

BIOFÍSICA Y FISICOQUÍMICA

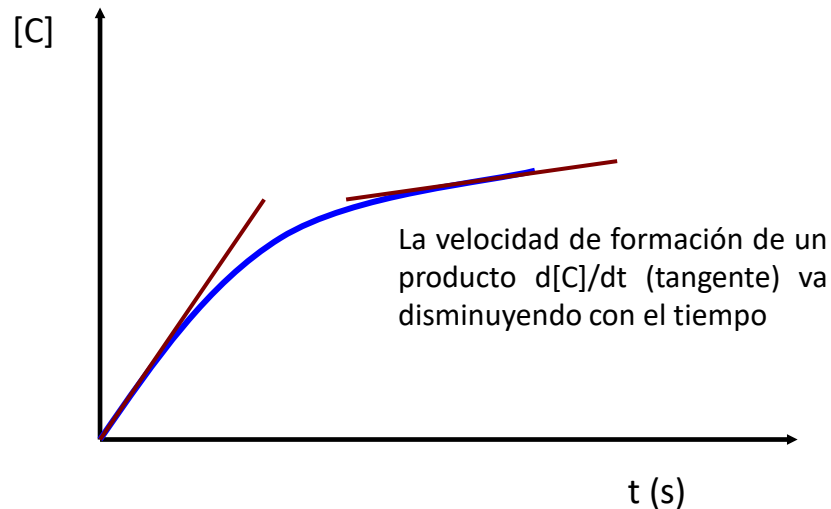
UNIDAD DE APRENDIZAJE 5
TEMA 9. CINÉTICA



**Universidad
Europea**

LAUREATE INTERNATIONAL UNIVERSITIES

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.



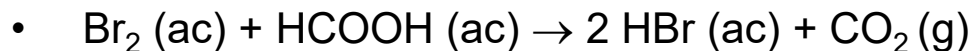
CINETICA FORMAL: estudia la relación formal entre la velocidad y los factores de los que depende

CINETICA MOLECULAR: trata de los aspectos mecanísticos de las reacciones químicas

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



Tiempo (s)	$[\text{Br}_2]$ (mol/l)	vel. 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	$2'4 \cdot 10^{-5}$

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

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.

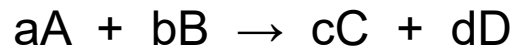
4. Catalizadores

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

LEY DE VELOCIDAD Y ÓRDENES DE REACCIÓN

Expresión matemática que relaciona la velocidad del proceso químico con los factores de los cuales depende

$$v = f([A],[B],[C],\dots,T,P) \quad \text{a } T \text{ y } P \text{ constantes} \quad v = f'([A],[B],[C],\dots)$$



La formulación más sencilla para la ecuación de velocidad es

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

$m, n \dots$ = órdenes de reacción parciales m
 $m + n + \dots$ = orden de reacción total

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

Ejemplos:

- $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2 HI(g) \quad v = k \cdot [H_2] \cdot [I_2]$
- $H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2 HBr(g) \quad v = k \cdot [H_2] \cdot [Br_2]^{1/2}$

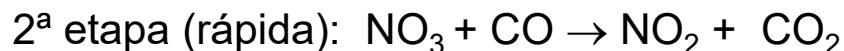
- La reacción: $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI} (\text{g})$ es una reacción elemental (que sucede en una sola etapa) y para que suceda es necesario el choque de dos moléculas (una de H_2 y otra de I_2). Se dice que es una reacción “bimolecular”
- Se llama **molecularidad** al número de moléculas de reactivos que colisionan simultáneamente para formar el complejo activado en una reacción elemental.
- Se trata de un número entero y positivo.
- 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 los 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 choquen entre sí simultáneamente con la energía y orientación adecuadas.

MECANISMOS DE REACCIÓN



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

La reacción $\text{NO}_2 (\text{g}) + \text{CO} (\text{g}) \rightarrow \text{NO} (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g})$ sucede en dos etapas:



La reacción global es la suma de las dos.

NO_3 es un intermedio de reacción.

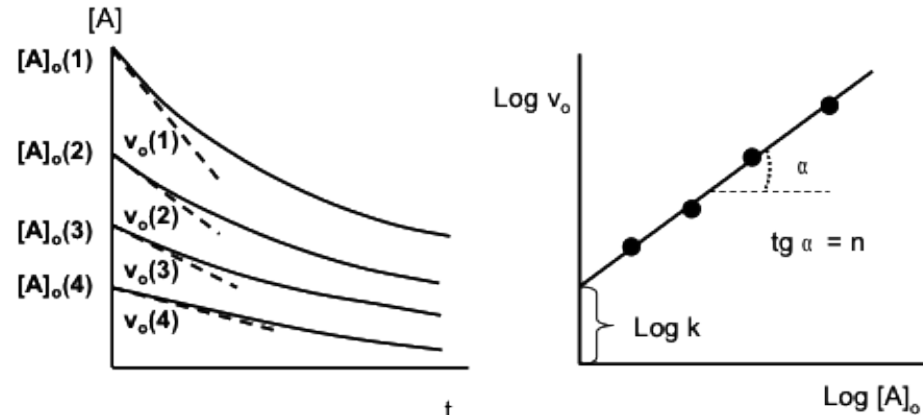
En la etapa lenta intervienen dos moléculas de NO_2 , luego $v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA ECUACIÓN DE VELOCIDAD

Método diferencial: se basa en la medida de la $\vec{v}$ de reacción a partir de las curvas concentración-tiempo.

Suponiendo una ecuación de velocidad

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



Tomando logaritmos quedará:

$$\log v = \log k + n \log [A]$$

Ecuación de una recta: $y = A + BX$

Si representamos $\log v$ frente a $\log [A]$ obtenemos:

$\log K$ ordenada en el origen y n pendiente de la recta.

PROBLEMA 1



En la siguiente tabla se dan las velocidades de descomposición del acetaldehído medidas para diferentes porcentajes de descomposición y para una concentración inicial de 10 mol/L:

% Descomposición	0	10	20	30	40	50
$v \cdot 10^4 \text{ (mol L}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$	3,03	2,4	1,83	1,53	1,11	0,82

Determina la ecuación de velocidad.

PROBLEMA 2



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

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

Cálculo el orden de reacción de cada uno de los reactivos: para ello tengo que considerar el que permanece constante y el que varía.

Experimento 1 y 2 : $[\text{CH}_3\text{-Cl}]$ varía, $[\text{H}_2\text{O}]$ constante

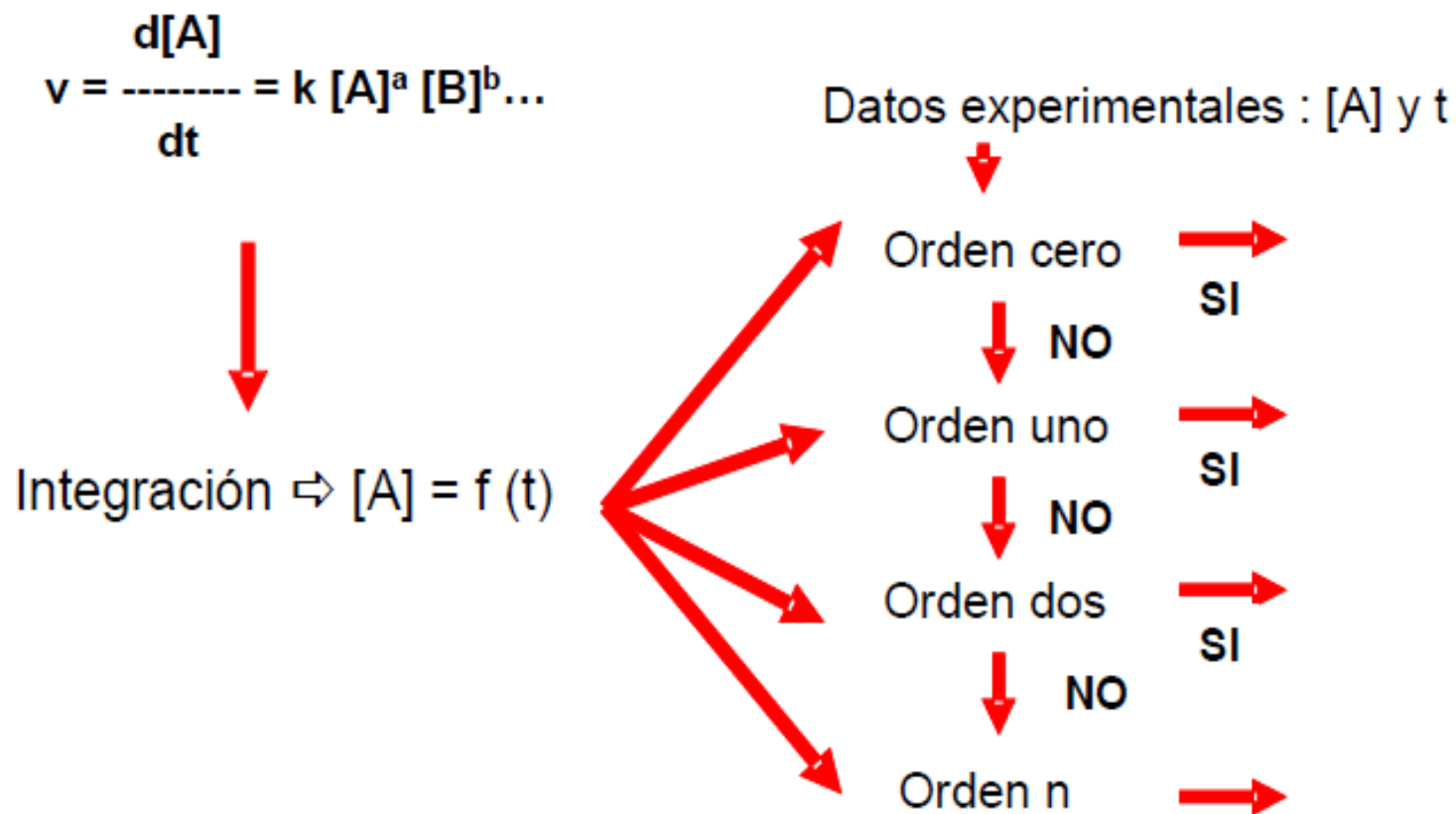
$[\text{H}_2\text{O}] = \text{constante}$

$$v = k[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CH}_3\text{Cl}]^n$$

$$v = k_a \cdot [\text{CH}_3\text{Cl}]^n$$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k}{k} \left(\frac{[c_1]}{[c_2]} \right)^n$$

Método de integración



ECUACIONES DE VELOCIDAD INTEGRADAS: ORDEN CERO



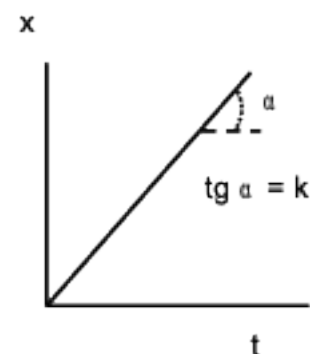
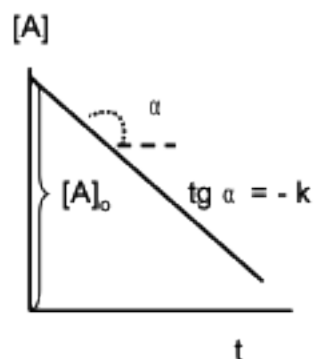
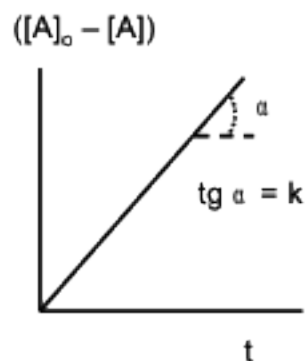
$$v = - \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k[A]^0$$

t	[A]	[P]
0	$[A]_0 \equiv a$	0
t	$[A] \equiv (a-x)$	x

$$[A]_0 - [A] = kt$$

$$[A] = [A]_0 - kt$$

$$x = kt$$



Tiempo de vida media: tiempo necesario para que la concentración inicial del reactivo se reduzca a la mitad

para una reacción de orden cero se deduce que

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

ECUACIONES DE VELOCIDAD INTEGRADAS: ORDEN UNO



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

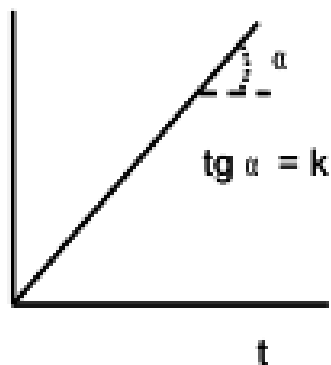
t	[A]	[P]
0	$[A]_0 \equiv a$	0
t	$[A] \equiv (a-x)$	x

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

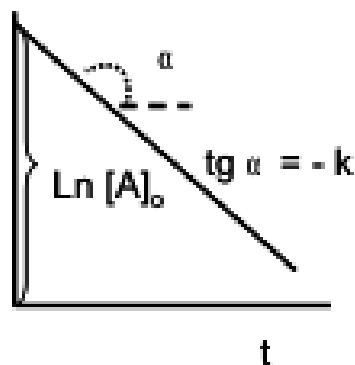
$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

$$\ln(a-x) = \ln a - kt$$

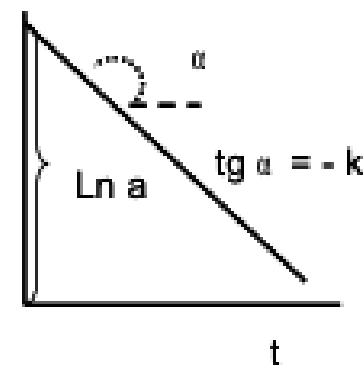
$\ln ([A]_0 / [A])$



$\ln [A]$



$\ln (a-x)$



tiempo de vida media para una reacción de orden uno

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

ECUACIONES DE VELOCIDAD INTEGRADAS: ORDEN DOS: TIPO I



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

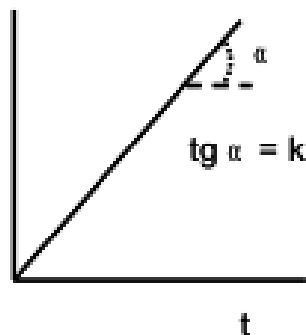
t	[A]	[P]
0	$[A]_0 \equiv a$	0
t	$[A] \equiv (a-x)$	x

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

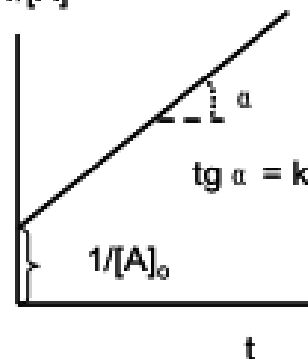
$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

$$\frac{1}{a-x} = \frac{1}{a} + kt$$

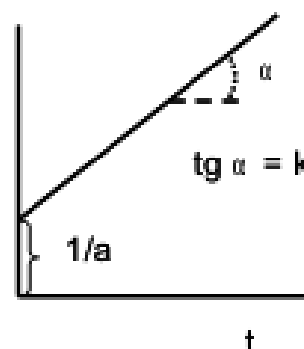
$(1/[A] - 1/[A]_0)$



$1/[A]$



$1/(a-x)$



tiempo de vida media para una reacción de
orden dos

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

ECUACIONES DE VELOCIDAD INTEGRADAS:

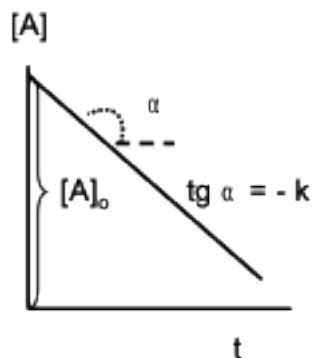


t	[A]	[P]
0	$[A]_o \equiv a$	0
t	$[A] \equiv (a-x)$	x

Orden cero

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

$$[A] = [A]_o - kt$$

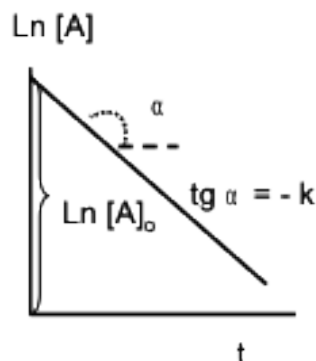


$$t_{1/2} = \frac{[A]_o}{2k}$$

Orden uno

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

$$\ln[A] = \ln[A]_o - kt$$

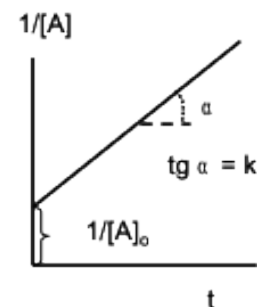


$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Orden dos

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

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} = kt$$



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

Tiempo de vida media: tiempo necesario para que la concentración inicial del reactivo se reduzca a la mitad

ECUACIONES DE VELOCIDAD INTEGRADAS: ORDEN enésimo: n



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

t	[A]	[P]
0	$[A]_o \equiv a$	0
t	$[A] \equiv (a-x)$	x

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_o^{n-1}} \right] = kt$$

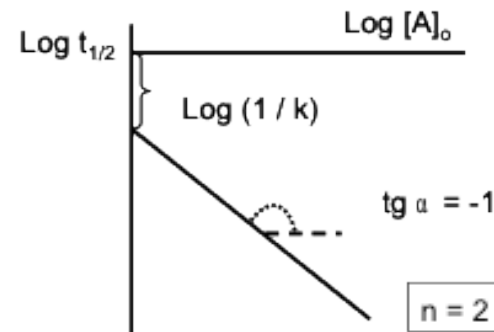
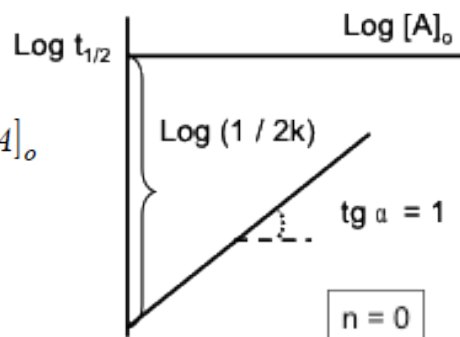
Esta ecuación es aplicable a los procesos del tipo $A \rightarrow P$ a excepción de los de orden 1

tiempo de vida media para una reacción de orden n

$$t_{1/2} = \frac{1}{k(n-1)} \left[\frac{2^{n-1} - 1}{[A]_o^{n-1}} \right]$$

La ecuación del tiempo de vida media puede ser empleada para conocer el orden de la reacción

$$\text{Log } t_{1/2} = \text{Log} \left(\frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} \right) - (n-1) \text{Log} [A]_o$$



PROBLEMA 3



Se sabe que un producto medicinal no tiene acción terapéutica después de haberse descompuesto un 30%. La concentración inicial de una muestra era de 5,0 mg/ml y cuando se analizó 20 meses después se encontró que era de 4.2 mg/ml. Suponiendo que la descomposición es de primer orden ¿Cuál será el tiempo de actividad que hay que poner en la etiqueta? ¿Cuál es el tiempo de semirreacción de este producto?

PROBLEMA 4



Los siguientes datos corresponden a la descomposición térmica de un nitrilo orgánico

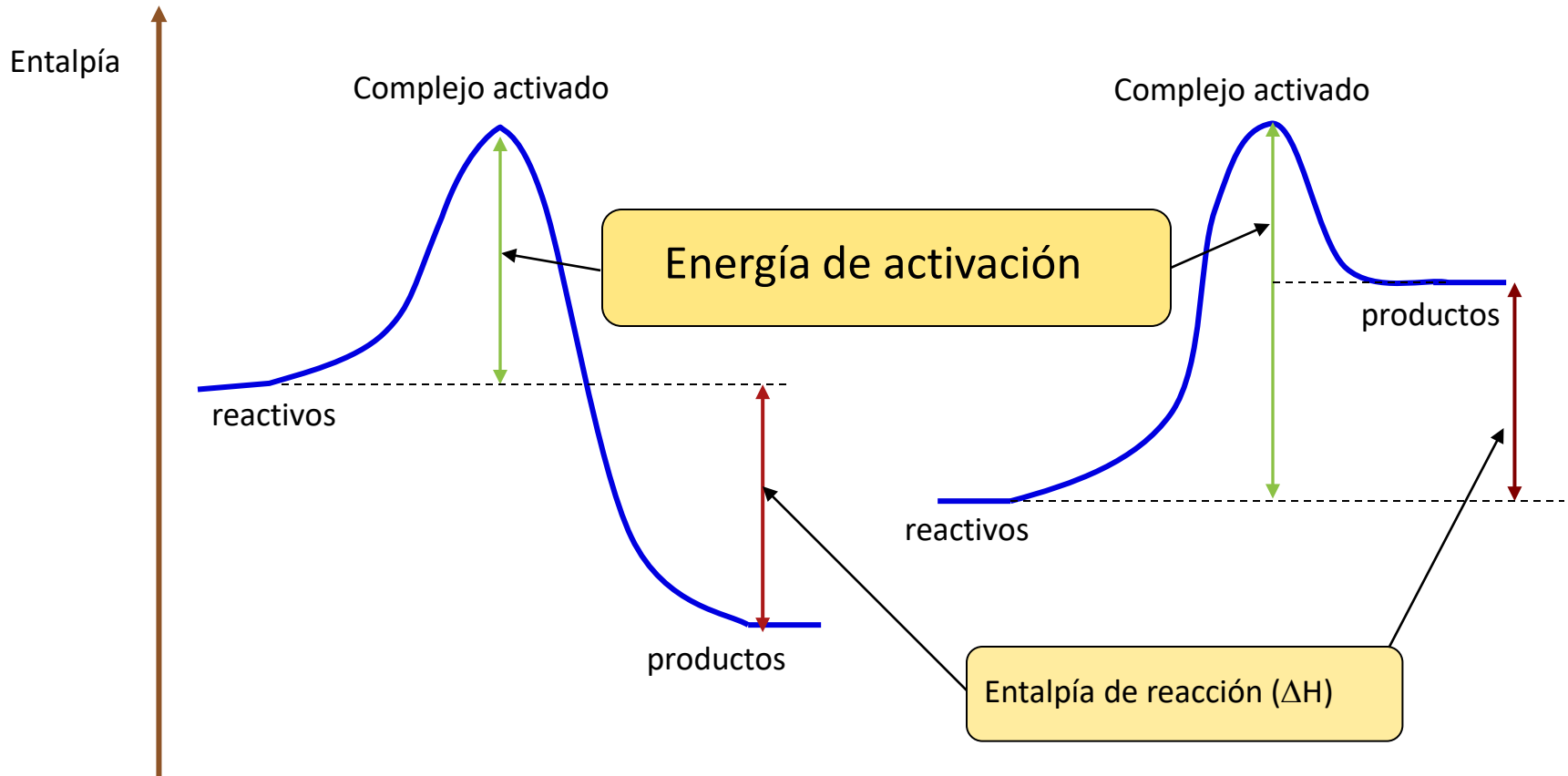
$t \cdot 10^{-3} \text{ (s)}$	0	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00	12.00	∞
$[\text{nitrilo}] \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	1.1	0.86	0.67	0.52	0.41	0.32	0.25	0

Determinar el orden de reacción y la constante de velocidad.

PERFIL DE UNA REACCIÓN

REACCIÓN EXOTÉRMICA

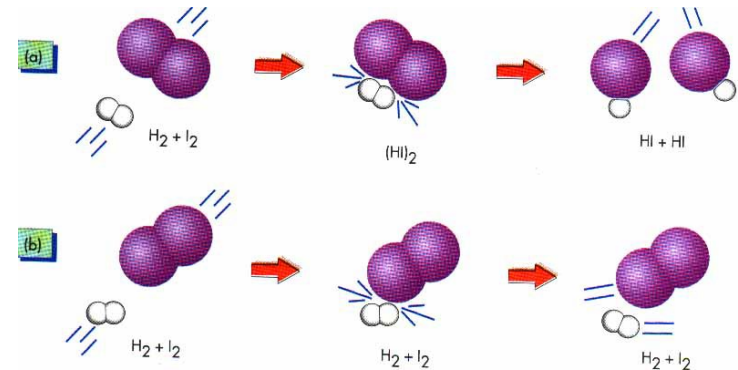
REACCIÓN ENDOTÉRMICA



TEORÍA DE LAS COLISIONES. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (E_a)

- Hipótesis: La energía necesaria para la activación de las moléculas hasta un posible ESTADO DE TRANSICIÓN, procede de la propia energía molecular, cinética y de traslación, y se transforma en ENERGÍA DE ACTIVACIÓN como consecuencia del choque con otra molécula.
- El número de moléculas de productos es proporcional al número de choques entre las moléculas de los reactivos.

- De éstos, no todos son efectivos porque:
 - no tienen la energía necesaria
 - no tienen la orientación adecuada.



- Restricciones: este modelo teórico se aplica a reacciones en fase gaseosa y bimoleculares


 ámbito de aplicación más amplio
 
TEORIA DEL COMPLEJO ACTIVADO

TEORÍA DEL COMPLEJO ACTIVADO.

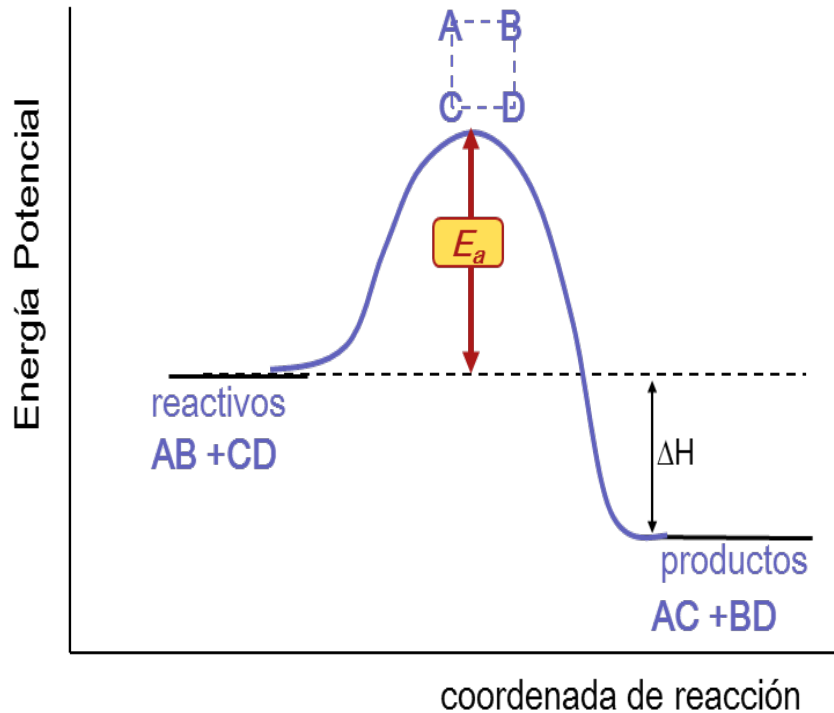


- También llamado teoría del estado de transición y teoría de las velocidades absolutas.



HIPOTESIS

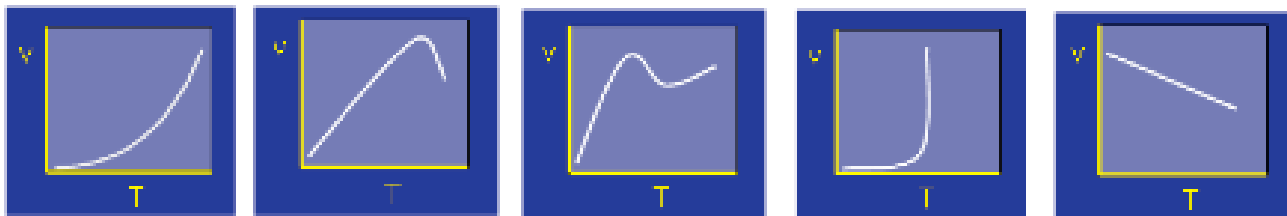
- I. Existencia del complejo activado molecular
- II. Existencia de un estado de equilibrio entre el complejo activado y los reactivos
- III. La velocidad de reacción es la velocidad con que los complejos atraviesan la barrera de potencial.



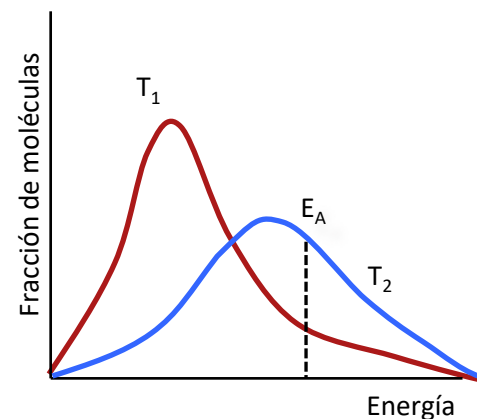
EFECTO DE LA TEMPERATURA



La velocidad de las reacciones químicas cambia con la temperatura



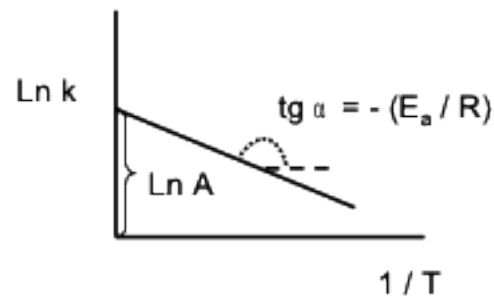
La constante de velocidad, y por tanto la velocidad de una reacción, aumenta si aumenta la temperatura, porque la fracción de moléculas que sobrepasan la energía de activación es mayor. Así, a T_2 hay un mayor porcentaje de moléculas con energía suficiente para producir la reacción que a T_1 .



La variación de la constante de la velocidad con la temperatura viene recogida en la **ecuación de Arrhenius**.

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

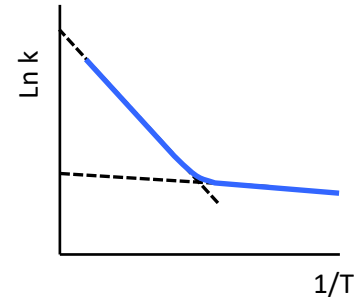
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$



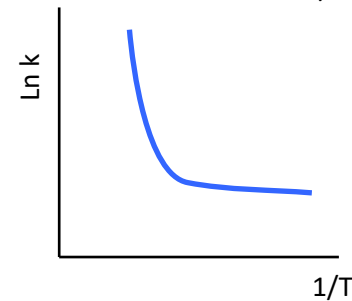
EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE MECANISMOS COMPLEJOS



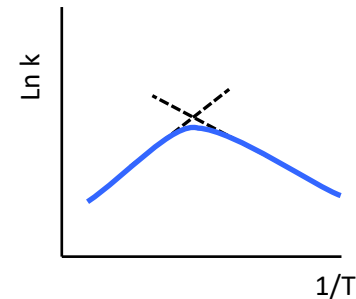
Variación de la constante de velocidad con la temperatura para un mecanismo de dos reacciones concurrentes con distintas energías de activación



Comportamiento de una reacción explosiva con temperatura de ignición



Comportamiento de reacciones catalizadas en las que un aumento de la temperatura produce una pérdida de capacidad catalítica



El comportamiento de no linealidad de la representación de Arrhenius puede dar información acerca del posible mecanismo complejo, si bien lo contrario no es cierto, puesto que una representación lineal no indica que la reacción sea elemental

PROBLEMA 5



La descomposición del ácido fórmico sobre una superficie de oro sigue una cinética de primer orden, siendo las constantes específicas de velocidad $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a 140°C y $9,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a 185°C . Determinar la energía de activación y el factor de frecuencia. ¿Cuál será el valor de la constante de velocidad a 165°C ?

PROBLEMA 6



Se mide la velocidad de descomposición del acetaldehído en el intervalo de temperaturas entre 700 y 1000 K, obteniéndose las siguientes constantes de velocidad

T (K)	700	730	760	790	810	840	910	1000
k (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	0,011	0,035	0,105	0,343	0,789	2,17	20,0	145

Determinar E_a y A