

UNIDAD V

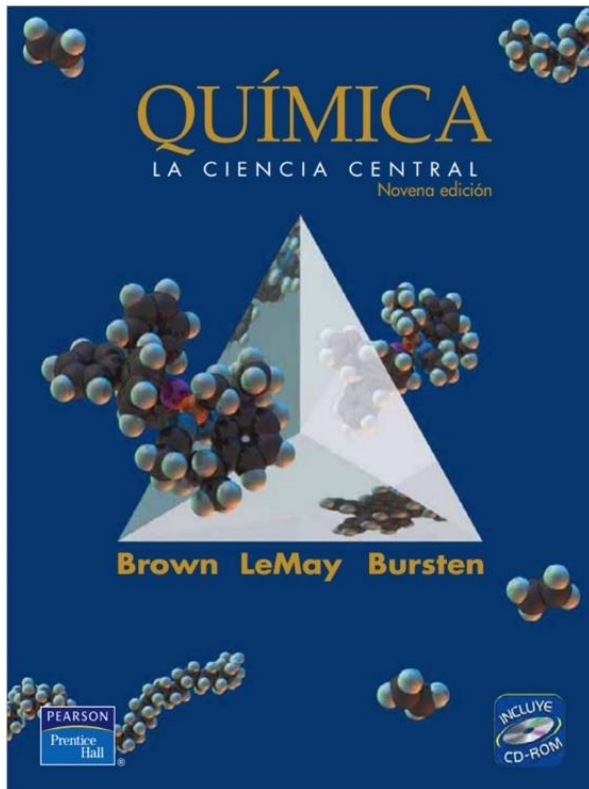
ASPECTOS FISICOQUÍMICOS DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

- 5.1 Primera ley de la termodinámica: energía interna y entalpía.
- 5.2 Termoquímica. Cambio de entalpía en reacciones químicas.
Reacciones exotérmicas y endotérmicas.
- 5.3 Segunda ley de la termodinámica: entropía y energía libre de Gibbs.
- 5.4 Cambio de la energía libre de Gibbs en reacciones químicas.
Energía libre y la constante de equilibrio.
- 5.5 **Cinética química: concepto de velocidad y orden de reacción.**
- 5.6 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción. Ecuación de Arrhenius.
- 5.7 Teorías de velocidad de reacción.

Cinética – ¿que tan rápido o lento ocurre una reacción?



Termodinámica – ¿ocurre una reacción? ¿en que dirección?



Capítulo 14

Cinética química

Cinética química

- La **cinética** estudia la velocidad a la que suceden los procesos químicos.
- Además de la información acerca de la velocidad a la que suceden las reacciones, la cinética también puede dar idea del **mecanismo de reacción** (*cómo* sucede exactamente la reacción).

Velocidad de reacción

- La **rapidez** de un suceso se define como el cambio que ocurre en un intervalo de tiempo dado: siempre que se habla de rapidez, es necesario introducir la noción de tiempo.
- Por ejemplo, la rapidez de un auto se expresa como el cambio de posición del auto a lo largo de cierto periodo. Las unidades de esta rapidez son usualmente kilómetros por hora (km/h): es decir, la cantidad que cambia (la posición, medida en kilómetros) dividida entre el intervalo de tiempo (horas).



Velocidad de reacción

- De modo análogo, la [rapidez de una reacción química](#) —su [velocidad de reacción](#)— es el cambio de concentración de los reactivos o productos por unidad de tiempo.
- Por tanto, las unidades de velocidad de reacción son normalmente de molaridad por segundo M/s o M s⁻¹ : es decir, el cambio de concentración (medida en molaridad) dividido entre el intervalo de tiempo (segundos).

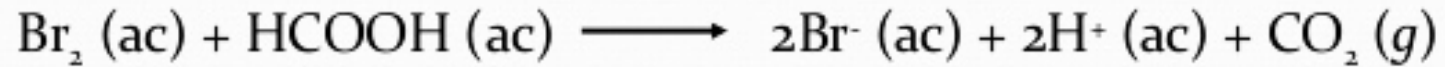
$$Velocidad = \frac{\Delta[concentración]}{\Delta t}$$

Velocidad de reacción

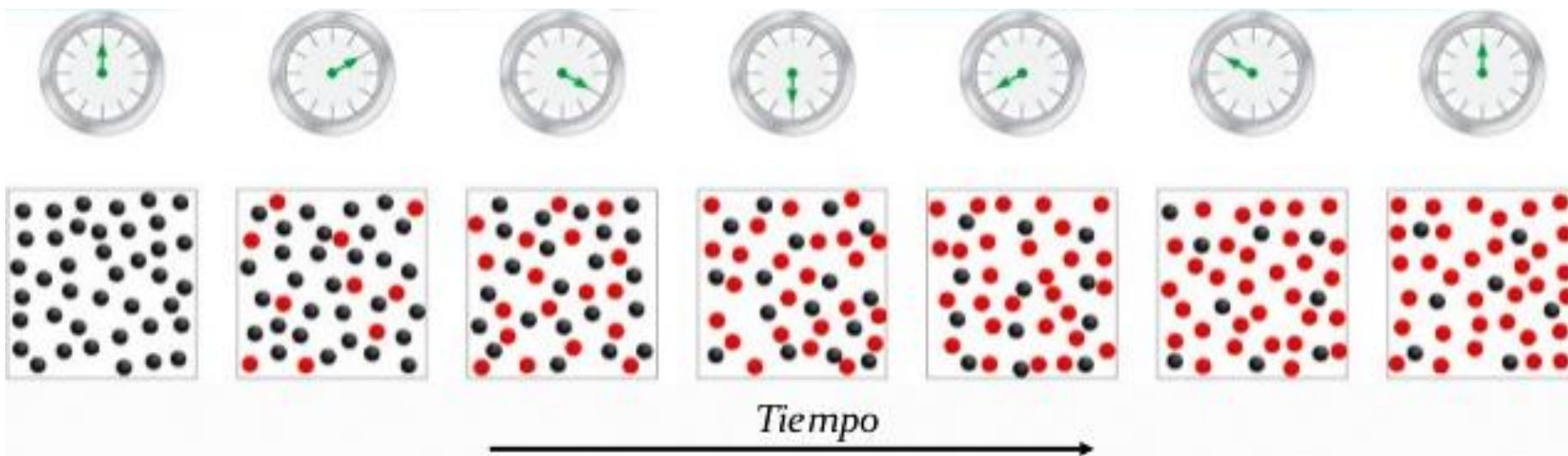
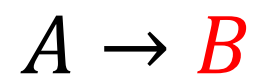
- Ejemplo de un proceso muy lento: formación de petróleo (millones de años).
- Ejemplo de un proceso muy rápido: explosión del TNT.



Ejemplo: Oxidación de ácido fórmico con Br₂.

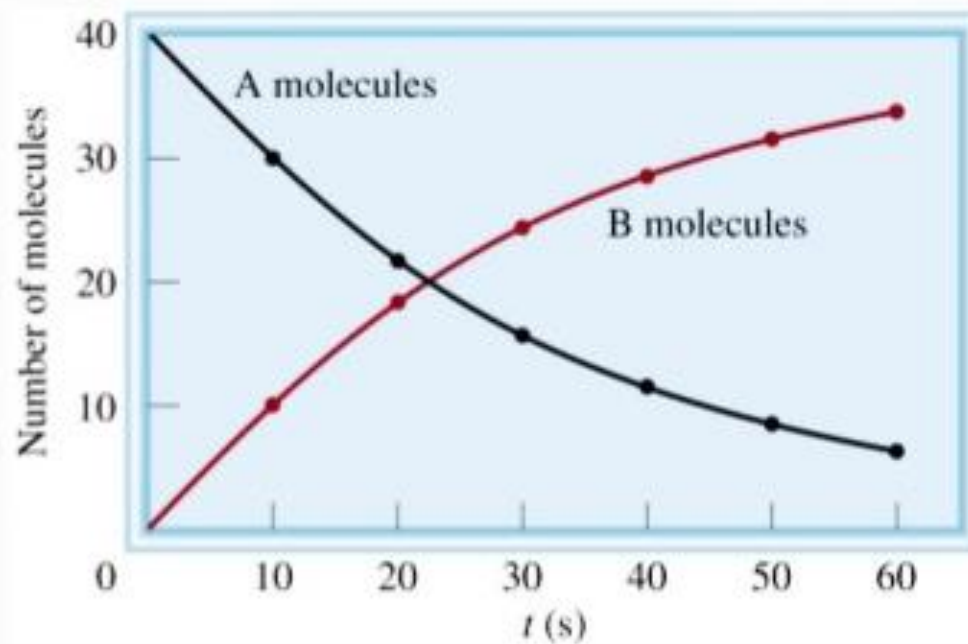


- El Br₂ es café rojizo. Todas las demás especies en la reacción son incoloras.
- A medida que progresa la reacción, [Br₂] disminuye con rapidez, y su color se desvanece.
- Este cambio paulatino puede medirse con un espectrofotómetro, que registra la cantidad de luz visible que absorbe el Bromo.



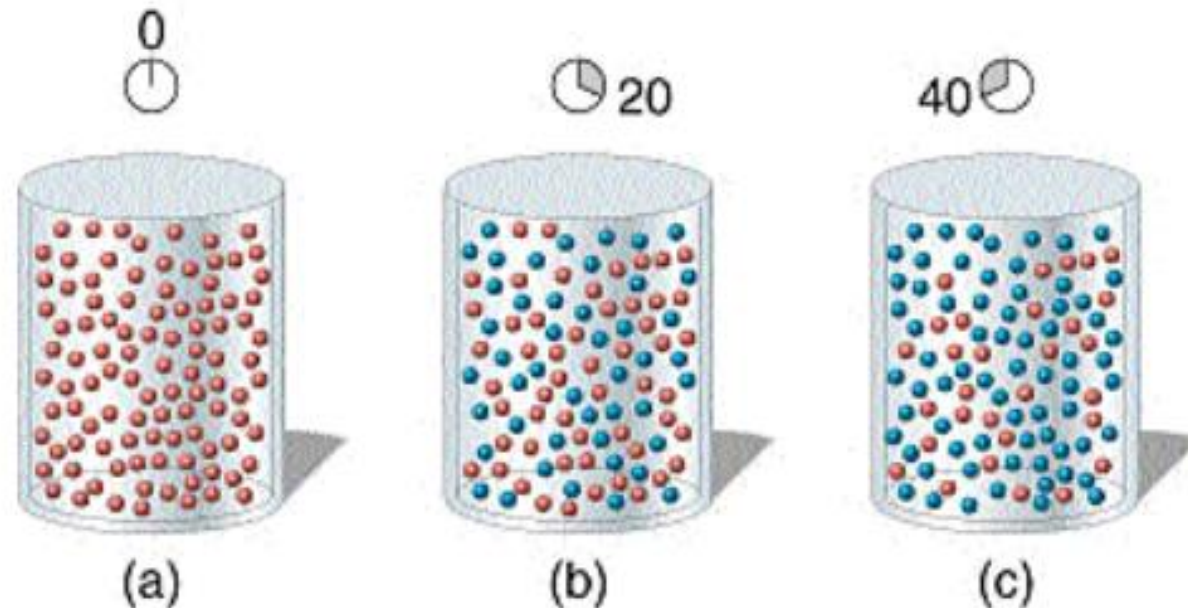
$$V = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$$V = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$



Avance de una reacción hipotética $A \rightarrow B$, a partir de 1.00 mol de A. Cada esfera roja representa 0.01 mol de A, cada esfera azul representa 0.01 mol de B, y el volumen del recipiente es de 1.00 L.

- (a) En el tiempo cero el recipiente contiene 1.00 mol de A (100 esferas rojas) y 0 mol de B (0 esferas azules).
- (b) Al cabo de 20 s, el recipiente contiene 0.54 mol de A y 0.46 mol de B.
- (c) Al cabo de 40 s, el recipiente contiene 0.30 mol de A y 0.70 mol de B.



La velocidad de esta reacción se expresa ya sea como la velocidad de desaparición del reactivo A o la velocidad de aparición del producto B.

$$\begin{aligned}\text{Velocidad media respecto a B} &= \frac{\text{cambio de concentración de B}}{\text{cambio de tiempo}} \\ &= \frac{[\text{B}] \text{ en } t_2 - [\text{B}] \text{ en } t_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t}\end{aligned}$$

$$\text{Velocidad media} = \frac{0.46 \text{ M} - 0.00 \text{ M}}{20 \text{ s} - 0 \text{ s}} = 2.3 \times 10^{-2} \text{ M/s}$$

$$\text{Velocidad media respecto a A} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t}$$

$$\text{Velocidad media} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{0.54 \text{ M} - 1.00 \text{ M}}{20 \text{ s} - 0 \text{ s}} = 2.3 \times 10^{-2} \text{ M/s}$$

Para la reacción anterior, calcule la velocidad media de desaparición de A en el intervalo de tiempo de 20 a 40 s.

Solución:

Análisis y estrategia: La velocidad media está dada por el cambio de concentración, $\Delta[A]$, dividido entre el cambio de tiempo correspondiente, Δt . Dado que A es un reactivo, se emplea un signo de menos en el cálculo para que la velocidad sea una cantidad positiva.

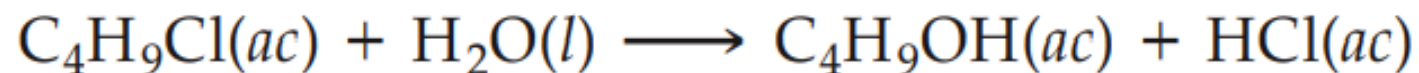
Resolución:

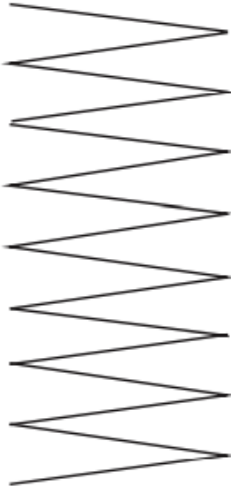
$$\text{Velocidad media} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{0.30 \text{ M} - 0.54 \text{ M}}{40 \text{ s} - 20 \text{ s}} = 1.2 \times 10^{-2} \text{ M/s}$$

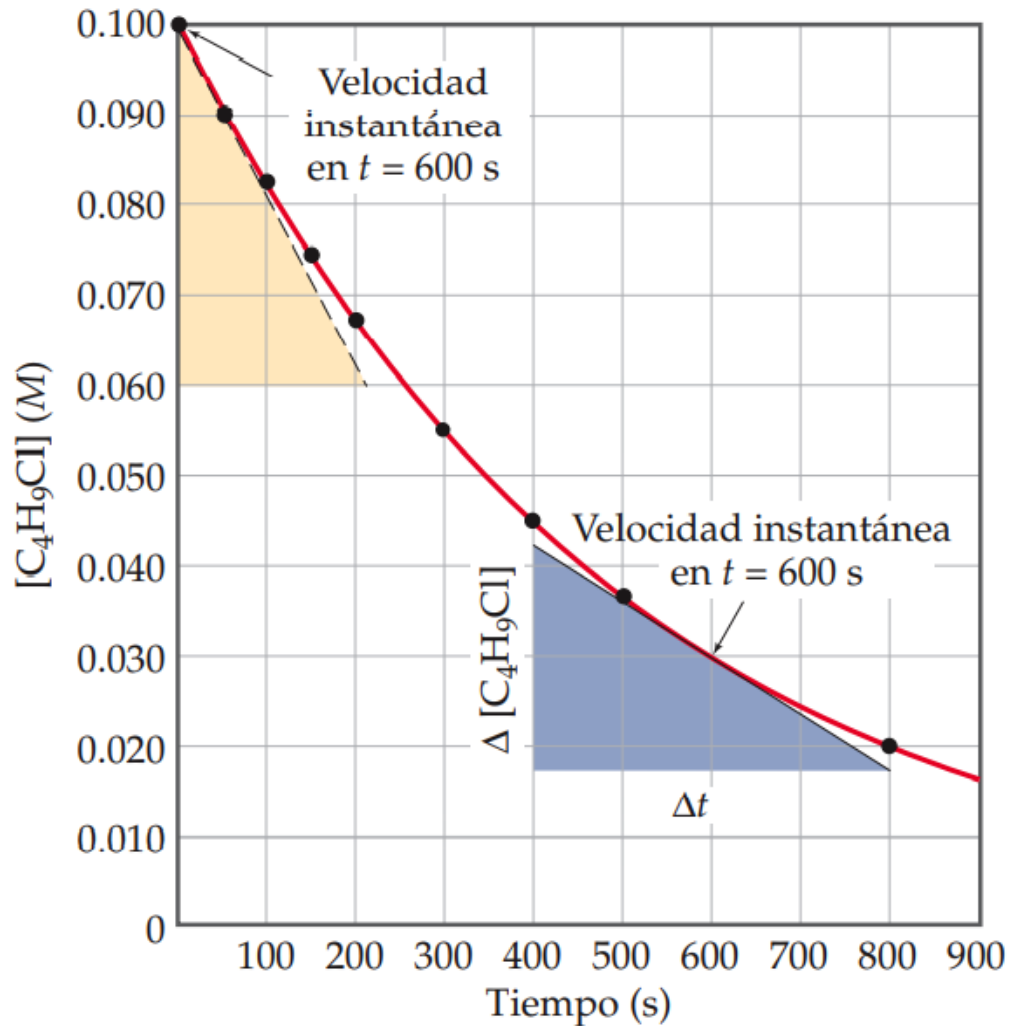
Parala reacción anterior, calcule la velocidad media de aparición de B en el intervalo de tiempo de 0 a 40 s. **Respuesta:** 1.8 10² M/s

Cambio de velocidad con el tiempo

Considérese una reacción química real: la que ocurre cuando se pone cloruro de butilo ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$) en agua. Los productos que se forman son alcohol butílico ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) y ácido clorhídrico:



Tiempo, t (s)	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$ (M)		Velocidad Media (M/s)	
0.0	0.1000		1.9	$\times 10^{-4}$
50.0	0.0905		1.7	$\times 10^{-4}$
100.0	0.0820		1.6	$\times 10^{-4}$
150.0	0.0741		1.4	$\times 10^{-4}$
200.0	0.0671		1.22	$\times 10^{-4}$
300.0	0.0549		1.01	$\times 10^{-4}$
400.0	0.0448		0.80	$\times 10^{-4}$
500.0	0.0368		0.560	$\times 10^{-4}$
800.0	0.0200			
10,000	0			



Los puntos representan los datos experimentales de las primeras dos columnas de la tabla, y la curva roja se ha trazado para enlazar continuamente los puntos de datos.

Se han trazado líneas tangentes a la curva en $t = 0$ y $t = 600$ s.

La pendiente de cada tangente se define como el cociente del cambio vertical entre el cambio horizontal (es decir: $\Delta[C_4H_9Cl]/\Delta t$).

La velocidad de reacción en cualquier momento está relacionada con la pendiente de la tangente a la curva en ese momento.

Debido a que el C_4H_9Cl desaparece, la velocidad es igual al negativo de la pendiente.

Concentración de cloruro de butilo (C_4H_9Cl) en función del tiempo.

$$\begin{aligned}\text{Velocidad instantánea} &= \frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]}{\Delta t} = -\frac{(0.017 - 0.042) \text{ M}}{(800 - 400) \text{ s}} \\ &= 6.2 \times 10^{-5} \text{ M/s}\end{aligned}$$

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}]}{\Delta t}$$

El término “[velocidad](#)” significa “[velocidad instantánea](#)”.

La velocidad instantánea en $t = 0$ se denomina [velocidad inicial de la reacción](#).

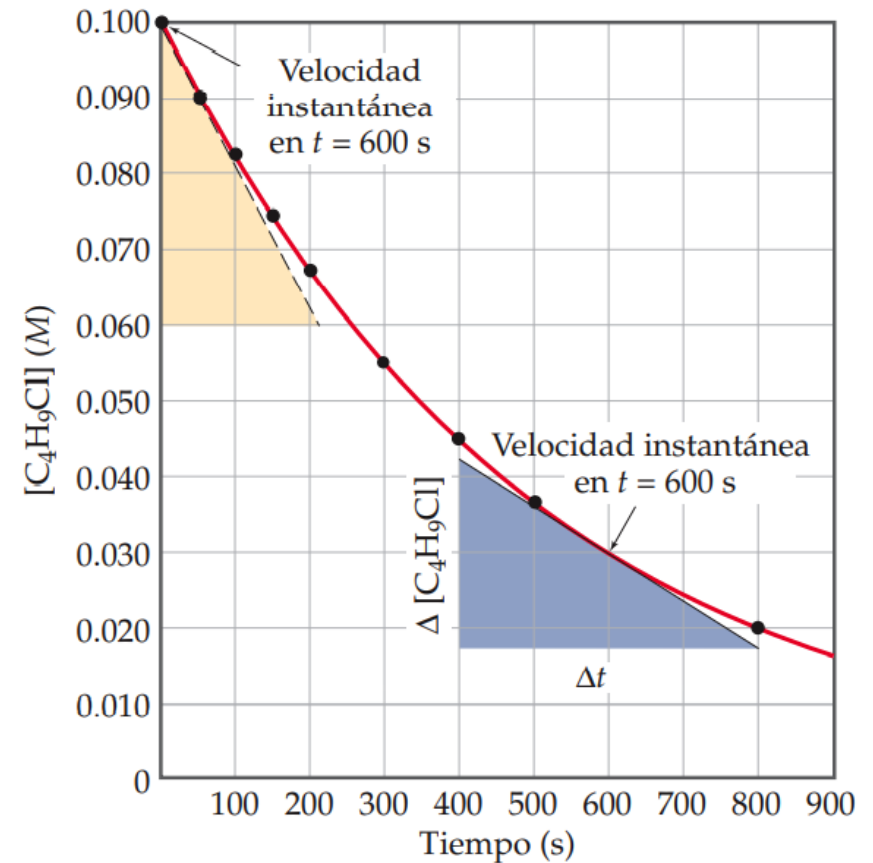
Calcule la velocidad instantánea de desaparición de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ en $t = 0$ (la velocidad inicial).

Solución

Análisis y estrategia: Para obtener la velocidad instantánea en $t = 0$, es necesario determinar la pendiente de la curva en $t = 0$. Se dibuja la tangente sobre la gráfica. La pendiente de esta línea recta es igual al cambio en el eje vertical dividido entre el cambio correspondiente en el eje horizontal (esto es, el cambio de molaridad sobre el cambio de tiempo).

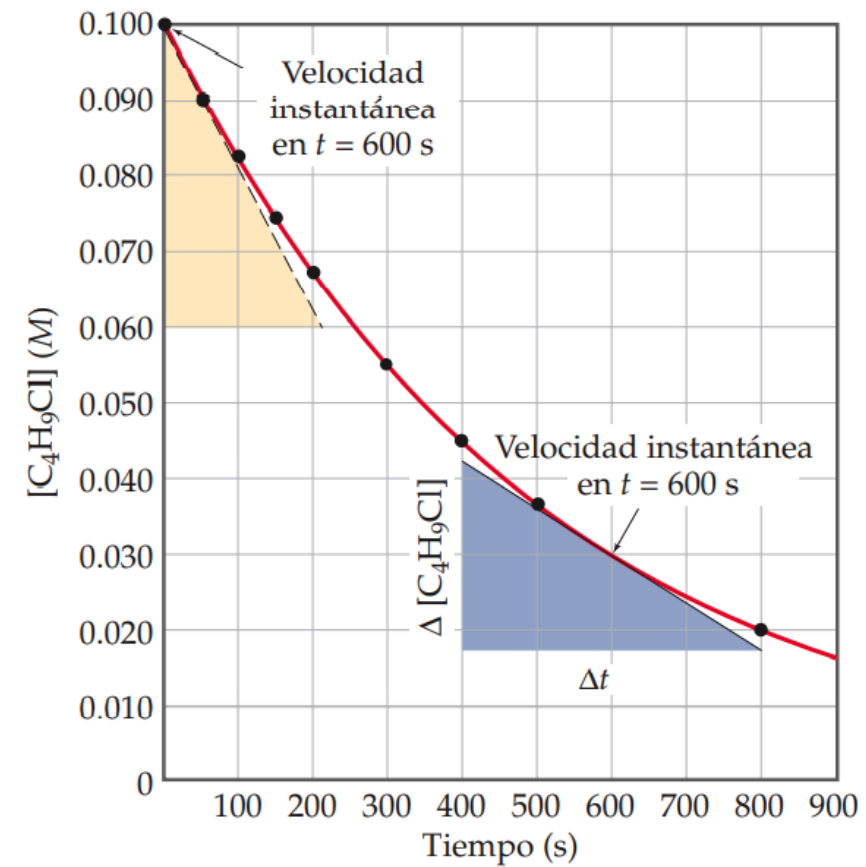
Resolución: La línea recta cae de $[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$ 0.100 M a 0.060 M en el cambio de tiempo de 0 a 200 s, como lo indica el triángulo amarillo de la figura. Por tanto, la velocidad inicial es:

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]}{\Delta t} = -\frac{(0.060 - 0.100) \text{ M}}{(200 - 0) \text{ s}} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ M/s}$$



Determine la velocidad instantánea de desaparición de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ en $t = 300$ s.

Respuesta: $1.1 \times 10^{-4} \text{ M/s}$

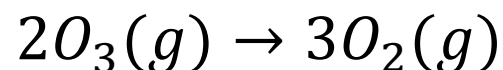


Velocidades de reacción y estequiometría



$$\text{Velocidad} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

- (a) ¿Cuál es la relación entre la velocidad de desaparición del ozono y la velocidad de aparición de oxígeno en la siguiente ecuación:



- (b) Si la velocidad de aparición de O_2 , $\Delta[O_2]/\Delta t$, es de $6.0 \times 10^5 \text{ M/s}$ en un instante determinado, ¿cuál es el valor de la velocidad de desaparición de O_3 , $\Delta[O_3]/\Delta t$ en ese momento?

Solución

Análisis y estrategia: Las velocidades relativas con respecto a diferentes reactivos y productos dependen de los coeficientes de la ecuación química balanceada.

Resolución:

$$\text{Velocidad} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[O_3]}{\Delta t} = \frac{1}{3} \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

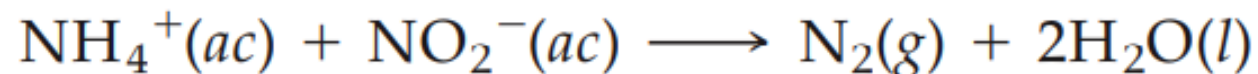
$$-\frac{\Delta[O_3]}{\Delta t} = \frac{2}{3} \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{2}{3} (6.0 \times 10^5 \text{ M/s}) = 4.0 \times 10^5 \text{ M/s}$$

Comprobación: Podemos aplicar directamente un factor estequiométrico para convertir la velocidad con respecto a O_2 a la velocidad con respecto a O_3 :

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta[O_3]}{\Delta t} &= \left(6.0 \times 10^{-5} \frac{\text{mol } O_2/\text{L}}{\text{s}} \right) \left(\frac{2 \text{ mol } O_3}{3 \text{ mol } O_2} \right) = 4.0 \times 10^{-5} \frac{\text{mol } O_3/\text{L}}{\text{s}} \\ &= 4.0 \times 10^{-5} M/\text{s} \end{aligned}$$

Concentración y velocidad

Una forma de estudiar el efecto de la concentración en la velocidad de reacción consiste en establecer cómo depende la velocidad al comienzo de la reacción (la velocidad inicial) de las concentraciones de partida.



Datos de velocidad de la reacción entre iones amonio y iones nitrito en agua a 25°C

Número de experimento	Concentración inicial de NH_4^+ (M)	Concentración inicial de NO_2^- (M)	Velocidad inicial observada (M/s)
1	0.0100	0.200	5.4×10^{-7}
2	0.0200	0.200	10.8×10^{-7}
3	0.0400	0.200	21.5×10^{-7}
4	0.0600	0.200	32.3×10^{-7}
5	0.200	0.0202	10.8×10^{-7}
6	0.200	0.0404	21.6×10^{-7}
7	0.200	0.0606	32.4×10^{-7}
8	0.200	0.0808	43.3×10^{-7}

La dependencia global respecto a la concentración se expresa como sigue:

$$\text{Velocidad} = k[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$$

Ley de velocidad



$$\text{Velocidad} = k[A]^m[B]^n$$

- La constante k en la ecuación de velocidad recibe el nombre de constante de velocidad. La magnitud de k cambia con la temperatura y, por tanto, determina cómo influye la temperatura en la velocidad.
- Los exponentes m y n son números enteros pequeños (usualmente 0, 1 o 2).

Si se conoce la ecuación de velocidad de una reacción y su velocidad con un conjunto de concentraciones de reactivos, se puede calcular el valor de la constante de velocidad, k .

Por ejemplo, usando los datos de la tabla los resultados del experimento 1:

$$\text{Velocidad} = k[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$$

$$5.4 \times 10^{-7} \text{ M/s} = k(0.0100 \text{ M})(0.200 \text{ M})$$

$$k = \frac{5.4 \times 10^{-7} \text{ M/s}}{(0.0100 \text{ M})(0.200 \text{ M})} = 2.7 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Una vez que se tiene tanto la ecuación de velocidad como el valor de la constante de velocidad de una reacción, se puede calcular la velocidad de reacción para cualquier conjunto de concentraciones. Por ejemplo, se calcula la velocidad para $[\text{NH}_4^+]$ 0.100 M y $[\text{NO}_2^-]$ 0.100 M:

$$\text{Velocidad} = (2.7 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})(0.100 \text{ M})(0.100 \text{ M}) = 2.7 \times 10^{-6} \text{ M/s}$$

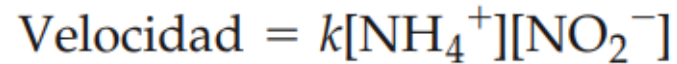
Exponentes de la ecuación de velocidad

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

$$\text{Velocidad} = k[\text{reactivo 1}]^m[\text{reactivo 2}]^n \dots$$

Los exponentes m y n de una ecuación de velocidad se denominan **órdenes de reacción**.

Ejemplo:

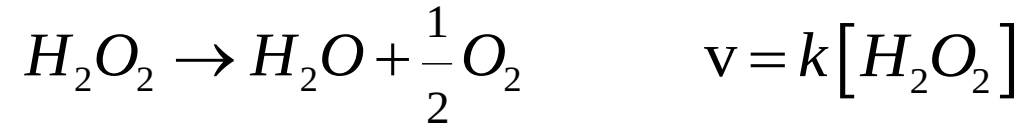


Debido a que el exponente de $[\text{NH}_4^+]$ es uno, la velocidad es de **primer orden** respecto a NH_4^+ . La velocidad también es de **primer orden** respecto a NO_2^- .

El orden general de reacción es la suma de los órdenes respecto a cada reactivo de la ecuación de velocidad.

Por tanto, la ecuación de velocidad anterior tiene un orden general de reacción de $1 + 1 = 2$, y la reacción es de **segundo orden general**.

Ejemplos



- el orden con respecto a H_2O_2 es 1; el orden global es 1
- reacción de primer orden respecto a H_2O_2 y de primer orden global



- el orden con respecto a NH_3 es 0; el orden global es 0
- reacción de orden cero global y con respecto a NH_3



- el orden con respecto a NO_2 es 1 y con respecto a F_2 es 1; el orden global es 2
- reacción total de segundo orden y de primer orden con respecto a NO_2 y a F_2

El orden de una reacción caracteriza la dependencia formal que existe entre la velocidad de reacción y la concentración de las sustancias reaccionantes

Unidades de las constantes de velocidad

Las unidades de las constantes de velocidad dependen del orden general de reacción de la ecuación de velocidad. En una reacción de segundo orden general, por ejemplo, las unidades de la constante de velocidad deben satisfacer la ecuación:

$$\text{Unidades de velocidad} = \frac{(\text{unidades de la constante de velocidad})}{(\text{unidades de concentración})^2}$$

$$\text{Unidades de la constante de velocidad} = \frac{\text{unidades de velocidad}}{(\text{unidades de concentración})^2} = \frac{M/s}{M^2} = M^{-1}s^{-1}.$$

Si Velocidad se expresa en M/s y Concentración en M

Para una reacción de primer orden: $k = V/[A]$ s^{-1}

Para una reacción de segundo orden: $k = V/[A]^2$ $M^{-1}s^{-1}$

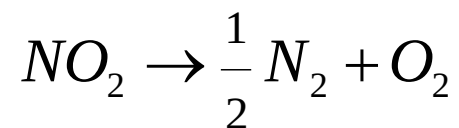
Para una reacción de tercer orden: $k = V/[A]^3[B]$ $M^{-2}s^{-1}$

Ejemplo: A 600 K, la descomposición del NO_2 es de segundo orden, con una velocidad de $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ cuando la concentración de NO_2 es 0,080 M.

a) Escribe la ecuación de velocidad.

b) Calcula la constante de velocidad. ¿Cuáles son sus unidades?

c) ¿Cuál será la velocidad cuando la concentración de NO_2 sea 0,020 M?



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

$$k = \frac{v}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{2,0 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}}{0,080^2 \text{ M}^2} = 0,31 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} = 0,31 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

$$v = k [\text{NO}_2]^2 = 0,31 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} (0,020 \text{ M})^2 = 1,2 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$$

Cambios de la concentración con el tiempo

- Una ecuación de velocidad para una temperatura dada, nos dice cómo cambia la velocidad de la reacción conforme modificamos las concentraciones de los reactivos.
- Las ecuaciones de velocidad se pueden convertir en ecuaciones que nos dicen cuáles son las concentraciones de los reactivos o productos en cualquier momento del curso de una reacción.
- En las matemáticas necesarias interviene el cálculo.

Orden de reacción	Ley de velocidad	Unidades de la constante	Relación de [A] con el tiempo	$t_{1/2}$
0	$v = k$	Mt^{-1}	$[A] = -kt + [A]_0$	$\frac{[A]_0}{2k}$
1	$v = k[A]$	t^{-1}	$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$	$\frac{0,693}{k}$
2	$v = k[A]^2$	$M^{-1}t^{-1}$	$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{k[A]_0}$

MODELOS TEÓRICOS DE LA CINÉTICA QUÍMICA

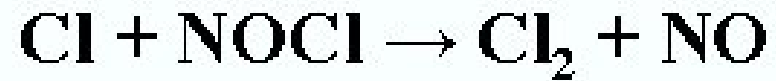
- **Teoría de colisiones**

- Las moléculas chocan
 - en gases, la frecuencia de colisiones es del orden de 10^{30} colisiones/seg
 - si todas las colisiones produjesen reacción, las velocidades de reacción serían altísimas, del orden de 10^6 M/s; en la realidad son mucho menores
- **Energía de activación:** Sólo los choques entre moléculas que traen una energía cinética mayor que una dada producen reacción química
- Sólo los choques entre moléculas bien orientadas son efectivos

- **Teoría del estado de transición**

- En los choques efectivos se forma una especie hipotética, el **complejo activado**, que está en un estado transitorio llamado **estado de transición**, que se descompone, dando lugar o bien a los reactivos o bien a los productos
- La diferencia de energía entre el estado de transición y los reactivos es la **energía de activación**

Teoría de colisiones



(a) Colisión efectiva



(b) Colisión no efectiva

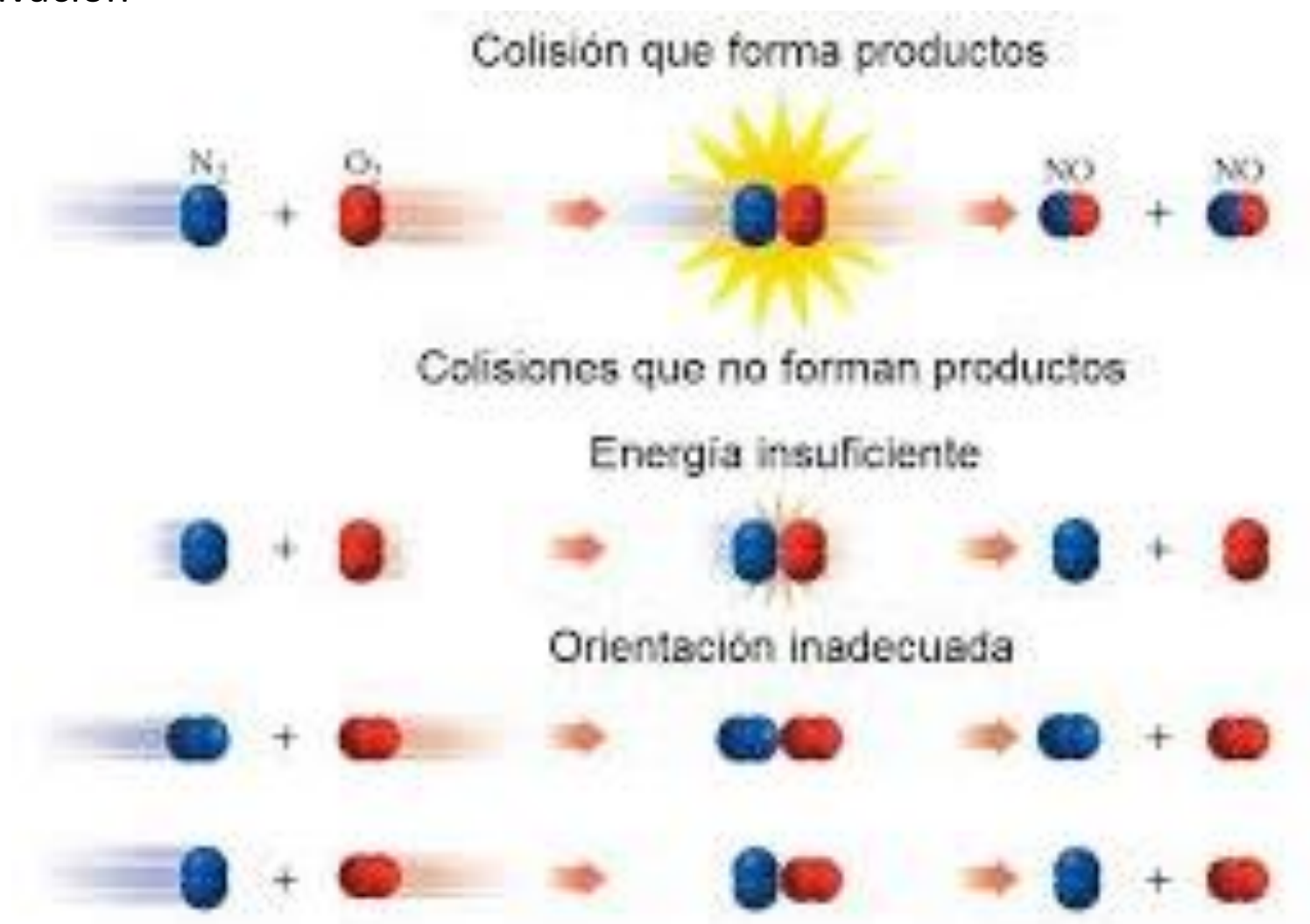


Dos formas posibles de colisión entre átomos de Cl y moléculas de NOCl. (a) Si las moléculas tienen la orientación apropiada, una colisión con suficiente energía dará lugar a la reacción. (b) Si la orientación de las moléculas que chocan no es la correcta, no hay reacción

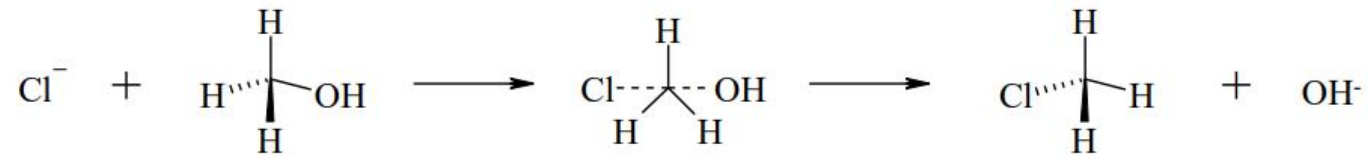
Teoría de colisiones

- Hemos visto que tanto la concentración de los reactivos como la temperatura influyen en las velocidades de reacción.
- El modelo de colisiones, basado en la [teoría cinética molecular](#), explica ambos efectos en el nivel molecular.
- La idea central del modelo de colisiones es que las moléculas deben chocar para que reaccionen. Cuanto más grande es el número de colisiones que ocurren por segundo, tanto mayor es la velocidad de reacción.
- Por consiguiente, a medida que la concentración de moléculas de reactivo aumenta, el número de colisiones crece, lo que origina un aumento de velocidad de reacción.
- De acuerdo con la teoría cinética molecular de los gases, asimismo, al subir la temperatura las velocidades moleculares aumentan. Al moverse con más rapidez, las moléculas chocan con más fuerza (más energía) y frecuencia, con lo cual la velocidad de reacción aumenta

1. Factor de orientación
2. Energía de activación



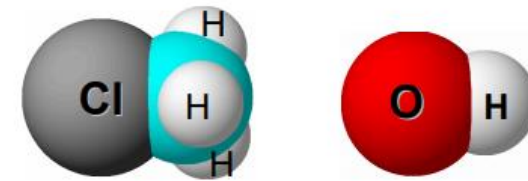
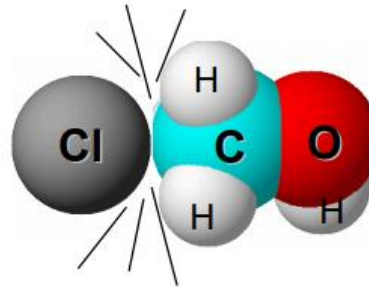
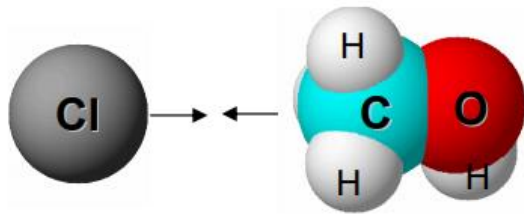
Orientación durante la colisión



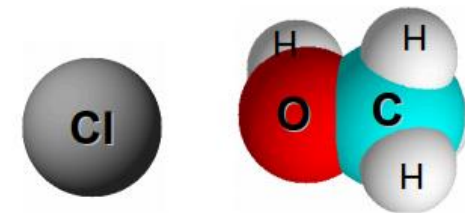
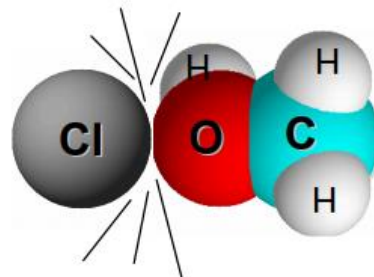
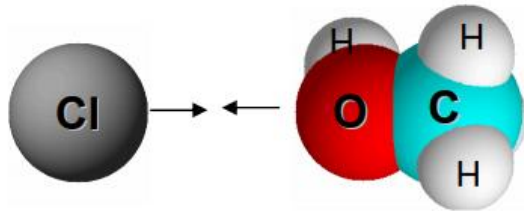
Antes de la colisión

Colisión

Después de la colisión



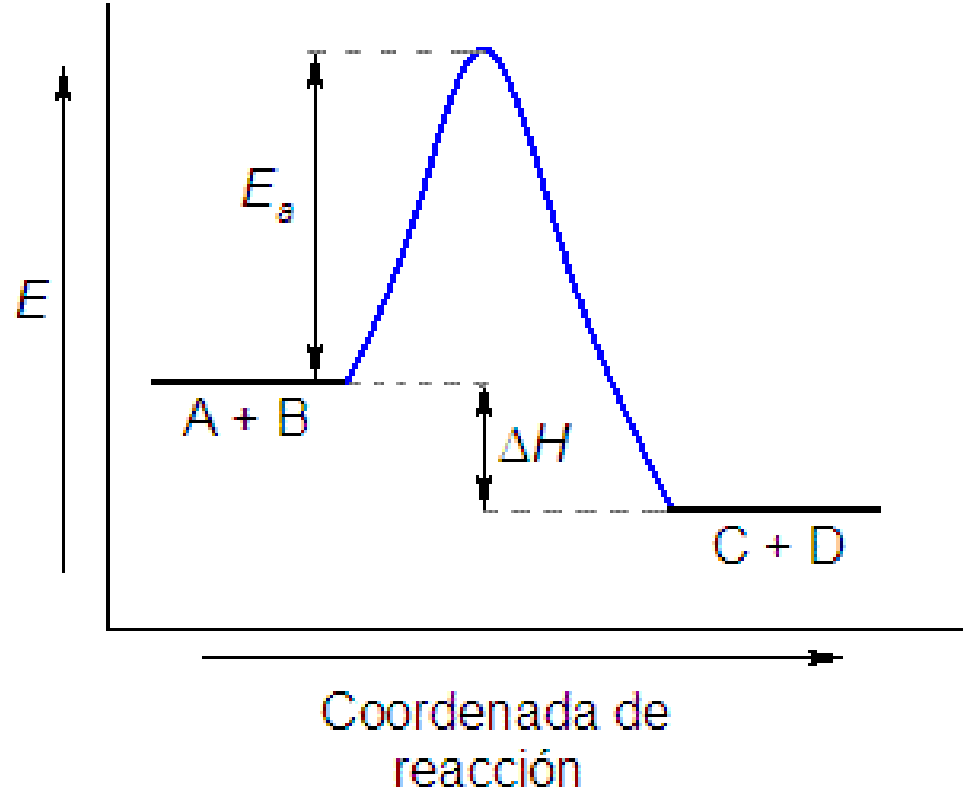
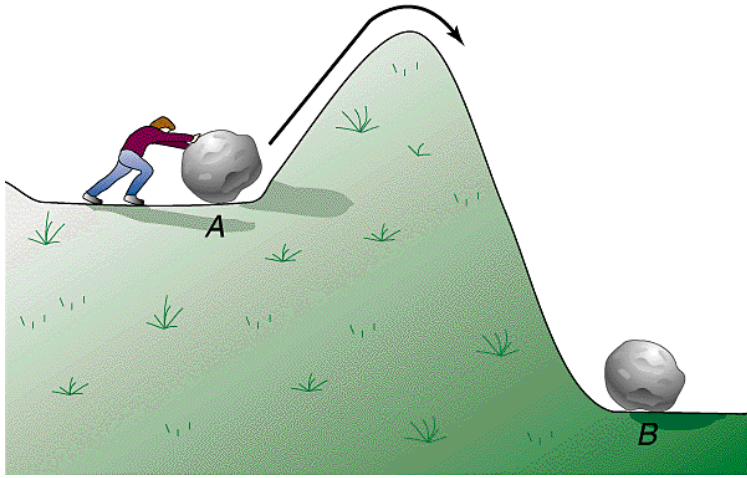
Colisión eficaz



Colisión ineficaz

Teoría del Estado de Transición

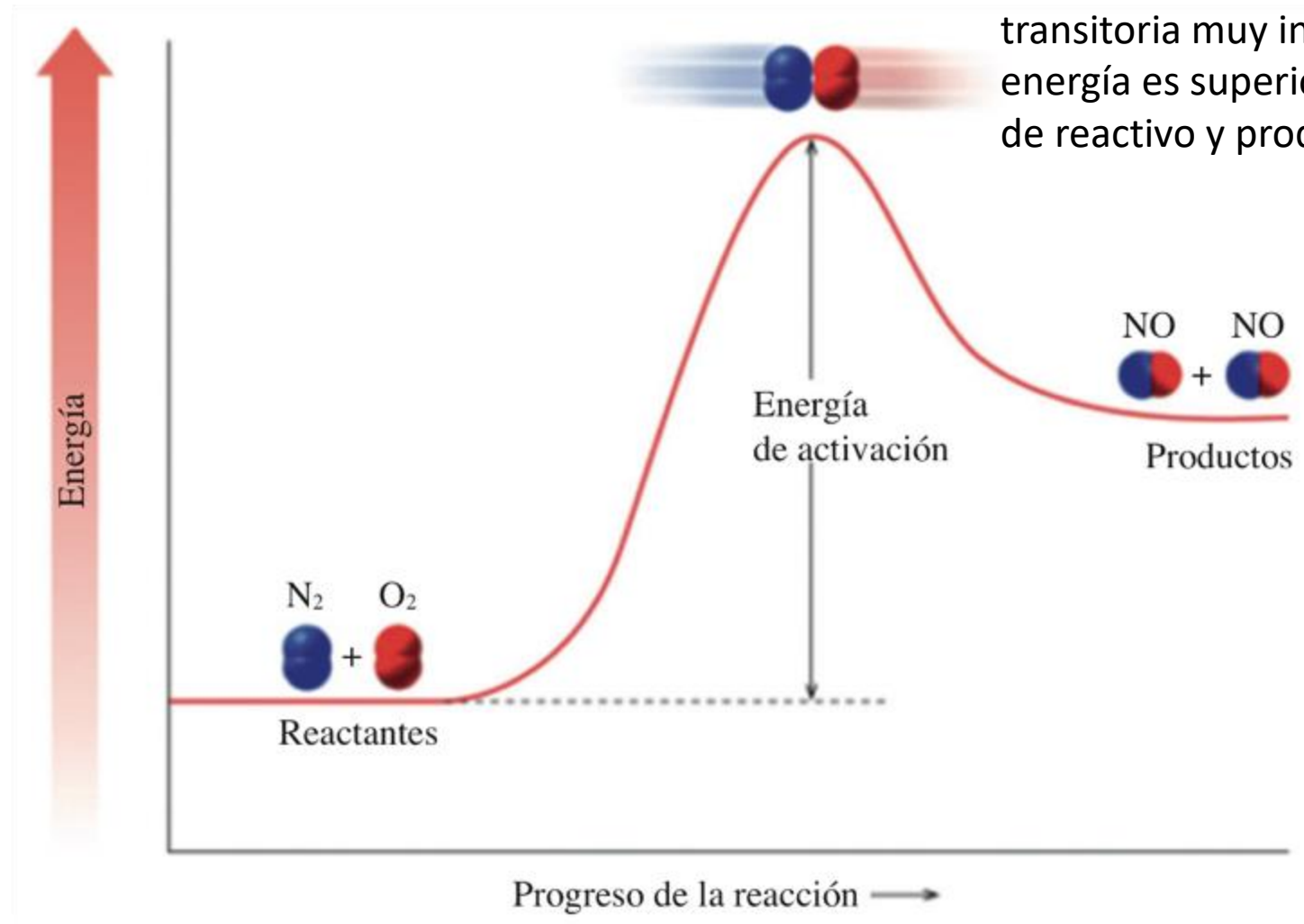
Energía de activación



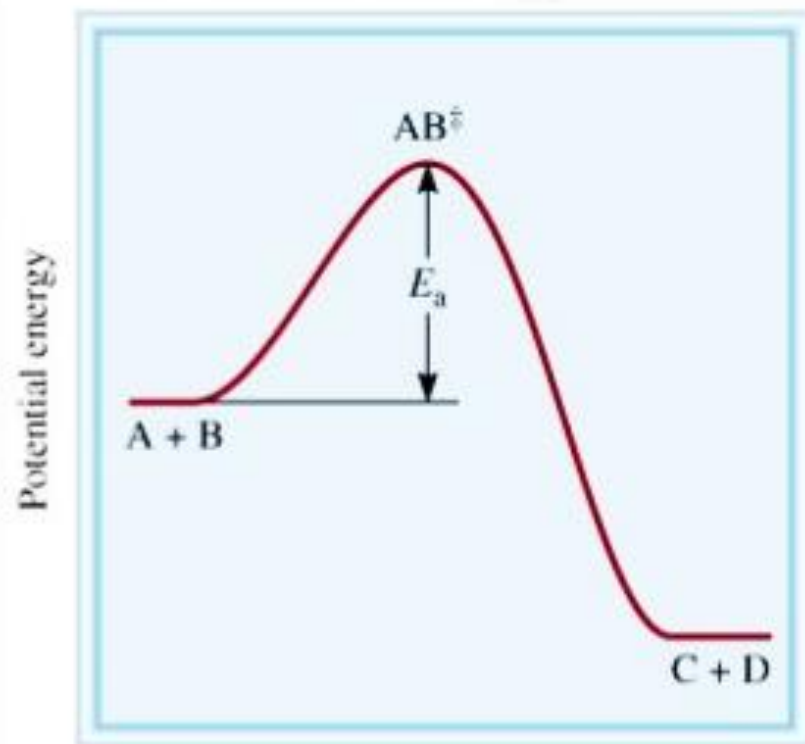
La energía de activación (E_a) es la energía mínima que deben alcanzar los reactivos para que la reacción sea efectiva y evolucione hacia los productos.

Teoría del Estado de Transición

Energía de activación

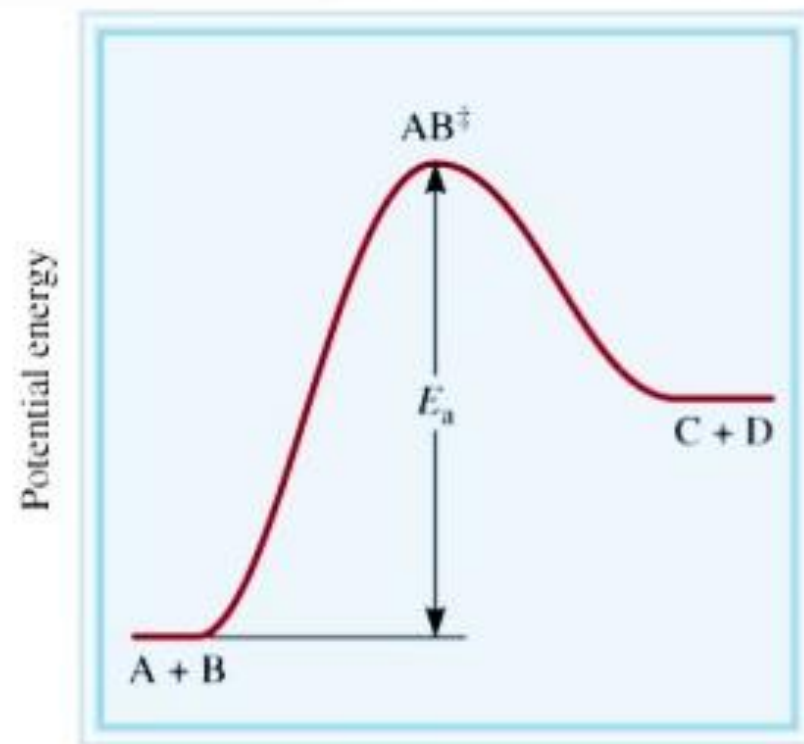


Reacción exotérmica



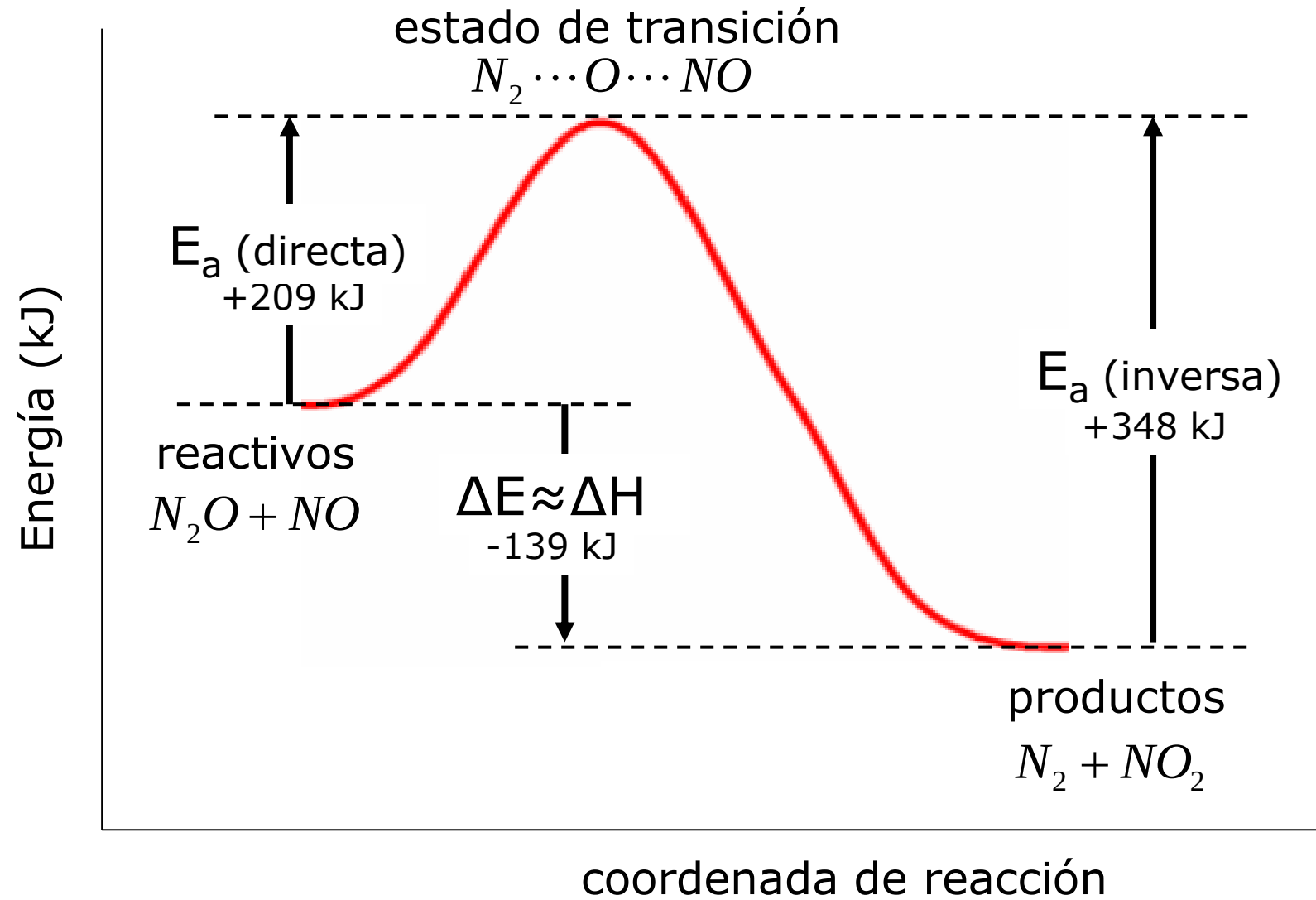
Reaction progress

Reacción endotérmica



Reaction progress

$$\Delta H_r = E_a(\text{directa}) - E_a(\text{inversa})$$



Dependencia de la constante de velocidad con la temperatura. Ecuación de Arrhenius

Svante Arrhenius (finales del siglo XIX) – demostró que la constante de velocidad para una reacción varía con la temperatura.

Representa la fracción de colisiones moleculares que tienen una energía igual o mayor que E_a .

Ecuación de Arrhenius

$$k = \underbrace{A}_{\text{Frecuencia de las colisiones entre las moléculas de reactivo}} e^{\overbrace{-E_a/RT}^{\text{Representa la fracción de colisiones moleculares que tienen una energía igual o mayor que } E_a}}$$

Frecuencia de las colisiones entre las moléculas de reactivo

A y E_a son característicos de cada reacción

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

R es la constante de los gases, $8.3145 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

E_a es la energía de activación en J/mol

T es la temperatura absoluta en K

A es el factor pre-exponencial cuyas unidades son iguales a las de la constante de velocidad.

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A$$

Ecuación que puede identificarse con la ecuación de una recta

- Observación: La velocidad de una reacción aumenta con T
- Con bastante aproximación, la constante de velocidad de la mayoría de las reacciones aumenta con T según:

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

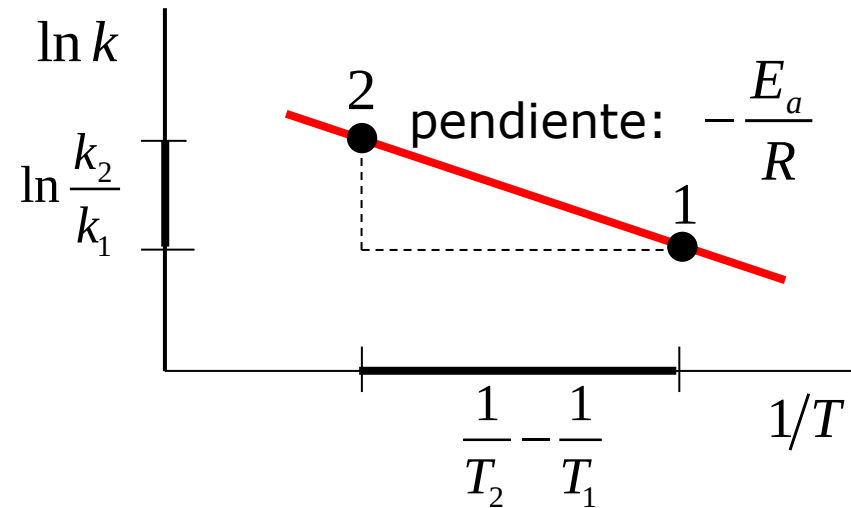
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

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

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



Ejemplo: Calcula la energía de activación de una reacción cuya constante de velocidad vale $k=3.46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a 298 K y $k=9.63 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a 305 K.

$$\ln \frac{9,63 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}}{3,46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{305 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right)$$

$$1,023615 = -\frac{E_a}{R} \left(-7,7016 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1} \right)$$

$$E_a = \frac{1,023615}{7,7016 \times 10^{-5}} \text{ K} \times 8,3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 111 \text{ kJ / mol}$$

Ejemplo: Calcula la constante de velocidad de una reacción a 305 K, si su valor a 298 K es $k=3.46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y su energía de activación es de 111 kJ/mol.

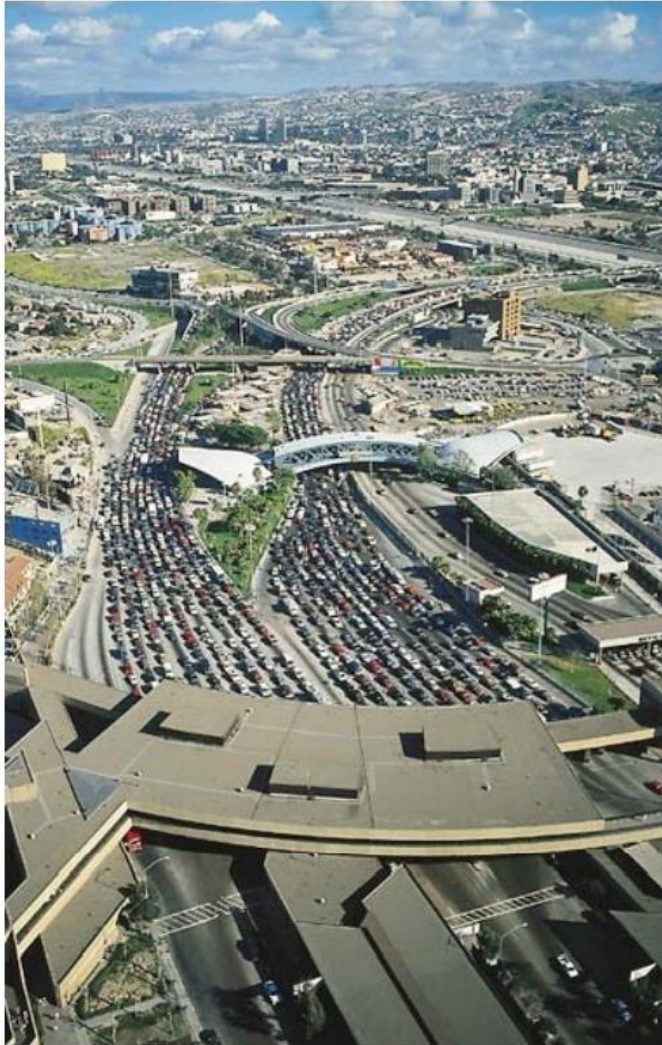
$$\ln \frac{k_2}{3,46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = -\frac{111 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8,3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{305 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) = 1,028241$$

$$\frac{k_2}{3,46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = e^{1,028241} \quad k_2 = 9,67 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Mecanismos de reacción

- **Mecanismo de reacción:** serie de procesos elementales que da lugar a una reacción global
 - debe ser consistente con la estequiometría de la reacción global o neta
 - debe ser consistente con la ecuación de velocidad experimental
- **Procesos elementales:** transformaciones químicas por las que, en una sola etapa, se reagrupan los átomos de una o varias moléculas
 - (Molecularidad: número de moléculas involucradas en la formación del estado de transición en un proceso elemental)
 - Los PE suelen ser unimoleculares o bimoleculares (un choque efectivo de tres o más moléculas es altamente improbable)
 - A diferencia de lo que ocurre con la reacción global, en la ecuación de velocidad de los PE, los exponentes de las concentraciones son los mismos que los coeficientes estequiométricos
 - Existen especies químicas intermedias, que no son reactivos ni productos, que se producen en un proceso elemental y se consumen en otro. Éstas no pueden aparecer en la ecuación de velocidad global.
 - Si un PE transcurre mucho más lento que los demás, él constituye la **etapa determinante de la velocidad de la reacción global**.

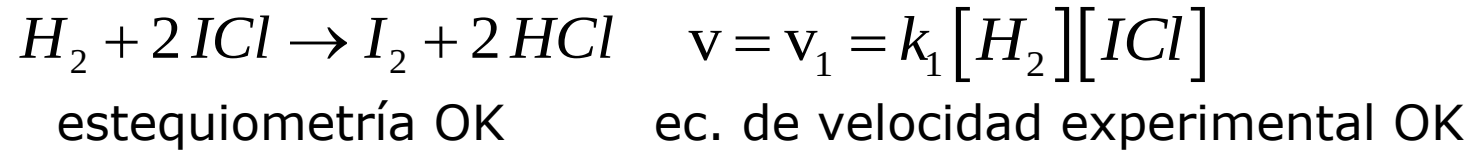
Mecanismos de reacción



La velocidad de una reacción que se produce en etapas está determinada por la velocidad de la etapa más lenta.



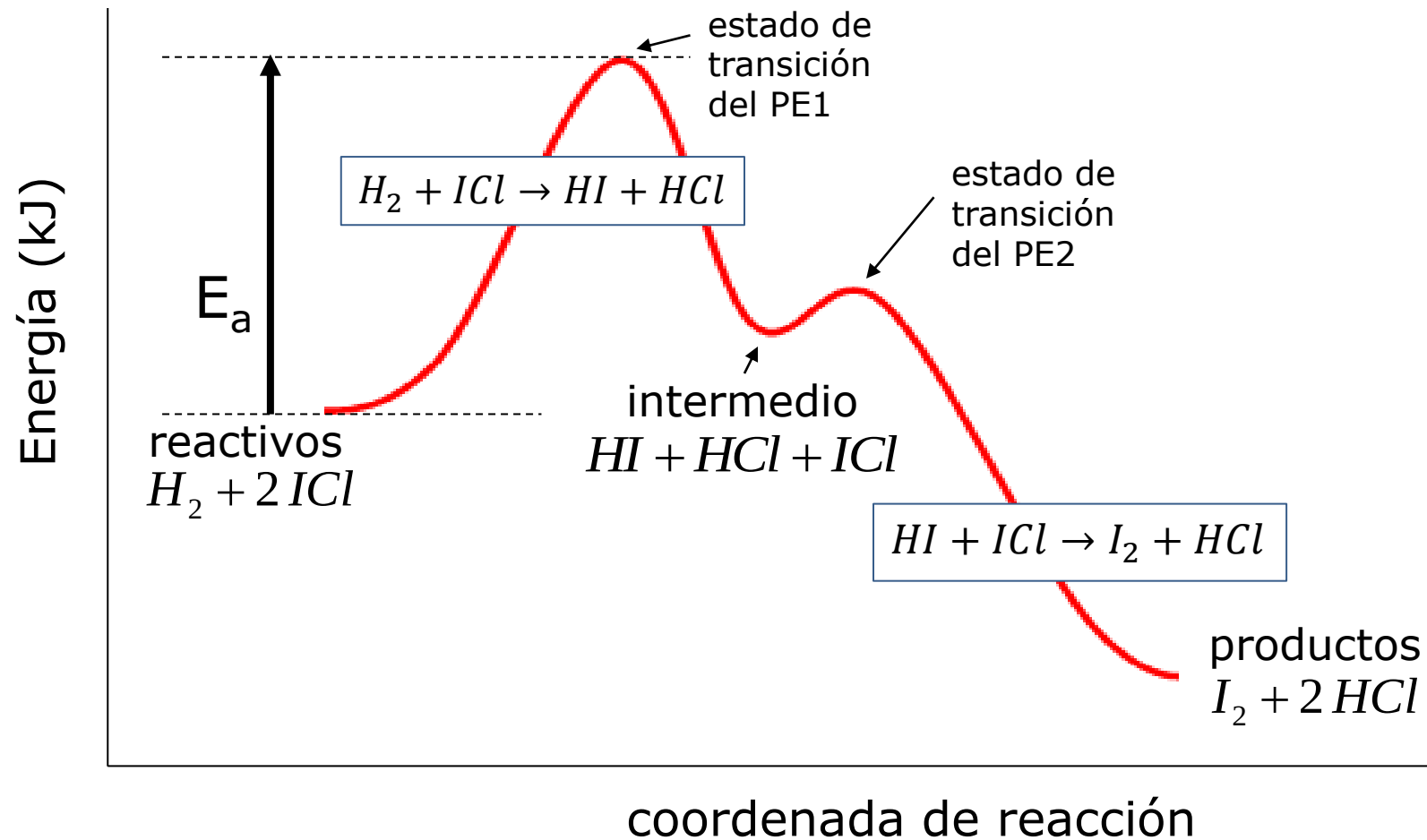
Caso: Mecanismo con un paso lento seguido de otro rápido



- Para que se dé el paso 2 hace falta que se produzca HI en el paso 1.
- Siendo el PE2 más rápido, en cuanto se produce HI en el PE1 se consume inmediatamente en el 2.
- Por tanto el PE1, es decir el paso lento, determina la velocidad de la reacción global.
- Eso explica que ésta sea de primer orden respecto a H_2 y a ICl y de segundo orden global.

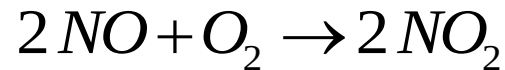
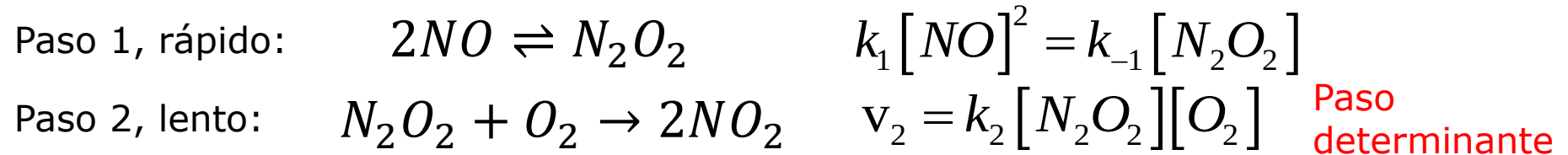


Caso: Mecanismo con un paso lento seguido de otro rápido





Caso: Mecanismo con un paso rápido y reversible seguido de otro lento



estequiometría OK

Si el paso 2 es el determinante, $v=v_2$. N_2O_2 es un intermedio de reacción y no puede aparecer en la ecuación de velocidad global. Si el PE2 es lento, permite que el PE1 directo y el PE1 inverso alcancen el equilibrio, lo que permite calcular $[N_2O_2]$ en función de un reactivo.

$$v = v_2 = k_2[N_2O_2][O_2] = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}[NO]^2[O_2] = k[NO]^2[O_2] \quad k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}$$

ec. de velocidad experimental OK



Caso: Mecanismo con un paso rápido y reversible seguido de otro lento

