

TEMA 2.- LA VELOCIDAD DEL CAMBIO QUIMICO

- 1. CINÉTICA QUÍMICA**
- 2. VELOCIDAD DE REACCIÓN. FACTORES DE LOS QUE DEPENDE**
- 3. ECUACIÓN DE VELOCIDAD Y ORDEN DE REACCIÓN**
- 4. ECUACIONES INTEGRADAS DE CINÉTICAS SENCILLAS. TIEMPOS DE VIDA MEDIA**
- 5. TEORÍA DEL COMPLEJO ACTIVADO**
- 6. MECANISMOS DE REACCIÓN**
 - 5.1 APROXIMACIÓN DE LA ETAPA LENTA**
 - 5.2 APROXIMACIÓN DEL ESTADO ESTACIONARIO**
- 7. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN**
 - ECUACIÓN DE ARRHENIUS**
- 8. CATÁLISIS**

1. CINÉTICA QUÍMICA:

-La parte de la Química que estudia la velocidad de reacción, los factores de los que depende y las distintas etapas por las que los reactivos se convierten en productos es la **CINETICA QUIMICA**.

-La Termodinámica Química (temas 3 y 4) nos informa sobre la espontaneidad de los procesos y señala el sentido en que evolucionan. No informa de la velocidad a la que transcurren.

2. VELOCIDAD DE REACCION: FACTORES DE LOS QUE DEPENDE

-Las velocidades de reacción varían en un amplio margen, así hay reacciones muy rápidas casi instantáneas como por ejemplo la neutralización de un ácido fuerte por una base fuerte ($\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$) y otras muy lentas como la oxidación del hierro que puede durar años.

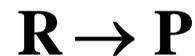
-El concepto de velocidad lo encontramos en diversos campos por ejemplo la velocidad física de un móvil, las unidades de la velocidad nos indicará las magnitudes que relaciona por ejemplo Km/h,

$$v = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{\text{espacio que recorre}}{\text{tiempo empleado}} = \frac{dx}{dt}$$

-Para una reacción química la velocidad se expresará:

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{\text{cambio en su concentración}}{\text{tiempo empleado}} = \frac{dc}{dt}$$

Esta velocidad podrá ir referida a los reactivos que desaparecen o a los productos que se forman de manera genérica si tenemos una reacción representada por



y mediante una técnica experimental, si conocemos las concentraciones instantáneas de reactivos [R] o productos [P] podemos representar las concentraciones frente al tiempo [R]=f(t), [P]=f(t) t=variable independiente, [R] ó [P] variable dependiente

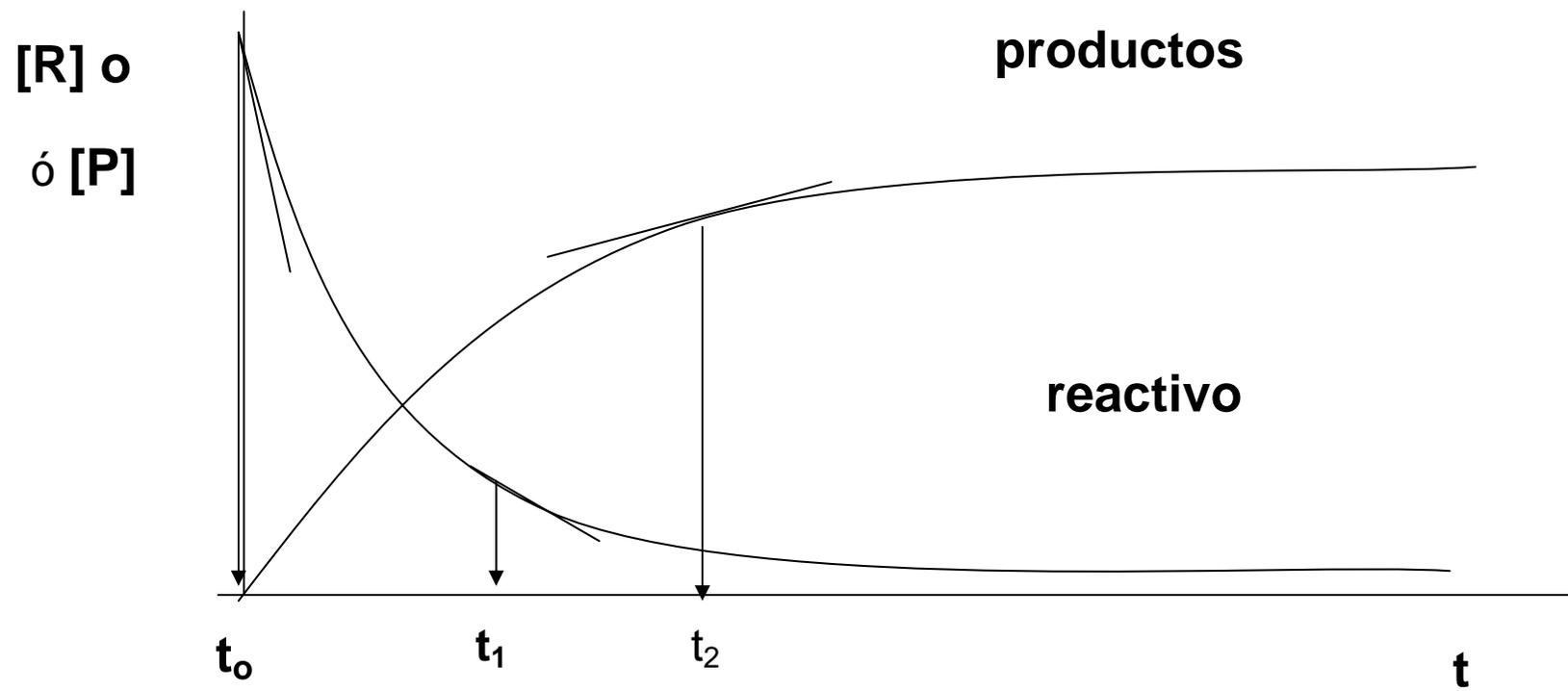


Figura 2.1: Concentración de reactivo o de producto frente al tiempo

-La velocidad de reacción se puede calcular conociendo el cambio de la concentración con el tiempo, es decir:

$$v = \frac{dc}{dt} = \text{pendiente de la Figura a un tiempo dado}$$

-Vemos en la gráfica como no es constante todo el tiempo de reacción si no que va disminuyendo a medida que avanza. por ejemplo:

$$v_1 = \left(\frac{d[P]}{dt} \right)_{t_1} > \left(\frac{d[P]}{dt} \right)_{t_2} = v_2$$

-Las pendientes a distintos tiempos de reacción, tendrán signos diferentes según se trate de un reactivo que desaparece o de un producto que se forma:

$$\text{REACTIVO [R]} \downarrow t \uparrow \Rightarrow \frac{d[R]}{dt} < 0$$

$$\text{PRODUCTO [P]} \uparrow t \uparrow \Rightarrow \frac{d[P]}{dt} > 0$$

$$v = -\frac{d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$$

-La **velocidad es siempre positiva** lo que puede ser positivo o negativo son las variaciones de concentración:

$$d[R] < 0 \Rightarrow v > 0$$

$$d[P] > 0 \Rightarrow v > 0$$

-La velocidad depende de la estequiometría de la reacción. ejemplo:



En este caso la velocidad de reacción será

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

Generalizando:



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

***conclusión:** La velocidad de reacción es igual a la derivada de la concentración con respecto al tiempo dividida por el coeficiente estequiométrico y convertida en un número positivo ($v > 0$ siempre)

FACTORES DE LOS QUE DEPENDE LA VELOCIDAD

- La naturaleza de los reactivos
- La concentración de los reactivos
- La temperatura
- La presencia de un catalizador

3.ECUACIÓN DE VELOCIDAD Y ORDEN DE REACCIÓN

$$v = k[A]^m \cdot [B]^n \quad \text{ecuación de velocidad}$$

k = constante de velocidad

m, n = órdenes parciales de reacción

m + n = orden global de reacción

-La ecuación de velocidad se determina experimentalmente y no guarda relación con la estequiometría de la reacción.

4.ECUACIONES INTEGRADAS DE CINÉTICAS SENCILLAS

-A partir de las leyes diferenciales de velocidad obtenemos por **integración** la variación de la concentración de reactivos o productos con respecto al tiempo.

-Supondremos ejemplos sencillos de reacción con un único reactivo A, **asignaremos un orden con respecto a este reactivo A**; por integración de la ecuación de velocidad lo comprobamos este orden.



$$t = 0 \quad [A]_0 \quad -$$

$$t \quad [A] \quad [P]$$

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

separando variables :

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

Al integrar con límites :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -k \cdot \int_0^t dt$$

$$[A] - [A]_0 = -k \cdot t$$



$$t = 0 \quad [A]_0 \quad -$$

$$t \quad [A] \quad [P]$$

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

separando variables :

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

Al integrar con límites

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - k \cdot t$$

TIEMPO DE VIDA MEDIA

Es el tiempo que tarda la concentración inicial de reactivo en reducirse a la mitad.

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

Su expresión dependerá del orden de reacción, así para orden cero obtenemos

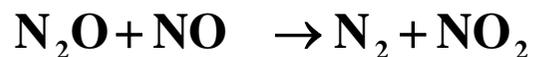
$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - k \cdot t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

orden	ecuación integrada	k	t _{1/2}
0	$[A] = [A]_0 - k \cdot t$	M.T ⁻¹	$\frac{[A]_0}{2k}$
1	$\ln[A] = \ln[A]_0 - k \cdot t$	T ⁻¹	$\frac{\ln 2}{k}$
2	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t$	(M.T) ⁻¹	$\frac{1}{k \cdot [A]_0}$

5. TEORÍA DEL COMPLEJO ACTIVADO

Esta teoría propone la existencia de un estado intermedio entre reactivos y productos llamado estado de transición y a la especie hipotética complejo activado.

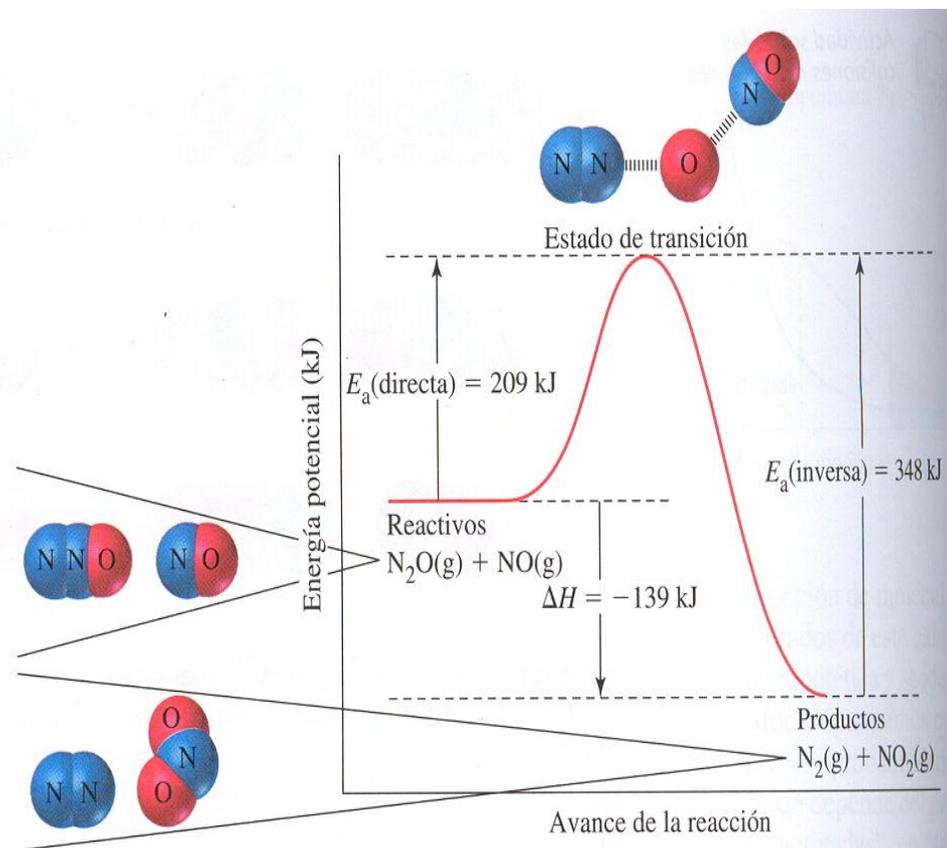
-Así para la **reacción elemental**:



el complejo activado se forma por los choque de moléculas reactivas.

-Esta reacción transcurre en un solo paso por choque entre moléculas \Rightarrow es una **reacción elemental**

-En la figura adjunta se muestra un perfil energético de esta reacción energías frente al avance de la reacción.

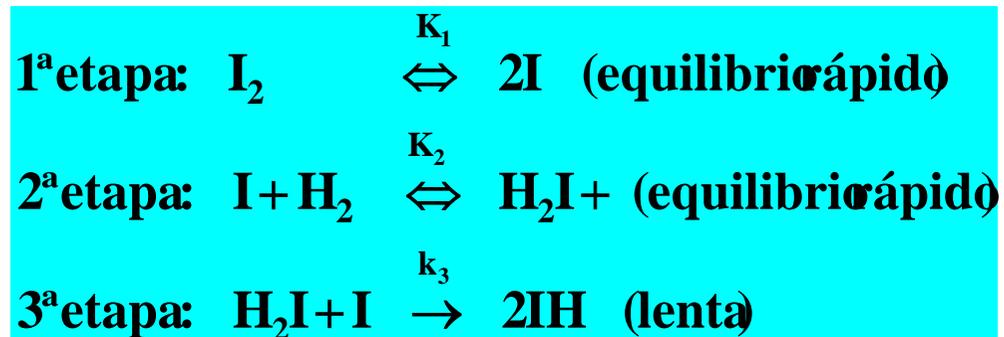


▲ FIGURA 15.10 Perfil de reacción para la reacción $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{NO}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g})$. Este perfil de reacción simplificado muestra las variaciones de energía en el transcurso de la reacción (15.20). Las moléculas de reactivos y productos, así como el complejo activado, se muestran mediante modelos moleculares.

6. MECANISMOS DE REACCIÓN Y APROXIMACIONES UTILIZADAS.

APROXIMACIÓN ETAPA LENTA

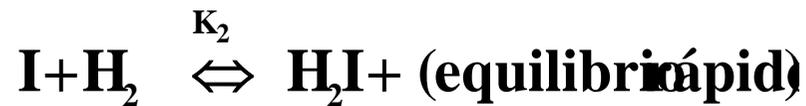
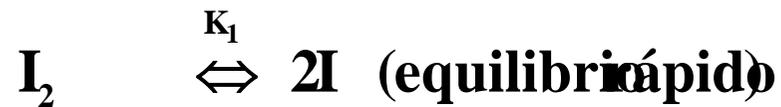
En general, una reacción química consta de un conjunto de reacciones elementales. Al conjunto de estas reacciones se le llama mecanismo de reacción. Ejemplo la formación de yoduro de hidrogeno posee un mecanismo en tres etapas.



Utilizando la aproximación de la etapa lenta ($v \cong v_3$) y el estado de equilibrio obtendremos la ecuación de velocidad de la forma siguiente:



mecanismo de la reacción



$$v \approx v_3 = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = k_3 [\text{H}_2\text{I}] [\text{I}] \quad (1)$$

sustituyo en la ec.(1) la [I] usando los 2 equilibrios rápidos

$$K_1 = \frac{[\text{I}]^2}{[\text{I}_2]} \quad K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{I}]}{[\text{I}][\text{H}_2]}$$

$$[\text{I}]^2 = K_1 [\text{I}_2] \quad (2) \quad [\text{H}_2\text{I}] = K_2 [\text{I}][\text{H}_2] \quad (3)$$

$$\text{ec.(1)} \xrightarrow{\text{ec.(3)}} v = k_3 K_2 [\text{I}]^2 [\text{H}_2] \quad (4)$$

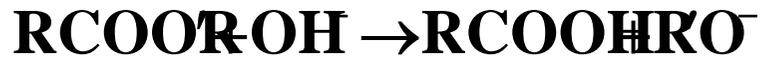
$$\text{ec.(4)} \xrightarrow{\text{ec.(2)}} v = k_3 K_2 K_1 [\text{I}_2] [\text{H}_2] \quad (5)$$

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

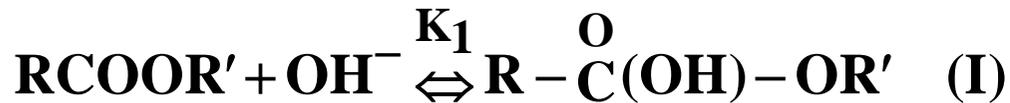
$$k = k_3 K_2 K_1$$

APROXIMACIÓN ESTADO ESTACIONARIO

Hidrolisis alcálina de un éster



mecanismo :



desconocemos cual es la etapa lenta

aplicamos a estado estacionario

$$\Rightarrow \frac{d[\text{I}]}{dt} = 0 \Rightarrow k_1 [\text{RCOOR}'] [\text{OH}^-] = k_{-1} [\text{I}] + k_2 [\text{I}]$$

despejando la $[\text{I}]$ de la ec.(1)

$$[\text{I}] = \frac{k_1 [\text{RCOOR}'] [\text{OH}^-]}{k_{-1} + k_2} \quad (2)$$

sustituyo la ec.(2) en $v = k_2 [\text{I}]$

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{RCOOR}'] [\text{OH}^-]$$

$$v = k [\text{RCOOR}'] [\text{OH}^-] \quad (3) \Rightarrow \text{orden global} = 2$$

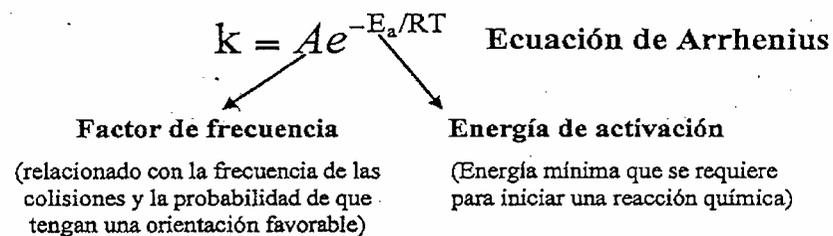
$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (4)$$

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

Muchas reacciones se aceleran conforme aumenta T

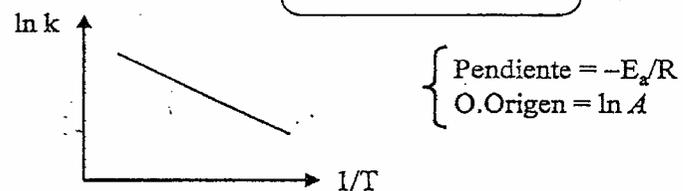
¿Cómo varía k con T?

En muchos casos:



- Si tenemos valores de k a diversas temperaturas:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad \text{o} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$



- Si tenemos valores de k (k_1, k_2) a dos temperaturas (T_1, T_2):

$$\left. \begin{array}{l} \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \\ \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \end{array} \right\} \ln \left(\frac{k_1}{k_2} \right) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

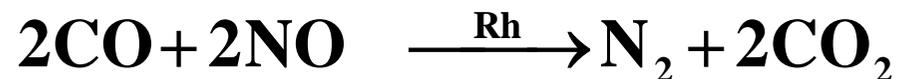
8.CATÁLISIS

Hemos visto como se puede acelerar una reacción con la temperatura, otra forma de acelerarla es mediante el uso de un catalizador.

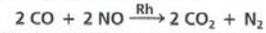
-Un catalizador proporciona un camino alternativo de reacción con una menor energía de activación. El catalizador no figura en la reacción ya que participa en la misma sin experimentar cambio permanente. Su símbolo o fórmula química se sitúa sobre la flecha de reacción.

TIPOS DE CATALISIS: Homogénea y Heterogénea

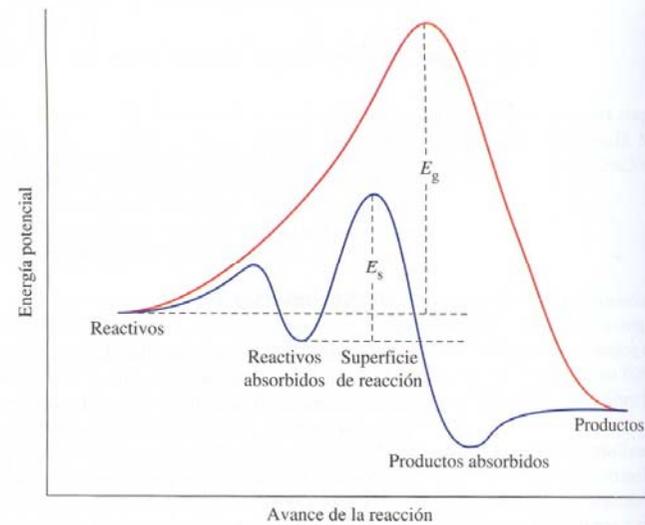
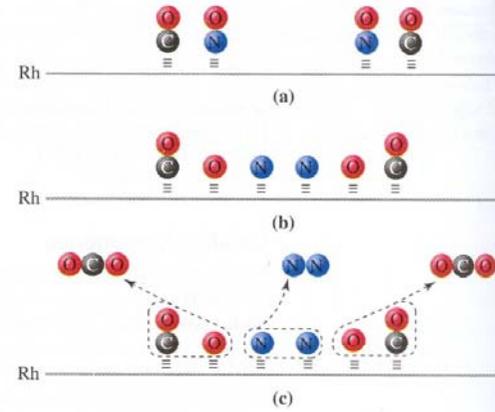
CATÁLISIS HETERÓGENEA. EJEMPLO



► FIGURA 15.16
Catálisis heterogénea en la reacción



(a) Las moléculas de CO y NO se adsorben sobre la superficie de rodio. (b) Las moléculas de NO adsorbidas se disocian en átomos adsorbidos de N y O. (c) Las moléculas de CO adsorbidas y los átomos de O adsorbidos se combinan formándose moléculas de CO₂ que se desorben. Dos átomos de N se combinan y se desorben como una molécula de N₂.



▲ FIGURA 15.17 Perfil de reacción para una reacción catalizada por una superficie. La energía de activación, E_s , del perfil de reacción (azul) para una reacción catalizada por una superficie es considerablemente inferior a la del perfil de reacción (rojo) para una reacción en fase gaseosa no catalizada, E_g .