

TEMA V. VELOCIDAD DE REACCIÓN. EQUILIBRIO QUÍMICO

I. VELOCIDAD DE REACCIÓN.

Hemos visto hasta ahora el efecto térmico que acompaña a la reacción química, así como la posibilidad de predecir la espontaneidad. No tenemos información sobre la rapidez. Puede darse una reacción muy exotérmica pero muy lenta.

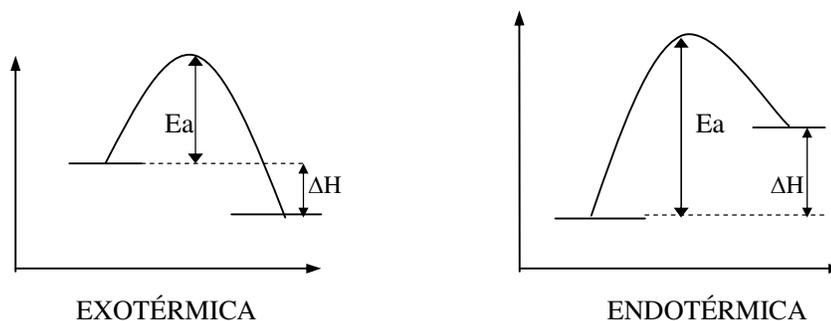
La Cinética química estudia la velocidad de las reacciones, los factores que la afectan y el camino por el que transcurren (mecanismo de reacción).

Teoría de las colisiones.

Las reacciones se producen por choques entre las moléculas de las sustancias que reaccionan. No todos los choques conducen a la formación de moléculas de productos. Sólo los *choques eficaces* conducen a los productos. Las condiciones que se deben dar para que se produzca este tipo de choque son:

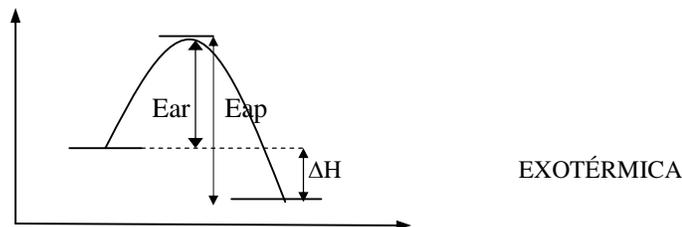
1. El choque debe tener la suficiente energía.
2. La orientación de las moléculas debe ser la adecuada.

Como en una reacción química debe producirse la ruptura de enlaces es preciso que la colisión entre las moléculas reaccionantes posea una energía mínima llamada energía de activación (E_a). Según esta teoría la energía de activación es la barrera energética que hay que vencer para que tenga lugar la reacción.



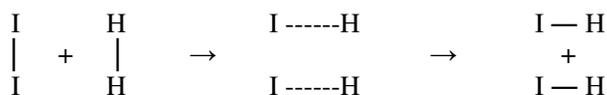
Teoría del complejo activado.

La formación de los productos no es instantánea. El proceso pasa por la formación de un intermedio de reacción llamado **complejo activado**. El complejo activado es inestable y corresponde a la fase en la que se relajan los enlaces de los reactivos y comienzan a formarse los de los productos. Sólo existe unos instantes y evoluciona hacia los productos. La energía necesaria para su formación es la energía de activación.



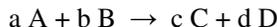
En este caso una vez iniciada la reacción mediante el aporte de E_a la energía desprendida por la reacción se utiliza para activar nuevas moléculas:

$$\Delta H = E_{\text{activ. reactivos}} - E_{\text{activ. productos}}$$



II. VELOCIDAD DE REACCIÓN

Supongamos la reacción general:



Denominaremos: $[A]_0$ a la concentración inicial del reactivo A.
 $[A]_f$ a la concentración final del reactivo A.

Si el proceso ha transcurrido en t segundos, podemos establecer que la velocidad de reacción con respecto al reactivo A es:

$$v_A = \frac{[A]_f - [A]_0}{t} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} ; \text{ y en límite } v_A = -\frac{d[A]}{dt}$$

Esta velocidad de reacción tiene signo negativo dado que es velocidad de desaparición de A. De la misma forma podemos expresar la velocidad de reacción de los demás componentes:

$$v_B = -\frac{d[B]}{dt} \quad v_C = \frac{d[C]}{dt} \quad v_D = \frac{d[D]}{dt}$$

La velocidad de reacción nos indica como varía la concentración de una sustancia con el tiempo y se define como la derivada de la concentración con respecto al tiempo. Es una medida de la rapidez con que se consume un reactivo o se forma un producto.

La velocidad de reacción puede expresarse de modo único dividiendo las velocidades parciales por el coeficiente estequiométrico correspondiente:

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

En general la velocidad de reacción es una función de las concentraciones de todas las sustancias que intervienen en la misma: $v = f [A], [B], [C], [D]$.

La ecuación de velocidad o ley de velocidad nos da la relación que hay entre la velocidad y las concentraciones. La ecuación de velocidad se determina experimentalmente y en la mayoría de los casos puede expresarse como el producto de una constante por las concentraciones elevadas a una cierta potencia.

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

donde k es la constante de velocidad, α es el orden de reacción respecto al reactivo A, y β orden respecto al B.

El orden de reacción es una magnitud experimental que indica como depende la velocidad de reacción de la concentración (es el exponente a que está elevada la concentración). El orden total es la suma de los ordenes parciales. El orden puede ser cero, negativo, positivo, e incluso fraccionario.

Ejemplos: $v = k$ orden cero; $v = k [A]$ orden 1 o de primer orden.

III. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

- Naturaleza y estado de los reactivos.

Los compuestos de diferente estabilidad reaccionarán con velocidad diferente. Por ejemplo: el hierro con el agua reacciona lentamente, en cambio el sodio reacciona con el agua en forma violenta.

Cuanto mayor sea la superficie de los reactivos mayor es la posibilidad de contacto y el número de colisiones y, por tanto, mayor la velocidad. Según esto, en estado gaseoso una reacción transcurrirá a mayor velocidad que en estado líquido.

- Concentración de los reactivos.

Si manteniendo constante la temperatura aumentamos la concentración de los reactivos, aumentará el número de choques eficaces, aumentará la velocidad.

- Temperatura.

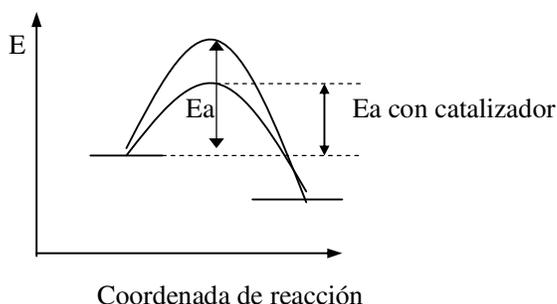
Experimentalmente se sabe que el aumento de la temperatura hace que aumente la velocidad de reacción. Un aumento de la temperatura supone un incremento de la energía cinética de las moléculas, con lo cual el número de choques eficaces aumentará, será mayor el número de moléculas que alcancen la energía de activación, aumentará la velocidad.

- Presencia de un catalizador.

Catalizador es un agente que modifica la velocidad de una reacción sin experimentar cambio al final de la misma. Los catalizadores ni se modifican ni modifican los productos.

Si el catalizador acelera la reacción se denomina positivo. Si la retarda negativo o inhibidor.

Los catalizadores actúan sobre la energía de activación disminuyéndola o aumentándola. Al disminuir la Energía de activación aumenta el número de choques eficaces, aumenta la velocidad.



Los catalizadores no modifican los aspectos termodinámicos.

Hay dos tipos de catálisis en función de la fase o fases en las que transcurra la reacción.

Catálisis homogénea: los reactivos están en la misma fase que el catalizador.

Catálisis heterogénea: los reactivos están en distinta fase que el catalizador. El caso más frecuente es la catálisis de reacciones entre gases por catalizadores sólidos. El proceso se lleva a cabo mediante fenómenos de adsorción del gas en la superficie del sólido.

Enzimas o biocatalizadores son catalizadores muy específicos:

- La tripsina cataliza la ruptura de las proteínas.
- La fermentación de los azúcares de la uva para dar alcohol está catalizada por levaduras.

IV. EQUILIBRIO QUÍMICO: CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Existen reacciones que se producen siempre en un único sentido y que sólo finalizan cuando se agota alguno de los reactivos, estas reacciones se denominan irreversibles, por ej. la combustión de un papel.

Existen otras reacciones que parecen terminar antes de que se consuman los reactivos, obteniéndose una mezcla de reactivos y productos y se pueden producir en los dos sentidos, estas

reacciones se llaman reversibles. En estas reacciones llega un momento en que las concentraciones de reactivos y productos permanecen invariables con el tiempo, se ha alcanzado el equilibrio.

El equilibrio químico es una reacción reversible en la que permanecen invariables las concentraciones de reactivos y productos y en la que la energía libre de Gibbs de los reactivos es igual a la de los productos.

$$\text{Dado que } \Delta G = \Delta G_{\text{product}} - \Delta G_{\text{react}} \quad \Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G_{\text{product}} = \Delta G_{\text{react}}$$

Recordemos que el equilibrio en las reacciones químicas es un proceso *dinámico*. La velocidad de una reacción es proporcional a la cantidad a la concentración de las especies reaccionantes.

Al comienzo de la reacción, al existir tan sólo reactivos, la velocidad de la reacción directa es máxima y nula la de la reacción inversa. Al avanzar la reacción va disminuyendo la concentración de reactivos y aumentando la de productos, con lo que la velocidad de la reacción directa disminuye y la velocidad de la reacción inversa aumenta.

Cuando se igualen las dos velocidades se alcanzará el equilibrio.

CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Cuando se alcanza el equilibrio, si no se alteran las condiciones de este, las concentraciones de las sustancias reaccionantes permanecen constantes en el tiempo. Esta característica del equilibrio químico nos permite establecer unas constantes características de cada reacción en unas condiciones determinadas (P y T).

Dada una reacción: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

Existirán dos velocidades de reacción: $v = k [A]^a [B]^b \quad v' = k' [C]^c [D]^d$

Al llegar al equilibrio $v = v'$

$$k [A]^a [B]^b = k' [C]^c [D]^d$$

$$\frac{k}{k'} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_c \quad \text{Ley de acción de masas}$$

En esta expresión los corchetes representan las concentraciones molares de las sustancias. K_c es la constante de equilibrio en función de las concentraciones. Esta constante depende exclusivamente de la temperatura.

Cuando se trata de sustancias gaseosas se utilizan presiones parciales en lugar de concentraciones pues son más fáciles de medir.

$$K_p = \frac{p_c^c p_d^d}{p_a^a p_b^b}$$

En esta expresión se utilizan las presiones parciales y K_p se usa sólo en reacciones entre gases.

RELACIÓN ENTRE K_c Y K_p :

En una reacción gaseosa se cumple para todas las sustancias reaccionantes la ecuación de los gases: $PV = nRT$

Despejando la presión: $P = (n/V)RT$ donde $(n/V) = \text{Concentración (molaridad)}$

Para cada gas que interviene en la reacción su presión parcial es igual a su concentración molar por RT

Donde $\Delta n = c+d-b-a = \text{incremento del } n^\circ \text{ de moles de la reacción.}$

V. RELACIÓN ENTRE LA ENTALPIA LIBRE Y LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Recordemos la definición de G y de H:

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

Diferenciando esta expresión: $dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$

Recordemos el primer principio y la definición de entropía en procesos reversibles:

$$dU = dQ - pdV; \quad dS = dQ/T \quad \rightarrow \quad dU = TdS - PdV$$

Sustituyendo:

$$dG = TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT = VdP - SdT$$

Vamos a aplicar esta expresión a una reacción que se encuentra en equilibrio:



Para el cálculo de la variación de G recordemos que en una reacción la variación de entalpía se calcula como entalpía de los productos menos entalpía de los reactivos. Además, como se trata de una reacción en equilibrio, la temperatura se mantiene constante, con lo que el término SdT vale cero.

$$dG = VdP$$

a partir de la ecuación de los gases $V = nRT/P$

$$dG = nRTdP/P$$

integrando desde las condiciones estándar:

$$G - G^{\circ} = nRT \ln P, \quad G = G^{\circ} + nRT \ln P \text{ para cada componente}$$

$$aG_A = aG_A^{\circ} + aRT \ln P_A; \quad bG_B = bG_B^{\circ} + bRT \ln P_B$$

$$cG_C = cG_C^{\circ} + cRT \ln P_C; \quad dG_D = dG_D^{\circ} + dRT \ln P_D$$

Para la reacción:

$$\Delta G = \Delta G \text{ productos} - \Delta G \text{ reactivos}$$

$$\Delta G = cG_C^{\circ} + dG_D^{\circ} - aG_A^{\circ} - bG_B^{\circ} + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

Como en el equilibrio $\Delta G = 0$

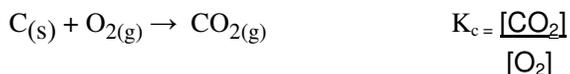
$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p$$

VI. EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS

Son equilibrios heterogéneos aquellos donde intervienen sustancias en distinta fase, sólidos y gases, gases y líquidos, etc.

La actividad de una sustancia gaseosa en una reacción es muy superior a la de un líquido y este a su vez es mucho más activo que un sólido.

Al calcular la constante de equilibrio de una reacción heterogénea se tienen en cuenta solamente las sustancias que se encuentren en la fase más activa:



La concentración del sólido se considera constante con respecto a la de los gases y se engloba en Kc. Si en un equilibrio intervienen componentes en fase sólida y en fase gaseosa, las constantes de equilibrio están referidas solamente a sustancias gaseosas.

VII. FACTORES QUE AFECTAN AL EQUILIBRIO QUÍMICO.

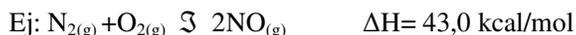
PRINCIPIO DE LE CHATELIER: "Si en un sistema en equilibrio, físico o químico, se produce una perturbación, el sistema evoluciona en el sentido de contrarrestar la perturbación producida"

EFECTO DE LA TEMPERATURA

Si aumentamos la temperatura de una reacción que está en equilibrio, el sistema evolucionará en el sentido en el que la reacción absorba calor, para contrarrestar el aumento de la temperatura.

Un aumento de t hace que las reacciones endotérmicas se desplacen hacia la formación de productos y las exotérmicas hacia la formación de reactivos.

Los efectos de una disminución de t son los contrarios.



Un aumento de t producirá la formación de más NO pues la reacción es endotérmica.

EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN

Si aumentamos la concentración de alguna de las sustancias reaccionantes, la reacción evoluciona en el sentido en el que se consuma esta sustancia para disminuir su concentración. Si disminuimos la concentración de una de las sustancias evolucionará en sentido contrario.



Si aumentamos la concentración de H_2 se formará más NH_3

EFECTO DE LA PRESIÓN

La presión sólo influye en las reacciones donde intervienen sustancias gaseosas y hay variación en el n° de moles.

Un aumento de la presión hace evolucionar la reacción en el sentido en que existan menos moles de sustancias gaseosas, para oponerse al aumento de presión.

En la reacción del ejemplo anterior un aumento de la presión conduce a la formación de más NH_3