

# CINÉTICA QUÍMICA

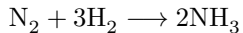
Prof. Jorge Rojo Carrascosa

4 de noviembre de 2013

# Ley diferencial de velocidad / Ecuación de velocidad

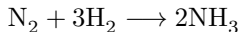
# Ley diferencial de velocidad / Ecuación de velocidad

En una reacción química la velocidad de formación y desaparición de las especies es distinta.



# Ley diferencial de velocidad / Ecuación de velocidad

En una reacción química la velocidad de formación y desaparición de las especies es distinta.

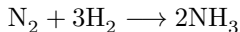


La velocidad única de reacción viene dada por:

$$v = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

# Ley diferencial de velocidad / Ecuación de velocidad

En una reacción química la velocidad de formación y desaparición de las especies es distinta.



La velocidad única de reacción viene dada por:

$$v = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

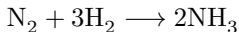
## LEY DIFERENCIAL DE LA VELOCIDAD O ECUACION DE LA VELOCIDAD



- 1  $\alpha$  y  $\beta$  ordenes parciales de cada reactivo.  $n = \alpha + \beta$ .

# Ley diferencial de velocidad / Ecuación de velocidad

En una reacción química la velocidad de formación y desaparición de las especies es distinta.



La velocidad única de reacción viene dada por:

$$v = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

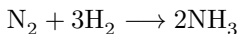
## LEY DIFERENCIAL DE LA VELOCIDAD O ECUACION DE LA VELOCIDAD



- 1  $\alpha$  y  $\beta$  ordenes parciales de cada reactivo.  $n = \alpha + \beta$ .
- 2  $k$  constante de velocidad,  $f(T^a)$ .  $[k] = \left(\frac{\text{moles}}{\text{litro}}\right)^{1-n} \text{s}^{-1}$

# Ley diferencial de velocidad / Ecuación de velocidad

En una reacción química la velocidad de formación y desaparición de las especies es distinta.



La velocidad única de reacción viene dada por:

$$v = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

## LEY DIFERENCIAL DE LA VELOCIDAD O ECUACION DE LA VELOCIDAD



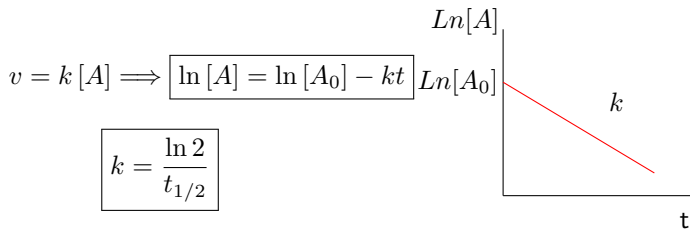
- 1  $\alpha$  y  $\beta$  ordenes parciales de cada reactivo.  $n = \alpha + \beta$ .
- 2  $k$  constante de velocidad,  $f(T^a)$ .  $[k] = \left(\frac{\text{moles}}{\text{litro}}\right)^{1-n} \text{s}^{-1}$
- 3  $v = v_d - v_i$

# Reacciones de primer orden y de orden cero



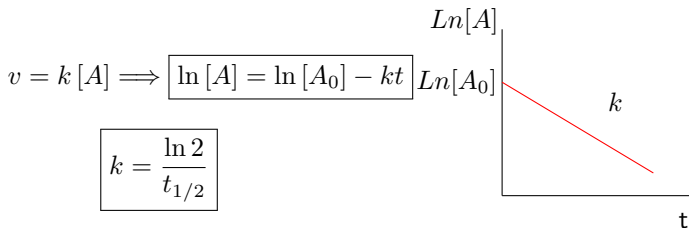
# Reacciones de primer orden y de orden cero

## 1 REACCIONES DE PRIMER ORDEN: $A \rightarrow \text{Productos}$

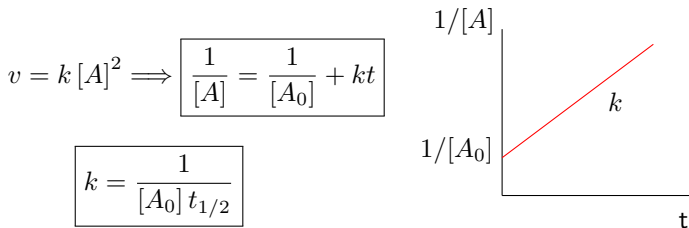


# Reacciones de primer orden y de orden cero

- ① REACCIONES DE PRIMER ORDEN:  $A \rightarrow \text{Productos}$



- ② REACCIONES DE SEGUNDO ORDEN:  $A \rightarrow \text{Productos}$



# Mecanismos de reacción

# Mecanismos de reacción

- 1 Etapa  $\equiv$  Proceso elemental (uni-, bi- o termoleculares)

# Mecanismos de reacción

- 1 Etapa  $\equiv$  Proceso elemental (uni-, bi- o termoleculares)
- 2 La velocidad global vendrá dada por la etapa lenta.

# Mecanismos de reacción

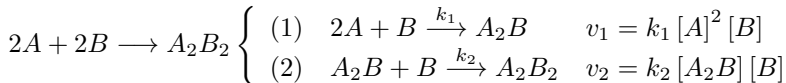
- 1 Etapa  $\equiv$  Proceso elemental (uni-, bi- o termoleculares)
- 2 La velocidad global vendrá dada por la etapa lenta.
- 3 Eliminar los intermedios inestables haciendo uso de la etapa de equilibrio de las otras etapas.

# Mecanismos de reacción

- 1 Etapa  $\equiv$  Proceso elemental (uni-, bi- o termoleculares)
- 2 La velocidad global vendrá dada por la etapa lenta.
- 3 Eliminar los intermedios inestables haciendo uso de la etapa de equilibrio de las otras etapas.

# Mecanismos de reacción

- 1 Etapa  $\equiv$  Proceso elemental (uni-, bi- o termoleculares)
- 2 La velocidad global vendrá dada por la etapa lenta.
- 3 Eliminar los intermedios inestables haciendo uso de la etapa de equilibrio de las otras etapas.



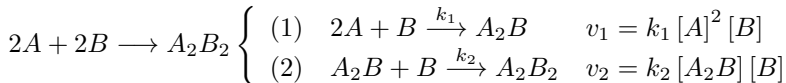
- 1 **MECANISMO 1:** Etapa (1) proceso lento

$$v = v_1 = k_1 [A]^2 [B]$$



# Mecanismos de reacción

- 1 Etapa  $\equiv$  Proceso elemental (uni-, bi- o termoleculares)
- 2 La velocidad global vendrá dada por la etapa lenta.
- 3 Eliminar los intermedios inestables haciendo uso de la etapa de equilibrio de las otras etapas.



- 1 **MECANISMO 1:** Etapa (1) proceso lento

$$v = v_1 = k_1 [A]^2 [B]$$

- 2 **MECANISMO 2:** Etapa (2) proceso lento

$$v = v_2 = k_2 [A_2B] [B]$$

¿Cómo quitamos el intermedio  $A_2B$  que no aparece en la reacción?

# Teoría de colisiones, Trautz y Lewis (1918)

Reacción química  $\Rightarrow$  Colisión de reactivos.

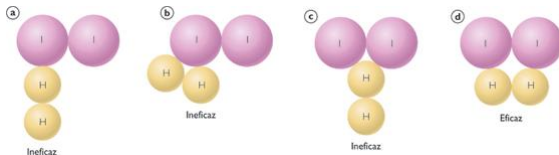
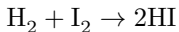
## CHOQUE EFICAZ

- 1 El choque entre los reactivos debe tener una energía suficiente (energía de activación).

Reacción química  $\Rightarrow$  Colisión de reactivos.

## CHOQUE EFICAZ

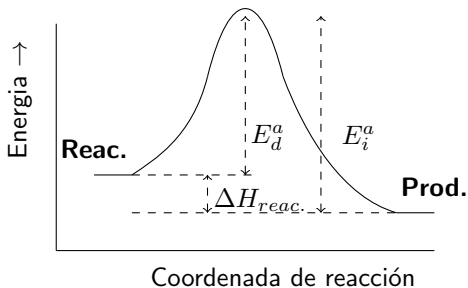
- 1 El choque entre los reactivos debe tener una energía suficiente (energía de activación).
- 2 El choque tenga una orientación adecuada.



# Teoría del estado de transición, Eyring (1935)

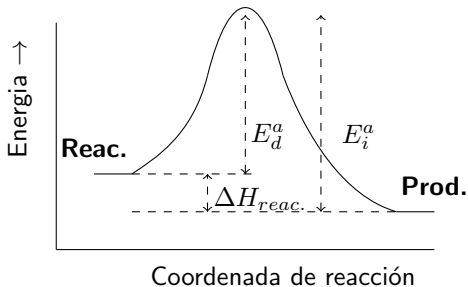
# Teoría del estado de transición, Eyring (1935)

La  $E_{cinetica} > E_{potencial}$  para formar un estado intermedio denominado **COMPLEJO ACTIVADO**.



# Teoría del estado de transición, Eyring (1935)

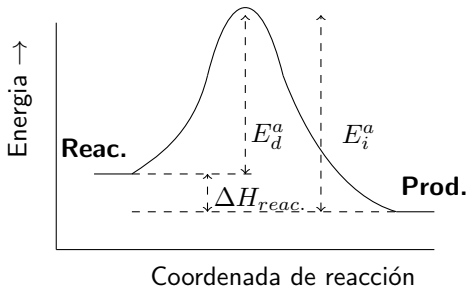
La  $E_{cinetica} > E_{potencial}$  para formar un estado intermedio denominado **COMPLEJO ACTIVADO**.



$$\Delta H = E_d^a - E_i^a \begin{cases} \Delta H < 0 \Rightarrow E_d^a < E_i^a \text{ (Exotérmica)} \\ \Delta H > 0 \Rightarrow E_d^a > E_i^a \text{ (Endotérmica)} \end{cases}$$

# Teoría del estado de transición, Eyring (1935)

La  $E_{cinetica} > E_{potencial}$  para formar un estado intermedio denominado **COMPLEJO ACTIVADO**.



$$\Delta H = E_d^a - E_i^a \begin{cases} \Delta H < 0 \Rightarrow E_d^a < E_i^a \text{ (Exotérmica)} \\ \Delta H > 0 \Rightarrow E_d^a > E_i^a \text{ (Endotérmica)} \end{cases}$$

**ECUACIÓN DE ARRHENIUS**  $\Rightarrow$   $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

Siendo  $A$  el factor de frecuencia y  $R$  la constante de los gases.



# Factores de los que depende la velocidad

## 1 Naturaleza de los reactivos:

Depende del tipo de enlace, iones en disolución, ...  $E_a \uparrow \Rightarrow$   
velocidad  $\downarrow$

# Factores de los que depende la velocidad

## 1 Naturaleza de los reactivos:

Depende del tipo de enlace, iones en disolución, ...  $E_a \uparrow \Rightarrow$   
velocidad  $\downarrow$

## 2 Concentración y estado físico de los reactivos:

nº choques  $\propto [ ] \Rightarrow$  si  $[ ] \uparrow \Rightarrow$  nº choques  $\uparrow \Rightarrow$  velocidad  $\uparrow$

# Factores de los que depende la velocidad

## 1 Naturaleza de los reactivos:

Depende del tipo de enlace, iones en disolución, ...  $E_a \uparrow \Rightarrow$   
velocidad  $\downarrow$

## 2 Concentración y estado físico de los reactivos:

$n^\circ$  choques  $\propto [ ] \Rightarrow$  si  $[ ] \uparrow \Rightarrow n^\circ$  choques  $\uparrow \Rightarrow$  velocidad  $\uparrow$

## 3 Temperatura:

Según la teoría cinética,  $E_c = \frac{3}{2}KT$ . Por tanto,

$\uparrow T^a \Rightarrow \uparrow E \Rightarrow \uparrow n^\circ$  choques eficaces  $\Rightarrow$  velocidad  $\uparrow$

# Factores de los que depende la velocidad

## 1 Naturaleza de los reactivos:

Depende del tipo de enlace, iones en disolución, ...  $E_a \uparrow \Rightarrow$  velocidad  $\downarrow$

## 2 Concentración y estado físico de los reactivos:

$n^\circ$  choques  $\propto [ ] \Rightarrow$  si  $[ ] \uparrow \Rightarrow n^\circ$  choques  $\uparrow \Rightarrow$  velocidad  $\uparrow$

## 3 Temperatura:

Según la teoría cinética,  $E_c = \frac{3}{2}KT$ . Por tanto,

$\uparrow T^a \Rightarrow \uparrow E \Rightarrow \uparrow n^\circ$  choques eficaces  $\Rightarrow$  velocidad  $\uparrow$

## 4 Catalizadores: Son sustancia química que modifican la velocidad de una reacción sin formar parte de los reactivos ni de los productos. Existen catalizadores positivos y negativos (inhibidores).

# Factores de los que depende la velocidad

## 1 Naturaleza de los reactivos:

Depende del tipo de enlace, iones en disolución, ...  $E_a \uparrow \Rightarrow$  velocidad  $\downarrow$

## 2 Concentración y estado físico de los reactivos:

$n^\circ$  choques  $\propto [ ] \Rightarrow$  si  $[ ] \uparrow \Rightarrow n^\circ$  choques  $\uparrow \Rightarrow$  velocidad  $\uparrow$

## 3 Temperatura:

Según la teoría cinética,  $E_c = \frac{3}{2}KT$ . Por tanto,

$\uparrow T^a \Rightarrow \uparrow E \Rightarrow \uparrow n^\circ$  choques eficaces  $\Rightarrow$  velocidad  $\uparrow$

## 4 Catalizadores: Son sustancia química que modifican la velocidad de una reacción sin formar parte de los reactivos ni de los productos. Existen catalizadores positivos y negativos (inhibidores).

- Catalisis homogénea

# Factores de los que depende la velocidad

## 1 Naturaleza de los reactivos:

Depende del tipo de enlace, iones en disolución, ...  $E_a \uparrow \Rightarrow$  velocidad  $\downarrow$

## 2 Concentración y estado físico de los reactivos:

$n^\circ$  choques  $\alpha [ ] \Rightarrow$  si  $[ ] \uparrow \Rightarrow n^\circ$  choques  $\uparrow \Rightarrow$  velocidad  $\uparrow$

## 3 Temperatura:

Según la teoría cinética,  $E_c = \frac{3}{2}KT$ . Por tanto,

$\uparrow T^a \Rightarrow \uparrow E \Rightarrow \uparrow n^\circ$  choques eficaces  $\Rightarrow$  velocidad  $\uparrow$

## 4 Catalizadores: Son sustancia química que modifican la velocidad de una reacción sin formar parte de los reactivos ni de los productos. Existen catalizadores positivos y negativos (inhibidores).

- Catalisis homogénea
- Catalisis heterogénea

# Factores de los que depende la velocidad

## 1 Naturaleza de los reactivos:

Depende del tipo de enlace, iones en disolución, ...  $E_a \uparrow \Rightarrow$   
velocidad  $\downarrow$

## 2 Concentración y estado físico de los reactivos:

$n^\circ$  choques  $\propto [ ] \Rightarrow$  si  $[ ] \uparrow \Rightarrow n^\circ$  choques  $\uparrow \Rightarrow$  velocidad  $\uparrow$

## 3 Temperatura:

Según la teoría cinética,  $E_c = \frac{3}{2}KT$ . Por tanto,

$\uparrow T^a \Rightarrow \uparrow E \Rightarrow \uparrow n^\circ$  choques eficaces  $\Rightarrow$  velocidad  $\uparrow$

## 4 Catalizadores: Son sustancia química que modifican la velocidad de una reacción sin formar parte de los reactivos ni de los productos. Existen catalizadores positivos y negativos (inhibidores).

- Catalisis homogénea
- Catalisis heterogénea
- Catalisis enzimática