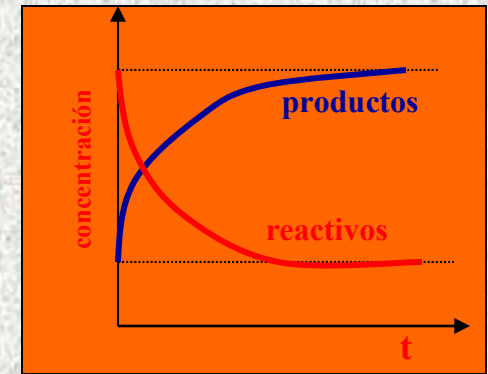


# 1. Velocidad de reacción



La velocidad de una reacción química indica cómo varía la concentración de reactivos o productos con el tiempo

Ejemplo: Para la reacción



La velocidad de la reacción se puede expresar:

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

## 2. Ecuación de velocidad

La **ecuación de velocidad** es una ecuación que facilita la velocidad de una reacción en un determinado instante en función de las concentraciones de las sustancias presentes en ese momento

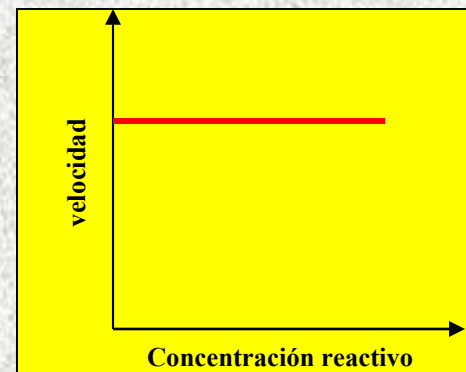
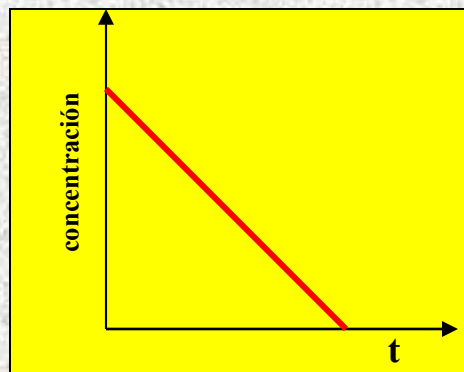
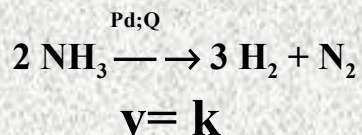


$$v = k [A]^x [B]^y$$

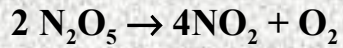


- \* **k** se denomina constante de velocidad
- \* Los exponentes **x** e **y** (distintos, en general de a y b), se denominan ordenes parciales de la reacción
- \* **(x+y)** orden global de reacción

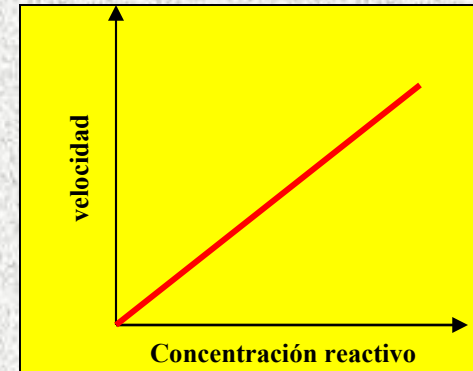
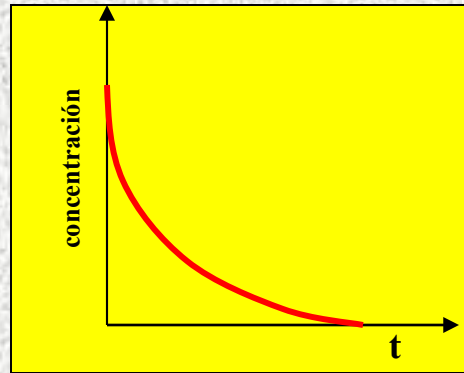
### ■ Reacciones de orden 0



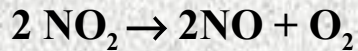
■ Reacciones de orden 1



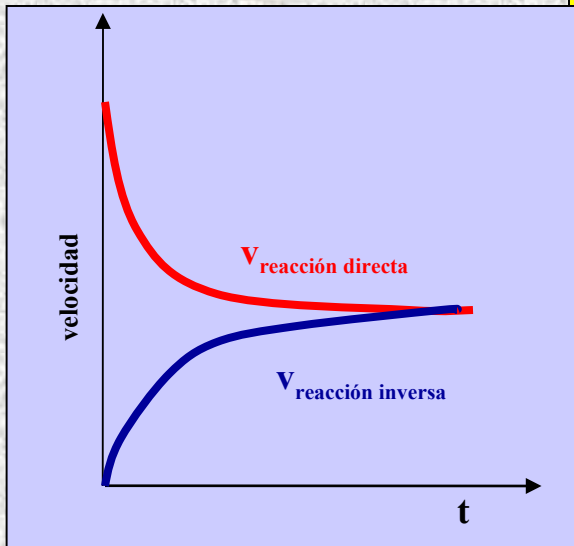
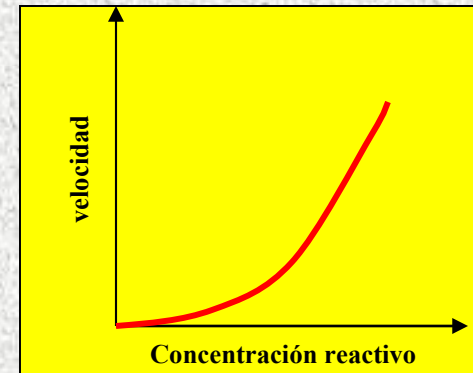
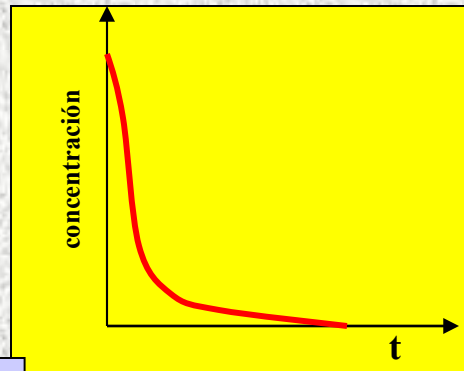
$$v = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$



■ Reacciones de orden 2



$$v = k [\text{NO}_2]^2$$



$$v_{\text{directa}} = k_d [\text{A}]^a [\text{B}]^b \quad v_{\text{inversa}} = k_i [\text{C}]^c [\text{D}]^d$$

$$\text{En el equilibrio} \Rightarrow v_{\text{directa}} = v_{\text{inversa}}$$

$$k_d [\text{A}]^a [\text{B}]^b = k_i [\text{C}]^c [\text{D}]^d$$

$$\frac{k_d}{k_i} \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} = \mathbf{K \text{ equilibrio}}$$

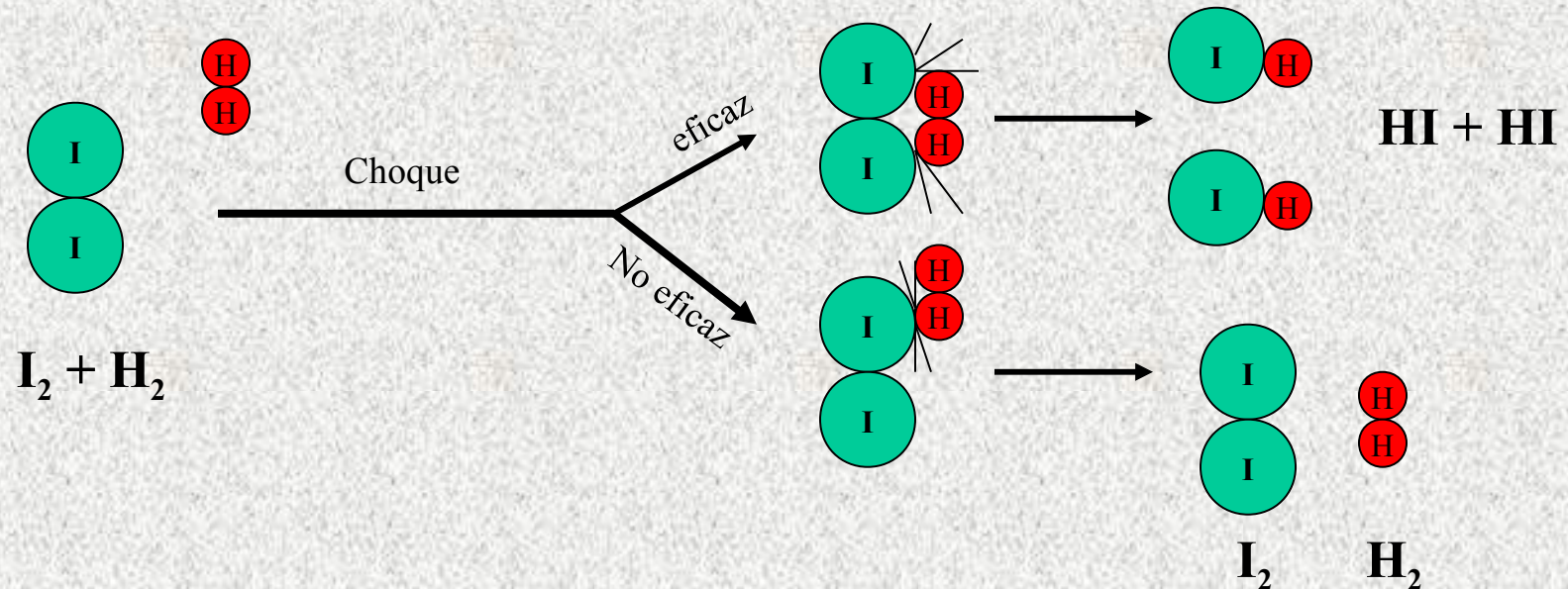
# 3. Teorías sobre la reacción química

## 3-1 Teoría de las colisiones

Las reacciones químicas se producen por los choques **eficaces** entre las moléculas de reactivos. (Lewis. 1.918)



Veamos la reacción de formación del HI a partir de  $I_2$  e  $H_2$



Además del choque adecuado las moléculas tienen que tener una energía suficiente, esta energía mínima se denomina **energía de activación**.

# 3-1-1 Factores que afectan a la velocidad de reacción de acuerdo a la Teoría de las colisiones



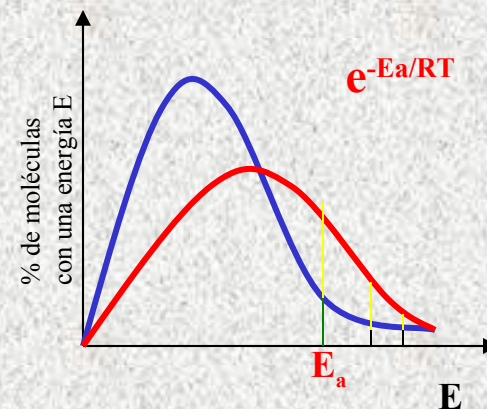
## ■ La frecuencia con la que chocan las moléculas

- La concentración de los reactivos
- La masa de las moléculas
- La distancia entre los átomos
- La raíz cuadrada de la temperatura absoluta

A 1 atm y 25 °C una molécula choca con otra cada  $10^{-10}$  s

## ■ La eficacia del choque

- Energía de activación ( $E_a$ )  
(la energía cinética mínima de las moléculas para romper los enlaces)
- La orientación adecuada



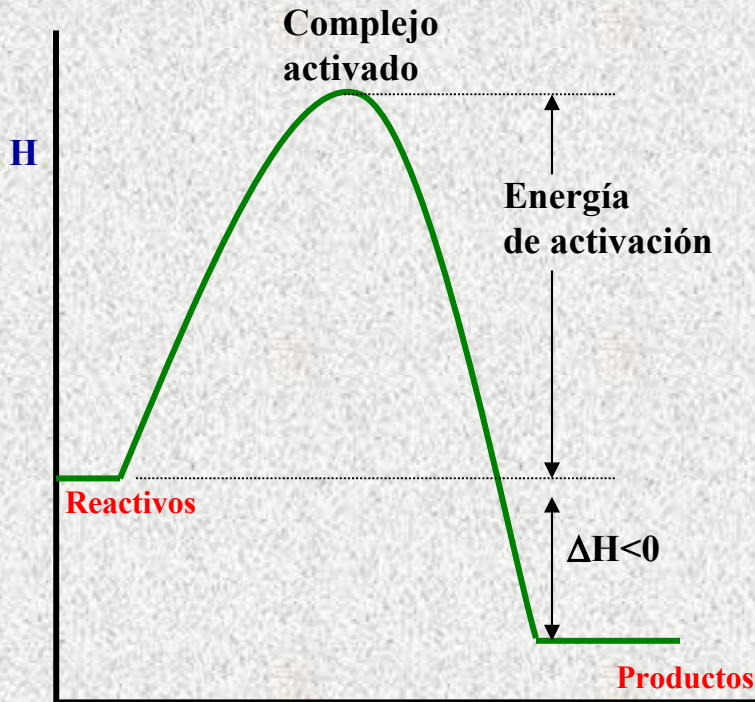
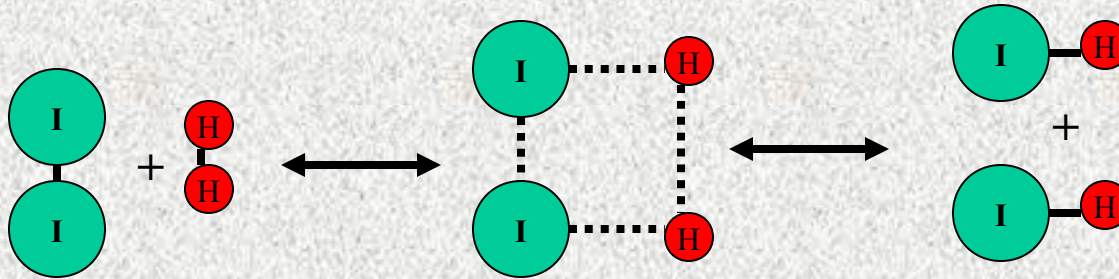
$$k = A e^{-E_a/RT}$$

Ecuación de Arrhenius

A (Factor de frecuencia)

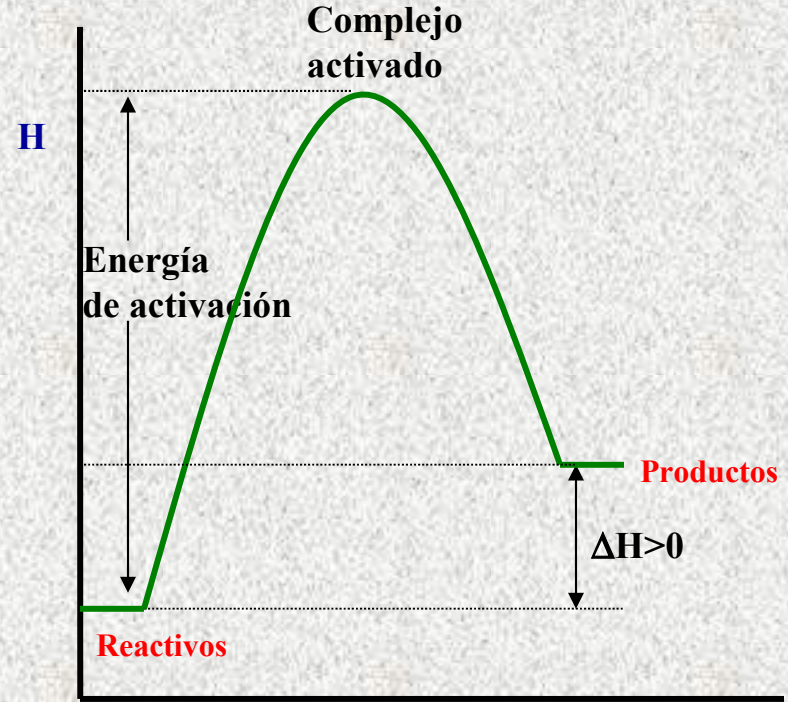
Para una energía de activación de 50 kJ/mol y 25°C por cada mil millones de choques, menos de dos son eficaces

# 3-2 Teoría del complejo activado Eyring. 1.935



Transcurso de la reacción

**Reacción exotérmica**



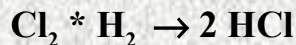
Transcurso de la reacción

**Reacción endotérmica**

## 3-3 Mecanismos de reacción

### ▷ Reacciones elementales o de mecanismo concertado

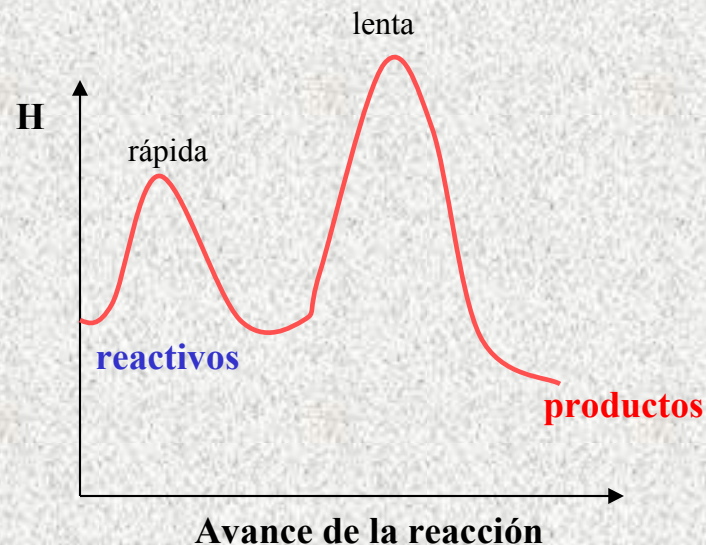
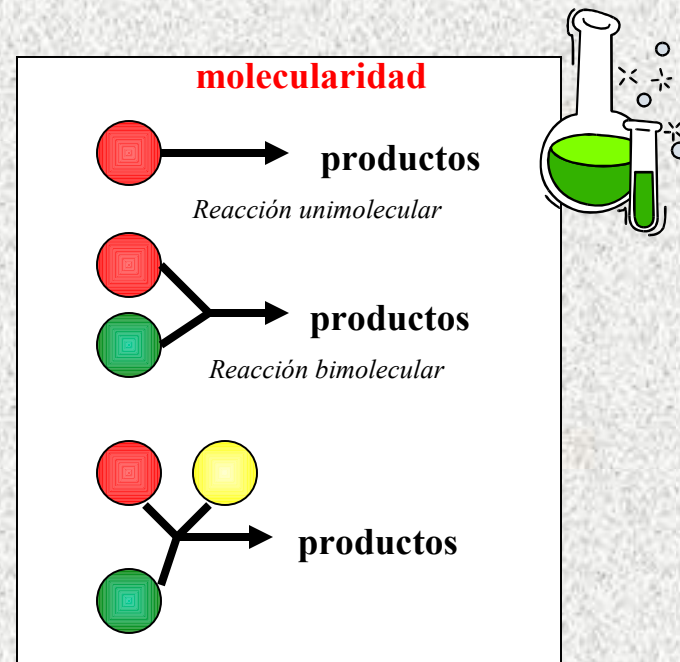
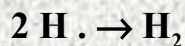
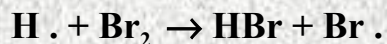
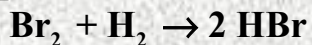
La reacción se produce en un sólo paso



### ▷ Reacciones en varias etapas

\* Cada etapa se denomina reacción elemental

\* Pueden aparecer intermediarios de reacción



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



- 1- Naturaleza de la reacción. Energía de activación
- 2- Concentración de los reactivos
- 3- Estado físico y grado de división de los reactivos
- 4- Temperatura
- 5- Catalizadores

### 1- Naturaleza de la reacción. Energía de activación

Las reacciones iónicas son rápidas  
las reacciones entre sustancias covalentes son lentas

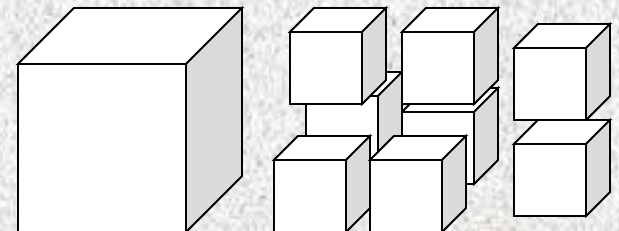
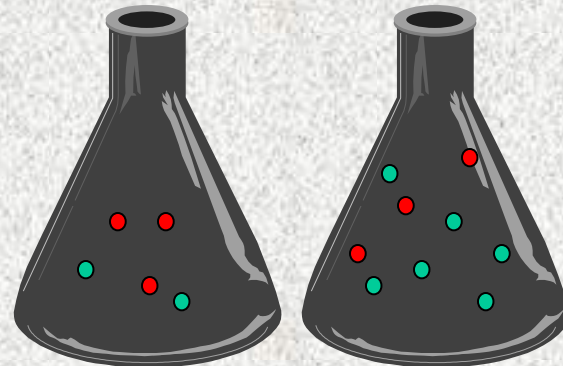
### 2- Concentración de los reactivos

La velocidad es en muchas ocasiones proporcional  
a la concentración de los reactivos (Ley de acción de masas)

$$v = k [A]^a [B]^b$$

### 3- Estado físico y grado de división de los reactivos

En las reacciones heterogéneas la reacción se produce en la  
superficie de contacto entre el sólido y el gas o la disolución



$$S = 6 l^2$$

$$S = 8 \times 6 \left(\frac{l}{2}\right)^2$$
$$12 l^2$$

#### 4- Temperatura

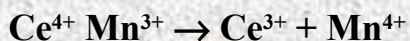
De modo aproximado se puede afirmar que un aumento de 10 grados en la temperatura duplica la velocidad de reacción:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

#### 5- Catalizadores

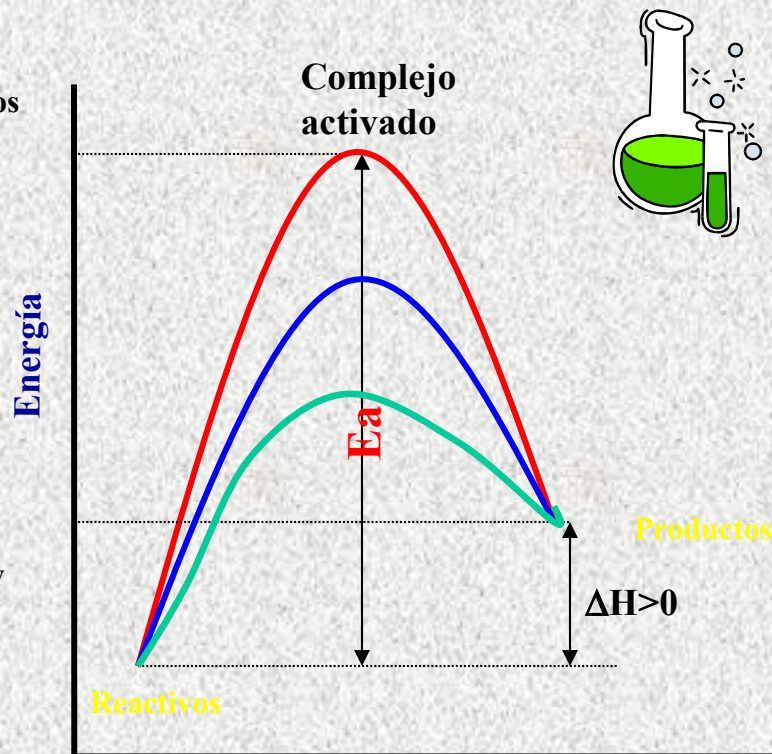
Son sustancias que sin intervenir, aparentemente, en la reacción su presencia acelera considerablemente la velocidad de ésta.

$2\text{Ce}^{4+} + \text{TI}^+ \rightarrow 2\text{Ce}^{3+} + \text{TI}^{3+}$  es muy lenta (supone el choque de 3 iones) si se adiciona una pequeña cantidad de  $\text{Mn}^{2+}$  la reacción se hace muy rápida



Los catalizadores son sustancias que:

- Alteran la velocidad de reacción
- No experimentan cambios químicos permanentes
- Alteran el mecanismo de reacción, cambiando el tipo de complejo activado y la energía de activación necesaria para llegar a él



Reacción sin catalizar

Reacción con catalizador positivo

Reacción con catalizador negativo  
(inhibidor)

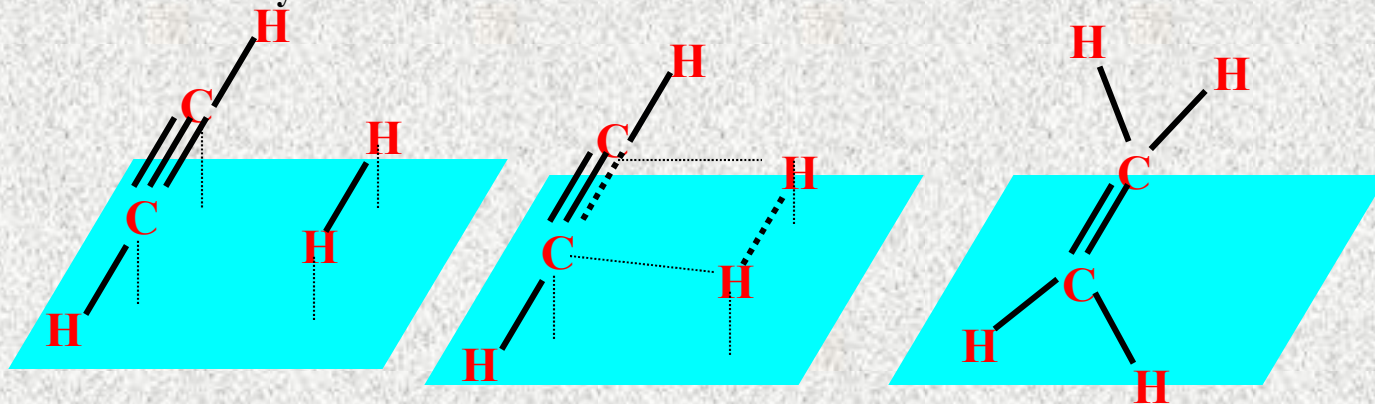
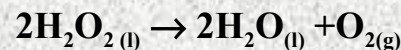
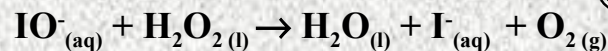
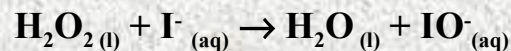
## 5. Tipos de catalizadores.

### Catálisis homogénea

Los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase.

### Catálisis heterogénea

El catalizador y los reactivos se encuentran en distinta fase.



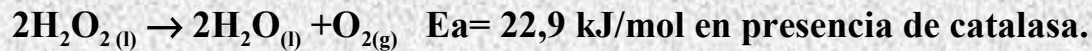
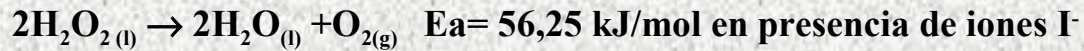
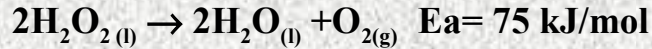
Los catalizadores pueden sufrir “envenenamiento” o inactivación cuando alguna sustancia se adsorbe con tanta intensidad sobre el catalizador que bloquea su superficie. (El As envenena al Pt)



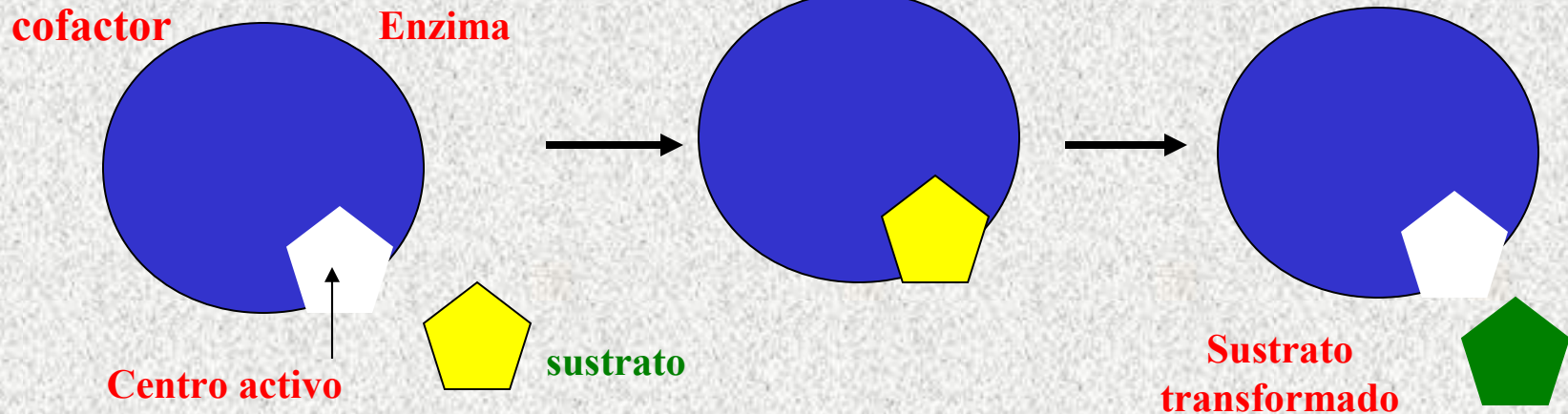
## Catálisis enzimática



Los biocatalizadores son proteínas, altamente especializadas y eficaces en la catálisis:



### Complejo enzima-sustrato



Tripsina lisis de proteínas  
citocromos transporte electrónico  
Succinato deshidrogenasa Ciclo de Krebs  
DNA-polimerasa Replicación del ADN  
ureasa descomposición de la urea