

Tema 6

Cinética de las Reacciones Químicas

1

Velocidad de reacción

La **velocidad de reacción** es la rapidez con que se modifica la concentración de un producto o un reactivo al transcurrir el tiempo

Ejemplo de velocidad de reacción: $\text{Br}_2(\text{ac}) + \text{HCOOH}(\text{ac}) \rightarrow 2 \text{HBr}(\text{ac}) + \text{CO}_2(\text{g})$

Tiempo (s)	$[\text{Br}_2]$ (mol/l)	velocidad media
0	0.0120	} $3.8 \cdot 10^{-5}$
50	0.0101	
100	0.0084	$3.4 \cdot 10^{-5}$
150	0.0071	$2.6 \cdot 10^{-5}$
200	0.0059	$2.4 \cdot 10^{-5}$

$$v = -\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{HCOOH}]}{dt} = \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{HBr}]}{2 dt}$$

4

TEMA 6 CINÉTICA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

1. DEFINICIONES BÁSICAS

- CINÉTICA QUÍMICA
- VELOCIDAD DE REACCIÓN
- LEY DE VELOCIDADES Y ÓRDENES DE REACCIÓN
- ECUACIÓN INTEGRADA DE LA VELOCIDAD
- ENERGÍA DE ACTIVACIÓN Y COMPLEJO ACTIVADO
- FACTORES QUE INFLUYEN EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

2. CLASIFICACIÓN DE CATALIZADORES

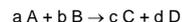
- CATÁLISIS HOMOGÉNEA, HETEROGÉNEA Y ENZIMÁTICA

3. MECANISMOS DE REACCIÓN

- MOLECULARIDAD Y ETAPA ELEMENTAL
- REACCIONES OPUESTAS, PARALELAS, CONSECUTIVAS Y EN CADENA
- SUPOSICIÓN DE EQUILIBRIO
- SUPOSICIÓN DE ESTADO ESTACIONARIO

2

Ley de velocidad y órdenes de reacción



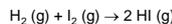
$$\text{Ley de velocidad: } v = k [A]^m [B]^n \dots$$

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

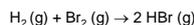
$m + n + \dots$ = orden de reacción total

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

Ejemplos:



$$v = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$$

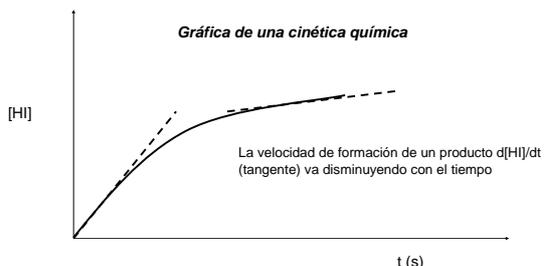


$$v = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}$$

5

1 DEFINICIONES BÁSICAS

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.



3

Ejercicio 1:

Determinar el orden de reacción:
 $\text{CH}_3\text{-Cl}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{-OH}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$
 usando los datos de la tabla

Experiencia	$[\text{CH}_3\text{-Cl}]$ (mol/l)	$[\text{H}_2\text{O}]$ (mol/l)	v ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
1	0,25	0,25	2,83
2	0,50	0,25	5,67
3	0,25	0,5	11,35

Ejercicio 2:

En la obtención del ácido nítrico, una de las etapas principales es la oxidación del óxido nítrico a dióxido de nitrógeno: $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$. Para esta reacción, se ha determinado experimentalmente que su ecuación de velocidad es: $v = k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$ y que la constante de velocidad, a 250°C , vale:

$k = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2}\text{L}^2\text{s}^{-1}$. Calcular la velocidad de oxidación del NO, a dicha temperatura, cuando las concentraciones iniciales (mol L⁻¹) de los reactivos son:

- a) $[\text{NO}] = 0,100 \text{ M}$; $[\text{O}_2] = 0,210 \text{ M}$
 b) $[\text{NO}] = 0,200 \text{ M}$; $[\text{O}_2] = 0,420 \text{ M}$

6

Ecuación integrada de la velocidad

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:

Cinética de primer orden $A \rightarrow C$ **Cinética de segundo orden**

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

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

Tiempo de vida medio: tiempo necesario para consumirla mitad de un reactivo

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

$$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$$

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

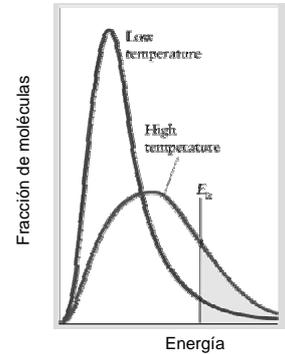
7

Dependencia de las velocidades de reacción con la temperatura

Expresión de Arrhenius

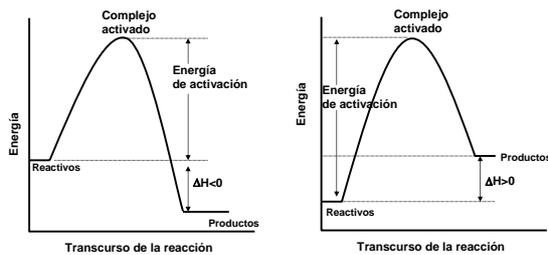
$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

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



10

Energía de activación y complejo activado

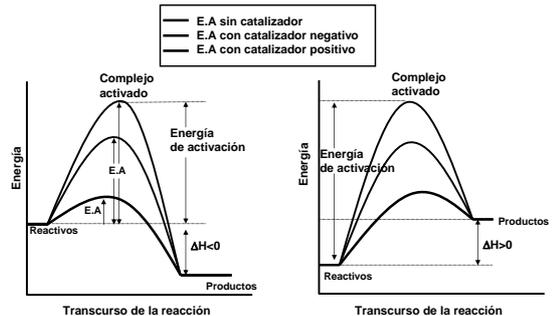


Reacción exotérmica

Reacción endotérmica

8

Dependencia de las velocidades de reacción con un catalizador



Reacción exotérmica

Reacción endotérmica

11

Factores que influyen en la velocidad de reacción

1.- Estado físico de los reactivos

Las reacciones son más rápidas si los reactivos son gaseosos o están en disolución.

En las reacciones heterogéneas la velocidad dependerá de la superficie de contacto entre ambas fases, siendo mayor cuanto mayor es el estado de división.

2.- Concentración de los reactivos

La velocidad de la reacción se incrementa al aumentar la concentración de los reactivos, ya que aumenta el número de choques entre ellos.

3.- Temperatura

Un incremento de la temperatura provoca un incremento en la energía cinética de las moléculas, lo que hace que sea mayor el número de moléculas que alcanza la energía de activación.

4.- Catalizadores

Los catalizadores cambian la energía de activación de una determinada reacción, y por lo tanto varían la velocidad de reacción

9

2 CLASIFICACIÓN DE CATALIZADORES

» **Catalizadores homogéneos:** se encuentran en la misma fase que los reactivos (normalmente solutos en una mezcla de reacción líquida)

» **Catalizadores heterogéneos:** se encuentran en una fase diferente a la de los reactivos (catalizador en fase sólida y los reactivos en fase líquida o gas)

≈ De acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones es posible separar el fenómeno catalítico en tres dominios independientes:

- Catálisis homogénea
- Catálisis heterogénea
- Catálisis enzimática

12

Catálisis homogénea

Todas las especies cinéticamente activas, comprendido el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos.

Inconveniente:

Dificultad de separar el catalizador del medio reaccionante \Rightarrow Presenta un mayor costo que el de los procesos heterogéneos.

La catálisis homogénea en solución (fase líquida) ha sido objeto de numerosos estudios y dentro de ella la *catálisis ácido-base* tiene un lugar muy importante.

13

Catálisis enzimática

\approx Recibe su nombre del catalizador, que es una mezcla o molécula orgánica que generalmente contiene una proteína que forma un coloide liofílico \rightarrow "Enzima".

\approx La catálisis enzimática no pertenece clara y definitivamente al dominio de la catálisis homogénea.

\approx Está caracterizada por selectividades muy elevadas a bajas temperaturas.

\approx Sin la catálisis enzimática no sería posible la vida.

Ejemplos:

) La asimilación del CO_2 por la clorofila de las plantas es un proceso fotoquímico y catalítico

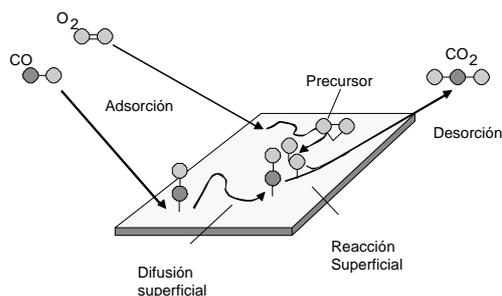
) La formación de las cadenas de RNA

) La transformación por las células, de albúminas, grasas, carbohidratos así como la síntesis de otras moléculas

16

Catálisis heterogénea

ETAPAS EN EL PROCESO CATALÍTICO



14

3 MECANISMOS DE REACCIÓN

En la reacción: $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI} (\text{g}) \quad v = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$

Sin embargo, la mayoría de las reacciones suceden en etapas. El conjunto de estas etapas se conoce como **mecanismo de la reacción**.

Las sustancias que van apareciendo y que no son los productos finales se conocen como **intermedios de reacción**.

La velocidad de la reacción dependerá de las sustancias que reaccionen en la etapa más lenta.

Intermedio de reacción:

- \checkmark Altamente reactivo
- \checkmark Rápidamente alcanzan una concentración baja y constante
- \checkmark No aparecen en las ecuaciones globales

17

Catálisis homogénea vs heterogénea

	Cat. Homogénea	Cat. Heterogénea
Condiciones de reacción	Suaves	Severas
Separación de productos y cat.	Difícil	Fácil
Recuperación del catalizador	Caro	No Requiere
Estabilidad térmica catalizador	Baja	Alta
Tiempo de vida del catalizador	Variable	Alto
Actividad	Alta	Variable
Selectividad	Alta	Media-baja
Sensibilidad al envenenamiento	Baja	Alta
Determinación de propiedades estéricas y electrónicas del catalizador	Viable	Muy Difícil
Determinación del mecanismo	Frecuente	Muy Difícil
Problemas de difusión	Bajo	Importantes

15

Molecularidad

Se llama **molecularidad** al número de moléculas de reactivos que colisionan simultáneamente para formar el complejo activado en una reacción elemental. Así hablamos de reacciones unimoleculares, bimoleculares, trimoleculares, etc...

• Generalmente, en reacciones elementales, coincide con el orden de reacción. Sin embargo, existen casos en los que no coinciden, como las reacciones de hidrólisis en las que interviene una molécula de agua ya que al ser $[\text{H}_2\text{O}]$ prácticamente constante la velocidad es independiente de ésta.

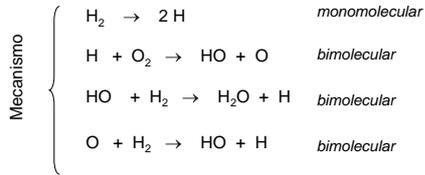
• Es raro que una reacción intervengan más de tres moléculas pues es muy poco probable que chocan entre sí simultáneamente con la energía y orientación adecuadas.

Si una reacción es una etapa elemental bimolecular, tiene una ecuación de velocidad de segundo orden, pero si una ecuación es de segundo orden no podemos decir nada sobre la molecularidad, pues puede ser compleja.

18

Etapa Elemental

Etapa elemental: cada una de las etapas que forman parte de una determinada reacción química compleja



19

Reacciones paralelas o simultáneas

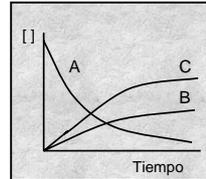
Reacciones en las cuales un reactivo participa simultánea e independientemente en dos reacciones



A se consumirá igual que si participase en una única reacción donde $k = k_1 + k_2$

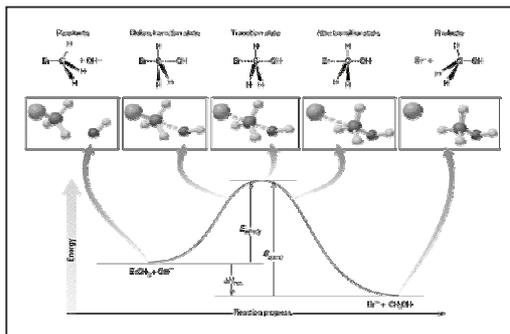
$k_1/k_2 = \text{rendimiento de B} / \text{rendimiento de C}$

Ejemplo



22

Ejemplo de Mecanismo de Reacción

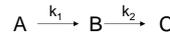


Reacción que ocurre a través de un mecanismo SN_2

20

Reacciones consecutivas o en serie

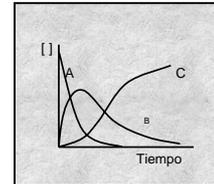
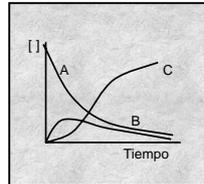
Reacciones en las cuales el producto de una de las etapas elementales es el reactante de la siguiente



hidrólisis de haluros de alquilo

$$k_2 \gg k_1$$

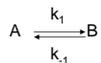
$$k_2 \ll k_1$$



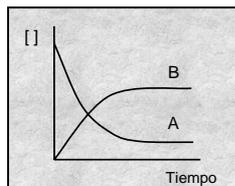
23

Reacciones opuestas o reversibles

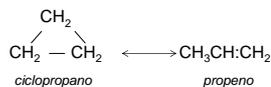
Reacciones que se producen en ambos sentidos y por lo general conducen a un estado de equilibrio



$$V_{\text{directa}} = V_{\text{inversa}}$$



Ejemplo: Isomerización unimolecular



21

Reacciones en cadena

Reacciones complejas compuestas por reacciones

- de iniciación
- de propagación
- de terminación

Los intermediarios son **radicales libres**. Se forman en la etapa de iniciación; dan origen a otros, conservando su número, en las etapas de propagación, y se cancelan en la etapa de terminación.

24

Ejemplo de reacciones en cadena

$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$$

$$Br_2 \xrightarrow{k_1} 2Br^\bullet \quad \text{Iniciación}$$

$$Br^\bullet + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H^\bullet$$

$$H^\bullet + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br^\bullet$$

$$H^\bullet + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br^\bullet$$

$$Br^\bullet + Br^\bullet \xrightarrow{k_5} Br_2 \quad \text{Terminación}$$

25

Mecanismo propuesto para la descomposición del O₃

$$2 O_3 \longrightarrow 3 O_2$$

$$O_3 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} O_2 + O^\bullet$$

$$O^\bullet + O_3 \xrightarrow{k_2} 2O_2$$

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3] - k_{-1}[O_2][O^\bullet] + k_2[O^\bullet][O_3]$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_1[O_3] - k_{-1}[O_2][O^\bullet] + 2k_2[O^\bullet][O_3]$$

$$\frac{d[O^\bullet]}{dt} = k_1[O_3] - k_{-1}[O_2][O^\bullet] - k_2[O^\bullet][O_3]$$

28

Diagrama del estudio cinético de una reacción química: la descomposición del ozono

$2 O_3 \longrightarrow 3 O_2$ Medidas experimentales \longrightarrow Ecuación de velocidad $v = k [O_3]^2 [O_2]^{-1}$

Modelo de mecanismo de reacción
Conjunto de reacciones elementales que satisface los hechos experimentales

$$O_3 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} O_2 + O^\bullet$$

$$O^\bullet + O_3 \xrightarrow{k_2} 2O_2$$

Deducción de la ecuación de velocidad para el mecanismo propuesto

Aproximaciones $\left\{ \begin{array}{l} \text{Equilibrio} \\ \text{Estado Estacionario} \end{array} \right.$

$$v = 2 k_2 K [O_3]^2 [O_2]^{-1}$$

$$v = 3 k_2 K [O_3]^2 [O_2]^{-1}$$

26

Mecanismos de reacción

1. Suposición de equilibrio

Supone una o más reacciones reversibles que permanecen cercanas al equilibrio durante la mayor parte de la reacción, seguidas por una etapa limitante relativamente lenta.

Velocidad₁ = Velocidad₋₁

$$k_1 \text{ y } k_{-1} \gg k_2$$

2. Suposición de estado estacionario

Durante la mayor parte de la reacción la concentración de todos los intermediarios de reacción es constante y pequeña.

La variación de la concentración del intermediario es cero.

$$\frac{d[O^\bullet]}{dt} = k_1[O_3] - k_{-1}[O_2][O^\bullet] - k_2[O^\bullet][O_3] = 0$$

29

Ejemplos de la definición y el uso de los coeficientes estequiométricos

$2A \xrightarrow{k} B$

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

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

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

$A \xrightarrow{k} 2B$

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

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

$$\frac{d[B]}{dt} = 2k[A]$$

27

1. Suposición de Equilibrio

$$v_{dir} = v_{inv} \longrightarrow k_1[O_3] = k_{-1}[O_2][O^\bullet] \longrightarrow \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[O_2][O^\bullet]}{[O_3]} = K_1$$

Despejando [O[•]] $\longrightarrow [O^\bullet] = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2]} = \frac{K_1[O_3]}{[O_2]}$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_1[O_3] - k_{-1}[O_2][O^\bullet] + 2k_2[O^\bullet][O_3]$$

Como en la primera etapa se establece el equilibrio $\frac{d[O_2]}{dt} = 2k_2[O^\bullet][O_3]$

Reemplazando [O[•]] por $\frac{K_1[O_3]}{[O_2]}$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = 2k_2 \frac{k_1[O_3]}{[O_2]} [O_3] = k_2 k_1 \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

30

2. Suposición de Estado Estacionario

$$k_1[O_3] = [O^*] (k_{-1}[O_2] + k_2[O_3])$$

Despejando $[O^*]$
$$[O^*] = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$

Para la formación de O_2

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_1[O_3] - k_{-1}[O_2][O^*] + 2k_2[O^*][O_3]$$

Reemplazando $[O^*]$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_1[O_3] - \frac{k_{-1}[O_2] k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]} + \frac{2k_2[O_3] k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]} \quad 31$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_1[O_3] - \frac{k_{-1}[O_2] k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]} + \frac{2k_2[O_3] k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$

Denominador común

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{k_1[O_3]k_{-1}[O_2] + k_1k_2[O_3]^2 - k_{-1}[O_2]k_1[O_3] + 2k_2k_1[O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{3k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$

Si se supone que $k_{-1}[O_2] \gg k_2[O_3]$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{3k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2]} = 3K_1k_2 \frac{[O_3]^2}{[O_2]} \quad 32$$