



Universidad
Politécnica
de Cartagena

www.upct.es



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Química General

Tema 7. Cinética Química



Índice

- 1. Cinética Química**
- 2. Interpretación molecular de las reacciones**
 - 2.1. Teoría de Colisiones
 - 2.2. Teoría del estado de transición
- 3. Velocidad de reacción**
 - 3.1. Velocidad media
 - 3.2 Velocidad instantánea
- 4. Factores que afectan a la velocidad de reacción**
 - 4.1. Naturaleza de las sustancias
 - 4.2. Concentración de los reactivos. Ecuación de velocidad
 - 4.2.1. Orden de reacción
 - 4.2.2. Métodos para determinar el orden de reacción
 - 4.2.3. Tiempo de vida media
 - 4.3. Temperatura. Ecuación de Arrhenius
 - 4.4. Presencia de catalizadores
- 4. Molaridad y mecanismos de reacción**



Cinética:

- **Estudia la velocidad de las reacciones químicas y los mecanismos por los cuales se producen.**
- **Determina si una reacción dada, termodinámicamente favorable, se produce en un determinado periodo de tiempo.**
- **Importancia industrial → necesidad de acelerar las reacciones**
- **Técnica de producción**
- **Previsión de materias primas**
- **Coste del producto elaborado, etc.**



Velocidad de reacción:

Indica el aumento de concentración de un producto o la disminución de concentración de un reactivo por unidad de tiempo.

Factores que afectan a la velocidad de reacción:

- Naturaleza de los reactivos
- Concentración de los reactivos
- Temperatura
- Presencia de catalizadores



Mecanismo de reacción:

Ruta, o serie de pasos, por la cual se efectúa.

La mayoría de las reacciones no son elementales (en un solo paso), sino que se descomponen en una serie de etapas en las que se forman especies intermedias.

Hay una estrecha relación entre la velocidad de una reacción y el mecanismo por el que transcurre.

Interpretación molecular de las reacciones:

- Teoría de las colisiones
- Teoría del estado de transición



TEORIA DE LAS COLISIONES

Para que una reacción pueda producirse entre átomos, iones o moléculas, es preciso que éstos experimenten primeramente colisiones.

\uparrow [reactivo] \Rightarrow \uparrow n^o colisiones

\uparrow Temperatura \Rightarrow \uparrow Energía cinética \Rightarrow \uparrow n^o molec. con energía para reaccionar.

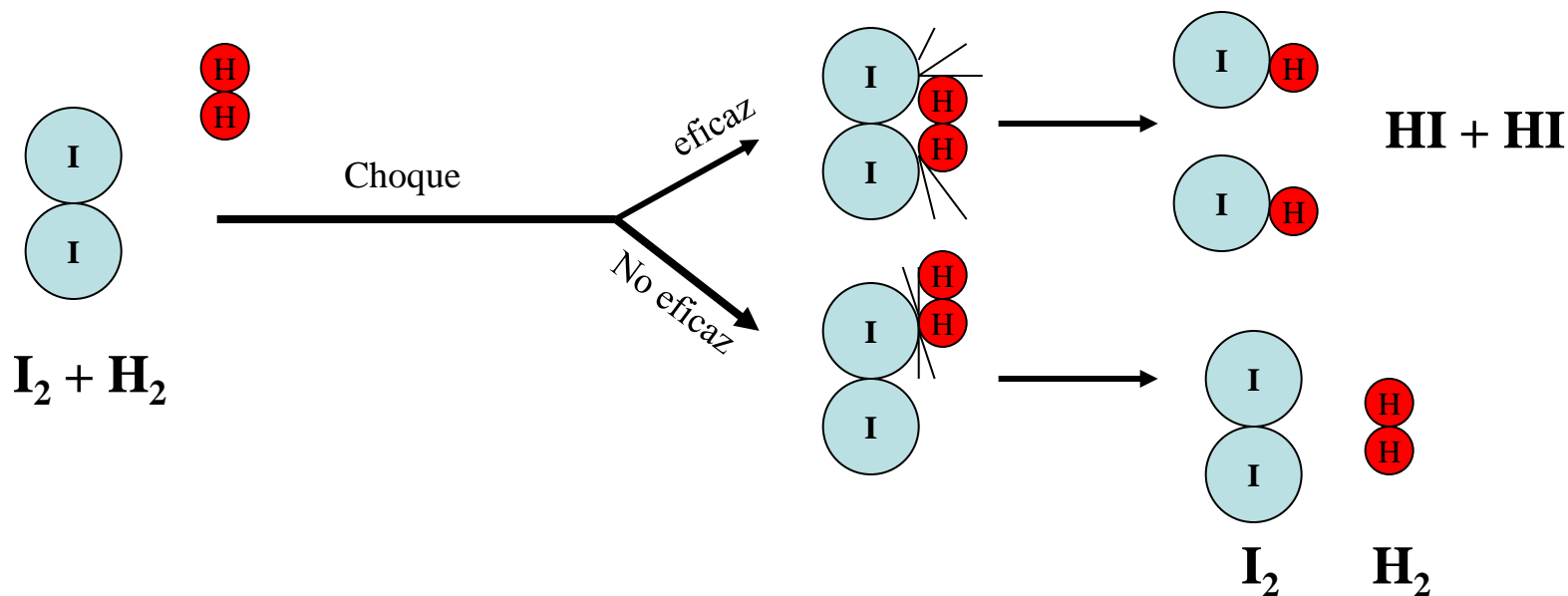
Condiciones para que se produzca una **COLISIÓN EFICAZ**

1^o) Moléculas con **energía mínima necesaria** para el reordenamiento de e⁻ externos al romperse enlaces y formarse otros.

2^o) **Orientación adecuada.**



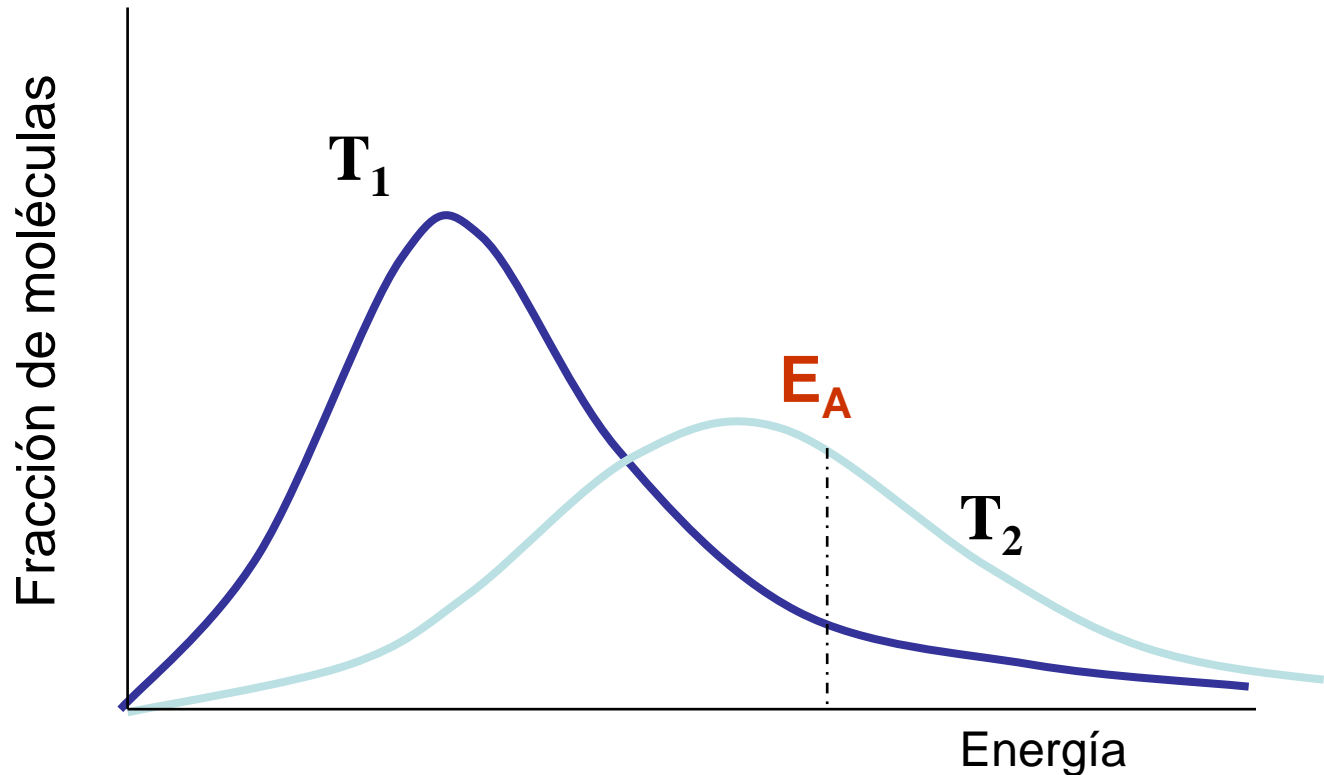
Las reacciones químicas se producen por los choques **eficaces** entre las moléculas de reactivos



Reacción de formación del HI a partir de I_2 e H_2

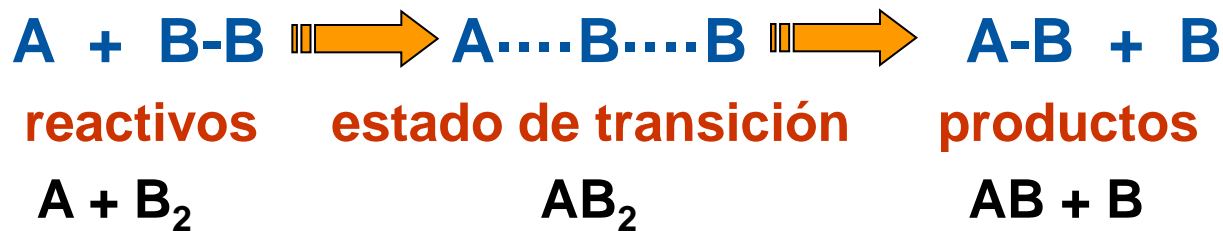


Además del choque adecuado las moléculas tienen que tener una energía suficiente, esta energía mínima se denomina **energía de activación**.



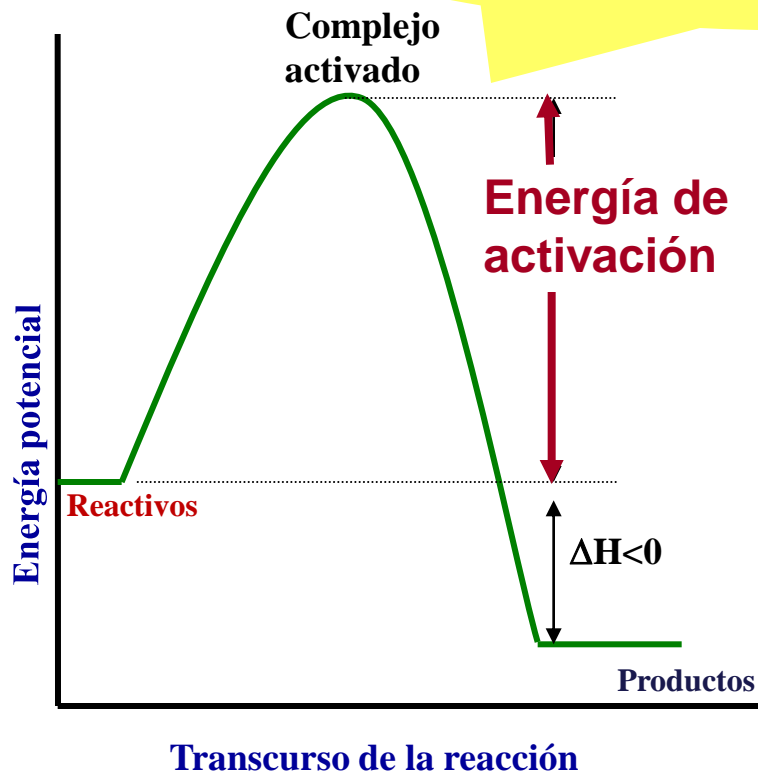
TEORIA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN

Los reactivos atraviesan un estado intermedio de alta energía de corta duración, llamado estado de transición, antes de formar los productos.

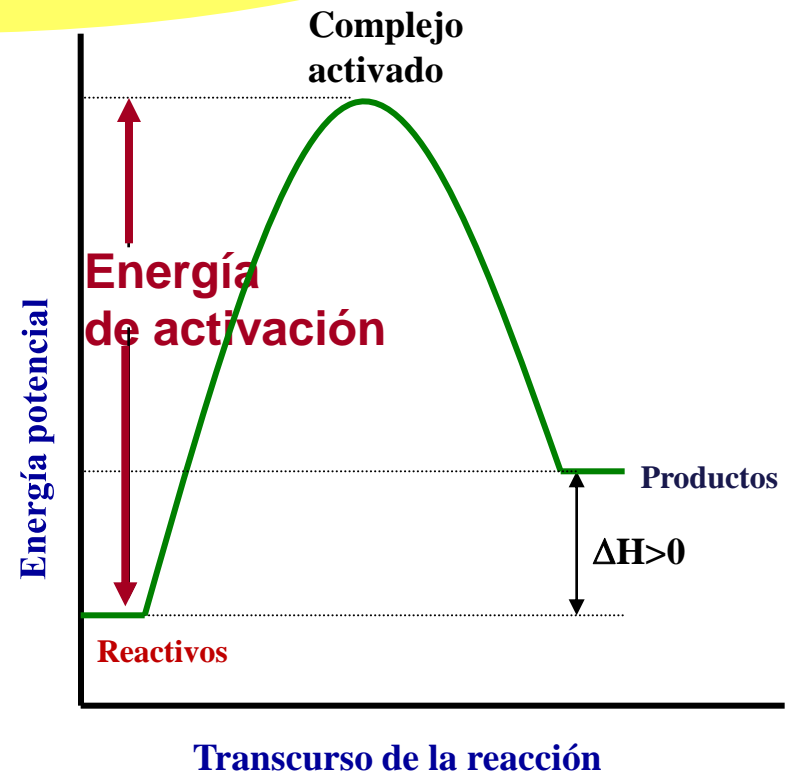


La energía de activación, E_a , es la energía que los reactivos deben absorber para poder alcanzar el estado de transición.

El complejo activado es una asociación transitoria muy inestable, ya que tiene una energía superior a las moléculas de reactivo y producto.



Reacción exotérmica



Reacción endotérmica

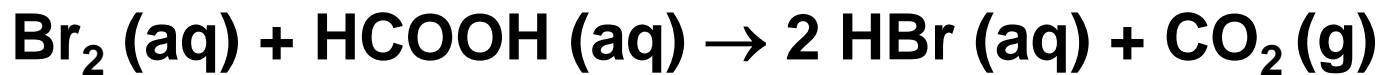
3. VELOCIDAD DE REACCIÓN

Cuando se produce una reacción química, las concentraciones de cada reactivo y producto van variando con el tiempo, hasta que se produce el equilibrio químico, en el cual las concentraciones de todas las sustancias permanecen constantes.

“Es la derivada de la concentración de un reactivo o producto con respecto al tiempo tomada siempre como valor positivo”.

Es decir el cociente de la variación de la concentración de algún reactivo o producto por unidad de tiempo cuando los intervalos de tiempo tienden a 0”.

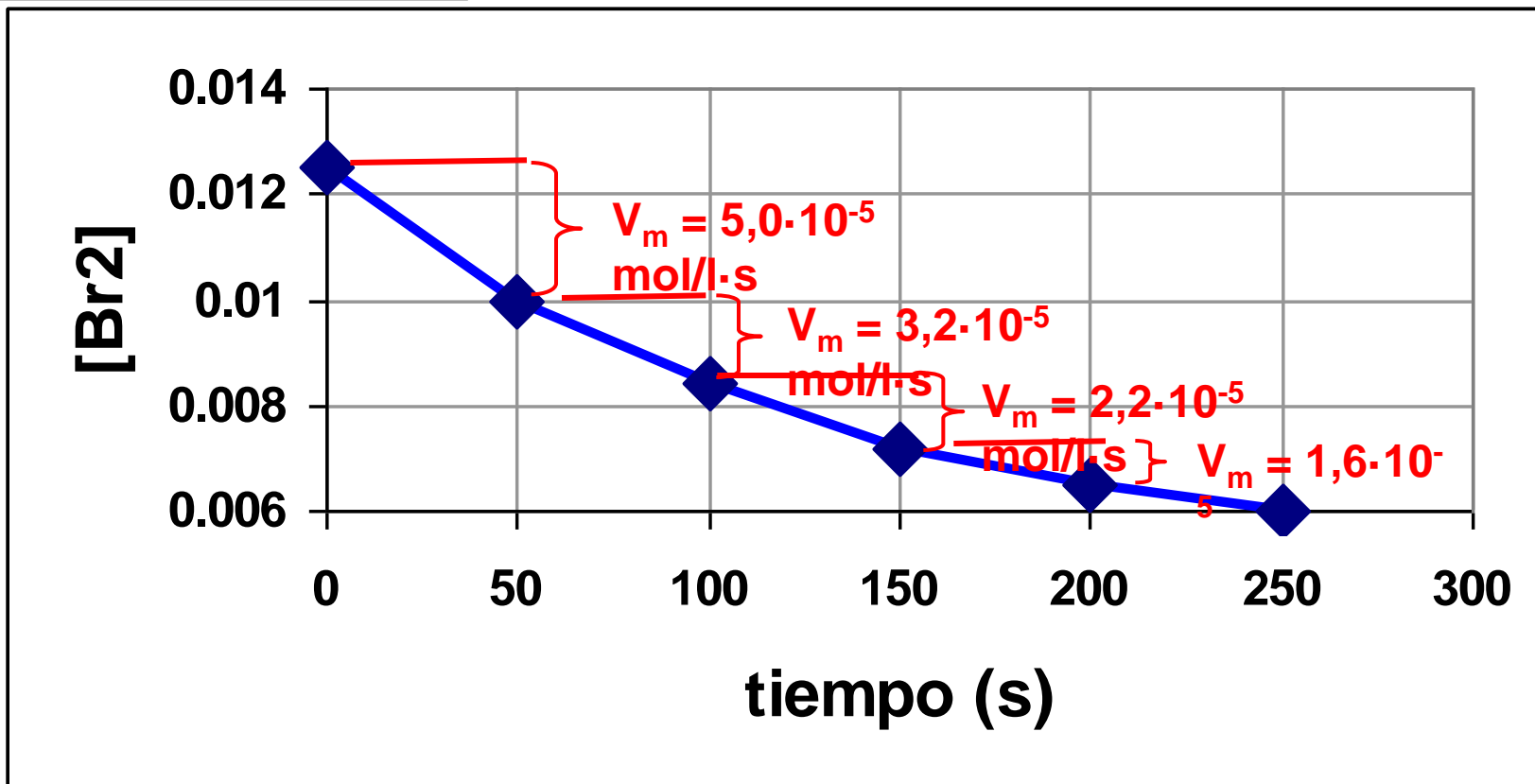
$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[\text{Sustancia}]}{\Delta t} = \frac{d[\text{Sustancia}]}{dt}$$



Tiempo (s)	[Br ₂] (mol/l)	vel. media
0	0'0125	} → 5,0 · 10 ⁻⁵
50	0'0100	
100	0'0084	} → 3'2 · 10 ⁻⁵
150	0'0073	
200	0'0065	} → 2'2 · 10 ⁻⁵
250	0,0060	

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[\text{Sustancia}]}{\Delta t} = \frac{d[\text{Sustancia}]}{dt}$$

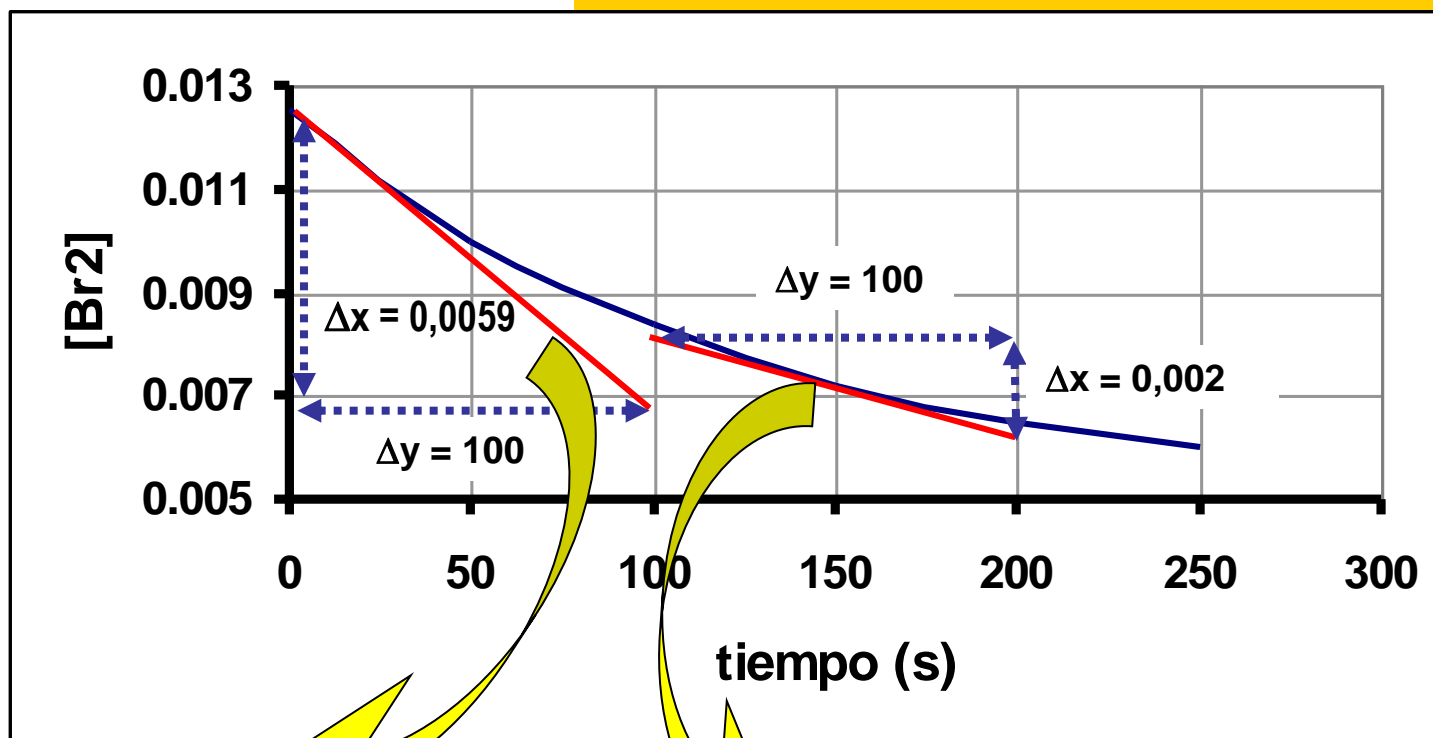
VELOCIDAD MEDIA



$$V_{\text{media}} = - \frac{\Delta[\text{Reactivo}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{Producto}]}{\Delta t}$$

VELOCIDAD INSTANTÁNEA

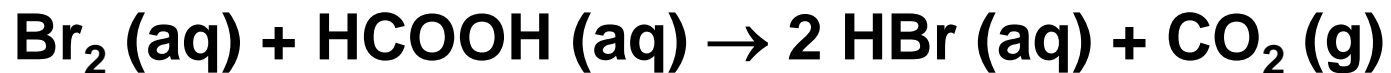
$$v_t = - \frac{d[\text{Reactivo}]}{dt} = \frac{d[\text{Producto}]}{dt}$$



$$v_0 = \frac{0,0059}{100} = 5,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}\cdot\text{s}$$

$$v_{150} = \frac{0,002}{100} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}\cdot\text{s}$$

VELOCIDAD INSTANTÁNEA



En esta reacción, el HBr aparece al doble de velocidad que el CO_2

Se requiere un valor único para la velocidad de reacción, independiente del reactivo o producto con respecto al cual se define.

En la reacción estándar: $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C} + d\text{D}$

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

4. FACTORES QUE AFECTAN A LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

4.1. Naturaleza de las sustancias.

- Estado físico.
- Superficie de contacto o grado de pulverización

4.2. Concentración de los reactivos. Ecuación de velocidad

- Al aumentar, aumenta la velocidad.

4.3. Temperatura. Ecuación de Arrhenius

- Al aumentar, aumenta la velocidad.

4.4. Presencia de catalizadores.

- Pueden aumentar o disminuir la velocidad.

4.1. Naturaleza de las sustancias

Forma de presentación

Los sólidos reaccionan mucho más lentamente que los líquidos o gases. Mejor dividir finamente los sólidos para aumentar su velocidad de reacción.

Naturaleza de los reactivos

Compuesto iónico
en disolución



Reacción rápida



Compuesto covalente



Reacción más lenta





4.2. Concentración de los reactivos

Ecuación de velocidad

En general, la velocidad depende de las concentraciones de los reactivos.

Para la reacción estándar: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\text{Ec. Veloc.} \rightarrow v = k [A]^m [B]^n$$

- “m” y “n” no tienen por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos “a” y “b”, sino que se determinan experimentalmente.
- A la constante “k” se le denomina constante de velocidad (no confundir con K_C o K_P). Su valor es diferente para cada reacción, y aumenta con la temperatura.
- Cuando los reactivos son gaseosos, se pueden sustituir las concentraciones por presiones en la ecuación de velocidad.



4.2. Concentración de los reactivos

Orden de reacción

$$\text{Ec. Veloc.} \rightarrow v = k [A]^m [B]^n$$

- Orden de reacción es el valor suma de los exponentes “n + m”.
- Se llama orden de reacción parcial a cada uno de los exponentes. Es decir, la reacción anterior es de orden “n” con respecto a A y de orden “m” con respecto a B.



-Reacción de segundo orden (1 + 1)

-De primer orden respecto al H_2 y de primer orden respecto al I_2 .



• Reacción de orden $3/2$ (1 + $1/2$)

• De primer orden respecto al H_2 y de orden $1/2$ respecto al Br_2 .



4.2. Concentración de los reactivos

$$\text{Ec. Veloc.} \rightarrow v = k [A]^m [B]^n$$

Unidades de la constante de velocidad \rightarrow depende del orden de reacción:

- Primer orden $v = -d[A]/dt = k [A] \rightarrow [k] = [t^{-1}]$
- Segundo orden $v = -d[A]/dt = k [A]^2 \rightarrow [k] = [M^{-1} \cdot t^{-1}]$
- En general: Orden $n \rightarrow [k] = [M^{1-n} \cdot t^{-1}]$



Ecuación de velocidad integrada

• **Orden cero:** $v = -d[A]/dt = k$ $d[A] = -k \cdot dt$

Integrando: $\int_0^t d[A] = - \int_0^t k \cdot dt \Rightarrow \boxed{[A]_t = [A]_0 - k \cdot t}$

• **Primer orden:** $v = -d[A]/dt = k [A] \rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -k \cdot dt$

Integrando: $\int_0^t \frac{d[A]}{[A]} = - \int_0^t k \cdot dt \Rightarrow \boxed{\ln[A]_t = \ln[A]_0 - k \cdot t}$

• **Segundo orden:** $v = -d[A]/dt = k [A]^2 \rightarrow - \frac{d[A]}{[A]^2} = k \cdot dt$

Integrando: $-\int_0^t \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k \cdot dt \Rightarrow \boxed{\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t}$



4.2.2. Métodos para determinar el orden de la reacción

Ejemplo:

El óxido nítrico, NO, reacciona con hidrógeno formando óxido nitroso, N₂O:



En una serie de experimentos se han obtenidos los siguientes resultados:
Determinar la ecuación de la velocidad y calcular el valor de la constante de velocidad.

MÉTODO DE LAS VELOCIDADES INICIALES

Experiencia	Concentración inicial (mol L ⁻¹)		Velocidad inicial (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
	[NO]	[H ₂]	
1 ^a	0,064	0,022	2,6 · 10 ⁻²
2 ^a	0,064	0,044	5,2 · 10 ⁻²
3 ^a	0,128	0,022	0,10

exper. 1^a y 2^a → cuando se duplica [H₂], manteniendo constante [NO], la velocidad se hace también doble, es decir, que “v” es proporcional a [H₂]¹.

exper. 1^a y 3^a → cuando se mantiene constante [H₂] y se duplica [NO], la velocidad se multiplica por 4 (=2²), es decir, que la “v” es proporcional a [NO]². Por tanto, la ecuación de velocidad será:



4.2.2. Métodos para determinar el orden de la reacción

MÉTODO DE LAS VELOCIDADES INICIALES

Experiencia	Concentración inicial (mol L ⁻¹)		Velocidad inicial (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
	[NO]	[H ₂]	
1 ^a	0,064	0,022	2,6 · 10 ⁻²
2 ^a	0,064	0,044	5,2 · 10 ⁻²
3 ^a	0,128	0,022	0,10

$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

Se trata, pues, de una reacción de primer orden respecto al H₂, de segundo orden respecto al NO y de orden total igual a tres.

Para calcular el valor de k, basta despejar de la ecuación anterior y sustituir los datos de cualquiera de las experiencias. Por ejemplo, sustituyendo los datos de la primera experiencia, resulta:

$$k = \frac{v}{[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]} = \frac{2,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}}{(0,064 \text{ mol L}^{-1})^2 \cdot (0,022 \text{ mol L}^{-1})}$$

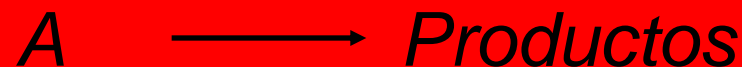
$$k = 2,9 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-2}\text{L}^2\text{s}^{-1}$$



4.2.2. Métodos para determinar el orden de la reacción

MÉTODO INTEGRAL

Determinar el orden de la siguiente reacción:



Tiempo	0,00	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00
[A]	2,000	1,488	1,107	0,823	0,612	0,455	0,338	0,252	0,187	0,139	0,103
Ln[A]	0,693	0,397	0,102	-0,195	-0,491	-0,787	-1,085	-1,378	-1,677	-1,973	-2,273
1/[A]	0,500	0,672	0,903	1,22	1,63	2,20	2,95	3,97	5,35	7,19	9,71

Primer orden

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

Segundo orden

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

Orden cero

$$[A] = [A_0] - kt$$



4.2.2. Métodos para determinar el orden de la reacción

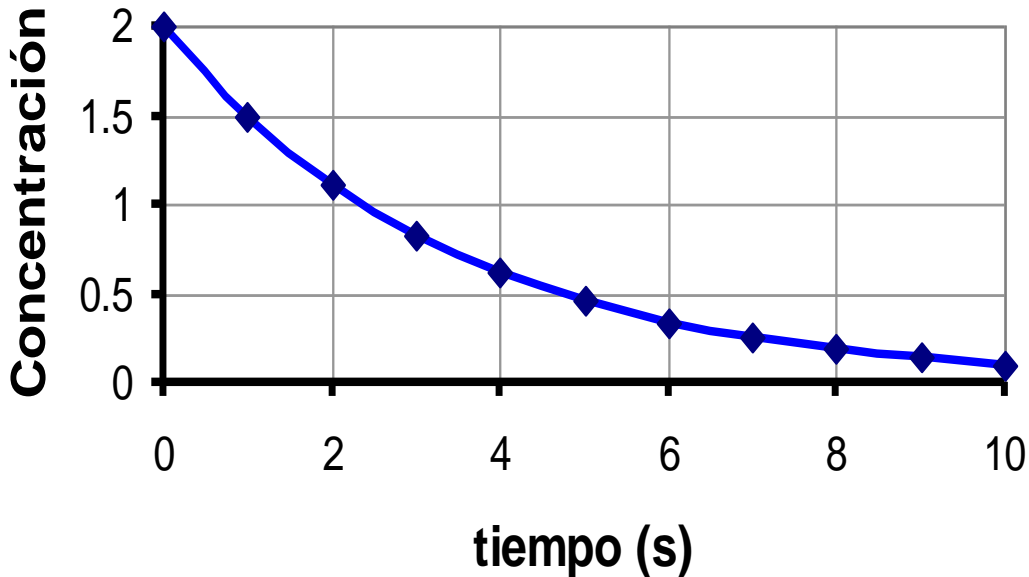
MÉTODO INTEGRAL

Orden cero

$$[A] = [A_0] - kt$$

Tiempo	0,00	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00
[A]	2,000	1,488	1,107	0,823	0,612	0,455	0,338	0,252	0,187	0,139	0,103

Al representar [A] frente al tiempo no se obtiene una recta, por tanto, la reacción no es de orden cero.





4.2.2. Métodos para determinar el orden de la reacción

MÉTODO
INTEGRAL

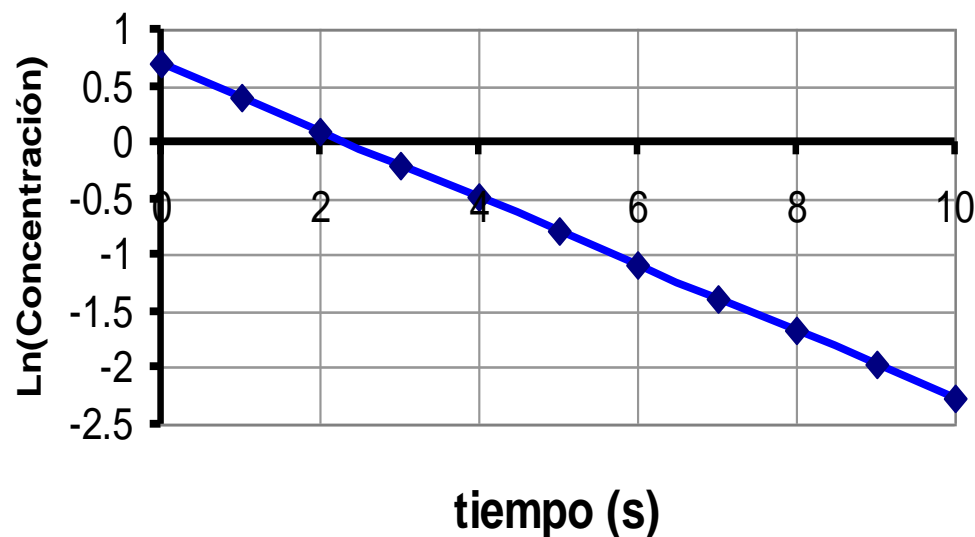
Primer orden

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

Tiempo	0,00	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00
Ln[A]	0,693	0,397	0,102	-0,195	-0,491	-0,787	-1,085	-1,378	-1,677	-1,973	-2,273

Al representar $\ln[A]$ frente al tiempo se obtiene una recta, por tanto, la reacción se ajusta a la expresión $\ln[A] = \ln[A]_0 - k \cdot t$

- La reacción es de 1^{er} orden
- La pendiente de la recta coincide con $-k$.





4.2.2. Métodos para determinar el orden de la reacción

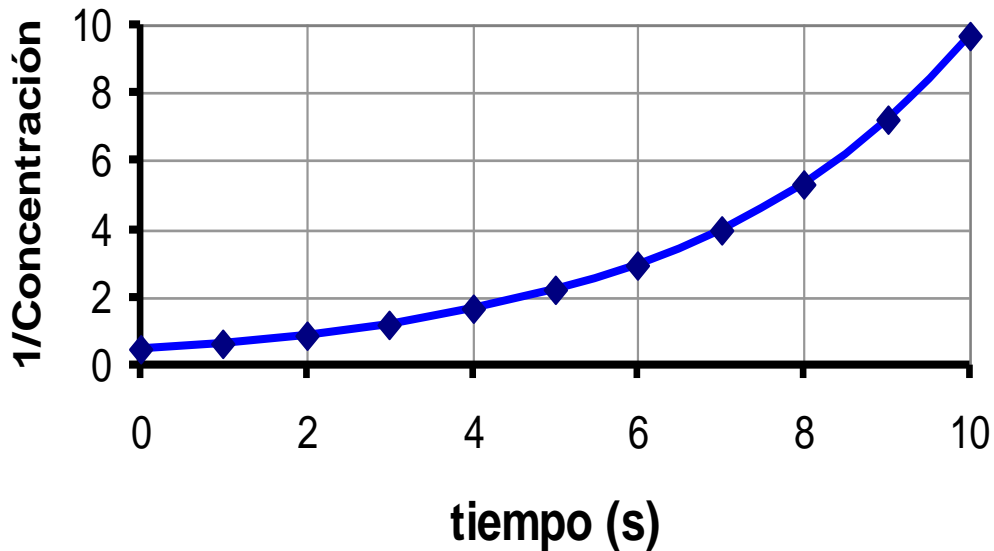
MÉTODO INTEGRAL

Segundo orden

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

Tiempo	0,00	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00
1/[A]	0,500	0,672	0,903	1,22	1,63	2,20	2,95	3,97	5,35	7,19	9,71

Al representar 1/[A] frente al tiempo no se obtiene una recta, por tanto, la reacción no es de segundo orden.

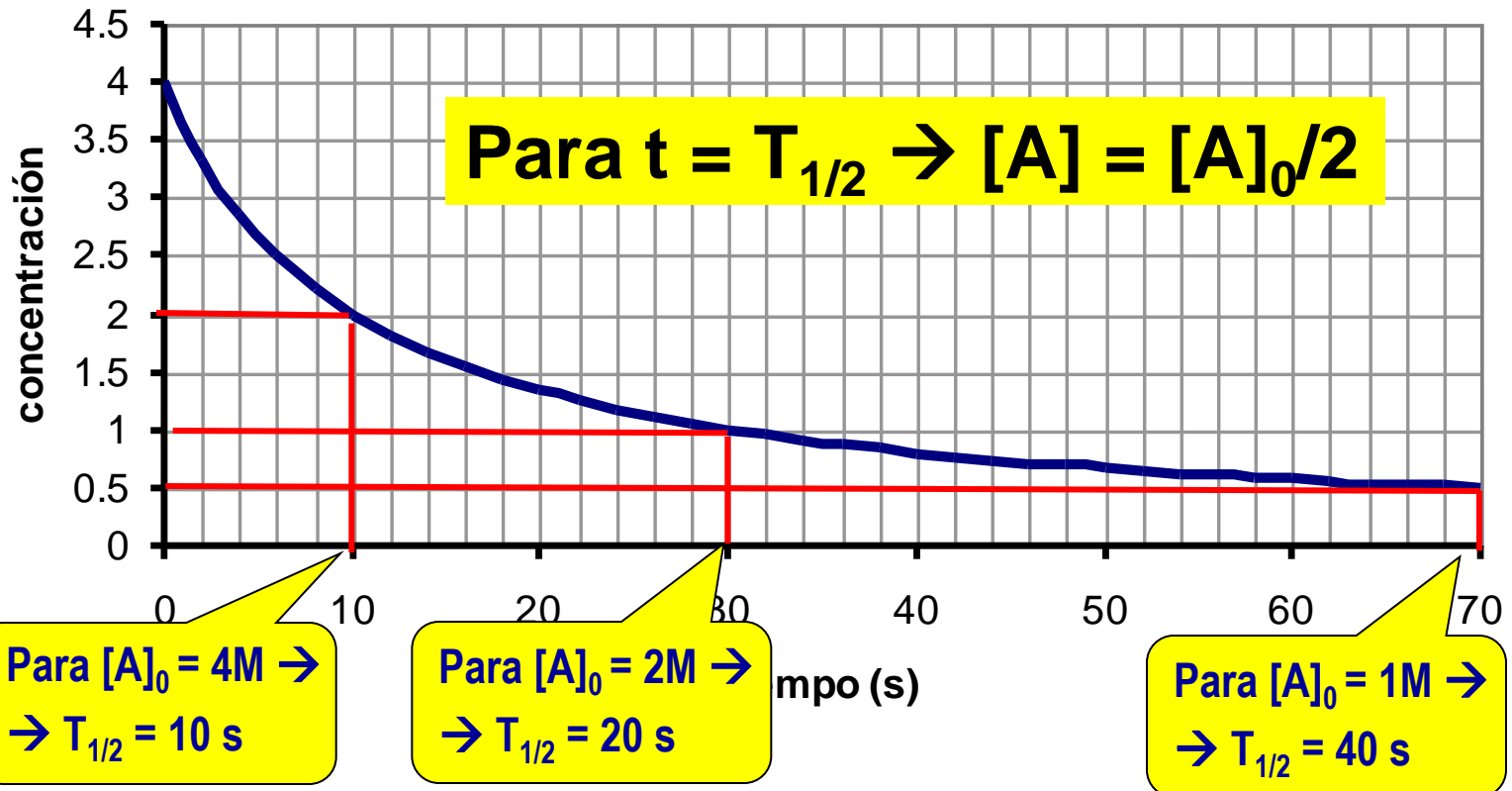




4.2.3. Tiempo de vida media

Se define como el tiempo que tarda un reactivo en disminuir su concentración a la mitad, debido a que ha reaccionado.

Éste puede cambiar a lo largo de la reacción o ser fijo:

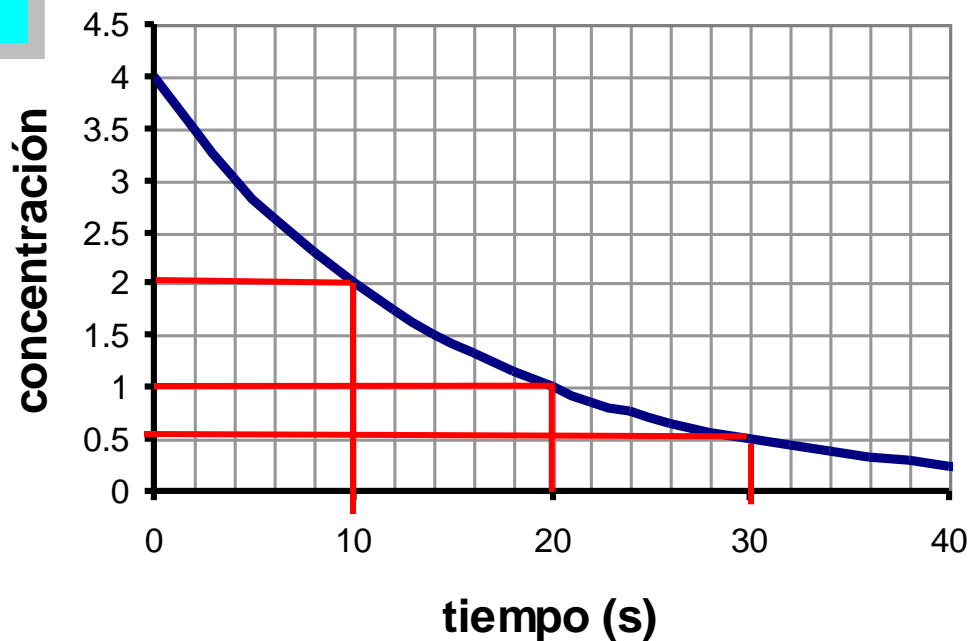




4.2.3. Tiempo de vida media

En esta reacción $T_{1/2}$ es constante a lo largo de la reacción

$$T_{1/2} = 10 \text{ s}$$



Sustituyendo en la ecuación de velocidad integrada:

$$t \rightarrow T_{1/2} \quad \text{y} \quad [A] \rightarrow [A]_0/2$$

obtenemos la relación entre $T_{1/2}$ y la constante de velocidad k .



4.2.3. Tiempo de vida media

$$\text{Para } t = T_{1/2} \rightarrow [A] = [A]_0/2$$

Sustituyendo:

Primer orden $\rightarrow T_{1/2}$ no cambia a lo largo de la reacción

$$\ln[A] = \ln[A_0] - k \cdot t \Rightarrow \ln \frac{[A]_0}{2} = \ln[A_0] - k \cdot T_{1/2}$$

$$k \cdot T_{1/2} = \ln[A_0] - \ln \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow k \cdot T_{1/2} = \ln 2 \Rightarrow T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Segundo orden $\rightarrow T_{1/2}$ va aumentando en el transcurso de la reacción

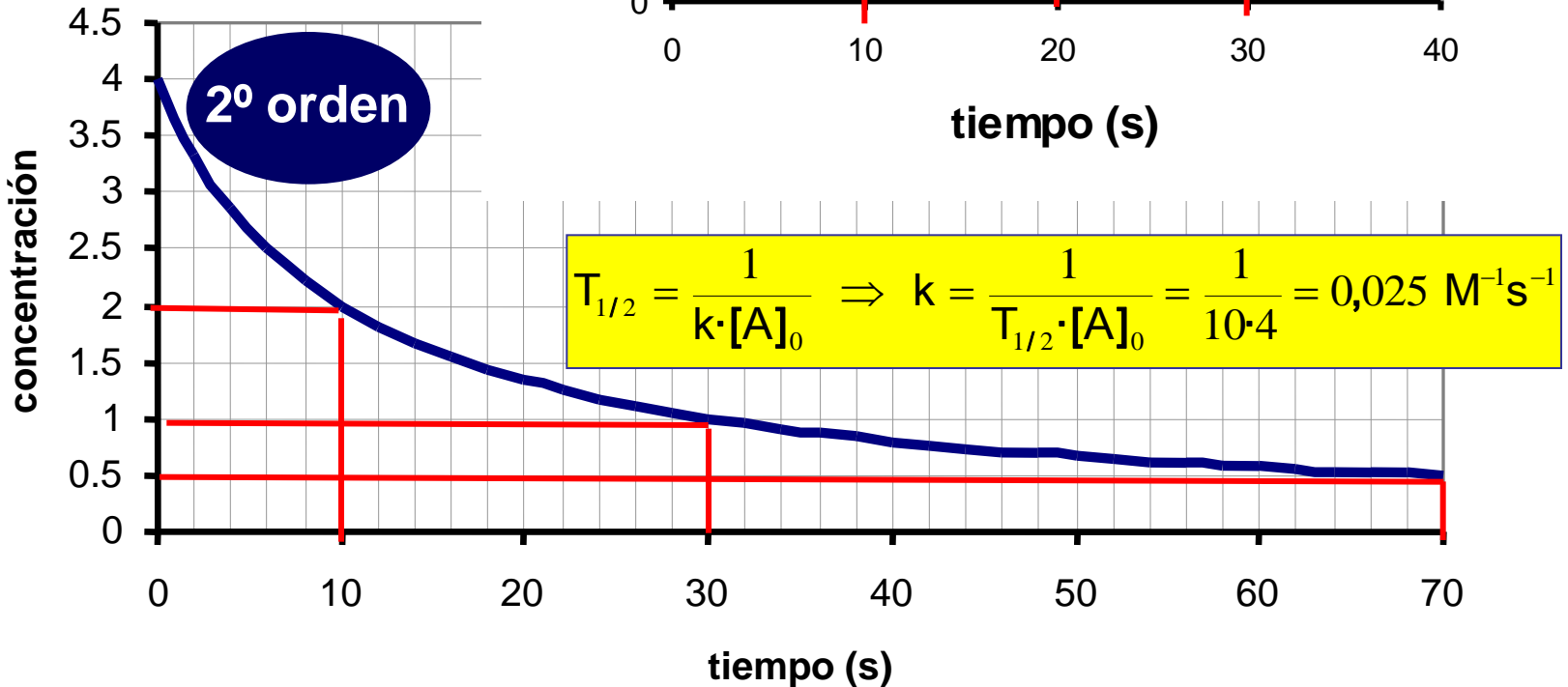
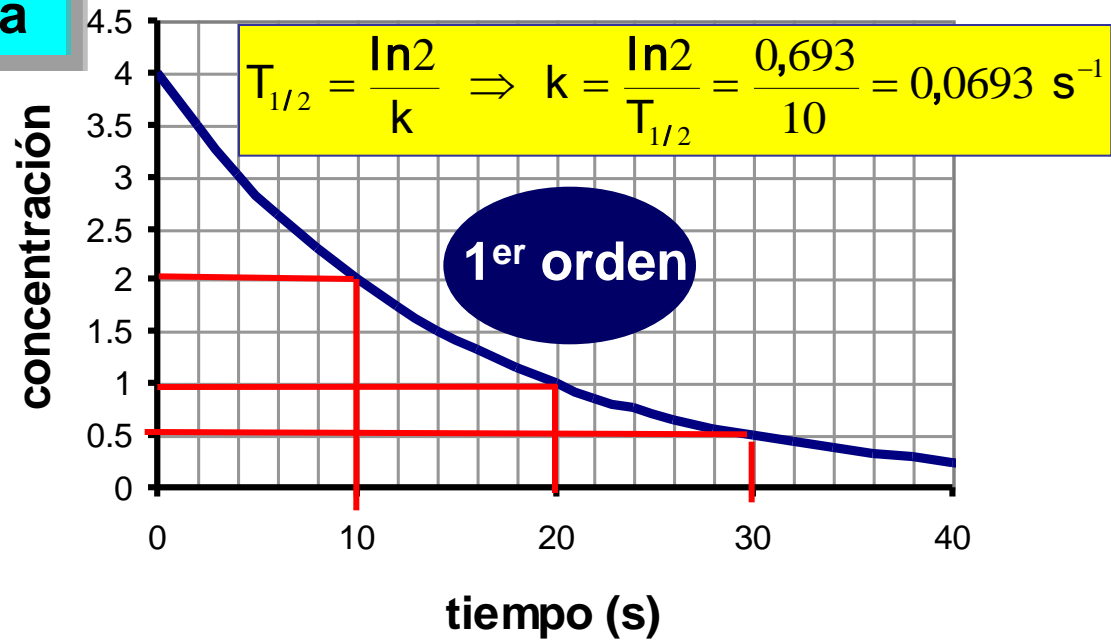
$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t \Rightarrow \frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot T_{1/2}$$

$$k \cdot T_{1/2} = \frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} \Rightarrow T_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [A]_0}$$



4.2.3. Tiempo de vida media

El estudio del $T_{1/2}$ también sirve para investigar la cinética de la reacción





4.3. Temperatura

ECUACIÓN DE ARRHENIUS

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

k = constante de velocidad

A = factor de frecuencia. Es una constante con unidades de k . Proporcional a la frecuencia de choque de las moléculas que reaccionan.

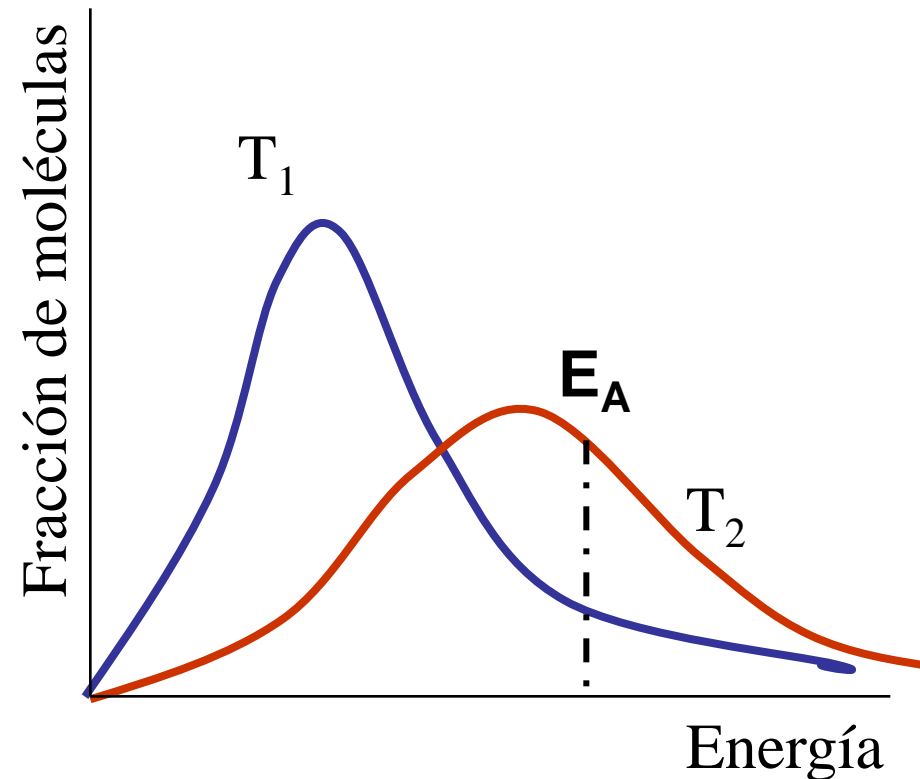
$e^{-E_a/RT}$ = factor energético. Representa la fracción de choques con energía suficiente para superar la E_a .

E_a = Energía de activación de la reacción (J/mol o cal/mol).

T = temperatura absoluta (K).

R = cte. univ. de los gases (8,314 J/mol.K ó 1,987 cal/mol.K).

La constante de velocidad es la que aumenta al aumentar la temperatura





4.3. Temperatura

ECUACIÓN DE ARRHENIUS

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

temperatura



velocidad



Temperatura



10°C

velocidad

x2

Arrhenius

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

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$



Aplicando logaritmos → Representando $\ln(k)$ frente a $1/T$ se obtiene una recta. A partir de la pendiente (m) se calcula la E_a ($m = -E_a/R$)

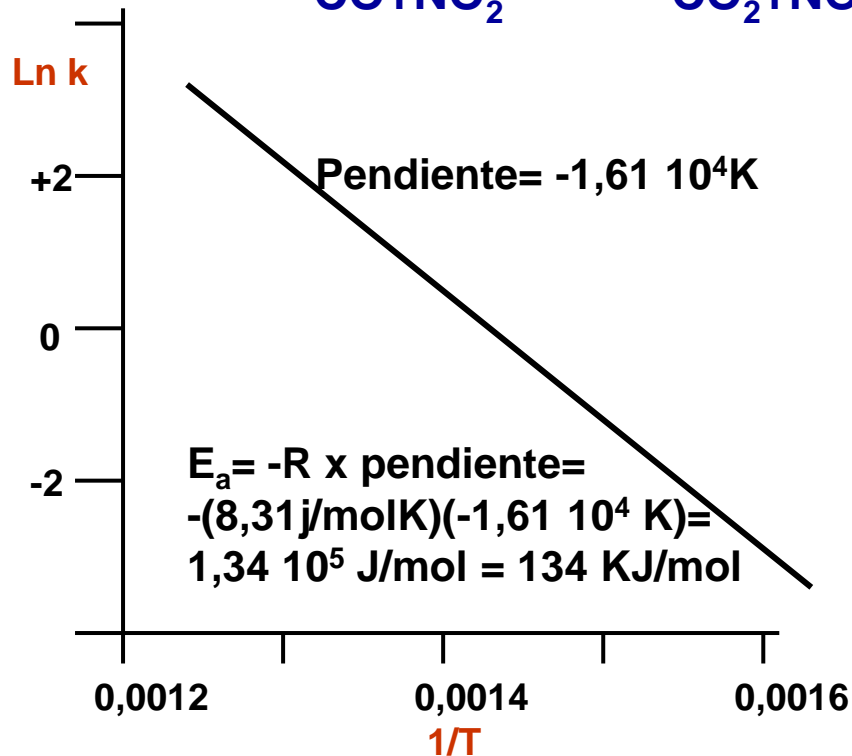


4.3. Temperatura

ECUACIÓN DE ARRHENIUS

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

ln K frente a 1/T



$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_2}$$

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_1}$$

restando

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



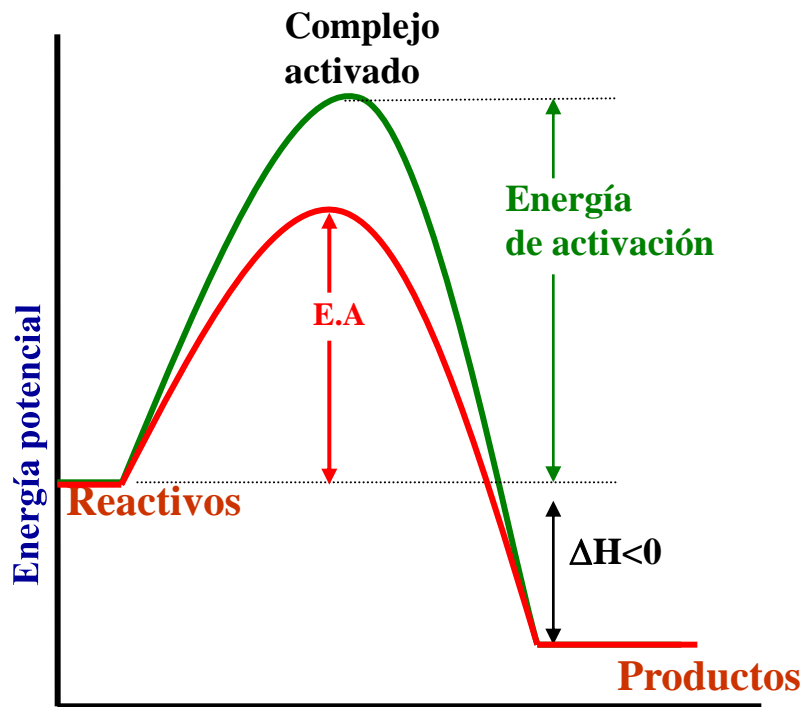
4.4. Presencia de catalizadores

- Intervienen en alguna etapa de la reacción pero no se modifican pues se recuperan al final y no aparecen en la ecuación global ajustada.
- Modifican el mecanismo y por tanto E_a .
- No modifican la constante de equilibrio ni el intercambio calorífico de la reacción.
- Los catalizadores pueden clasificarse en:
 - Homogéneos: en la misma fase que los reactivos.
 - Heterogéneos: se encuentra en distinta fase.
 - Catálisis enzimática
- Los catalizadores cambian la energía de activación de una determinada reacción, y por lo tanto incrementan la velocidad de reacción.



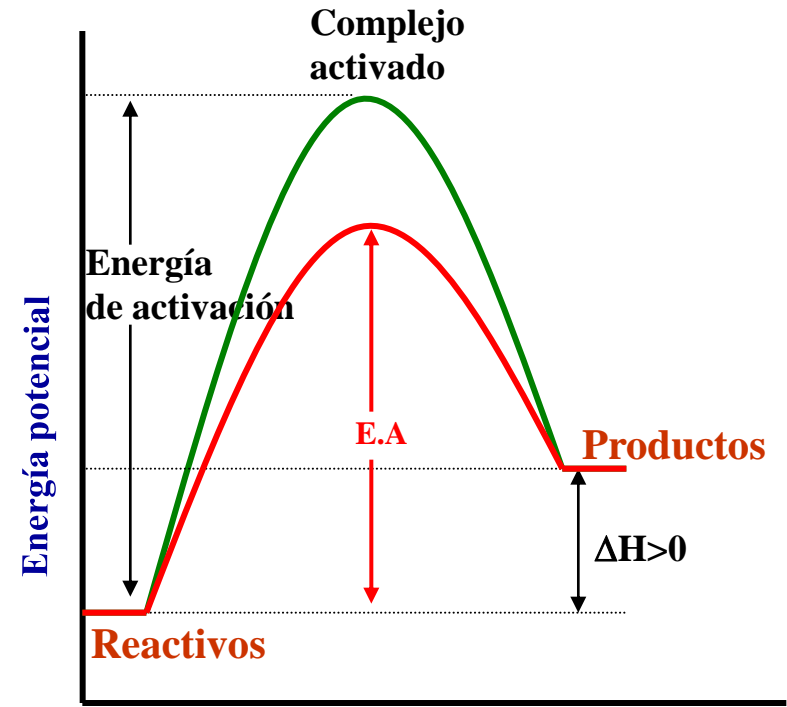
4.4. Presencia de catalizadores

— Reacción no catalizada
— Reacción catalizada



Transcurso de la reacción

Reacción exotérmica



Transcurso de la reacción

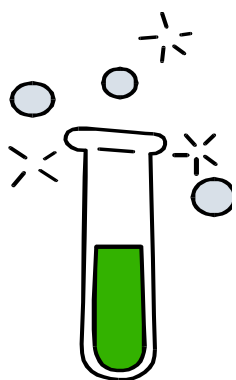
Reacción endotérmica



4.4. Presencia de catalizadores

Catálisis homogénea

Los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase. El funcionamiento de este tipo de catalizadores suele implicar la participación de los mismos en la formación de algún compuesto intermedio, pero termina regenerándose completamente para reiniciar su función

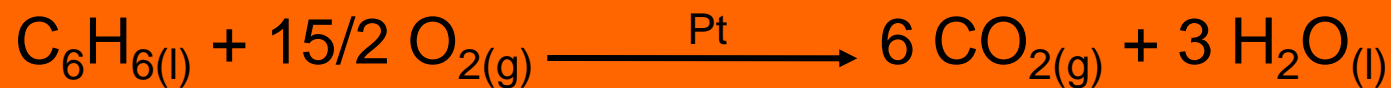




4.4. Presencia de catalizadores

Catálisis heterogénea

Un catalizador heterogéneo es aquel que se encuentra en una fase diferente a la de los reactivos





Molecularidad y mecanismos de reacción

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...



Molecularidad y mecanismos de reacción

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 $[H_2O]$ 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.



Molecularidad y mecanismos de reacción

- En la reacción elemental:
 - $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI} (\text{g})$
- vista anteriormente, $v = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$
- La mayoría de las reacciones suceden en varias 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.*



Molecularidad y mecanismos de reacción

Ejemplo de mecanismo de reacción

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.

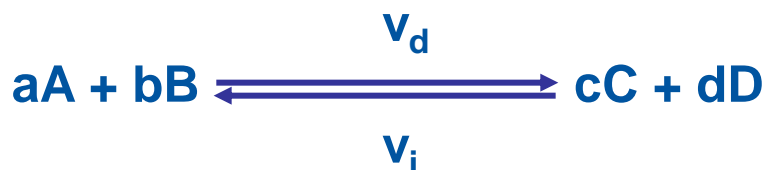
En la etapa lenta intervienen dos moléculas de NO_2 , luego \rightarrow

$$v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$$



Cinética y equilibrio químico

En la reacción elemental: $aA + bB \rightarrow cC + dD$



$$v_d = k_d [A]^a [B]^b$$

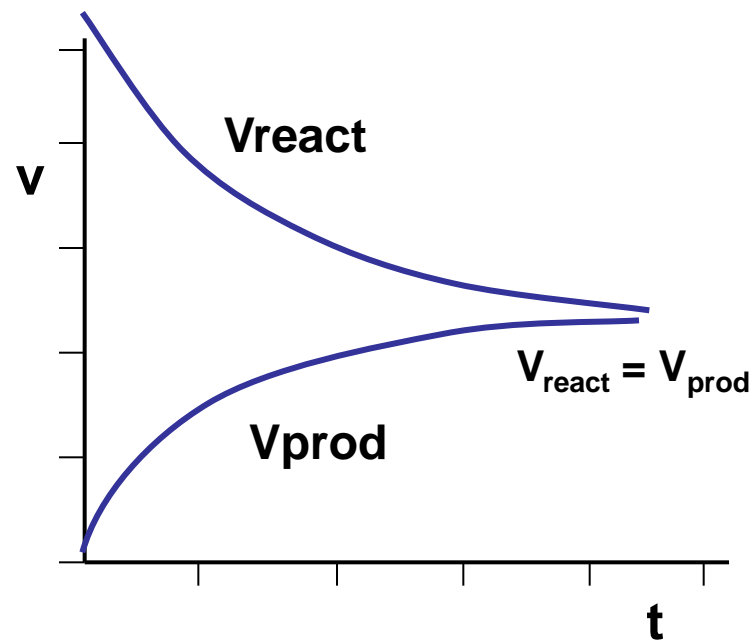
$$v_i = k_i [C]^c [D]^d$$

Con el transcurso del tiempo,

$v_d \downarrow$ y $v_i \uparrow$

En el equilibrio, $v_d = v_i$

$$k_d [A]^a [B]^b = k_i [C]^c [D]^d$$



$$K_C = \frac{k_d}{k_i} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$