

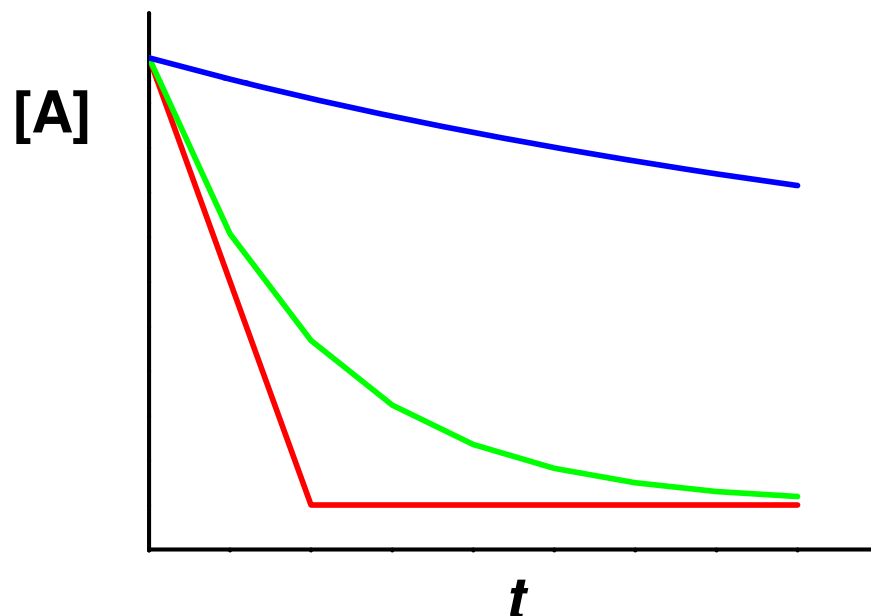
Tema 5

CINÉTICA QUÍMICA

- Velocidad de reacción
- Velocidad media e instantánea
- Ecuación de velocidad
- Vida media
- Modelos teóricos de la Cinética Química
- Velocidad de reacción y temperatura
- Mecanismos de reacción
- Catálisis

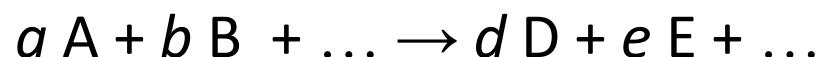
Velocidad de reacción

- 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 una reacción es la rapidez con que se modifica la concentración de un reactivo o producto con el tiempo.



Velocidad media e instantánea

- La velocidad, en general, varía con el transcurso de la reacción.
- La **velocidad instantánea** de reacción de un sistema:



se define como:

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

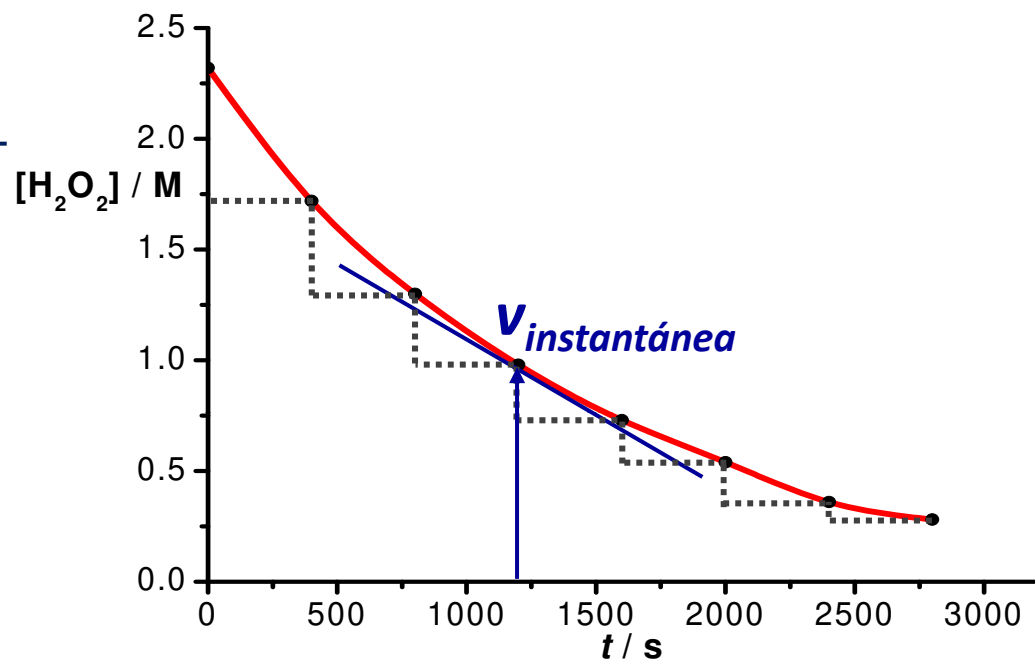
- La **velocidad media** viene dada por:

$$v_{media} = \frac{1}{\nu_i} \frac{\Delta[i]}{\Delta t} = \frac{-1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{-1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \dots = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t} = \frac{1}{e} \frac{\Delta[E]}{\Delta t} = \dots$$

Velocidad media e instantánea

■ Ejemplo: $\text{H}_2\text{O}_2 (aq) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (l) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (g)$

t (s)	Δt (s)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (M)	$\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]$ (M)	v_{media} (M s^{-1})
0		2.32		
400	400	1.72	-0.60	$15.0 \cdot 10^{-4}$
800	400	1.30	-0.42	$10.5 \cdot 10^{-4}$
1200	400	0.98	-0.32	$8.0 \cdot 10^{-4}$
1600	400	0.73	-0.25	$6.3 \cdot 10^{-4}$
2000	400	0.54	-0.19	$4.8 \cdot 10^{-4}$
2400	400	0.36	-0.15	$3.8 \cdot 10^{-4}$
2800	400	0.28	-0.11	$2.8 \cdot 10^{-4}$



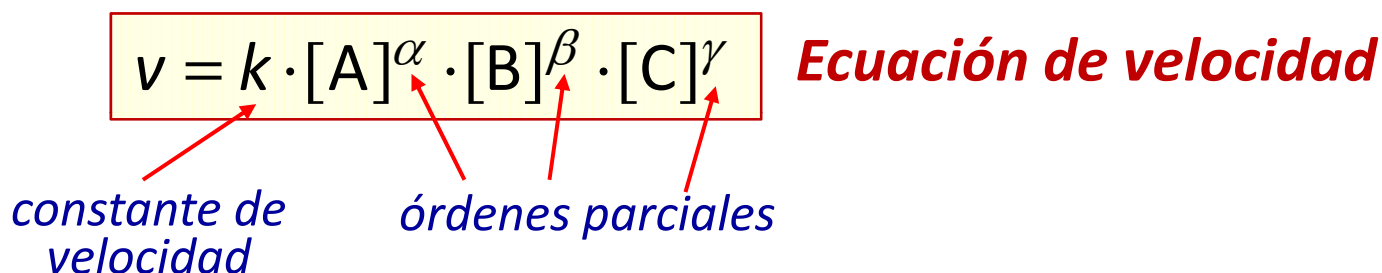
Ecuación de velocidad

- La ecuación de velocidad 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.
- La ecuación de velocidad solo se puede determinar experimentalmente.

Ecuación de velocidad

- En muchos sistemas reactivos, la ecuación adopta una forma especialmente sencilla, ya que depende solo de las concentraciones de reactivos. En estos casos se dice que la reacción tiene *orden definido*.

- Ejemplo: $a A + b B + c C \rightarrow d D + e E$



- k es la constante de velocidad, que es característica de cada reacción. Su valor es función de la temperatura y varía con la presencia de catalizadores. Sus unidades dependen del orden de reacción.

Ecuación de velocidad

- Se denomina **orden parcial** respecto a una sustancia al exponente a que aparece elevada la concentración de dicha sustancia. En el ejemplo anterior, α , β y γ son los órdenes de reacción respecto de A, B y C, respectivamente.

- El **orden total**, n , es la suma de los órdenes parciales:

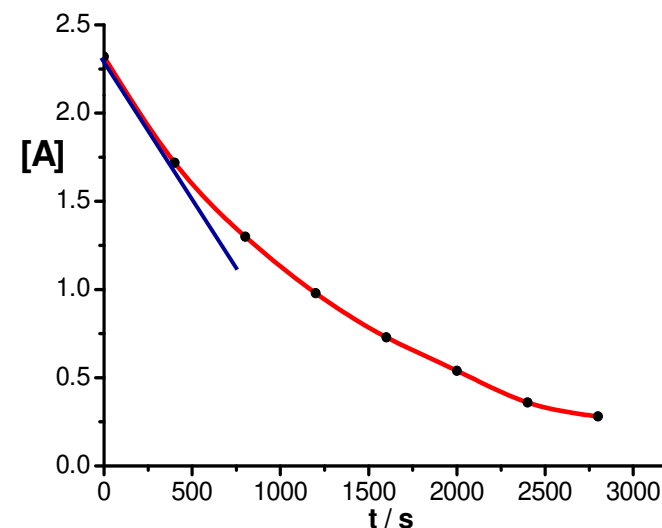
$$n = \alpha + \beta + \gamma$$

- Los órdenes de reacción pueden ser números positivos, cero o negativos, enteros o fraccionarios y no están ligados a los coeficientes estequiométricos de la reacción global.

Ecuación de velocidad

Método de las concentraciones iniciales

- Uno de los métodos para determinar la ecuación de velocidad es el ***método de las concentraciones iniciales***, 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).
- Consiste en medir velocidades de reacción para diferentes experimentos, en los que ***se varía la concentración inicial de alguno de los reactivos***.



Ecuación de velocidad

■ Ejemplo: $a A + b B \rightarrow d D + e E$

- Se parte de la ecuación cinética:

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

- Tomando logaritmos:

$$\log v = \log k + \alpha \cdot \log [A] + \beta \cdot \log [B]$$

- Midiendo la velocidad de reacción para distintas composiciones de partida, el problema se transforma en un ajuste lineal multivariado.
- Como resultado del ajuste, se determinan la constante de velocidad y los órdenes parciales de reacción.

Ecuación de velocidad

<i>experimento</i>	[A]	[B]	<i>v</i>
①	$[A]_1$	$[B]_1$	v_1
②	$[A]_2$	$[B]_2$	v_2
③	$[A]_3$	$[B]_3$	v_3

$$\left. \begin{array}{l} \log v_1 = \log k + \alpha \cdot \log [A]_1 + \beta \cdot \log [B]_1 \\ \log v_2 = \log k + \alpha \cdot \log [A]_2 + \beta \cdot \log [B]_2 \\ \log v_3 = \log k + \alpha \cdot \log [A]_3 + \beta \cdot \log [B]_3 \end{array} \right\} \rightarrow k, \alpha, \beta$$

Ecuación de velocidad

- Otra posibilidad es realizar pares de experimentos, en las mismas condiciones pero variando únicamente la concentración de uno de los reactivos.

<i>experimento</i>	[A]	[B]	<i>v</i>
①	$[A]_1$	$[B]_1$	v_1
②	$[A]_2 = [A]_1$	$[B]_2$	v_2
③	$[A]_3$	$[B]_3 = [B]_2$	v_3

$$\left. \begin{aligned}
 \log v_1 &= \log k + \alpha \cdot \log [A]_1 + \beta \cdot \log [B]_1 \\
 \log v_2 &= \log k + \alpha \cdot \log [A]_1 + \beta \cdot \log [B]_2 \\
 \log v_3 &= \log k + \alpha \cdot \log [A]_3 + \beta \cdot \log [B]_2
 \end{aligned} \right\}
 \begin{aligned}
 \beta &= \frac{\log(v_1 / v_2)}{\log([B]_1 / [B]_2)} \\
 \alpha &= \frac{\log(v_2 / v_3)}{\log([A]_1 / [A]_3)}
 \end{aligned}$$

Ecuación de velocidad

Ecuación de velocidad integrada

- A partir de la ecuación de velocidad es posible establecer cómo cambian las concentraciones de los reactivos con el tiempo.
- Las ecuaciones concentración-tiempo se llaman *ecuaciones de velocidad integradas*.
- Resultan de la integración de la ecuación de velocidad, que es una ecuación diferencial.
- La ecuación de velocidad integrada depende del orden de la reacción.

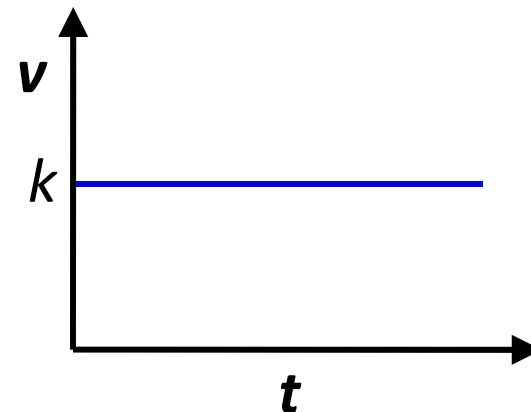
Ecuación de velocidad

Ecuación de velocidad integrada: *reacción de orden 0*



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

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

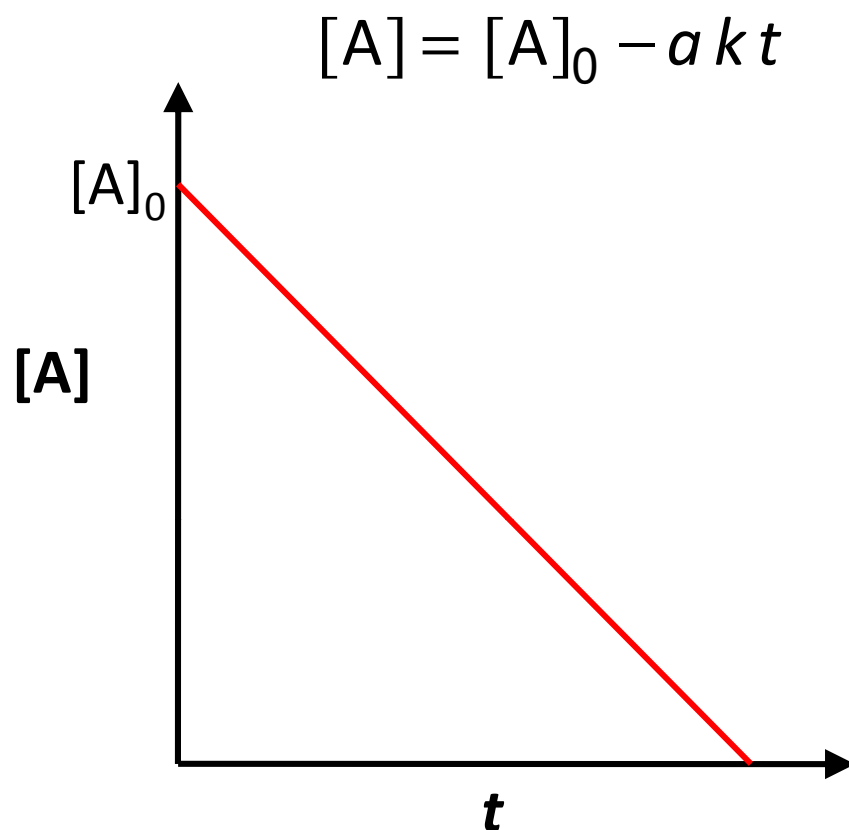


- Integrando entre las condiciones iniciales $([A]_0, t_0)$ y las correspondientes a un tiempo arbitrario t ($[A]_t \equiv [A], t$):

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -a \cdot k \int_{t_0}^t dt$$

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

Ecuación de velocidad



- La representación gráfica de $[A]$ vs. t es una recta de pendiente negativa.
- La pendiente es $-a k$.
- Las unidades de k son las mismas que las de la velocidad: $M s^{-1}$ ó $mol L^{-1} s^{-1}$.

Ecuación de velocidad

Ecuación de velocidad integrada: *reacción de orden 1*



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

- Integrando entre las condiciones iniciales ($[A]_0, t_0$) y las correspondientes a un tiempo arbitrario t ($[A]_t \equiv [A], t$):

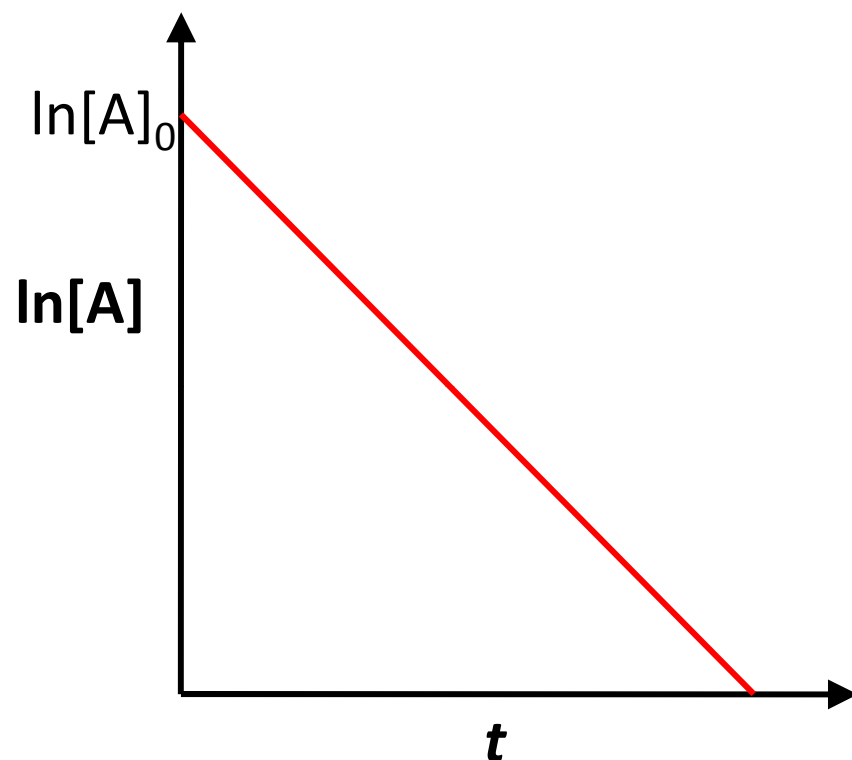
$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -a \cdot k \int_{t_0}^t dt$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -a k t \rightarrow [A] = [A]_0 \exp(-a k t)$$

$$v = k[A] = k[A]_0 \exp(-a k t)$$

Ecuación de velocidad

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -a k t \rightarrow [A] = [A]_0 \exp(-a k t)$$



- La representación gráfica de $\ln[A]$ vs. t es una recta de pendiente negativa.
- La pendiente es $-ak$.
- Las unidades de k son tiempo^{-1} .

Ecuación de velocidad

Ecuación de velocidad integrada: *reacción de orden 2*

$a A \rightarrow \text{productos}$

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

- Integrando entre las condiciones iniciales ($[A]_0, t_0$) y las correspondientes a un tiempo arbitrario t ($[A]_t \equiv [A], t$):

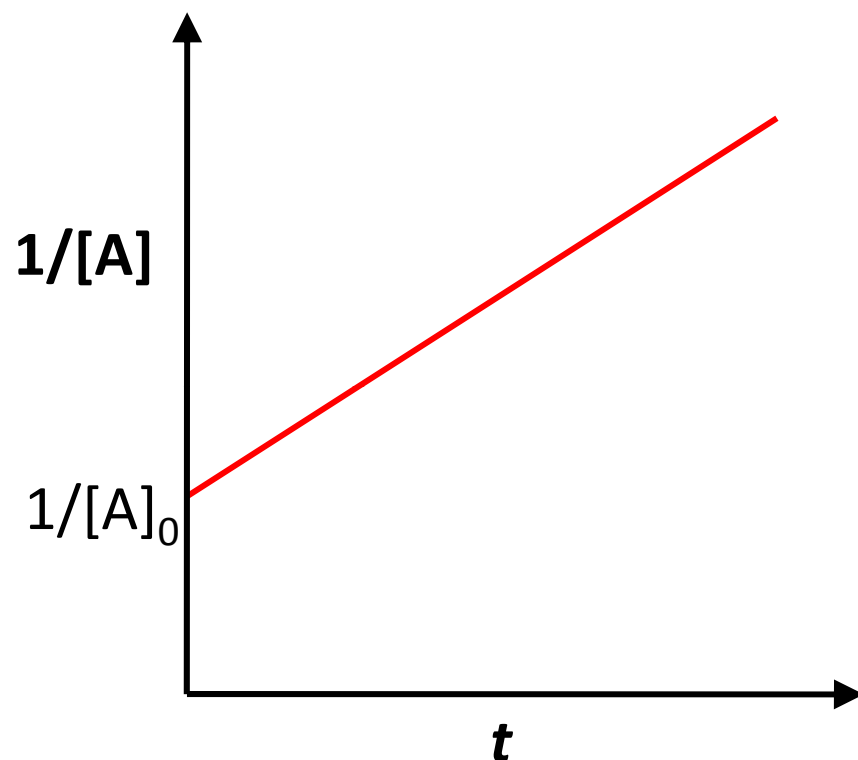
$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = a \cdot k \int_{t_0}^t dt \rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = a k t$$

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

$$v = k[A]^2 = k \frac{1}{\left(\frac{1}{[A]_0} + a k t \right)^2}$$

Ecuación de velocidad

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



- La representación gráfica de $1/[A]$ vs. t es una recta de pendiente positiva.
- La pendiente es $a k$.
- Las unidades de k son $M^{-1} \text{ tiempo}^{-1}$.

Ecuación de velocidad

Ecuación de velocidad integrada - *comparativa*

- Podemos determinar gráficamente el orden de reacción a partir de pares de valores ($[A]_t$, t):

	<i>Ec. velocidad</i>	<i>Ec. integrada</i>	<i>Relación lineal</i>
Orden 0	$v = k$	$[A] = [A]_0 - akt$	$[A]$ vs. t
Orden 1	$v = k [A]$	$\ln([A]/c_0) = \ln([A]_0/c_0) - akt$	$\ln[A]$ vs. t
Orden 2	$v = k [A]^2$	$1/[A] = 1/[A]_0 + akt$	$1/[A]$ vs. t

Ecuación de velocidad

- *Ejemplo:* en el estudio de la reacción de descomposición de



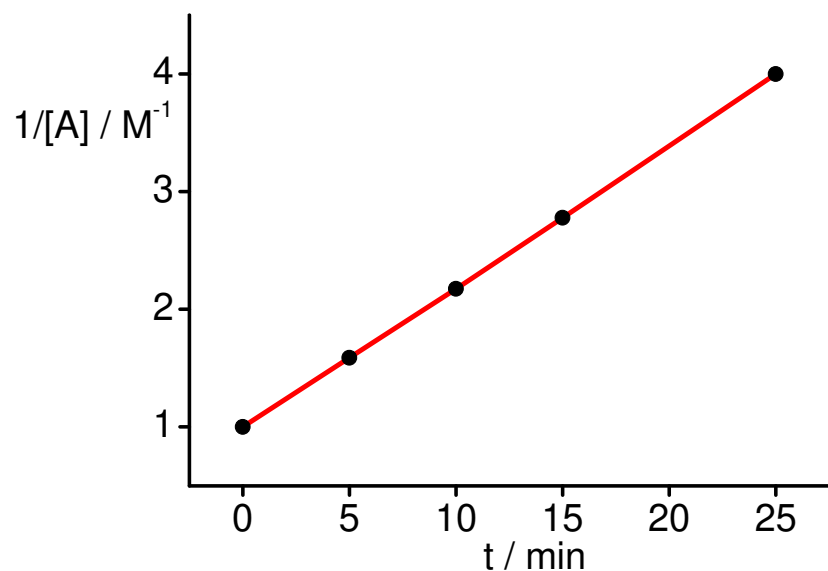
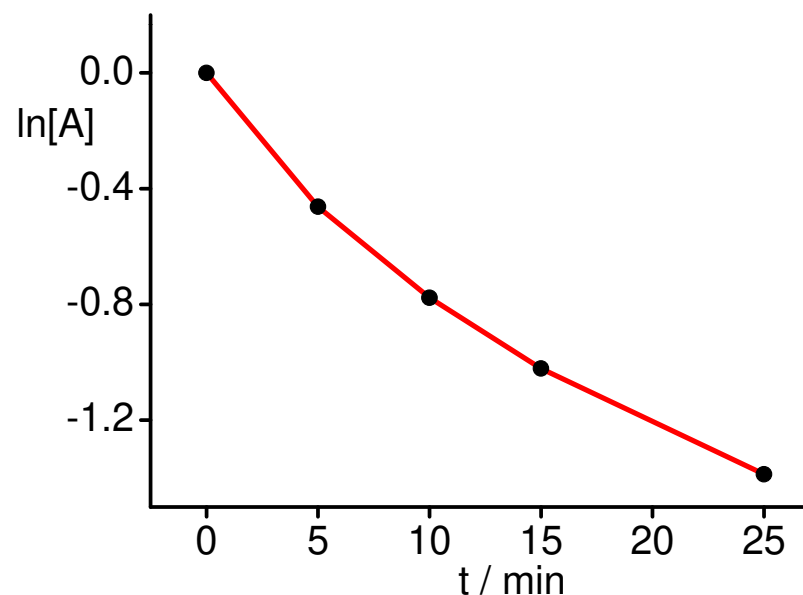
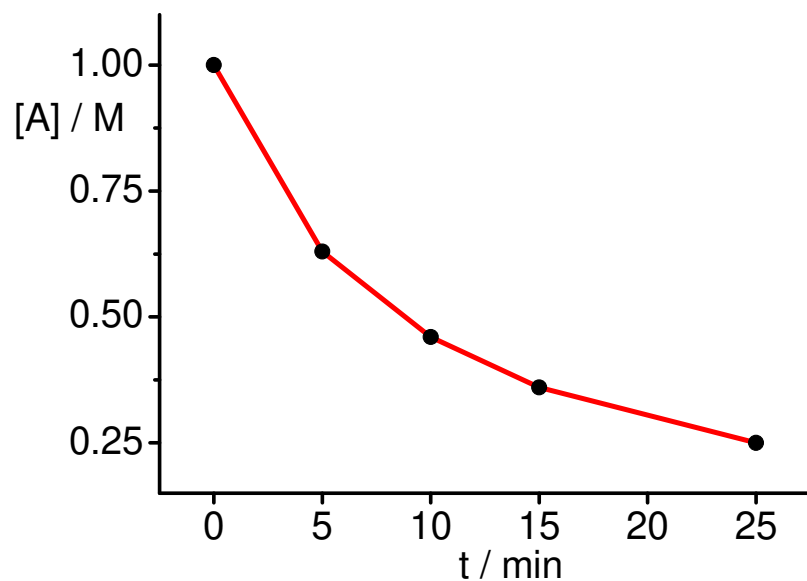
se obtuvieron los siguientes datos:

$t, \text{ min}$	0	5	10	15	25
$[A], \text{ M}$	1.00	0.63	0.46	0.36	0.25

Establece el orden de la reacción y calcula la constante de reacción.

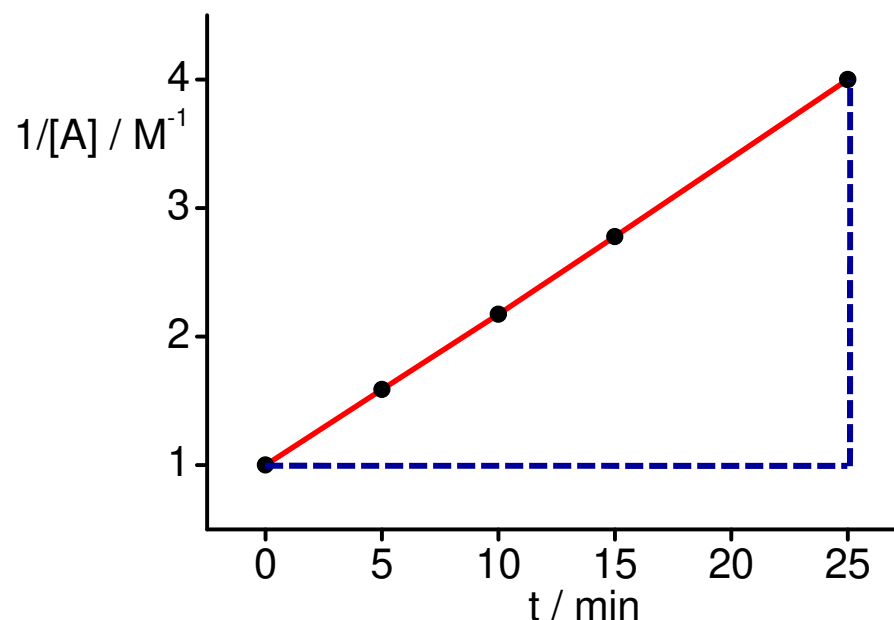
$t, \text{ min}$	$[A], \text{ M}$	$\ln[A]$	$1/[A], \text{ M}^{-1}$
0	1.00	0.00	1.0
5	0.63	-0.46	1.6
10	0.46	-0.78	2.2
15	0.36	-1.02	2.8
25	0.25	-1.39	4.0

Ecuación de velocidad



La reacción es de *segundo orden*, la representación de $1/[A]$ vs t es una recta.

Ecuación de velocidad



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

La constante de velocidad es la pendiente de la recta:

$$k = \frac{(4 - 1)\text{mol}^{-1} \text{ L}}{(25 - 0)\text{min}} = 0.12 \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$$

Ecuación de velocidad

Ecuación de velocidad integrada – *varios reactivos*

- La aplicación del método integral en el caso de ecuaciones en las que interviene más de un reactivo se simplifica mucho si se trabaja con reactivos en exceso (*método del aislamiento de Ostwald*).
- 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 considerar como constantes a lo largo del experimento.

Ecuación de velocidad

■ Ejemplo: $a A + b B \rightarrow d D + e E$

$$v = \frac{-1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{-1}{b} \frac{d[B]}{dt} = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

- En exceso de reactivo B:

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

- En exceso de reactivo A:

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

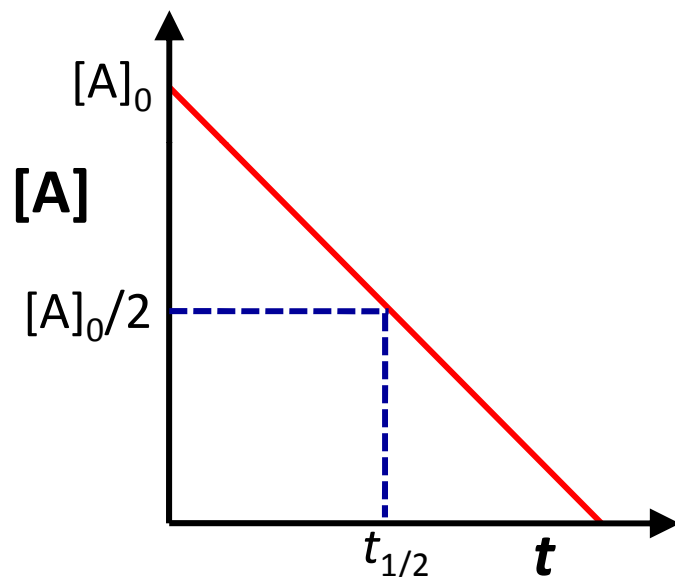
- Las constantes de velocidad aparentes ($k_{[A]} = k \cdot [A]_0^\alpha$ y $k_{[B]} = k \cdot [B]_0^\beta$) y los órdenes de reacción se determinan como se vio antes.
- La constante de velocidad real se obtiene a partir de las aparentes y las concentraciones de los reactivos en exceso.

Vida media

- La **vida media, $t_{1/2}$** , de una reacción es el tiempo necesario para consumir la mitad de un reactivo:

$$t = t_{1/2} \rightarrow [A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2}$$

- Ejemplo: orden 0*



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

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - a k t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 a k}$$

Velocidad de reacción y temperatura

Ley 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**:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

donde A es el llamado **factor preexponencial** y E_a es la **energía de activación de la reacción**.

- En la formulación original de la ley, tanto A como E_a se consideran constantes independientes de T y características del proceso.

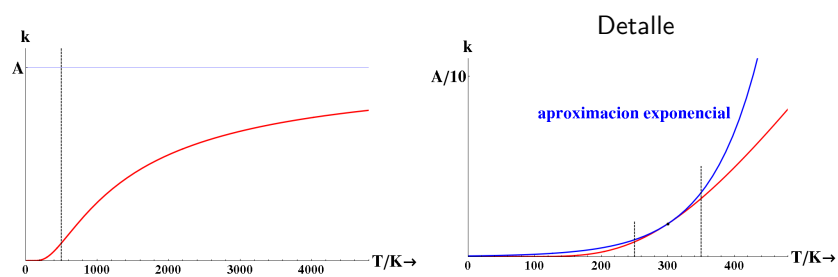
Tiempo de semidescomposición

- Para una reacción implica un reactivo único, el **tiempo de semidescomposición**, τ , se define como el tiempo que debe transcurrir para que la cantidad de reactivo se reduzca a la mitad de su valor inicial: $[A]_{\tau} = [A]_0/2$.
- Para reacciones de órdenes 0, 1 y 2, los tiempos de semidescomposición son (tomando $a = 1$):

orden	0	1	2
τ	$\frac{[A]_0}{2k}$	$\frac{\log 2}{k}$	$\frac{1}{k [A]_0}$

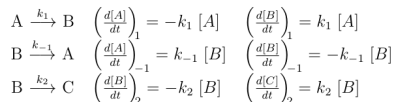
- Si en la reacción interviene más de un reactivo, se habla de tiempo de semirreacción de un reactivo concreto (que se debe especificar).

La dependencia de las constantes de velocidad con la temperatura



Ejemplo 2 de mecanismo de reacción

Consideremos la reacción química: $A \rightarrow C$ que transcurre a través del mecanismo formado por las siguientes *etapas elementales*:



Es decir, las variaciones netas de las concentraciones de cada especie vendrán dadas por:

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_1 + \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{-1} = -k_1 [A] + k_{-1} [B] \\ \frac{d[B]}{dt} &= \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_1 + \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_{-1} + \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_2 = k_1 [A] - k_{-1} [B] - k_2 [B] \\ \frac{d[C]}{dt} &= \left(\frac{d[C]}{dt}\right)_2 \end{aligned}$$

Por tanto, se pueden obtener las concentraciones de las especies A, B y C como funciones del tiempo, a partir de las condiciones iniciales y de los valores de las constantes k_1 , k_{-1} y k_2 correspondientes a las tres etapas.

Este mecanismo, pese a su simplicidad, recoge las características esenciales de muchos mecanismos reales. Por ello, resulta interesante examinar el comportamiento de las concentraciones a lo largo del tiempo para diferentes relaciones entre los valores de las constantes k_1 , k_{-1} y k_2 .

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:

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

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

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