

CINETICA

1.- INTRODUCCIÓN

El área de la química que estudia la velocidad o rapidez con la que ocurre una reacción se denomina **cinética química**. La importancia de la cinética química abarca dos aspectos:

- predecir la velocidad que tendrá una reacción en unas condiciones determinadas de presión, temperatura, concentración, catalizador,...
- determinar y comprender el mecanismo por el que tiene lugar una reacción.

La velocidad de una reacción química está afectada por varios factores, de los cuales los más sobresalientes son:

- 1.- Concentración de los reactivos
- 2.- Temperatura
- 3.- Catalizador
- 4.- Estado físico de los reactivos

2.- VELOCIDAD DE REACCION

La velocidad (v) indica la variación de una propiedad con el tiempo.

$$v = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

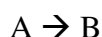
donde: x = propiedad (concentración, presión, conductividad, ...).

La velocidad de la reacción expresa la rapidez con que se consume un reactivo dado o se forma un producto.

Reactantes: desaparecen con el tiempo (signo negativo).

Productos: aparecen con el tiempo (signo positivo).

Para la siguiente reacción:



para un intervalo de tiempo dado, podemos expresar la **velocidad media** de reacción como el aumento del número de moles de B a lo largo de un intervalo de tiempo.

$$\text{Velocidad media de formación de B} = + \frac{\Delta(\text{moles de B})}{\Delta t} = \frac{n_B^f - n_B^o}{t_f - t_o}$$

Podemos también expresar la velocidad en función de las moles de A.

$$\text{Velocidad media de desaparición de A} = - \frac{\Delta(\text{moles de A})}{\Delta t} = - \frac{n_A^f - n_A^o}{t_f - t_o}$$

Velocidad media **formación** de B = Velocidad media de **desaparición** de A

Velocidad en término de concentración. Si el volumen no cambia podemos expresar la velocidad de una reacción en término de la concentración.

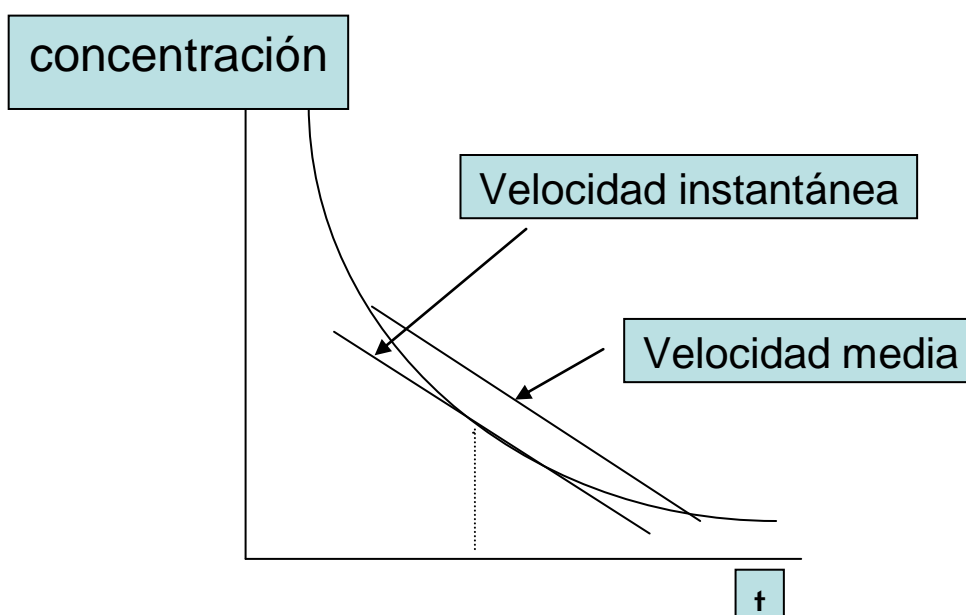
$$\text{Velocidad media formación de B} = + \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

La velocidad instantánea se obtiene de la tangente que toca la curva en el punto de interés. Esto nos da la velocidad a cualquier tiempo.

$$\text{Velocidad instantánea de formación de B} = + \frac{d[B]}{dt}$$

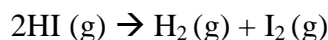
La velocidad instantánea se aproxima a la velocidad media cuando el intervalo de tiempo se acerca a cero.

Normalmente hablaremos de la velocidad instantánea como de la velocidad de una reacción.



Velocidad de reacción y estequiometría. ¿qué sucede cuando las relaciones estequiométricas no son uno a uno?

Para la reacción



puesto que desaparecen dos moles de HI por mol de yodo e hidrógeno, la velocidad de desaparición de HI es el doble de la de aparición de I₂ e H₂.

$$v_{\text{HI}} = 2 v_{\text{I}_2} = 2 v_{\text{H}_2}$$

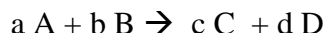
$$v_{\text{HI}} = - \frac{d[\text{HI}]}{dt}$$

$$v_{\text{I}_2} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$$

Para igualar velocidades debemos dividir la velocidad de desaparición de HI por dos

$$v = - \frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$$

En general para una reacción



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

3.- FACTORES DE LOS QUE DEPENDE LA VELOCIDAD.

3.1.- DEPENDENCIA DE LA VELOCIDAD CON LA CONCENTRACION: LEY DE VELOCIDAD. ORDEN DE REACCIÓN.

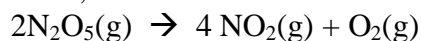
Ecuación de velocidad. Ecuación que relaciona la velocidad de la reacción con las concentraciones de los reactivos.

Las ecuaciones de velocidad para casi todas las reacciones tienen la forma

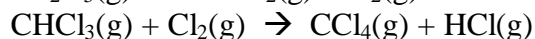
$$v = k [A]^m [B]^n \dots$$

Los exponentes m y n se denominan órdenes de reacción y la suma de los mismos es el orden global de reacción.

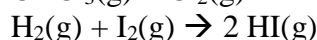
Orden de reacción: El orden de reacción es el factor exponencial que acompaña a la concentración (o cualquier propiedad que se está midiendo, ej. Presión) en la ecuación de velocidad, el cual no está relacionado con la estequiometría de la reacción. Ejemplo



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



$$v = k [\text{CHCl}_3] [\text{Cl}_2]^{1/2}$$



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

El orden de reacción no corresponde a los coeficientes estequiométricos. En muchas reacciones el orden de reacción es 0, 1, 2 o número fraccionario.

Constante de velocidad. Constante que relaciona la velocidad con las concentraciones de los reactivos en la ecuación de velocidad.

$$k = \text{velocidad} / (\text{concentración})^{\text{orden global(n)}}$$

$$\text{Unidades de las constantes de velocidad: } k = \text{M t}^{-1} / \text{M}^n = \text{M}^{1-n} \text{t}^{-1}$$

3.1.1. DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA ECUACION DE VELOCIDAD

La ecuación de velocidad nos indica como cambia la velocidad de una reacción a una temperatura específica conforme modificamos las concentraciones de los reactivos.

La ecuación de velocidad para cualquier reacción química debe determinarse de forma experimental. Existen diferentes métodos para obtener la ley de velocidad de una reacción:

3.1.1.a. Leyes diferenciales de velocidad

3.1.1.b. Velocidades iniciales.

Laboratorio Química Física I

Curso 2009-2010

Clara Gómez

Remedios González

Rafael Viruela

3.1.1.c. Ley integral de velocidad

viene de integrar la ley diferencial de velocidad para un orden de reacción dado. Se debe conocer el orden de reacción.

Leyes integradas para un sólo reactante. Vamos a considerar la obtención de la ley de velocidad para reacciones de tipo $A \rightarrow B$, es decir en que la velocidad se puede expresar en término de la concentración de un único reactivo.

Reacciones de orden cero

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^0 = k$$

Integrando la ecuación diferencial para una concentración inicial $[A]_0$ a tiempo cero.

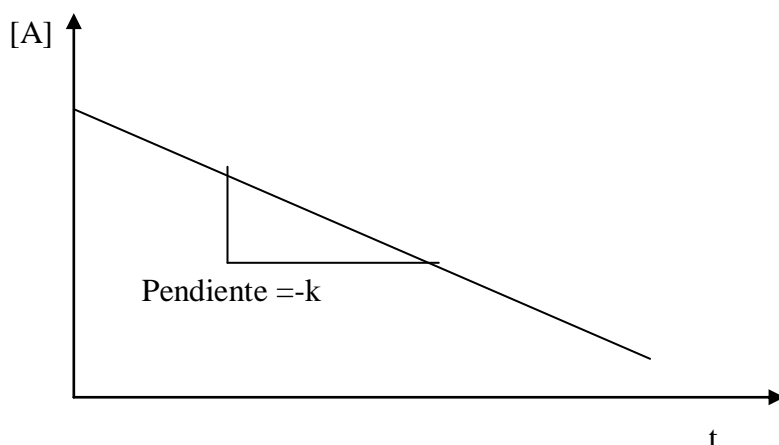
$$- \int d[A] = \int k dt \quad \text{se obtiene} \quad [A] = [A]_0 - kt$$

Ecuación que sigue la ecuación general de una recta. $y = b + mx$

$$b = \text{ordenada en el origen (o.o.)} = [A]_0$$

$$m = \text{pendiente} = -k \text{ (M t}^{-1}\text{)}$$

Representando $[A]$ en función del tiempo se obtendrá una recta pendiente $-k$.



Reacciones de primer orden

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

Integrando la ecuación diferencial para una concentración inicial $[A]_0$ a tiempo cero.

$$- \int d[A] / [A] = \int k dt$$

$$\int d[A] / [A] = - \int k dt$$

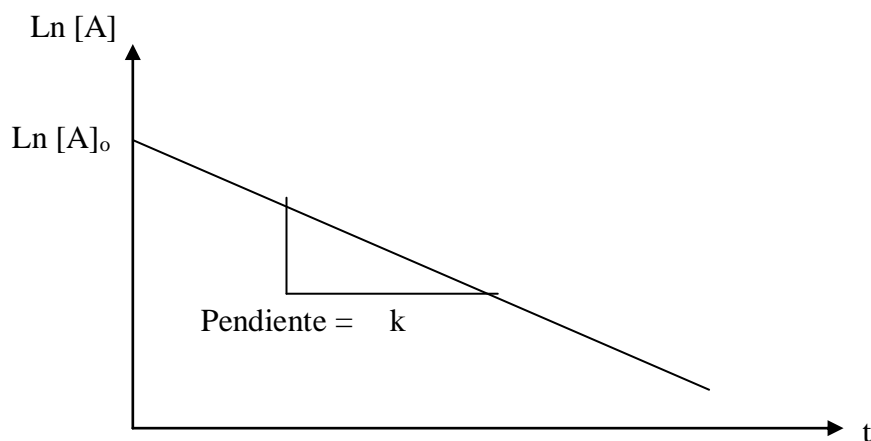
$$\text{Ln} \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$\text{Ln} [A] = \text{Ln} [A]_0 - k t.$$

$$\text{o.o.} = \text{Ln}[A]_0$$

$$\text{pendiente} = -k \text{ (t}^{-1}\text{)}$$

Representando $\text{Ln}[A]$ en función del tiempo se obtendrá una recta pendiente $-k$.



Reacciones de segundo orden.

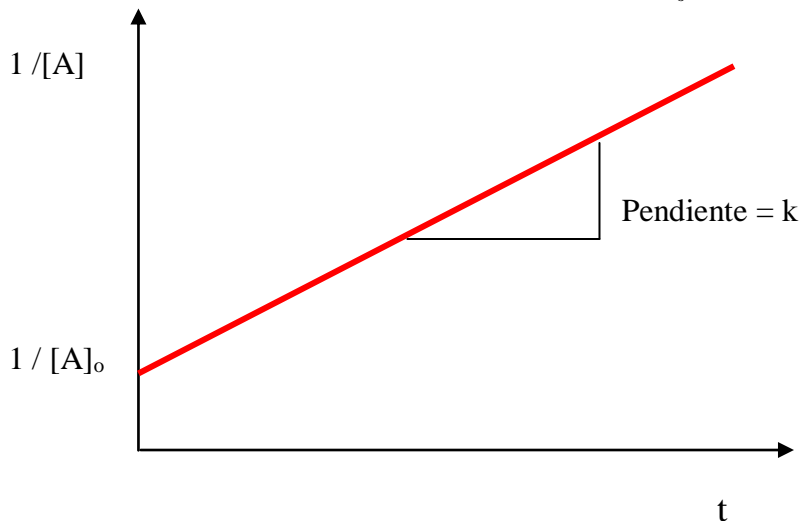
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^2$$

Integrando la ecuación diferencial para una concentración inicial $[A]_0$ a tiempo cero.

$$\int -d[A]/[A]^2 = \int k dt \qquad \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Al representar $\frac{1}{[A]}$ frente al tiempo si la reacción es de segundo orden respecto a A dará

una recta de pendiente k ($M^{-1} t^{-1}$) y ordenada en el origen $\frac{1}{[A]_0}$.



3.1.1.d. Tiempo de vida media.

Tiempo de vida media ($t_{1/2}$): tiempo que debe transcurrir para que la concentración inicial de un reactivo se reduzca a la mitad de su valor.

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

3.1.2. METODO DE AISLAMIENTO DE OSTWALD

Para una reacción dada $A + B \rightarrow \text{productos}$

si la velocidad depende de la concentración de más de un reactivo,

$$v = [A]^a [B]^b$$

la ecuación de velocidad se puede determinar utilizando el método de aislamiento de Ostwald que consiste en planificar las experiencias de forma que la concentración de un reactivo se mantenga constante mientras que la de otro va cambiando. Esto normalmente se logra haciendo que una de las concentraciones esté en exceso de forma que no varíe al transcurrir la reacción.

si $[B] \gg [A] \rightarrow [B] = \text{cte} \rightarrow k' = k [B]^b$

k' se denomina constante aparente de velocidad

Esto simplifica la ecuación de velocidad, haciendo que ésta dependa sólo de la concentración de un reactivo,

$$v = k' [A]^a$$

se utiliza entonces alguno de los métodos descritos anteriormente para obtener el orden de reacción respecto al reactivo A.

3.1.3. DETERMINACION DE LA CONCENTRACION EN FUNCION DEL TIEMPO

Para determinar la ley de velocidad de una reacción utilizando cualquiera de los métodos descritos anteriormente es necesario seguir la evolución de la concentración de alguno de los reactivos o productos con el tiempo. Existen diferentes métodos que podemos clasificarlos en:

Métodos químicos o discontinuos. Consiste en extraer a diferentes tiempos una muestra de la reacción, se detiene la reacción y se valora la muestra para obtener la concentración de reactivo.

La reacción se puede detener por varios procedimientos:

- enfriando,
- eliminando el catalizador
- diluyendo
- añadiendo especies que reaccionen con los reactivos...

Métodos físicos o continuos. Consiste en medir una propiedad que depende de la concentración de un reactivo a lo largo del tiempo.

Ejemplo de propiedades físicas:

- Presión a volumen constante.
- Propiedades ópticas: espectroscopia, polarimetría, refracción.
- Métodos electroquímicos: medidas conductimétricas, potenciométricas..

Estas técnicas son aplicables a reacciones no muy rápidas, para reacciones muy rápidas se utilizan técnicas específicas.

Problema: si la propiedad depende de la concentración de varias especies.

3.2. DEPENDENCIA DE LA VELOCIDAD RESPECTO A LA TEMPERATURA. ECUACION DE ARRHENIUS.

La velocidad de casi todas las reacciones químicas aumenta al aumentar la temperatura.

¿Cómo reflejan las expresiones de velocidad estas observaciones experimentales?

Puesto que la temperatura no afecta mucho la concentración, la constante de velocidad

de reacción debe aumentar al elevarse la temperatura. La constante de velocidad y por tanto la velocidad aumenta con la temperatura. Como regla general un aumento de 10 grados en la temperatura duplica la velocidad de reacción.

Arrhenius encontró que la mayor parte de los datos de velocidades de reacción obedecen la siguiente ecuación

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

Esta ecuación se conoce como **ecuación de Arrhenius**, donde

k es la constante de velocidad.

E_a es la energía de activación,

R es la constante de los gases

T la temperatura absoluta.

A es el factor de frecuencia, se puede suponer constante con la temperatura.

Tomando logaritmos en la ecuación de Arrhenius:

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

Esta ecuación nos permite determinar la E_a conociendo k a dos temperaturas.

$$\ln(k_1/k_2) = E_a/R (1/T_2 - 1/T_1)$$

así como determinar k a una temperatura si conocemos E_a y k a otra temperatura.

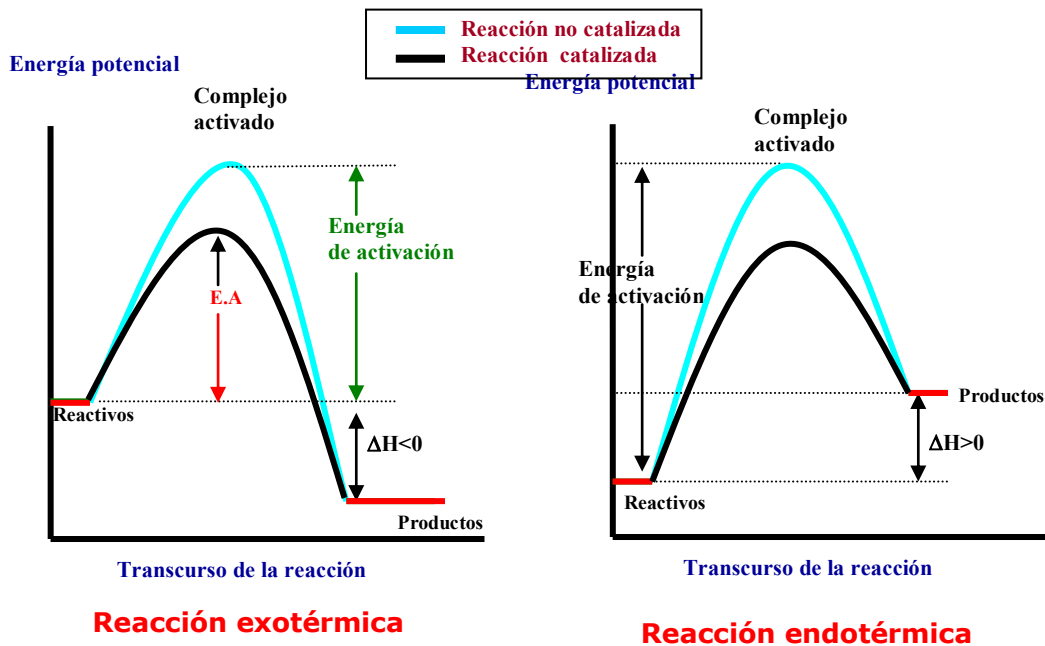
Por otra parte la ecuación $\ln k = \ln A - E_a/RT$ es la ecuación de una recta de pendiente $-E_a/R$ y ordenada en el origen $\ln A$.

3.4. CATALISIS.

Un catalizador es una sustancia que modifica la velocidad de reacción sin sufrir él un cambio permanente en el proceso. El uso de catalizadores es muy frecuente, la mayoría de las reacciones que ocurren en el organismo, la atmósfera, los océanos o en química industrial son afectadas por catalizadores.

Con base a la ecuación de Arrhenius, $k = A \exp(-E_a/RT)$, la constante de velocidad está determinada por la energía de activación, E_a , por el factor de frecuencia, A, y por la temperatura. Un catalizador puede alterar la velocidad de reacción modificando A o E_a . Los efectos catalíticos más espectaculares provienen de reducir la energía de activación. Como regla general un catalizador reduce la energía de activación de la reacción.

Un catalizador reduce la energía de activación de la reacción haciendo normalmente que la reacción tenga lugar por un camino (mecanismo) diferente.



Dependiendo si el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos o no la catálisis se divide en:

3.4.1. CATALISIS HOMOGENEA Tienen lugar cuando el catalizador está presente en la misma fase que los reactivos

3.4.2. CATALISIS HETEROGENEA.

El catalizador esta presente en una fase diferente de las moléculas que reaccionan, normalmente un sólido en contacto con reactivos gaseosos o en disolución.

4. MECANISMOS DE REACCION

El proceso por el cual se lleva a cabo una reacción se denomina mecanismo de reacción. El mecanismo de reacción describe con detalle el orden de ruptura y formación de enlaces y los cambios de las posiciones relativas de los átomos a lo largo de la reacción. Es decir, nos proporciona información de los diferentes **pasos o reacciones elementales** por los que transcurre la reacción. Además el mecanismo de una reacción puede cambiar al cambiar la temperatura y por la presencia de un catalizador. Uno de los objetivos de la cinética química es determinar el mecanismo por el que tiene lugar una reacción.

Molecularidad: número de moléculas que participan en un proceso elemental. Si interviene una sola molécula se dice que la reacción es unimolecular, si intervienen dos bimolecular. Si hay una colisión simultánea de tres moléculas se denominan termoleculares. Los pasos termoleculares son mucho menos probables y se presentan rara vez. La probabilidad de que choquen cuatro o más moléculas con algún grado de regularidad es aún mucho más remota.

Para reacciones que transcurren en más de un paso, el cambio neto que presenta su reacción ajustada suele venir expresado por una serie de pasos elementales que se plasma en un mecanismo de reacción.

oxígeno

La suma de los pasos elementales debe dar la reacción global.

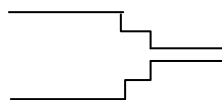
Intermedio de reacción: aparecen en los pasos elementales del mecanismo de reacción pero no es un reactivo o producto. En los mecanismos de pasos múltiples interviene uno o varios intermedios.

La ecuación de velocidad para paso elemental se deduce de la molecularidad de cada paso. Es importante recordar sin embargo, que no podemos saber simplemente con mirar la ecuación química ajustada, si en la reacción interviene un paso elemental o varios.

En la ley de velocidad: orden no equivale a coeficiente estequiometría.

Pasos elementales: orden equivale a molecularidad.

La mayoría de las reacciones tienen lugar a través de mecanismos en varias etapas. Uno de los pasos suele ser mucho más lento. **La velocidad de la reacción no puede ser mayor que la velocidad de la etapa más lenta.** Similar a lo que sucede en un sistema de conducciones. El caudal de líquido queda determinado por el caudal de la conducción de menor sección.



Puesto que el paso más lento limita la velocidad de la reacción a esta etapa se le denomina **etapa determinante de la velocidad de reacción**. La velocidad de las etapas más rápidas anteriores o posteriores a la etapa determinante no influye en la velocidad de la reacción. Es decir, *el paso determinante de la velocidad gobierna la ecuación de velocidad para la reacción global*.