

# **CINÉTICA QUÍMICA**

**JULIA SALVADOR RODRIGUEZ**

**C.E. LUIS VIVES**

# ÍNDICE

- 1.- Velocidad de reacción (estudio cualitativo)**
  - 1.1. Expresión de la velocidad de una reacción química.**
  - 1.2. Factores que afectan a la velocidad de reacción.**
- 2.- Ecuación y constante de velocidad.**
  - 2.1. Orden de reacción.**
- 3.- Mecanismos de reacción. Molecularidad.**
- 4.- Teoría de las colisiones. Energía de activación.**
- 5.- Factores de los que depende la velocidad de una reacción.**

# Concepto de velocidad de reacción

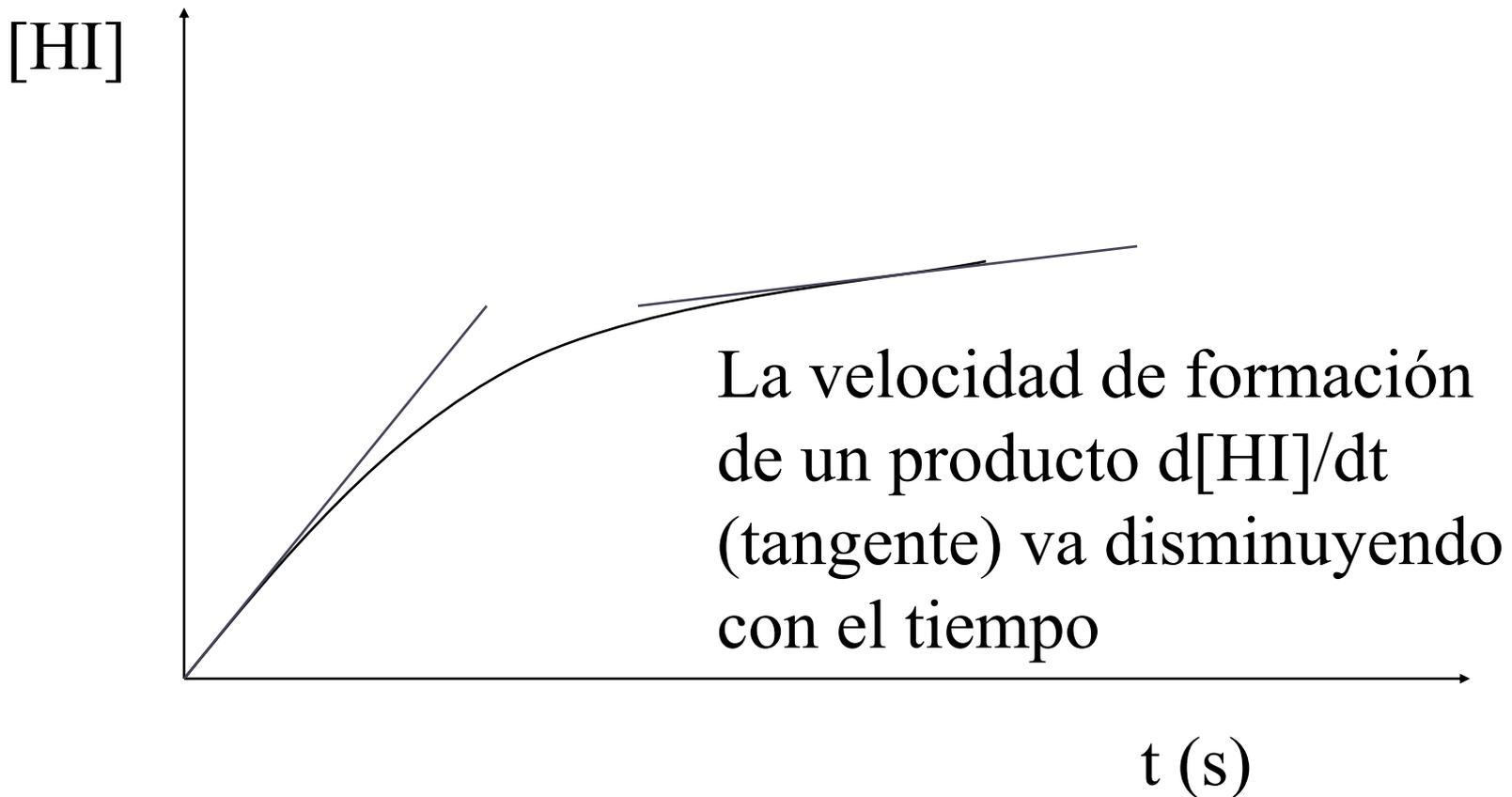
Quando se produce una reacción química, las concentraciones de cada reactivo y producto va variando con el tiempo, hasta que se produce el equilibrio químico, en el cual las concentraciones de todas las sustancias permanecen constantes.

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

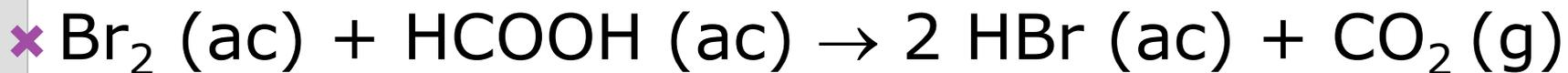
Es decir el cociente de la variación de la concentración de algún reactivo o producto por unidad de tiempo cuando los intervalos de tiempo tienden a 0.

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

# Gráfica de cinética química



## Ejemplo de velocidad de reacción



×

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	$2'4 \cdot 10^{-5}$



La velocidad puede expresarse como:

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

Se puede apreciar que la velocidad de aparición de HBr es el doble que la de aparición de CO<sub>2</sub> por lo que en este caso la velocidad habrá que definirla como la mitad de la derivada de [HBr] con respecto al tiempo

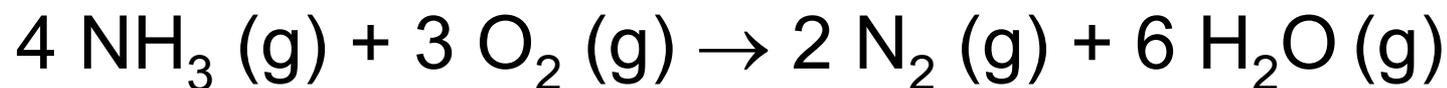
# Expresión de la velocidad de una reacción química

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

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

- Como la velocidad es positiva según transcurre la reacción hacia la derecha, es decir según va desapareciendo los reactivos, es necesario poner un signo “-” delante de las concentraciones de éstos.

Ejemplo: Expresar la velocidad de la siguiente reacción química en función de la concentración de cada una de las especies implicadas en la reacción:



$$v = - \frac{d[\text{NH}_3]}{4 dt} = - \frac{d[\text{O}_2]}{3 dt} = \frac{d[\text{N}_2]}{2 dt} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{6 dt}$$

# Ecuación de velocidad

En general, la velocidad depende de las concentraciones de los reactivos siguiendo una expresión similar a la siguiente

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

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

Es importante señalar que "m" y "n" no tienen porqué coincidir con los coeficientes estequiométricos "a" y "b", sino que se determinan experimentalmente.

# Ecuación de velocidad

**A la constante “k” se le denomina constante de velocidad.**

Ejemplos:



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



$$v = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}$$

Nota: El valor de “k” depende de cada reacción.

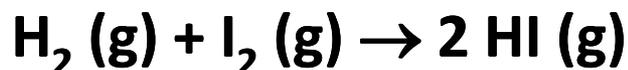
# Orden de reacción

En la expresión:  $v = k \cdot [A]^n \cdot [B]^m$  se denomina orden de reacción al valor suma de los exponentes “ $n + m$ ”.

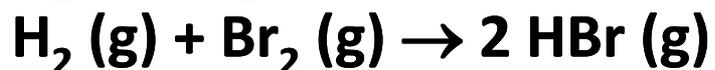
Se llama orden de reacción parcial a cada uno de los exponentes.

En la reacción anterior es de orden “ $n$ ” con respecto a A y de orden “ $m$ ” con respecto a B.

## Ejemplo: Determina los órdenes de reacción total y parciales de las reacciones anteriores



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



$$v = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}$$



- Reacción de segundo orden (1 + 1)
- De primer orden respecto al  $\text{H}_2$  y de primer orden respecto al  $\text{I}_2$ .



- Reacción de orden  $3/2$  (1 +  $1/2$ )
- De primer orden respecto al  $\text{H}_2$  y de orden  $1/2$  respecto al  $\text{Br}_2$ .

# Determinación de la ecuación de velocidad

Consiste en medir la velocidad inicial manteniendo las concentraciones de todos los reactivos constantes excepto la de uno y ver cómo afecta la variación de éste al valor de la velocidad.

Si por ejemplo, al doblar la concentración de un reactivo la velocidad se multiplica por cuatro, podemos deducir que el orden parcial respecto a ese reactivo es "2".

# Determinación experimental de la ecuación de velocidad

**Ejemplo:** Determinar el orden de reacción :

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

<b>Experiencia</b>	<b><math>[\text{CH}_3\text{-Cl}]</math> (mol/l)</b>	<b><math>[\text{H}_2\text{O}]</math> (mol/l)</b>	<b><math>v</math> (<math>\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>
<b>1</b>	<b>0,25</b>	<b>0,25</b>	<b>2,83</b>
<b>2</b>	<b>0,50</b>	<b>0,25</b>	<b>5,67</b>
<b>3</b>	<b>0,25</b>	<b>0,5</b>	<b>11,35</b>

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

En las experiencias 1 y 2 vemos que no cambia  $[\text{H}_2\text{O}]$  luego el cambio de “v” se debe al cambio de  $[\text{CH}_3\text{-Cl}]$ . Como al doblar  $[\text{CH}_3\text{-Cl}]$  se dobla la velocidad podemos deducir que el orden de reacción respecto del  $\text{CH}_3\text{-Cl}$  es “1”.

En las experiencias 1 y 3 vemos que no cambia  $[\text{CH}_3\text{-Cl}]$  luego el cambio de “v” se debe al cambio de  $[\text{H}_2\text{O}]$ . Como al doblar  $[\text{H}_2\text{O}]$  se cuadruplica la velocidad podemos deducir que el orden de reacción respecto del  $\text{H}_2\text{O}$  es “2”.

$$v = k \cdot [\text{CH}_3\text{-Cl}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$$

Y el orden total de la reacción es “3”. El valor de “k” se calcula a partir de cualquier experiencia y resulta

$$181,4 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2 \text{ s}^{-1}.$$

También puede calcularse usando logaritmos:

$$\log v = \log k + n \cdot \log [\text{CH}_3\text{-Cl}] + m \cdot \log [\text{H}_2\text{O}]$$

Aplicamos dicha expresión a cada experimento:

$$(1) \log 2,83 = \log k + n \cdot \log 0,25 \text{ M} + m \cdot \log 0,25 \text{ M}$$

$$(2) \log 5,67 = \log k + n \cdot \log 0,50 \text{ M} + m \cdot \log 0,25 \text{ M}$$

$$(3) \log 11,35 = \log k + n \cdot \log 0,25 \text{ M} + m \cdot \log 0,50 \text{ M}$$

Si restamos dos ecuaciones en las que se mantenga constante uno de los reactivos, podremos obtener el orden de reacción parcial del otro. Así, al restar (1) – (2) eliminamos “k” y  $[\text{H}_2\text{O}]$  :

$$\log (2,83/5,67) = n \cdot \log (0,25/0,50)$$

Análogamente restando (1) – (3) eliminamos “k” y  $[\text{CH}_3\text{-Cl}]$

$$\log (2,83/11,35) = m \cdot \log (0,25/0,50)$$

$$n = \frac{\log (2,83/5,67)}{\log (0,25/0,50)} = 1 ; \quad m = \frac{\log (2,83/11,35)}{\log (0,25/0,50)} = 2$$

**Ejemplo:** En la obtención del ácido nítrico, una de las etapas principales es la oxidación del óxido nítrico a dióxido de nitrógeno:  $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$ . Para esta reacción, se ha determinado experimentalmente que su ecuación de velocidad es:

$v = k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$  y que la constante de velocidad, a 250 °C, vale:  $k = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2}\text{L}^2\text{s}^{-1}$ . Calcular la velocidad de oxidación del NO, a dicha temperatura, cuando las concentraciones iniciales ( $\text{mol L}^{-1}$ ) de los reactivos son:

- a)  $[\text{NO}] = 0,100 \text{ M}$  ;  $[\text{O}_2] = 0,210 \text{ M}$
- b)  $[\text{NO}] = 0,200 \text{ M}$ ;  $[\text{O}_2] = 0,420 \text{ M}$

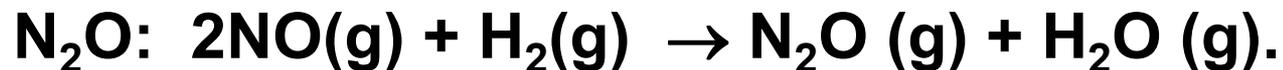
Sustituyendo los datos resulta:

$$\text{a) } v = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1} \cdot (0,100 \text{ M})^2 \cdot 0,210 \text{ M} = 1,37 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$\text{b) } v = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1} \cdot (0,200 \text{ M})^2 \cdot 0,420 \text{ M} = 1,09 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Como puede comprobarse, en el caso b), en el que ambas concentraciones se han duplicado, la velocidad es 8 veces mayor ( $2^2 \cdot 2$ ).

**Ejemplo:** El óxido nítrico, NO, reacciona con hidrógeno formando óxido nitroso,



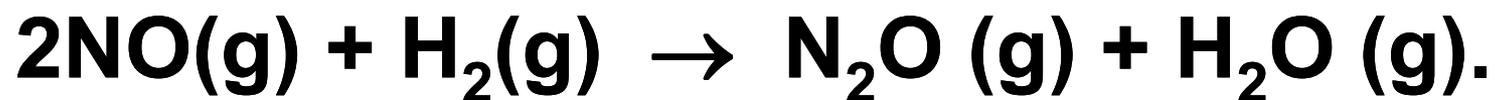
En una serie de experimentos se han obtenidos los siguientes resultados:

Determinar la ecuación de la velocidad y calcular el valor de la constante de velocidad.

Experiencia	Concentración inicial ( $\text{mol L}^{-1}$ )		Velocidad inicial ( $\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
	[NO]	[H <sub>2</sub> ]	
1 <sup>a</sup>	0,064	0,022	$2,6 \cdot 10^{-2}$
2 <sup>a</sup>	0,064	0,044	$5,2 \cdot 10^{-2}$
3 <sup>a</sup>	0,128	0,022	0,10

Observando los datos se puede ver que, cuando se duplica  $[H_2]$ , manteniendo constante  $[NO]$  (exper. 1ª y 2ª), la velocidad se hace también doble, es decir, que “v” es proporcional a  $[H_2]^1$ .

En cambio, cuando se mantiene constante  $[H_2]$  y se duplica  $[NO]$  (exper. 1ª y 3ª), la velocidad se multiplica por 4 ( $= 2^2$ ), es decir, que la “v” es proporcional a  $[NO]^2$ . Por tanto, la ecuación de velocidad será:



$$v = k [NO]^2 [H_2]$$

Se trata, pues, de una reacción de primer orden respecto al  $H_2$ , 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:

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

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

# Molecularidad

- ✖ 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  $\text{H}_2$  y otra de  $\text{I}_2$ ). 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

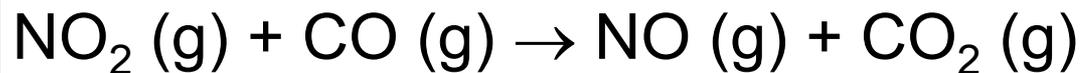
- ✘ Generalmente, en reacciones elementales, coincide con el orden de reacción.
- ✘ Sin embargo, existen casos en los que no coinciden, como las reacciones de hidrólisis en los que interviene una molécula de agua, ya que al ser  $[H_2O]$  prácticamente constante la velocidad es independiente de ésta.
- ✘ Es raro que una reacción intervengan más de tres moléculas pues es muy poco probable que chocan entre sí simultáneamente con la energía y orientación adecuadas.

# Mecanismos de reacción

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

# Ejemplo de mecanismo de reacción

La reacción



sucede en dos etapas:

- 1ª etapa (lenta):  $2 \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_3$
- 2ª etapa (rápida):  $\text{NO}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CO}_2$
- La reacción global es la suma de las dos.
- $\text{NO}_3$  es un intermedio de reacción.
- En la etapa lenta intervienen dos moléculas de  $\text{NO}_2$ , luego

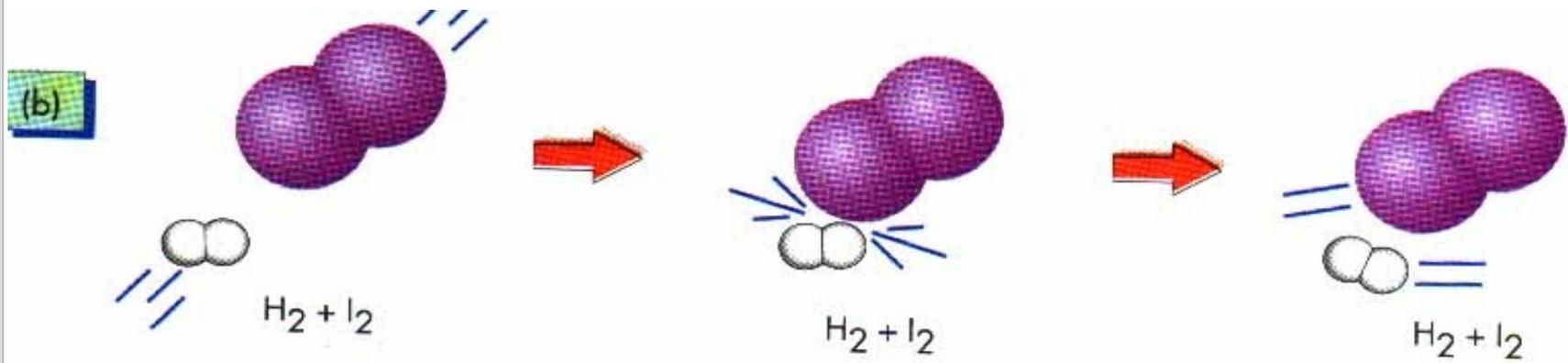
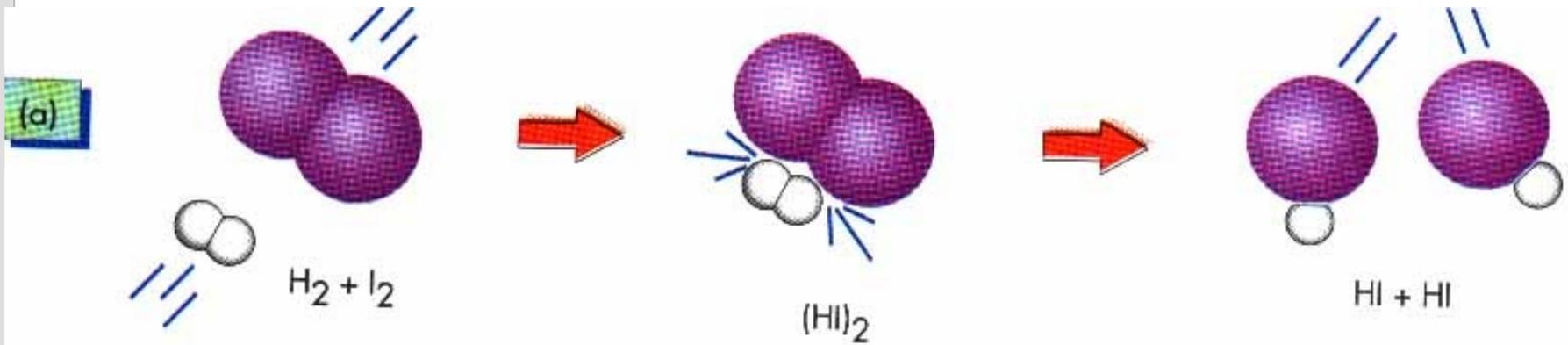
$$v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$$

# Teoría de las colisiones.

## Energía de activación ( $E_a$ ).

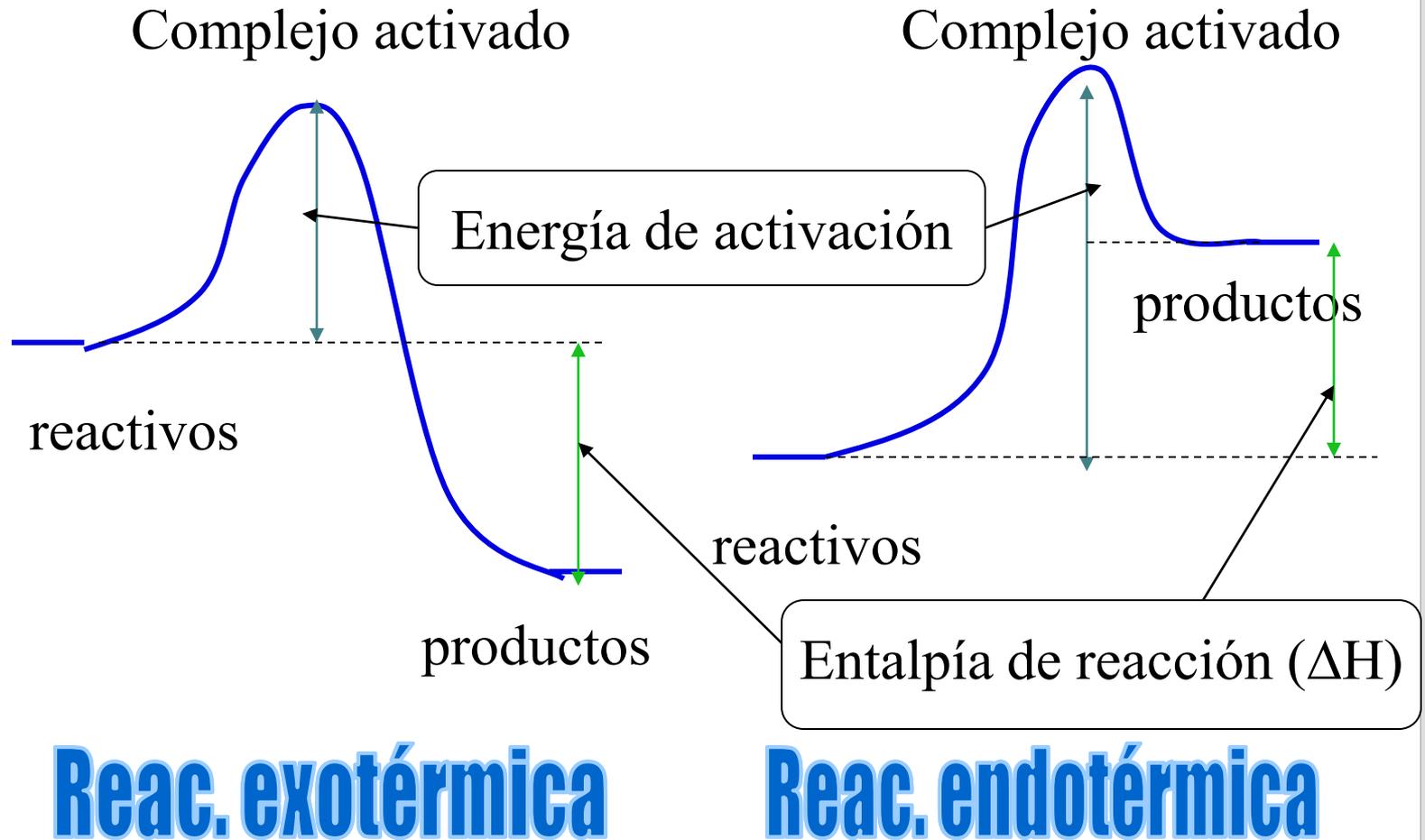
- ✖ El número de moléculas de productos es proporcional al número de choques entre las moléculas de los reactivos.
- ✖ De éstos, no todos son efectivos
  - + Bien porque no tienen la energía necesaria para constituir el **“complejo activado”**.
  - + Bien porque no tienen la orientación adecuada.
- ✖ La energía de activación es la necesaria para formar el “complejo activado”, a partir del cual la reacción transcurre de forma natural.

# Orientación en el choque



# Perfil de una reacción

Entalpía



# Factores que afectan a la velocidad de una reacción

- ✘ Naturaleza de las sustancias.
- ✘ Estado físico.
- ✘ Superficie de contacto o grado de pulverización (en el caso de sólidos)
- ✘ Concentración de los reactivos.
  - + Al aumentar aumenta la velocidad.
- ✘ Temperatura.
  - + Al aumentar aumenta la velocidad.
- ✘ Presencia de catalizadores.
  - + Pueden aumentar o disminuir la velocidad.

# Efecto de la temperatura

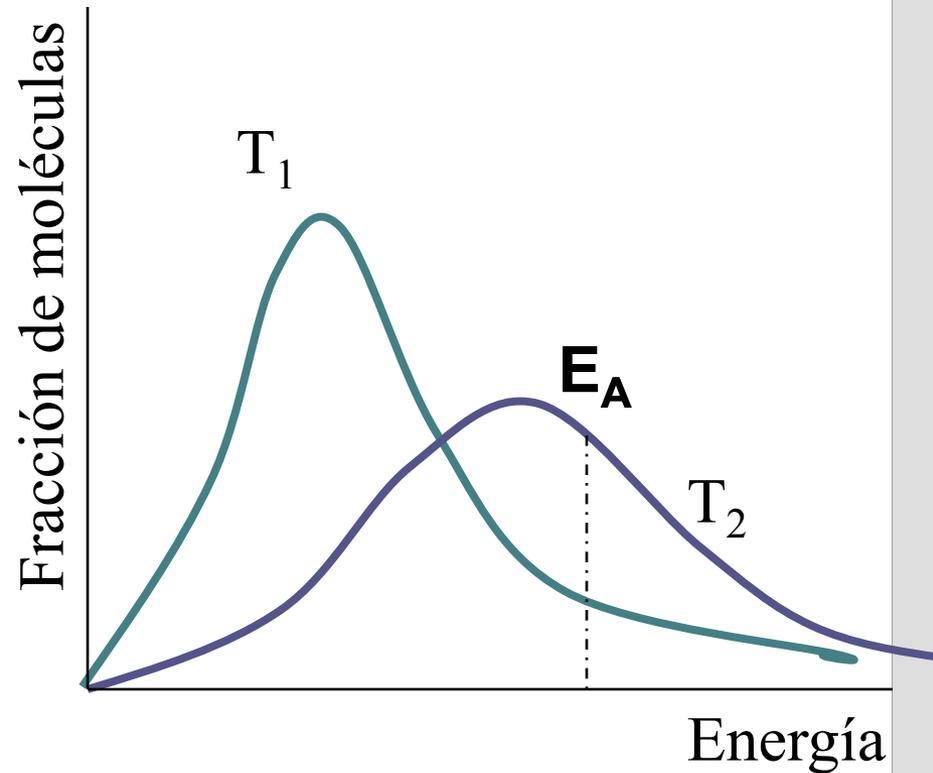
- La constante de velocidad, y por tanto la velocidad de una reacción, aumenta si aumenta la temperatura, porque la fracción de moléculas que sobrepasan la energía de activación es mayor. Así, a  $T_2$  hay un mayor porcentaje de moléculas con energía suficiente para producir la reacción que a  $T_1$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

# Ecuación de Arrhenius

$$K = A x e^{-E_a/RT}$$

- $k$  = const. de velocidad
- $A$  = constante
- $T$  = temp. absoluta
- Normalmente se expresa de forma logarítmica para calcular  $E_a$ .

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



**Ejemplo: ¿Cual es el valor de la energía de activación para una reacción si la constante de velocidad se duplica cuando la temperatura aumenta de 15 a 25 °C?**

Sabemos que  $k_2 (298 \text{ K}) = 2 \cdot k_1 (288 \text{ K})$

$$\ln k_1 = \ln A - E_a/RT_1$$

$$\ln 2 k_1 = \ln A - E_a/RT_2$$

Sustituyendo:

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}; T_1 = 288 \text{ K}; T_2 = 298 \text{ K}$$

y restando ambas ecuaciones:

$$\ln 2 = -E_a/ 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} - (- E_a/ 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 288 \text{ K})$$

Despejando  $E_a$  se obtiene:

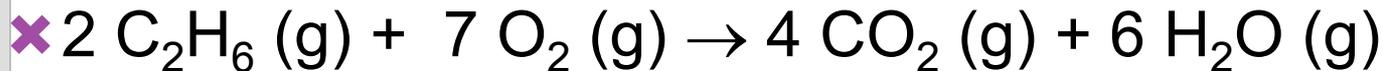
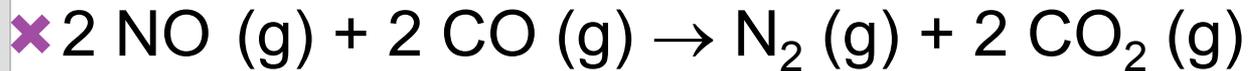
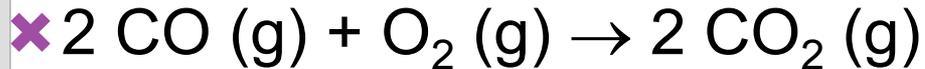
$$\mathbf{E_a = 4'95 \times 10^4 \text{ J x mol}^{-1}}$$

# Catalizadores

- ✗ Intervienen en alguna etapa de la reacción pero no se modifican pues se recuperan al final y no aparece en la ecuación global ajustada.
- ✗ Modifican el mecanismo y por tanto  $E_a$ .
- ✗ **No modifican las constantes de los equilibrios.**
- ✗ Pueden ser:
  - + Positivos: hacen que “v”  $\uparrow$  pues consiguen que  $E_a \downarrow$ .
  - + Negativos: hacen que “v”  $\downarrow$  pues consiguen que  $E_a \uparrow$ .
- ✗ Los catalizadores también pueden clasificarse en:
  - + Homogéneos: en la misma fase que los reactivos.
  - + Heterogéneos: se encuentra en distinta fase.

# Ejemplo de catálisis heterogénea

En los catalizadores de los coches hay una mezcla de Pt y Rh sobre las que se producen las siguientes reacciones:



con objeto de eliminar los gases tóxicos CO y NO, así como hidrocarburos que no se hayan quemado del todo.

# Gráfica de perfil de la reacción con y sin catalizador

$E_A$  sin catalizador

Energía

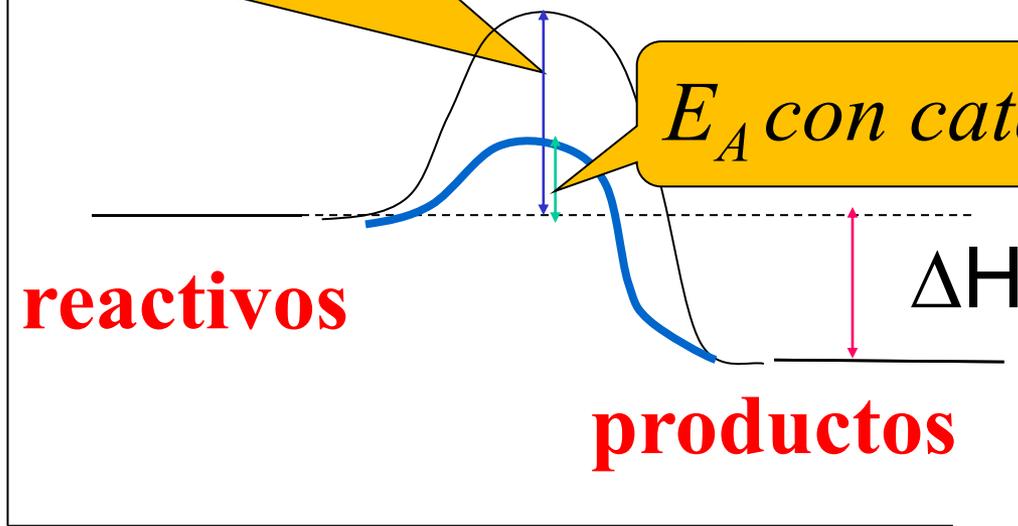
reactivos

$E_A$  con catalizador

$\Delta H$

productos

coordenada de reacción



### Ejemplo:

Teniendo en cuenta la gráfica adjunta:

a) Indique si la reacción es exotérmica o endotérmica;

b) Represente el valor de  $\Delta H$  de reacción;

c) Represente la curva de reacción al añadir un catalizador positivo.

d) ¿Qué efectos produce el hecho de añadir un catalizador positivo?

a) Es exotérmica ya que  $E_{\text{productos}} < E_{\text{reactivos}}$ .

d) Disminuye la  $E_{\text{activación}}$  y por tanto existe una mayor cantidad de reactivos con energía suficiente para reaccionar; por tanto aumentará la velocidad.

