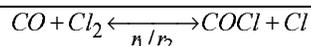


REVERSIBILIDAD

$$k_1 = 1.38e^{-28}$$

$$k_2 = 9.3e^{10}$$

$$r_1 = k_1[CO][Cl_2] \Rightarrow [P] = 3.8^{20}; r = 1.3^{-28} M/s$$

Si se tiene inicialmente un sistema que contiene únicamente moléculas de reactantes y no de productos, la reacción se lleva a cabo y empieza la formación de productos. Sin embargo, a medida que los productos se acumulan, se inicia la reacción en sentido inverso, pero con una ley de velocidad diferente.

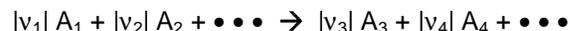
En muchas ocasiones la constante de velocidad de la reacción inversa es tan pequeña, que la formación de productos predomina, pero también en muchas otras ocasiones la constante de velocidad inversa puede ser suficientemente grande y al acumularse los productos, las velocidades llegan a ser iguales en ambas direcciones, teniendo como efecto la estabilización de las concentraciones. Dado que las velocidades son iguales, se pueden igualar las expresiones y despejar las constantes de velocidad y las concentraciones, obteniéndose la relación entre las concentraciones de productos y reactivos en el equilibrio. Al valor de esta relación se le conoce como *constante de equilibrio*.

BALANCES DE MATERIA CON REACCION QUIMICA

Cuando se produce una reacción química, la desaparición de reactantes y la aparición de productos obedecen a la estequiometría de la reacción. Pero debido a que los coeficientes estequiométricos pueden tomar casi cualquier valor, es necesario encontrar una forma fácil de relacionar reactivos con productos, y esta se conoce como la *coordenada de reacción* (ϵ).

COORDENADA DE REACCIÓN

La representación de reacciones químicas se puede generalizar como:



Donde v_i es el *coeficiente estequiométrico* del componente A_i . Se toma el valor absoluto de v_i debido a que $v_i > 0$ para productos y $v_i < 0$ para Reactivos.

Es fácil demostrar que si se divide la cantidad producida de A_3 en la reacción entre su coeficiente estequiométrico v_3 , será igual que dividir la cantidad desaparecida de A_1 entre su coeficiente estequiométrico, y así para cualquiera de los compuestos que intervienen en la reacción, sean reactivos o productos.

La coordenada de reacción es la variable clave para realizar los balances de materia cuando hay reacciones químicas.

INTRODUCCIÓN

Como consecuencia de la segunda ley de la termodinámica, un cambio es espontáneo si al final del mismo se llega a un estado de mayor entropía. Estas reglas también se aplican desde el punto de vista químico, es decir, nos sirven para predecir si una reacción es posible, la medida y condiciones para la misma.

CLASIFICACIÓN DE LAS REACCIONES QUÍMICAS**Reacciones que involucran cambios de la esfera de coordinación.**

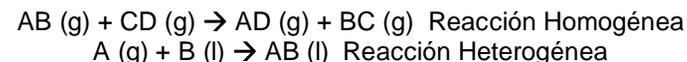
- Reacciones de Combinación: $A + B \rightarrow AB$
- Reacciones de Descomposición: $AB \rightarrow A + B$
- Reacciones de Desplazamiento (Sencillo): $A + BC \rightarrow AB + C$
- Reacciones de Desplazamiento (Doble): $AB + CD \rightarrow AD + BC$
- Reacciones de Re-ordenamiento: $ABCD \rightarrow ACDB$

Reacciones que involucran cambios en el número de oxidación (Óxido-Reducción).**Reacciones Típicas de la Química Orgánica:**

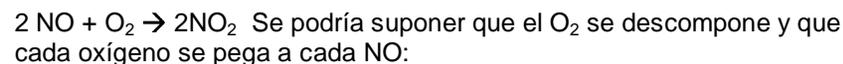
- Reacciones de Esteres y ácidos carboxílicos: Hidrólisis, Esterificación, Saponificación, Reducción.
- Reacciones en dobles enlaces: Hidrogenación (Reducción), Epoxidación ($-C \equiv C-$), Halogenación (F, Cl, Br, I), Adición, Sulfonación.
- Grupos Hidroxilo: Deshidratación, Halogenación, Esterificación, Sulfatación, Aminación.

Reacciones Homogéneas vs. Reacciones Heterogéneas.

Las reacciones se pueden llevar a cabo en una misma fase, (líquida o gaseosa) en cuyo caso se trata de reacciones homogéneas. Si la reacción se da entre componentes que se encuentren en fases diferentes, se trata de reacciones Heterogéneas.

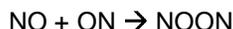
**Reacciones Elementales vs. Complejas - Mecanismos**

Por ejemplo, para la reacción:





En realidad se encuentra que primero reaccionan las dos moléculas de NO:



Y luego este compuesto intermedio reacciona con el oxígeno



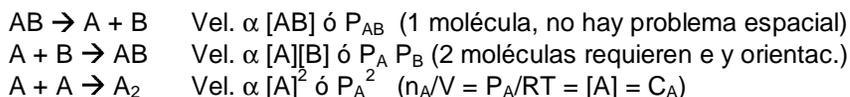
LEY DE VELOCIDAD

La energía requerida para una reacción proviene de la colisión entre moléculas, sin embargo, la sola colisión no es suficiente, dicha colisión debe ser suficientemente fuerte y en la orientación adecuada.

La frecuencia con la que las moléculas pueden “cambiar” dependerá entre otros factores, del número de moléculas involucradas en la reacción. Si se trata de una descomposición de una molécula (Disociación), la colisión podrá ser con cualquier otra molécula para obtener la energía, Entonces el “cambio” solo dependerá de con cuánta frecuencia una molécula se encuentre con cualquier otro obstáculo (concentración). Pero solamente de su propia concentración.

En el caso de reacciones que involucren dos moléculas, por ejemplo, la frecuencia dependerá de que la colisión de las dos moléculas se encuentren con suficiente ENERGIA y con la ORIENTACIÓN adecuada. El número de colisiones por unidad de tiempo dependerá de la cantidad de moléculas por unidad de volumen y de su energía interna (temperatura)

La cantidad de moléculas por unidad de volumen puede representarse directamente como la concentración para reacciones en fase líquida, o indirectamente como presión para reacciones en fase gaseosa:



La cantidad de moléculas que intervienen en una reacción se conoce como **Molecularidad**, (unimolecular, bimolecular, trimolecular)

La **velocidad de reacción** (r) se expresa en términos de moléculas que reaccionan por unidad de tiempo y volumen, por lo tanto la concentración

o la presión se deben multiplicar por un factor de proporcionalidad que no solamente ajuste dimensionalmente la expresión sino que también incluya la dependencia de la temperatura ($k = k(T)$).

$$r_{\text{A}} \{ \text{mol/l} \cdot \text{s} \} = k_{\text{C}} \{ \text{s}^{-1} \} [\text{AB}] \{ \text{mol/l} \} \text{ ó } r_{\text{A}} = k_{\text{P}} P_{\text{AB}}$$

Donde el subíndice A se refiere a la velocidad de formación de A. El exponente al cual se eleva la concentración se conoce como **orden de reacción**. Órdenes de reacción de 1 y 2 son frecuentes, el orden 3 no es muy frecuente, dado que este orden implica la colisión simultánea de tres moléculas con energía suficiente, lo cual tiene una probabilidad muy baja.

Supongamos que se duplica la concentración para una reacción unimolecular de primer orden:

$$r_{\text{Ai}} = k_{\text{C}} [\text{A}]_i \quad r_{\text{Af}} = k_{\text{C}} 2 [\text{A}]_i = 2 r_{\text{Ai}}$$

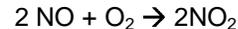
Comparemos el efecto cuando la concentración se duplica para una reacción unimolecular de segundo orden:

$$r_{\text{Ai}} = k_{\text{C}} [\text{A}]_i^2 \quad r_{\text{Af}} = k_{\text{C}} 4 [\text{A}]_i^2 = 4 r_{\text{Ai}}$$

Esto hace posible distinguir reacciones de primer, segundo, y cualquier orden

Ejercicio: Encontrar la relación existente entre k_{C} y k_{P} para una reacción de segundo orden.

Retomando el caso de la oxidación del monóxido de nitrógeno:



Podría suponerse que la expresión de velocidad sería

$$r_{\text{NO}_2} = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2], \text{ pero como se muestra experimentalmente, la expresión es: } r_{\text{NO}_2} = k [\text{NO}]^2.$$

La reacción de oxidación del monóxido de nitrógeno es una **Reacción Compleja**, compuesta por dos **Reacciones Elementales**: La “dimerización” del monóxido y la oxidación del dímero.

En este caso, la primera reacción elemental es mas lenta que la segunda, constituyéndose en un cuello de botella para el avance de la reacción global, y esto hace que la expresión de velocidad global no incluya la concentración del oxígeno. (Ejemplo de $r=k[\]^{1/2}$)