

CAPITULO 7: CINETICA QUIMICA

- 1. VELOCIDAD DE REACCION**
- 2. LEYES DIFERENCIAL E INTEGRAL DE VELOCIDAD**
- 3. LEY DE ACCION DE MASAS**
- 4. ORDEN Y MOLECULARIDAD DE REACCION**
- 5. MECANISMOS DE REACCION Y LEYES DE VELOCIDAD**
- 6. ENERGIA DE ACTIVACION**
- 7. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA, DE LA NATURALEZA DE LOS REACTIVOS Y DE LOS CATALIZADORES**

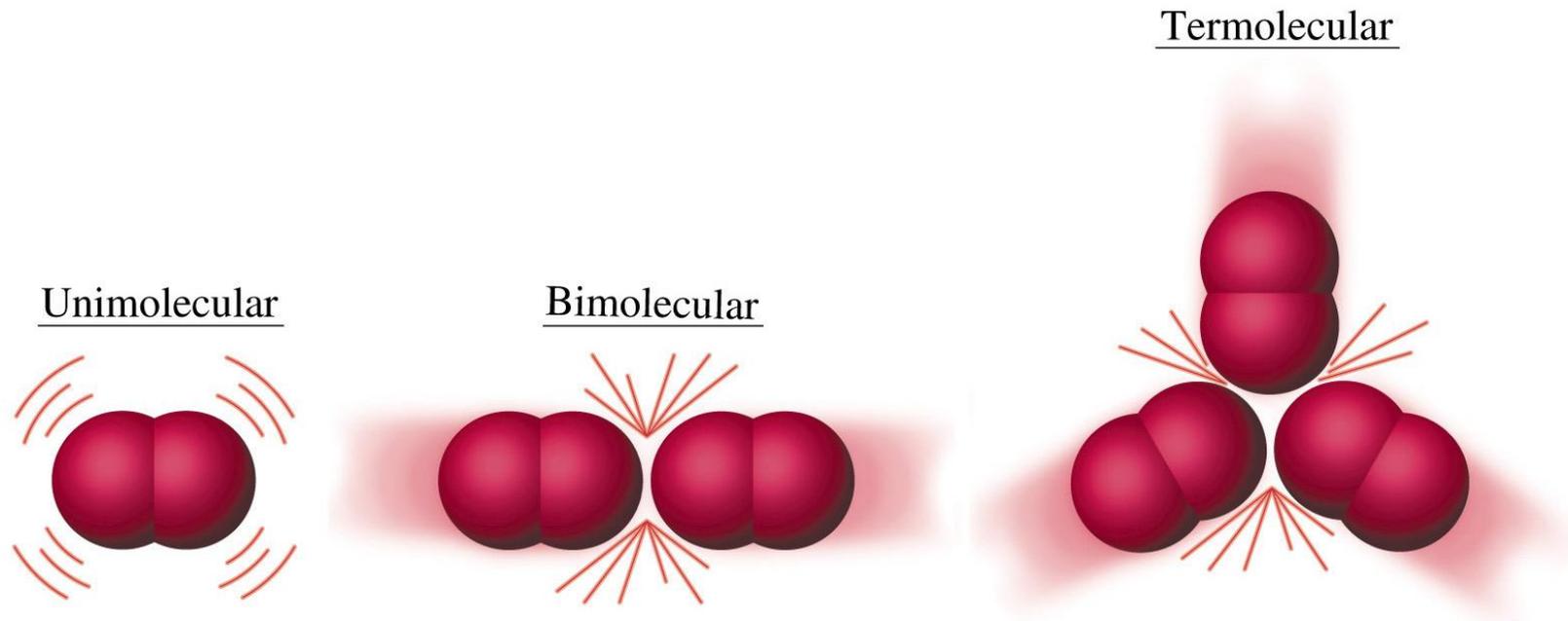
5. MECANISMOS DE REACCION Y LEYES DE VELOCIDAD

MECANISMOS DE REACCION Y LEYES DE VELOCIDAD

- **Mecanismo de reacción:** serie de procesos elementales que da lugar a una reacción global
 - debe ser consistente con la estequiometría de la reacción global o neta
 - debe ser consistente con la ecuación de velocidad experimental
- **Procesos elementales (PE):** transformaciones químicas por las que, en una sola etapa, se reagrupan los átomos de una o varias moléculas
 - (Molecularidad: número de moléculas involucradas en la formación del estado de transición en una **reacción elemental**)
 - Los PE suelen ser unimoleculares o bimoleculares (un choque efectivo de tres o más moléculas es altamente improbable)
 - **A diferencia de lo que ocurre con la reacción global, en la ecuación de velocidad de los PE, los exponentes de las concentraciones son los mismos que los coeficientes estequiométricos**
 - Existen especies químicas intermedias, que no son reactivos ni productos, que se producen en un proceso elemental y se consumen en otro. Éstas no pueden aparecer en la ecuación de velocidad global.
 - Si un PE transcurre mucho más lento que los demás, él constituye la **etapa determinante de la velocidad de la reacción global**

Reacción elemental

La **molecularidad** en una reacción elemental se refiere al número de átomos libres, iones o moléculas que participan como reactivo en la reacción elemental.

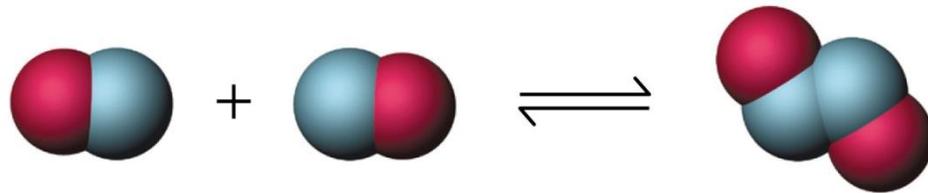


Reaccion elemental

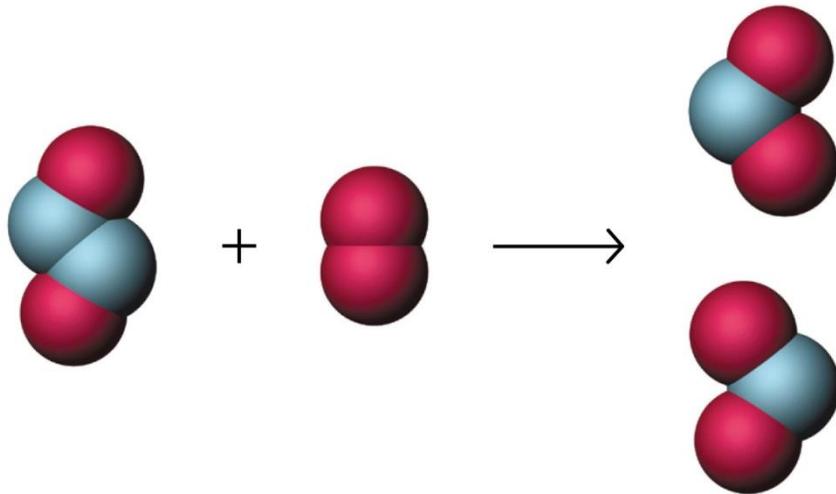
- Los **exponentes** de los términos de concentración son los mismos que los **coeficientes estequiométricos** de la ecuación ajustada del proceso.
- Los procesos elementales son **reversibles**.
- Los **intermedios** se producen en un proceso elemental y se consumen en otro.
- Un proceso elemental puede transcurrir mucho más lentamente que todos los demás y se conoce como **etapa determinante de la velocidad**.

Mecanismo de reacción

En el caso en que ocurra en más de una etapa, debemos considerar la velocidad de la reacción de la etapa más lenta.



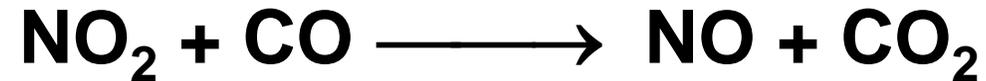
Velocidad lenta



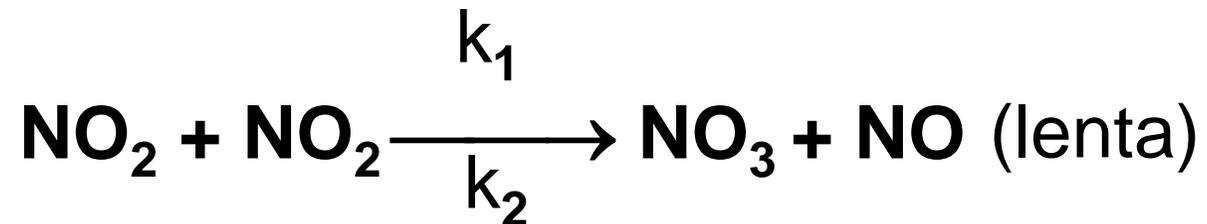
Etapa rápida

Mecanismo de reacción

Para la reacción global:



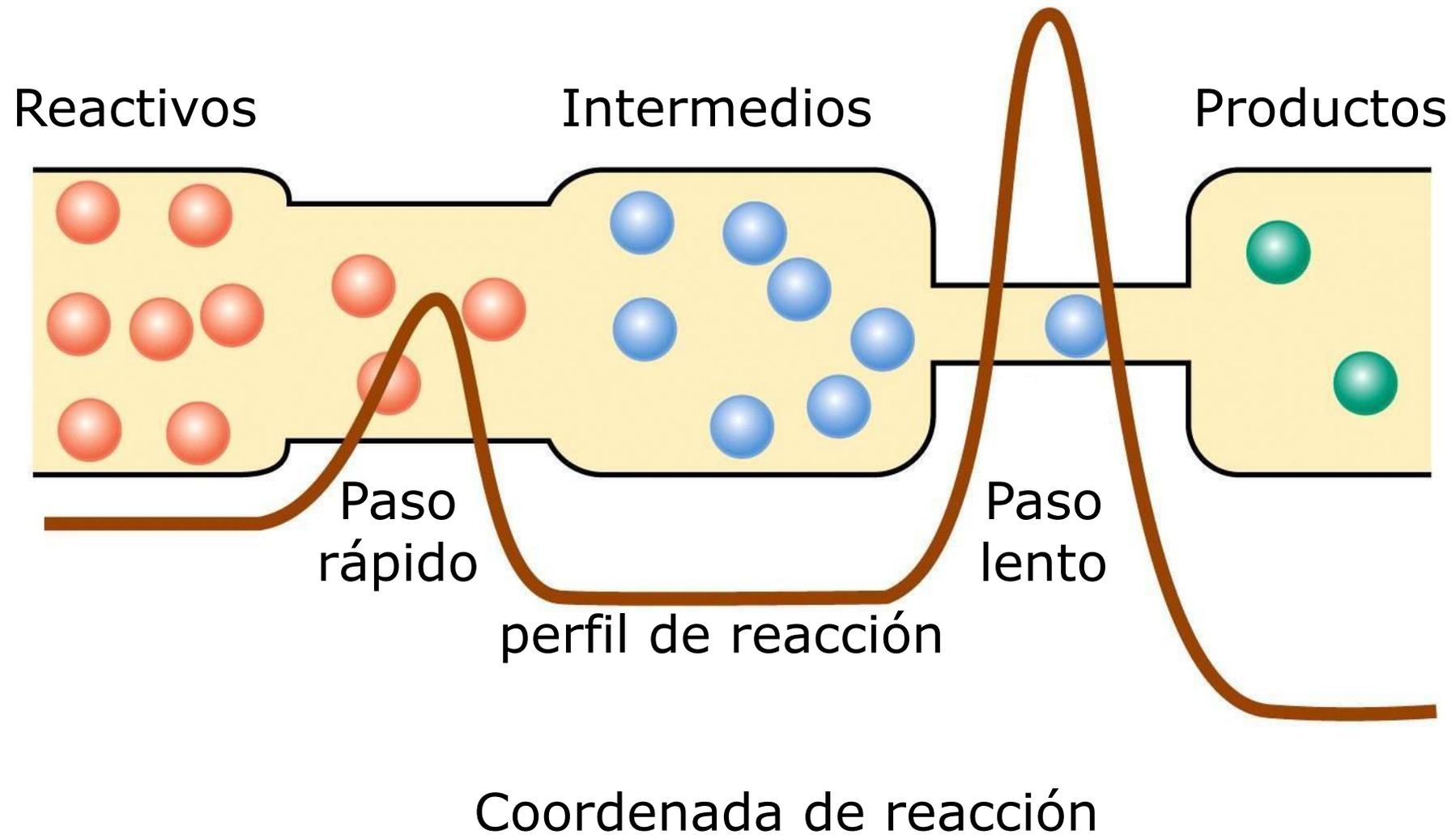
Procede en dos etapas:



Entonces:

$$v = k_1 [\text{NO}_2]^2$$

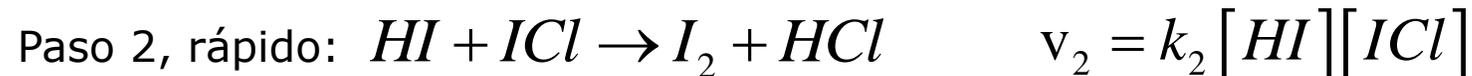
Mecanismos de reacción



Mecanismos de reacción



Caso: Mecanismo con un paso lento seguido de otro rápido



estequiometría OK

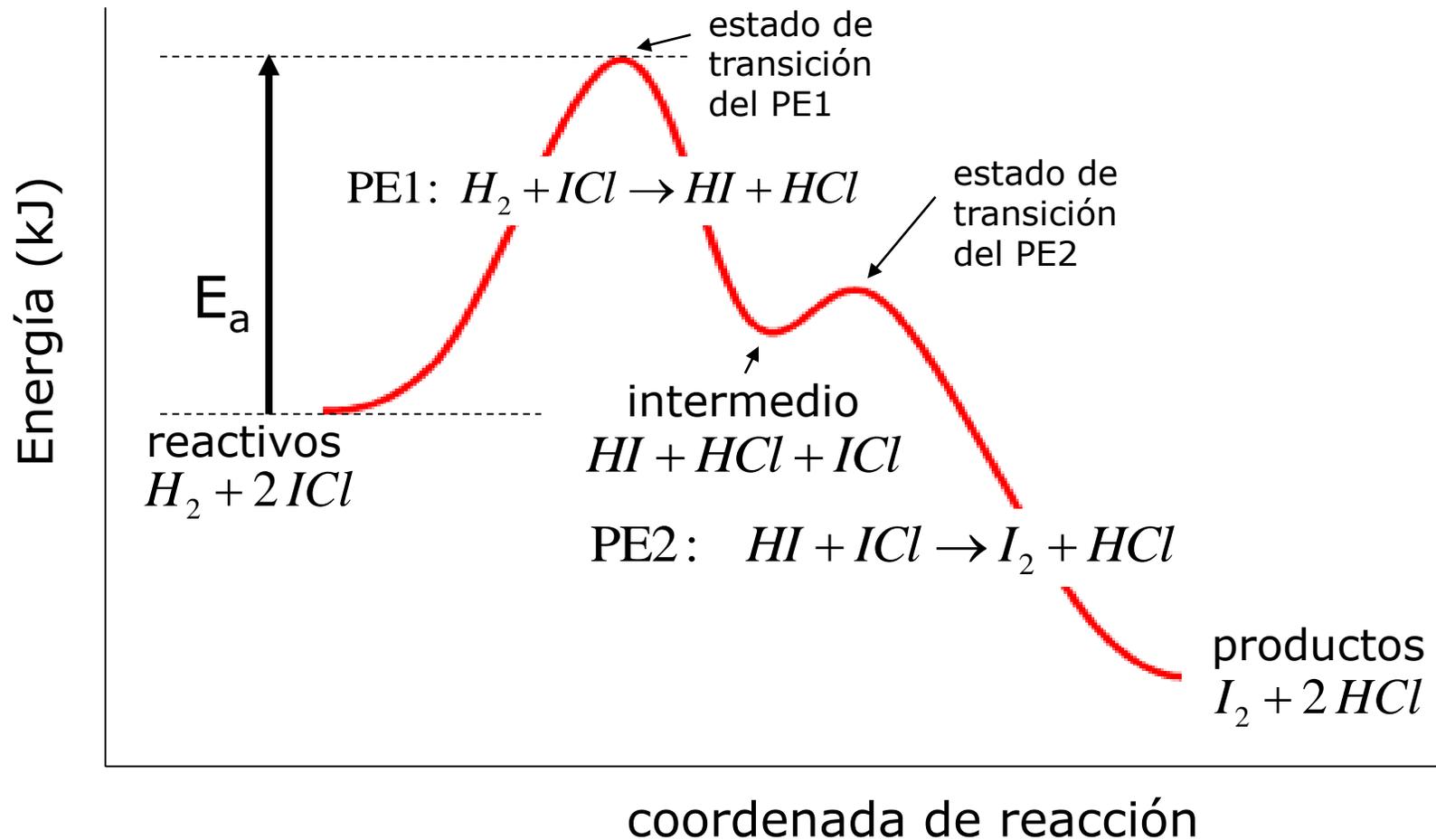
ec. de velocidad experimental OK

Para que se dé el paso 2 hace falta que se produzca HI en el paso 1. Siendo el PE2 más rápido, en cuanto se produce HI en el PE1 se consume inmediatamente en el 2. Por tanto el PE1, es decir el paso lento, determina la velocidad de la reacción global. Eso explica que ésta sea de primer orden respecto a H_2 y a ICl y de segundo orden global.

Mecanismos de reacción



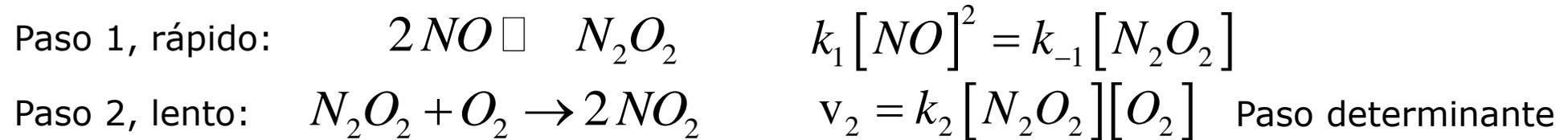
Caso: Mecanismo con un paso lento seguido de otro rápido



Mecanismos de reacción



Caso: Mecanismo con un paso rápido y reversible seguido de otro lento



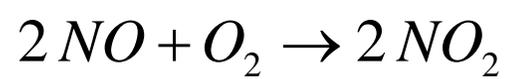
estequiometría OK

Si el paso 2 es el determinante, $v=v_2$. N_2O_2 es un intermedio de reacción y no puede aparecer en la ecuación de velocidad global. Si el PE2 es lento, permite que el PE1 directo y el PE1 inverso alcancen el equilibrio, lo que permite calcular $[N_2O_2]$ en función de un reactivo.

$$v = v_2 = k_2[N_2O_2][O_2] = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}[NO]^2[O_2] = k[NO]^2[O_2] \quad k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}$$

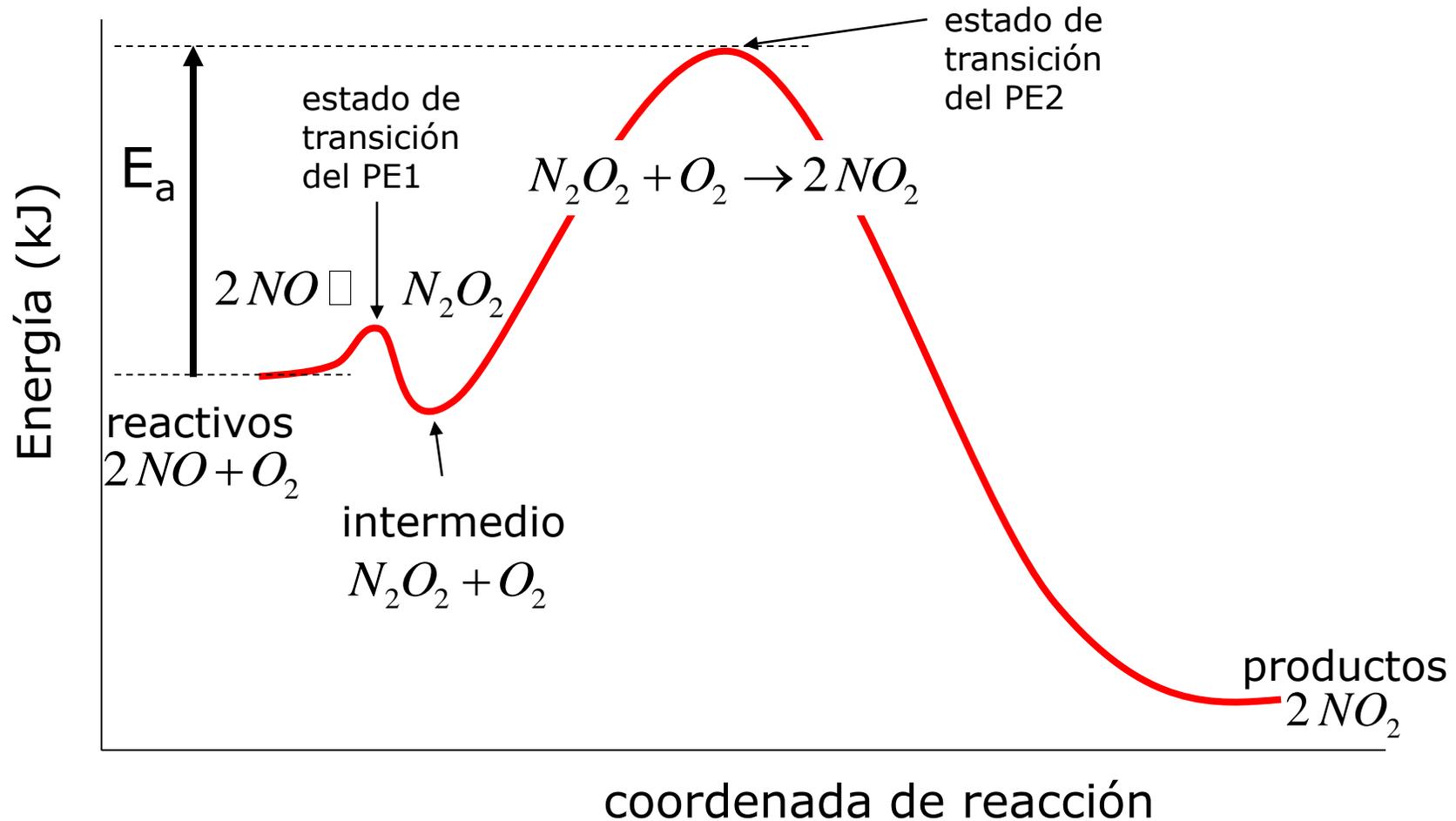
ec. de velocidad experimental OK

Mecanismos de reacción



experimentalmente: $v = k[NO]^2[O_2]$

Caso: Mecanismo con un paso rápido y reversible seguido de otro lento



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:
- 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.
- NO_3 es un intermedio de reacción.
- En la etapa lenta intervienen dos moléculas de NO_2 , luego $v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$

6. ENERGIA DE ACTIVACION

ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

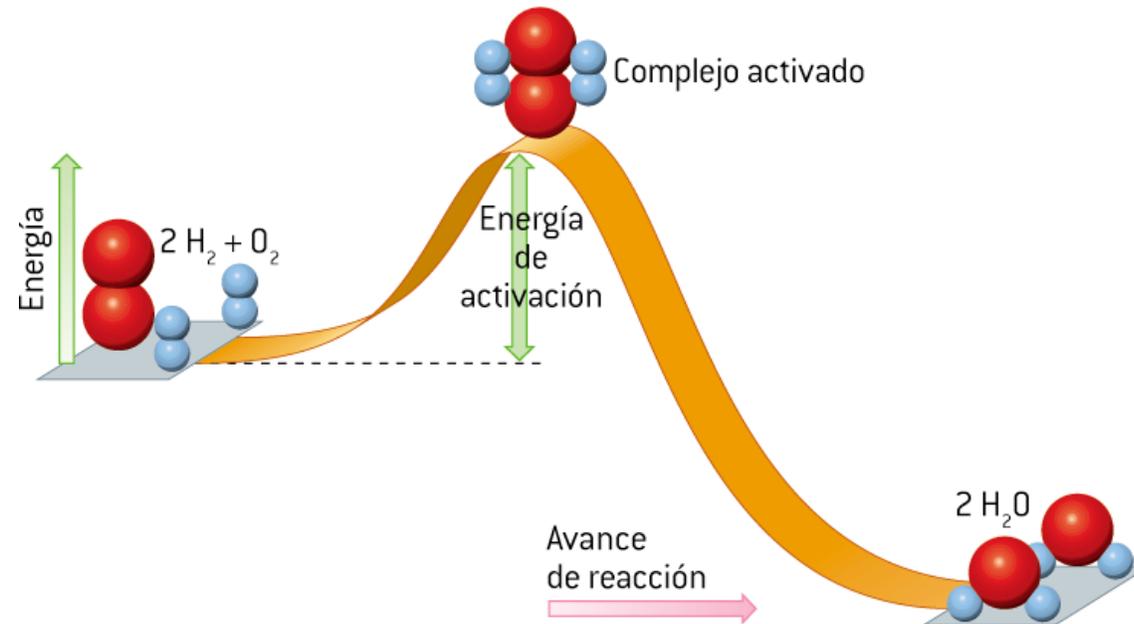
Cuando tiene lugar una reacción química, inicialmente crece la energía, al producirse la ruptura de los enlaces de los reactivos, hasta que se alcanza un máximo.

El estado intermedio del sistema, al que corresponde la energía máxima, se denomina **estado de transición o complejo activado**. La energía necesaria para pasar desde los reactivos al estado de transición se llama **energía de activación E_a** .

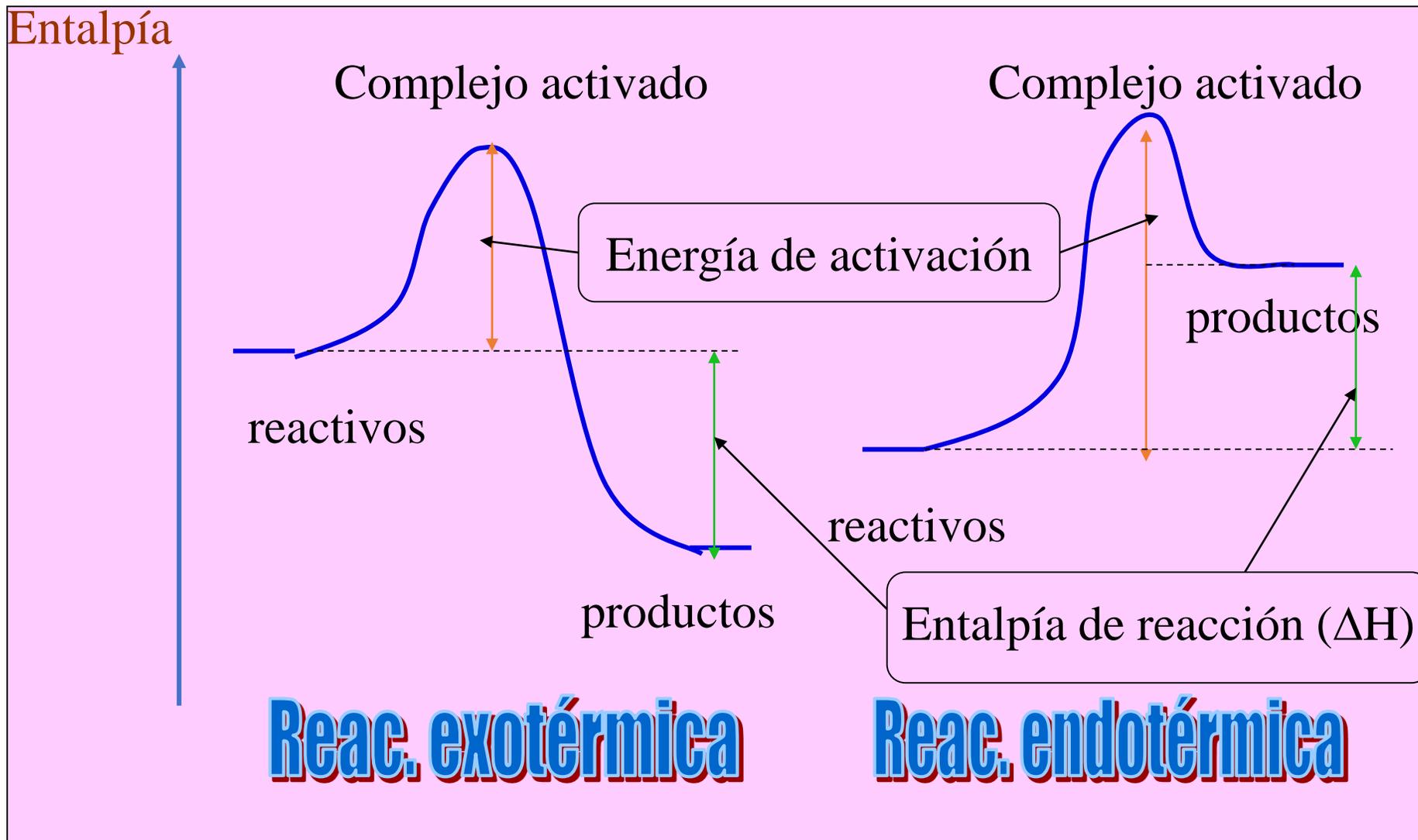
Los reactivos deben superar la **barrera de energía de activación** para poder convertirse en productos, incluso si la reacción fuese exotérmica

El pico de la barrera corresponde al **complejo activado**, una especie transitoria de vida muy corta que acaba dando lugar a los productos

ENERGÍA DE ACTIVACIÓN Y FORMACIÓN DE PRODUCTOS DE REACCIÓN



Perfil de una reacción



Normalmente, la energía cinética de las moléculas reaccionantes suministra la energía de activación . Sólo los choques entre moléculas de energía cinética igual o superior a la energía de activación E_a son eficaces

La velocidad de una reacción aumenta al disminuir su E_a

La **constante de velocidad K**, está relacionada con la E_a mediante la **ecuación de Arrhenius**

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

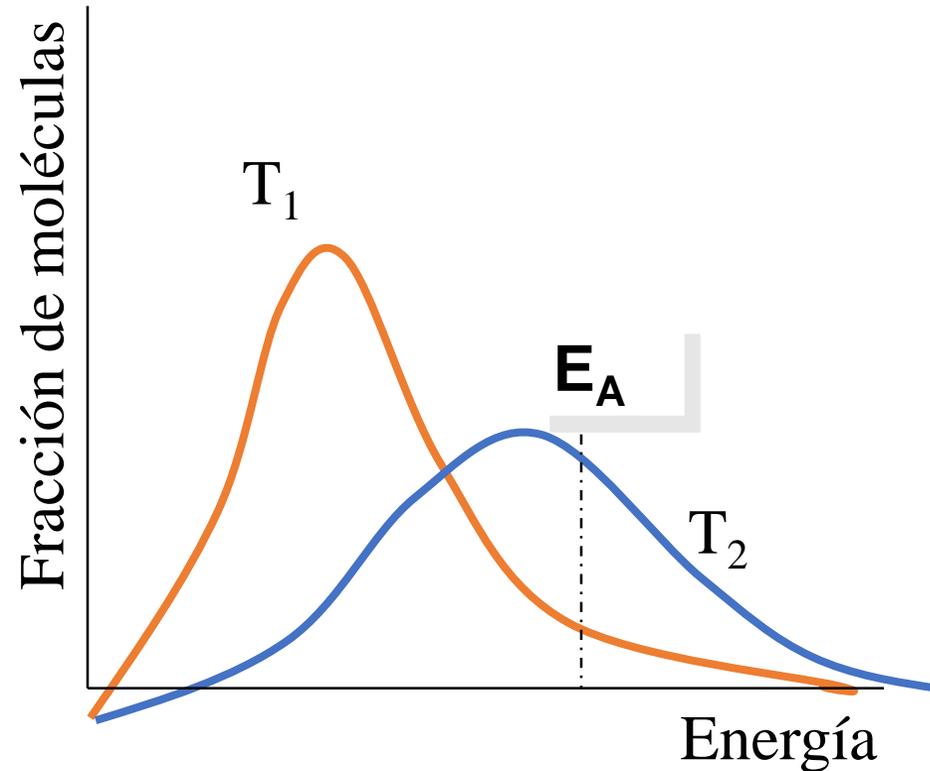
La constante de proporcionalidad **A**, es una característica de la reacción; **R** es la constante de los gases ideales y **T** es la temperatura absoluta

Ecuación de Arrhenius

$$k = A \times e^{-E_A/RT}$$

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

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R \times T}$$



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

$$\ln k_1 = \ln A - E_a/RT_1; \quad \ln 2 k_1 = \ln A - E_a/RT_2$$

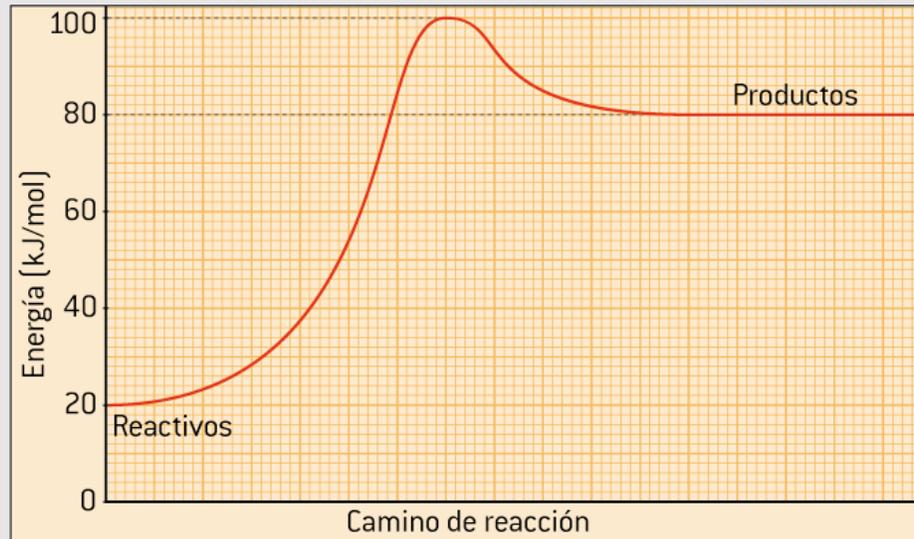
Sustituyendo $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, $T_1 = 288 \text{ K}$ y

$T_2 = 298 \text{ K}$ y restando :

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

Despejando E_a se obtiene:

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



Problema:

La figura siguiente muestra el diagrama de energía potencial para el sistema reaccionante:



- A) ¿Cuánto vale la energía de activación para esta reacción?
- B) ¿Se trata de una reacción endotérmica o exotérmica?

Solución: A) La energía de activación es la diferencia entre la energía del estado de transición (máximo de la barrera) y la energía de los reactivos:

$$E_a = 100 \text{ (kJ/mol)} - 20 \text{ (kJ/mol)} = 80 \text{ kJ/mol}$$

B) Los productos tienen más energía que los reactivos, por lo que en el transcurso de la reacción se absorbe energía **↑ la reacción es endotérmica**

$$\Delta H = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}} = 80 \text{ (kJ/mol)} - 20 \text{ (kJ/mol)} = 60 \text{ kJ/mol}$$

Problema:

La energía de activación de la reacción **A + B** \rightleftharpoons **Productos** es de 108 kJ/mol. Sabiendo que la constante de velocidad de dicha reacción vale $k = 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a 35 °C, calcula cuánto valdrá dicha constante cuando la temperatura sea de 50 °C Dato: $R = 8,31 \text{ J/mol K}$

Solución:

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius:
$$K = Ae^{-E_a/RT}$$

Despejando A y sustituyendo los valores dados tenemos:

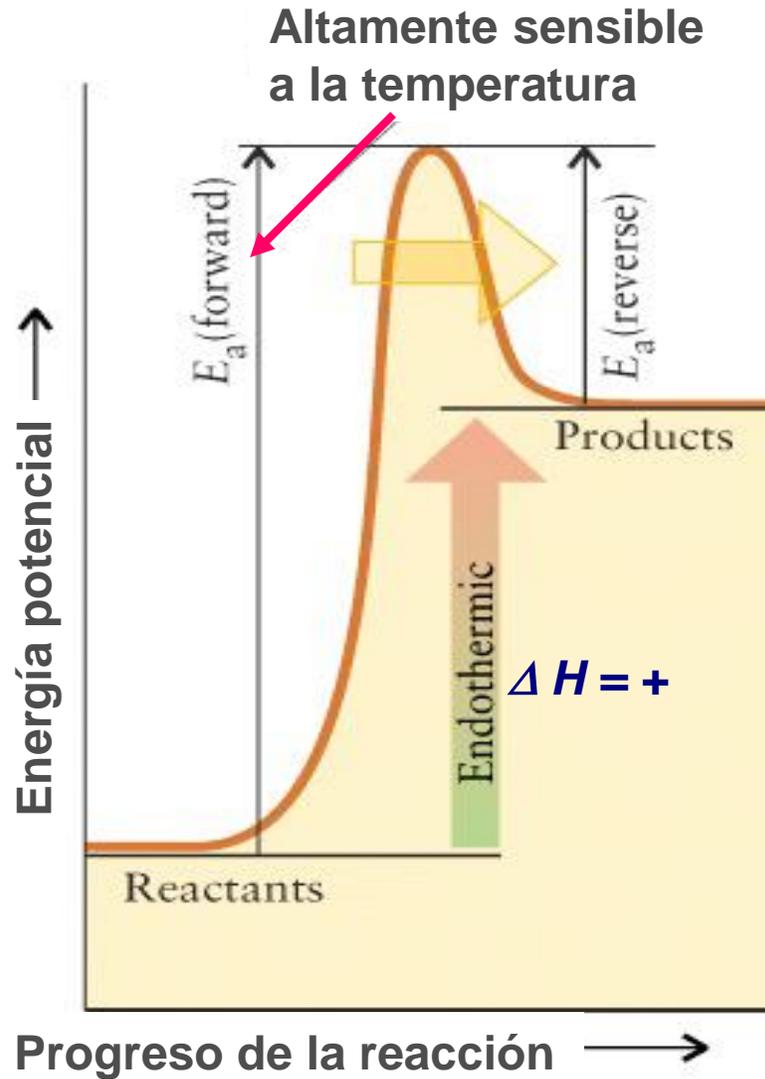
$$A = Ke^{E_a/RT} = 6,2 \cdot 10^{-5} (\text{s}^{-1}) \cdot e^{\frac{108 \cdot 10^3 (\text{J mol}^{-1})}{8,31 (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \cdot 308 (\text{K})}} = 1,31 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

El valor de A es constante y no depende de la temperatura. Por tanto, a 50 °C, la constante de velocidad, k, valdrá:

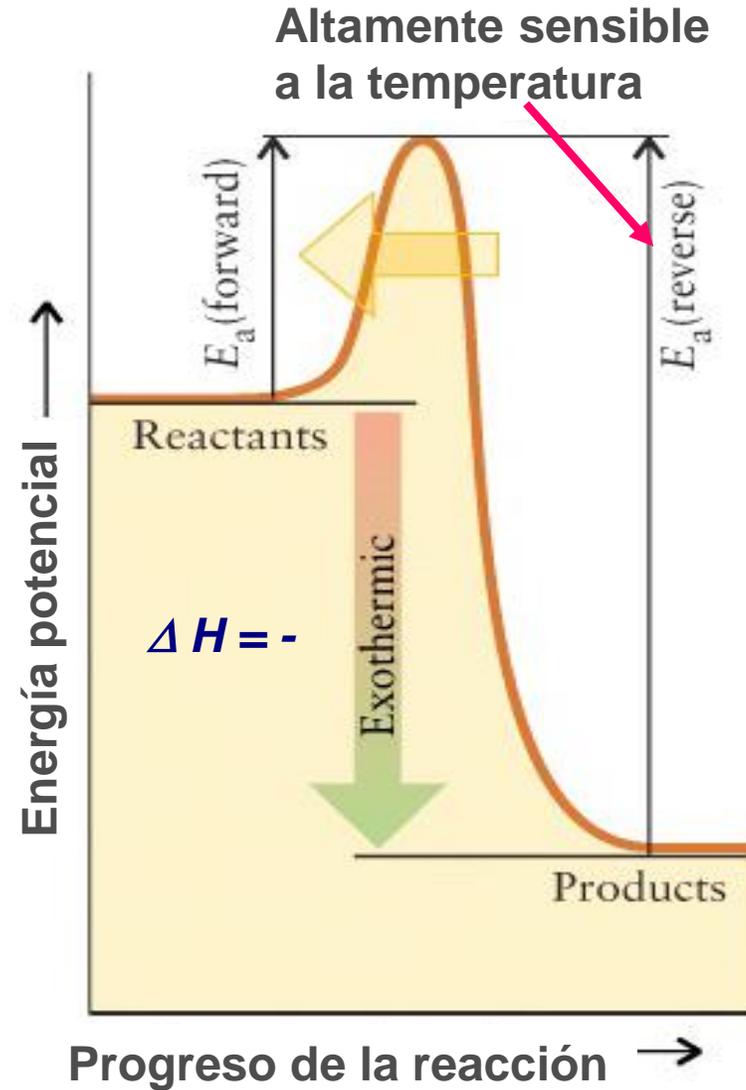
$$K = Ae^{-E_a/RT} = 1,31 \cdot 10^{14} (\text{s}^{-1}) \cdot e^{\frac{-108 \cdot 10^3 (\text{J mol}^{-1})}{8,31 (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \cdot 323 (\text{K})}} = 4,39 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

7. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA, DE LA NATURALEZA DE LOS REACTIVOS Y DE LOS CATALIZADORES

Efecto de la temperatura



Reacción endotérmica



Reacción exotérmica

Dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura

En 1889, Svante Arrhenius demostró que las constantes de velocidad de muchas reacciones varían con la temperatura según la expresión:

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

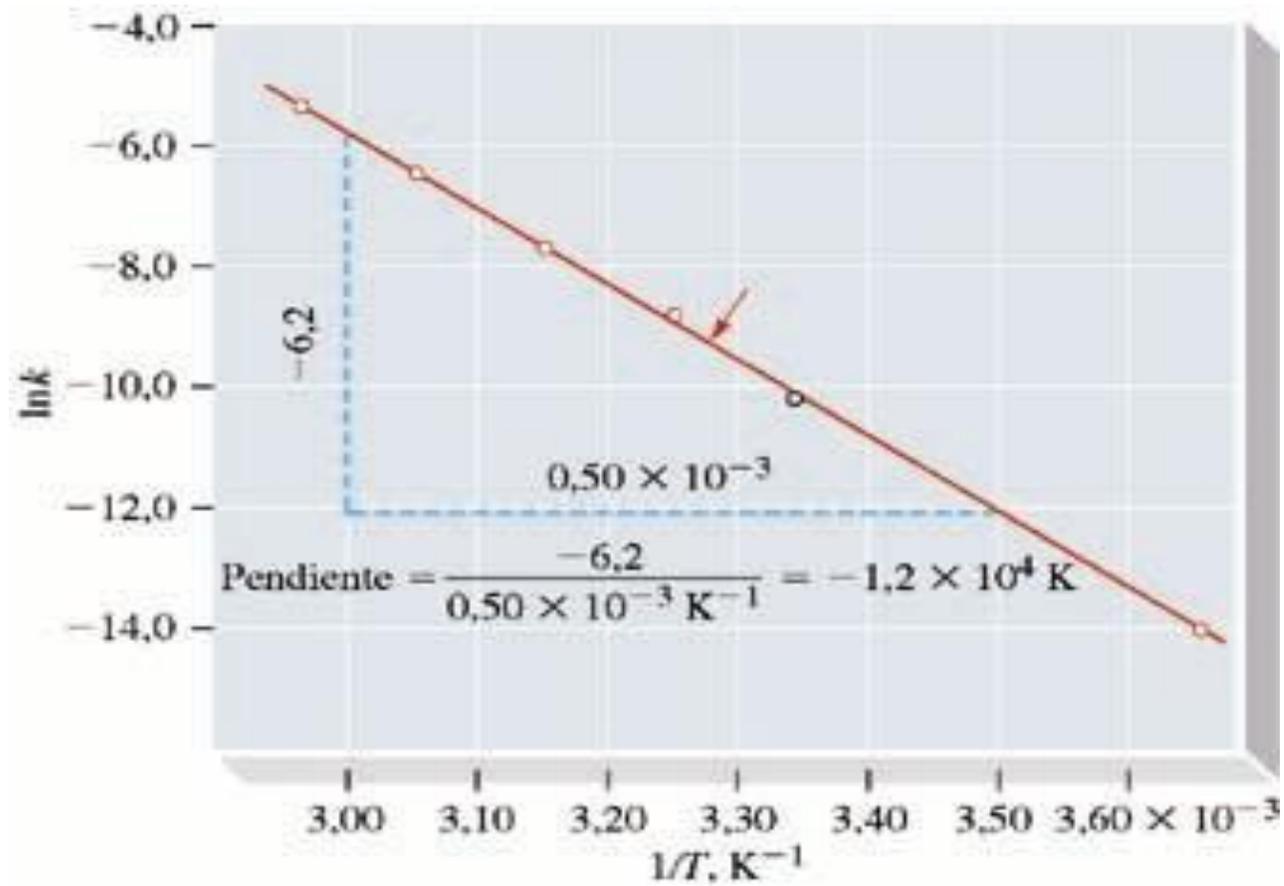
La constante A , es llamada *factor de frecuencia*, es el producto de la *frecuencia de las colisiones* y el factor de probabilidad que tiene en cuenta la *orientación* requerida para que sea efectiva la colisión molecular .

La expresión $e^{-E_a/RT}$ representa la *fracción de moléculas que tiene suficiente energía para colisionar y producir la reacción*.

Representación gráfica de Arrhenius



$$k = A e^{-E_a/RT} \quad \text{-----} \quad \ln k = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$



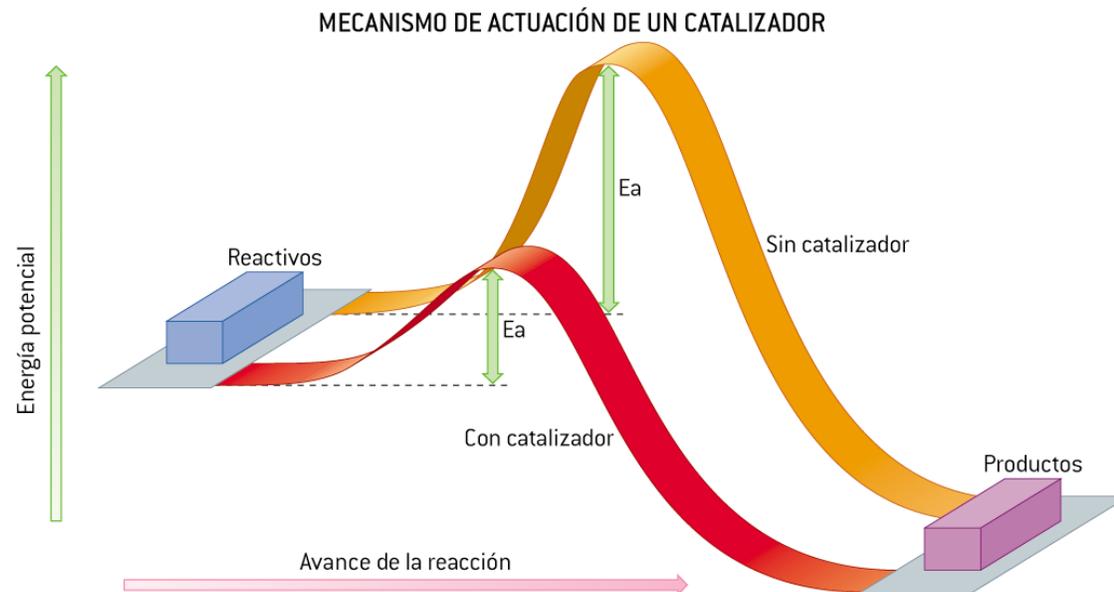
$$\frac{-E_a}{R} = -1,2 \times 10^4 \text{K}$$

$$E_a = 1,0 \times 10^2 \text{kJ mol}^{-1}$$

Catálisis

Se reserva el término **catalizador** a las sustancias que aceleran la velocidad de reacción; si la sustancia disminuye la velocidad de reacción se denomina **inhibidor** o **catalizador negativo**. La acción del catalizador se llama **catálisis**

- El catalizador **no aparece en la ecuación neta de la reacción**, ya que se regenera en el transcurso de la misma
- Los catalizadores aumentan la velocidad de reacción debido a que **disminuyen la energía de activación**. El catalizador cambia el mecanismo de la reacción: proporciona un camino de reacción alternativo, cuya E_a sea menor



- Los valores de ΔH_r , ΔS_r y ΔG_r no se ven afectados por la presencia del catalizador
- La presencia del catalizador no afecta en nada al calor de reacción ni a la espontaneidad del proceso

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.

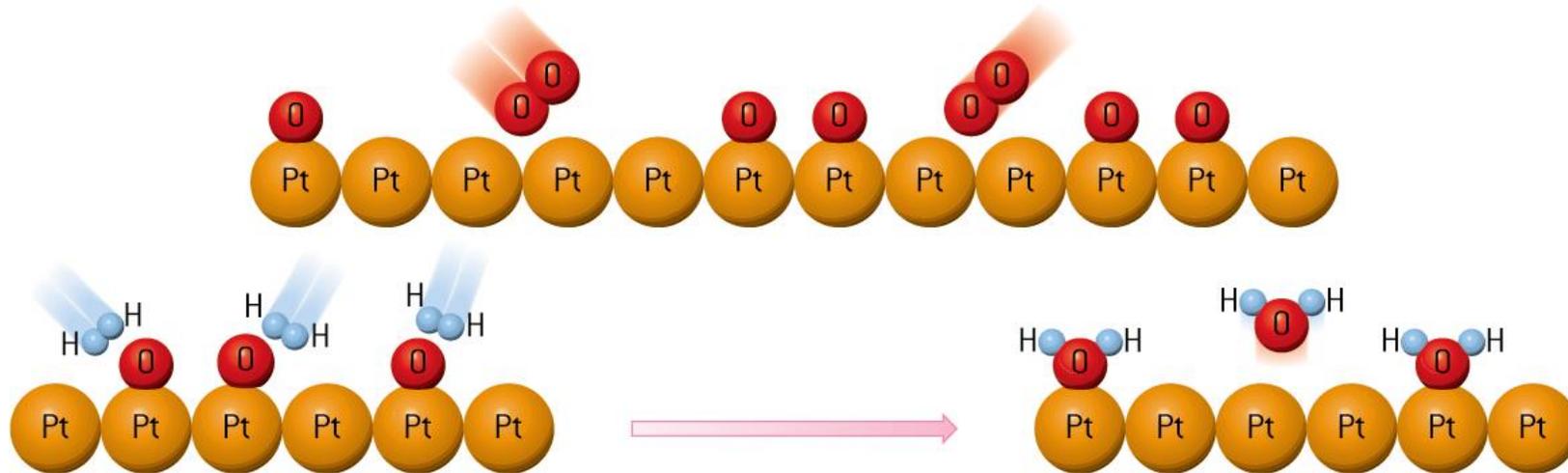
Tipos de catálisis

Catálisis homogénea: el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos.

Ejemplo: fabricación de H_2SO_4 por el método de las cámaras de plomo:
 $2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3 (\text{g})$ se cataliza con una mezcla gaseosa de $\text{NO}_2 + \text{NO}$

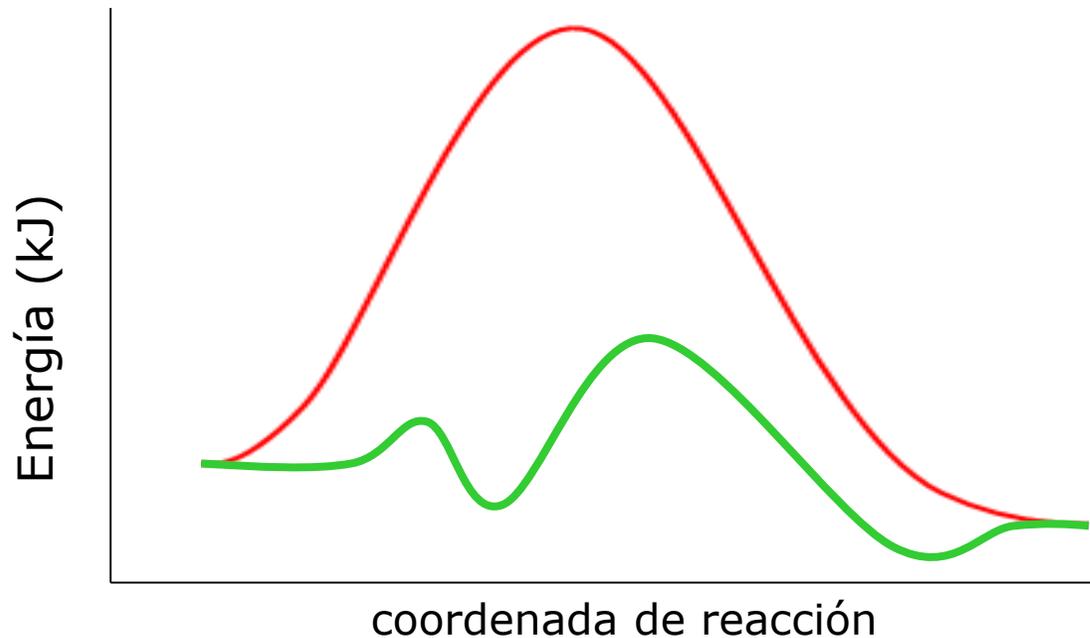
Catálisis heterogénea: el catalizador se encuentra en una fase diferente de la de los reactivos. Su mecanismo se basa en la adsorción de las moléculas reaccionantes (gases) en la superficie del catalizador (sólido), sobre la que ocurre la reacción.

Ejemplo: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$ sobre platino



Catálisis

- **Catalizador:** sustancia ajena a reactivos y productos, que participa en la reacción sin alterarse permanentemente, aumentando su velocidad
 - altera el mecanismo de reacción
 - disminuye la energía de activación
 - da lugar a un estado de transición distinto, más lábil y menos energético
 - no altera la entalpía de reacción ni la entropía de reacción
 - no altera la espontaneidad de la reacción

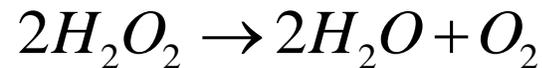


Catálisis

- **Catalisis homogénea:** el catalizador está presente en la misma fase que reactivos y productos, normalmente líquida
 - Ejemplo: descomposición del H_2O_2 catalizada con I^-

Paso 1, lento: $H_2O_2 + I^- \rightarrow OI^- + H_2O$ $v_1 = k_1 [H_2O_2] [I^-]$ Paso determinante

Paso 2, rápido: $H_2O_2 + OI^- \rightarrow H_2O + O_2 + I^-$



Al ser el PE2 más rápido, en cuanto desaparece I^- en el PE1, aparece inmediatamente por el PE2, por lo que la concentración de I^- es constante, con lo que

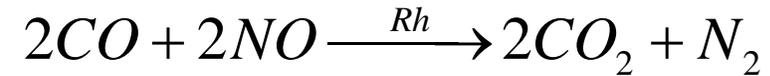
$$k_1 [I^-] = k$$

$$v = v_1 = k [H_2O_2]$$

En este caso, la reacción catalizada con I^- es de primer orden, como la no catalizada, pero la constante de velocidad es mucho mayor. Además, la de la catalizada aumenta con la concentración de catalizador, en este caso.

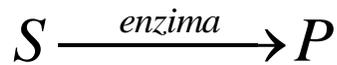
Catálisis

- **Catálisis heterogénea:** el catalizador está en una fase diferente; normalmente el catalizador es un soporte sólido sobre el que ocurre la reacción
 - Ejemplo: oxidación de CO a CO₂ y reducción de NO a N₂ sobre Rh



Catálisis

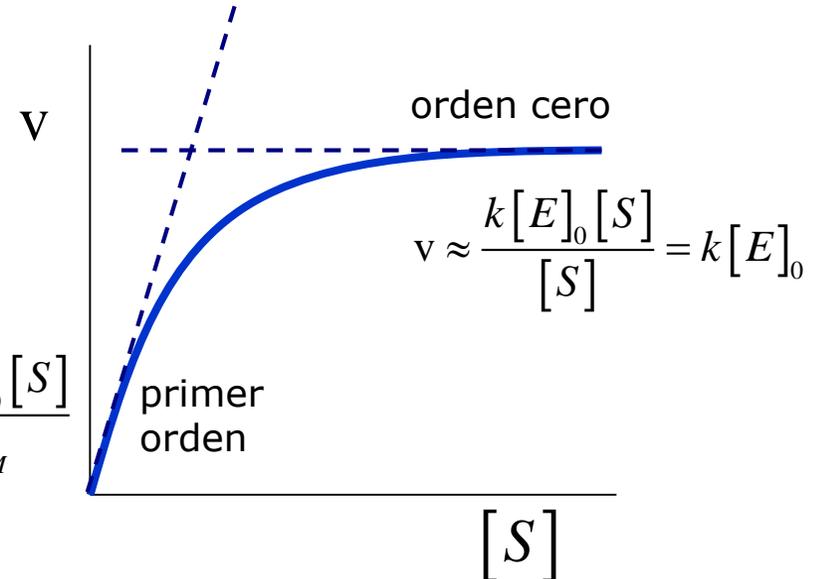
- **Catálisis enzimática:** reacciones catalizadas por enzimas, proteínas de masa molar grande
 - catálisis muy específica (modelo llave y cerradura)
 - es una catálisis homogénea, pero tiene mucho parecido con la catálisis en superficie
 - ejemplo: descomposición de lactosa en glucosa y galactosa catalizada por lactasa



Exp.:

$$v = \frac{k[E]_0[S]}{K_M + [S]}$$

$$v \approx \frac{k[E]_0[S]}{K_M}$$



Catálisis

- **Catalisis enzimática:** reacciones catalizadas por enzimas, proteínas de masa molar grande



PE2 determinante: $v = v_2 = k_2 [ES]$

[ES] constante:
(por 2L y 1R) $k_1 [E][S] = (k_{-1} + k_2) [ES]$

$[E]_0 = [E] + [ES]$: $k_1 ([E]_0 - [ES])[S] = (k_{-1} + k_2) [ES]$

$$k_1 [E]_0 [S] = k_1 [ES][S] + (k_{-1} + k_2) [ES] \quad [ES] = \frac{k_1 [E]_0 [S]}{(k_{-1} + k_2) + k_1 [S]}$$

$$v = \frac{k_2 k_1 [E]_0 [S]}{(k_{-1} + k_2) + k_1 [S]}$$

$$v = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_M + [S]}$$

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

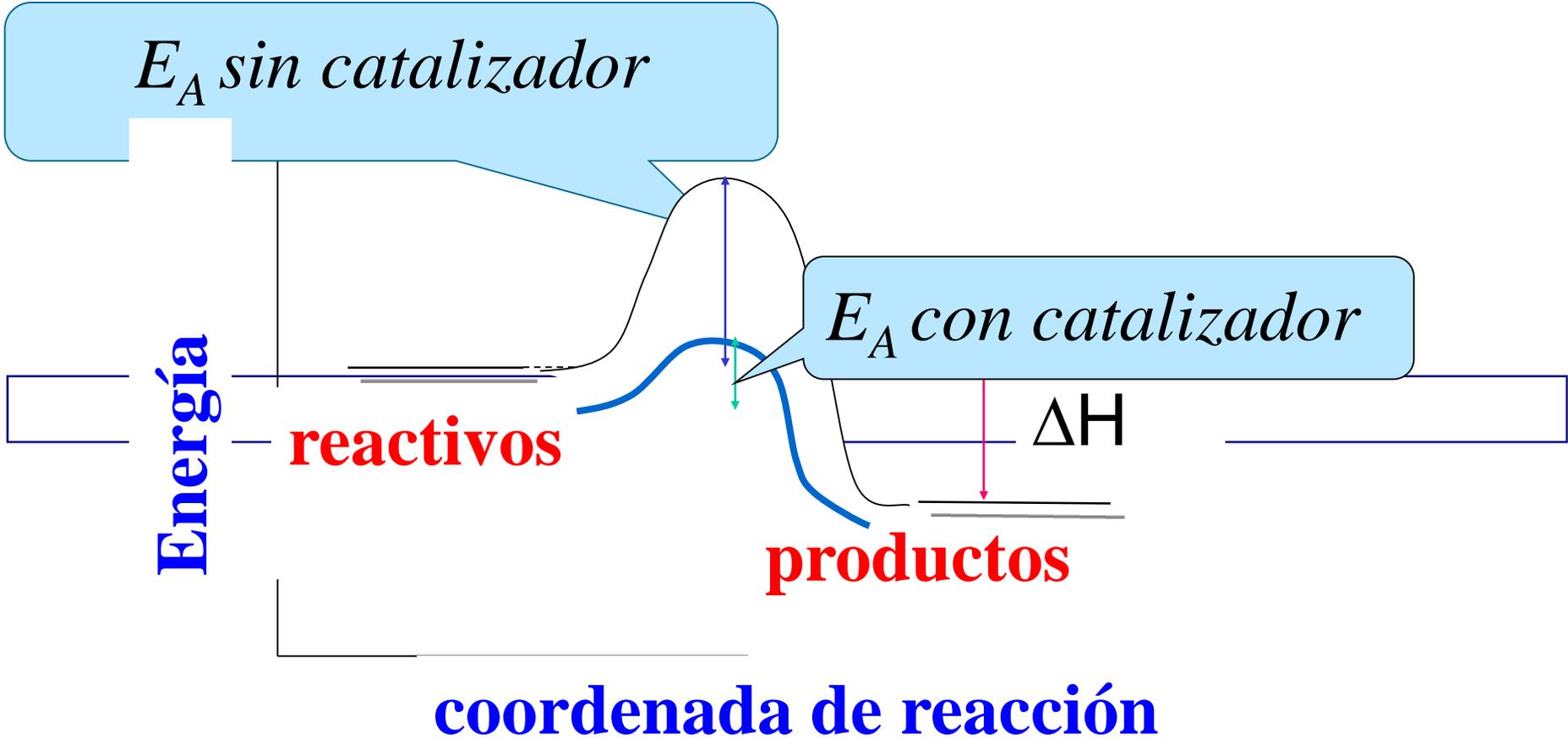
Catalizadores

- 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:
- $2 \text{CO (g)} + \text{O}_2 \text{(g)} \rightarrow 2 \text{CO}_2 \text{(g)}$
- $2 \text{NO (g)} + 2 \text{CO (g)} \rightarrow \text{N}_2 \text{(g)} + 2 \text{CO}_2 \text{(g)}$
- $2 \text{C}_2\text{H}_6 \text{(g)} + 7 \text{O}_2 \text{(g)} \rightarrow 4 \text{CO}_2 \text{(g)} + 6 \text{H}_2\text{O (g)}$
- 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



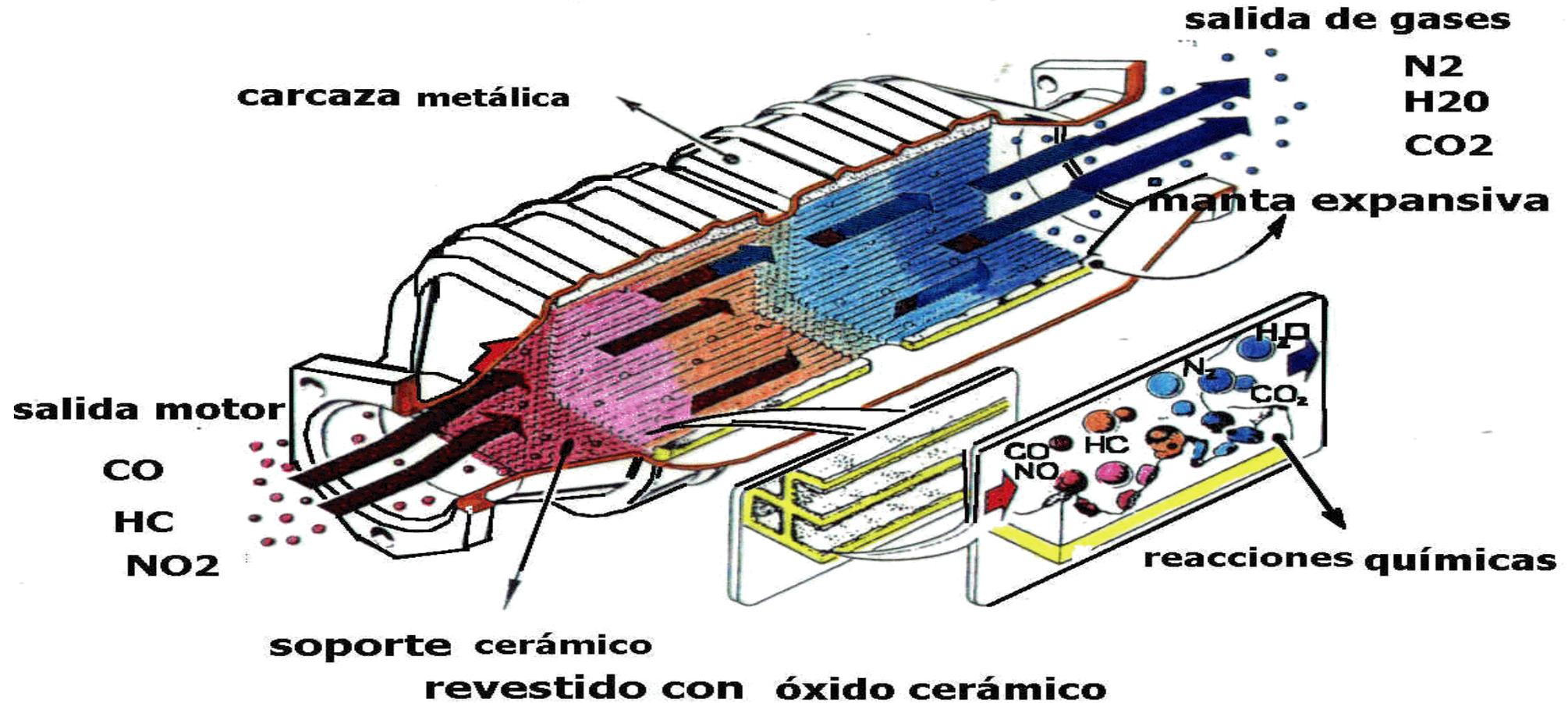
Utilización de catalizadores en procesos de interés industrial.

- La mayoría de los procesos industriales utilizan catalizadores sólidos.
- Estos sólidos, de composición compleja.
- Poseen tres componentes elementales:
 - la fase activa
 - el soporte
 - el promotor.
- **La fase activa** es la responsable de la actividad catalítica.
 - Puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas.
 - Puede ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas.
 - Puede tener un costo muy elevado
 - Puede ser muy sensible a la temperatura.

Utilización de catalizadores en procesos de interés industrial (cont)

- El **soporte** es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas.
 - Dispersa, estabilizarla y le proporcionar buenas propiedades mecánicas a la “fase activa”.
 - Puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada.
- El **promotor** es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones.
 - Permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad.

Catalizador de un coche.



1 corte de un convertidor catalítico

Tomado de: <http://www.oni.escuelas.edu.ar/olimpi99/autos-y-polucion/cataliza.htm>