

CINETICA

1.- Introducción.

2.- Velocidad de reacción

3.- Factores de los que depende la velocidad.

3.1.- Dependencia de la velocidad con la concentración: Ley de velocidad, orden de reacción.

3.1.1. Determinación experimental de la ecuación de velocidad.

3.1.1.a. Leyes integradas de de velocidad

3.1.1.b. Tiempo de vida media.

3.1.1.c. Tiempo de vida fraccionaria (parcial).

3.1.2. Método de aislamiento de Ostwald.

3.1.3. Determinación experimental de la concentración en función del tiempo.

4. Mecanismos de reacción ¿Cómo tienen lugar las reacciones químicas?

4.1 Teoría de las colisiones (gases)

4.2 Teoría del complejo activado o estado de transición (disoluciones)

5.- Dependencia de la velocidad respecto a la temperatura. Ecuación de Arrhenius. Catálisis.

6.- Mecanismos de reacción.

7.- Reacciones complejas: Reacciones reversibles.

1.- Introducción

El área de la química que estudia la velocidad o rapidez con la que ocurre una reacción se denomina **cinética química**. La cinética química abarca dos aspectos:

- predecir la velocidad que tendrá una reacción en unas condiciones determinadas de presión, temperatura, concentración, catalizador,...
- determinar y comprender el mecanismo por el que tiene lugar una reacción.

La velocidad de una reacción química depende de varios factores, de los cuales los más importantes son:

- 1.- Concentración de los reactivos
- 2.- Temperatura
- 3.- Catalizador
- 4.- Estado físico de los reactivos

2.- Velocidad de reacción

La velocidad (v) indica la variación de una propiedad con el tiempo.

$$v = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

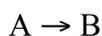
donde: x = propiedad (concentración, presión, conductividad, ...).

La velocidad de la reacción expresa la rapidez con que se consume un reactivo dado o se forma un producto.

Reactivos: Desaparecen con el tiempo (signo negativo).

Productos: aparecen con el tiempo (signo positivo).

Para la siguiente reacción:



para un intervalo de tiempo dado, podemos expresar la **velocidad media** de reacción como el aumento del número de moles de B a lo largo de un intervalo de tiempo.

$$\text{Velocidad media de formación de B} = + \frac{\Delta(\text{moles de B})}{\Delta t} = \frac{n_B^f - n_B^o}{t_f - t_o}$$

Podemos también expresar la velocidad en función de las moles de A.

$$\text{Velocidad media de desaparición de A} = -\frac{\Delta(\text{moles de A})}{\Delta t} = -\frac{n_A^f - n_A^o}{t_f - t_o}$$

Velocidad media **formación** de B = Velocidad media de **desaparición** de A

Velocidad en función de la concentración. Si el volumen no cambia podemos expresar la velocidad de una reacción en términos de la concentración.

$$\text{Velocidad media formación de B} = +\frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

$$t_1 \rightarrow [A]_1 \quad t_2 \rightarrow [A]_2 \quad v_m = -\frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

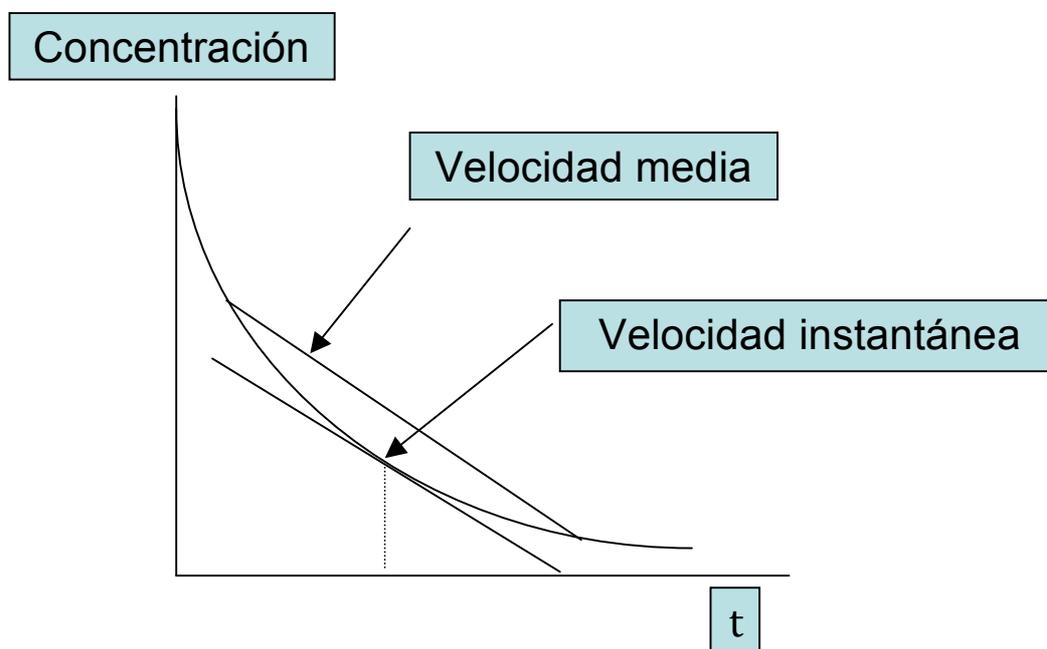
$$\text{Si } \Delta t \rightarrow 0 \text{ velocidad instantánea } v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{d[A]}{dt}$$

La velocidad de reacción en cualquier instante t , se puede deducir de la pendiente de la línea tangente a la curva concentración-tiempo en ese instante

$$\text{Velocidad instantánea de formación de B} = +\frac{d[B]}{dt}$$

La velocidad instantánea se aproxima a la velocidad media cuando el intervalo de tiempo se acerca a cero.

Normalmente hablaremos de la velocidad instantánea como de la velocidad de una reacción.



Velocidad de reacción y estequiometría.

¿Qué sucede cuando las relaciones estequiométricas no son uno a uno?

Para la reacción: $2\text{HI}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$

puesto que desaparecen dos moles de HI por mol de yodo e hidrógeno formados, la velocidad de desaparición de HI es el doble de la de aparición de I_2 e H_2 .

$$v_{\text{HI}} = 2 v_{\text{I}_2} = 2 v_{\text{H}_2} \qquad v_{\text{HI}} = -\frac{d[\text{HI}]}{dt} \qquad v_{\text{I}_2} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$$

Para igualar velocidades debemos dividir la velocidad de desaparición de HI por dos

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$$

En general para una reacción



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

3.- Factores de los que depende la velocidad.

A partir de una serie de experiencias se puede determinar que la velocidad de una reacción depende de los siguientes factores:

Naturaleza de los reactivos

Concentración de las especies reactivas

Temperatura

Estado físico de los reactivos, disolvente

Presencia de un catalizador

3.1.- Dependencia de la velocidad con la concentración: Ley de velocidad, orden de reacción.

Ecuación de velocidad. Ecuación que relaciona la velocidad de la reacción con las concentraciones de los reactivos.

Las ecuaciones de velocidad para casi todas las reacciones tienen la forma

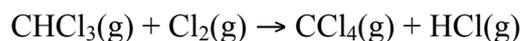
$$v = k [A]^m [B]^n \dots$$

Los exponentes m y n se denominan órdenes de reacción y la suma de los mismos es el orden global (total) de reacción.

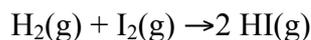
Orden de reacción: El orden de reacción es el factor exponencial que acompaña a la concentración (o cualquier propiedad que se está midiendo, ej. Presión) en la ecuación de velocidad, el cual no está relacionado con la estequiometría de la reacción. Ejemplos:



$$v = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$



$$v = k [\text{CHCl}_3] [\text{Cl}_2]^{1/2}$$



$$v = k [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

El orden de reacción no corresponde a los coeficientes estequiométricos. En muchas reacciones el orden de reacción es 0, 1, 2 o número fraccionario.

Constante de velocidad. Constante que relaciona la velocidad con las concentraciones de los reactivos en la ecuación de velocidad.

$$k = \text{velocidad} / (\text{concentración})^{(n)}$$

$$\text{Unidades de las constantes de velocidad: } k = \text{M t}^{-1} / \text{M}^n = \text{M}^{1-n} \text{t}^{-1}$$

3.1.1. Determinación experimental de la ecuación de velocidad

La ecuación de velocidad nos indica como cambia la velocidad de una reacción a una temperatura específica conforme modificamos las concentraciones de los reactivos.

La ecuación de velocidad para cualquier reacción química debe determinarse de forma experimental. Existen diferentes métodos para obtener la ley de velocidad de una reacción:

3.1.1.a. Leves integradas de de velocidad

Procede de integrar la ley diferencial de velocidad para un orden de reacción dado. Se debe suponer el orden de reacción.

Leves integradas para un sólo reactivo. Vamos a considerar la obtención de la ley de velocidad para reacciones de tipo $A \rightarrow B$, es decir en que la velocidad se puede expresar como función de la concentración de un único reactivo.

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^n$$

Esquema

Se propone una ley de velocidad (un orden)

Se integra, y se obtiene una expresión analítica que indica la dependencia de la $[A] = f(t)$

Normalmente los datos experimentales son : $[A] = f(t)$

Comprobación de si los datos experimentales se ajustan a la expresión teórica obtenida.

Si es así: Comprobación (confirmación) del orden y obtención de la cte de velocidad.

Si no lo es: Suposición de un orden diferente y repetición del proceso

Limitaciones: $T = \text{cte}$, $V = \text{cte}$ y Reacción irreversible

Ejemplos: Orden cero, orden 1 (primer orden), orden 2, orden n

Reacciones de orden cero: $A \rightarrow \text{Productos}$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^n \quad n = 0 \quad v = -\frac{d[A]}{dt} = k \quad \text{separ. variables} \quad d[A] = -k dt \quad \text{integración}$$

Integrando la ecuación diferencial para una concentración inicial $[A]_0$ a tiempo cero, se obtiene

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -k \int_0^t dt \rightarrow [A] - [A]_0 = -k t$$

$$[A] = [A]_0 - k t$$

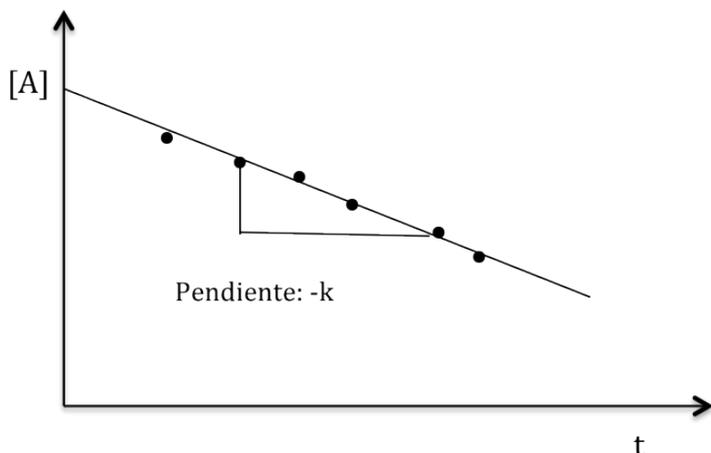
Ecuación que sigue la ecuación general de una recta. $y = b + a x$

$b =$ ordenada en el origen (o.o.) $= [A]_0$

$a =$ pendiente $= -k \text{ (M t}^{-1}\text{)}$

Representando $[A]_{\text{exp}}$ en función del tiempo se obtendrá una recta de pendiente $-k$, si la reacción es de orden cero.

Si los datos experimentales no se ajustan a una línea recta ($[A] = [A]_0 - k t$), la reacción no es de orden cero y probaremos con otro orden.



Reacciones de primer orden:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^n \quad n=1 \quad \rightarrow \quad v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \rightarrow \quad \text{sep. variables} \quad \frac{d[A]}{[A]} = -k dt$$

$$\text{integración} \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt \rightarrow \ln \frac{[A]_0}{[A]} = k t \quad \leftrightarrow \quad \ln[A] = \ln[A]_0 - k t$$

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - k t$$

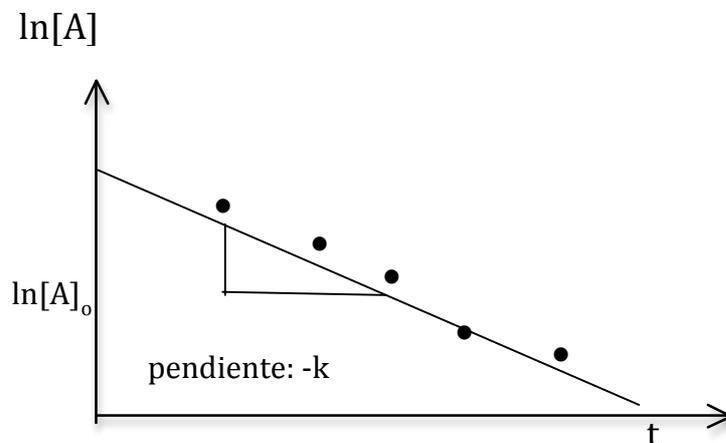
$$y = b + a x$$

$$\text{o.o.} = \ln[A]_0$$

$$\text{pendiente} = -k (t^{-1})$$

Representando $\ln[A]_{\text{exp}}$ en función del tiempo se obtendrá una recta pendiente $-k$, si la reacción es de orden uno.

Si los datos experimentales no se ajustan a una línea recta la reacción no es de orden uno y probaremos con otro orden

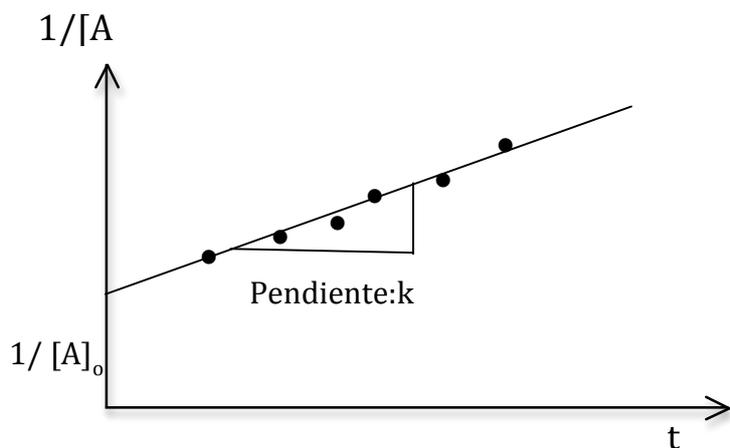


Reacciones de segundo orden.

$$n = 2 \quad v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n = k[A]^2 \rightarrow -\frac{d[A]}{[A]^2} = [A]^{-2} d[A] = k dt$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} [A]^{-2} d[A] = k \int_0^t dt \rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k t \rightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k t$$

Al representar $\frac{1}{[A]}$ frente al tiempo si la reacción es de segundo orden respecto a A dará una recta de pendiente k ($M^{-1} t^{-1}$) y ordenada en el origen $\frac{1}{[A]_0}$. Se sigue el mismo procedimiento.



Reacciones de orden n.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \rightarrow -\frac{d[A]}{[A]^n} = -[A]^{-n} d[A] = k dt \rightarrow -\int_{[A]_0}^{[A]} [A]^{-n} d[A] = k \int_0^t dt$$

$$-\left\{ \frac{1}{-n+1} [A]^{-n+1} - \right\}_{[A]_0}^{[A]} = k t \rightarrow \frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right\} = k t$$

3.1.1.b. Tiempo de vida media.

Tiempo de vida media ($t_{1/2}$): tiempo necesario para que la concentración de una sustancia se reduzca a la mitad de su valor inicial. $t = t_{1/2} \rightarrow [A]_{t_{1/2}} = [A]_o/2$

Solamente tiene sentido hablar de $t_{1/2}$ cuando la velocidad se puede expresar como: $v = k [A]^n$

Sustituir en las ecuaciones integradas, $[A]_{t_{1/2}} = [A]_o/2$ y deducir $t_{1/2}$

$$\left(\text{orden cero: } t_{1/2} = \frac{[A]_o}{2k} \right) \quad \left(\text{orden 1: } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \right)$$

$$\left(\text{orden 2: } t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_o} \right) \quad \left(\text{orden } n: t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k[A]_o^{n-1}} \right)$$

Si disponemos de datos $[A]_{o,i}$ y $(t_{1/2})_i$, como los tiempos de vida media dependen de forma diferente de la concentración inicial podemos obtener el orden de la reacción y la constante de velocidad

Orden cero ($t_{1/2}$ debería \downarrow cuando $[A]_o \downarrow$)

Orden 1 ($t_{1/2}$ debería ser cte)

Orden 2 ($t_{1/2}$ invers. proporcional a la concentración, si $[A]_o$ se reduce a la mitad, $t_{1/2}$ se duplica)

3.1.1.c. Tiempo de vida fraccionaria: t_α (t_p).

Solamente tiene sentido hablar de t_α cuando la velocidad se puede expresar como: $v = k [A]^n$

Tiempo de vida fraccionaria (parcial), $t_\alpha(t_p)$: tiempo necesario consumir una determinada cantidad de reactivo.

Ejemplo: $t_\alpha \rightarrow$ tiempo necesario para que $[A] = \alpha [A]_o \rightarrow [A] = [A]_o - [x] \rightarrow [x] = [A]_o - [A]$

ha reaccionado $\rightarrow [x] = [A]_o - \alpha [A]_o = [A]_o(1 - \alpha)$.

tiempo de vida media

$$t_\alpha = t_{1/2} \rightarrow \alpha = \frac{[A]}{[A]_o} \quad \alpha = \frac{1}{2} \rightarrow [A] = \frac{1}{2} [A]_o \rightarrow \text{ha reaccionado } \frac{1}{2} [A]_o \text{ y nos queda } \frac{1}{2} [A]_o$$

tiempo de vida 3/4

$$t_\alpha = t_{3/4} \rightarrow \alpha = \frac{[A]}{[A]_o} \quad \alpha = \frac{3}{4} \rightarrow [A] = \frac{3}{4} [A]_o$$

$$[A] = [A]_o - [x] \rightarrow [x] = [A]_o - \frac{3}{4} [A]_o = \frac{1}{4} [A]_o \rightarrow \text{ha reaccionado } \frac{1}{4} [A]_o \text{ y nos queda } \frac{3}{4} [A]_o$$

Sustituir en las ecuaciones integradas que $[A] = \alpha [A]_o$ y deducir $t_\alpha(t_p)$:

$$\frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_o^{n-1}} \right\} = k t \quad t_\alpha \rightarrow [A] = \alpha [A]_o$$

$$\frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{(\alpha [A]_o)^{n-1}} - \frac{1}{[A]_o^{n-1}} \right\} = \frac{1}{n-1} \left\{ \frac{\alpha^{1-n} - 1}{([A]_o)^{n-1}} \right\} = k t_\alpha \rightarrow t_\alpha = \frac{\alpha^{1-n} - 1}{([A]_o)^{n-1} (n-1)k}$$

$$\text{Orden } n=1 \rightarrow \ln \frac{[A]_o}{[A]_t} = k t \rightarrow \ln \frac{[A]_o}{\alpha [A]_o} = \ln \left(\frac{1}{\alpha} \right) = k t_\alpha \rightarrow t_\alpha = \frac{\ln(1/\alpha)}{k} \quad t_{1/2} = \frac{\ln(1/0.5)}{k} = \frac{\ln 2}{k}$$

Cociente de tiempos fraccionarios o parciales

$$\frac{t_{\alpha_1}}{t_{\alpha_2}} = \frac{k_2}{k_1} \quad \frac{t_{p_1}}{t_{p_2}} = \frac{k_2}{k_1}$$

3.1.2. Método de Aislamiento de Ostwald

Si la velocidad de la reacción depende de más de un componente, las expresiones de las ecuaciones integradas pueden complicarse y es difícil utilizarlas para comparar con los valores experimentales.

Lo que se hace es simplificar la ley de velocidad planteada utilizando el método de aislamiento de Ostwald. Consiste en planificar las experiencias de forma que la concentración de un reactivo se mantenga constante mientras que la de otro va cambiando.

Se consigue haciendo que las concentraciones de todos los reactivos, **excepto uno**, estén en exceso de forma que no varíen al transcurrir la reacción, puedan considerarse constantes, y se engloban en una constante aparente.



$$\text{si } [B]_o \gg \gg [A]_o \rightarrow [B] = \text{cte} = [B]_o \rightarrow v = \left(k [B]_o^\beta \right) [A]^\alpha = k' [A]^\alpha \quad k' = k [B]_o^\beta$$

k' se denomina constante aparente de velocidad

Esto simplifica la ecuación de velocidad, haciendo que ésta dependa sólo de la concentración de un reactivo, $[A]$, $v = k' [A]^a$, y se utiliza alguno de los métodos descritos anteriormente para obtener el orden de reacción respecto al reactivo A.

3.1.3. Determinación experimental de la concentración en función del tiempo.

Para determinar la ley de velocidad de una reacción utilizando cualquiera de los métodos descritos anteriormente es necesario seguir la evolución de la concentración de alguno de los reactivos o productos con el tiempo. Existen diferentes métodos que podemos clasificarlos en:

Métodos químicos o discontinuos. Consiste en extraer a diferentes tiempos una muestra de la reacción, se detiene la reacción y se valora la muestra para obtener la concentración de reactivo.

La reacción se puede detener por varios procedimientos:

- enfriando,
- eliminando el catalizador
- diluyendo
- añadiendo especies que reaccionen con los reactivos...

Métodos físicos o continuos. Consiste en medir una propiedad que depende de la concentración de un reactivo a lo largo del tiempo.

Ejemplo de propiedades físicas:

- Presión a volumen constante.
- Propiedades ópticas: espectroscopia, polarimetría, refracción.
- Métodos electroquímicos: medidas conductimétricas, potenciométricas..

Estas técnicas son aplicables a reacciones no muy rápidas, para reacciones muy rápidas se utilizan técnicas específicas.

Problema: si la propiedad depende de la concentración de varias especies.

4. Mecanismos de reacción ¿Cómo tienen lugar las reacciones químicas?

4.1 Teoría de las colisiones (gases)

4.2 Teoría del complejo activado o estado de transición (disoluciones)

¿De qué modo las moléculas de reactivo se convierten en productos?

4.1 Teoría de las colisiones

Una reacción química supone la ruptura de determinados enlaces en los reactivos y la formación de nuevos enlaces para dar lugar a los productos.

Para ello es necesario que las moléculas de los reactivos entren en contacto, choquen o colisionen entre sí.

Gases: gran número de choques/seg y las reacc no son instantáneas.

Para que un choque sea eficaz se necesita, una orientación adecuada y la energía suficiente.

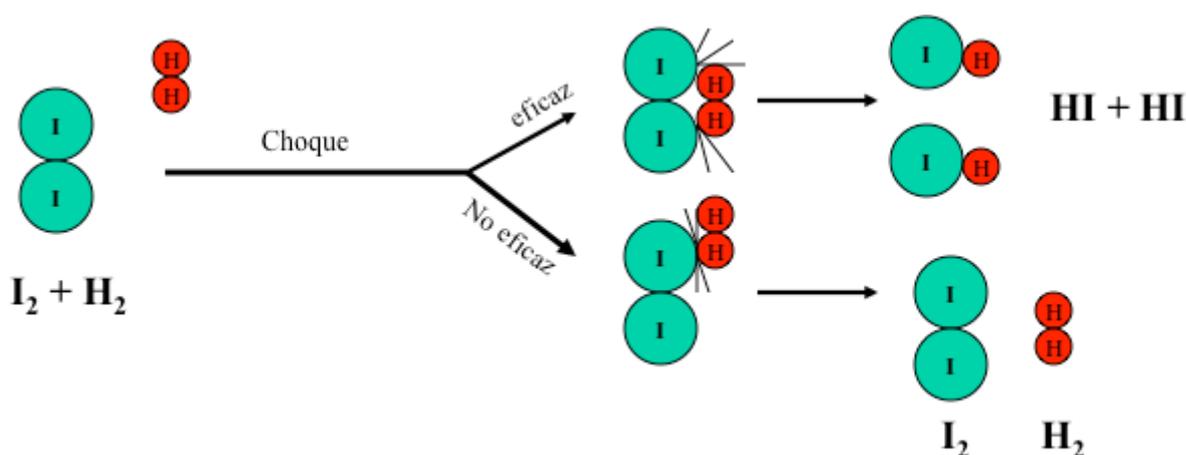
Energía mínima: **Energía de activación**

Supone que la reacción transcurre a través de una especie intermedia, llamado complejo activado o estado de transición. Requiere una elevada energía para su formación, es muy inestable y se descompone rápidamente para originar los productos.

Es un agregado formado por las moléculas de los reaccionantes y en el que se han debilitado o roto algunos enlaces y se han empezado a formar nuevos enlaces.

Se ha de superar una barrera energética (E de activación) y se han de aproximar con una determinada orientación.

Es la **energía de activación** (E_a) y no la entalpía quien determina la velocidad de la reacción.



4.2 Teoría del complejo activado o estado de transición (disoluciones)

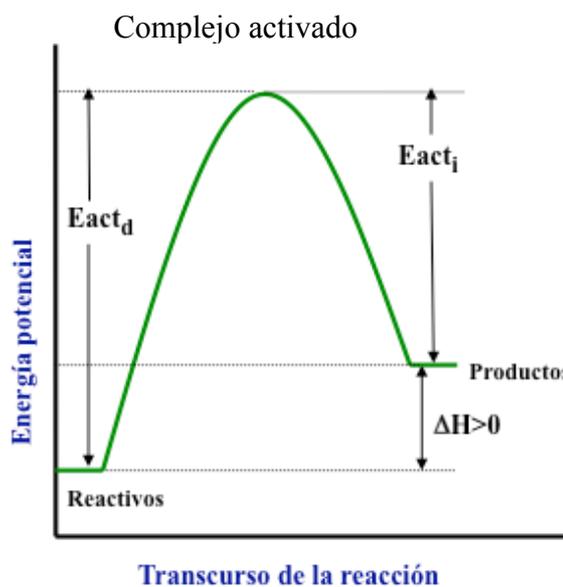
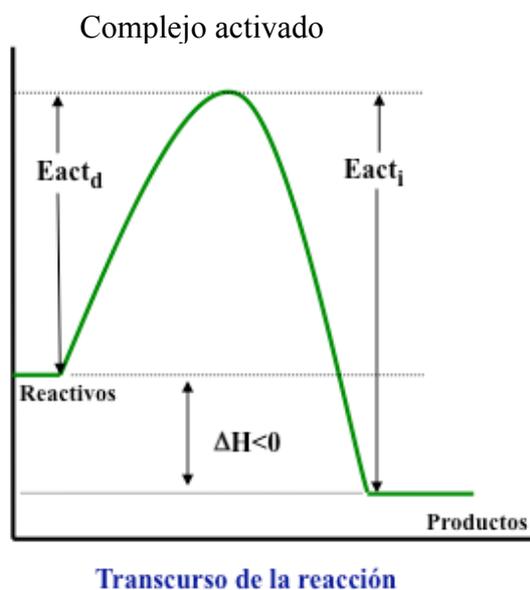
Supone que la reacción transcurre a través de una especie intermedia, llamado complejo activado o estado de transición. Requiere una elevada energía para su formación, es muy inestable y se descompone rápidamente para originar los productos.

Es un agregado formado por las moléculas de los reaccionantes y en el que se han debilitado o roto algunos enlaces y se han empezado a formar nuevos enlaces.

Se ha de superar una barrera energética (E de activación) y se han de aproximar con una determinada orientación.

Es la energía de activación (E_a) y no la entalpía quien determina la velocidad de la reacción.

Perfil de reacción



$$\Delta H = E_{a,d} - E_{a,i} < 0 \text{ exotérmica}$$

$$\Delta H = E_{a,d} - E_{a,i} > 0 \text{ endotérmica}$$

5.- Dependencia de la velocidad respecto a la temperatura. Ecuación de Arrhenius.

La velocidad de casi todas las reacciones químicas aumenta al aumentar la temperatura.

¿Cómo reflejan las expresiones de velocidad estas observaciones experimentales? Puesto que la temperatura no afecta mucho la concentración, la constante de velocidad de reacción debe aumentar al elevarse la temperatura. La constante de velocidad y por tanto la velocidad aumenta con la temperatura. Como regla general un aumento de 10 grados en la temperatura duplica la velocidad de reacción.

Arrhenius encontró que la mayor parte de los datos de velocidades de reacción obedecen la siguiente ecuación

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

Esta ecuación se conoce como **ecuación de Arrhenius**, donde k es la constante de velocidad.

E_a es la energía de activación,

R : es la constante de los gases, T : la temperatura absoluta.

A : es el factor de frecuencia, se puede suponer constante con la temperatura.

Tomando logaritmos en la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a/RT} \rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Esta ecuación nos permite determinar la E_a conociendo k a dos temperaturas.

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

así como determinar k a una temperatura si conocemos E_a y k a otra temperatura.

Por otra parte la ecuación $\ln k = \ln A - E_a/RT$ es la ecuación de una recta de pendiente $-E_a/R$ y ordenada en el origen $\ln A$.

CATALISIS.

Un catalizador es una sustancia que modifica la velocidad de reacción sin sufrir él un cambio permanente en el proceso. El uso de catalizadores es muy frecuente, la mayoría de las reacciones que ocurren en el organismo, la atmósfera, los océanos o en química industrial son afectadas por catalizadores.

Con base a la ecuación de Arrhenius, $k = A \exp(-E_a/RT)$, la constante de velocidad está determinada por la energía de activación, E_a , por el factor de frecuencia, A , y por la temperatura. Un catalizador puede alterar la velocidad de reacción modificando A o E_a .

Los efectos catalíticos más espectaculares provienen de reducir la energía de activación. Como regla general un catalizador reduce la energía de activación de la reacción.

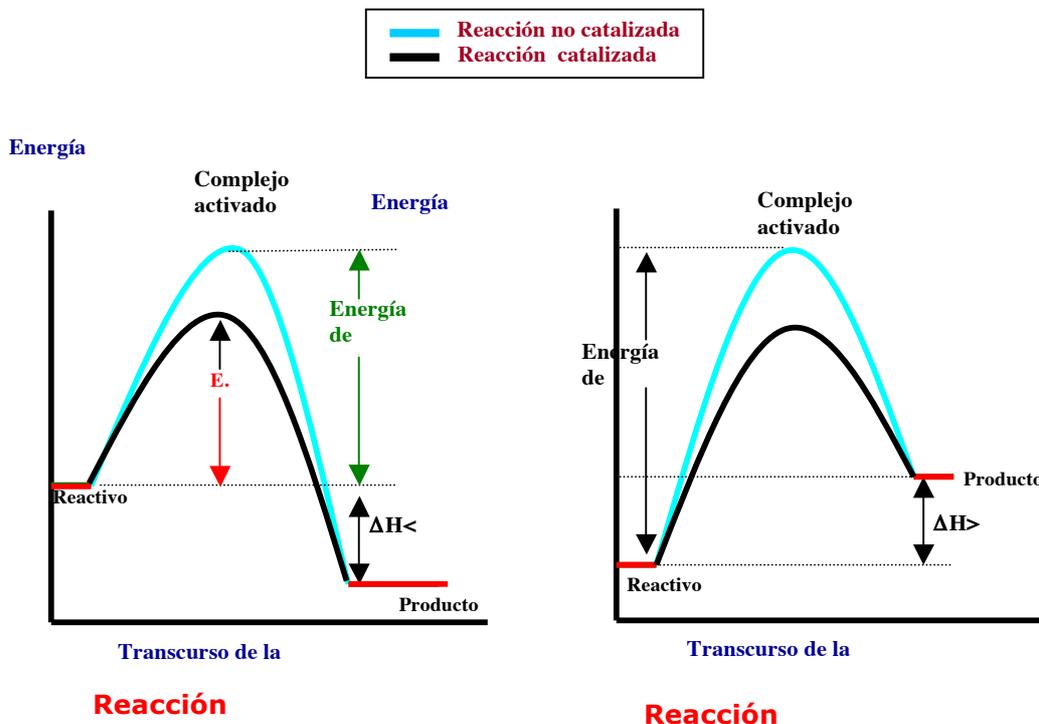
Un catalizador reduce la energía de activación de la reacción haciendo normalmente que la reacción tenga lugar por un camino (mecanismo) diferente.

Dependiendo si el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos o no la catálisis se divide en:

CATALISIS HOMOGENEA Tienen lugar cuando el catalizador está presente en la misma fase que los reactivos

CATALISIS HETEROGENEA.

El catalizador esta presente en una fase diferente de las moléculas que reaccionan, normalmente un sólido en contacto con reactivos gaseosos o en disolución.



6. Mecanismos de reacción

El proceso (conjunto de etapas) por el que se lleva a cabo una reacción se denomina mecanismo de reacción.

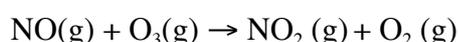
El mecanismo de reacción describe la ruptura y formación de enlaces y los cambios de las posiciones relativas de los átomos a lo largo de la reacción.

Es decir, nos proporciona información de los diferentes **pasos o etapas elementales** por los que transcurre la reacción. Además el mecanismo de una reacción puede cambiar al variar la temperatura y por la presencia de un catalizador.

Uno de los objetivos de la cinética química es determinar el mecanismo por el que tiene lugar una reacción.

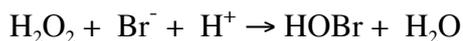
Hemos de construir un mecanismo consistente con la ley de velocidad experimental.

Las reacciones pueden tener lugar en una sola etapa o proceso (choque de moléculas):



o en varias etapas: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{Br}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

(el choque de 5 partículas al mismo tiempo y con la orientación adecuada es muy poco probable, luego tendrá lugar en varias etapas), por ejemplo:



Mecanismo: Conjunto de etapas por las que transcurre una reacción.

Cada etapa del mecanismo es un **proceso (etapa) elemental**

Se llama **Molecularidad:** al número de moléculas que participan en un proceso elemental. Si interviene una sola molécula se dice que la reacción es unimolecular, si intervienen dos bimolecular. Si hay una colisión simultánea de tres moléculas se denominan termoleculares.

Los pasos termoleculares son mucho menos probables y se presentan rara vez. La probabilidad de que choquen cuatro o más moléculas con algún grado de regularidad es aún mucho más remota.

Para reacciones que transcurren en más de un paso, la reacción suele venir expresada por una serie de pasos elementales que es lo que se conoce como mecanismo de reacción.

La suma de los pasos elementales debe dar la reacción global.

Intermedio de reacción: aparecen en los pasos elementales del mecanismo de reacción pero no es un reactivo o producto. En los mecanismos de pasos múltiples interviene uno o varios intermedios.

La ecuación de velocidad para paso elemental se deduce de la molecularidad de cada paso. Es importante recordar sin embargo, que no podemos deducir el orden de reacción de la estequiometría de la ecuación química ajustada.

En la ley de velocidad: orden # coeficiente estequiometría.

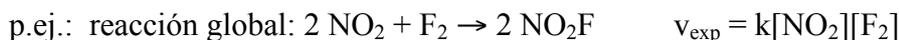
Pasos elementales: orden = molecularidad.

La mayoría de las reacciones tienen lugar a través de mecanismos en varias etapas. Uno de los pasos suele ser mucho más lento. **La velocidad de la reacción no puede ser mayor que la velocidad de la etapa más lenta.**

Ya que el paso más lento determina la velocidad de la reacción a esta etapa se le denomina **etapa determinante (limitante) de la velocidad de reacción.** La velocidad de las etapas más rápidas anteriores o posteriores a la etapa determinante no influyen en la velocidad de la reacción. **Es decir, el paso determinante de la velocidad gobierna la ecuación de velocidad para la reacción global.**

Aproximación de la etapa limitante (determinante) de la velocidad.

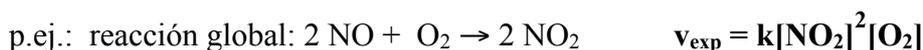
Tomar como velocidad de la reacción global, la velocidad de la etapa elemental más lenta (etapa determinante).



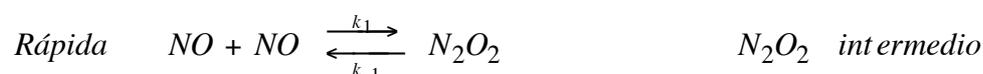
posible mecanismo



$$v_{\text{et. determ.}} = k_1 [\text{NO}_2][\text{F}_2] = v$$



Mecanismo con una primera etapa rápida y reversible, seguida de una etapa lenta



equilibrio primera etapa: $v_d = v_i$ $k_1[\text{NO}]^2 = k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2]$

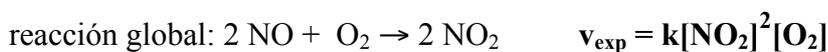
N_2O_2 intermedio $[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{NO}]^2$

$v_2 = v = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{NO}_2]$ $v = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{NO}]^2[\text{NO}_2]$

Aproximación del estado estacionario.

Supone que la concentración de los intermedios de reacción ([I]), permanecen constantes durante la mayor parte de la reacción

$$[I] = \text{cte} \quad v = \frac{d[I]}{dt} = 0 = v_{\text{formación}} - v_{\text{desaparición}} = 0 \rightarrow v_{\text{form}} = v_{\text{desap}}$$



elegimos una etapa simple (no reversible) $v_2 = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = 0 = k_1[\text{NO}]^2 - k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2] - k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] = 0$$

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1[\text{NO}]^2}{k_{-1} + k_2[\text{O}_2]} \rightarrow v = \frac{k_1 k_2 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k_{-1} + k_2 [\text{O}_2]} \approx \frac{k_1 k_2 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k_{-1}}$$

para que coincida con la información experimental hay que suponer que $k_2[\text{O}_2] \ll k_{-1}$;
es decir, $k_1, k_{-1} \gg k_2$,

preequilibrio rápido (cte de velocidad elevada) y etapa lenta (cte de velocidad pequeña)

7. Reacciones complejas

Hasta ahora solo hemos considerado las reacciones como irreversibles. Esta suposición es válida si la K_{eq} es muy elevada y es estrictamente correcta durante los primeros momentos de la reacción.

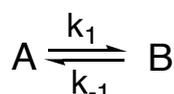
Representación curva: $[] = f(t)$.



Existen reacciones en las que la conversión de productos en reactivos es importante y por tanto hay que considerar la reacción directa y la inversa. Tiempos elevados.

Tanto la reacción directa como la inversa son de primer orden

$$v_t = v_d - v_i = -\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A] - k_{-1} [B]$$



$t = 0$	$[A]_o$	0	$[A]_o$ y x_e conocidos	
$t = t$	$[A]_o - x$	x	$[A] = [A]_o - x$	$[A]_e = [A]_o - x_e$
$t = \infty$	$[A]_o - x_e$	x_e	$x = [A]_o - ([A]_o - x) = [A]_o - [A]$	
			$x_e = [A]_o - ([A]_o - x_e) = [A]_o - [A]_e$	
			$x_e - x = [A] - [A]_e$	

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A] - k_{-1} [B]$$

$$-\frac{d([A]_o - x)}{dt} = k_1 ([A]_o - x) - k_{-1} x = \frac{dx}{dt} \quad \frac{dx}{dt} = k_1 [A]_o - (k_1 + k_{-1}) x$$

en el eq. $v_d = v_i$ $v = 0 = \frac{dx}{dt} = k_1 ([A]_o - x_e) - k_{-1} x_e$

$$k_1 [A]_o = (k_1 + k_{-1}) x_e \rightarrow (k_1 + k_{-1}) = \frac{k_1 [A]_o}{x_e}$$

sustituimos $(k_1 + k_{-1})$, simplificamos, separamos variables, integramos

$$\frac{dx}{dt} = k_1 [A]_o \frac{x_e}{x_e} - \frac{k_1 [A]_o}{x_e} x = k_1 [A]_o \frac{(x_e - x)}{x_e} \rightarrow \frac{dx}{x_e - x} = \frac{k_1 [A]_o}{x_e} dt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{x_e - x} = \frac{k_1 [A]_o}{x_e} \int_0^t dt \quad \{-\ln(x_e - x)\}_0^x \quad \ln \frac{x_e}{x_e - x} = \frac{k_1 [A]_o}{x_e} t = (k_1 + k_{-1}) t$$

$$x_e = [A]_o - [A]_{eq} \quad x = [A]_o - [A] \quad x_e - x = [A] - [A]_{eq}$$

$$\ln \frac{x_e}{x_e - x} = (k_1 + k_{-1}) t = \frac{k_1 [A]_o}{x_e} t = \ln \frac{[A]_o - [A]_{eq}}{[A] - [A]_{eq}} = \frac{k_1 [A]_o}{[A]_o - [A]_{eq}} t$$

$$\ln([A] - [A]_{eq}) = \ln([A]_o - [A]_{eq}) - (k_1 + k_{-1}) t \quad (k_1 + k_{-1}) = \frac{k_1 [A]_o}{[A]_o - [A]_{eq}}$$

representamos: $\ln \frac{x_e}{x_e - x}$ (en función de los datos experimentales, productos)

o si disponemos de datos de reactivos, representamos: $\ln([A] - [A]_{eq})$ frente a t

de la pendiente hallamos $(k_1 + k_{-1})$ y si conocemos: $[A]_o$ y x_e ($[A]_{eq}$), hallamos k_1 (k_{-1});

$$(k_1 + k_{-1}) = \frac{k_1 [A]_o}{x_e} = \frac{k_1 [A]_o}{[A]_o - [A]_{eq}}$$

