{\beta} / K [1]^{\alpha} [1]^{\beta}$$

$$2 \cdot 10^{-2} / 2 \cdot 10^{-2} = (1)^{\alpha} (0,2/1)^{\beta}$$

$$1 = 1^{\alpha} (0,2/1)^{\beta}$$

$$1^{\alpha} = 1$$

$$1 = (0,2/1)^{\beta}$$

$$1 = (2 \cdot 10^{-1})^{\beta}$$

$$1 = 2^{\beta} \cdot 10^{-\beta}$$

Tomamos Ln en ambos miembros:

$$\ln 1 = \ln (2^\beta \cdot 10^{-\beta})$$

$$0 = \ln 2^\beta + \ln 10^{-\beta}$$

$$0 = \beta \ln 2 - \beta \cdot \ln 10$$

$$0 = \beta \cdot 0,69 - \beta \cdot 2,3$$

$$0 = 0,69\beta - 2,3\beta$$

$$0 = -1,61 \beta$$

$$\beta = 0 / -1,61$$

$$\beta = 0$$

La K la podremos conocer con cualquiera de los 4 experimentos. Tomemos, por ejemplo, el 1<sup>o</sup>:

$$V_1 = K [A]^a [B]^b ;$$

$$8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = K (0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 (0,2)^0$$

$$K = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / 0,04 \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$$

$$K = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

La ecuación de velocidad será:

$$V = 2 \cdot 10^{-2} [A]^2 [B]^0$$

$$[B]^0 = 1$$

$$V = 2 \cdot 10^{-2} [A]^2$$

$$b) V = K [A]^2$$

$$V = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2$$

$$V = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 0,25 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

$$V = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

### Problema resuelto

Escribe la ecuación de velocidad de una reacción:



Para la cual:

Nº EXPER.	[A] M	[B] M	[C] M	Vo (mol · L <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> )
1º	0,4	0,1	0,2	4 · 10 <sup>-4</sup>
2º	0,4	0,2	0,4	3,2 · 10 <sup>-3</sup>
3º	0,2	0,2	0,2	4 · 10 <sup>-4</sup>
4º	0,4	0,1	0,4	1,6 · 10 <sup>-3</sup>

### Resolución

La ecuación de velocidad tendrá la expresión:

$$V = K [A]^a [B]^b [C]^c$$

Determinemos los Órdenes de Reacción.

Dividamos, miembro a miembro, el experimento N° 1 entre el experimento N° 4:

$$V_1 = K (0,4)^a(0,1)^b(0,2)^y$$

$$V_4 = K (0,4)^a(0,1)^b(0,4)^y$$

$$V_1/V_4 = K (0,4)^a(0,1)^b(0,2)^y / K (0,4)^a(0,1)^b(0,4)^y$$

$$4 \cdot 10^{-4} / 1,6 \cdot 10^{-3} = (0,4/0,4)^a(0,1/0,1)^b(0,2/0,4)^y$$

$$0,25 = 1^a \cdot 1^b \cdot (1/2)^y$$

$$0,25 = (1/2)^y$$

$$\frac{1}{4} = (1/2)^y$$

$$(1/2)^2 = (1/2)^y \rightarrow y = 2$$

Dividamos el experimento N° 2 entre el experimento n°4:

$$V_2 = K (0,4)^a(0,2)^b(0,4)^y$$

$$V_4 = K (0,4)^a(0,1)^b(0,4)^y$$

$$3,2 \cdot 10^{-3} / 1,6 \cdot 10^{-3} = K (0,4)^a(0,2)^b(0,4)^y / K (0,4)^a(0,1)^b(0,4)^y$$

$$2 = (0,4/0,4)^a(0,2/0,1)^b(0,4/0,4)^y$$

$$2 = 1^a \cdot (2)^b \cdot 1^y ; 2^1 = 2^b ; \beta = 1$$

Dividamos el experimento N° 2 entre el experimento N° 3:

$$V_2 = K (0,4)^a(0,2)^b(0,4)^y$$

$$V_3 = K (0,2)^a(0,2)^b(0,2)^y$$

$$3,2 \cdot 10^{-3} / 4 \cdot 10^{-4} = 2^{\alpha} \cdot 1^{\beta} \cdot 2^{\gamma}$$

$$8 = 2^{\alpha} \cdot 2^{\gamma}$$

$$2^3 = 2^{\alpha} \cdot 2^{\gamma} ; 2^3 = 2^{\alpha+\gamma} ; 3 = \alpha + \gamma ; 3 = \alpha + 2$$

$$\alpha = 1$$

Tomaremos el experimento N° 1 para determinar la K:

$$4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = K(0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^1 \cdot (0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^1 \cdot (0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2$$

$$K = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / 16 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^4 \cdot \text{L}^{-4}$$

$$K = 0,025 \text{ mol}^{-3} \cdot \text{L}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-3} \cdot \text{L}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

La ecuación de velocidad es:

$$V = 2,5 \cdot 10^{-3} [A][B][C]^2$$

### Problema propuesto



Para la cual:

N° EXPER.	[A] M	[B] M	[C] M	Vo (mol · L <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> )
1°	0,2	0,05	0,1	4 · 10 <sup>-5</sup>
2°	0,2	0,1	0,2	3,2 · 10 <sup>-4</sup>
3°	0,1	0,1	0,1	4 · 10 <sup>-5</sup>
4°	0,2	0,05	0,2	1,6 · 10 <sup>-4</sup>

$$\text{Sol: } V = 0,4 [A][B][C]^2$$

## 4.- Mecanismos de las Reacciones Químicas

Ya conocemos el hecho de que la **velocidad de una reacción** puede variar estando en función, según lo visto, de la **K de velocidad** y de las **concentraciones de los reactivos y ordenes de reacción correspondientes**. Pero queremos saber más **¿Cómo se produce una reacción química?**. Nos encontramos con un nuevo punto del Tema que llamaremos **Teorías de las Reacciones Químicas**.

### 4.1.- Teoría de las Colisiones

Ya se ha dicho que una reacción química consiste en la **ruptura de enlaces** de las moléculas de los reactivos y la **formación de otros nuevos enlaces** para dar lugar a las moléculas de los productos de reacción. Para que esto ocurra es necesario que las moléculas de los reactivos entren en contacto, es decir, que **Choquen** entre ellas. Esta idea constituye el punto de partida de la **Teorías de las Colisiones** (iniciada por Trauta y Lewis) y basada en la **Teoría Cinética de los Gases**.

Video: Velocidad de reacción. Teoría de las Colisiones

<http://www.youtube.com/watch?v=Sd1hx2kl8LO>

Teoría de las Colisiones

<http://quimica.laguia2000.com/reacciones-quimicas/teoria-de-las-colisiones>

Teoría de las Colisiones

[http://agrega.educacion.es/repositorio/13032014/64/es\\_2013121113\\_9163343/teora de las reacciones quimicas teora de las colisiones estado de transicin.html](http://agrega.educacion.es/repositorio/13032014/64/es_2013121113_9163343/teora%20de%20las%20reacciones%20quimicas%20teora%20de%20las%20colisiones%20estado%20de%20transicin.html)

### Teoría de las Colisiones

[https://proyectodescartes.org/uudd/materiales\\_didacticos/cinetica\\_quimica-JS/pag31.html?2&0](https://proyectodescartes.org/uudd/materiales_didacticos/cinetica_quimica-JS/pag31.html?2&0)

### Teoría de las Colisiones

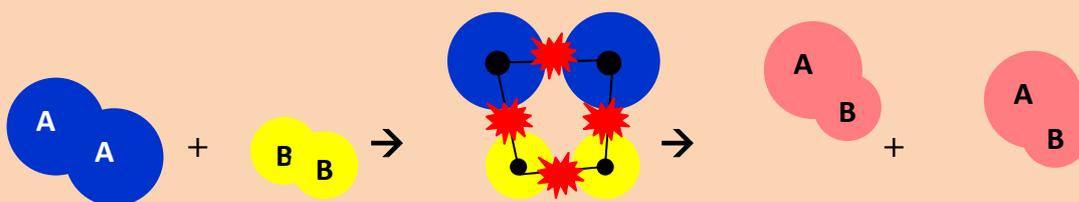
[http://recursostic.educacion.es/secundaria/edad/4esofisicaquimica/4quincena9/4q9\\_contenidos\\_1q.htm](http://recursostic.educacion.es/secundaria/edad/4esofisicaquimica/4quincena9/4q9_contenidos_1q.htm)

### Teoría de las Colisiones

<https://quimica.laguia2000.com/reacciones-quimicas/teoria-de-las-colisiones>

**Dos moléculas** pueden chocar entre sí pero esto no implica necesariamente que la reacción tenga lugar. Los choques entre moléculas deben ser **EFICACES** y para ello deben cumplir las siguientes condiciones:

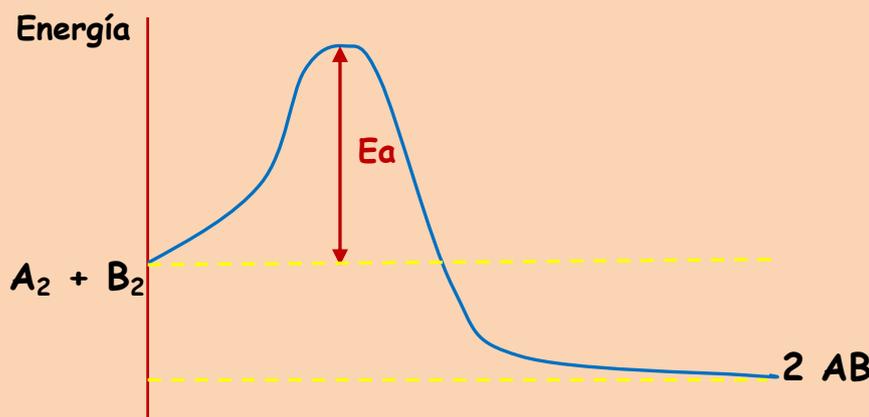
- Que las moléculas que choquen deben tener un **elevado contenido energético** para que los enlaces de las moléculas se puedan romper. Estas moléculas se llaman **Moléculas Activadas**.



La **energía mínima** que se requiere para que una reacción química **tenga lugar** se llama **Energía de Activación** ( $E_a$ ).

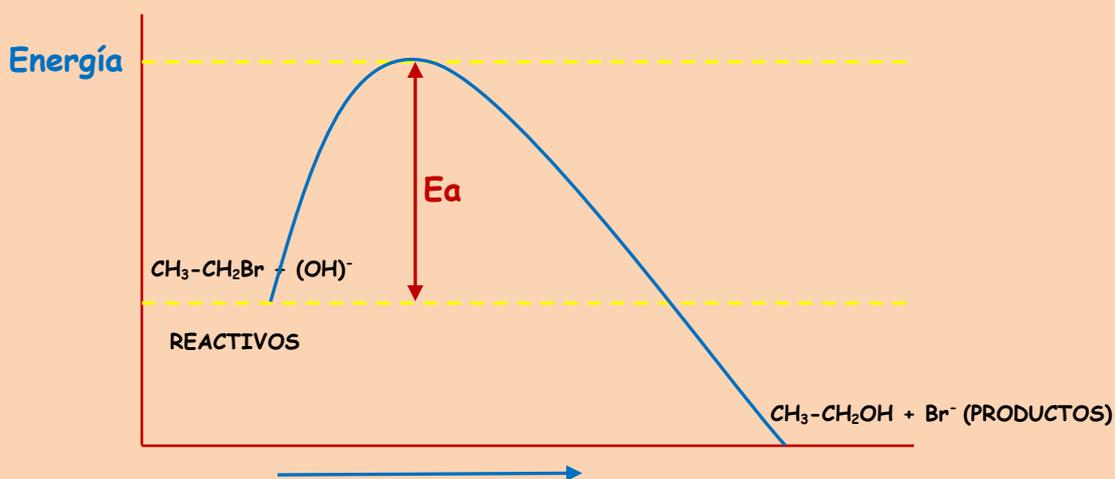
La reacción química tendrá lugar cuando las moléculas que chocan tienen energía suficiente para superar la barrera energética, establecida por la  $E_a$  (Energía de Activación). Si no ocurre así, rebotarán sin experimentar cambio alguno.

Gráfico energético:

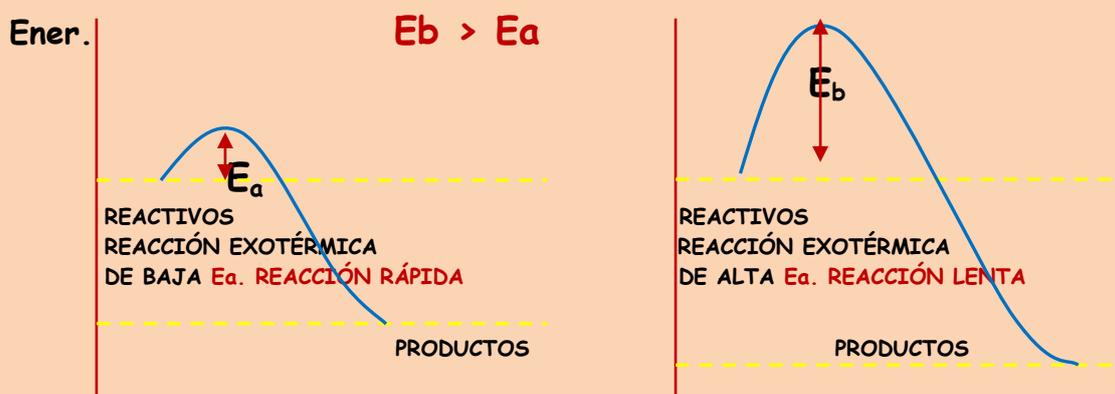


Camino de Reacción

Como ejemplo podemos utilizar la reacción de formación del alcohol etílico a partir de bromuro de etilo e hidróxido sódico:



La  $E_a$  es muy importante para determinar la velocidad de una reacción química. Si  $E_a$  es muy grande la reacción será **lenta**. Si la  $E_a$  es pequeña el proceso químico será rápido.



Cuanto **mayor es la  $E_a$  más lenta es la reacción química.**

b) Que los **choques** se verifiquen con una **orientación adecuada.**



#### 4.2.- Teoría del Estado de Transición.

Video: Velocidad de reacción. Teoría del Estado de Transición

[http://www.youtube.com/watch?v=C-a\\_06DzL2U](http://www.youtube.com/watch?v=C-a_06DzL2U)

Teoría del estado de Transición

<http://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/teoria-del-estado-de-transicion-o-complejo-activado>

### Teoría del Estado de Transición

<http://www.100ciaquimica.net/temas/tema6/punto5c.htm>

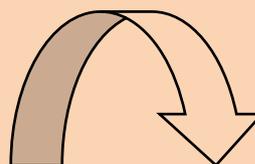
### Teoría del Estado de Transición

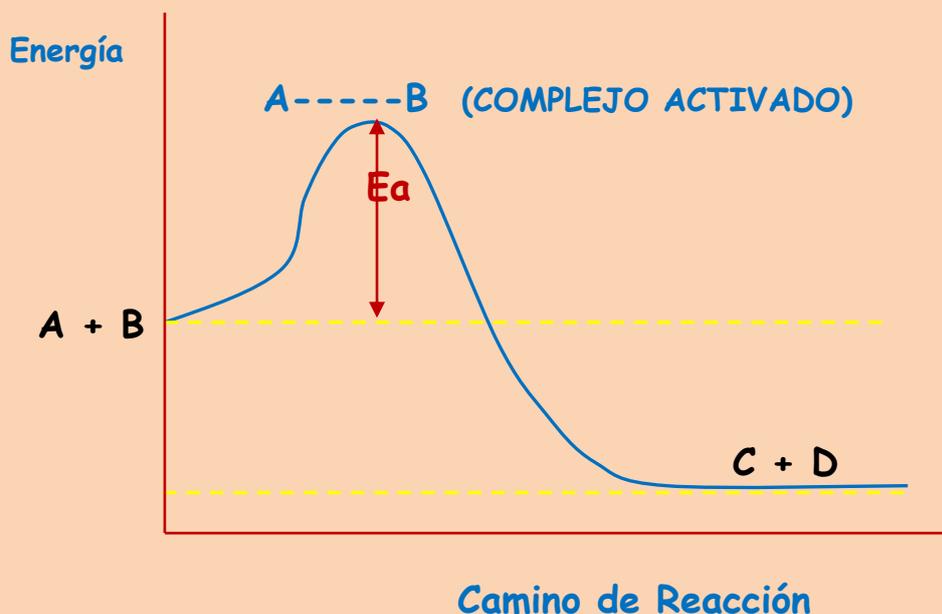
<https://delhipages.live/ciencias/quimica/transition-state-theory>

Una **modificación** muy importante de la **Teoría de las Colisiones** la constituye la llamada **Teoría del Estado de Transición**. En ella se supone que la reacción transcurre a través del llamado **Complejo Activado**. Este es un agregado constituido por las moléculas reaccionantes, y en el que algunos de los enlaces primitivos se han debilitado o incluso rotos, y se han empezado a formar nuevos enlaces. El **Complejo Activado** debe cumplir unos requisitos, tales como:

- a) Tiene acumulada toda la **energía cinética** de las moléculas reaccionantes.
- b) Es muy **inestable** debido a su **elevado contenido energético**.
- c) Se **descompone** fácilmente.

La energía necesaria para llegar al Complejo Activado es la  **$E_a$**  y la **orientación de los choques debe ser la necesaria** para favorecer la formación de dicho **Complejo Activado**. Gráficamente:





Es evidente que si la **Ea es pequeña**, habrá muchas moléculas con mayor energía cinética, por lo que **muchos choques serán eficaces** y será **grande la velocidad de reacción**. En cambio, si la **Ea es grande**, muy pocas moléculas tendrán suficiente energía cinética para remontar la barrera de activación, con lo que **casi todos los choques serán ineficaces** y la **velocidad de reacción será muy pequeña**.

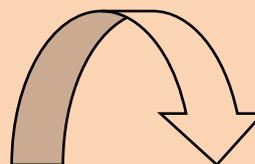
Todo lo dicho se refiere al proceso directo:

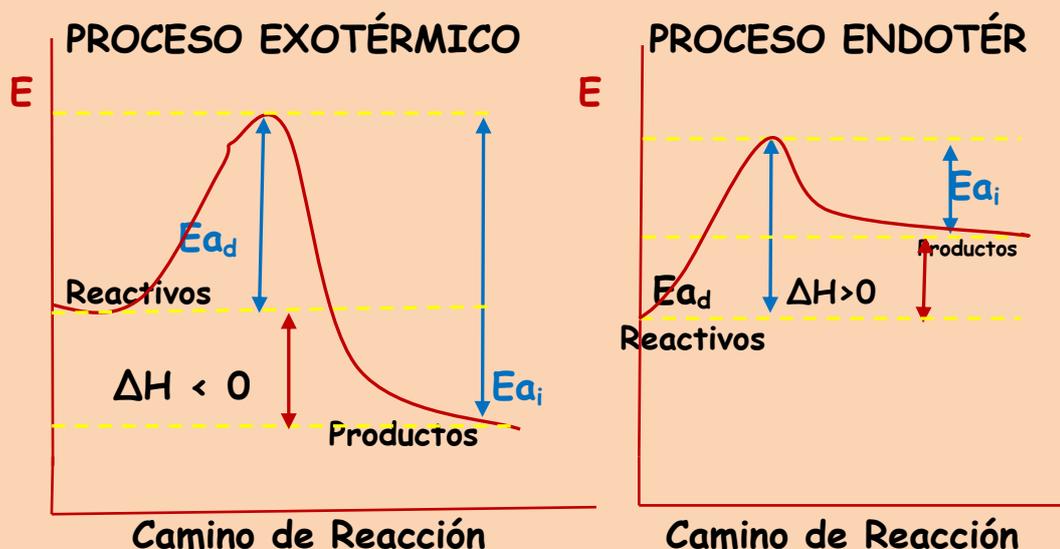


Pero también existe el proceso inverso:



Que también tiene su propia **Energía de Activación (Ea<sub>i</sub>)**.  
Gráficamente:





**H = Entalpía** (cantidad de **energía** que un cuerpo intercambia con el entorno. Sus fluctuaciones, de este modo, revelan el nivel energético que el cuerpo libera o absorbe).

Si el **Sistema** (reactivos de reacción) **libera** energía **al exterior** el **contenido energético** de los **productos de reacción** es **inferior** al de los reactivos ( $\Delta H < 0$ ). El proceso se denomina **Exotérmico**.

Si el **Sistema** (reactivos de reacción) **absorbe** energía del **exterior** el **contenido energético** de los **productos de reacción** es **superior** al de los reactivos ( $\Delta H > 0$ ). El proceso se denomina **Endotérmico**.

Como conclusión:

- a) En una reacción química **Exotérmica se desprende calor**
- b) En una reacción química **Endotérmica se absorbe calor**

La **Ea** no tiene una relación directa con la **Entalpía de reacción**. Puede ésta ser muy pequeña y la **Ea** muy grande.

### Cuestión resuelta

De las siguientes proposiciones referentes a la energía de activación, señalar las que considere correctas:

- a) En general es pequeña en las reacciones exotérmicas y grande en las endotérmicas.
- b) Es independiente de la variación de Entalpía de la reacción.
- c) En general se reduce a la mitad al elevar 10°C la temperatura.
- d) En general varía notablemente al introducir un catalizador.
- e) La energía de activación de la reacción directa es siempre menor que la de la inversa.

### Resolución

- a) **FALSO**. La **Ea** es independiente del carácter exotérmico o endotérmico del proceso químico. Es un **nivel energético** que deben alcanzar las moléculas de los reactivos para que la reacción se produzca.
- b) **CORRECTA**. La Cinética Química es independiente de las variables termodinámicas.
- c) **CORRECTA**. Se sabe que al aumentar la temperatura 10°C la velocidad se duplica por lo que la **Ea** debe disminuir.
- d) **CORRECTO**. El catalizador actúa disminuyendo la **Ea**.
- e) **FALSO**. Esta afirmación implicaría que la reacción directa fuese siempre exotérmica.

## 5.- Dependencia de la Constante de velocidad con la temperatura

Arrhenius demostró que la dependencia de la constante de velocidad ( $K$ ) con la temperatura ( $T$ ) es del tipo:

$$K = A \cdot e^{-B/T}$$

$A$  y  $B$  son constantes características para cada reacción química.

Para Arrhenius:

$$B = E_a / R$$

$R$  = Const. General de los gases perfec.

Podemos escribir:

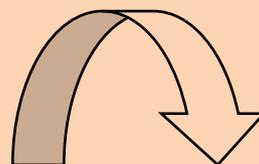
$$K = A \cdot e^{-E_a / R \cdot T}$$

Si conocemos  $K$  a dos temperaturas distintas ( $K_1$  y  $K_2$ ) y trabajando llegamos a:

$$K_1 = A \cdot e^{-E_a/RT_1}$$

$$K_2 = A \cdot e^{-E_a/RT_2}$$

$$\ln K_1/K_2 = E_a/R (1/T_2 - 1/T_1)$$



**Ejercicio resuelto**

Una sustancia A se descompone según una reacción de segundo orden. A 600 K el valor de la constante de velocidad es  $K = 0,55 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

- a) ¿Cuál es la velocidad de descomposición a esta temperatura si  $[A] = 3 \cdot 10^{-5} \text{ moles/l}$ ?
- b) Si a 625 Kelvin,  $K = 1,50 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ , ¿Cuál es la energía de activación de la reacción en el intervalo de temperaturas considerado?

**Resolución**

a) Reacción química:  $A \rightarrow \text{Productos}$

$$\text{Ecuación de velocidad: } V = K [A]^2$$

$$600 \text{ Kelvin} \rightarrow K = 0,55 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$V = K [A]^2$$

$$V = 0,55 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} (3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 =$$

$$= 4,95 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

b) 600 Kelvin  $\rightarrow K = 0,55 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

625 Kelvin  $\rightarrow K = 1,50 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

$$\ln K_1/K_2 = E_a/R (1/T_2 - 1/T_1)$$

$$\ln 0,55 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / 1,50 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} =$$

$$= E_a / 8,3 \text{ mol} \cdot \text{K} (1/625 - 1/600) \text{ K}^{-1}$$

$$\ln 0,36 = E_a / 8,3 \text{ J} / \text{mol} \cdot \text{K} (0,0016 - 0,0017) \text{ K}^{-1}$$

$$E_a = \ln 0,36 \cdot 8,3 \text{ J/mol.K ( - 0,0001) K}^{-1}$$

$$E_a = 8,47 \cdot 10^{-4} \text{ J/mol}$$

### Ejercicio resuelto

La constante de velocidad para la descomposición del acetaldehído a 700 K es de 0,011. ¿Cuál será la constante de velocidad a 790 K sabiendo que la energía de activación de la misma es 177 KJ/mol?.

### Resolución

$$\ln K_1/K_2 = E_a/R (1/T_2 - 1/T_1 )$$

$$\ln 0,011 - \ln K_2 = 177 \text{ KJ/mol} / 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ KJ/mol.K (1/790 - 1/700) 1/K}$$

$$-4,51 - \ln K_2 = 21,29 \cdot 10^3 \text{ K ( 0,00126 - 0,00142) K}^{-1}$$

$$\ln K_2 = - 4,51 + 21,29 \cdot 10^3 ( 0,00016)$$

$$\ln K_2 = - 4,51 + 34,064 \cdot 10^{-1}$$

$$\ln K_2 = - 1,11$$

$$K_2 = 0,329 \text{ (teoría de logaritmos)}$$

### Ejercicio resuelto

Para cierta reacción química, la constante de velocidad se duplica al aumentar la temperatura desde 260 K a 300 K. Calcular:

- La energía de activación.
- La constante de velocidad a 350°C si a 298 K es 0,015.

### Resolución

$$a) K_2 = 2 K_1$$

$$\ln K_1/K_2 = E_a/R (1/T_2 - 1/T_1)$$

$$\ln K_1/2 K_1 = E_a / 8,31 \text{ J/mol.K} (1/300 - 1/260) \text{ 1/K}$$

$$\ln \frac{1}{2} = E_a / 8,31 \text{ J/mol.K} (0,00333 - 0,00384) \text{ 1/K}$$

$$\ln 1 - \ln 2 = E_a \cdot (- 6,13 \cdot 10^{-5}) \text{ mol/J}$$

$$0 - 0,69 = - 6,13 \cdot 10^{-5} E_a \text{ mol/j}$$

$$E_a = - 0,69 / - 6,13 \cdot 10^{-5} \text{ J/mol} =$$

$$= 0,112 \cdot 10^5 \text{ J/mol} = 11200 \text{ J/mol}$$

b)

$$\ln K_1/K_2 = E_a/R (1/T_2 - 1/T_1)$$

$$\ln 0,015/K_2 = 11200 \text{ J/mol}/ 8,31 \text{ J/mol.K} ( 1/350 - 1/ 298) \text{ 1/K}$$

$$0,015 - \ln K_2 =$$

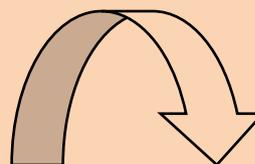
$$= 11200 \text{ J/mol}/8,31 \text{ J/mol.K} ( 0,00285 - 0,00335) \text{ 1/K}$$

$$- 4,2 - \ln K_2 = - 0,67$$

$$\ln K_2 = - 4,2 + 0,67$$

$$\ln K_2 = - 3,53$$

$$K_2 = 0,029 \text{ (teoría de logaritmos)}$$



**Ejercicio resuelto**

Para cierta reacción química, la constante de velocidad se triplica al aumentar la temperatura desde 10°C hasta 30°C. Calcular:

- La energía de activación.
- La constante de velocidad a 50°C si a 25°C es 0,024

**Resolución:**

a)

$$\ln K_1/K_2 = E_a/R (1/T_2 - 1/T_1)$$

$$K_2 = 3 K_1$$

$$\ln K_1/3 K_1 = E_a / 8,31 \text{ J/mol.K} [(1/(273+30) - 1/(273+10))] 1/K$$

$$\ln 1/3 = E_a / 8,31 \text{ J/mol.K} (1/303 - 1/283) 1/K$$

$$\ln 1 - \ln 3 = E_a/8,31 \text{ J/mol.K} (0,0033 - 0,0035) 1/K$$

$$0 - 1,098 = E_a \cdot (-2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/J})$$

$$E_a = -1,098 / -2,4 \cdot 10^{-5} \text{ J/mol} = 0,45 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$$

b)

$$\ln K_1/K_2 = E_a/R (1/T_2 - 1/T_1)$$

$$\ln 0,024/K_2 = 0,45 \cdot 10^5 \text{ J/mol} / 8,31 \text{ J/mol.K} (1/(273+50) - 1/(273+25)) 1/K$$

$$\ln 0,024 - \ln K_2 = 0,054 \cdot 10^5 (1/323 - 1/298)$$

$$-3,73 - \ln K_2 = 0,054 \cdot 10^5 (0,0031 - 0,0033)$$

$$-3,73 - \ln K_2 = - 1,8 \quad ; \quad \ln K_2 = - 3,73 + 1,8$$

$$\ln K_2 = - 1,93$$

$$K_2 = 0,145$$

### Ejercicio propuesto

La constante de velocidad de una reacción a 25°C es 3,46 . 10<sup>-2</sup>. ¿Cuál será la constante de velocidad a 350 K sabiendo que la energía de activación de la misma es 50,2 KJ/mol?.

SOL: 0,7

### Ejercicio propuesto

Una reacción reduce a la cuarta parte su constante de velocidad cuando pasa de 25°C a 0°C. Calcula el valor de la energía de activación.

SOL: 37506,3 J/mol

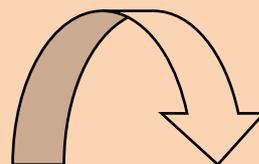
### Ejercicio propuesto

Para cierta reacción química, la constante de velocidad se triplica al aumentar la temperatura desde 50°C hasta 100°C. Calcula:

a) La energía de activación.

b) La constante de velocidad a 15°C si a 25°C es 0,016

SOL: a) 22008,7 J/mol ; b) 0,011



## 6.- Factores que influyen en la Velocidad de Reacción:

Para producirse una reacción química deben existir unos choques entre moléculas de los reactivos que superen una barrera energética y pasando por una posible entidad química llamado Complejo Activado.

Tanto la **teoría de las Colisiones** como la del **Estado de Transición** admiten que la **velocidad de reacción** viene determinada por el número de **CHOQUE EFICACES** que se produzca. El número de **choques eficaces** depende de:

- a) Del número de **choques totales**, que depende de la **concentración de los reactivos** y de su estado físico.
- b) Del número de **MOLÉCULAS ACTIVAS** que aumenta mucho con la **temperatura**.
- c) De la **ENERGÍA DE ACTIVACIÓN** que marca el nivel mínimo para que los choques sean eficaces. Ésta depende de la estructura del **COMPLEJO ACTIVADO**. También veremos que la **E<sub>a</sub>** depende de unos compuestos químicos llamados **CATALIZADORES**.

Después de lo dicho podemos afirmar que los factores que influyen en la **Velocidad de Reacción** son:

- a) **Naturaleza de los reactivos**
- b) **Concentración de los reactivos**
- c) **Estado de agregación de los reactivos**
- d) **Temperatura**
- e) **Catalizadores**

## 6.1.- Naturaleza de los Reactivos.

Pongamos tres ejemplos de reacciones:

1.- **Muy rápida:**



2.- **Moderada:**



3.- **Muy lenta:**



La diferencia de velocidad estriba en:

La primera reacción **no requiere ruptura alguna de enlace ni formación de otros nuevos**, consiste simplemente en una transferencia electrónica (redox).

La segunda **requiere la ruptura de un doble enlace O = O y la formación de dos nuevos**.

La tercera **requiere la ruptura de seis enlaces y la formación de otros seis**.

## 6.2.- Concentración de los Reactivos

Video: Velocidad de reacción y concentración

<http://www.youtube.com/watch?v=u4Ic5Yyk7cY>

Video: Velocidad de reacción: Concentración y temperatura

<http://www.youtube.com/watch?v=J9wHjrJ7uY4>

Velocidad de reacción y concentración de los reactivos

<http://www.monografias.com/trabajos14/cinetica-quimica/cinetica-quimica.shtml>

Velocidad de reacción y concentración de los reactivos

<http://quimica.laguia2000.com/reacciones-quimicas/ecuacion-de-velocidad-y-constante-de-velocidad>

Velocidad de reacción y concentración de los reactivos

[http://fresno.pntic.mec.es/~fgutie6/quimica2/ArchivosHTML/Teo\\_3\\_princ.htm](http://fresno.pntic.mec.es/~fgutie6/quimica2/ArchivosHTML/Teo_3_princ.htm)

Según la ecuación de velocidad:

$$V = K [A]^a \cdot [B]^b$$

La **Velocidad de Reacción** es **directamente proporcional** a la concentración de los reactivos. A **mayor concentración** → **mayor número de moléculas** y por lo tanto **mayor número de choques efectivos**.

### 6.3.- Estado de Agregación de los Reactivos

Video: Velocidad de reacción y estado de agregación de los reactivos

[http://www.youtube.com/watch?v=4Ahryh\\_Hpjk](http://www.youtube.com/watch?v=4Ahryh_Hpjk)

Video: Velocidad de reacción y superficie de contacto

<http://www.youtube.com/watch?v=z2245FkSnho>

Video: Velocidad de reacción: Temperatura y Superficie de contacto

<http://www.youtube.com/watch?v=HWa4wMBvsqg>

Velocidad de reacción y estado de agregación de los reactivos

<http://www.monografias.com/trabajos14/cinetica-quimica/cinetica-quimica.shtml>

En las llamadas reacciones **heterogéneas** los reactivos están en **distintos Estados de Agregación**. En este caso la reacción sólo tiene lugar en la **superficie de contacto entre los reactivos** lo que la velocidad de reacción aumenta mucho al aumentar **el área de dicha superficie**.

Las condiciones más idóneas para que una reacción se rápida es que se verifique **entre gases o en disolución**, ya que entonces el **grado de división** (tamaño de las partículas) alcanza su grado máximo.

#### 6.4.- Efecto de la temperatura

Velocidad de reacción y temperatura

<http://www.buenastareas.com/ensayos/Influencia-De-La-Temperatura-En-La/947224.html>

Velocidad de reacción y temperatura

<http://www.deciencias.net/proyectos/4particulares/quimica/reacciones/temp.htm>

Velocidad de reacción y temperatura

<https://aleph.org.mx/como-afecta-la-temperatura-en-la-velocidad-de-una-reaccion-quimica>

Velocidad de reacción y temperatura

<http://elfisicoloco.blogspot.com/2012/11/factores-que-afectan-la-velocidad-de.html>

Al **elegir la temperatura** aumenta la **velocidad de las moléculas** y con ello el **número de choques**. El notable aumento de la velocidad con la temperatura estriba en que al elevar ésta aumenta **mucho el porcentaje de moléculas activadas**, esto es, **con energía cinética superior a la  $E_a$**  y con ello el número de choques eficaces.

J.H. van't Hoff comprobó que la **velocidad de reacción se duplica**, aproximadamente, cuando la **temperatura subía  $10^{\circ}\text{C}$** . Para otros investigadores el aumento de velocidad, en este aumento de temperatura, es del 20 al 30%.

## 6.5.- Catalizadores

Video: Velocidad de reacción y los catalizadores

<http://www.youtube.com/watch?v=HV5upQZhccc>

Video: Síntesis química, Informática y CATALIZADIRES

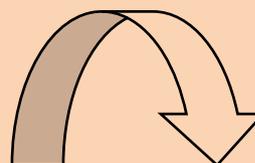
<http://www.youtube.com/watch?v=XnfY4Y-Xe04>

Video: Catalizadores para combustibles

<http://www.youtube.com/watch?v=fkhIaMUAbkE>

Catalizadores

[http://www.fisicanet.com.ar/quimica/cinetica\\_quimica/ap01\\_cinetica\\_quimica.php](http://www.fisicanet.com.ar/quimica/cinetica_quimica/ap01_cinetica_quimica.php)



## Velocidad de Reacción y Catalizadores

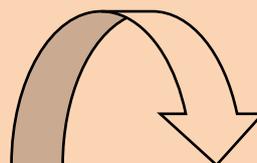
<https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/83412/Atar%C3%A9s%20-%20Efecto%20del%20catalizador%20sobre%20la%20velocidad%20de%20reacci%C3%B3n.pdf?sequence=1>

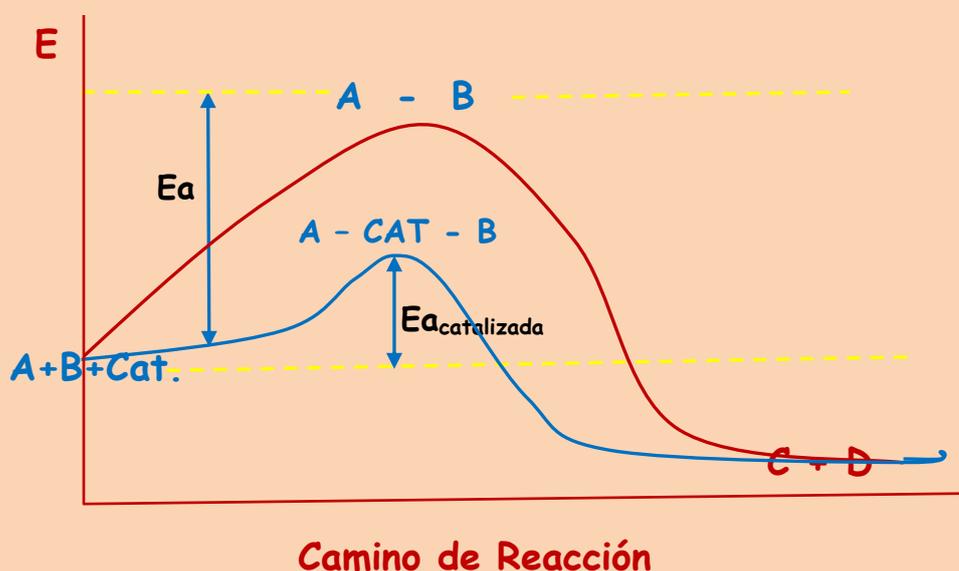
## Reacciones catalizadas

[https://www.mt.com/es/es/home/applications/L1\\_AutoChem\\_Applications/L2\\_ReactionAnalysis/Catalytic-Reactions.html](https://www.mt.com/es/es/home/applications/L1_AutoChem_Applications/L2_ReactionAnalysis/Catalytic-Reactions.html)

Un catalizador es una sustancia que, **incluso en cantidades muy pequeñas, modifica (aumenta) mucho la velocidad de reacción**, sin sufrir ella misma (el catalizador) **alteración química permanente**.

En principio se creyó que los catalizadores no intervenían en las reacciones químicas sobre las que actuaban, siendo su efecto debido a **su sola presencia**. En la actualidad está comprobado que los catalizadores **toman parte en el proceso químico**, formando compuestos **intermedios lábiles**, que **se descomponen fácilmente y regenerándose el catalizador**, por lo que **éste no se consume**. De esta forma el catalizador cambia el curso ordinario de la reacción y hace que estas transcurran por un camino diferente por el cuál es mucho **menor la energía de activación**. Parece ser que **forman parte del complejo activado**. Gráficamente:





### 6.5.1.- Tipos de catalizadores

Los catalizadores tienen una característica fundamental y es que son **Específicos**, es decir, no existe el **catalizador universal**.

La acción de los catalizadores recibe el nombre de **Catálisis**. La catálisis se puede clasificar en:

#### a) Catálisis heterogénea

Catálisis heterogénea

<http://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/catalisis-heterogenea>

El mecanismo de esta catálisis exige que las **moléculas de los reactivos se absorban en la superficie del sólido**. Las moléculas absorbidas están unidas a los átomos de la superficie del sólido por enlaces químicos. Su formación

implica la debilitación de los enlaces internos de la molécula absorbida y favorece posteriores reacciones químicas.

Dentro de los catalizadores heterogéneos **destacamos los metales conductores** (Pt, Pd) y **los sólidos ácidos como son las llamadas zeolitas** ( conjunto de minerales que comprenden silicatos alumínicos).

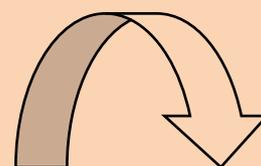
### b) Catálisis homogénea

El catalizador se **encuentra disperso de forma uniforme en el seno de una mezcla de gases o de una disolución líquida.**

El caso más importante es el de la catálisis ácido-base; es decir, reacciones catalizadas por ácidos o por bases.

### c) Catálisis enzimática

**Catalizadores biológicos - Enzimas:** Las reacciones químicas en sistemas biológicos **raramente ocurren en ausencia** de un catalizador. Estos catalizadores se denominan **enzimas** y son en su totalidad **moléculas de naturaleza proteica** (aunque ha habido estudios acerca de enzimas de naturaleza glucosídica). Es razonable pensar en la necesidad que tienen los seres vivos de poseer estos catalizadores, ya que las funciones vitales de cualquier célula serían imposibles de mantener si las reacciones que ocurren en ella fueran extremadamente lentas.



### Cuestión resuelta

Considera el proceso  $A + b B \rightarrow \text{productos}$ . Indica cómo influye la presencia de un catalizador en :

- a) el calor de reacción;
- b) la energía de activación de la reacción;
- c) la cantidad de producto obtenida;
- d) la velocidad de la reacción.

### Resolución

- a) No tiene influencia alguna. No favorece que la reacción sea exotérmica o endotérmica.
- b) Disminuyen la energía de activación del proceso químico.
- c) No influye para nada en la cantidad de producto obtenido o reactivo consumido.
- d) Aumenta la velocidad de reacción disminuyendo la  $E_a$  siempre que no se encuentre en cantidad excesiva, entonces produce el fenómeno contrario, la retrasa.

## 7.- Mecanismo y Molecularidad de una reacción química.

Podemos pensar que conociendo la Teoría de las Colisiones, del Estado de Transición y el efecto de los catalizadores conocemos todo lo referente a la Cinética de Reacción. **No es Así**. En todos los ejemplos aplicados hemos supuesto reacciones del tipo:



Dicho de otra forma, hemos considerado que las reacciones químicas se producen en **una sola etapa**. Entre los reactivos de reacción y los productos de reacción pueden existir varias **Etapas** y el conjunto de todas ellas constituyen el **Mecanismo de Reacción**. Un ejemplo podría ser:

Queremos obtener los productos C y D a partir de los reactivos A y B:



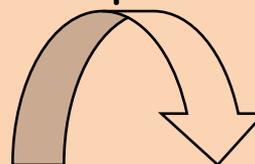
Este proceso químico puede llevar consigo varias etapas:



En definitiva, la mayoría de las reacciones químicas no se realizan cómo se indican en la ecuación química global (estequiométrica), sino que transcurren a través de varios procesos intermedios consecutivos o etapas cada una de las cuales se llama **Proceso Elemental** o **Reacción Elemental**. El conjunto de los **procesos elementales** mediante los cuales se realiza una reacción química, recibe el nombre de **Mecanismo de Reacción**. Como ejemplo, consideraremos la reacción en fase gaseosa:



El mecanismo de reacción que se propone puede responder A:



- 1.-  $\text{HBr} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HOBr}$  Lenta
- 2.-  $\text{HBr} + \text{HOBr} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$  Rápida
- 3.-  $\text{HBr} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Br}^-$  Rápida
- 4.-  $\text{HBr} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{Br}^-$  Rápida



El conjunto de las reacciones elementales solo **requieren choques bimoleculares** (una molécula de HBr con una molécula de  $\text{O}_2$ ) y no **pentamoleculares** como exige la reacción **estequiométrica**. La primera reacción es la más lenta y por lo tanto la **determinante de la velocidad de reacción**.

Se ha utilizado el término **molecularidad** ¿qué nos dice?

Molecularidad de una reacción química

<http://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/molecularidad>

Se llama **Molecularidad** al **número total de especies** (moléculas, átomos, iones) que intervienen como **reactivos en la etapa elemental**.

El caso más habitual es el de etapas elementales de tipo **Bimolecular**; es decir, con **dos** especies interaccionando.

Menos frecuentes son los casos **Unimoleculares** y **Trimoleculares**:

Etapas elementales **Unimoleculares**:  $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$

Etapas elementales **Bimoleculares**:  $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}$

Etapas elementales **trimoleculares**:  $\text{Br} + \text{Br} + \text{Ar} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Ar} \cdot$  (especie excitada)

Otros ejemplos aclaratorios sobre **Molecularidad** de una reacción química:

Proceso **Unimolecular**:



Proceso **Bimolecular**:



Proceso **Bimolecular**:



Proceso **Trimolecular**:

