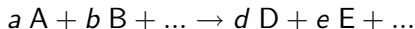


# Tema 4: Cinética química

- Velocidad de reacción.
- Velocidad media e instantánea.
- Ecuación de velocidad.
- Obtención de la ecuación de velocidad: método de las concentraciones iniciales.
- Ecuaciones de velocidad integradas: reacciones de primer orden, segundo orden y orden cero.
- Velocidad de reacción y temperatura: ecuación de Arrhenius.
- Teoría de colisiones y teoría del estado de transición.
- Mecanismo de reacción.
- Catálisis homogénea y heterogénea.

# Velocidad de reacción

- El objetivo de la Cinética Química consiste en explorar las leyes que rigen el cambio de la composición de un sistema en el tiempo y su relación con las variables que definen su estado, en particular, con la presión, la temperatura y la composición.
- La velocidad de reacción de un sistema reactivo:



formulada en términos de concentraciones molares, se define como:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{e} \frac{d[E]}{dt} \equiv \frac{d\tilde{\xi}}{dt}$$

donde  $\tilde{\xi}$  es el **grado de avance de la reacción en términos de la concentración**:

$$\tilde{\xi} \equiv \frac{\xi}{V}$$

- En términos de números de moles o de presiones parciales, la expresión es similar, reemplazando las concentraciones por éstas propiedades.

# Velocidad media e instantánea

Si tenemos la siguiente reacción:  $A + B \rightarrow C$ , se definen las velocidades media e instantánea como,

- **Velocidad media:**

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = +\frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$

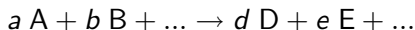
- **Velocidad instantánea:**

$$v = -\frac{\partial[A]}{\partial t} = -\frac{\partial[B]}{\partial t} = +\frac{\partial[C]}{\partial t} = k[A]^m[B]^n$$

La velocidad, en general, varía con el transcurso de la reacción.

# Ecuación de velocidad

- La ecuación de velocidad cinética es una ecuación matemática que relaciona la **velocidad de reacción** con las variables de que depende (fundamentalmente con la composición del sistema: número de moles, concentraciones o, en gases, presiones parciales).
- En la ecuación cinética pueden aparecer variables relacionadas con cualquier especie química presente en el sistema durante la reacción: reactivos, productos, catalizadores, disolvente, especies inertes, etc.
- En **algunos** sistemas reactivos:



la ecuación cinética adopta una forma especialmente sencilla:

$$v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta} \dots [D]^{\delta} \cdot [E]^{\epsilon} \dots$$

- En ese caso se dice que la reacción tiene **orden definido**.

# Ecuación de velocidad

- Se denomina **orden parcial** respecto a la sustancia  $j$  al exponente a que aparece elevada la concentración de dicha sustancia.
- El **orden total**,  $n$  es la suma algebraica de los exponentes:  
$$n = \alpha + \beta + \dots$$
- Los órdenes de reacción pueden ser números positivos o negativos, enteros o fraccionarios y no están ligados a los coeficientes estequiométricos de la reacción (global). Sus valores no dependen de cómo se ajuste la reacción.
- La  $k$  que aparece en la ecuación cinética recibe el nombre de **constante de velocidad** y es función de la temperatura. Al aumentar la temperatura, la constante de velocidad también aumenta.
- La constante de velocidad tiene unidades que, en el caso de ecuaciones en términos de concentraciones molares, son:  
 $s^{-1} \cdot \text{mol}^{1-n} \cdot \text{L}^{n-1}$  (donde  $n$  es el orden total).

# Obtención de la ecuación de velocidad: método de las concentraciones iniciales

- El método, también llamado diferencial, puede usarse siempre que sea posible medir con precisión suficiente la velocidad de reacción instantánea.
- Se suele usar al comienzo de la reacción, cuando la composición del sistema se conoce de manera precisa (sobre todo si se parte de reactivos puros).
- Se parte de la ecuación cinética:

$$v = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta} [C]^{\gamma} \dots$$

Tomando logaritmos:

$$\log v = \log k + \alpha \log[A] + \beta \log[B] + \gamma \log[C] + \dots$$

- Midiendo la velocidad de reacción para distintas composiciones de partida, el problema se transforma en un ajuste lineal multivariado.

# Obtención de la ecuación de velocidad: método de las concentraciones iniciales

- Como resultado del ajuste, se determinan tanto la constante de velocidad (su logaritmo) como los órdenes parciales de reacción.
- Alternativamente, si se realizan pares de experimentos, a la misma temperatura, en los que cada uno sólo difiera del otro en la concentración de un reactivo, se pueden determinar los órdenes de reacción dividiendo las velocidades.
- P. ej. si se realizan dos experimentos a la misma temperatura y en los que las concentraciones de la especie A sean  $[A]_1$  y  $[A]_2$ , y todas las demás estén en las mismas concentraciones ( $[B]_1 = [B]_2 \equiv [B]$ , etc):

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\cancel{k} [A]_1^\alpha [\cancel{B}]^\beta [\cancel{C}]^\gamma \dots}{\cancel{k} [A]_2^\alpha [\cancel{B}]^\beta [\cancel{C}]^\gamma \dots} = \left( \frac{[A]_1}{[A]_2} \right)^\alpha$$

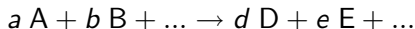
- Tomando logaritmos:

$$\log \frac{v_1}{v_2} = \alpha \log \frac{[A]_1}{[A]_2} \quad \Rightarrow \quad \alpha = \frac{\log(v_1/v_2)}{\log([A]_1/[A]_2)}$$

# Ecuaciones de velocidad integradas: reacciones de primer orden, segundo orden y orden cero

## Las reacciones de orden cero

- Consideremos la reacción:



La reacción de orden cero (órdenes parciales y total nulos) sigue una ecuación de la forma:

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

Separando las variables:

$$d[A] = -a k dt$$

e integrando entre las condiciones de partida ( $[A]_0$ ) y las correspondientes a un tiempo arbitrario  $t$  ( $[A]_t \equiv [A]$ ):

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

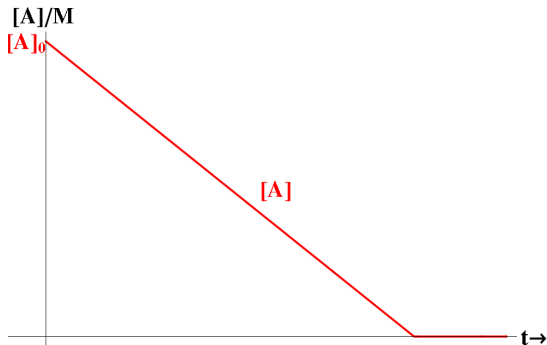


# Ecuaciones de velocidad integradas: reacciones de primer orden, segundo orden y orden cero

## Las reacciones de orden cero

- La ecuación integrada de una reacción de orden cero queda

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



# Ecuaciones de velocidad integradas: reacciones de primer orden, segundo orden y orden cero

## Las reacciones de orden uno

- La reacción de orden uno en el reactivo A (órdenes parciales en A y total iguales a uno) sigue una ecuación de la forma:

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

Separando las variables:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -a k dt$$

e integrando entre las condiciones de partida ( $[A]_0$ ) y las correspondientes a un tiempo arbitrario  $t$  ( $[A]_t \equiv [A]$ ):

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

# Ecuaciones de velocidad integradas: reacciones de primer orden, segundo orden y orden cero

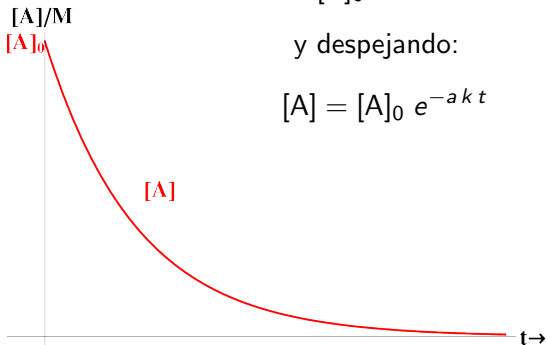
## Las reacciones de orden uno

- La ecuación integrada de una reacción de orden uno en A queda

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -a k t$$

y despejando:

$$[A] = [A]_0 e^{-a k t}$$



# Ecuaciones de velocidad integradas: reacciones de primer orden, segundo orden y orden cero

## Las reacciones de orden dos

- La reacción de orden dos en el reactivo A (órdenes parciales en A y total iguales a dos) sigue una ecuación de la forma:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^2$$

Separando las variables:

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = a k dt$$

e integrando entre las condiciones de partida ( $[A]_0$ ) y las correspondientes a un tiempo arbitrario  $t$  ( $[A]_t \equiv [A]$ ):

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

# Ecuaciones de velocidad integradas: reacciones de primer orden, segundo orden y orden cero

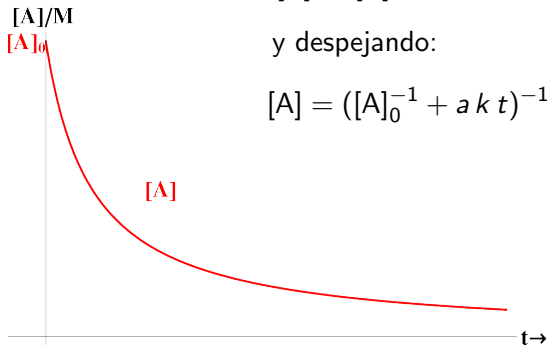
## Las reacciones de orden dos

- La ecuación integrada de una reacción de orden dos en A queda

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = a k t$$

y despejando:

$$[A] = ([A]_0^{-1} + a k t)^{-1}$$

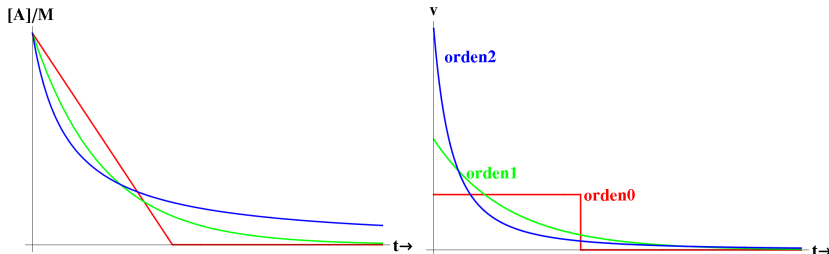


# Ecuaciones de velocidad integradas: reacciones de primer orden, segundo orden y orden cero

## Comparación de las reacciones de distintos órdenes

Concentraciones

Velocidades



# Ecuaciones de velocidad integradas: reacciones de primer orden, segundo orden y orden cero

- Si se tiene una idea de la dependencia funcional de la ecuación de velocidad, se puede determinar la constante de velocidad a partir de medidas de la concentración de las especies a lo largo del tiempo.
- Para ello, se ajustan los pares de valores ( $[A]_t, t$ ) a la forma funcional de la ecuación integrada.
- El problema se reduce a un ajuste lineal si se elige de manera apropiada la variable dependiente en cada caso:

$y = m \cdot t + n$				
orden	ecuación	y	m	n
0	$[A] = [A]_0 - a k t$	$[A]$	$-a k$	$[A]_0$
1	$\log \frac{[A]}{c^\circ} = \log \frac{[A]_0}{c^\circ} - a k t$	$\log \frac{[A]}{c^\circ}$	$-a k$	$\log \frac{[A]_0}{c^\circ}$
2	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + a k t$	$\frac{1}{[A]}$	$a k$	$\frac{1}{[A]_0}$

# Ecuaciones de velocidad integradas: reacciones de primer orden, segundo orden y orden cero

## método integral

- La aplicación del método integral en el caso de ecuaciones en las que interviene más de una sustancia se simplifica mucho si se trabaja con reactivos en exceso.
- Se realizan series de experimentos, en cada una de las cuales hay un gran exceso de todos los reactivos menos uno.
- En esas condiciones, para cada serie, las concentraciones de los reactivos en exceso se pueden tomar como constantes a lo largo del experimento.



# Ecuaciones de velocidad integradas: reacciones de primer orden, segundo orden y orden cero

## método integral

- Ejemplo: sea una reacción  $a A + b B + \dots \rightarrow \dots$  con una ecuación cinética:

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

- En exceso del reactivo B ( $\frac{[B]_0}{b} \gg \frac{[A]_0}{a}$ ):

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^\alpha [B]^\beta \simeq k [A]^\alpha [B]_0^\beta \equiv k_{[B]} [A]^\alpha$$

- En exceso del reactivo A ( $\frac{[B]_0}{b} \ll \frac{[A]_0}{a}$ ):

$$-\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = k [A]^\alpha [B]^\beta \simeq k [A]_0^\alpha [B]^\beta \equiv k_{[A]} [B]^\beta$$

- Las **constantes de velocidad aparentes**  $k_{[A]} \equiv k [A]_0$  y  $k_{[B]} \equiv k [B]_0$  y los órdenes de reacción se determinan como se vio antes.
- La constante de velocidad real se obtiene a partir de las aparentes y las concentraciones de los reactivos en exceso.

# Ecuaciones de velocidad integradas en términos de $\tilde{\xi}$ .

- Ejemplo: sea una reacción  $A + B \rightarrow C + D$  con una ecuación cinética:

$$v(t) = k [A](t) [B](t) = \frac{d\tilde{\xi}(t)}{dt}$$

- Ya que  $[A](t) = [A](0) - \tilde{\xi}(t)$  y  $[B](t) = [B](0) - \tilde{\xi}(t)$ , tenemos:

$$\frac{d\tilde{\xi}(t)}{dt} = k \{ [A](0) - \tilde{\xi}(t) \} \{ [B](0) - \tilde{\xi}(t) \}$$

- 

$$\int_0^{\tilde{\xi}(t)} \frac{d\tilde{\xi}(t)}{\{ [A](0) - \tilde{\xi}(t) \} \{ [B](0) - \tilde{\xi}(t) \}} = \int_0^t k dt$$

- 

$$\tilde{\xi}(t) = \frac{[A](0) [B](0) \{ \exp([A](0)kt) - \exp([B](0)kt) \}}{[A](0) \exp([A](0)kt) - [B](0) \exp([B](0)kt)}$$

# Ecuaciones de velocidad elementales acopladas.

- Ejemplo: sea una reacción  $A \xrightleftharpoons[k_d]{k_i} B$  tendremos:

$$\frac{dA(t)}{dt} = -k_d [A](t) + k_i [B](t) \quad \frac{dB(t)}{dt} = k_d [A](t) - k_i [B](t)$$

- Resolviendo el sistema de ecuaciones diferenciales se llega a:

$$A(t) = \frac{(k_d [A]_0 - k_i [B]_0) \exp\{-(k_d + k_i)t\} + k_i ([A]_0 + [B]_0)}{k_d + k_i}$$

$$B(t) = \frac{(k_i [B]_0 - k_d [A]_0) \exp\{-(k_d + k_i)t\} + k_d ([A]_0 + [B]_0)}{k_d + k_i}$$

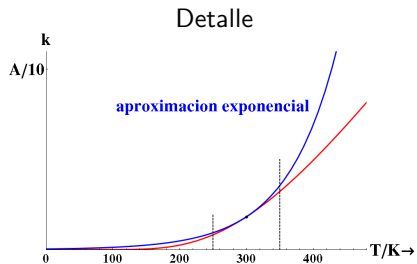
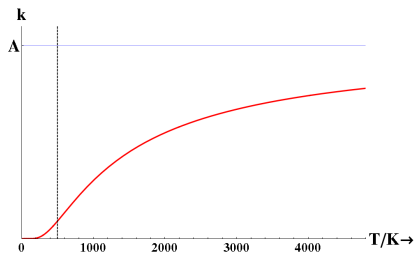
# Velocidad de reacción y temperatura: ecuación de Arrhenius

- Para las reacciones elementales, la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura viene recogida de manera bastante razonable por la **Ley de Arrhenius**:

$$k = A e^{-E_a/(R T)}$$

- donde  $A$  es el llamado **factor preexponencial** y  $E_a$  es la **energía de activación** del proceso.
- En la formulación original de la ley, tanto  $A$  como  $E_a$  se toman como constantes independientes de  $T$  y características del proceso.

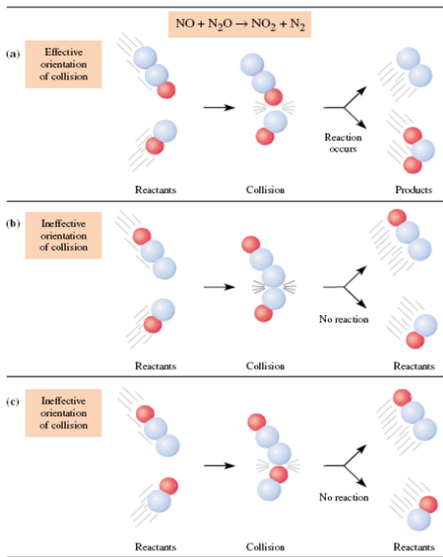
# Velocidad de reacción y temperatura: ecuación de Arrhenius



# Teoría de colisiones y teoría del estado de transición

- Los modelos teóricos se aplican a las etapas elementales en las que transcurre la reacción (**mecanismos de reacción**).
- Los modelos teóricos manejados habitualmente son los basados en la teoría de colisiones de esferas rígidas, la teoría del complejo activado o **estado de transición** y la **dinámica molecular** (clásica y cuántica).
- La **teoría de colisiones de esferas rígidas** se aplica a reacciones elementales bimoleculares en las que las moléculas se consideran esferas rígidas.
- Para que se produzca una reacción entre dos moléculas, B y C, éstas deben chocar. No todos los choques dan lugar a la reacción. La reacción se produce si y sólo si la energía total molecular (vibracional, traslacional y rotacional) supera una **energía umbral**,  $E_{umbral}$  y las moléculas chocan en una orientación apropiada.
- Durante la reacción se mantiene la distribución de equilibrio de las velocidades moleculares (ley de Maxwell-Boltzmann).

# Teoría de colisiones y teoría del estado de transición



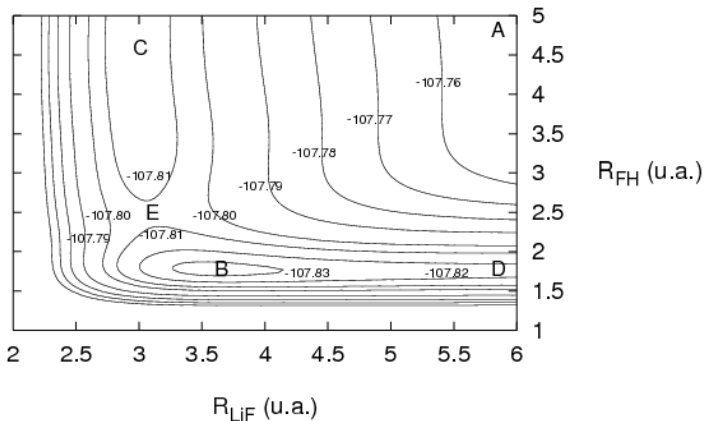
## El modelo de la supermolécula

- El conjunto de todos los núcleos (más la nube electrónica) forman una supermolécula.
- Hay ciertas disposiciones geométricas de los núcleos de la supermolécula que se asocian con los reactivos, otras con los productos y otras con el estado de transición.
- Los núcleos pueden moverse por una superficie de energía potencial generada por las repulsiones nucleares y la energía electrónica.
- Una reacción química se toma como el paso de los núcleos de la región correspondiente a los reactivos a la correspondiente a los productos.
- Generalmente, ese paso se hace superando una barrera (**punto silla o estado de transición o complejo activado**) que separa ambas regiones.



# Teoría de colisiones y teoría del estado de transición

El modelo de la supermolécula, Superficie de energía potencial  
 $\text{Li} + \text{HF} \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$

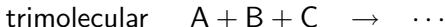


# Mecanismos de reacción

- La gran mayoría de los procesos químicos no ocurren por transformación directa de los reactivos en productos. La transformación suele producirse en **etapas elementales** que implican otras **especies intermedias** además de los reactivos y productos. El conjunto de etapas elementales asociado a una reacción global recibe el nombre de **mecanismo de reacción**.
- Para una reacción global dada puede existir más de un mecanismo de reacción.
- Conocido el mecanismo de reacción es posible obtener (a veces mediante aproximaciones) la ecuación cinética.
- La existencia de ecuaciones cinéticas sin orden definido es un signo claro de procesos en varias etapas. Las ecuaciones cinéticas con orden de reacción definido pueden estar asociadas a procesos elementales y **también** a mecanismos de reacción complejos.
- La ecuación de Arrhenius se suele cumplir razonablemente bien para las etapas elementales.

## Molecularidad

- A diferencia de los procesos globales, en las etapas elementales la estequiometría está ligada a la ecuación cinética del proceso.
- Por eso, la ecuación debe reflejar lo que ocurre a escala molecular, es decir, debe incluir únicamente el número de moléculas que interaccionan directamente en la etapa (**molecularidad**).

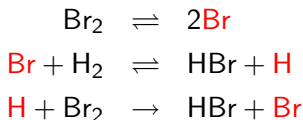


## Ejemplo de mecanismo de reacción

- La reacción global:  $\text{Br}_2(g) + \text{H}_2(g) \rightarrow 2\text{HBr}(g)$  (entre 500K y 1500K) tiene una ecuación cinética experimental:

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k_n [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k_d [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

y transcurre a través del siguiente mecanismo:



- Las especies en rojo son los **intermedios de reacción**.

# Catálisis homogénea y heterogénea

- Un **catalizador** es una sustancia que afecta a la velocidad de reacción sin consumirse.
- Los catalizadores actúan modificando el camino de la reacción, proporcionando una vía alternativa que, por lo general, requiere menor energía de activación.
- La velocidad de la reacción catalizada aumenta respecto a la de la reacción sin catalizador.
- En algunos casos, un producto puede actuar como catalizador. Entonces se dice que la reacción es **autocatalizada**.
- Si el catalizador se encuentra en la misma fase que los productos la catálisis es **homogénea**, en caso contrario es **heterogénea**.
- Los catalizadores deben aparecer en la ecuación de velocidad. No obstante, en aquellos casos en que su concentración permanece constante, ésta puede agruparse con la constante de velocidad en una **constante aparente**.