Cinética Química

- Condiciones de Pseudo-Primer Orden
- El Modelo Teórico de la Cinética Química
- La Ecuación de Arrhenius

Condiciones de Pseudo-Primer Orden

- Hasta el momento hemos considerado ecuaciones integradas para reacciones simples con solo un reactante. Consideremos la siguiente reacción de <u>segundo orden</u>:



- De nuestro análisis anterior sabemos que la ley de velocidad toma la forma: $v = k[A]\,[B]$

- Supongamos que llevamos a cabo la reacción bajo [A] = 0,001 M y [B] = 1,0 M (1.000 veces más)

- Puesto que la concentración de B se encuentra en gran exceso, muy poco de B es consumido en la reacción. ∴ [B] = constante

- Bajo estas condiciones B no varía sustancialmente:

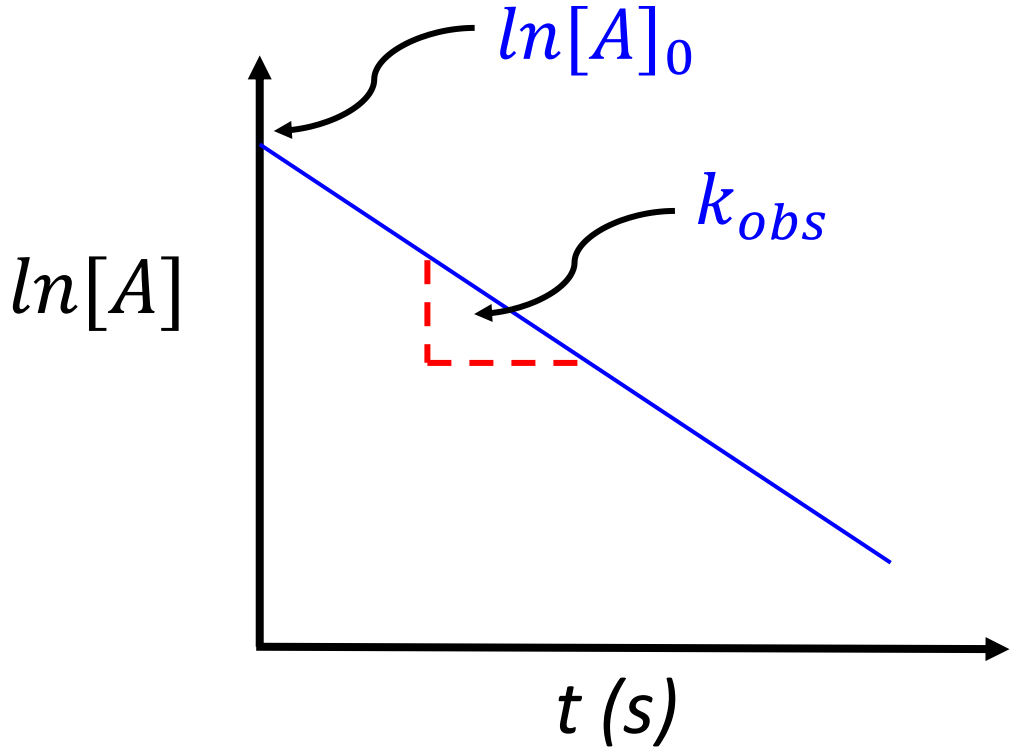
$$v = k[A][B] \longrightarrow v = \underbrace{(k[B])}[A] \longrightarrow v = k'[A]$$

Término constante

- Donde: $k' = k[B]$ *k'* se denomina la "*constante observada*" o aparente (k_{obs})

- Así, una reacción de 2º orden es simplificada a una de "pseudo" primer orden que responde a la ecuación:

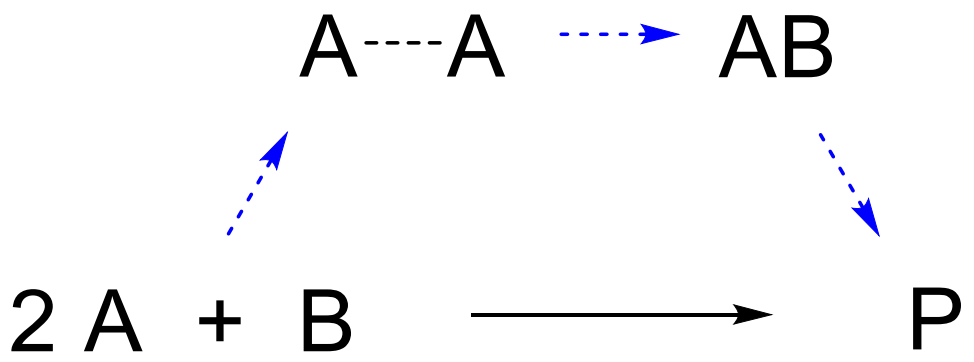
$$ln[A] = (-k_{obs})t + ln[A]_0$$



$$k_{obs} = k[B]$$

El Modelo Teórico de Cinética Química

- La mayoría de las reacciones químicas ocurre vía una serie de pasos definidos, que se denomina el "*mecanismo de reacción*"



- El propósito de la cinética es conocer la mayor cantidad de detalles acerca de los pasos que constituyen una reacción

- Una ecuación balanceada representa la suma de lo que se denominan ***reacciones elementales***

- La secuencia detallada de reacciones elementales es lo que se denomina el ***mecanismo de reacción***

$$2NO\,(g) + O_2\,(g) \longrightarrow 2NO_2\,(g)$$ ***Reacción Global***

Intermediario

$$2NO\,(g) \longrightarrow N_2O_2\,(g)$$

$$N_2O_2\,(g) + O_2\,(g) \longrightarrow 2NO_2\,(g)$$

Etapas Elementales/Mecanismo

$$2NO\,(g) + O_2\,(g) \longrightarrow 2NO_2\,(g)$$

- ***Intermediario***: especie que aparece en el mecanismo, pero no en la ecuación química global

Leyes de Velocidad y Etapas Elementales

- El detalle de las etapas elementales de una reacción nos permite conocer su mecanismo

- Una etapa elemental indica el # exacto de moléculas involucradas en ese paso (≠ ecuación global)

$$A \longrightarrow P \qquad v = k[A] \qquad \textit{(reacción unimolecular)}$$

$$A + B \longrightarrow \text{Intermediario} \qquad v = k[A][B] \qquad \textit{(reacción bimolecular)}$$

$$A + A \longrightarrow P$$

ó

$$2A \longrightarrow P \qquad v = k[A]^2 \qquad \textit{(reacción bimolecular)}$$

Etapas Elementales y El Paso Determinante de la Velocidad

$$2NO\ (g) + O_2\ (g) \longrightarrow 2NO_2\ (g)$$

1) $2NO\ (g) \xrightarrow{k_1} N_2O_2\ (g)$

2) $N_2O_2\ (g) + O_2\ (g) \xrightarrow{k_2} 2NO_2\ (g)$

$2NO\ (g) + O_2\ (g) \longrightarrow 2NO_2\ (g)$

Si $k_1 <<< k_2$ entonces la velocidad de 1 es mucho menor que la velocidad de 2

- El paso elemental 1 es definido como el ***paso determinante de la reacción***

- La velocidad global de una reacción con múltiple etapas elementales es determinada por su paso más lento, vale decir el paso determinante de la velocidad

Resumen

- El estudio experimental de la cinética de una reacción requiere de varias etapas fundamentales:

  1) Recopilación de datos: seguimiento de velocidad y tiempo

  2) Análisis de datos: graficar, determinar orden de reacción, extracción de *k*, ecuación de velocidad

  3) Proponer mecanismo: etapas elementales, paso determinante de la reacción

- La suma de las etapas elementales deben dar lugar a la ecuación global general (balanceada)

- La etapa determinante de la velocidad debe ser consistente con la ecuación de velocidad determinada experimentalmente

El Modelo Teórico de Cinética Química

- **Teoría de colisiones:**

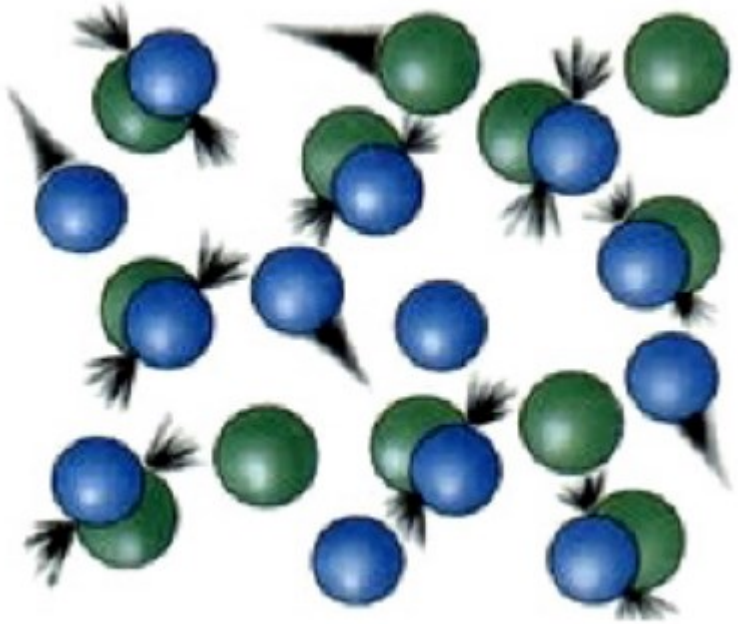
La velocidad de reacción es directamente proporcional a la frecuencia de colisiones moleculares

$$velocidad \propto \frac{\#\ de\ colisiones}{s}$$

- Esto también explica la dependencia de la velocidad con la concentración, a mayor # de moléculas en un volumen dado, mayor # de colisiones posibles

- Sin embargo, la aplicación estricta de esta relación también implica que una reacción siempre tiene lugar cuando se produce una colisión, lo que es incorrecto

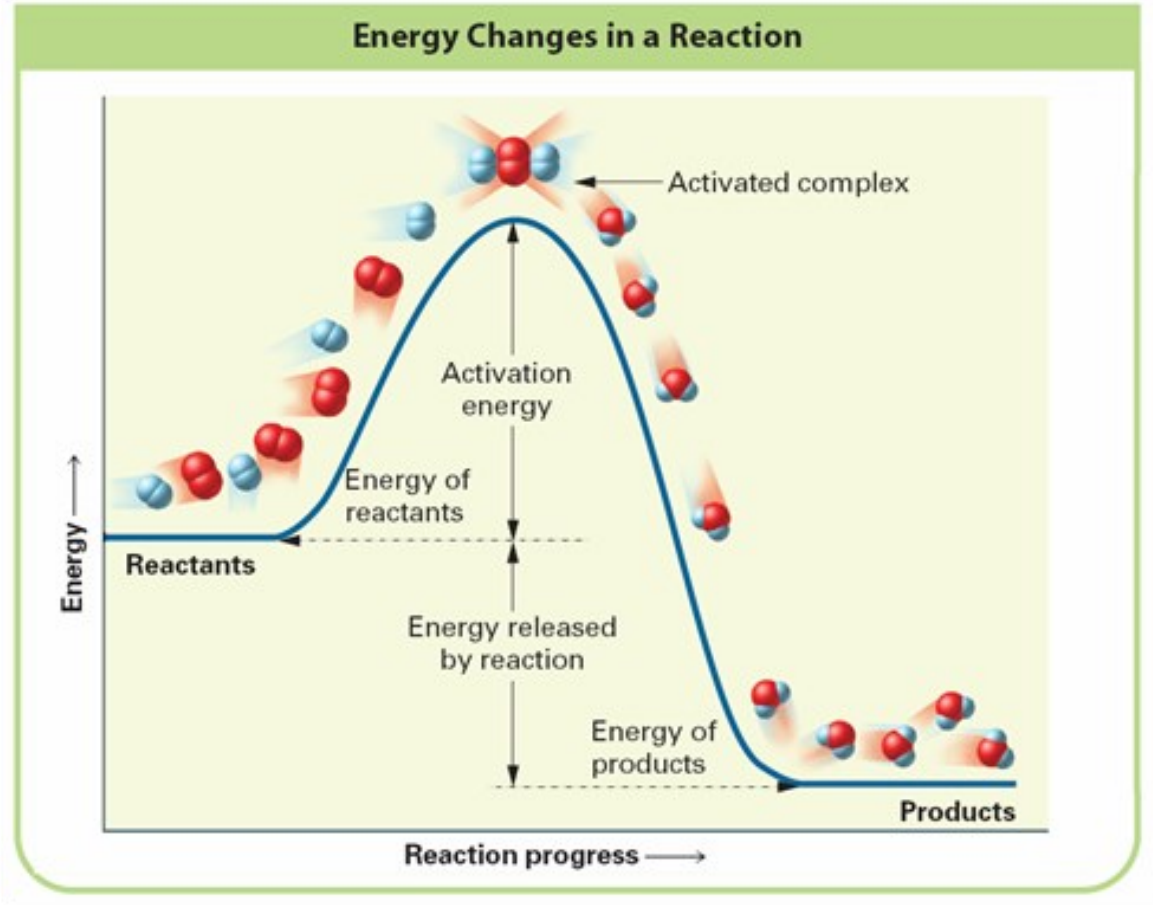
- Bajos condiciones ordinarias de presión (1 atm) y temperatura (298 K) se calculan del orden de 1×10^{27} colisiones binarias en un volumen de 1 mL, por cada segundo de reacción en fase gaseosa

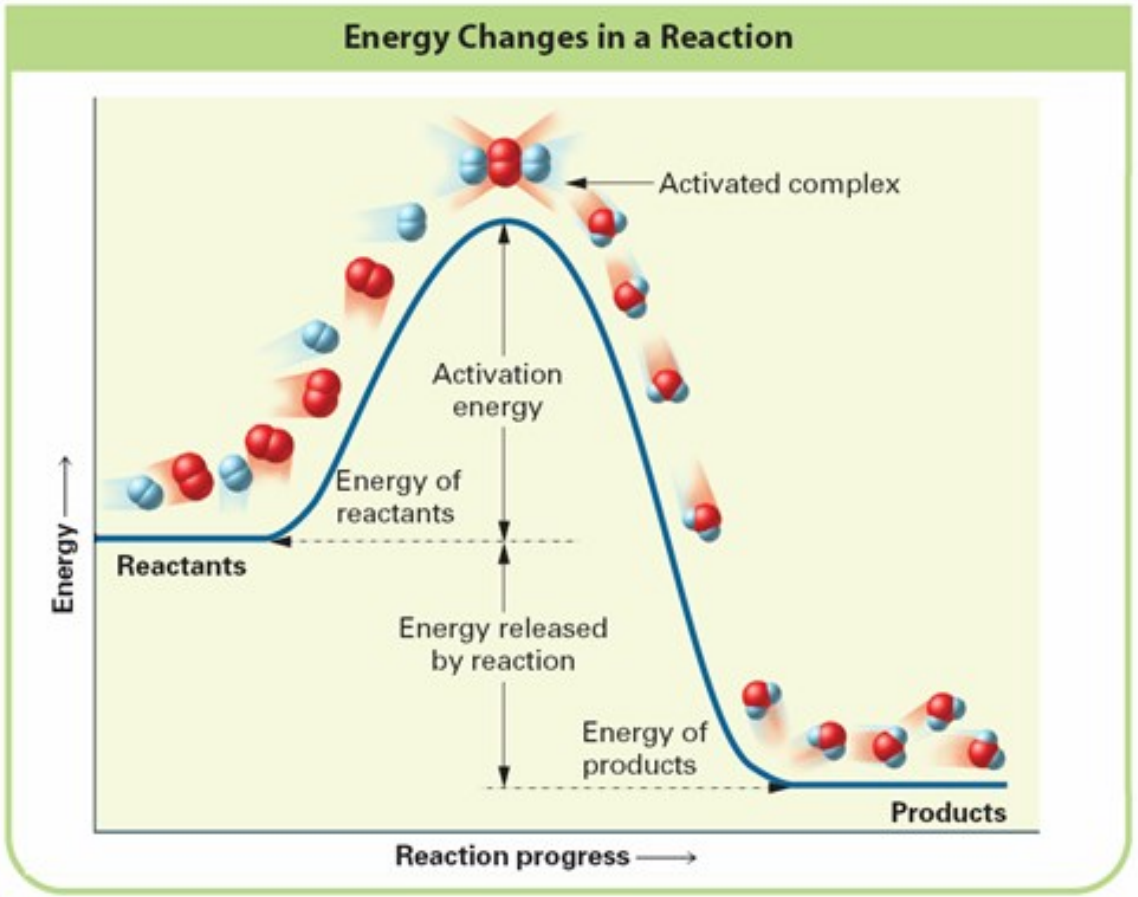


- Si esto fuera 100% efectivo, la mayoría de las reacciones se completaría de forma instantánea. En la práctica, solo una fracción de estas colisiones son capaces de conducir a reacción

- Para que exista una reacción química las moléculas tienen que colisionar con energía suficiente para romper el enlace que las une, de otra forma solo se produce un choque elástico

- De esta forma se puede establecer que se necesita un límite mínimo para la energía de colisión, de forma de producir una reacción. Esto se conoce como ***Energía de Activación***





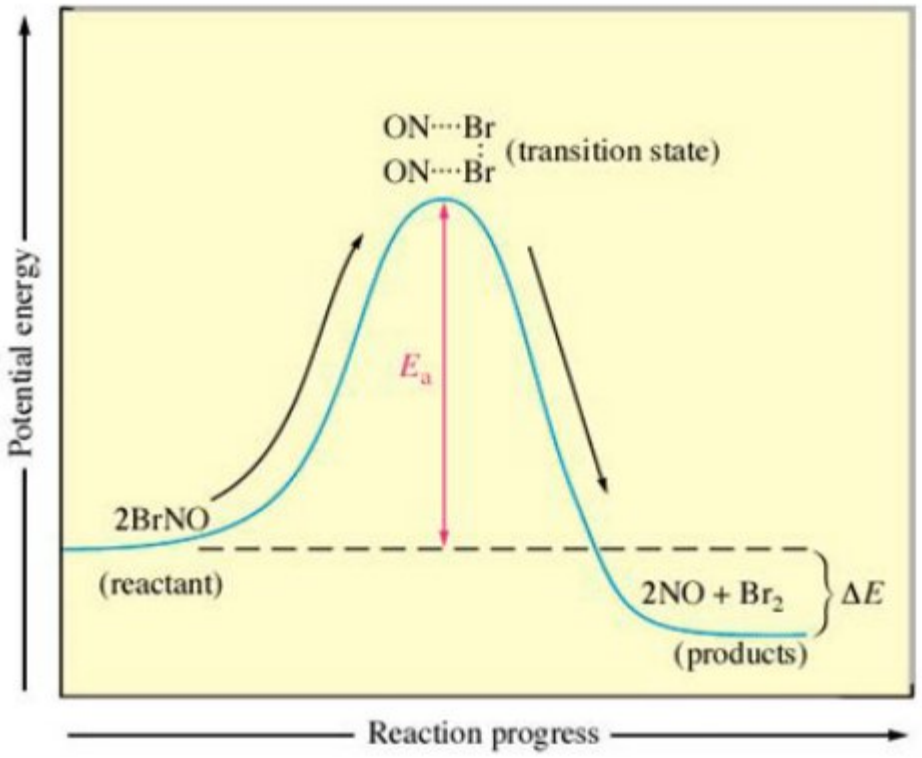
- Si los productos de reacción son mas estables que los reactantes, la reacción vendrá acompañada de la liberación de energía en forma de calor, es decir la reacción <u>exotérmica</u>

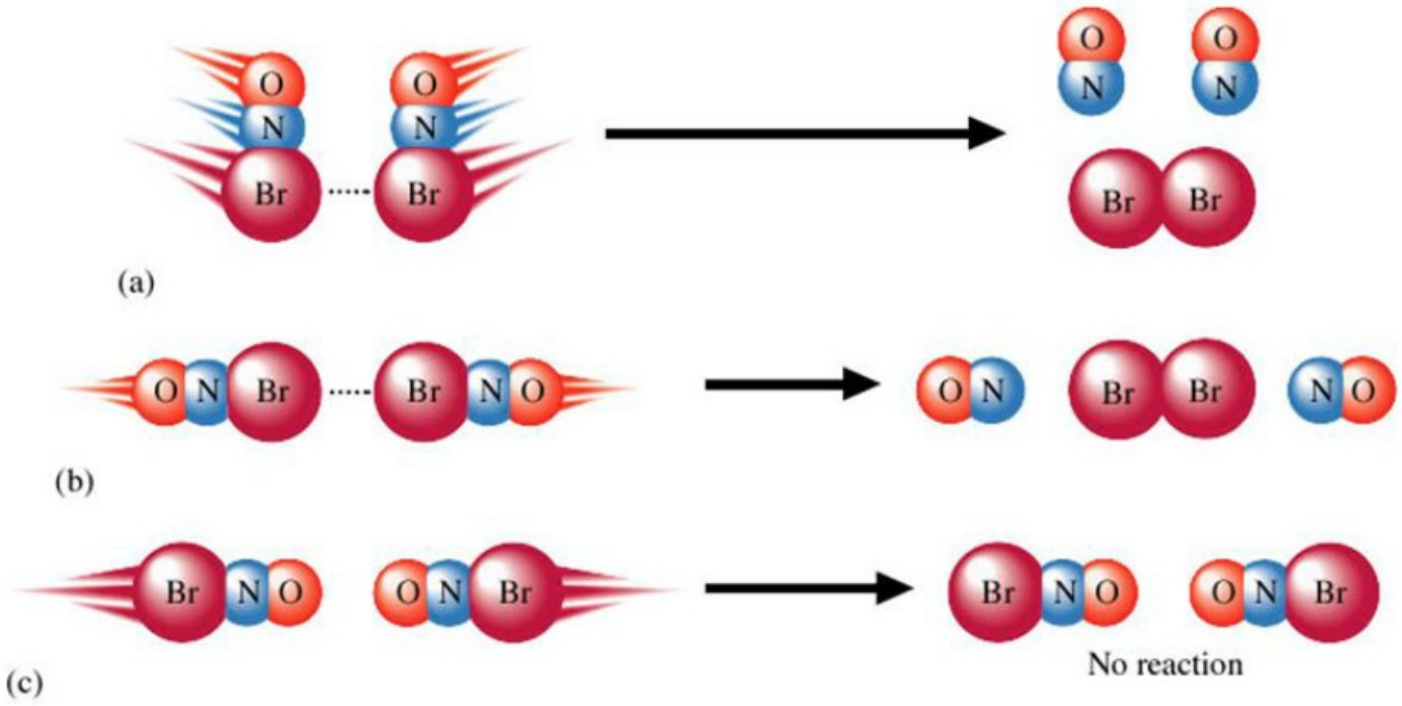
- Si los productos de reacción son menos estables que los reactantes, la mezcla de reacción absorbe calor del ambiente, y por lo tanto la reacción es <u>endotérmica</u>

- Finalmente, no sólo es necesario que las moléculas colisionen con suficiente energía, sino que tengan la *<u>orientación espacial correcta</u>* para generar nuevos enlaces y generar el producto correcto

- Considere la reacción entre 2 moléculas de BrNO:

$$BrNO + BrNO \rightarrow 2NO + Br_2$$





La Ecuación de Arrhenius

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

$$Dónde\ E_a = Energía\ de\ activación\ \frac{J}{mol}$$

$$R = constante\ de\ los\ gases = 8{,}314\ \frac{J}{K \cdot mol}$$

$$T = Temperatura\ en\ K$$

$$A = "factor\ de\ frecuencia"\ (representa\ la\ frecuencia\ de\ colisiones)$$

$$k = constante\ de\ velocidad$$



Svante Arrhenius
(1859 – 1927)
Premio Nobel de Química 1903

La Ecuación de Arrhenius

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

- Aplicando logaritmos a ambos lados de la igualdad:

$$lnk = lnAe^{-E_a/RT} \longrightarrow lnk = lnA - \frac{E_a}{RT}$$

$$\underbrace{lnk}_{y} = \underbrace{\left[-\frac{E_a}{R}\right]\left[\frac{1}{T}\right]}_{mx} + \underbrace{lnA}_{b}$$

Midiendo la constante de velocidad a diferentes temperaturas, y graficando ln*k* versus 1/T, se puede obtener el valor de E_a desde la pendiente de la recta formada

- La E_a también puede ser calculada con los valores de solo 2 temperaturas, a través de la siguiente ecuación:

$$lnk_1 = lnA - \frac{E_a}{RT_1} \qquad (1)$$

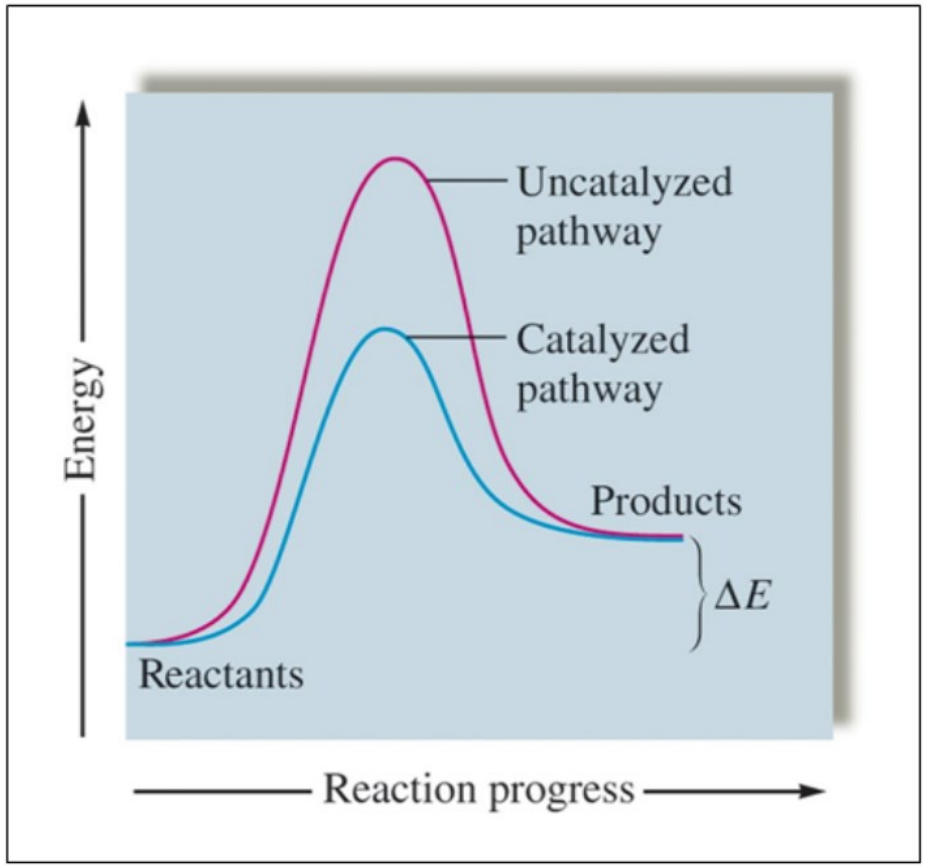
$$lnk_2 = lnA - \frac{E_a}{RT_2} \qquad (2)$$

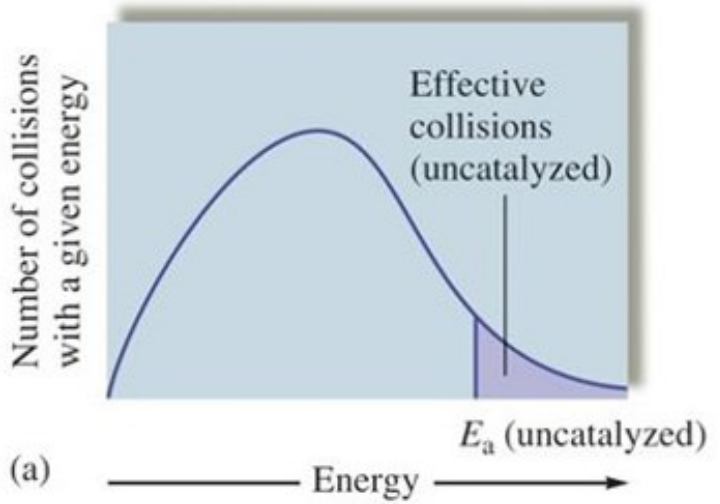
- Sustrayendo (2) de (1)

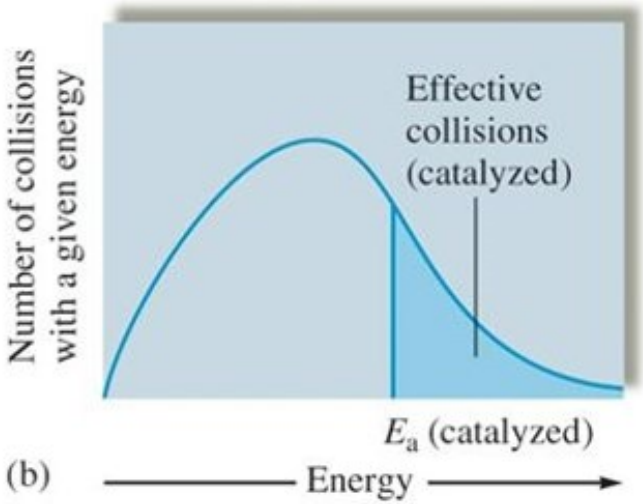
$$lnk_1 - lnk_2 = \frac{E_a}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \longrightarrow ln\frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$$

Catálisis

- **<u>Catalizador</u>:** Sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química, sin ser consumido en el proceso



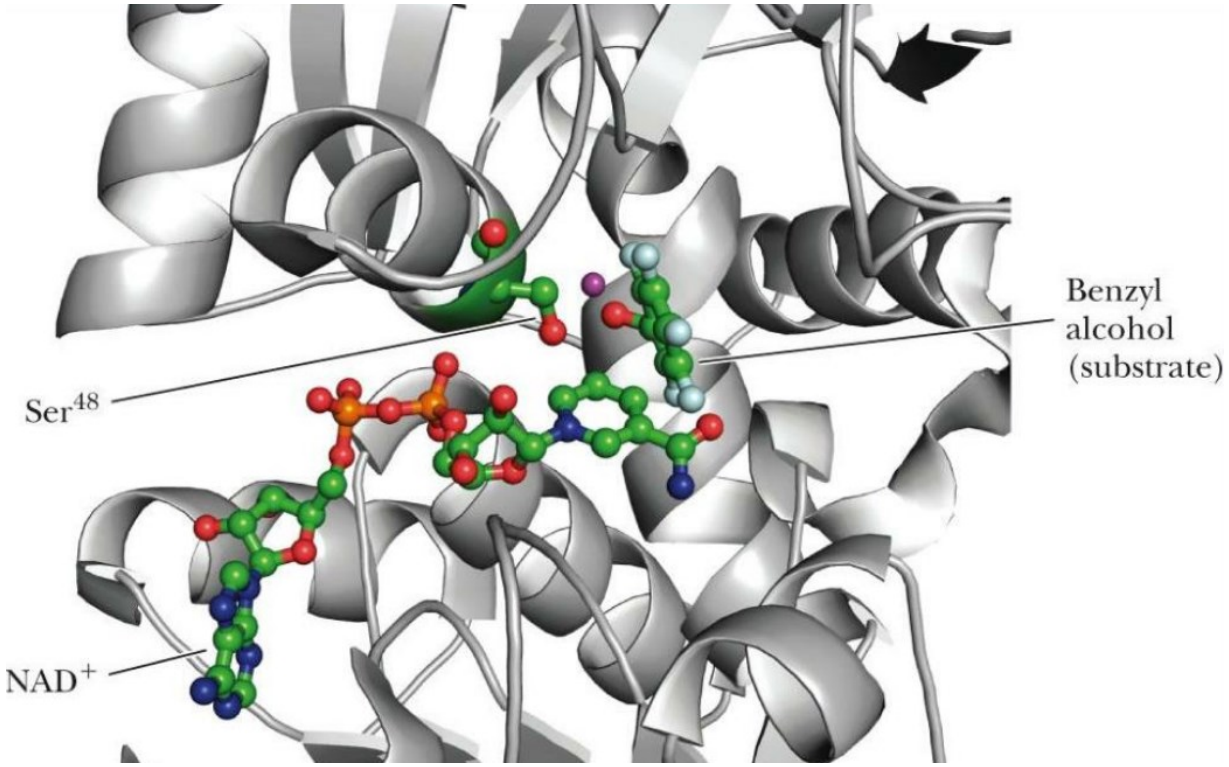




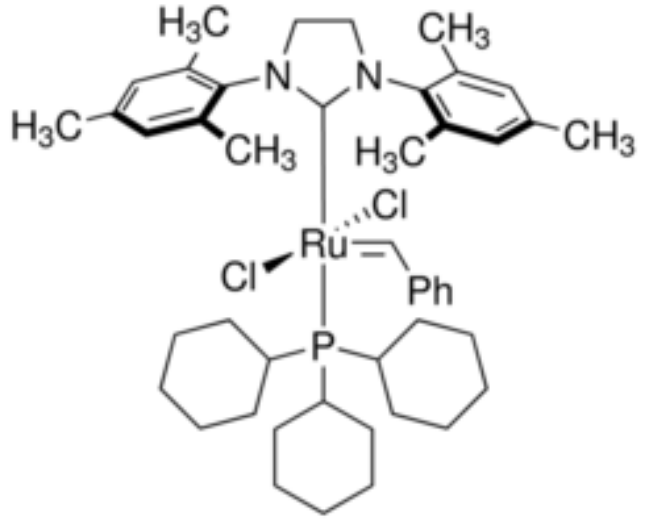
Catálisis

- Los catalizadores son clasificados en dos categorías principales: ***Homogéneos y Heterogéneos***

- Un catalizador ***Homogéneo*** es aquel que se encuentra en la misma fase que las moléculas reactantes

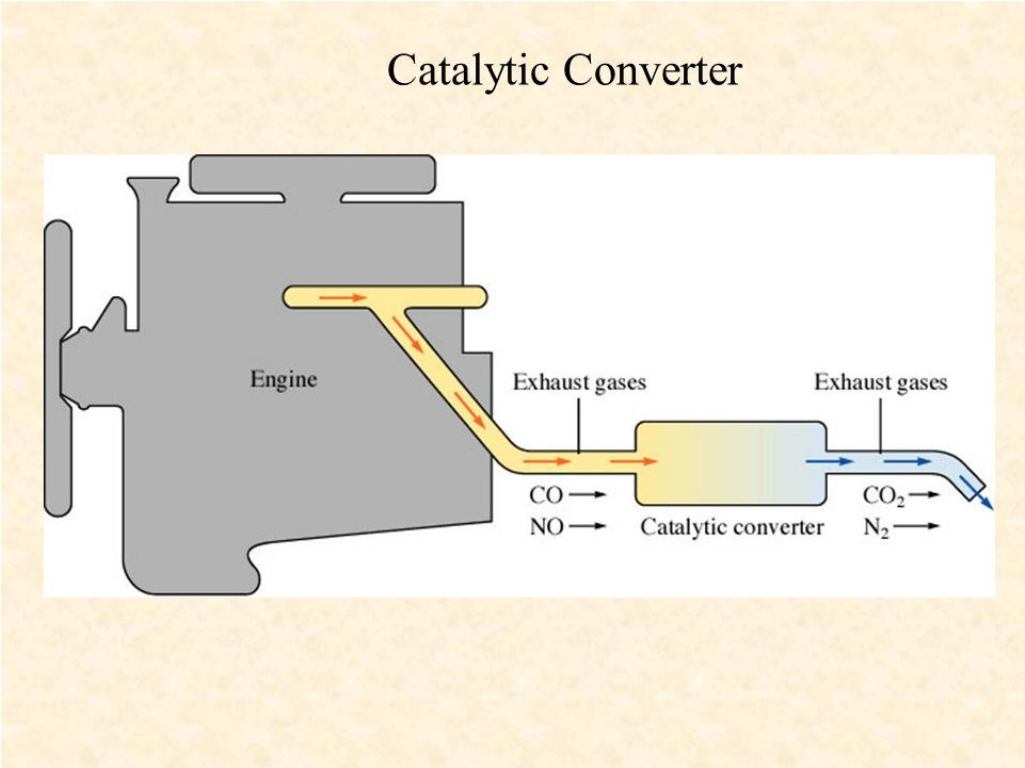


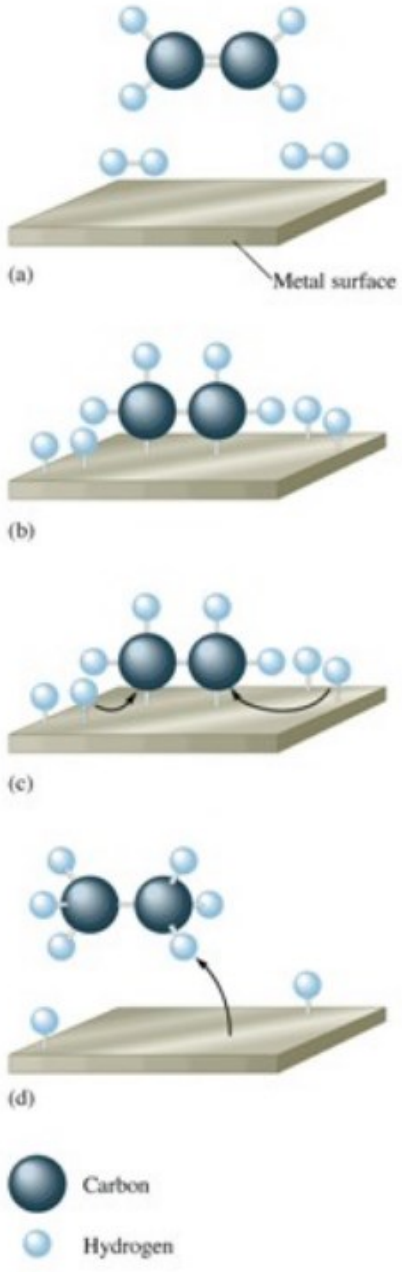
Una enzima



El catalizador de Grubbs

- Un catalizador ***Heterogéneo*** es aquel que existe en una fase diferente a las moléculas reactantes, usualmente un sólido





Bibliografía

- Petrucci, R. Química general: principios y aplicaciones modernas. (2011) 8ª Ed. Capitulo 15. “Cinética Química”