

Tema 12: Estudio Cinético de las Reacciones Químicas

12.1. Velocidad de reacción

12.2. Ley de velocidad y órdenes de reacción

12.3. Determinación de los órdenes de reacción

12.4. Dependencia con la temperatura: Energía de Activación

12.5. Mecanismos de reacción

12.6. Catálisis

12.1 Velocidad de Reacción

- La cinética química es el estudio de las velocidades de las reacciones químicas y de los mecanismos mediante los que tienen lugar. La cinética química introduce la variable tiempo en el estudio de las reacciones químicas y estudia el camino que siguen los reactivos para convertirse en productos. Muchas veces este camino necesita que los reactivos superen barreras de energía (activación) para que la reacción se produzca, y ello determina la velocidad de la reacción.
- La velocidad de reacción es la rapidez con que se modifica la concentración de un producto o un reactivo al transcurrir el tiempo.

- Por ejemplo, podemos seguir la siguiente reacción en disolución acuosa 1) controlando la velocidad de los productos o 2) controlando la velocidad de los reactivos



...sabiendo que a los 38.5 segundos $[\text{Fe}^{2+}] = 0.001\text{M}$

Controlando la velocidad de los productos

$$\text{Velocidad formación } [\text{Fe}^{2+}] = \frac{\Delta[\text{Fe}^{2+}]}{\Delta t} = \frac{0.001\text{M}}{38.5\text{s}} = 2.6 \times 10^{-5} \text{Ms}^{-1}$$

$$\text{Velocidad formación } [\text{Sn}^{4+}] = \frac{\Delta[\text{Sn}^{4+}]}{\Delta t} = \frac{0.0005\text{M}}{38.5\text{s}} = 1.3 \times 10^{-5} \text{Ms}^{-1}$$

Controlando la velocidad de los reactivos

$$\text{Velocidad desaparición } [\text{Fe}^{3+}] = \frac{\Delta[\text{Fe}^{3+}]}{\Delta t} = -\frac{0.001\text{M}}{38.5\text{s}} = -2.6 \times 10^{-5} \text{Ms}^{-1}$$

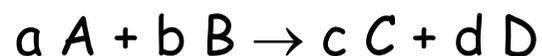
$$\text{Velocidad desaparición } [\text{Sn}^{2+}] = \frac{\Delta[\text{Sn}^{2+}]}{\Delta t} = -\frac{0.0005\text{M}}{38.5\text{s}} = -1.3 \times 10^{-5} \text{Ms}^{-1}$$

De las cuatro velocidades anteriores, ¿Cuál será la velocidad de reacción?



La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) recomienda definir una velocidad de reacción general

En general:



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

$$v(t) = \frac{1}{2} \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = \frac{d[\text{Sn}^{4+}]}{dt} = - \frac{1}{2} \frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = - \frac{d[\text{Sn}^{2+}]}{dt} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ Ms}^{-1}$$

Ejemplo: Dada la reacción $A + 3B \rightarrow 2C + 2D$ calcular la velocidad de reacción en M s^{-1} si a los 10 minutos $[B] = 0.9986\text{M}$ y a los 23.2 minutos $[B] = 0.9746\text{M}$

Medida de velocidades de reacción

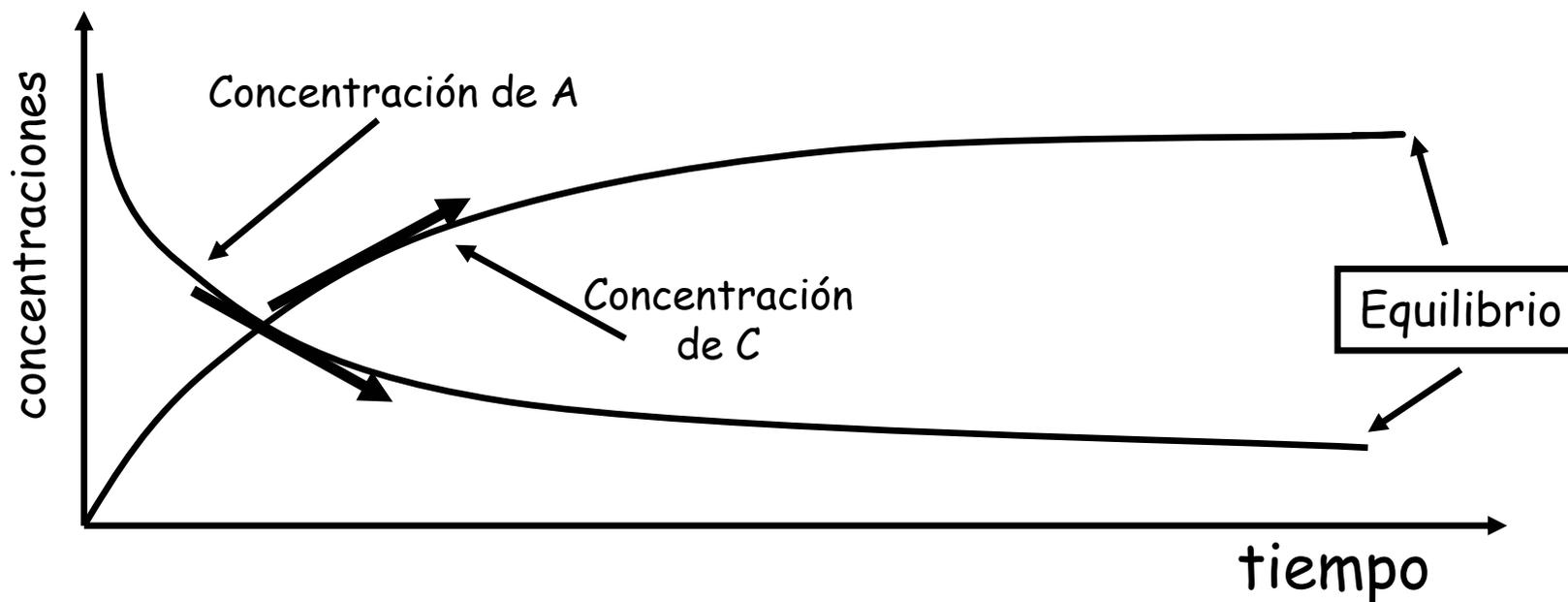
A. Expresada una variación de concentración en un intervalo de tiempo



t (s)	Δt (s)	$[A]$ (M)	$\Delta[A]$ (M)	$v = -\Delta[A]/\Delta[t]$ (Ms ⁻¹)
0		2,32		
	400		-0,6	0,0015
400		1,72		
	400		-0,42	0,00105
800		1,3		
	400		-0,32	0,0008
1200		0,98		

Medida de velocidades de reacción

B. Expresada como la pendiente de una tangente

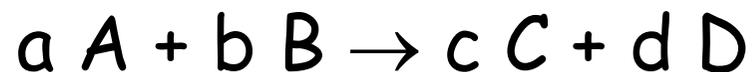


Velocidad de la reacción
(tangente de la curva en
cada punto)



$$v(t) = \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt}$$

12.2 Ley de velocidad y órdenes de reacción



Ley de velocidad: $v = k [A]^m [B]^n \dots$

$m, n \dots =$ órdenes de reacción parciales

$m + n + \dots =$ orden de reacción total

$k =$ constante de velocidad (función de la temperatura, de la propia reacción y -si lo hay- del catalizador)

Pregunta: ¿Cuales son las diferencias entre la velocidad de una reacción y la constante de velocidad de una reacción?

Ejemplos

Reacción de primer orden (orden total 1)



$$v = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

Reacción de segundo orden (orden total 2)



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

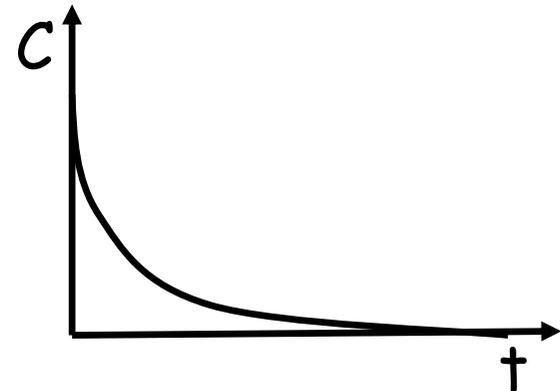
Ecuaciones de velocidad integradas

La ecuación de velocidad integrada da las concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo. Se obtiene por integración de la ley de velocidad:

Ecuación de velocidad: $v = dC/dt = f(C)$
(ecuación diferencial)

Integrando

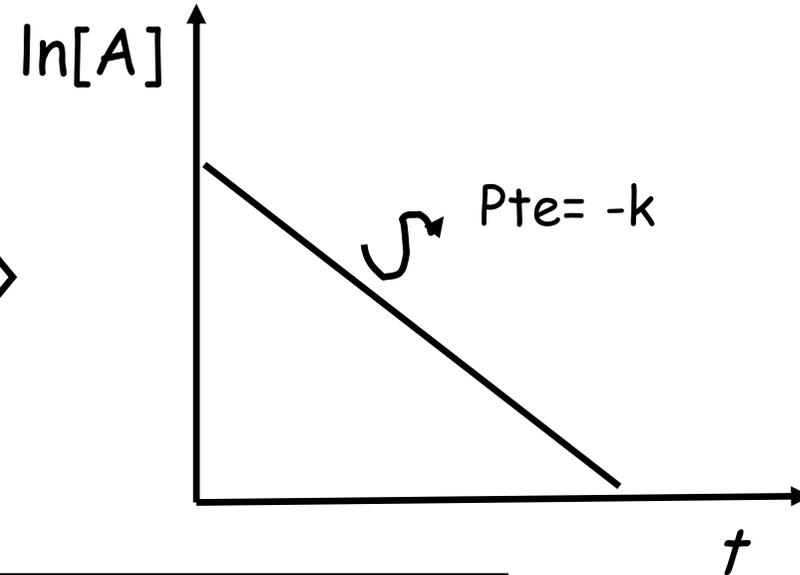
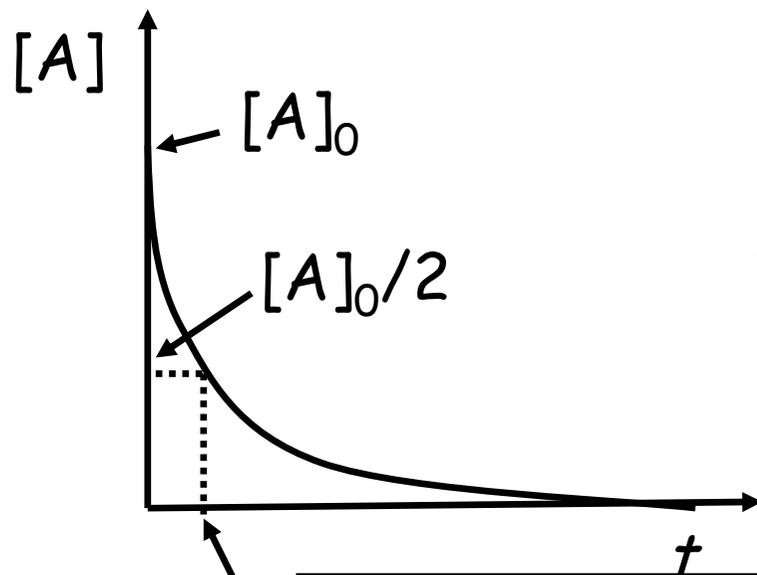
Ecuación integrada: $C = C(t)$



Cinética de primer orden $A \rightarrow C$

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

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

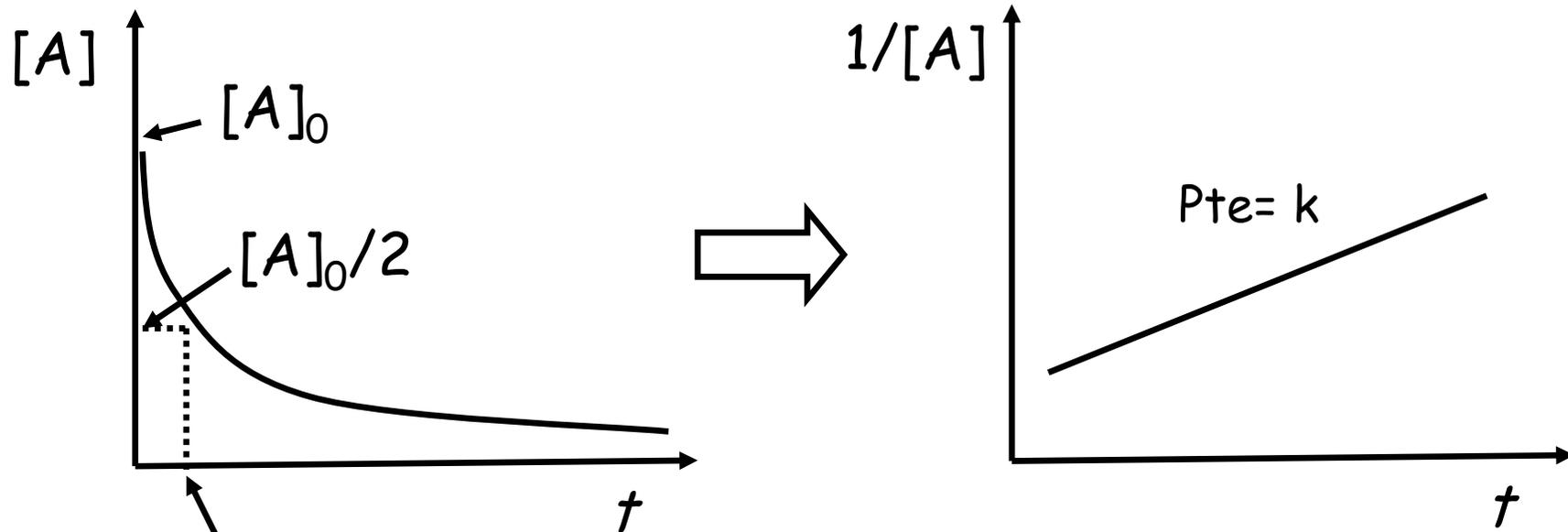


Tiempo de vida medio: tiempo necesario para consumir la mitad de un reactivo

$$t_{1/2} = 1/k \times \ln 2$$

Cinética de segundo orden $A \rightarrow C$

$$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \longrightarrow \boxed{1/[A] = 1/[A]_0 + kt}$$



Tiempo de vida medio:

$$t_{1/2} = 1/(K[A]_0)$$

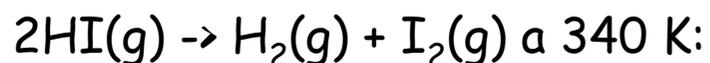
En este caso el tiempo de vida medio depende de la concentración inicial

12.3 Determinación de los órdenes de reacción

A partir de representaciones de datos

Ejemplo-problema

La siguiente tabla corresponde a la reacción



t / min	$[\text{HI}] / \text{mol L}^{-1}$	
0	1.00	Determinar:
5	0.63	1) Orden de reacción
10	0.46	2) Constante de velocidad
15	0.36	3) Vida media
25	0.25	

12.3 Determinación de los órdenes de reacción

Método de las velocidades iniciales

v	[A]	[B]
v ₁	a ₁	b ₁
v ₂	a ₂	b ₂
v ₃	a ₃	b ₃

dos ecuaciones con
dos incógnitas

$$v = k [A]^n [B]^m$$

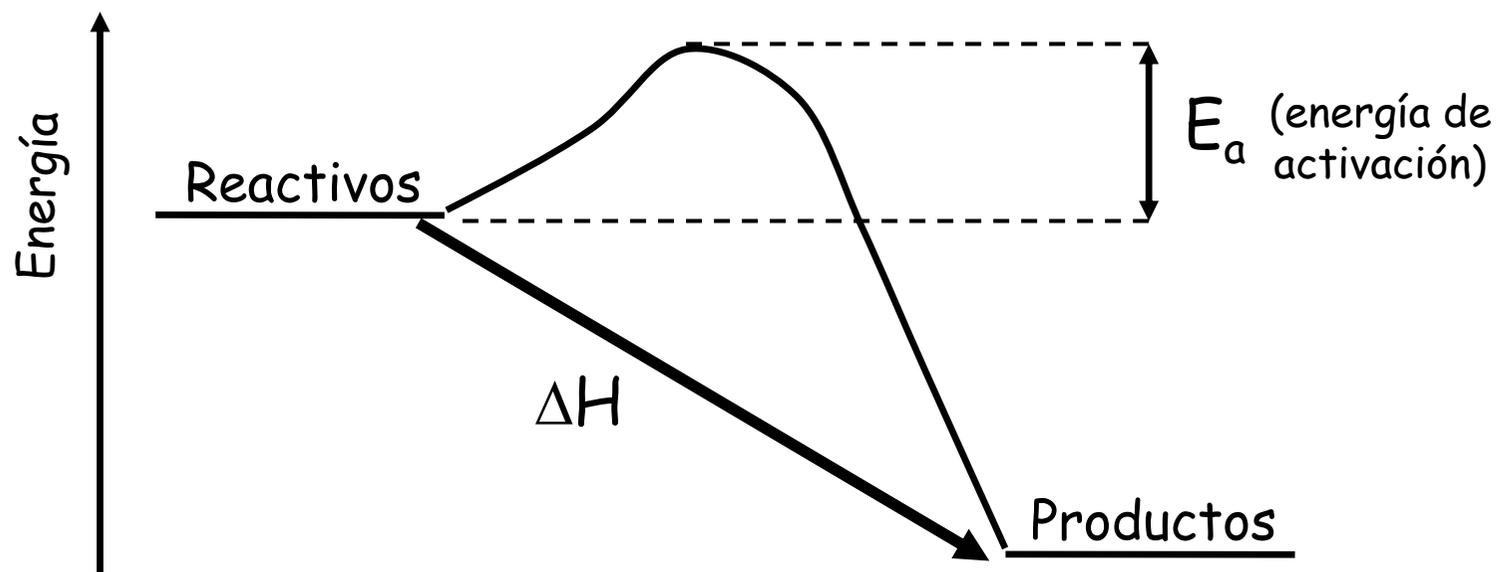
$$\frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{a_1}{a_2} \right)^n \left(\frac{b_1}{b_2} \right)^m$$

$$\frac{v_1}{v_3} = \left(\frac{a_1}{a_3} \right)^n \left(\frac{b_1}{b_3} \right)^m$$

12.4 Energía de activación

Toda reacción química, espontánea o no, lleva aparejada la necesidad de un cierto aporte de energía para iniciarse: energía de activación

• Por ejemplo, para que la reacción de formación del agua dé comienzo es necesario romper los enlaces de la molécula de hidrógeno y de oxígeno:



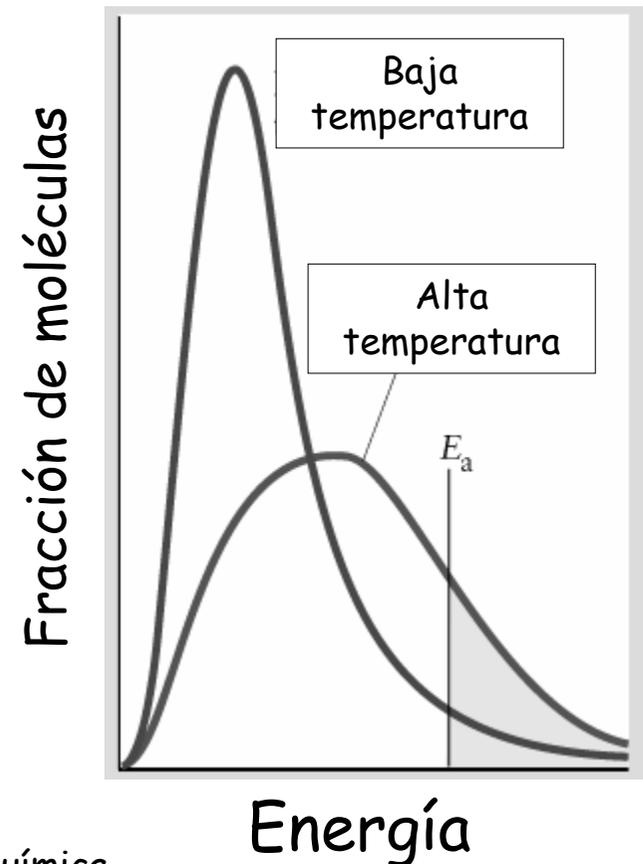
12.4 Dependencia de las velocidades de reacción con la temperatura

Arrhenius (1889) demostró que las constantes de velocidad de muchas reacciones varían con la temperatura según la expresión:

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

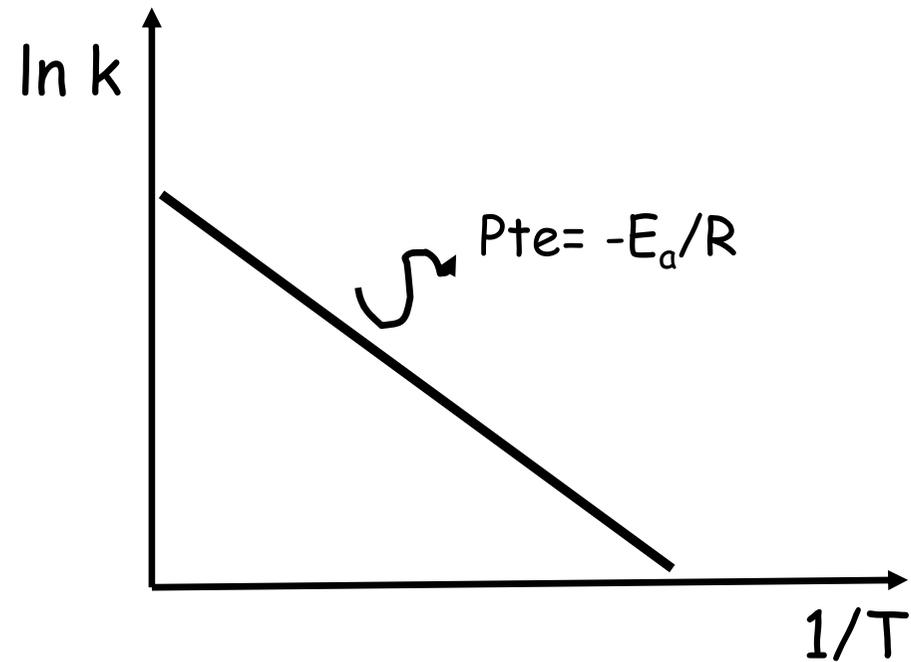
$$\ln k = -E_a/RT + \ln A$$

La figura muestra cómo la fracción de moléculas con energías cinéticas superiores a la energía de activación (áreas sombreadas) es mayor a altas temperaturas.



Determinación de la energía de activación

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



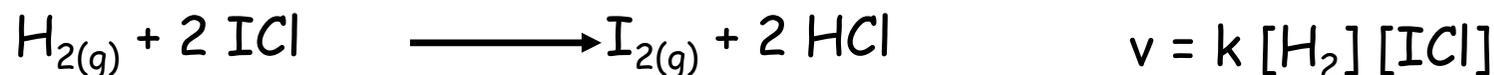
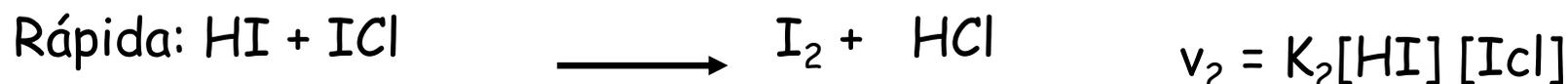
Ejemplo: Uno de los procesos que tienen lugar en nuestro cuerpo es la hidrólisis de la sacarosa, en la que se forma glucosa y fructosa. Calcular la constante de velocidad de dicho proceso a 35 °C dado que a la temperatura corporal, 37 °C, $k = 1.0 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y que la energía de activación es 108 kJ/mol ($R = 8.3145 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

12.5 Mecanismos de reacción

Un mecanismo de reacción es una descripción detallada de una reacción química presentada como una serie de cambios de una sola etapa denominados procesos elementales.



Mecanismo en 2 etapas:



Factores que influyen en la constante de velocidad

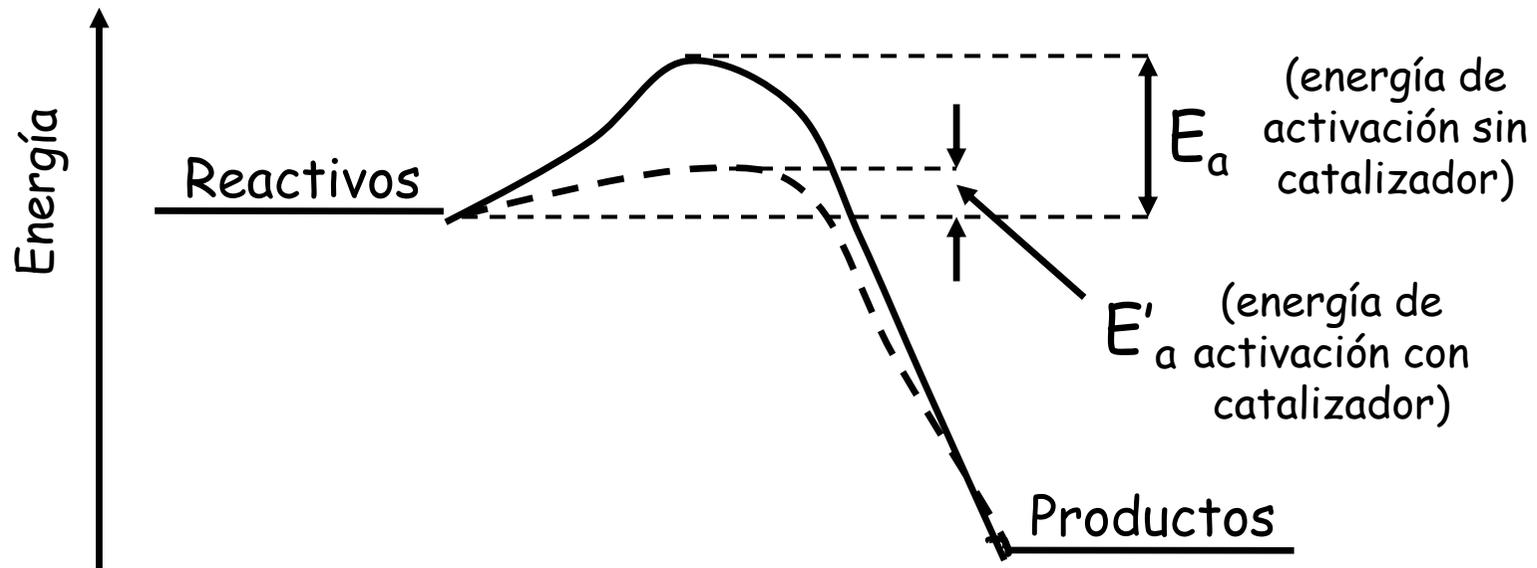
1-Temperatura (ecuación de Arrhenius)

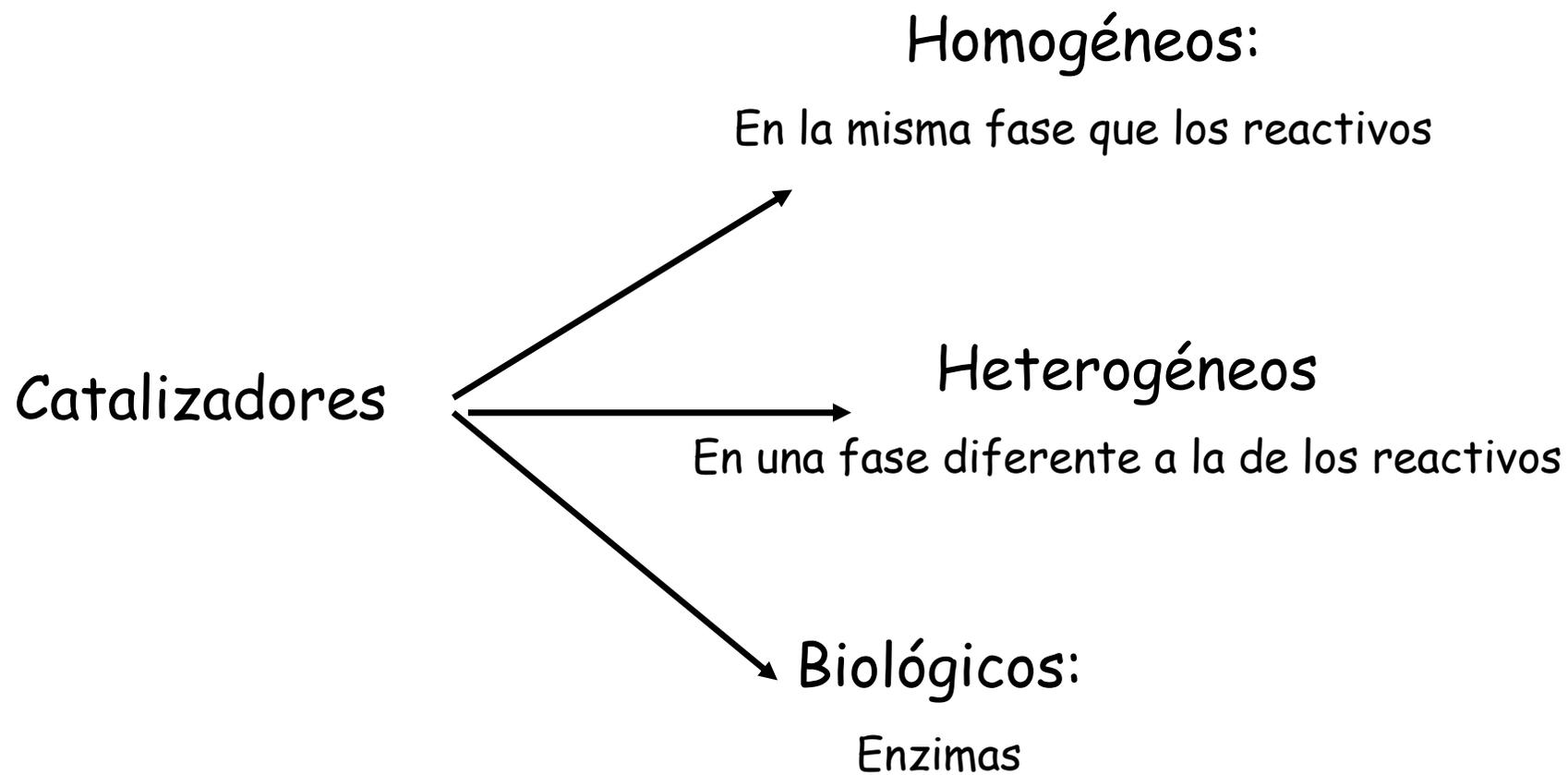
2- Presencia de catalizadores (modifican el mecanismo de reacción)

12.6 Catálisis

Un catalizador es una sustancia que:

- 1- Modifica el mecanismo de reacción
- 2- Rebaja la energía de activación y acelera la reacción
- 3- No modifica las características del equilibrio
- 4- Idealmente, no se gasta en la reacción

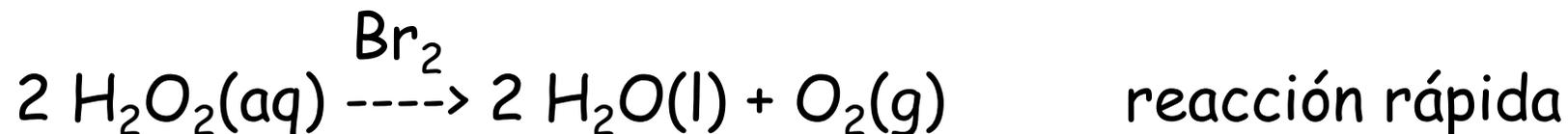
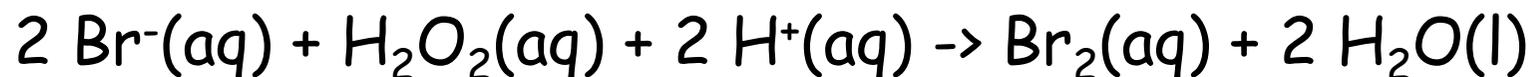




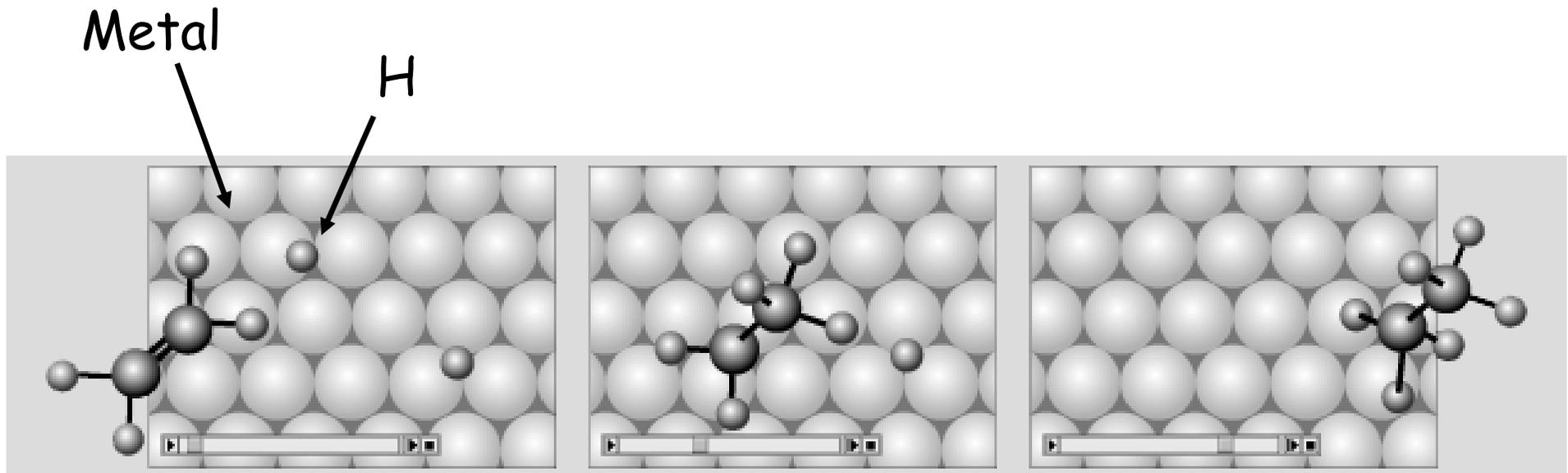
Ejemplo (catálisis homogénea):



Añadiendo pequeñas cantidades de bromo:



Ejemplo (catálisis heterogénea):



El metal absorbe las moléculas favoreciendo la reacción

Enzimas

- Son catalizadores orgánicos muy específicos.
- Sólo realizan la función catalítica en una pequeña parte de la molécula

