

UNIDAD 1

Cinética de las Reacciones Homogéneas

Prof. Mario Rodriguez
c. e.: mrodriguez@uncu.edu.ar

Cinética Química

- **Estudia las velocidades y mecanismos de las reacciones químicas.**
- **Experimentalmente se busca una descripción fenomenológica**
 - Un expresión que permita determinar la velocidad en diferentes condiciones.
- **Teóricamente se busca una descripción a nivel molecular**
 - Comprender el por qué del efecto observado para las diferentes variables.

Cinética Química

Clasificación de las Reacciones

● Reacción Homogéneas

- Se da por completo en una fase.

● Reacción Heterogénea

- Implica la presencia de dos o más fases.

Velocidad de Reacción

Consideremos la siguiente
reacción homogénea:



La Veloc. de Consumo
de un reactivo:

$$\frac{dn_A/dt}{dn_B/dt} = \frac{a}{b} \quad \text{y} \quad \frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt}$$

La Veloc. de
Conversión:

$$J \equiv -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \dots = \frac{1}{e} \frac{dn_E}{dt} = \frac{1}{f} \frac{dn_F}{dt} = \dots$$

Entonces, la Veloc.
de Conversión:

$$r \equiv \frac{J}{V} = \frac{1}{V} \left(-\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} \right)$$

Resumen

- Resumiendo, para una reacción arbitraria



- Se define velocidad de reacción como:

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

- Se llama ley de velocidad a:

$$r = f(T, \text{composición})$$

Esta función f debe ser determinada experimentalmente.

Ecuación de velocidad

En muchos casos:

$$r = k f(T)[A]^{\alpha} [B]^{\beta} [F]^{\gamma} \dots$$

k = constante de velocidad de reacción.

α = orden de reacción respect al componente A .

β = orden de reacción respect al componente B .

$\alpha + \beta + \dots + \gamma$ = orden total de reacción.

ORDEN DE UNA REACCIÓN

Cuando todos los reactivos se hallan formando una misma fase física (reacciones homogéneas), la velocidad es proporcional a las concentraciones de los reactivos elevada cada una de ellas a una determinada potencia. Sea la reacción:

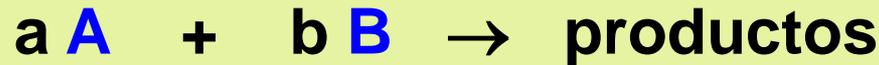


La velocidad de reacción se expresa como: $v = k [\text{A}]^m [\text{B}]^n$

k = constante de velocidad o velocidad específica

Esta ecuación se denomina **ecuación de la velocidad** o **ley de la velocidad de la reacción** y debe determinarse experimentalmente.

ORDEN DE UNA REACCIÓN



La velocidad de reacción se expresa como:

$$v = k [\text{A}]^m [\text{B}]^n$$

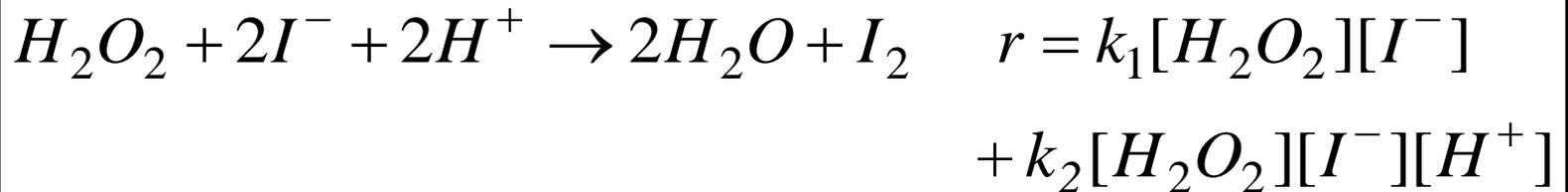
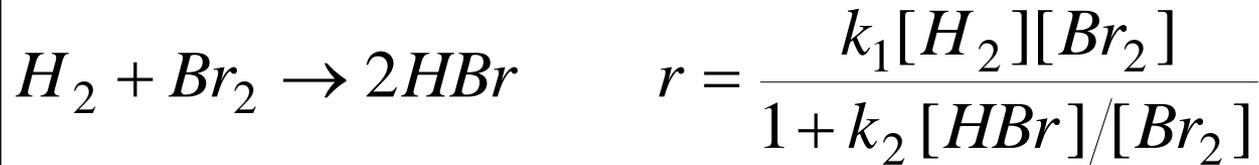
k = constante de velocidad o velocidad específica

El valor del exponente al que está elevada la concentración de un reactivo en la ecuación de velocidad se denomina **orden de la reacción** con respecto a dicho reactivo. La suma de todos los exponentes se llama **orden total** o simplemente **orden de la 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. Es decir, la reacción anterior es de orden “ n ” con respecto a A y de orden “ m ” con respecto a B.

Ejemplos

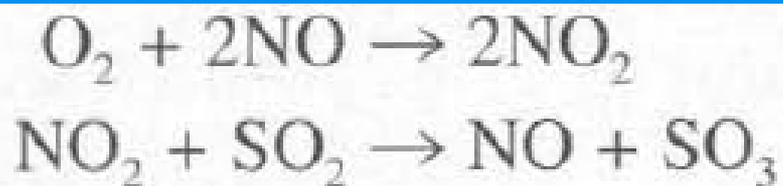


Mecanismo de Reacción

Ejemplo:

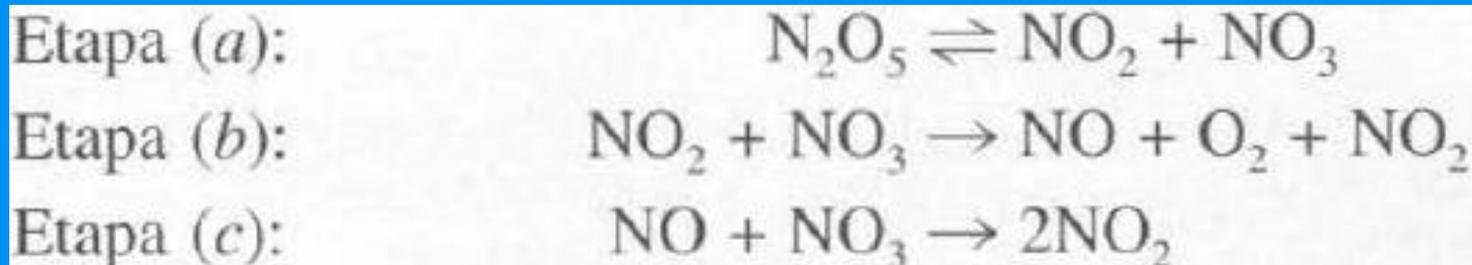


El proceso
ocurre en 2
etapas



Intermedio
de Reacción

Ejemplo:



Reacciones Elementales y No Elementales



$$-r_A = kC_A C_B$$

Cuando hay correspondencia entre la estequiometría y la ecuación cinética la reacción se llama elemental. En el caso en que dicha correspondencia no exista, la reacción es no elemental.

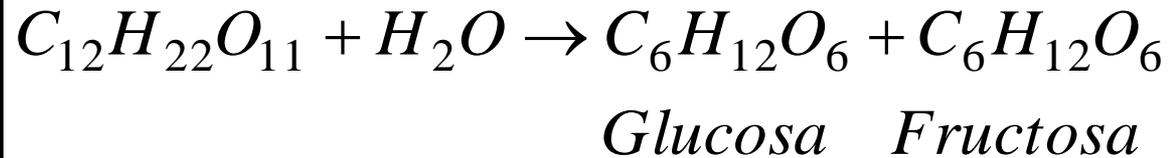
Ejemplo:



$$r_{HBr} = \frac{k_1[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_2 + [HBr]/[Br_2]}$$

Pseudoorden de Reacción

Ejemplo: Hidrólisis de la Sacarosa



$$r = k [C_{12}H_{22}O_{11}]^w [H_2O]^v \quad [H_2O]^v = \text{constante}$$

$$r = k [C_{12}H_{22}O_{11}]$$

Reacción de Pseudo Primer Orden

Integración de las Ecuaciones Cinéticas

Si se conoce la ley de velocidad es posible determinar la expresión integrada de dicha ley de velocidad (concentraciones versus tiempo).

$$r = -\frac{d[R]}{dt} = f(T, \text{composición})$$

o

$$r = \frac{d[P]}{dt} = f(T, \text{composición})$$



$$[R]_t, [P]_t$$

- A partir de la ley de velocidad se plantea una ecuación diferencial.
- Resolviendo la ecuación se obtienen las concentraciones en función del tiempo.

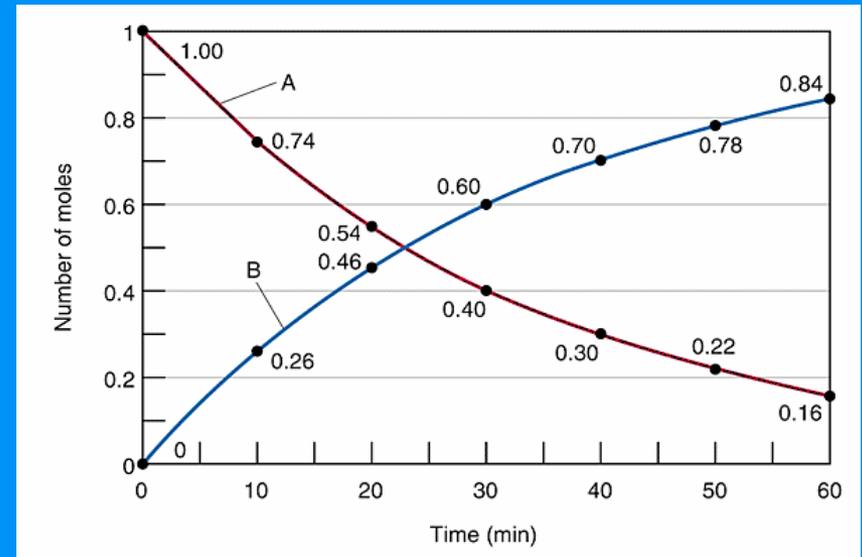
Reacción de Primer Orden

$$f(T, \text{composición}) = k[R]$$
$$r = -\frac{d[R]}{dt} = k[R]$$



integrando

$$[R] = [R]_0 e^{-kt}$$
$$\ln([R]) = \ln([R])_0 - k t$$

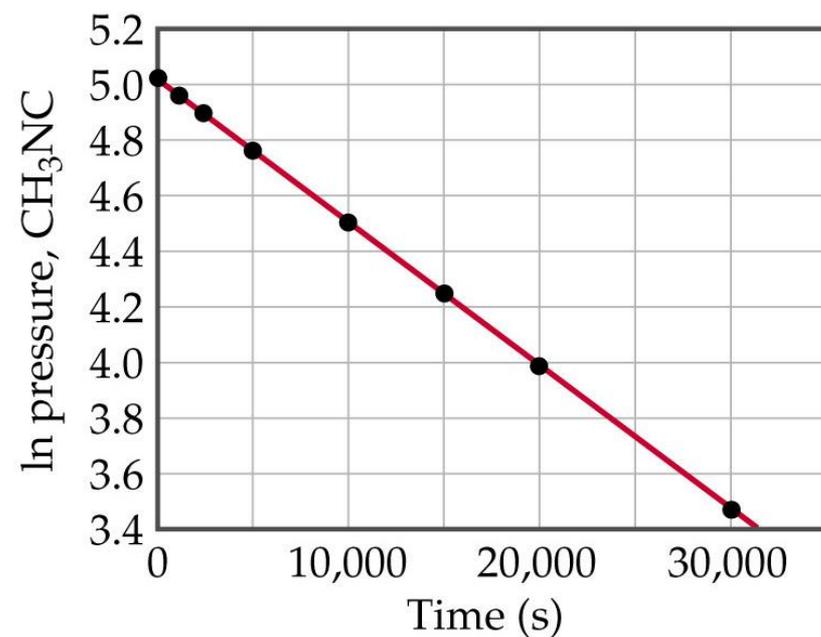
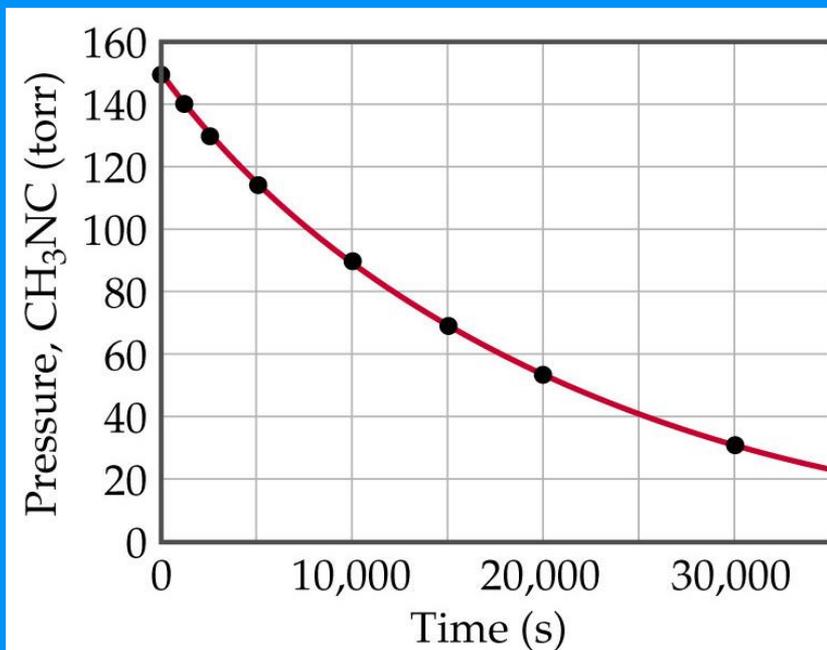


Concentración vs tiempo.

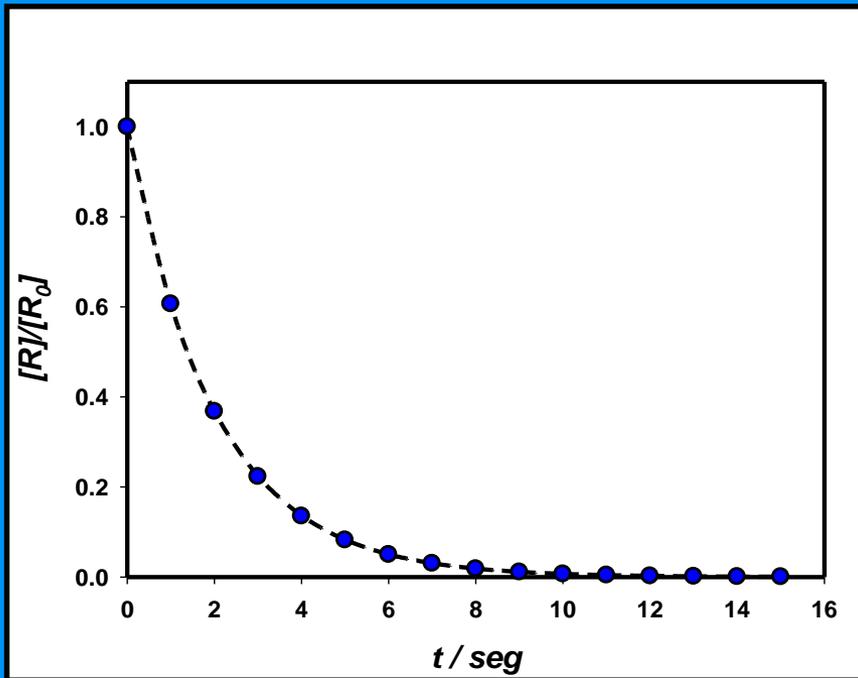
Gráficos de Primer Orden



$$v \propto [\text{CH}_3\text{NC}]$$



Reacción de Segundo Orden



Concentración vs tiempo.

$$f(T, composición) = k[R]^2$$

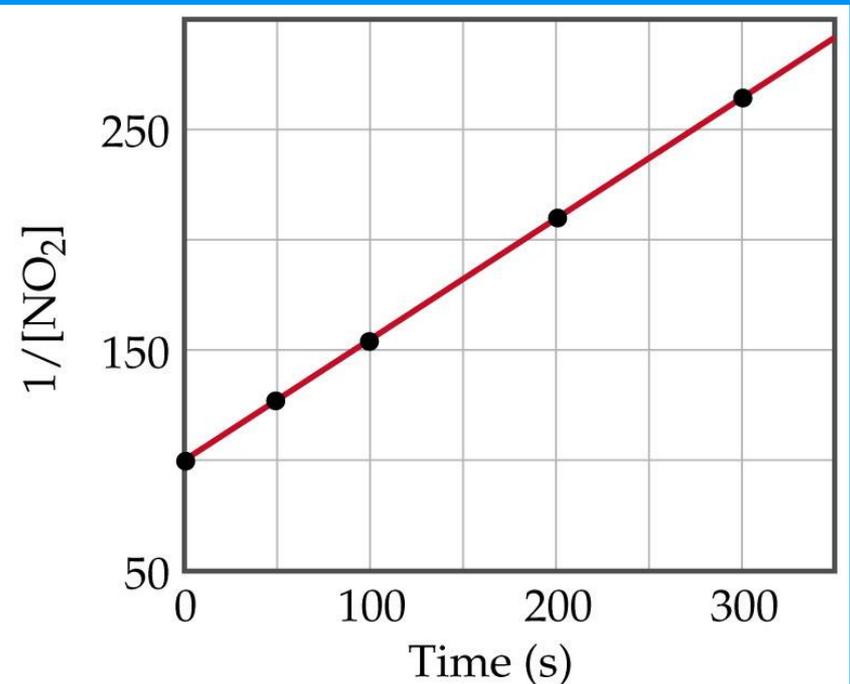
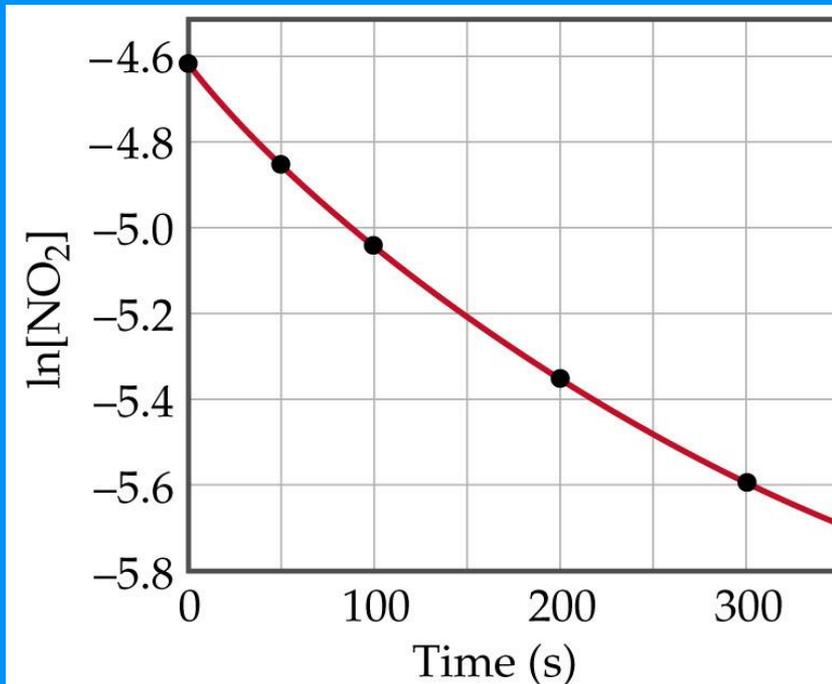
$$r = -\frac{d[R]}{dt} = k[R]^2$$



integrando

$$\frac{1}{[R]} = \frac{1}{[R]_0} + k t$$

Gráficos de Segundo Orden



Reacción de Segundo Orden

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

Las cantidades A y B que reaccionan son proporcionales a “a y b” entonces: $\Delta n_B / \Delta n_A = b/a$, luego dividimos por V y obtenemos:

$$\frac{\Delta[B]}{\Delta[A]} = \frac{([B] - [B]_0)}{([A] - [A]_0)}$$

Luego, despejamos [B] y reemplazamos:

$$\frac{1}{a} \int \frac{1}{[A]([B]_0 - b a^{-1} [A]_0 + b a^{-1} [A])} dA = \int k dt$$

Integrando  Simplificando

$$\frac{1}{a} \frac{1}{(a [B]_0 - b [A]_0)} \ln \frac{[B]_0 - [A]_0}{[A]_0 - [A]} = k (t_2 - t_1)$$

Tiempos Medios

● Es el tiempo que tarda la concentración de un reactivo en alcanzar un valor igual a la mitad de la concentración inicial.

■ Si $t = t_{1/2} \rightarrow [A]_t = \frac{1}{2} [A]_0$

● 1^{er} orden: $t_{1/2} = \ln(2)/k \rightarrow$ *no depende de $[A]_0$.*

● Orden n :
$$t_{1/2} = \frac{\left(2^{(n-1)} - 1\right)}{(n-1) k [A]_0^{n-1}}$$

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

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

$$\frac{[A]^{-n+1} - [A]_0^{-n+1}}{-n+1} = -k t$$

Multiplicando por

$$(1-n)[A]_0^{n-1}$$

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

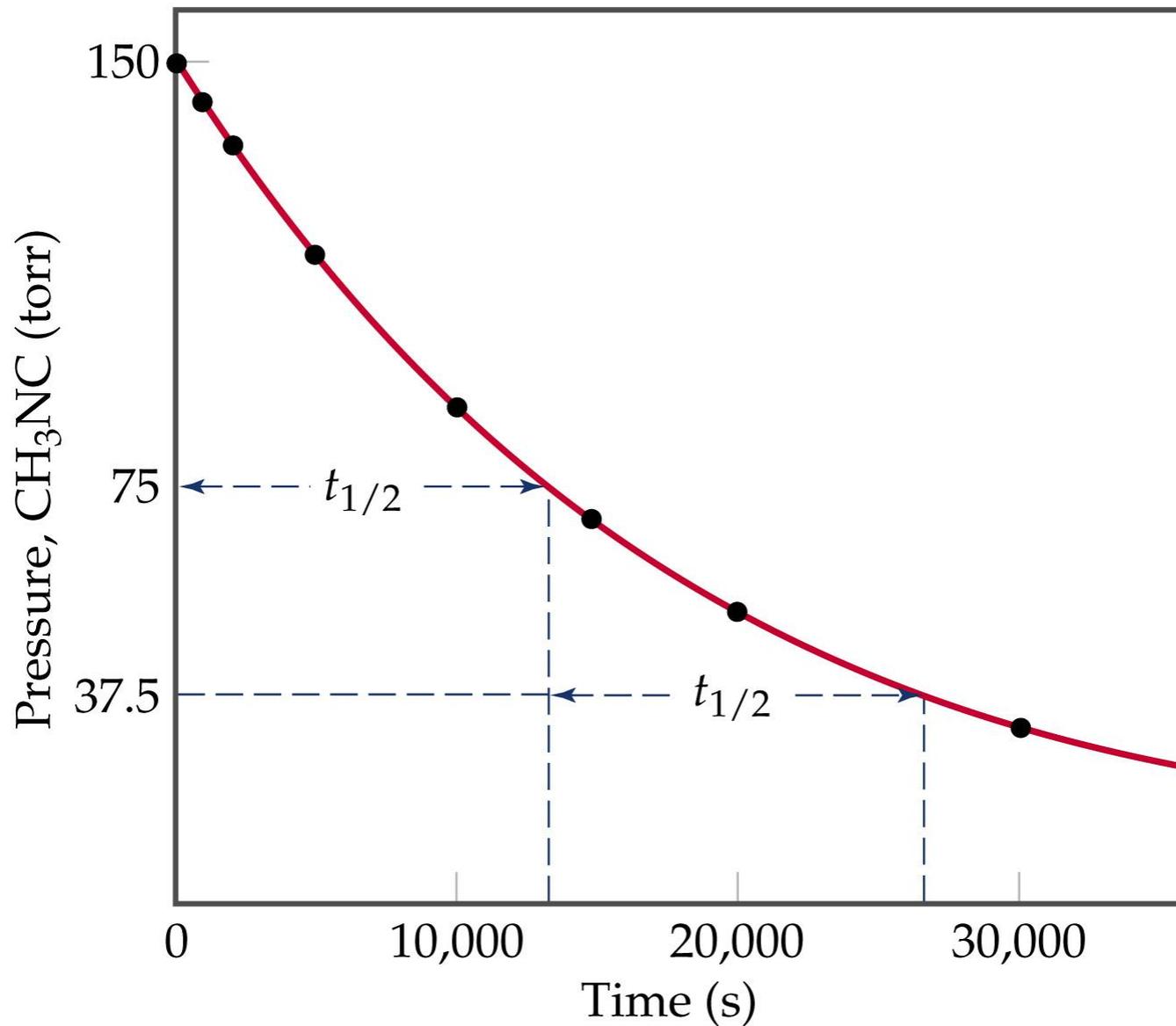
$$[A]^{1-n} [A]_0^{n-1} - 1 = [A]_0^{n-1} (n-1) k t$$

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

$$\text{si } [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$\left(\frac{1}{2}\right)^{1-n} = 1 + [A]_0^{n-1} (n-1) k t_{1/2}$$

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



Concentration versus tiempo.

Reacciones de Tercer Orden

$$r = k[A]^3, r = k[A]^2[B] \text{ y } r = k[A][B][C]$$

1^{er} caso:

$$\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2k_A t \quad \text{o} \quad [A] = \frac{[A]_0}{(1 + 2k_A t [A]_0^2)^{1/2}}$$

Reacciones de Orden “n”

$$d[A]/dt = -k_A[A]^n$$

Integrando:

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

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

Integrando:

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

Reacciones Reversibles de Primer Orden



$$d[A]/dt = (d[A]/dt)_d + (d[A]/dt)_i = -k_d[A] + k_i[C]$$

$$\Delta[C] = -\Delta[A] \quad \Rightarrow \quad [C] - [C]_0 = -([A] - [A]_0) \quad \Rightarrow \quad [C] = [C]_0 + [A]_0 - [A]$$

$$d[A]/dt = k_i[C]_0 + k_i[A]_0 - (k_d + k_i)[A]$$

$$t \rightarrow \infty$$

$$[A] = [A]_{\text{eq}}$$

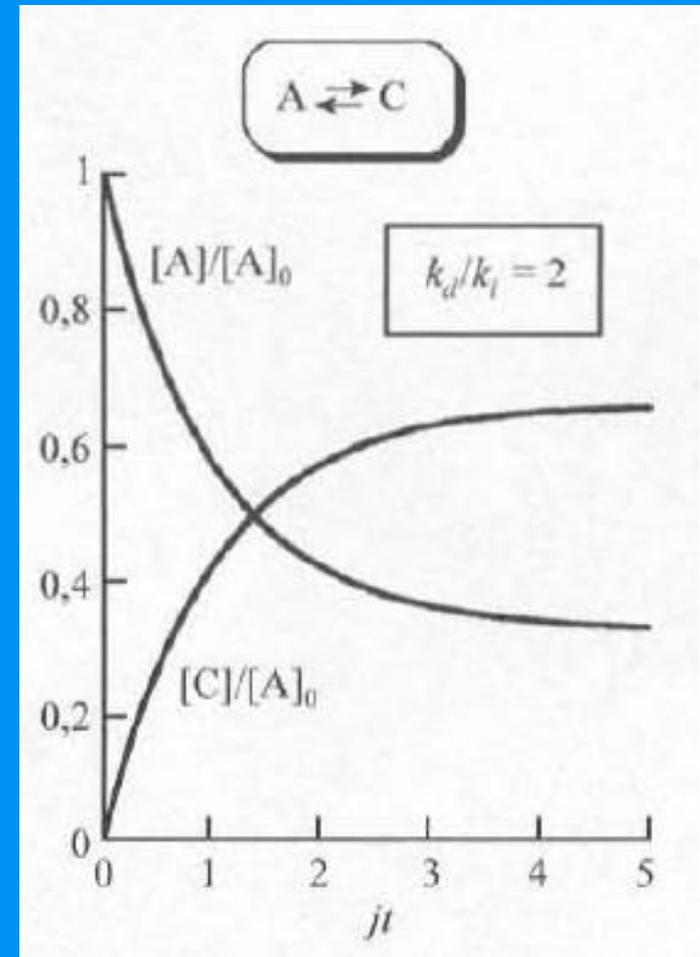
$$\Rightarrow \quad k_i[C]_0 + k_i[A]_0 = (k_d + k_i)[A]_{\text{eq}}$$

Reacciones Reversibles de Primer Orden

Integrando:

$$\ln \frac{[A] - [A]_{\text{eq}}}{[A]_0 - [A]_{\text{eq}}} = -(k_d + k_i)t$$

$$[A] - [A]_{\text{eq}} = ([A]_0 - [A]_{\text{eq}})e^{-jt} \quad \text{donde } j \equiv k_d + k_i$$



Concentración vs tiempo

Reacciones Consecutivas de Primer Orden



Las velocidades con las que varía [B] debido a las reacciones 2 y 1 son:

$$d[B]/dt = (d[B]/dt)_1 + (d[B]/dt)_2 = k_1[A] - k_2[B]$$

Tenemos que:

$$d[A]/dt = -k_1[A], \quad d[B]/dt = k_1[A] - k_2[B], \quad d[C]/dt = k_2[B]$$

Para una E. Cinética la [A] tiene la forma:



$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

Reacciones Consecutivas de Primer Orden



$$d[B]/dt = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B]$$



$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Para calcular la [C]

$$[A] + [B] + [C] = [A]_0$$

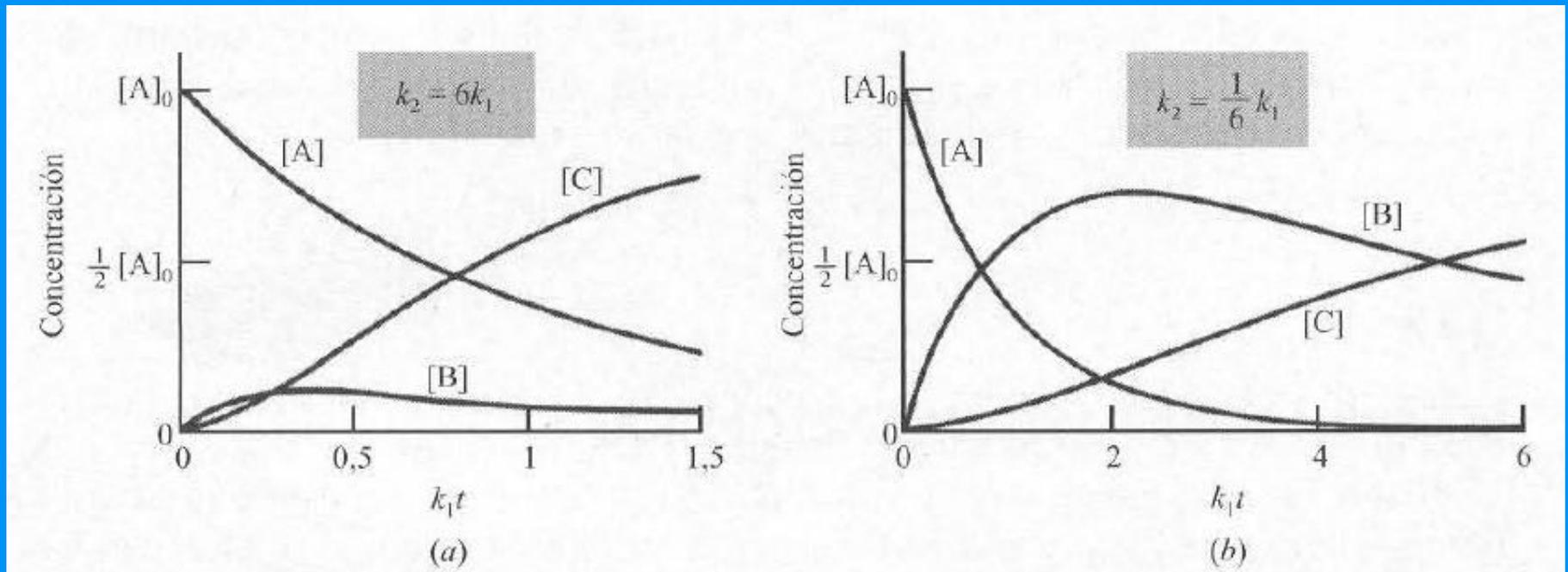


$$[C] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$$

Reacciones Consecutivas de Primer Orden

Representación Gráfica de la [A], [B] y [C] para dos valores de k_1 y k_2 .

(a) $k_2 = 6k_1$; (b) $k_2 = \frac{1}{6}k_1$.



Concentration vs. Tiempo para reacciones consecutivas.

Reacciones Competitivas de Primer Orden



$$d[A]/dt = -k_1[A] - k_2[A] = -(k_1 + k_2)[A]$$



$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t}$$



$$d[C]/dt = k_1[A] = k_1[A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t}$$

Reacciones Competitivas de Primer Orden

$$d[C]/dt = k_1[A] = k_1[A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$$



$$[C] = \frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$



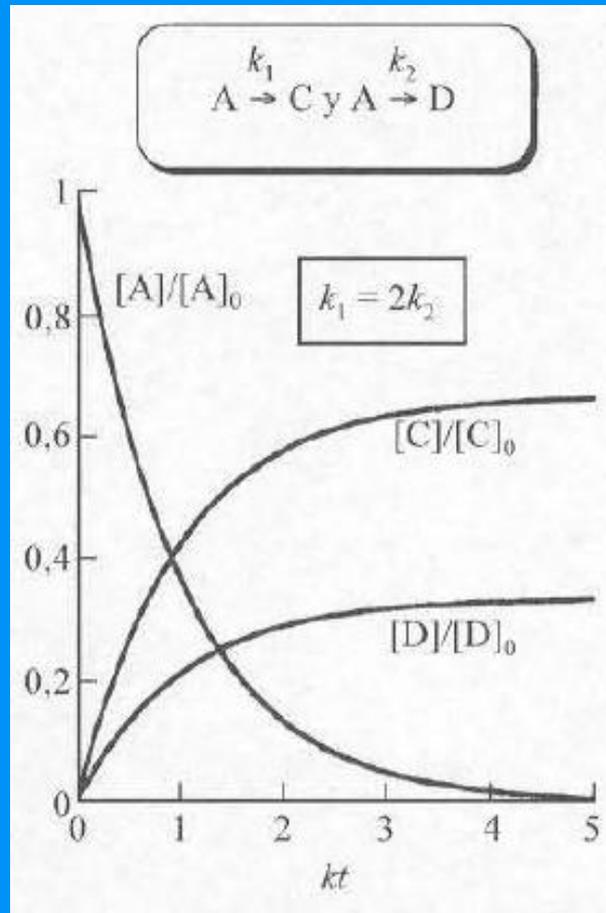
De igual forma para la integración de $d[D]/dt$.

$$[D] = \frac{k_2[A]_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

La velocidad de las 2 reacciones competitivas se obtiene dividiendo $[C]/[D]$.

$$[C]/[D] = k_1/k_2$$

Reacciones Competitivas de Primer Orden



Concentración vs. tiempo

Reacciones Competitivas de Primer Orden



En el equilibrio, el cociente $[C]/[D]$ vendrá dado por K_1/K_2 .

$$K_1/K_2 = ([C]/[A]) \div ([D]/[A]) = [C]/[D] \quad \longrightarrow \quad t = \infty$$



control termodinámico de los productos



el producto con G° más negativo será el más favorecido

Reacciones Competitivas de Primer Orden

Cuando $t \cong 0$, se desprecian las reacciones de interconversión e inversa, entonces será válida la ecuación:



$$[C]/[D] = k_1/k_2$$



Control cinético de los productos

Si $k_d \gg \gg k_i$, los productos serán controlados cinéticamente.

Frecuentemente que:

$$k_1/k_2 \gg 1 \text{ y } K_1/K_2 \ll 1$$



C se favorece Cinéticamente y D Termodinámicamente

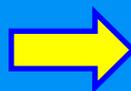


Entonces la [P] depende de si el control es Cinético o Termodinámico

Integración Numérica de las Ecuaciones Cinéticas

- Método del Semiperíodo
- Método de Representación de Powell
- Método de las Velocidades Iniciales
- Método del Aislamiento

Método del Semiperíodo de Reacción



$$r = k [R]^n$$

$$\log_{10} t_{1/2} = \log_{10} \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_A} - (n-1) \log_{10} [A]_0$$

Para $n \neq 0$

Graficando $\log t_{1/2}$ vs. $[A]_0$ da una línea recta de pendiente $(1-n)$.

Método del Semiperíodo de Reacción

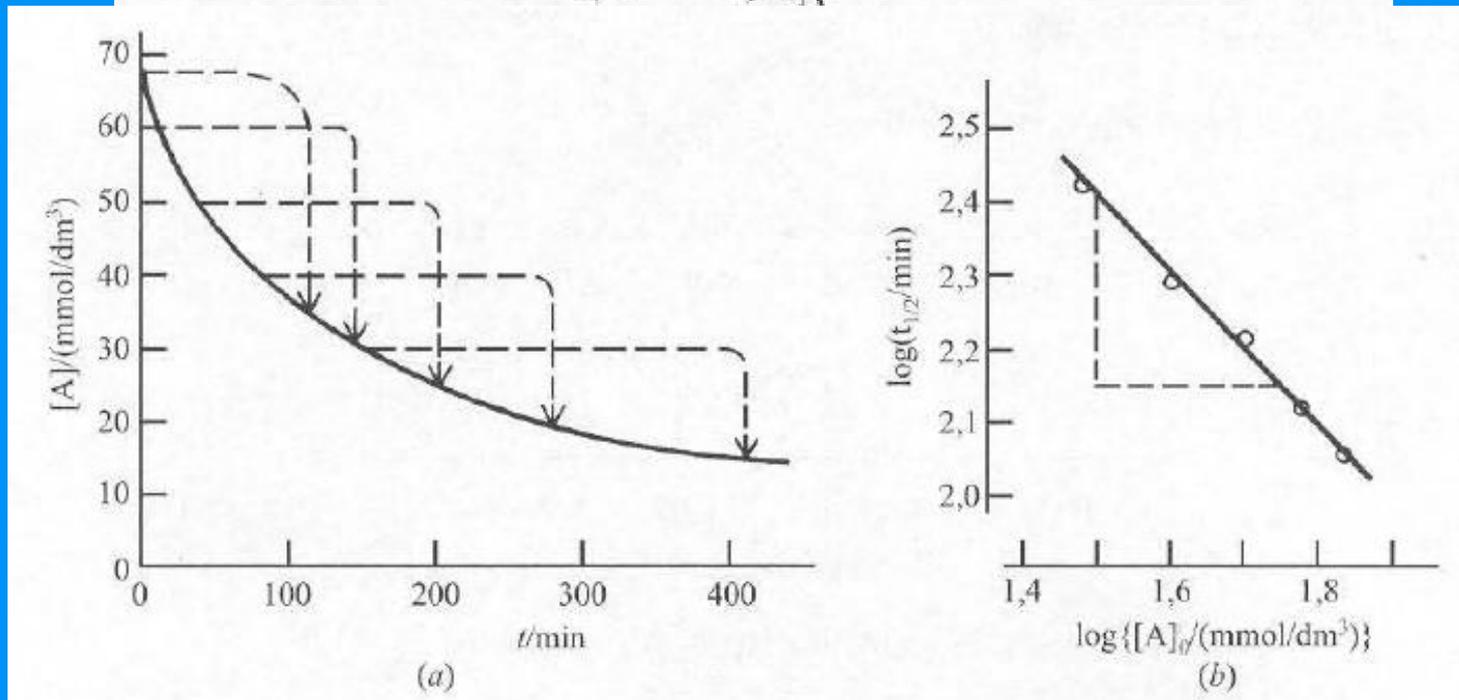
Para usar este Método se Grafica $[A]$ vs. t .

Se elige una $[A]$, $[A]'$, y se encuentra el punto donde la $[A]$ se haya reducido a la mitad, $\frac{1}{2} [A]'$, el tiempo transcurrido entre ambos es $t_{1/2}$ para la concentración inicial $[A]'$.

Luego, se repite el procedimiento para $[A]''$. Tras repetir varias veces este procedimiento se $\log t_{1/2}$ vs. $[A]_0$ da una línea recta de pendiente $(1-n)$

Método del Semiperíodo de Reacción

$$\log_{10} t_{1/2} = \log_{10} \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_A} - (n-1) \log_{10} [A]_0$$



Determinación de n , Mediante el Método del Semiperíodo.

Método de la Representación de Powell



$$r = k [R]^n$$

Se definen los parámetros adimensionales:

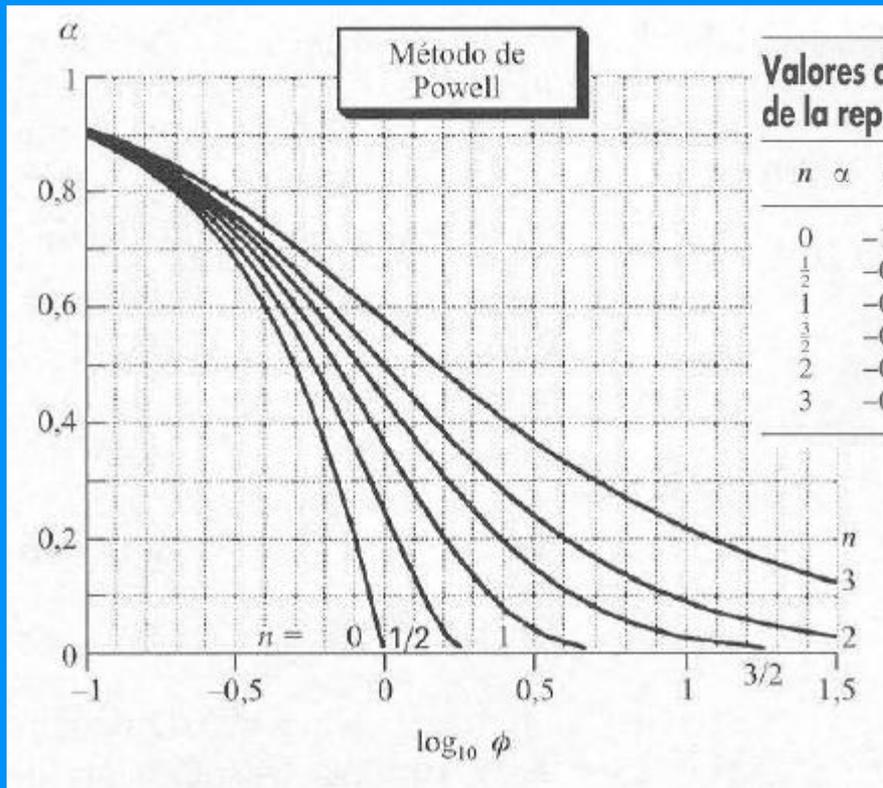
$$\alpha \equiv [A]/[A]_0, \quad \phi \equiv k_A [A]_0^{n-1} t$$

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

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

$$\begin{aligned} \alpha^{1-n} - 1 &= (n-1)\phi && \text{para } n \neq 1 \\ \ln \alpha &= -\phi && \text{para } n = 1 \end{aligned}$$

Estas ecuaciones se usan para obtener las curvas generales graficando α vs. $\log \phi$ para valores típicos de n .



Valores de $\log_{10} \phi$ para las curvas genéricas de la representación de Powell

n	α	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
0		-1,000	-0,699	-0,523	-0,398	-0,301	-0,222	-0,155	-0,097	-0,046
1/2		-0,989	-0,675	-0,486	-0,346	-0,232	-0,134	-0,044	0,044	0,136
1		-0,977	-0,651	-0,448	-0,292	-0,159	-0,038	0,081	0,207	0,362
3/2		-0,966	-0,627	-0,408	-0,235	-0,082	0,065	0,218	0,393	0,636
2		-0,954	-0,602	-0,368	-0,176	0,000	0,176	0,368	0,602	0,954
3		-0,931	-0,551	-0,284	-0,051	0,176	0,419	0,704	1,079	

Curva de referencia para el Método de Powell.

A partir de los datos de un experimento cinético, se representa α vs. $\log t$ en papel transparente, usando escalas idénticas a las de las representaciones generales (en lo posible en un papel traslúcido). Finalmente se desplaza la curva experimental hacia delante y atrás hasta que coincida con una de las curvas generales, obteniéndose n .

Método de las Velocidades Iniciales

- Se realizan dos experimentos con iguales concentraciones iniciales de todos los reactivos excepto uno.
- Se mide la velocidad inicial en cada uno de los experimentos.

$$\left. \begin{array}{l} r_1 = k[A]_{0,1}^\alpha [B]_0^\beta [F]_0^\phi \\ r_2 = k[A]_{0,2}^\alpha [B]_0^\beta [F]_0^\phi \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{r_1}{r_2} = \left(\frac{[A]_{0,1}}{[A]_{0,2}} \right)^\alpha$$

Método de la Aislación

- Todos los reactivos se agregan en exceso excepto uno.
- La concentración de los componentes en exceso se considera constante.

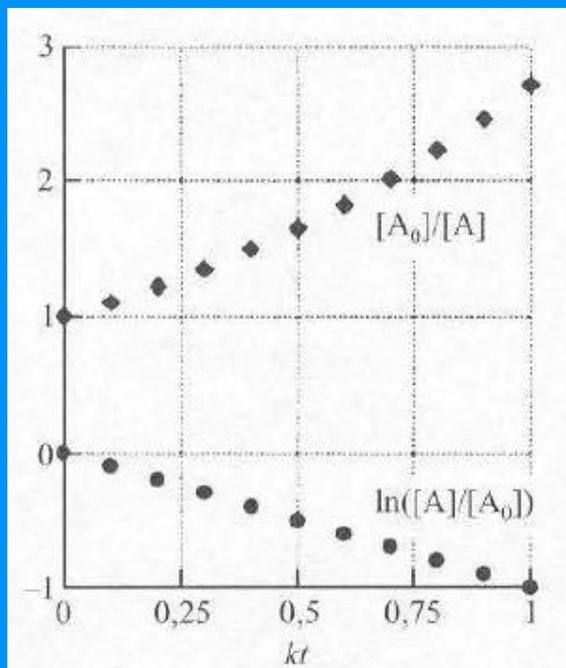
$$-\frac{d[A]}{dt} \propto r = k [A]^{\alpha} [B]_{exc}^{\beta} [F]_{exc}^{\phi} = k'[A]^{\alpha}$$

Método de la Aislación

- Luego

- Gráfica $\ln [A]$ vs t .
- Gráfica $1 / [A]$ vs t .

Línea recta $\implies n = 1$
Línea recta $\implies n = 2$



Gráficos de $\ln [A]$ y $[A]^{-1}$ vs. t para una reacción de 1º orden

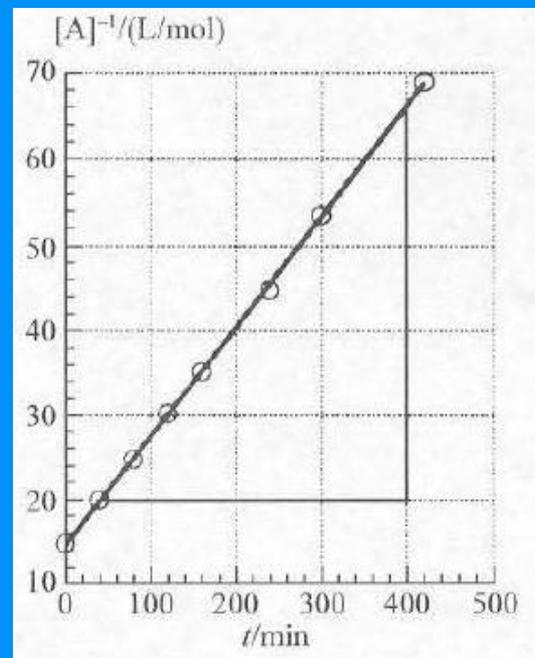


Gráfico $[A]^{-1}$ vs. t para una reacción de 2º orden

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.

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

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

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 H_2O 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 mol⁻² L² 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 $[\text{CH}_3\text{-Cl}]$

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

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

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 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

- 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.