

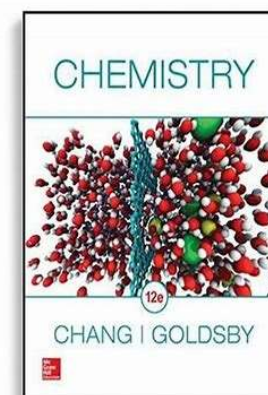
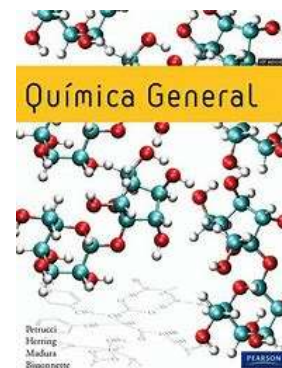


4. Cinética Química

1. Velocidad de reacción: Concepto y medida.
2. Efecto de la concentración.
3. Ley de velocidad.
4. Orden de reacción.
5. Relaciones concentración-tiempo.
6. Cinética de primer orden.
7. Vida media.
8. Efecto de la temperatura.
9. Mecanismos de reacción.
10. Energía de activación.
11. Catálisis

Tema 7. Bibliografía

- ▶ Petrucci, R.H.; Harwood, W.S.; Herring, F.G. "Química General". Pearson Prentice Hall 8ª ed. 2017 Madrid (11 ed.): Tema 14
- ▶ Chang, R. Goldsby k "CHEMISTRY". Mc Graw-Hill, 12ed., 2017, México Chapter 13



4. Cinética Química

TERMODINÁMICA: ENERGÍA Y ESPONTANEIDAD



¿ SE OBSERVA ?

La reacción se produce muy lentamente

CINÉTICA

Cinética Química

- ▶ Estudia la **velocidad** a la que se producen las reacciones químicas
- ▶ Estudia los **mecanismos** a través de los cuales suceden dichas reacciones

Mecanismo: conjunto de pasos por los que los R se transforman en P

Velocidad de reacción

- ▶ **Velocidad de reacción:** variación de la concentración de reactivos o productos con el tiempo
- ▶ Es una magnitud **siempre positiva**, aunque los R desaparecen y los P aparecen en el transcurso de la reacción



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

Velocidad promedio en el intervalo de tiempo Δt

$[A]$ = moles A por L (M)

¿ Cómo medimos $\Delta [A]$ o $\Delta [C]$?

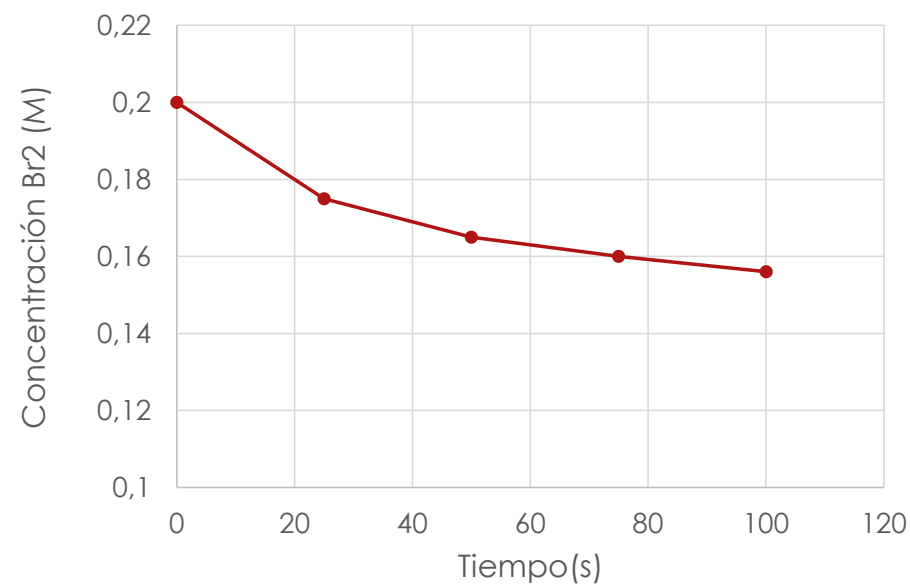
Propiedad físico química observable: color, pH....

Velocidad de reacción

► Determinación de la velocidad de la reacción: $\text{Br}_2 + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{HBr}$

[Br ₂] mol/L	Tiempo (s)	$v = - \frac{\text{Br}_2 \text{ fin} - \text{Br}_2 \text{ in}}{t_{\text{fin}} - t_{\text{in}}} \text{ (M/s)}$
0,200	0	
0,175	25	$= -(0,175-0,200)/25 = 1,0 \times 10^{-3}$
0,165	50	$= -(0,165-0,175)/25 = 4,0 \times 10^{-4}$
0,160	75	$= -(0,160-0,165)/25 = 2,0 \times 10^{-4}$
0,156	100	$= -(0,155-0,160)/25 = 1,6 \times 10^{-4}$

La velocidad varía con el tiempo



Velocidad de reacción

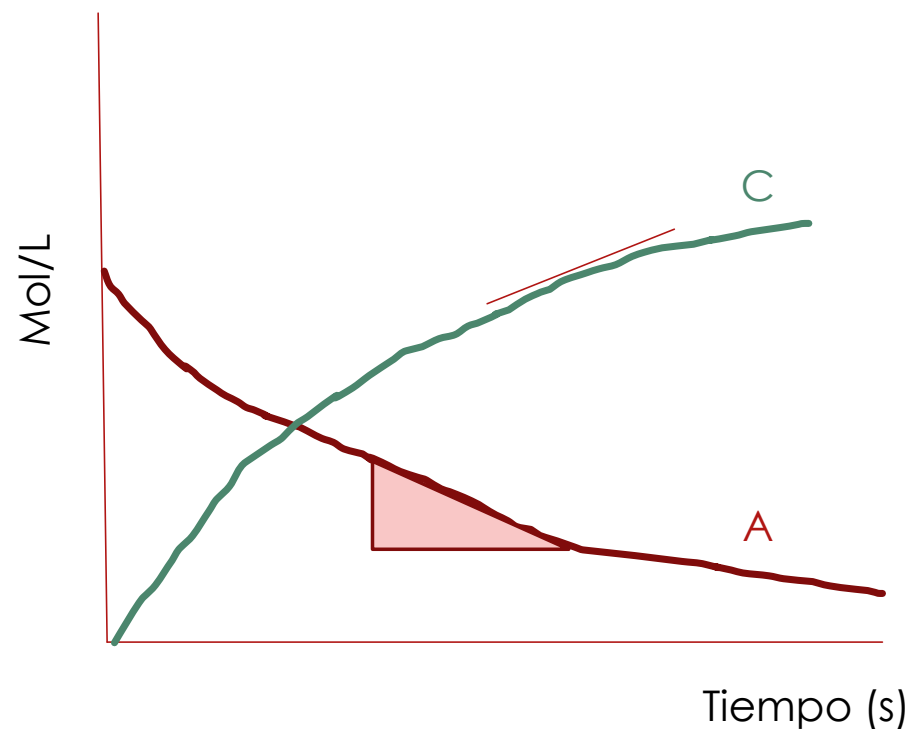
Si tomamos Δt muy pequeños:

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

Velocidad instantánea (para cualquier t)

Velocidad instantánea para $t=0$:

Velocidad inicial



Ley o ecuación de velocidad

- **La ecuación de velocidad** relaciona la velocidad de reacción con la concentración de reactivos que participan en la misma



$$v = k [A]^x [B]^y$$

[A] = moles A por L (M)

K: constante de velocidad

x, y : órdenes de reacción (respecto a A y B)

x+y: orden de reacción global

Se determinan de forma experimental, mediante el método de las velocidades iniciales

Ley o ecuación de velocidad

- **Método de las velocidades iniciales:** experimentos sucesivos, se determina la velocidad de reacción variando la concentración de cada uno de los reactivos de forma sucesiva



$$v = k [A]^x [B]^y$$

Experim.	A (M)	B (M)	V (M/s)
1	0,10	0,10	$4,0 \times 10^{-4}$
2	0,20	0,20	$1,6 \times 10^{-3}$
3	0,50	0,10	$1,0 \times 10^{-2}$
4	0,50	0,50	$1,0 \times 10^{-2}$

Exp. 1 y 3: varía A, B constante

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{k (0,50)^x (0,10)^y}{k (0,10)^x (0,10)^y} = \frac{1,0 \times 10^{-2}}{4,0 \times 10^{-4}}$$

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{\cancel{k} (0,50)^x (\cancel{0,10})^y}{\cancel{k} (0,10)^x (\cancel{0,10})^y} = \frac{1,0 \times 10^{-2}}{4,0 \times 10^{-4}}$$

$$25 = 5^x \quad x = 2$$

Ley o ecuación de velocidad

- **Método de las velocidades iniciales:** experimentos sucesivos, se determina la velocidad de reacción variando la concentración de cada uno de los reactivos de forma sucesiva



$$v = k [A]^x [B]^y$$

Experim.	A (M)	B (M)	V (M/s)
1	0,10	0,10	$4,0 \times 10^{-4}$
2	0,20	0,20	$1,6 \times 10^{-3}$
3	0,50	0,10	$1,0 \times 10^{-2}$
4	0,50	0,50	$1,0 \times 10^{-2}$

Exp. 3 y 4: varia B, A constante v_3/v_4

$$\frac{v_3}{v_4} = \frac{1,0 \times 10^{-2}}{1,0 \times 10^{-2}} = \frac{k (0,50)^x (0,10)^y}{k (0,50)^x (0,50)^y}$$

$$v_3 = v_4 \quad \frac{0,10^y}{0,50^y} = 1 \quad y=0$$

Ley o ecuación de velocidad

- **Método de las velocidades iniciales:** experimentos sucesivos, se determina la velocidad de reacción variando la concentración de cada uno de los reactivos de forma sucesiva



$$v = k [A]^x [B]^y$$

Experim.	A (M)	B (M)	V (M/s)
1	0,10	0,10	$4,0 \times 10^{-4}$
2	0,20	0,20	$1,6 \times 10^{-3}$
3	0,50	0,10	$1,0 \times 10^{-2}$
4	0,50	0,50	$1,0 \times 10^{-2}$

$$v = K [A]^2$$

$$1,0 \times 10^{-2} = K (0,50)^2$$

$$K = 0,04$$

$$v = 0,04 [A]^2$$

Unidades k:

$$\text{Mol L}^{-1} \text{s}^{-1} = \text{mol}^2 \text{L}^{-2} \cdot K$$

$$K = \text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$$

Problema

4.4. Con los siguientes datos de la reacción velocidad y el valor de k.

$2A + B_2 + C \rightarrow A_2B + BC$, determina su ley de

Experimento	$[A]_i$	$[B_2]_i$	$[C]_i$	V_i (formación de BC)
1	0,20 M	0,20 M	0,20 M	$2,4 \times 10^{-6} \text{ M min}^{-1}$
2	0,40 M	0,30 M	0,20 M	$9,6 \times 10^{-6} \text{ M min}^{-1}$
3	0,20 M	0,30 M	0,20 M	$2,4 \times 10^{-6} \text{ M min}^{-1}$
4	0,20 M	0,40 M	0,60 M	$7,2 \times 10^{-6} \text{ M min}^{-1}$

$$v = k [A]^x [B_2]^y [C]^z$$

Experimentos 1 y 3:

$v_1 = v_3$; $[A]$ y $[C]$ no varían, luego $[B_2]$ no afecta a la velocidad de reacción. $y=0$

Experimentos 1 y 2:

$$v_1 = k [A]_1^x [C]_1^z \quad 2,4 \times 10^{-6} = k (0,20)^x (0,20)^z$$

$$v_2 = k [A]_2^x [C]_2^z \quad 9,6 \times 10^{-6} = k (0,40)^x (0,20)^z$$

$$v_2/v_1 \quad 4 = 2^x \quad x=2$$

Experimentos 1 y 4:

$$v_1 = k [A]_1^x [C]_1^z \quad 2,4 \times 10^{-6} = k (0,20)^x (0,20)^z$$

$$v_4 = k [A]_4^x [C]_4^z \quad 7,2 \times 10^{-6} = k (0,20)^x (0,60)^z$$

$$v_4/v_1 \quad 3 = 3^z \quad z=1$$

Calcular k: Expto. 1

$$2,4 \times 10^{-6} = k (0,20)^2 (0,20)^1 \quad k = 0,30 \times 10^{-3}$$

$$\text{Mol L}^{-1} \text{min}^{-1} = \text{Mol}^{-2} \text{L}^2 \text{min}^{-1} \times \text{Mol}^3 \text{L}^{-3}$$

$$v = k [A]^2 [B_2]^0 [C]^1 \quad v = 0,30 \times 10^{-3} [A]^2 [C]^1$$

Relaciones concentración-tiempo: ley integrada de velocidad

- ▶ ¿Cuál será la fecha de caducidad de un medicamento?
- ▶ ¿Cuánto tiempo hay que esperar para poder consumir una fruta que ha sido tratada con un insecticida?
- ▶ ¿ Con qué frecuencia debemos suministrar un antibiótico para que sea efectivo?

Relaciones concentración-tiempo: reacciones de **primer orden**

$$\left. \begin{array}{l} v = k [A] \\ v = - \frac{d[A]}{dt} \end{array} \right\} \begin{array}{l} - \frac{d[A]}{dt} = k [A] \\ - \frac{d[A]}{[A]} = k dt \end{array}$$
$$\int_{A_0}^A - \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t k dt$$

$$\begin{aligned} -(\ln A - \ln A_0) &= kt \\ \ln A_0 - kt &= \ln A \end{aligned}$$

$$\ln A = \ln A_0 - kt$$

Relaciones concentración-tiempo: reacciones de **primer orden**

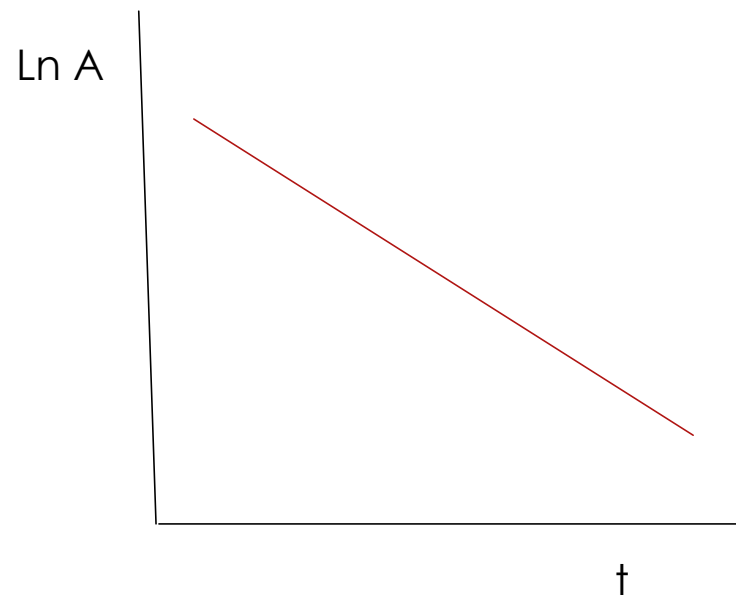
$$\left. \begin{aligned} v &= k [A] \\ v &= - \frac{d[A]}{dt} \end{aligned} \right\}$$

$$\ln A = \ln A_0 - kt$$

$$y = a + bx$$

$$a = \ln A_0$$

$$b = -k$$



Relaciones concentración-tiempo: reacciones de **primer orden**

$$\ln A = \ln A_0 - kt$$

¿Cuánto tiempo tarda A_0 en reducirse a la mitad?

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

$$t ?$$
$$A = \frac{A_0}{2}$$

$$\ln \frac{A_0}{2} = \ln A_0 - kt$$

$$kt = \ln A_0 - \ln \frac{A_0}{2} = \ln \frac{A_0}{A_0/2}$$

$$t = \frac{\ln 2}{k}$$

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

Relaciones concentración-tiempo: reacciones de **orden cero**

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

$$-d[A] = k dt$$

$$\int_{A_0}^A -d[A] = \int_0^t k dt$$

$$A_0 - A = kt$$

$$A = A_0 - kt$$

$$t_{1/2} = \frac{A_0 - A}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{A_0 - \frac{A_0}{2}}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{1/2 A_0}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{A_0}{2k}$$

Relaciones concentración-tiempo: reacciones de **segundo orden**

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

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

$$\int_{A_0}^A -\frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k dt$$

$$\int_{A_0}^A -[A]^{-2} d[A] = \int_0^t k dt$$

$$\boxed{\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} = k t}$$

$$t_{1/2} = \frac{\frac{1}{A_0/2} - \frac{1}{A_0}}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{2-1}{A_0 \cdot k}$$

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{1}{A_0 \cdot k}}$$

Relaciones concentración - tiempo

Orden de reacción	Ley de velocidad	Unidades de la constante	Relación de [A] con el tiempo	$t_{1/2}$
0	$v = k$	Mt^{-1}	$[A] = -kt + [A]_0$	$\frac{[A]_0}{2k}$
1	$v = k[A]$	t^{-1}	$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$	$\frac{0,693}{k}$
2	$v = k[A]^2$	$M^{-1}t^{-1}$	$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{k[A]_0}$

Problema

- **4.14.** En una reacción de primer orden con un único reactivo, al cabo de 35 minutos ha reaccionado el 30% de la concentración inicial de éste. a) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad en s⁻¹? b) ¿Qué tanto por ciento de reactivo quedará al cabo de 5 horas?

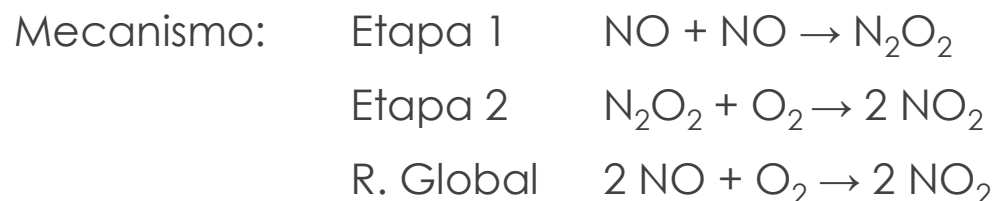
$$\text{a) } v = k [A] \quad \ln [A] = \ln [A_0] - kt \quad \ln 0,70x = \ln x - k \cdot 35 \times 60$$

$$k = \frac{\ln x - \ln 0,70 x}{35 \times 60} \quad k = 1,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{b) } \ln ax &= \ln x - 1,7 \times 10^{-4} \times 5 \times 3600 & \ln 1/a &= 3,057 & 1/a &= e^{3,057} \quad a = 0,047 \\ &\text{Queda 4,7 \%} \end{aligned}$$

Mecanismo de reacción

- Secuencia de reacciones elementales (o **etapas elementales**) que conducen a la formación de los productos a partir de los reactivos
- La suma de las etapas elementales da lugar a la ecuación global de la reacción
- Las **etapas elementales** son reacciones sencillas que describen el transcurso de la reacción a nivel molecular



N_2O_2 : **intermediario de reacción**

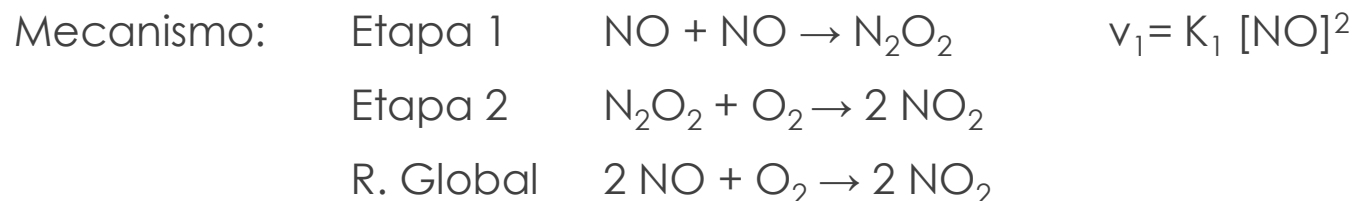
Aparece en el mecanismo pero no en la ecuación global

Molecularidad: número de moléculas que reaccionan en una etapa

Etapa 1: reacción bimolecular

Mecanismo de reacción

- ▶ En las **etapas elementales** el orden de reacción respecto a cada reactivo coincide con su coeficiente estequiométrico



- ▶ Si un mecanismo contiene varias etapas, **la ley de velocidad del proceso global** viene dada por la **etapa más lenta** de la secuencia

¿Cómo saber si un mecanismo propuesto es válido?
Detectando experimentalmente la presencia de algún intermediario de reacción

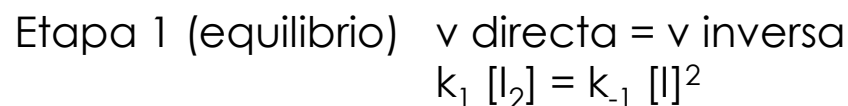
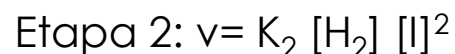
Mecanismo de reacción



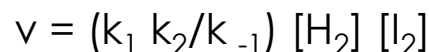
Mecanismo propuesto: 1 etapa elemental bimolecular, como reacción global

En la década de los 60 se detectó la presencia de átomos de yodo durante la reacción

Nueva propuesta de mecanismo:



$$[\text{I}]^2 = [\text{I}_2] k_1 / k_{-1}$$



Cinética Química

- ▶ Estudia la **velocidad** a la que se producen las reacciones químicas
- ▶ Estudia los **mecanismos** a través de los cuales suceden dichas reacciones

Para estudiar la cinética de una reacción:

- ✓ Medir la velocidad de reacción
- ✓ Determinar experimentalmente la ley o ecuación de velocidad
- ✓ Proponer un mecanismo posible y detectar algún intermediario de reacción

Factores que afectan a la velocidad de reacción

- ▶ ¿Por qué almacenamos los alimentos en la nevera o el congelador?
- ▶ ¿Por qué un huevo tarda menos tiempo en cocerse a 100°C que a 80°C ?

¿Cómo suceden las reacciones a nivel molecular?

Teoría de las colisiones

- ▶ Las reacciones químicas son el resultado de las colisiones entre las moléculas de reactivos

$$v = \text{cte} \times n^{\circ} \text{ choques/segundo}$$

A mayor concentración de R, mayor v

1 atm, 298 K

10% colisiones en 1 ml gas



- ▶ Las colisiones deben ser eficaces:

- ▶ Orientación adecuada
- ▶ Energía cinética suficiente para romper los enlaces entre las moléculas de R y formar nuevos enlaces (P)

Orientación
Adecuada:

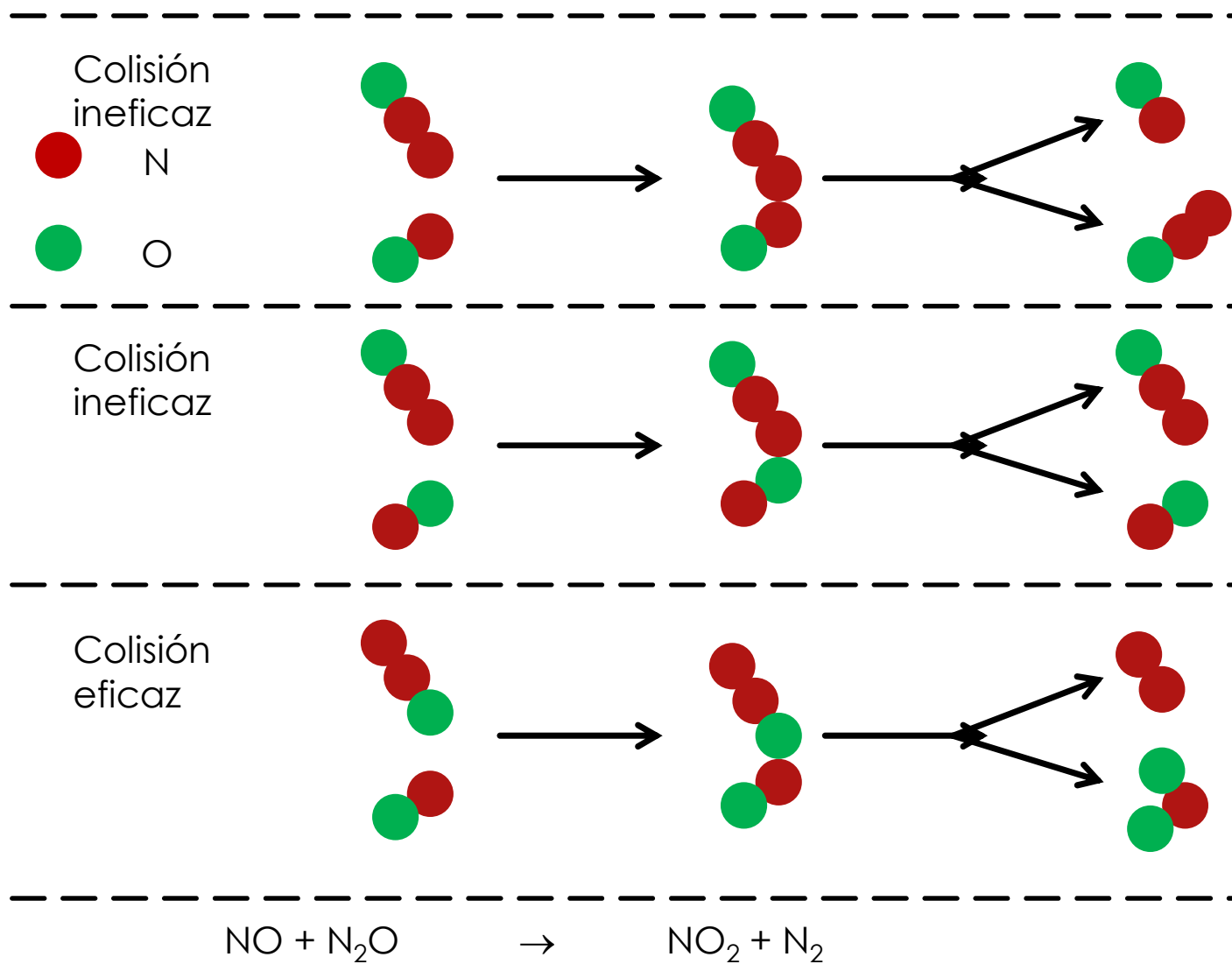
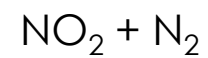
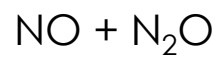
Colisión
ineficaz

● N

● O

Colisión
ineficaz

Colisión
eficaz



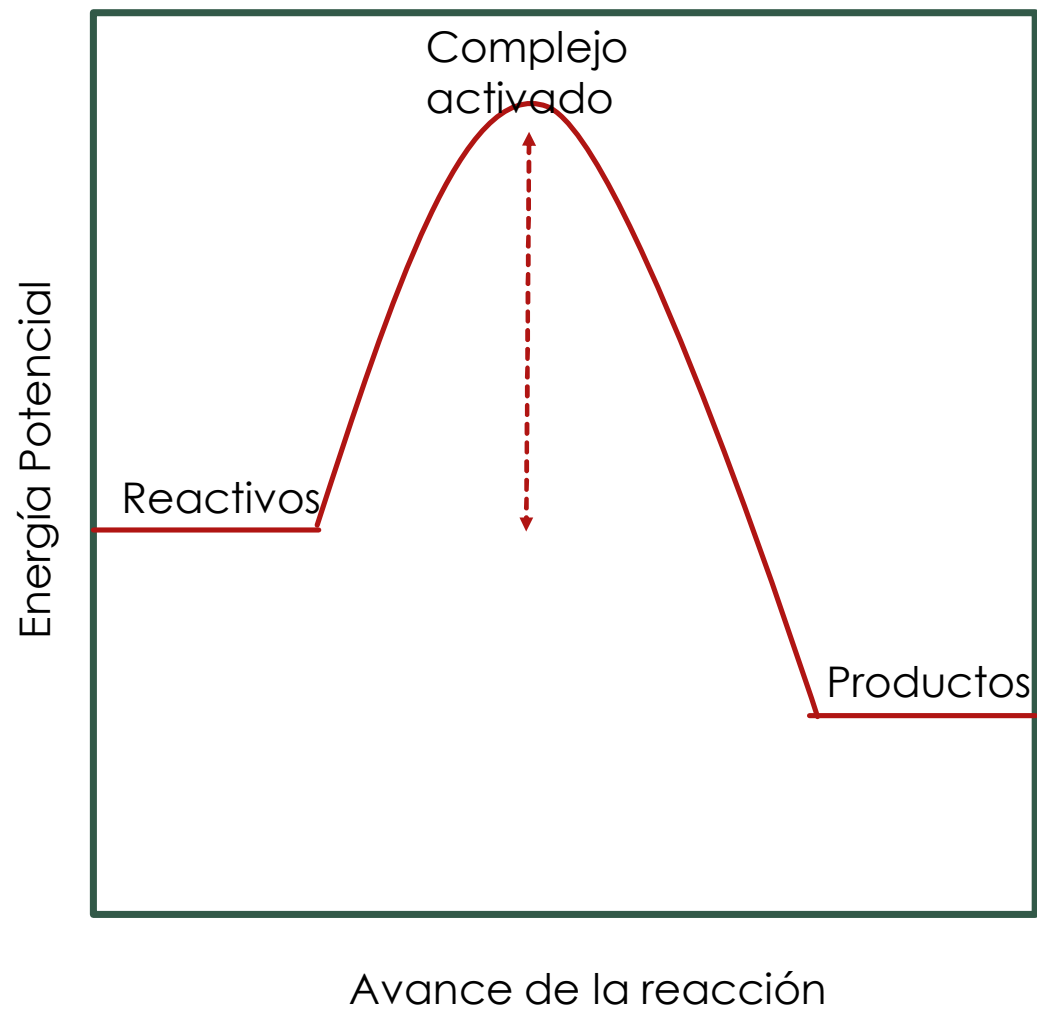
Teoría de las colisiones

Energía cinética suficiente para romper los enlaces entre las moléculas de R y formar nuevos enlaces (P)

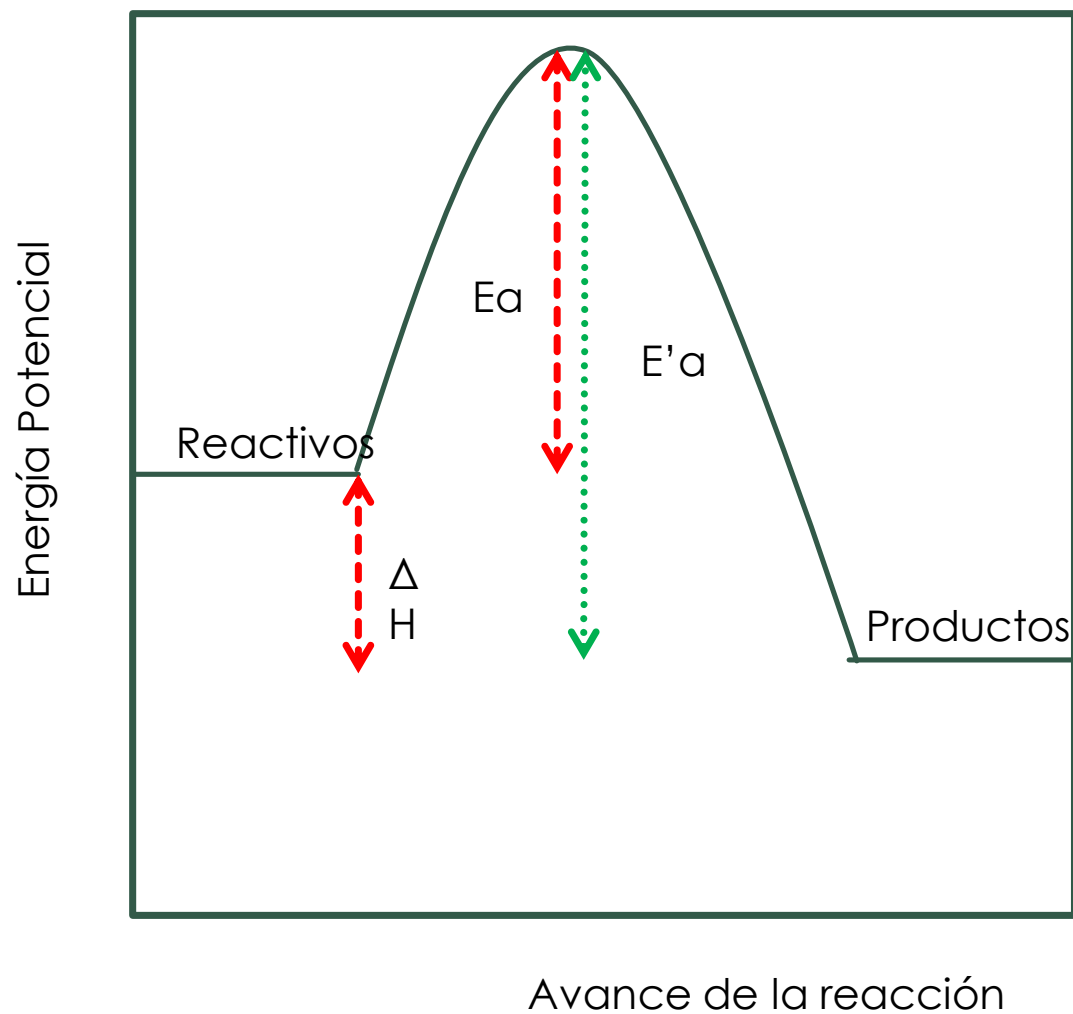
Cuando las moléculas de R chocan entre sí con la orientación adecuada y con energía suficiente, empiezan a romperse los enlaces y a establecerse otros nuevos, dando lugar a una especie transitoria (**complejo activado o estado de transición**), que desaparecerá después para dar lugar a los productos.

La cantidad mínima de energía que se requiere para formar el complejo activado (e iniciar la reacción química) se denomina **Energía de activación**

Representando la evolución de la reacción en un diagrama de energía:



Representando la evolución de la reacción en un diagrama de energía:



Si la reacción es **exotérmica**,
 $E_a < E'_a$

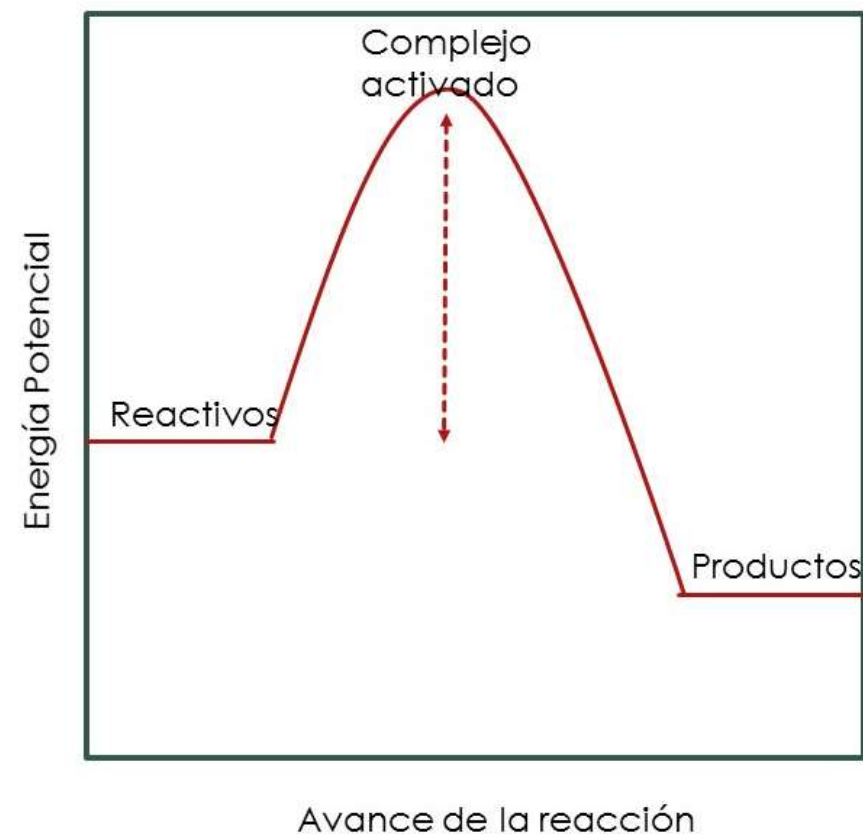
Si la reacción es **endotérmica**,
 $E_a > E'_a$

$$\Delta H = E_a - E'_a$$

100

- C (diamante) + O₂ ↔ CO₂ ΔG = -396 Kj
ΔH = -395,4 Kj

¿ Por que NO se observa ?



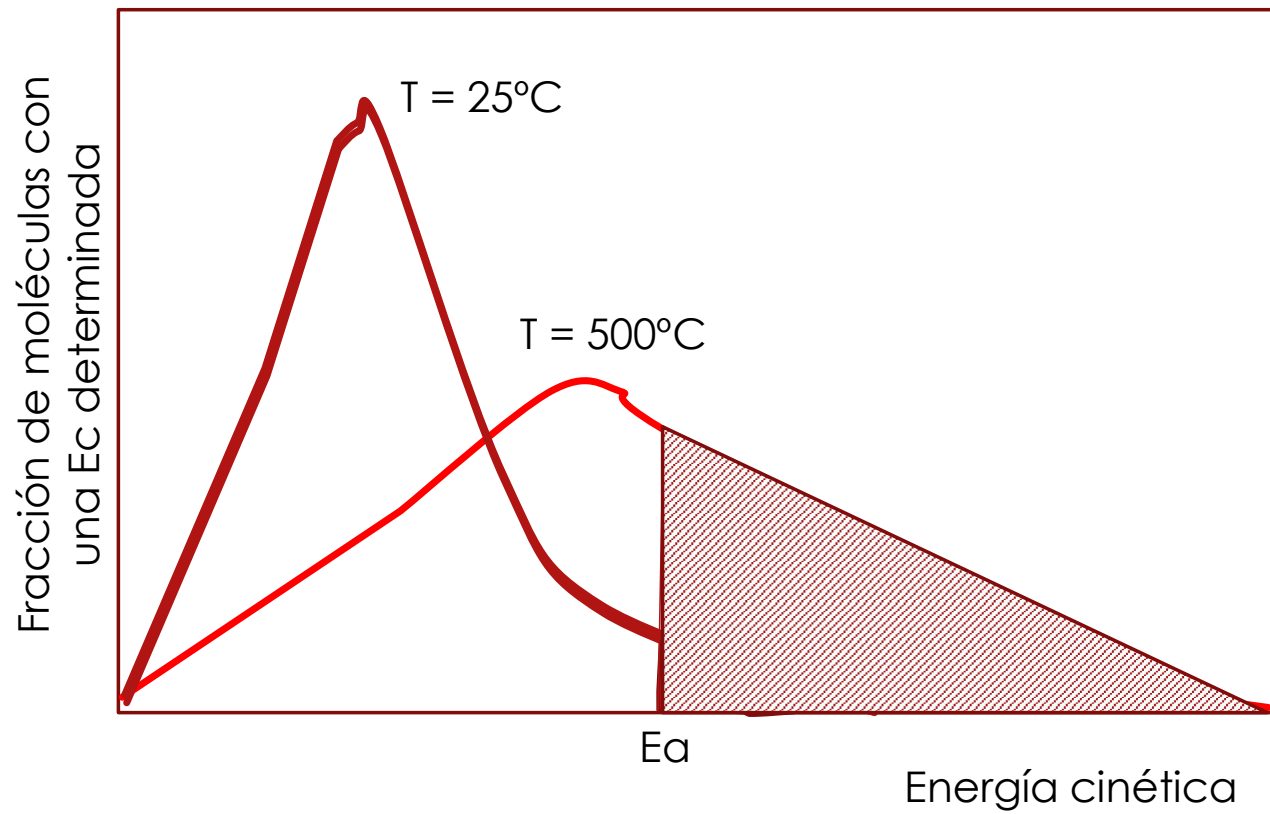


Teoría de las colisiones

Energía cinética suficiente para romper los enlaces entre las moléculas de R y formar nuevos enlaces (P)

¿Cuántas moléculas van a ser capaces de superar esa barrera energética o Energía de activación?

La **energía cinética promedio** de las moléculas es **proporcional a su T** (Teoría cinética de los gases)



Cuanto mayor es la T , mayor número de moléculas podrán superar E_a

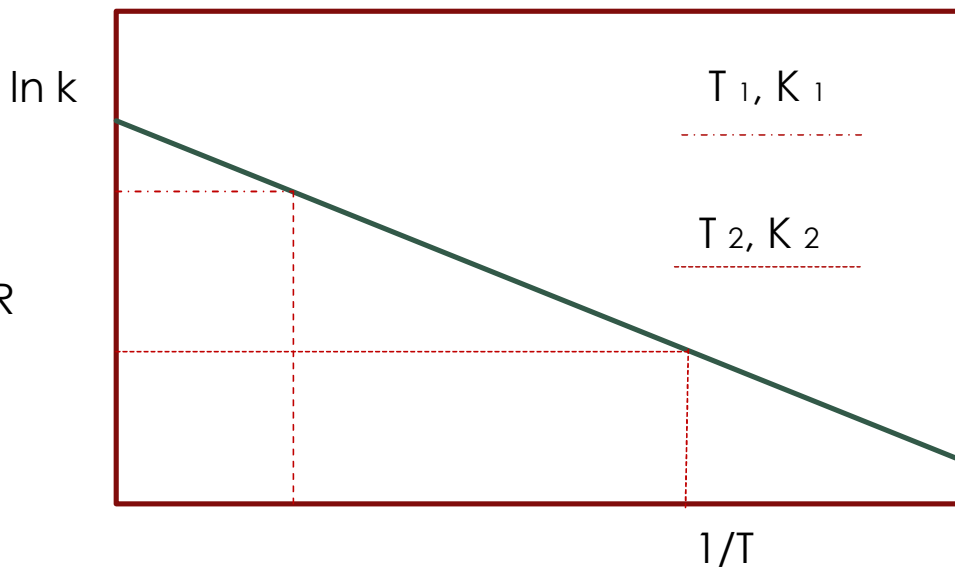
Relación de v con T : Ecuación de Arrhenius

A partir de observaciones experimentales, Svante Arrhenius (1889) demostró la relación entre la constante de velocidad (k), la T y la E activación de la mayoría de las reacciones:

$$k = A e^{-Ea/RT}$$

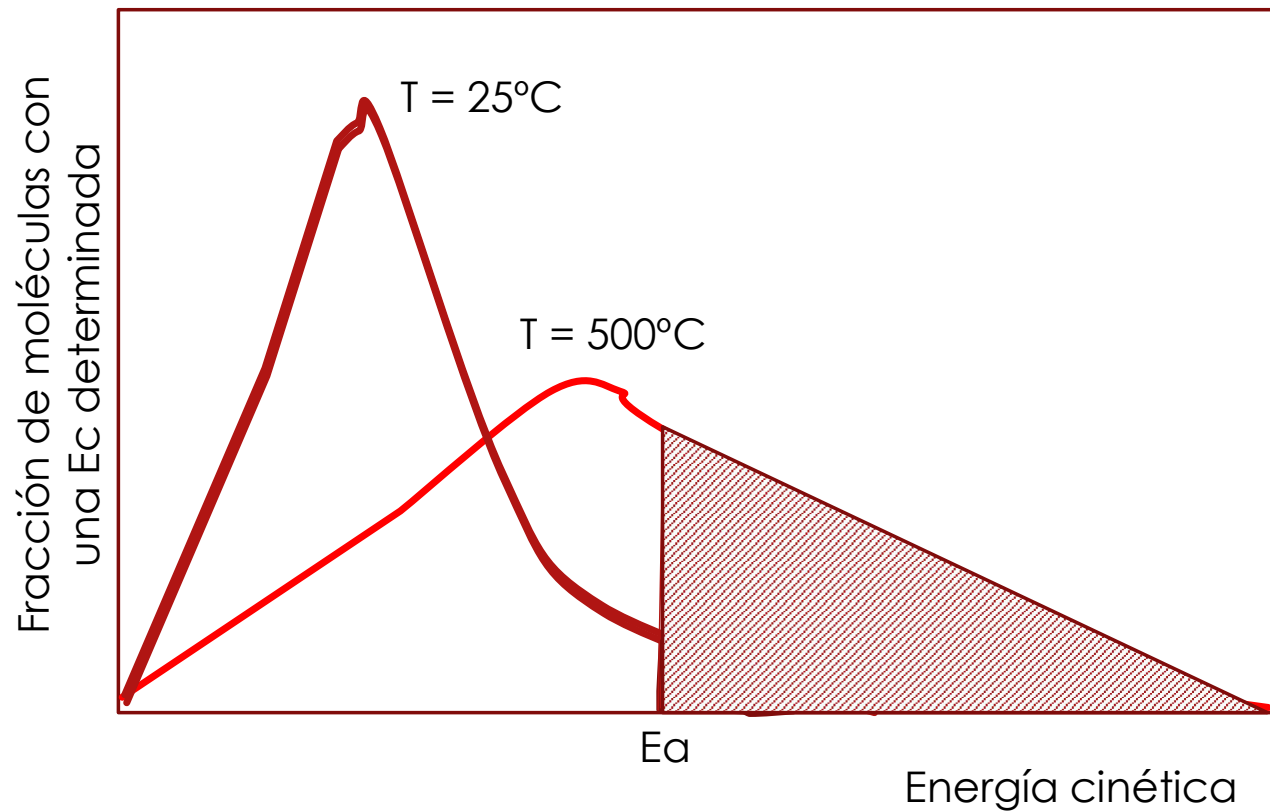
$$\ln K = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad y = a + b x \quad \begin{array}{l} a = \ln A \\ b = -Ea/R \end{array}$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$



Factores que afectan a la velocidad de reacción

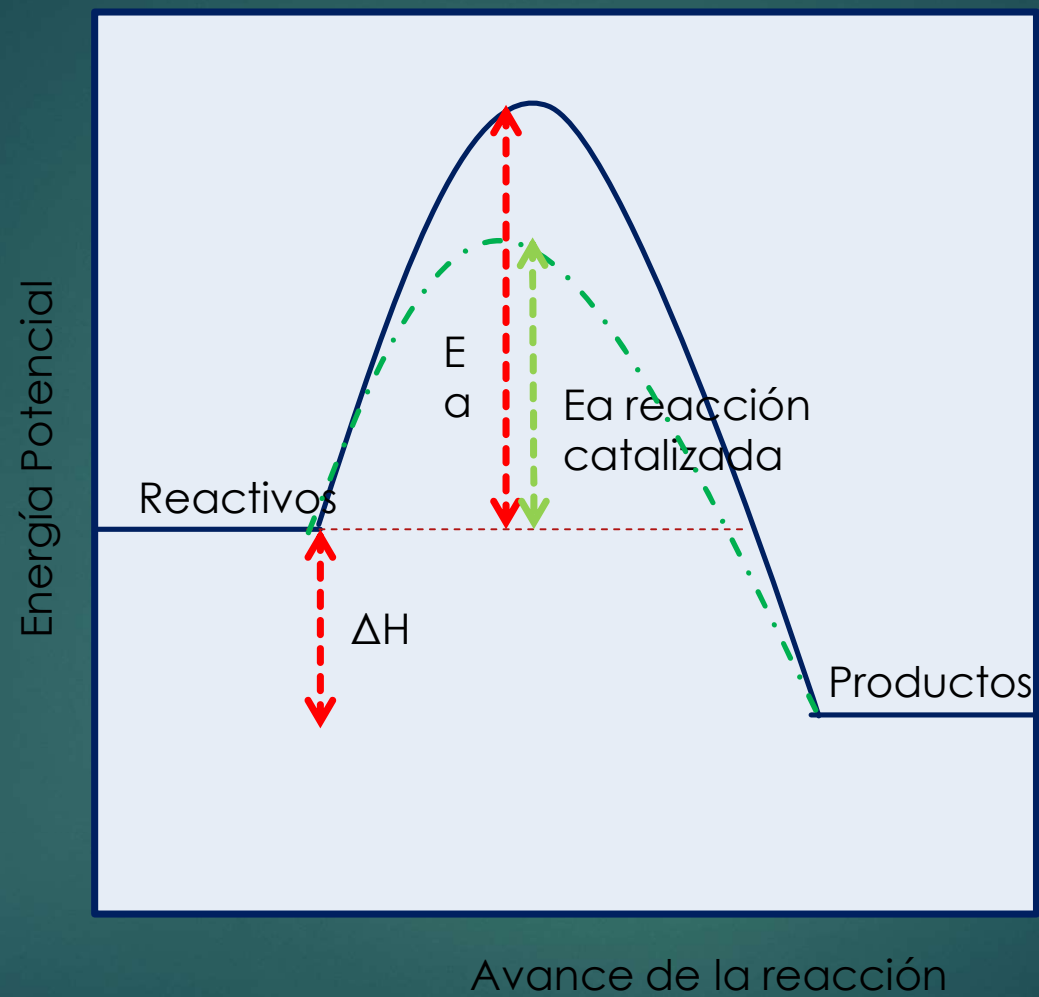
- ▶ **Temperatura:** a mayor T , mayor v de reacción (mayor número de colisiones y con energía superior a E_a)
- ▶ **Naturaleza y grado de división de los R:** Na-Ca con agua, a mayor superficie de contacto mayor probabilidad de choque, mayor v
- ▶ **Concentración de R:** a mayor concentración de R, mayor probabilidad de colisión y, por tanto, de colisión eficaz, por lo que la velocidad de reacción es mayor
- ▶ **Catalizadores:** son sustancias que modifican la velocidad de reacción pero sin experimentar cambio permanente en ella. Proporcionan una ruta alternativa de menor E para la reacción.



Cuanto **mayor es la T** , mayor número de moléculas podrán superar E_a , **mayor velocidad**

Factores que afectan a la velocidad de reacción

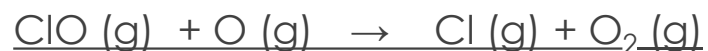
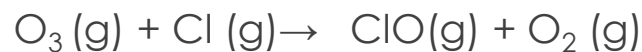
- ▶ **Temperatura:** a mayor T , mayor v de reacción (mayor número de colisiones y con energía superior a E_a)
- ▶ **Naturaleza y grado de división de los R:** Na-Ca con agua, a mayor superficie de contacto mayor probabilidad de choque, mayor v
- ▶ **Concentración de R:** a mayor concentración de R, mayor probabilidad de colisión y, por tanto, de colisión eficaz, por lo que la velocidad de reacción es mayor
- ▶ **Catalizadores:** son sustancias que modifican la velocidad de reacción pero sin experimentar cambio permanente en ella. Proporcionan una ruta alternativa de menor E para la reacción.



Factores que afectan a la velocidad de reacción: catalizadores

Catálisis homogénea: R, P y catalizador en la misma fase (S, L o G)

Efecto de los freones en la destrucción de la capa de ozono:

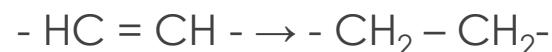


Factores que afectan a la velocidad de reacción: catalizadores

Catálisis homogénea: R, P y catalizador en la misma fase (S, L o G)

Compuestos metálicos solubles en disolventes orgánicos: $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$

Cataliza la hidrogenación de grasas insaturadas (mejores propiedades para industria alimentaria)

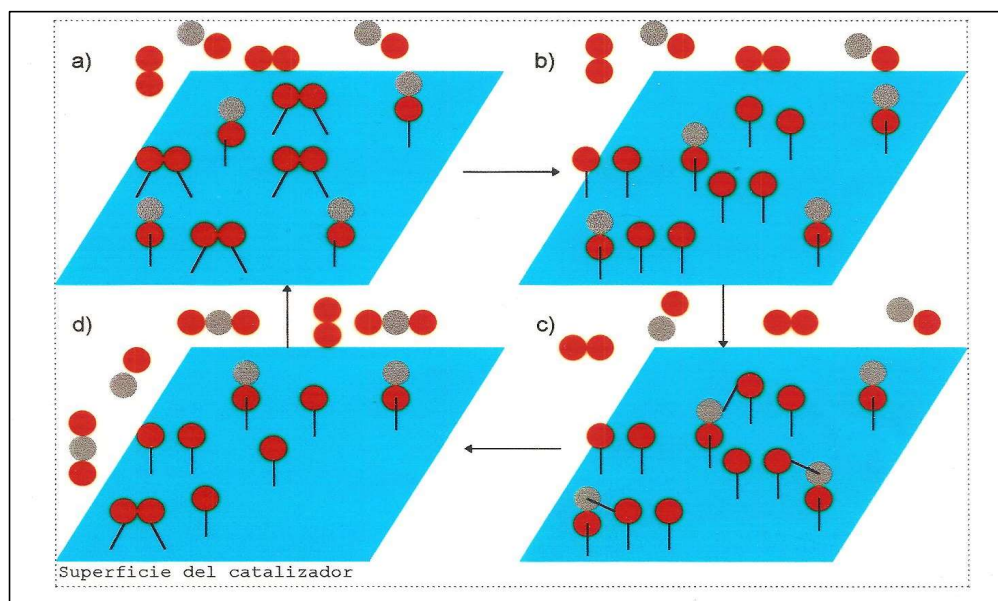


Más baratos y selectivos, condiciones ambientales más suaves (T y P)

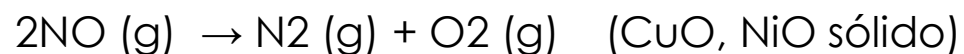
Factores que afectan a la velocidad de reacción: catalizadores

Catálisis heterogénea: catalizador en distinta fase que R, P

Catalizador sólido, R y P gases (adsorción facilita el contacto con orientación adecuada o debilita enlaces R-R)



Convertidores catalíticos de los coches:



Factores que afectan a la velocidad de reacción: catalizadores

Catálisis enzimática: las enzimas (proteínas) multiplican por 10^6 a 10^{18} la velocidad de las reacciones bioquímicas y son muy específicas

Síntesis de Haber: $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3 (\text{g})$ Fe + óxidos de K y Al (s), 500 °C

Nitrogenasa:

