



# CINÉTICA QUÍMICA

---

## Tema 2- Velocidad de reacción



## Contenido

- Velocidad de reacción
- Mecanismos de reacción
- Catálisis
- Teorías Cinéticas
- Reacciones en disolución

## Tema 2. Velocidad de reacción

- Cinética de las reacciones: Ley de velocidad.
- Integración de ecuaciones de velocidad.
- Determinación de ecuaciones cinéticas.
- Influencia de la temperatura en las constantes de velocidad.

La **Termodinámica** predice si una reacción puede ocurrir, pero no dice NADA de la rapidez con la que tendrá lugar el proceso de transformación de reactivos en productos.

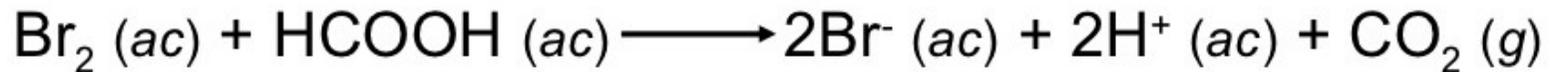


estado inicial

estado final

- ¿Estados intermedios?
- ¿Tiempo en alcanzar el equilibrio?
- ¿Camino recorrido, 1 etapa o varias?

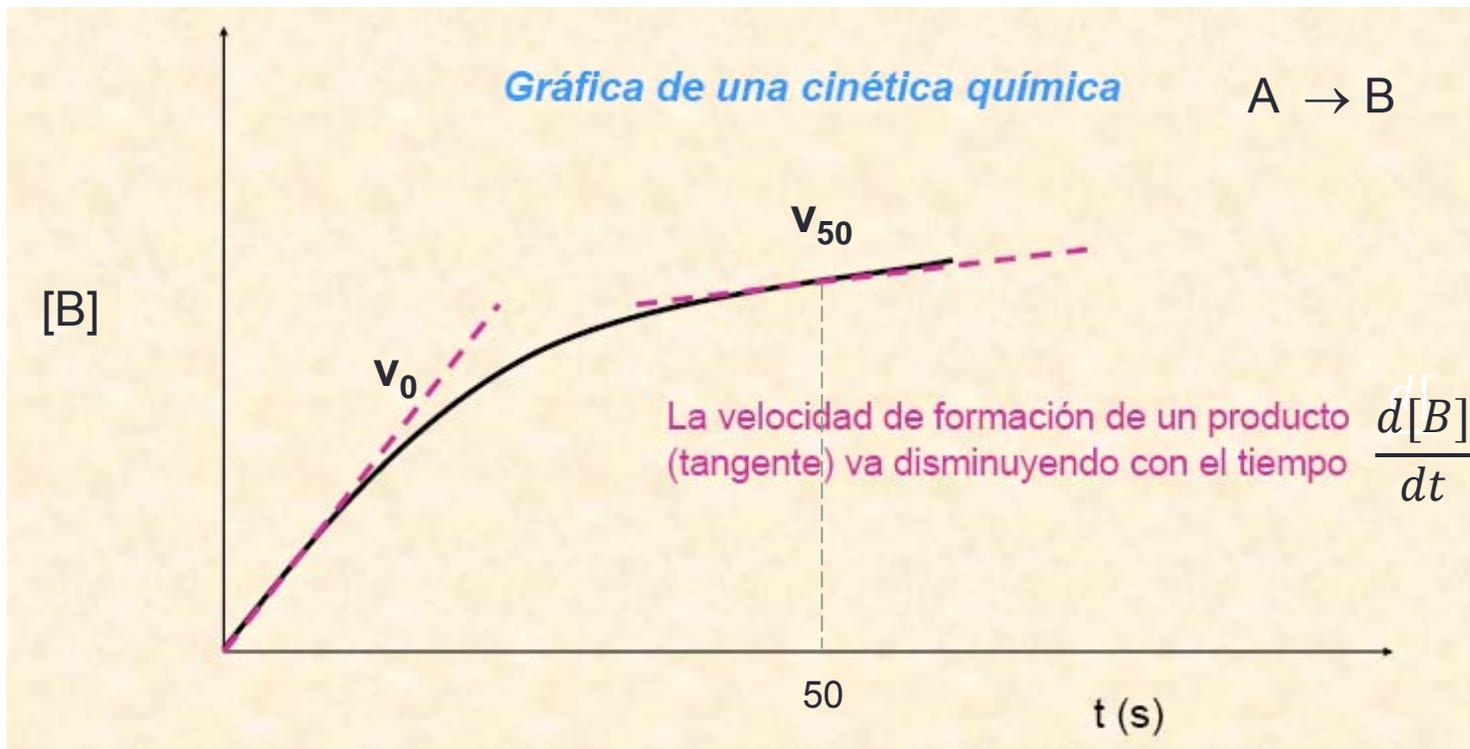
## Cinética Química



*tiempo*

## Cinética Química

Estudio de la **velocidad** con que suceden las reacciones químicas, de los **factores que influyen** en ella (P, T, catalizadores, etc.) y del **mecanismo** a través del cual los reactivos se transforman en productos. Cinética homogénea y heterogénea

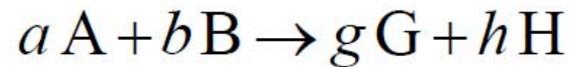


Escala de **tiempo** varia desde el fs =  $10^{-15}$  s hasta  $10^{17}$  s

## Velocidad de reacción

Magnitud que indica la rapidez con que se produce una reacción

$v \equiv f(T, P, V, n, \dots)$  propiedad intensiva



En un intervalo de tiempo:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{g} \frac{\Delta[G]}{\Delta t} = \frac{1}{h} \frac{\Delta[H]}{\Delta t}$$

$a, b, g, h$  : coeficientes estequiométricos

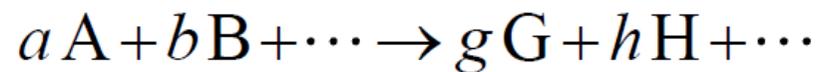
Instantánea:  $\Delta t \rightarrow 0$

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{g} \frac{d[G]}{dt} = \frac{1}{h} \frac{d[H]}{dt}$$

La **velocidad** siempre es **positiva** y sus unidades  $\frac{\text{concentración}}{\text{tiempo}}$

## Ecuación de velocidad o ecuación cinética

Ecuación empírica que relaciona la velocidad de reacción con las concentraciones molares de los compuestos que participan en la reacción.



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

*Ley de velocidades sencillas*

- **Orden de reacción**

$m, n, \dots$  : orden de reacción con respecto a A, B, ...

- generalmente, son números enteros positivos pequeños: 0, 1, 2  
(una reacción de orden cero con respecto a B; una reacción de segundo orden con respecto a A y de primer orden con respecto a B; etc...)
- ocasionalmente, pueden ser números fraccionarios y/o negativos
- **NO** están relacionados con los coeficientes estequiométricos de la reacción global  
( $m$  y  $a$  no tienen por qué coincidir;  $n$  y  $b$  tampoco; etc., solo coinciden en reacciones que transcurren en un solo paso: reacciones elementales)

$m + n + \dots$  : **orden de reacción total, u orden global de reacción**

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

- $k$  = **constante cinética**, constante de velocidad, coeficiente de velocidad =  $f(T,P)$   
independiente de las concentraciones, depende de los catalizadores
- Su valor indica si la reacción es rápida o lenta
  - unidades = (concentración)<sup>1-(m+n+...)</sup> t<sup>-1</sup> (dependen del orden de reacción)

El **orden de la reacción** debe determinarse experimentalmente

Hay reacciones que obedecen leyes de velocidad complejas, y no tienen un orden definido:



$$v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]}$$

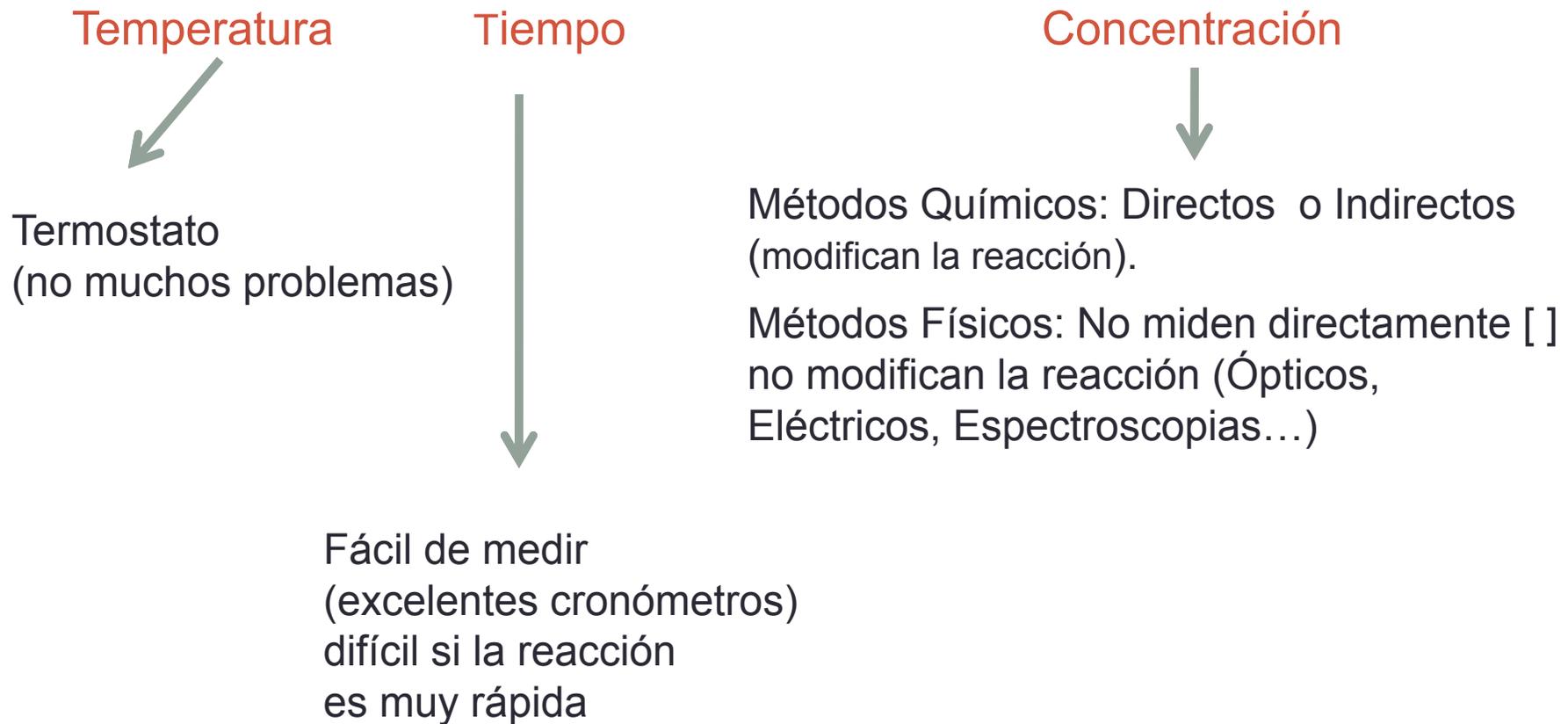
La reacción es de primer orden respecto al  $\text{H}_2$ , pero no tiene orden definido respecto a  $\text{Br}_2$ .

Aparece la concentración de un producto.

El orden total es indefinido.

## Determinación de la ley de velocidad

Las variables fundamentales en la Ecuación de Velocidad son:



¿Cuál es el mejor método?

## Reacciones lentas

Ocurren a escalas de tiempo superiores al segundo

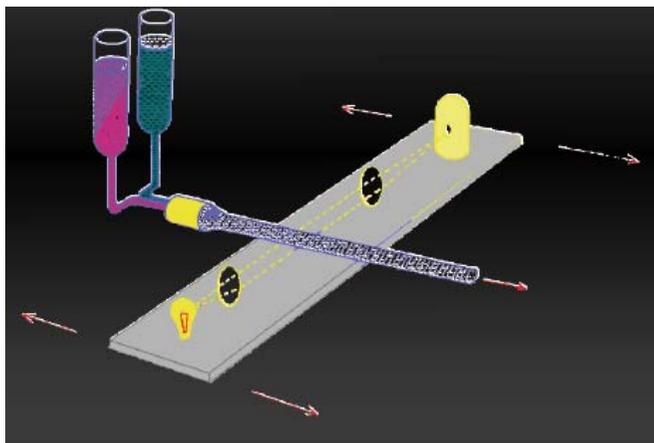
- Métodos químicos: volumetrías, cromatografías....
- Métodos físicos: conducimetría, espectroscopia de absorción UV-visible, IR, masas.....

## Reacciones rápidas

- Métodos de flujo: método de flujo continuo, método de flujo detenido....

A B

Escalas de tiempo del milisegundo al segundo



- Se inyectan los reactivos a una cámara donde se mezclan rápidamente.
- La mezcla fluye por el tubo de observación, donde se mide una propiedad que es función de la concentración.
- Flujo continuo: se mide en diferentes puntos
- Flujo detenido: se mide a diferentes tiempos

Ecuaciones concentración-tiempo:

## Ecuaciones de velocidad integradas

Para establecer como cambia la concentración de productos y reactivos con el tiempo es necesario integrar la ecuación de velocidad, que es una ecuación diferencial

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

$$v = k [A]^m \longrightarrow k [A]^m = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} \longleftarrow [A] = f(t)$$

## Reacciones de orden cero

La velocidad es independiente de la concentración, siempre que haya algo presente

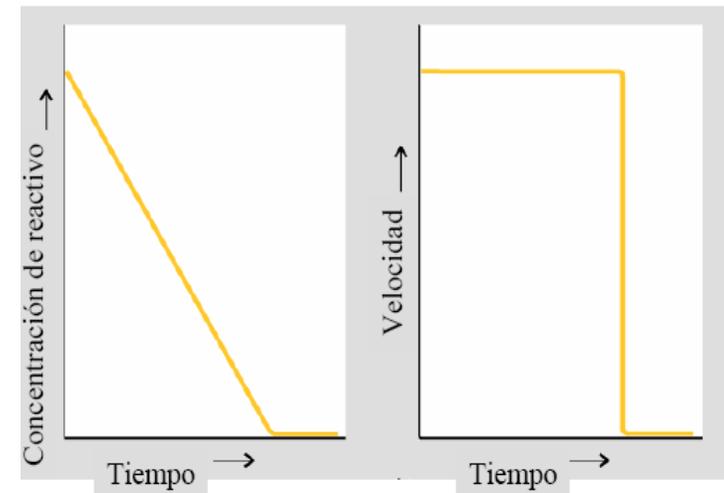


$$v = -\frac{dA}{dt} = k \quad dA = -kdt$$

$$\int_{A_0}^A dA = -k \int_0^t dt$$

$$A - A_0 = -kt$$

Se da en reacciones heterogéneas



## Reacciones de primer orden

A → productos

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

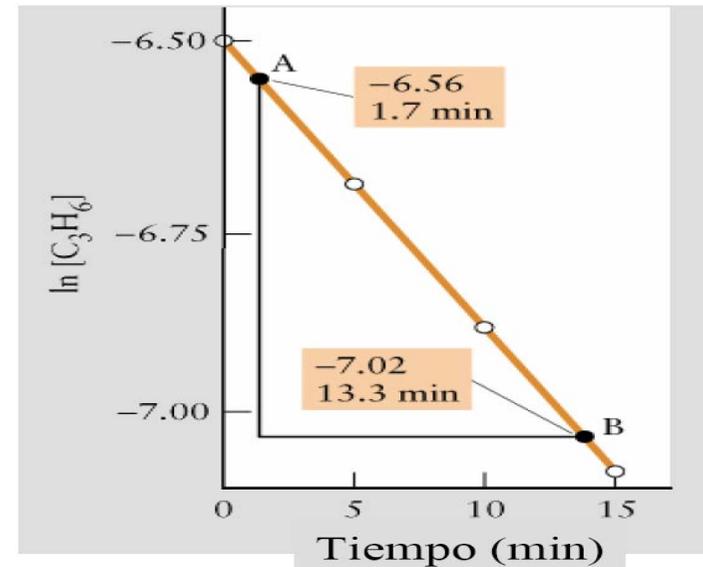
$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt$$

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

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

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

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$



a A → productos

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A] \quad \frac{d[A]}{dt} = -k_a [A]$$

$$k_a = a \cdot k$$

## Velocidad de Reacción: Integración de ecuaciones de velocidad - EJEMPLO

Se siguió a **600 K** la variación de presión parcial de azometano,  $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$ , con el tiempo. Confirmar que la descomposición es de **primer orden**, y calcular la **k** a **600 K**.

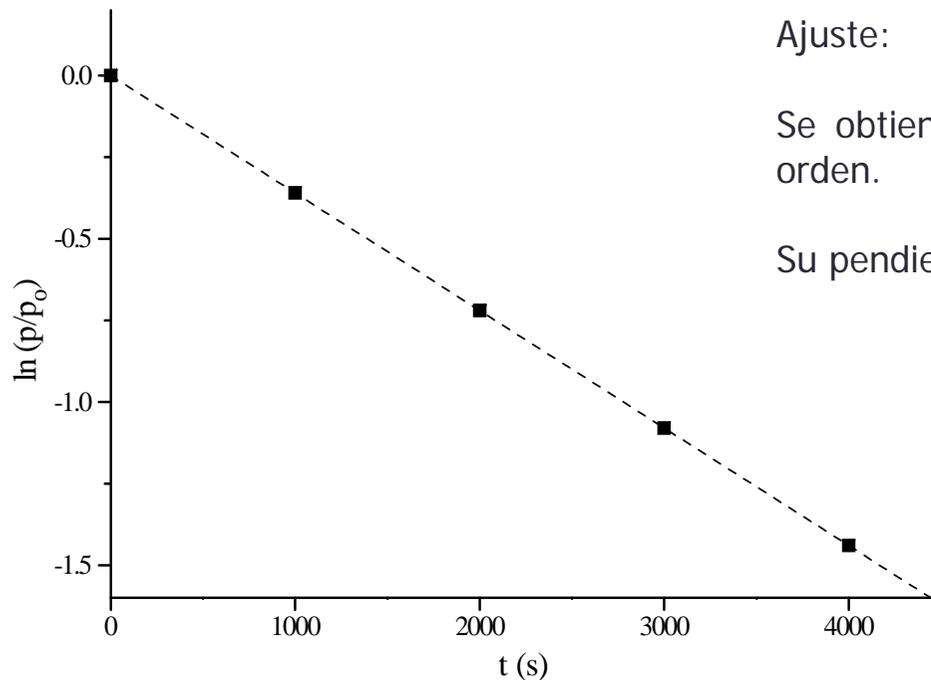


| t/s                       | 0    | 1000 | 2000 | 3000 | 4000 |
|---------------------------|------|------|------|------|------|
| p/(10 <sup>-2</sup> torr) | 8.20 | 5.72 | 3.99 | 2.78 | 1.94 |

Se ha de representar  $\ln [A]/[A]_0$  frente al tiempo, y comprobar que se trata de una línea recta. Como **la presión parcial de un gas es proporcional a su concentración**: ( $P=nRT/V= [A] RT$ )

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{p}{p_0} \Rightarrow \text{Por lo tanto, también podemos representar } \ln (p/p_0) \text{ frente a t:}$$

| t/s                    | 0 | 1000  | 2000  | 3000  | 4000  |
|------------------------|---|-------|-------|-------|-------|
| p/p <sub>0</sub>       | 1 | 0.697 | 0.486 | 0.339 | 0.236 |
| ln (p/p <sub>0</sub> ) | 0 | -0.36 | -0.72 | -1.08 | -1.44 |



Ajuste:  $\ln (p/p_0) = 0 - 3.6 \times 10^{-4} t$

Se obtiene una recta, confirmando la cinética de primer orden.

Su pendiente es  $-3.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ :

$$-k_a = -3.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} = -a \cdot k$$

Como, en este caso,  $a = 1$ :

$$k = 3.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

## Reacciones de segundo orden: Tipo I

a A → productos

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dA}{dt} = k [A]^2$$

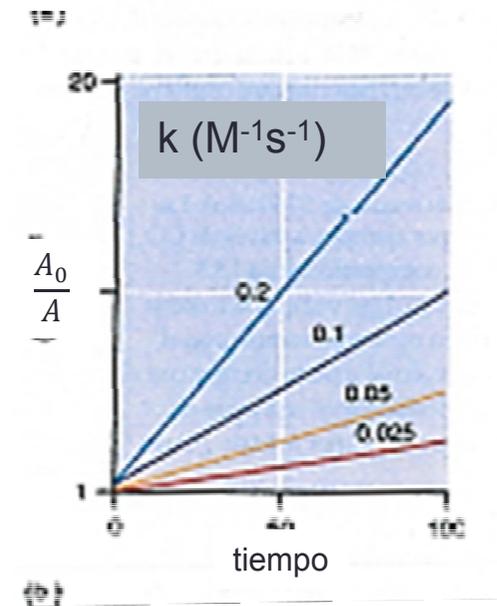
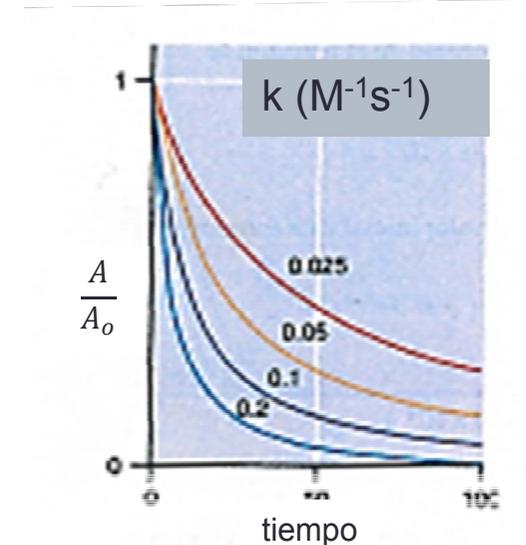
$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -k_A dt$$

$$k_A \equiv a \cdot k$$

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

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

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



## Reacciones de segundo orden: Tipo II



$$\frac{\Delta n_B}{\Delta n_A} = \frac{b}{a} \longrightarrow \frac{b}{a} = \frac{\Delta[B]}{\Delta[A]} = \frac{[B] - [B]_0}{[A] - [A]_0}$$

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

$$[B]_0 - \frac{b}{a}[A]_0 + \frac{b}{a}[A] = [B]$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \left( \Delta + \frac{b}{a}[A] \right)$$

$$\Delta + \frac{b}{a}[A] = [B]$$

$$\int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A] \left( \Delta + \frac{b}{a}[A] \right)} = -k \int_0^t dt$$

del tipo  $\int \frac{dx}{x(c+x)} = -\frac{1}{c} \text{Ln} \left( \frac{c+x}{x} \right)$

$$\frac{1}{a[B]_0 - b[A]_0} \ln \left( \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} \right) = kt$$

Si  $[B]_0 = [A]_0$  están en proporción estequiométrica,  $[A]$  y  $[B]$  varían según una reacción de segundo orden tipo I

## Reacciones de orden n=0



$$A - A_0 = -k_A t$$

$$k = \frac{1}{a} k_A$$

## Reacciones de orden n=1



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

$$k = \frac{1}{a} k_A$$

## Reacciones de orden n=2

### Tipo I



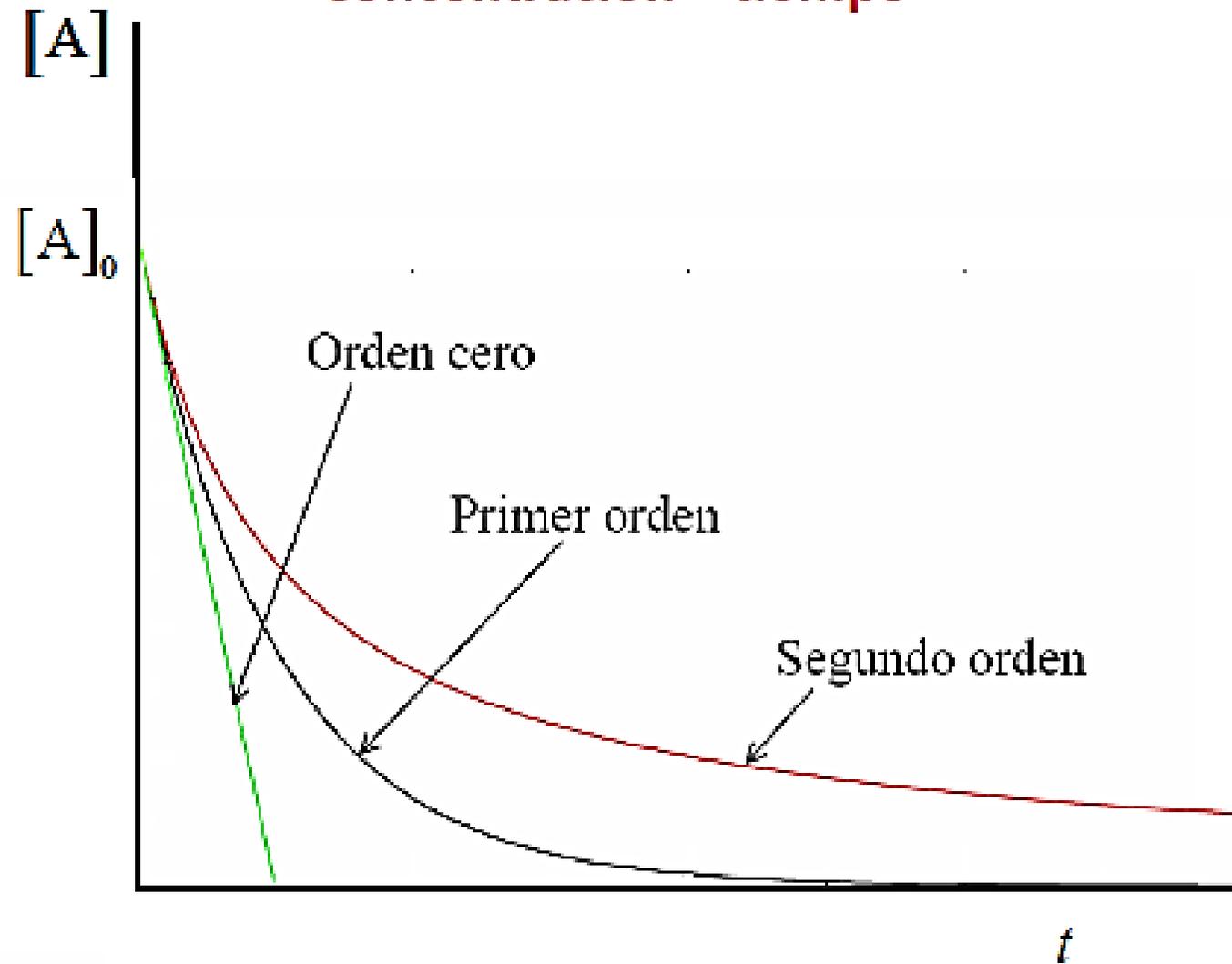
$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k_A t$$

### Tipo II



$$\frac{1}{a[B]_0 - b[A]_0} \ln \left( \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} \right) = kt$$

## Concentración – tiempo



## SEMIVIDA

El tiempo que debe transcurrir para que la concentración de un reactivo se reduzca a la mitad

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

### Reacciones de orden cero:

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

### Reacciones de primer orden:

$$\ln \frac{[A]_0}{2} = \ln [A]_0 - k t_{1/2}; \quad k t_{1/2} = \ln 2; \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

### Reacciones de segundo orden:

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

En el caso de segundo orden **Tipo II**, el concepto de semivida sólo es aplicable asociado a cada uno de los reactivos.

## Reacciones de orden $n \neq 1$



$$v = -\frac{1}{a} \frac{dA}{dt} = k [A]^n$$

$$\frac{d[A]}{[A]^n} = -k_A dt \quad \text{del tipo} \quad \int x^n = \frac{1}{n+1} x^{n+1} + C$$

$$k_A \equiv a \cdot k$$

$$k_A t = \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right)$$

**Semivida**

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_A [A]_0^{n-1}}$$

$$\log t_{1/2} = cte - (n-1) \log [A]_0$$

## Determinación experimental de la ecuación cinética

### Objetivo:

- Determinar la **ecuación cinética** (ley de velocidad) de una reacción:
  - Ordenes parciales.
  - Constante de velocidad.

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

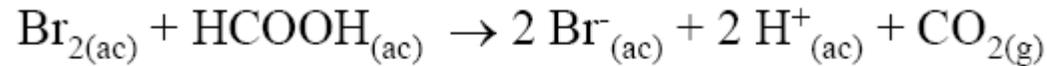
### Recursos:

- **Datos experimentales.**
- Ecuaciones cinéticas integradas.
  - Método integral
  - Método de la semivida.
  - Método de las velocidades iniciales.
  - Método de aislamiento.
  - Método diferencial

## Método integral

- a) Se determina la concentración de reactivo a distintos tiempos
- b) Se elige una ecuación de velocidad integrada en la que se sustituyen estos valores y se determina **k**. La ecuación con la que se obtenga un valor más constante de **k** es la que corresponde al orden de reacción.
- c) Se realiza una representación gráfica de las ecuaciones integradas para comprobar que el orden elegido es el que mejor se ajusta a los datos experimentales

## Método integral Ejemplo



se coloca un gran exceso de ácido fórmico y se mide la concentración de  $\text{Br}_2$  en función del tiempo: Método de aislamiento

$$V = k' [\text{Br}_2]^n \quad k' = k [\text{HA}]^m$$

| tiempo / s | $[\text{Br}_2]$ |
|------------|-----------------|
| 0          | 0,0120          |
| 50         | 0,0101          |
| 100        | 0,00846         |
| 150        | 0,00710         |
| 200        | 0,00596         |
| 250        | 0,00500         |
| 300        | 0,00420         |
| 350        | 0,00353         |
| 400        | 0,00296         |

Orden cero:

~~$$0,0101 - 0,0120 = -50 k$$

$$0,00296 - 0,0120 = -400 k$$~~

~~$$k = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l s}$$

$$k = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l s}$$~~

Primer orden:

$$\ln \frac{0,0101}{0,0120} = -k \times 50 \quad k = 3,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\ln \frac{0,00596}{0,0120} = -k \times 200 \quad k = 3,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\ln \frac{0,00296}{0,0120} = -k \times 400 \quad k = 3,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Segundo orden:

$$\frac{1}{0.0101} - \frac{1}{0.0120} = k \times 50 \quad k = 0.31$$

$$\frac{1}{0.00596} - \frac{1}{0.0120} = k \times 200 \quad k = 0.42$$

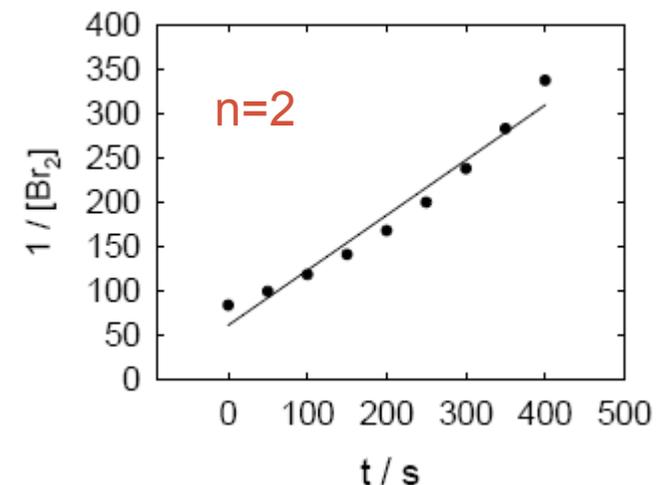
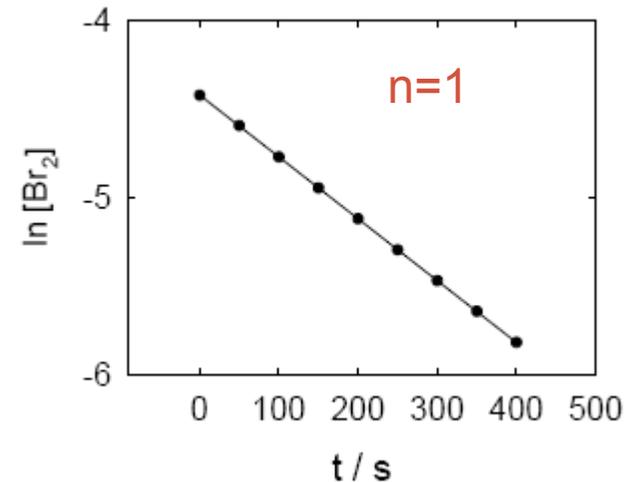
$$\frac{1}{0.00296} - \frac{1}{0.0120} = k \times 400 \quad k = 0.64$$

Conclusión: Cinética de primer orden para el Br<sub>2</sub>

$$V = k' [\text{Br}_2]^n \quad k' = k [\text{HA}]^m$$

para distintas [HA] en exceso

$$\ln k' = \ln k + m \ln[\text{HA}]$$



## Método de la semivida

Aplicable cuando la ley de velocidad es del tipo:  $v = k [A]^n$  (n≠1)

- Si (n=1)  $t_{1/2}$  es independiente de  $[A]_0$

- Si (n≠1) se aplica la expresión 
$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n - 1)k_A[A]_0^{n-1}}$$

Se toman logaritmos y se representa  $\log t_{1/2}$  frente a  $\log [A]_0$

$$\log t_{1/2} = \log \frac{2^{n-1} - 1}{(n - 1)k_A} - (n - 1)\log [A]_0$$

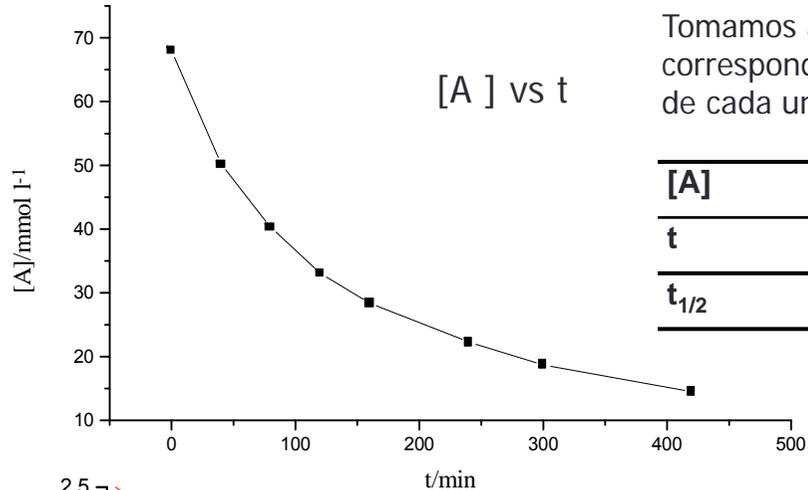
- De la pendiente, (n-1), se obtiene el orden de la reacción, y de la ordenada en el origen se puede obtener k

No es un método preciso, se necesita que la reacción tenga una gran extensión para tener un número importante de datos

## Velocidad de Reacción: Determinación de ecuaciones cinéticas- EJEMPLO

Para la reacción de dimerización a cierta temperatura,  $2 A \rightarrow A_2$ , se tienen los siguientes datos de la concentración de **A** a diferentes tiempos. Calcular el orden de la reacción usando el **método de la semivida**.

|                                  |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| <b>t/min</b>                     | 0    | 40   | 80   | 120  | 160  | 240  | 300  | 420  |
| <b>[A]/(mmol L<sup>-1</sup>)</b> | 68.0 | 50.2 | 40.3 | 33.1 | 28.4 | 22.3 | 18.7 | 14.5 |

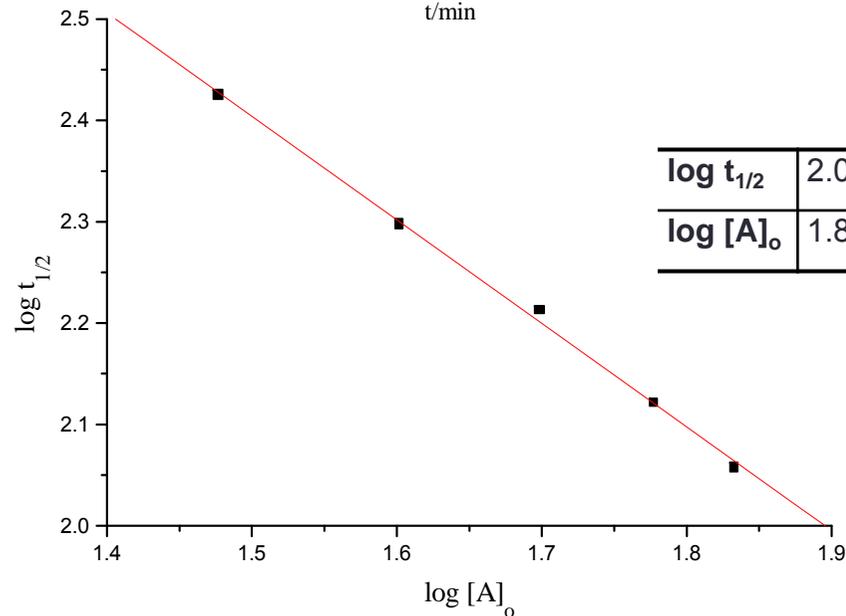


Tomamos algunos valores iniciales de **[A]**, y nos fijamos en los tiempos correspondientes a estos puntos, así como en los correspondientes a la mitad de cada uno de los valores elegidos.

|                        |         |          |          |          |           |
|------------------------|---------|----------|----------|----------|-----------|
| <b>[A]</b>             | 68 → 34 | 60 → 30  | 50 → 25  | 40 → 20  | 30 → 15   |
| <b>t</b>               | 0 → 114 | 14 → 146 | 42 → 205 | 82 → 280 | 146 → 412 |
| <b>t<sub>1/2</sub></b> | 114     | 132      | 163      | 198      | 266       |

Que  $t_{1/2}$  no sea constante nos indica que la reacción **NO ES DE PRIMER ORDEN**.

Se representa **log t<sub>1/2</sub> vs log [A]<sub>o</sub>**.



|                            |       |       |       |       |       |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>log t<sub>1/2</sub></b> | 2.057 | 2.121 | 2.212 | 2.297 | 2.425 |
| <b>log [A]<sub>o</sub></b> | 1.833 | 1.778 | 1.699 | 1.602 | 1.477 |

$$\text{Pendiente} = -1 = -(n-1) \Rightarrow n = 2$$

## Método de las velocidades iniciales

- Se mide la velocidad al **comienzo** de la reacción.
- Se hacen muchos experimentos distintos, cada uno con **distintas**  $[ ]_0$ .

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \dots \quad \log v = \log k + \alpha \log[A] + \beta \log[B] + \gamma \log[C] + \dots$$

**En el instante inicial:**  $\log v_0 = \log k + \alpha \log[A]_0 + \beta \log[B]_0 + \gamma \log[C]_0 + \dots$

**Serie de experimentos I:**  $[A]_0$  variables, resto constantes:

$$\left. \begin{array}{l} \log k + \beta \log[B]_0 + \gamma \log[C]_0 + \dots = \text{cte} \\ \log v_0 = \text{cte} + \alpha \log[A]_0 \end{array} \right\} \log v_0 \text{ vs } \log [A]_0 \text{ es una recta de pendiente } \alpha$$

**Serie de experimentos II:**  $[B]_0$  variables, resto constantes:

$$\left. \begin{array}{l} \log k + \alpha \log[A]_0 + \gamma \log[C]_0 + \dots = \text{cte}' \\ \log v_0 = \text{cte}' + \beta \log[B]_0 \end{array} \right\} \log v_0 \text{ vs } \log [B]_0 \text{ es una recta de pendiente } \beta$$

**etc.**

## Método de aislamiento

Para los casos en que la ecuación integrada sea muy complicada, se ponen en exceso todos los reactivos excepto aquel del que se va a calcular el orden parcial de velocidad

- Si  $[A]_0 \ll [B]_0, [C]_0, \dots$

- $[B]_0, [C]_0, \dots$  pueden ser consideradas aprox. constantes.

$$v \cong k'[A]^\alpha$$

- Ecuación cinética de **pseudoorden  $\alpha$** .

$$k' = k[B]^\beta [C]^\gamma \dots$$

- Análogamente para  $\beta, \gamma, \dots$

- Una vez que se tienen los pseudordenes de reacción, eligiendo la ecuación de velocidad integrada correspondiente, se determina  $k$

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \dots$$

## Método diferencial

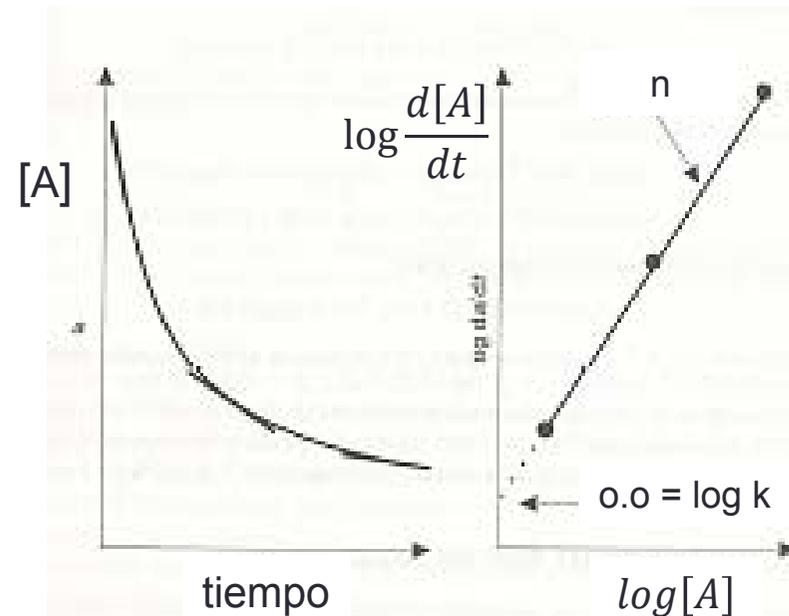
Se utiliza la ecuación sin integrar, a  $t=0$ :

$$v = -\frac{d[A]_0}{dt} = k [A]_0^n [B]_0^m \qquad \log \frac{d[A]_0}{dt} = \log k + n \log [A]_0 + m \log [B]_0$$

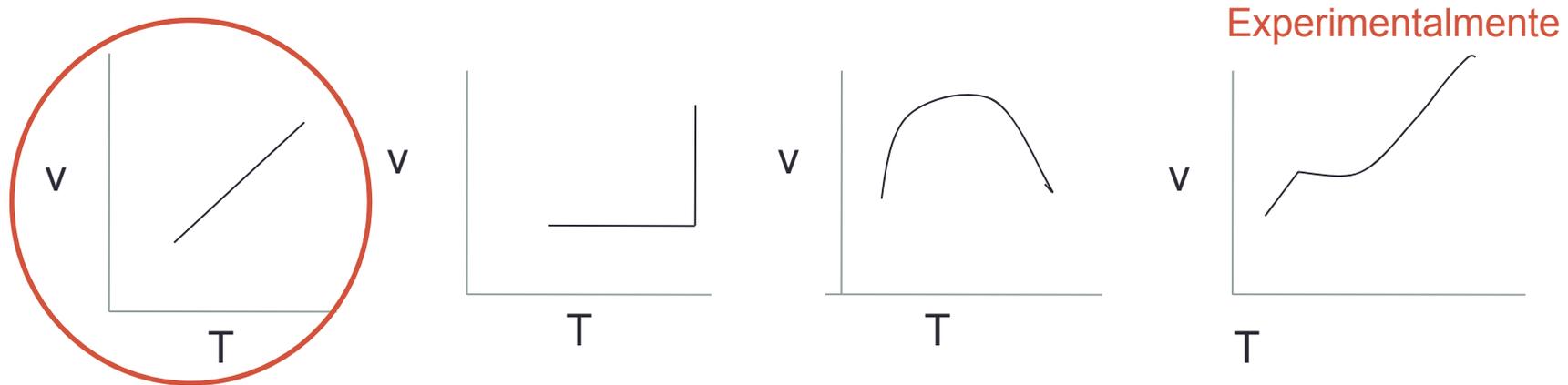
Para diferentes valores de  $A_0$ , con  $B_0$  constante se determinan las  $v$  iniciales y el orden  $n$ .  
Se repite el proceso para determinar  $m$

O alternatively, se miden velocidades a distintos tiempos :

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



## Dependencia de la constante de velocidad con T



**Ley de Arrhenius** (1889): En general la k de velocidad de la **mayoría** de las reacciones aumenta con T

Hood 1885 empíricamente:  $v \equiv f(T)$ ;  $\ln k = A - B/T$ , siendo A y B constantes.

Arrhenius 1889 desarrolla la idea:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} + I$$

Experimentalmente  $I = 0$

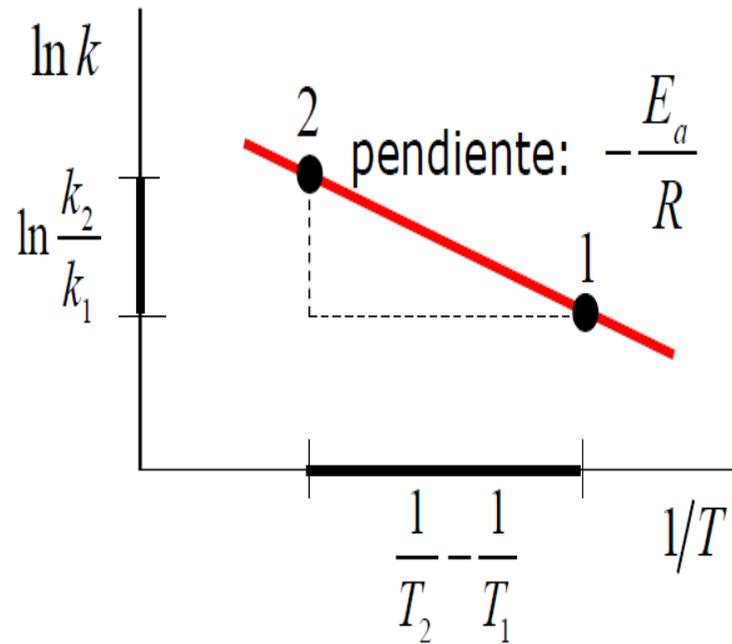
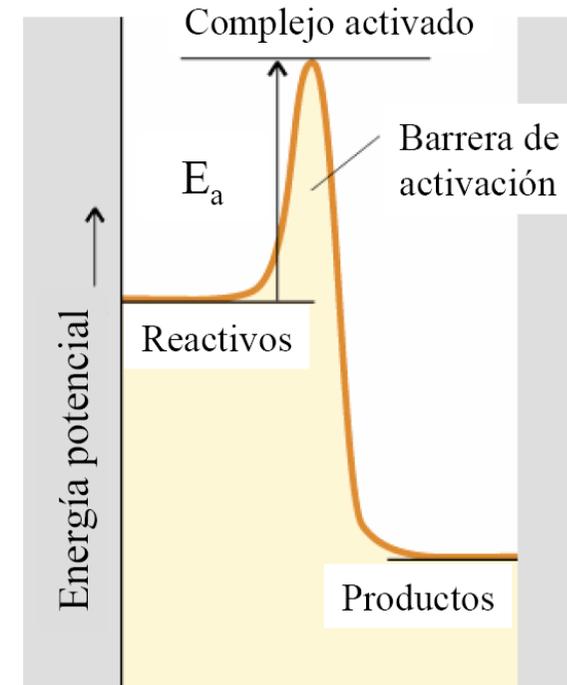
$$\ln k = cte - \frac{E}{RT}$$

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

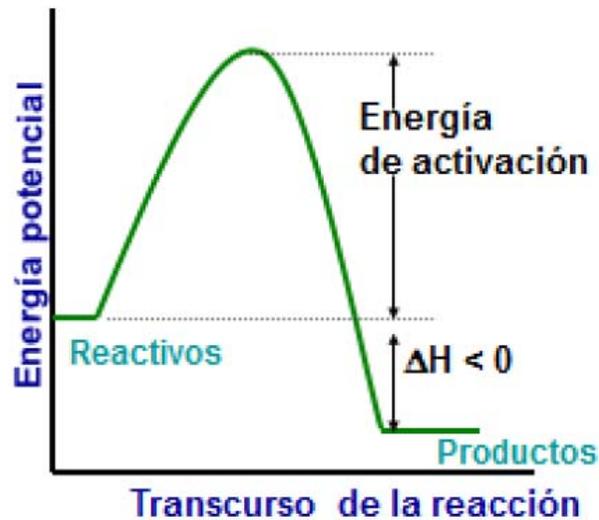
ec. de Arrhenius

A: factor de frecuencia  
 $E_a$  = energía de activación

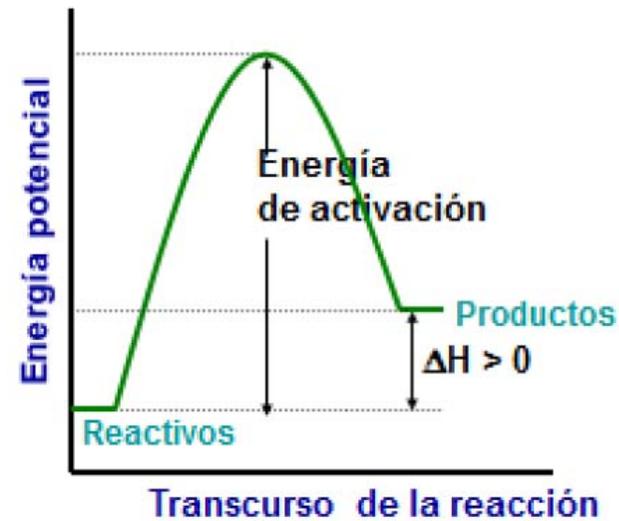


$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$



**Reacción exotérmica**



**Reacción endotérmica**

La ec. de Arrhenius resulta satisfactoria para muchas reacciones en fase homogénea, tanto elementales como complejas.  $E_a$  y  $A$  son independientes de  $T$

Existen teorías posteriores con expresiones similares, pero en las que  $E_a$  y  $A$  son función de  $T$ . En los casos en los que  $E_a \gg RT$ , la dependencia de  $E_a$  y  $A$  con  $T$  es muy pequeña