

TEMA 1.

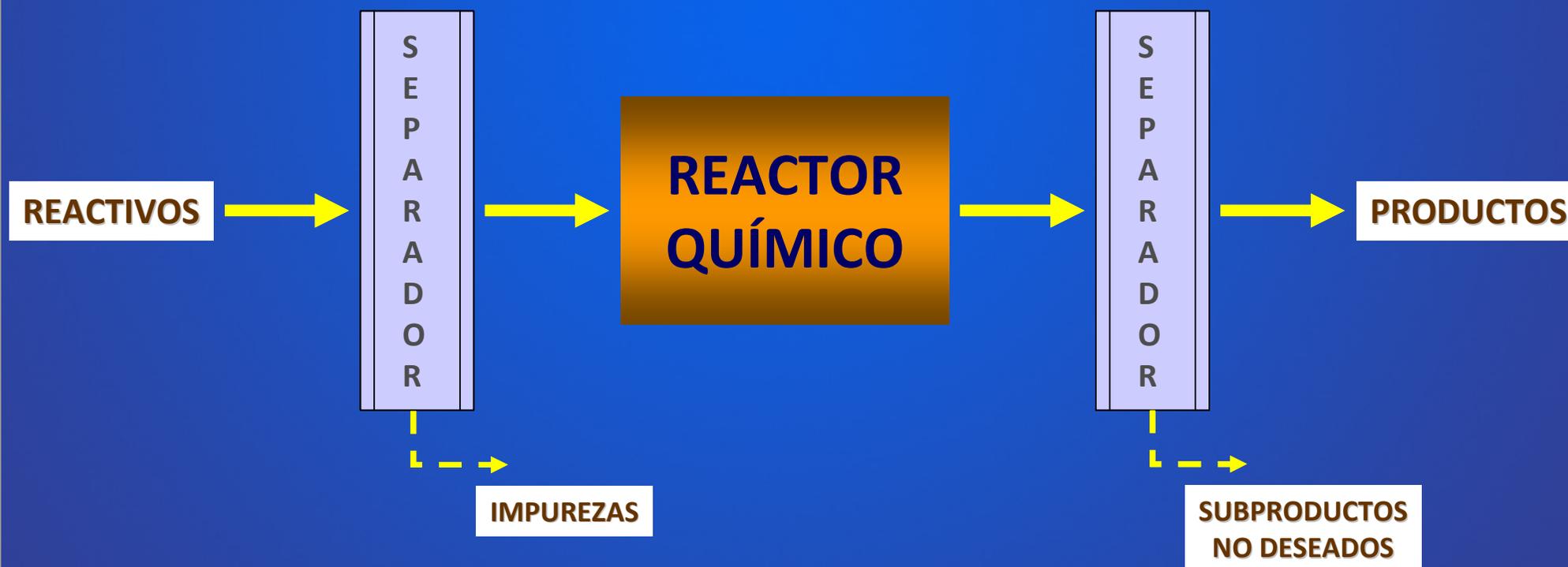
EL ALCANCE Y CONCEPTOS BÁSICOS DE LA CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

IMPORTANCIA DE LAS TRANSFORMACIONES (REACCIONES) QUÍMICAS

Las **reacciones químicas** se producen incesantemente en la naturaleza y son la **base de numerosos procesos químicos industriales**

El **reactor** es la **pedra angular** de la mayoría de los **procesos químicos a escala industrial**

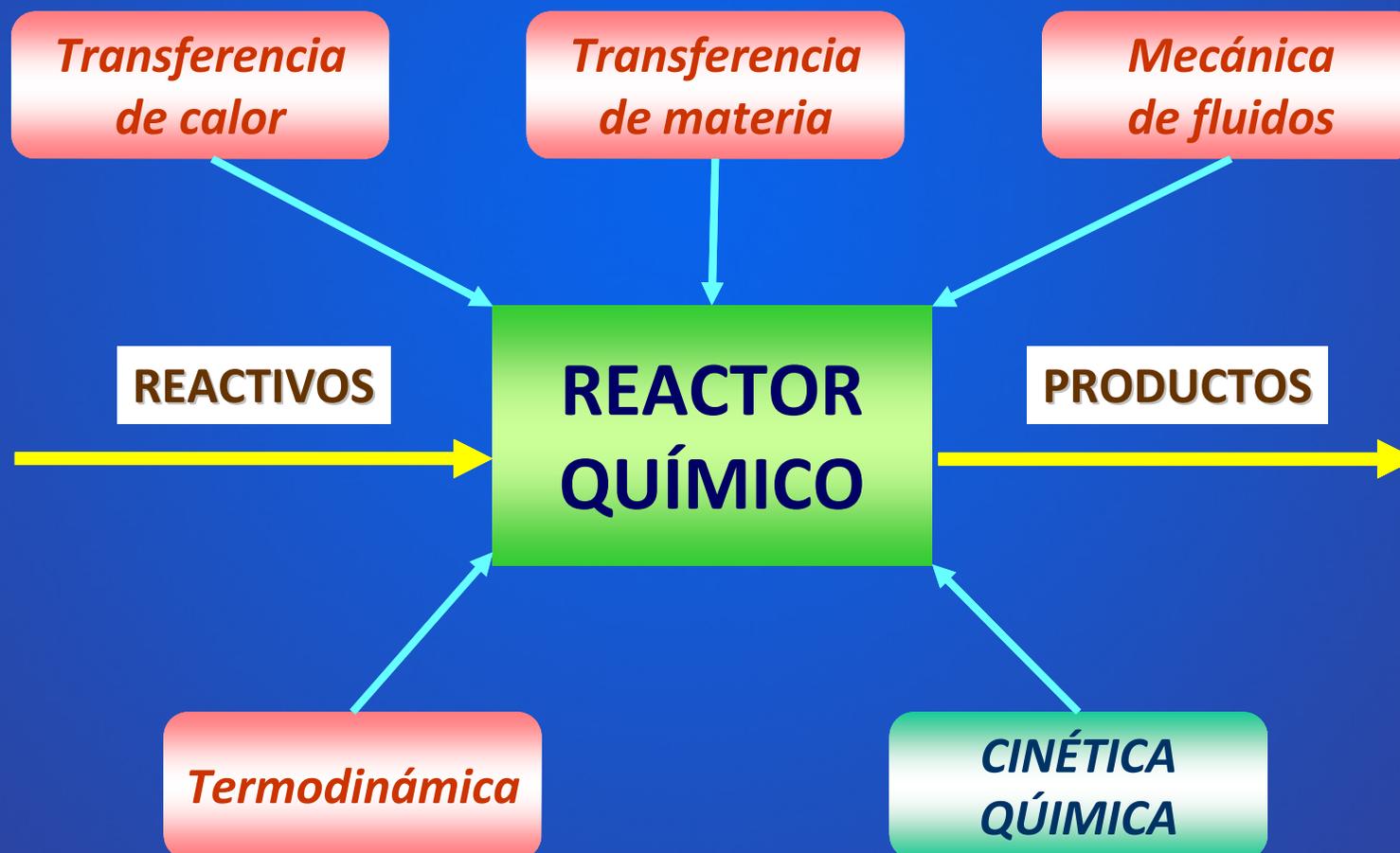
Si bien los costes de separación determinan en gran medida el coste global del proceso, éstos dependen a menudo del reactor empleado



PAPEL DE LA CINÉTICA QUÍMICA EN EL DISEÑO DE REACTORES

La cinética química aplicada tiene como objetivo predecir y entender el comportamiento de las reacciones químicas, y proporciona la metodología para su descripción matemática (**ecuación cinética**)

La cinética química, junto a otras disciplinas, es la base para diseñar el reactor químico en la que se llevará a cabo



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA vs INGENIERÍA DE LA REACCIÓN QUÍMICA

INGENIERÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

Diseño/Cálculo de un reactor químico

Reactor químico: equipo para transformar especies químicas (con el fin de obtener productos valiosos o eliminar sustancias indeseables)

Necesidades en el diseño de reactores:

Velocidad de reacción

Fenómenos de transporte (materia y calor), mecánica de fluidos, termodinámica

Parámetros económicos (material de construcción y accesorios)

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Análisis de factores para obtener una expresión de la velocidad de reacción (ecuación cinética) utilizable en el diseño de reactores

Factores que afectan a la velocidad:

Cinéticos (estequiometría, temperatura, concentración)

Termodinámica (reversibilidad, equilibrio químico)

Ambientales: presencia de catalizador, agitación y mezcla, etc.

CINÉTICA QUÍMICA

Estudio de la velocidad a la que ocurren las reacciones químicas, considerando todos los factores que influyen sobre ella y en qué grado

Intenta responder a las siguientes preguntas:

- ✓ ¿Con qué rapidez/velocidad desaparecen los reactivos y aparecen los productos?
- ✓ ¿Cómo responde la reacción a cambios en las condiciones ambientales?
- ✓ ¿Cuáles son los factores que afectan a la velocidad de reacción?
- ✓ ¿Cómo se pueden expresar matemáticamente la velocidad y la evolución de las especies químicas que participan a lo largo del transcurso de la reacción?
- ✓ ¿Cuál es el mecanismo de la reacción?

LA CINÉTICA QUÍMICA
NO RESPONDE A:

- ¿Cuál es la relación entre las cantidades de reactivos y productos en la reacción? ⇒ ESTEQUIOMETRÍA
- ¿Hasta dónde procede la reacción? ⇒ TERMODINÁMICA

LA REACCIÓN QUÍMICA

DEFINICIÓN

Una **reacción química** es un proceso en el que unas especies químicas denominadas **reactivos** pierden su identidad para convertirse en otras especies químicas que se denominan **productos** de la reacción



a, b, r, s: coeficientes estequiométricos

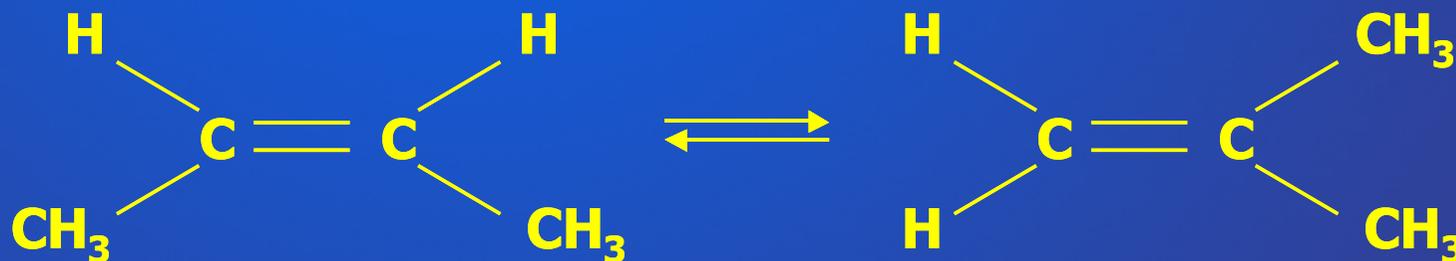
Una especie química pierde su identidad química por tres maneras:

Descomposición



Combinación

Isomerización



LA REACCIÓN QUÍMICA

CLASIFICACIÓN DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

En función del **número de fases** que intervienen:

Homogéneas: son aquellas que ocurren en una sola fase, normalmente entre gases o líquidos miscibles entre sí

Heterogéneas: son aquellas que ocurren en un medio con más de una fase y normalmente en los alrededores de la interfase que separa las mismas

Bifásicas:

| | |
|---------------|-------------------------------|
| gas-líquido | líquido-líquido (inmiscibles) |
| gas-sólido | líquido-sólido |
| sólido-sólido | |

Multifásicas: gas-líquido-sólido sólido-sólido-sólido

LA REACCIÓN QUÍMICA

CLASIFICACIÓN DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

| | No catalizadas | Catalizadas |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Homogéneas | La mayor parte de la reacciones en fase gaseosa | La mayor parte de las reacciones en fase líquida |
| | Reacciones rápidas (combustión de una llama) | Reacciones en sistemas coloidales Reacciones con enzimas microbianas |
| Heterogéneas | Combustión del carbón Tostación de minerales Ataque de sólidos por ácidos Absorción gas-líquido con reacción Reducción de minerales de hierro a hierro y acero | Síntesis del amoníaco Oxidación del amoníaco para dar ácido nítrico <i>Cracking</i> del petróleo Oxidación de SO_2 a SO_3 |

CATALIZADOR

Sustancia que altera la velocidad de una reacción química, acelerándola (o retrasándola), pudiendo recuperarse sin cambios esenciales en su forma o composición al final de la reacción

LA REACCIÓN QUÍMICA

CLASIFICACIÓN DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

En función del **sentido** en el que ocurre:

Irreversibles: es la que ocurre en una **sóla dirección** hasta que se agota el reactivo limitante

Reversibles: es la que puede ocurrir en **ambas direcciones**, dependiendo de las concentraciones de reactivos y productos con relación a las concentraciones permitidas por el equilibrio químico

VELOCIDAD DE REACCIÓN

DEFINICIÓN

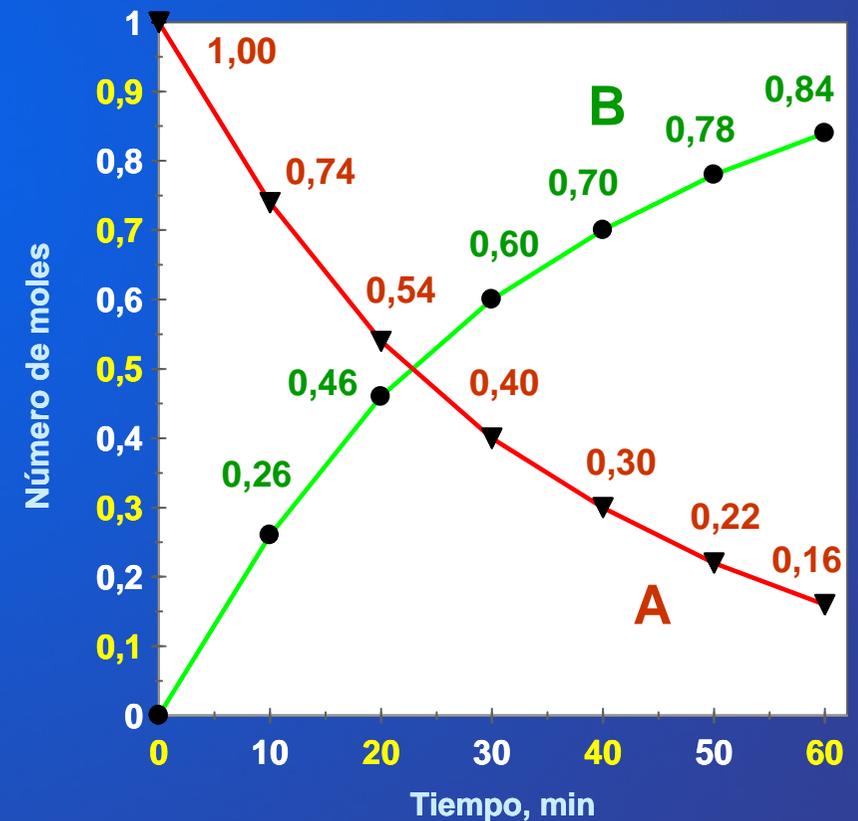
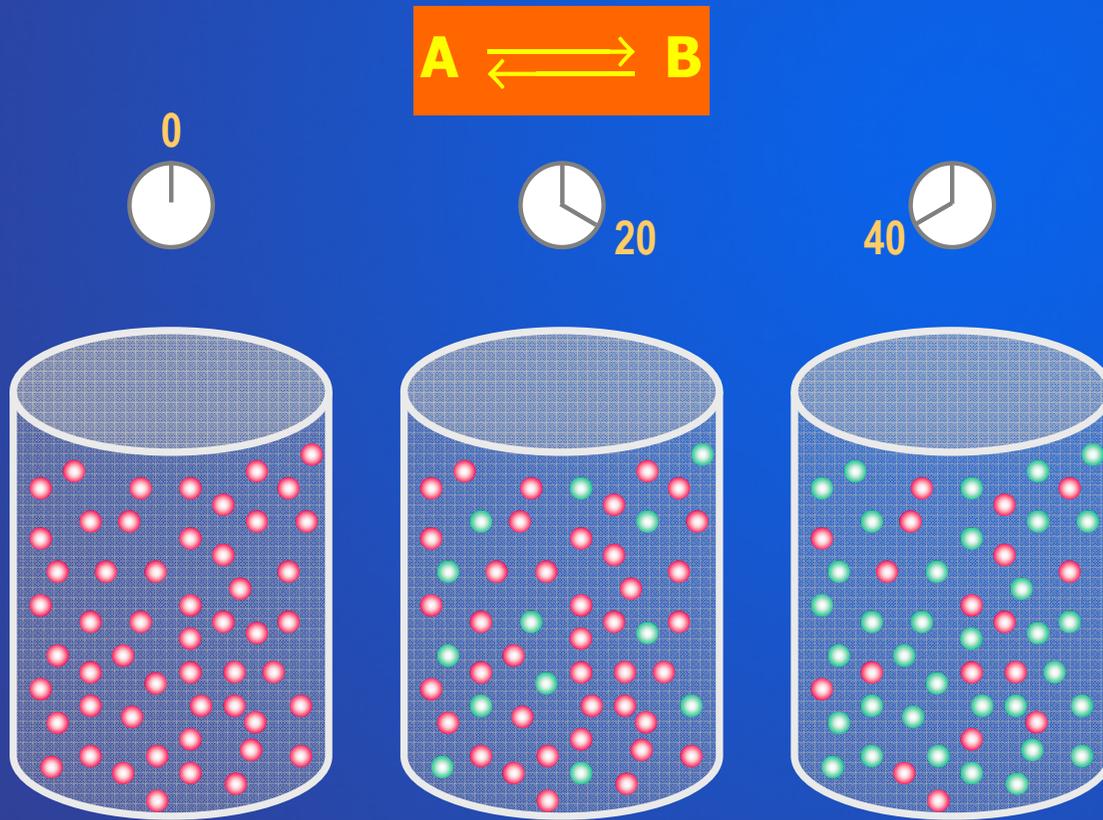
Número de moles (N) de reactivo que desaparecen (o moles de producto que aparecen) por unidad de tiempo (t) y unidad de volumen (V)

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt}$$

$$-r_B = -\frac{1}{V} \frac{dN_B}{dt}$$

$$r_R = \frac{1}{V} \frac{dN_R}{dt}$$

$$r_S = \frac{1}{V} \frac{dN_S}{dt}$$



VELOCIDAD DE REACCIÓN

DEFINICIÓN

Velocidad de reacción (R) independiente del compuesto de referencia

$$\frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{r_R}{r} = \frac{r_S}{s} = R$$

Unidades para la velocidad de reacción

moles
 (unidad de volumen) (unidad de tiempo)

SISTEMA
INTERNACIONAL



moles
 $\frac{\text{moles}}{\text{m}^3 \text{ s}}$

Sistemas de reacción homogéneos

Fase gas: V es el volumen del reactor (paredes rígidas)

Fase líquida: V es el volumen de la mezcla de reacción



Si V permanece constante a lo
largo del tiempo \Rightarrow
 $N/V = \text{Concentración}$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt}$$

$$-r_B = -\frac{dC_B}{dt}$$

VELOCIDAD DE REACCIÓN

Relaciones entre las velocidades de reacción de las diferentes especies



$$V = \text{cte}$$
$$\text{Concentración} = N/V$$

$$-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{r} \frac{dC_R}{dt} = \frac{1}{s} \frac{dC_S}{dt}$$

Sistemas de reacción heterogéneos

La velocidad de reacción se refiere a otras variables $\neq V$
(área de interfase S o masa de catalizador W)

Para una reacción heterogénea gas-líquido

$$-r_A = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} \quad (\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1})$$

Para una reacción heterogénea catalítica gas-sólido

$$-r_A = -\frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt} \quad (\text{mol g}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

VELOCIDAD DE REACCIÓN

La **velocidad de reacción** se determina generalmente midiendo la **evolución de la concentración** de uno de los reactivos que participan en la reacción (**reactivo de referencia o limitante**) con el tiempo

La **velocidad de reacción**, independientemente de que se mida en con respecto a un reactivo o a un producto) siempre es una **cantidad positiva**



EJEMPLO (I)

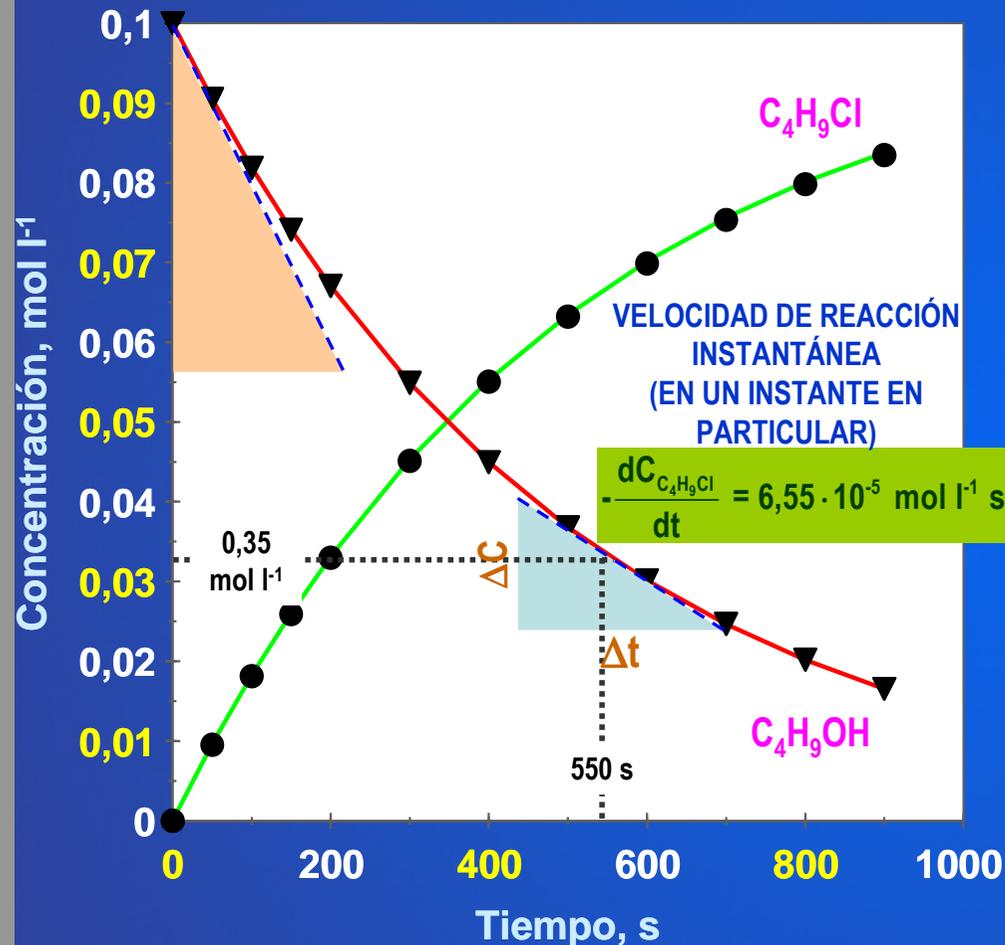


En esta reacción la concentración de cloruro de butilo, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, es medida a diferentes tiempos
Determinar la velocidad de reacción de desaparición de este compuesto a 550 s

| t, s | C, mol l ⁻¹ |
|------|------------------------|
| 0 | 0,1000 |
| 50 | 0,0905 |
| 100 | 0,0819 |
| 150 | 0,0741 |
| 200 | 0,0670 |
| 300 | 0,0549 |
| 400 | 0,0449 |
| 500 | 0,0368 |
| 600 | 0,0301 |
| 700 | 0,0247 |
| 800 | 0,0202 |
| 900 | 0,0165 |

VELOCIDAD DE REACCIÓN

EJEMPLO (I)



SIGNIFICADO FÍSICO DE LA DEFINICIÓN DE LA VELOCIDAD

Es el valor (positivo) de la pendiente de la recta tangente a la curva concentración vs tiempo

La velocidad de reacción es diferente para cada tiempo (que corresponde a una determinada concentración)

Es máxima a $t=0$ y disminuye con el tiempo. En el equilibrio la velocidad de reacción es nula

Las velocidades de aparición y desaparición de reactivos y productos están relacionadas por los coeficientes estequiométricos

VELOCIDAD DE REACCIÓN

EJEMPLO (II)

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



$$R = -\frac{1}{4} \frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dC_{\text{O}_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dC_{\text{N}_2}}{dt} = \frac{1}{6} \frac{dC_{\text{H}_2\text{O}}}{dt}$$

\swarrow \swarrow \swarrow \swarrow
 $-r_{\text{NH}_3}$ $-r_{\text{O}_2}$ $-r_{\text{N}_2}$ $-r_{\text{H}_2\text{O}}$

A un tiempo determinado la velocidad de reacción de la oxidación de etileno es $0,23 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$. ¿Cuáles son las velocidades de los otros componentes de la reacción?



| | | | |
|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| $0,23$ | $0,23 \times 3$ | $0,23 \times 2$ | $0,23 \times 2$ |
| $\text{mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |

VELOCIDAD DE REACCIÓN

VELOCIDAD DE REACCIÓN EN FUNCIÓN DE LA CONVERSIÓN (X)

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} \quad N_A = N_{A0}(1 - X_A) \quad X_B = \frac{N_{B0} - N_B}{N_{B0}} \quad N_B = N_{B0}(1 - X_B)$$

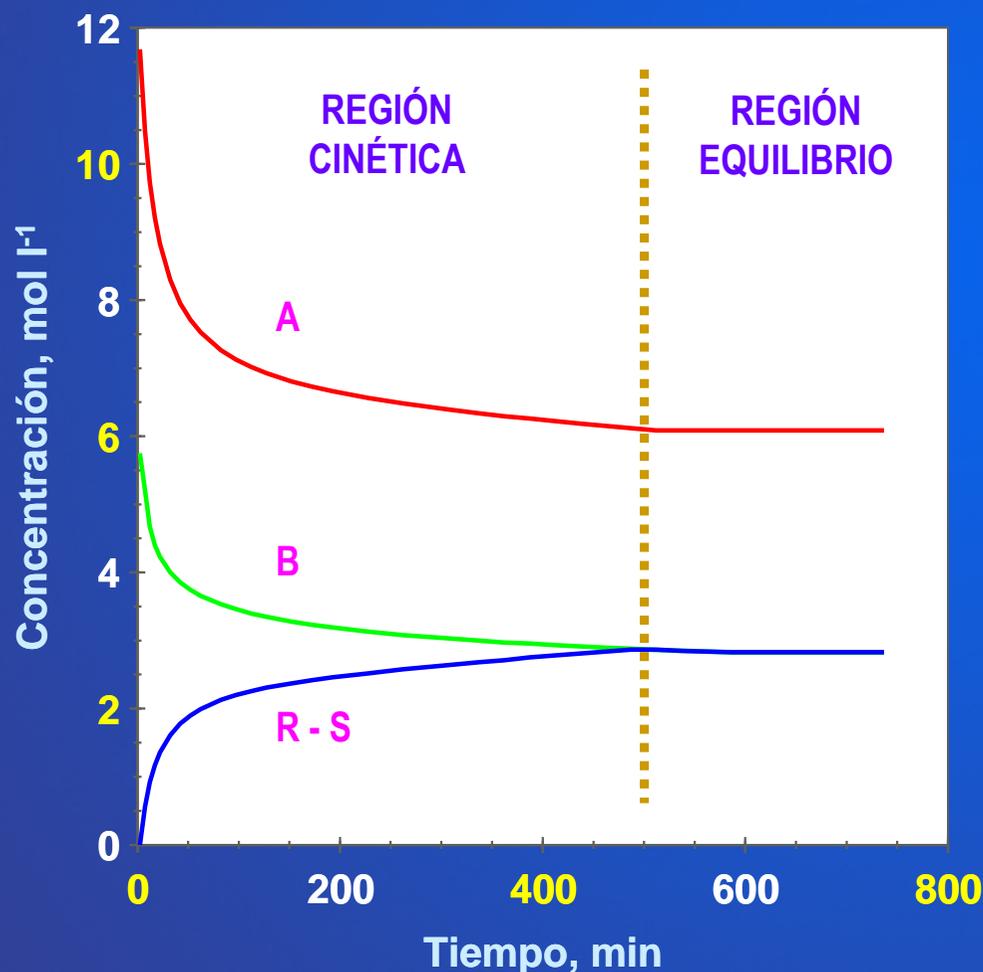
$$-r_A = \frac{N_{A0}}{V} \frac{dX_A}{dt} \quad -r_A = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} \quad -r_B = \frac{N_{B0}}{V} \frac{dX_B}{dt} \quad -r_B = C_{B0} \frac{dX_B}{dt}$$

V=cte V=cte

| Componente | Moles iniciales | Moles convertidos/formados | Moles actuales |
|-------------|-----------------|----------------------------|-------------------------------------|
| A | N_{A0} | $N_{A0}X_A$ | $N_A = N_{A0} - N_{A0}X_A$ |
| B | N_{B0} | $(b/a)N_{A0}X_A$ | $N_B = N_{B0} - (b/a)N_{A0}X_A$ |
| R | N_{R0} | $(r/a)N_{A0}X_A$ | $N_R = N_{R0} + (r/a)N_{A0}X_A$ |
| S | N_{S0} | $(s/a)N_{A0}X_A$ | $N_S = N_{S0} + (s/a)N_{A0}X_A$ |
| I (inertes) | N_{I0} | | $N_I = N_{I0}$ |
| Totales | N_{T0} | | $N_T = N_A + N_B + N_R + N_S + N_I$ |

CINÉTICA QUÍMICA Y EQUILIBRIO

Cuando se produce una **reacción química**, las **concentraciones** de cada reactivo y producto va **variando con el tiempo**, hasta que se alcanza el **equilibrio químico**, en el cual las concentraciones de todas las especies permanecen **constantes**



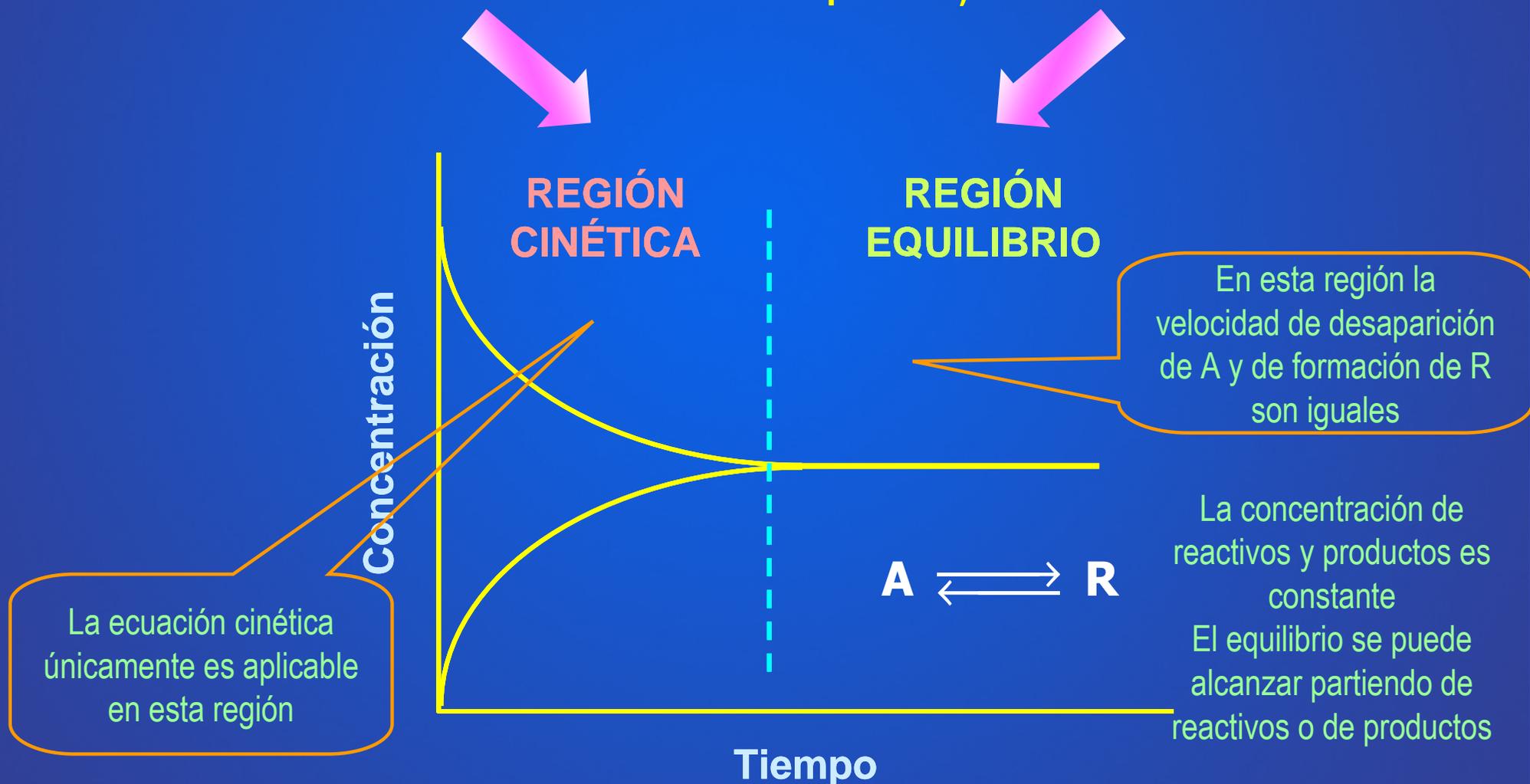
Cuando la concentración en el equilibrio de los reactivos se aproxima a cero (es decir, cuando los reactivos se agotan), se considera que la reacción es irreversible

Rigurosamente todas las reacciones son reversibles porque en el equilibrio la concentración de los reactivos nunca es estrictamente nula

CINÉTICA QUÍMICA Y EQUILIBRIO

La **Cinética** indica cómo y a qué velocidad ocurre la reacción (informa sobre su evolución)

La **Termodinámica** a través del estudio del equilibrio químico establece la extensión máxima de la reacción e indica hasta dónde puede proceder (**conversión de equilibrio**)



CINÉTICA QUÍMICA Y EQUILIBRIO

Cuando tiene lugar una **reacción química**, la **energía libre** del sistema (G) **decrece continuamente**

Cuando la **energía libre** es **mínima**, entonces la **velocidad de reacción** se hace **cero** (**condiciones de equilibrio químico**)

En estas condiciones las **concentraciones** de cada uno de los compuestos se denominan **de equilibrio** y están relacionadas entre sí mediante la **constante de equilibrio (K)**



Para gases o disoluciones ideales la constante de equilibrio se define como

$$K = \frac{P_R^r P_S^s}{P_A^a P_B^b} = \frac{Y_R^r Y_S^s}{Y_A^a Y_B^b} P^{\Delta n} = \frac{C_R^r C_S^s}{C_A^a C_B^b} (RT)^{\Delta n}$$

y_i = fracción molar de la especie i en el equilibrio

P = presión total del sistema, atm

P_i = presión parcial de la especie i en el equilibrio, atm; $P_i = y_i P = C_i (RT)$

Δn = variación en el número de moles $(r+s)-(a+b)$

C_i = concentración de la especie i en el equilibrio, mol l⁻¹

T = temperatura absoluta del sistema, K

R = constante universal de los gases, atm mol l⁻¹ K⁻¹

CINÉTICA QUÍMICA Y EQUILIBRIO

Por otra parte, para una **reacción química** en el equilibrio, la **variación de energía libre estándar** (ΔG^0) puede **relacionarse** con la **constante de equilibrio** mediante la siguiente expresión, donde ΔG^0 y K dependen exclusivamente de la temperatura

$$\ln K = -\Delta G^0 / RT$$

Por lo tanto, **conocido** ΔG^0 a una **determinada temperatura**, se puede **calcular la constante de equilibrio de la reacción a dicha temperatura**

Para **profundizar** sobre el **equilibrio químico**, la definición estricta de la constante de equilibrio y el cálculo de ΔG^0 , que tienen una base estrictamente termodinámica, se recomienda **consultar el libro**:

“Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química”
J.M. Smith; H.C. Van Ness; M.M. Abbott
Editorial McGraw-Hill, 2008, 7ª edición, capítulo 12.

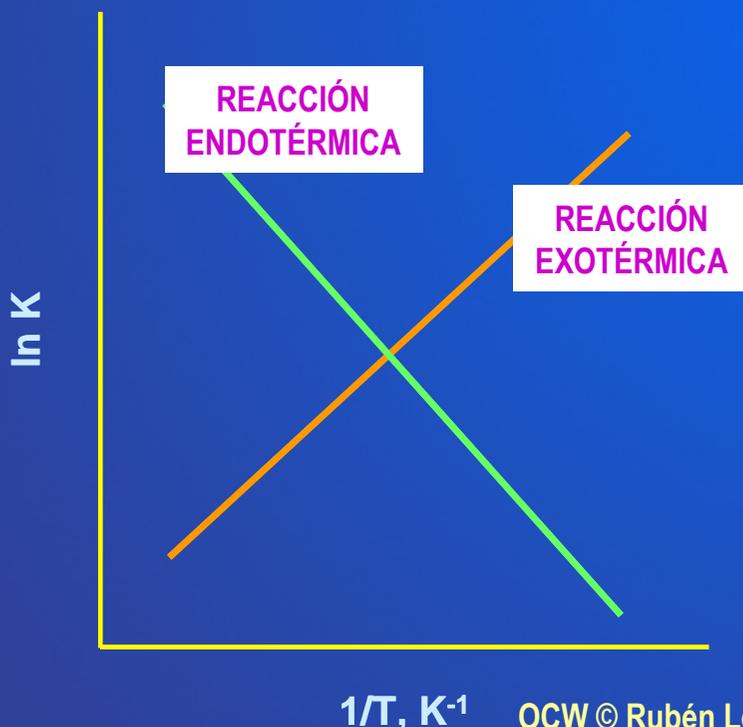
CINÉTICA QUÍMICA Y EQUILIBRIO

Para muchas reacciones se cumple que la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura puede expresarse como

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Ecuación de Van't Hoff

En esta relación se asume que la variación de entalpía estándar (ΔH_0) de la reacción ($\Delta H^0 = r\Delta H_r^0 + s\Delta H_s^0 - a\Delta H_a^0 - b\Delta H_b^0$), se mantiene constante independientemente de la temperatura de reacción. El valor de referencia de ΔH^0 es aquél determinado a 25 °C (298 K)



$\ln K$ vs. $1/T \Rightarrow$ Línea recta

$$\Delta H^\circ < 0$$

Reacción exotérmica
Si aumenta T, K disminuye

$$\Delta H^\circ > 0$$

Reacción endotérmica
Si aumenta T, K aumenta

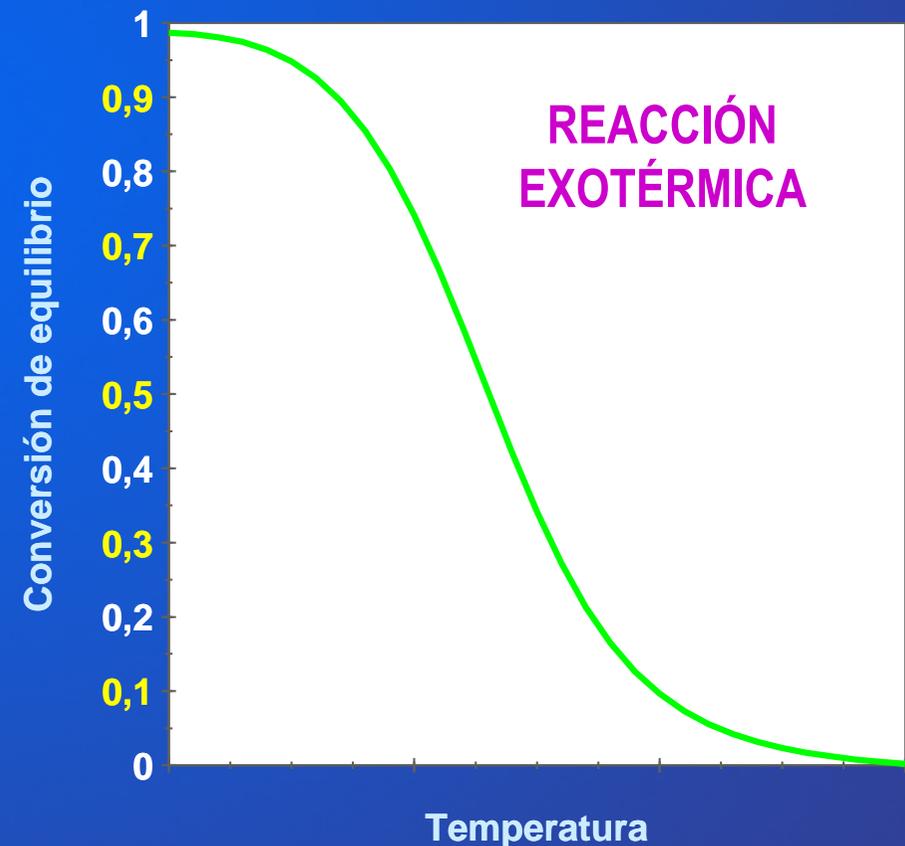
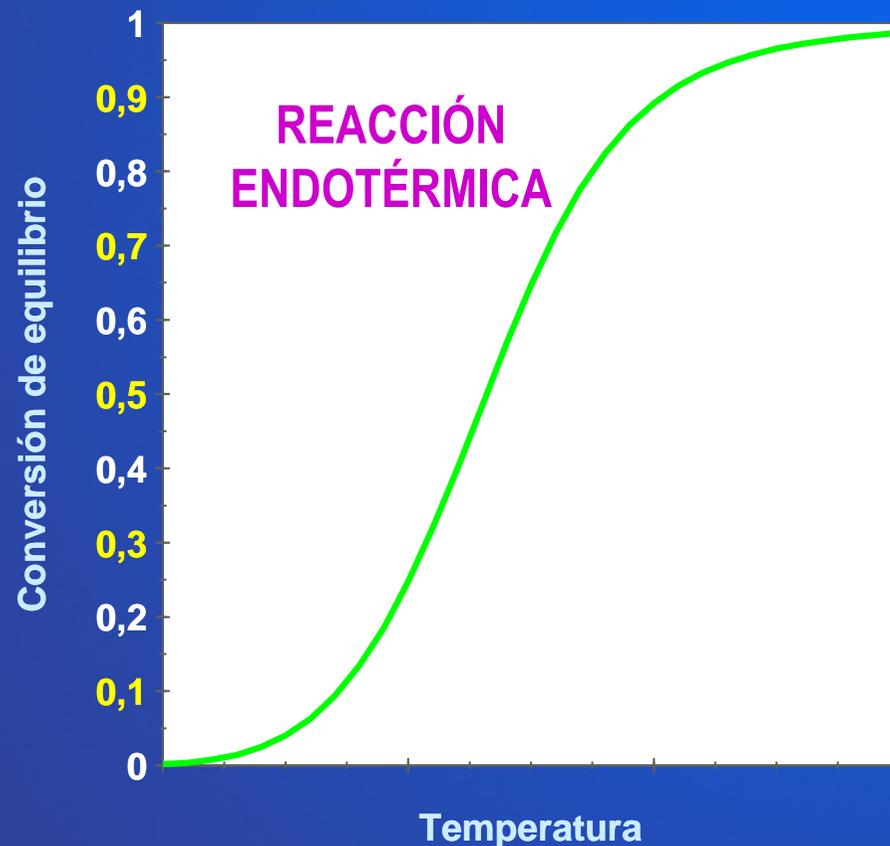
CINÉTICA QUÍMICA Y EQUILIBRIO

$\Delta H^\circ > 0$ Reacción endotérmica \Rightarrow Si aumenta T, K aumenta

Un aumento de K a P constante origina un desplazamiento de la reacción hacia la derecha y un aumento de la conversión de equilibrio

$\Delta H^\circ < 0$ Reacción exotérmica \Rightarrow Si aumenta T, K disminuye

Un aumento de K a P constante origina un desplazamiento de la reacción hacia la izquierda y un descenso de la conversión de equilibrio



CINÉTICA QUÍMICA Y EQUILIBRIO

EJEMPLO (III)

Para la reacción de craqueo: $C_3H_8(g) \rightarrow C_2H_4(g) + CH_4(g)$, calcular la composición en el equilibrio a 625 K, suponiendo que se parte de 1 mol de C_3H_8 y se opera a 1 atm. Suponga que la mezcla en el equilibrio se comporta idealmente y que el valor de la constante de equilibrio a esta temperatura es 1,524

| Componente | Moles iniciales | Moles en el equilibrio | Fracción molar y_i |
|------------|-----------------|------------------------|-----------------------------|
| C_3H_8 | $N_{AO}=1$ | $N_{AO}(1-X_{Aeq.})$ | $(1-X_{Aeq.})/(1+X_{Aeq.})$ |
| C_2H_4 | $N_{BO}=0$ | $N_{AO}X_{Aeq.}$ | $X_{Aeq.}/(1+X_{Aeq.})$ |
| CH_4 | $N_{RO}=0$ | $N_{AO}X_{Aeq.}$ | $X_{Aeq.}/(1+X_{Aeq.})$ |
| Totales | $N_{TO}=1$ | $N_{AO}(1+X_{Aeq.})$ | |

$$K = \left(\frac{y_{CH_4} y_{H_2}}{y_{C_3H_8}} \right)_{eq.} = \frac{X_{Aeq.}^2}{(1-X_{Aeq.})(1+X_{Aeq.})} = 1,524 \quad X_{Aeq.} = 0,77$$

LA ECUACIÓN CINÉTICA

La **ecuación cinética** de una determinada reacción se define con respecto al **reactivo limitante de la reacción** (A)

La **ecuación cinética** (expresión cinética o ecuación o ley de velocidad) de la mayoría de las reacciones puede escribirse según la **expresión algebraica**:

$$-r_A = [k(T)] \cdot [f(C_A, C_B, \dots)]$$

k es la constante cinética
(depende de la T)

$$-r_A = kC_A^{n_A} C_B^{n_B} \dots$$

$$[f(C_A, C_B, \dots)] = C_A^{n_A} C_B^{n_B} \dots$$

$n_A, n_B \Rightarrow$ **órdenes parciales** de reacción con respecto a cada uno de los reactivos

El **orden de la reacción** u orden global (n) se define: $n = (n_A + n_B + \dots)$

Las **unidades** de la constante cinética dependen del orden de reacción

$$k \text{ en } \text{mol}^{-(n-1)} \text{s}^{-1} (\text{m}^3)^{(n-1)} \quad (\text{S.I.})$$

LA ECUACIÓN CINÉTICA

Es importante señalar que a' y b' no tienen por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos a y b , sino que se determinan experimentalmente

Los órdenes parciales indican la sensibilidad de la velocidad de reacción a cambios en la concentración de cada reactivo

Un orden parcial de reacción de cero significa que la velocidad de reacción no depende de la concentración de este reactivo

La constante cinética también recibe el nombre de coeficiente cinético o velocidad específica de reacción

El valor de k es independiente de la concentración y el tiempo

El valor de k se refiere a una temperatura específica y cambia si se modifica la temperatura de la reacción

El orden de reacción es una cantidad empírica
(los valores oscilan entre -2 y 3)

El orden de reacción puede ser fraccional ($1/2$)



LA ECUACIÓN CINÉTICA

EJEMPLO (IV)

Determinación del orden global de reacción y órdenes parciales para los siguientes casos



$$-r_{\text{H}_2} = -r_{\text{I}_2} = \frac{-r_{\text{HI}}}{2} = kC_{\text{H}_2}C_{\text{I}_2}$$

Orden parcial respecto a H_2 : 1
 Orden parcial respecto a I_2 : 1
 Orden global: $1+1 = 2$



$$\frac{-r_{\text{N}_2\text{O}_5}}{2} = \frac{r_{\text{NO}_2}}{4} = r_{\text{O}_2} = kC_{\text{N}_2\text{O}_5}$$

Orden parcial respecto a N_2O_5 : 1
 Orden global: 1



$$-r_{\text{CHCl}_3} = -r_{\text{Cl}_2} = r_{\text{CCl}_4} = r_{\text{HCl}} = kC_{\text{CHCl}_3}C_{\text{Cl}_2}^{1/2}$$

Orden parcial respecto a CHCl_3 : 1
 Orden parcial respecto a Cl_2 : $1/2$
 Orden global: $1+1/2 = 3/2$



LA ECUACIÓN CINÉTICA

EJEMPLO (V)

La ecuación cinética de la siguiente reacción es:



Nótese que el orden parcial con respecto a B es cero

$$\mathbf{R = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_R}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dC_S}{dt} = kC_A C_B^0 = kC_A}$$

Calcular: a) La velocidad de reacción para $C_A=0,02$ M
b) La velocidad de aparición de S en estas condiciones

$$\mathbf{a) R = kC_A = 0,009 \text{ h}^{-1} \times 0,02 \text{ mol l}^{-1} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ h}^{-1}}$$

$$\mathbf{b) \frac{1}{2} \frac{dC_S}{dt} = kC_A = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ h}^{-1}}$$

$$\mathbf{\frac{dC_S}{dt} = 2kC_A = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ h}^{-1}}$$



LA ECUACIÓN CINÉTICA

EJEMPLO (VI)

La ecuación cinética de la siguiente reacción es:



$$R = -\frac{1}{2} \frac{dC_{\text{NO}}}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dC_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{dC_{\text{N}_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dC_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = kC_{\text{NO}_2}^2 C_{\text{H}_2}$$

- Calcular:
- Si se dobla C_{NO} , ¿cuál es el efecto sobre la velocidad?
 - Si C_{H_2} se reduce a la mitad, ¿cuál es el efecto sobre la velocidad?
 - Determina las unidades de la constante cinética

$$\text{a) } R' = k(2C_{\text{NO}_2})^2 C_{\text{H}_2} = 4kC_{\text{NO}_2}^2 C_{\text{H}_2} = 4R$$

$$\text{b) } R'' = kC_{\text{NO}_2}^2 (C_{\text{H}_2}/2) = (kC_{\text{NO}_2}^2 C_{\text{H}_2})/2 = R/2$$

$$\text{c) } \text{Unidades de } k = \text{l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

LA ECUACIÓN CINÉTICA

OTRAS ESTRUCTURAS DE LA ECUACIÓN CINÉTICA

Para **reacciones en fase gas**, suelen utilizarse las **presiones parciales** de las especies químicas en vez de las concentraciones

$$-r_A = kP_A^{n_A}P_B^{n_B} \dots$$

En otras ocasiones las **ecuaciones cinéticas son más complejas** (la dependencia de la temperatura no es separable)

$$-r_A = \frac{kP_A}{1+k'P_A}$$



Órdenes de reacción aparentes

Para bajas concentraciones de A: orden aparente 1

$$-r_A = kP_A$$

Para altas concentraciones de A: orden aparente 0

$$-r_A = \frac{k}{k'}$$

LA ECUACIÓN CINÉTICA

REACCIONES ELEMENTALES Y NO ELEMENTALES

Una **reacción elemental** es aquella en la que el orden de reacción de cada especie es idéntico a su coeficiente estequiométrico en la reacción



$$-r_A = kC_A^2C_B$$

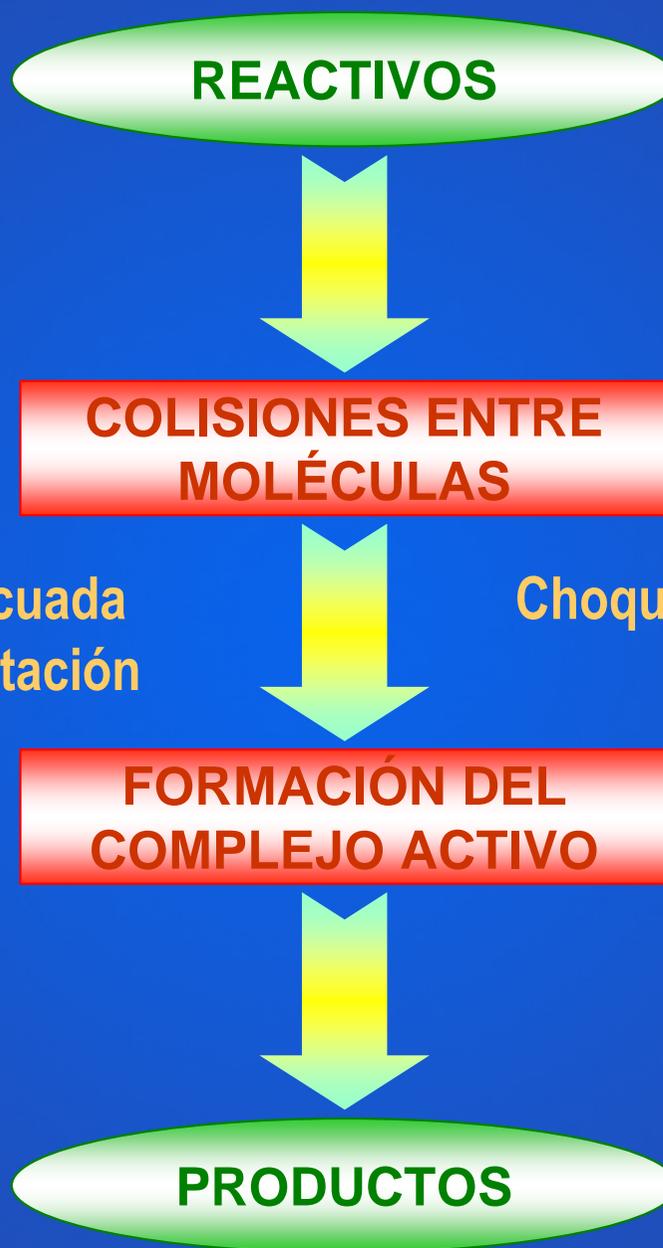
Una **reacción no elemental** (o compleja o compuesta) es aquella en la que no existe una correlación directa entre la estequiometría y los órdenes de reacción



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

Estas reacciones no elementales son consecuencia de una serie de reacciones elementales que transcurren a través de unos productos intermedios inestables y presentes en pequeñas concentraciones

ETAPAS NECESARIAS PARA UNA REACCIÓN



Adecuada
orientación

Choque suficientemente
energético

VELOCIDAD DE REACCIÓN Y TEMPERATURA

TEORÍA DE LAS COLISIONES - ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

Experimentalmente se observa que (generalmente) un incremento de la temperatura conduce a un aumento de velocidad de reacción

La **TEORÍA DE LAS COLISIONES** establece que:

- ✓ En una **reacción química** se **rompen enlaces** y se forman **nuevos enlaces**
- ✓ Para que las moléculas puedan reaccionar deben **colisionar** entre sí
- ✓ Es más, las moléculas deben colisionar entre sí con la **orientación correcta** y la **suficiente energía** para provocar tanto la ruptura como la formación de enlaces
- ✓ En otras palabras, existe una **cantidad de energía mínima** requerida para que se produzca una reacción determinada: **la energía de activación (E_a)**
- ✓ **Otra definición para E_a** : es la energía mínima por encima de la energía cinética media que las moléculas deben aportar a sus choques para que de éstos se produzca una reacción química

VELOCIDAD DE REACCIÓN Y TEMPERATURA

TEORÍA DE LAS COLISIONES - ENERGÍA DE ACTIVACIÓN



VELOCIDAD DE REACCIÓN Y TEMPERATURA

TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN

Es muy útil visualizar los **cambios de energía** que suceden a lo largo **del proceso** de reacción química en los denominados **DIAGRAMAS DE ENERGÍA POTENCIAL vs PROGRESO DE LA REACCIÓN**

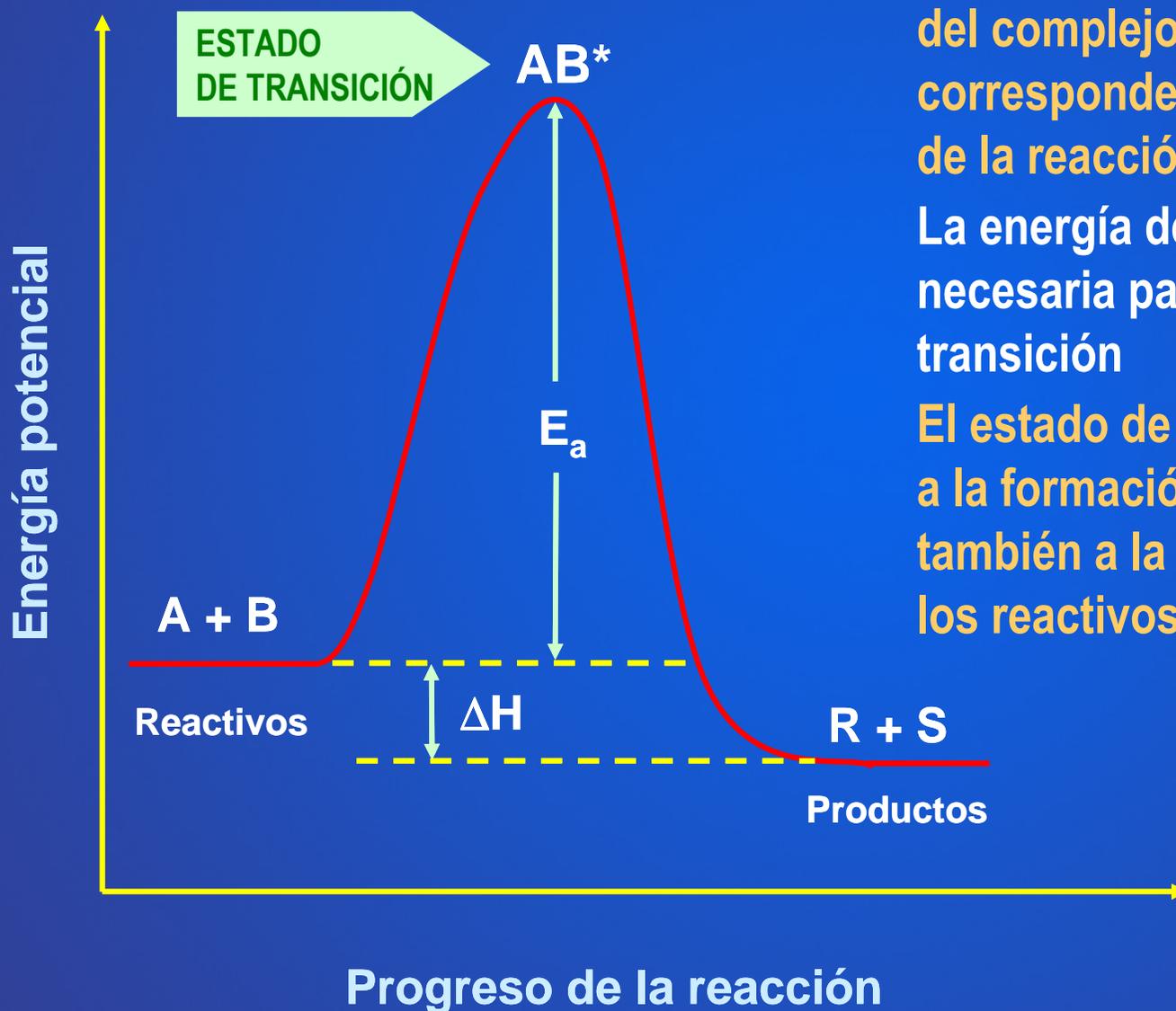
Estos diagramas muestran los **niveles energéticos de los reactivos y los productos**. La diferencia es la entalpía de la reacción ΔH , y se determina mediante cálculos termodinámicos

Mediante estos diagramas se interpreta que el choque eficaz (con E_a y orientación adecuada) entre moléculas del reactivo da lugar a la formación del denominado **complejo activado (TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN)**

El **complejo activado** es una especie química hipotética caracterizada por la presencia de tanto los enlaces de los reactivos (a punto de romperse) y los enlaces de los productos (a punto de formarse)

VELOCIDAD DE REACCIÓN Y TEMPERATURA

TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN



La diferencia entre el nivel energético del complejo activado y los reactivos corresponde a la energía de activación de la reacción

La energía de activación es la energía necesaria para llegar al estado de transición

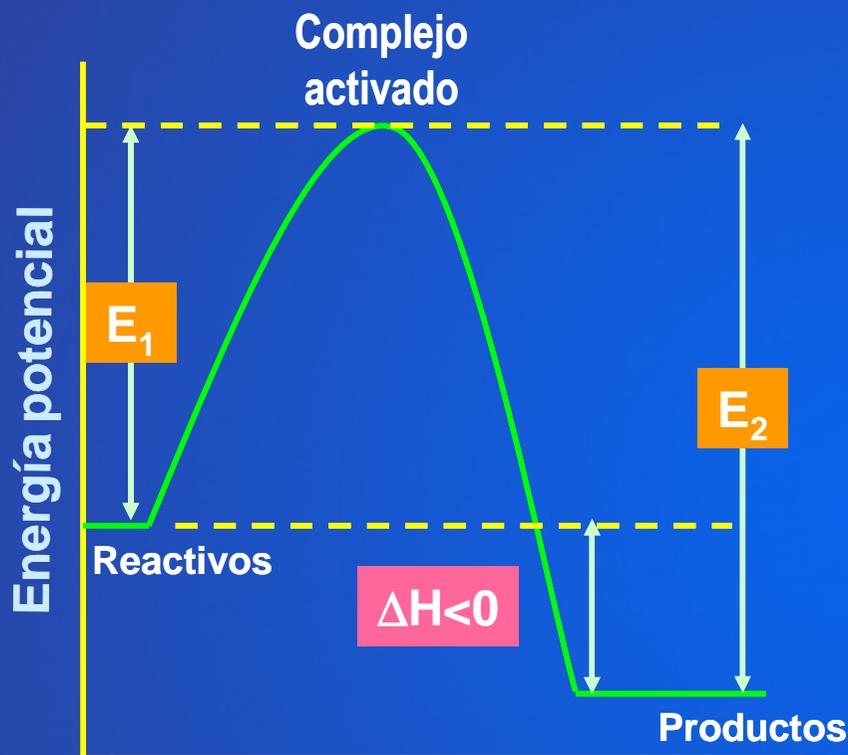
El estado de transición puede conducir a la formación de productos pero también a la generación de nuevo de los reactivos

VELOCIDAD DE REACCIÓN Y TEMPERATURA

TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN

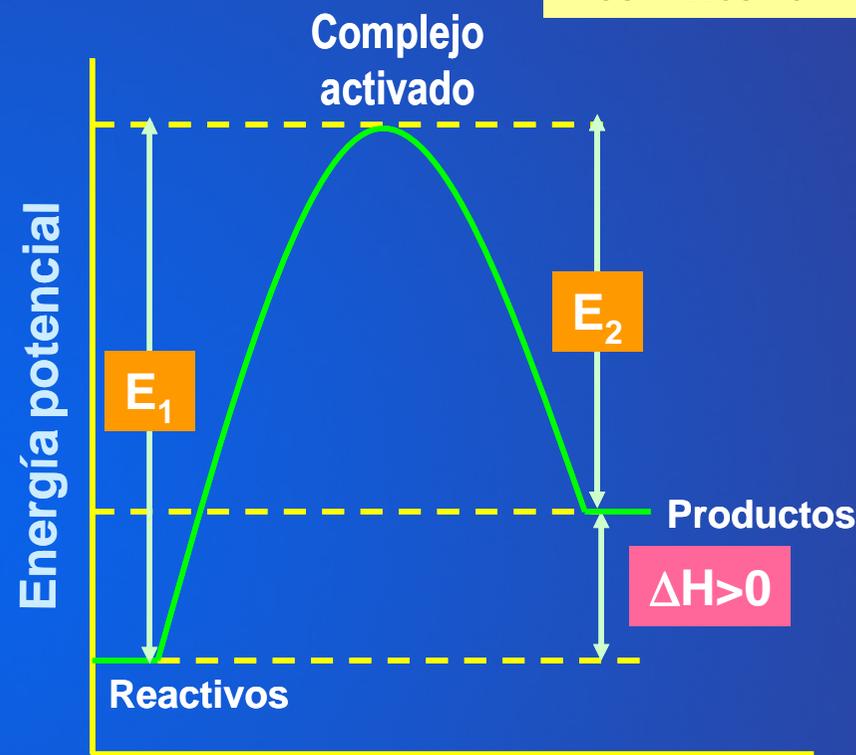


ESTADO DE TRANSICIÓN = COMPLEJO ACTIVADO



Transcurso de la reacción

Reacción exotérmica



Transcurso de la reacción

Reacción endotérmica

E_1 = energía de activación de la reacción directa $A + B \rightarrow R + S$

E_2 = energía de activación de la reacción inversa $R + S \rightarrow A + B$

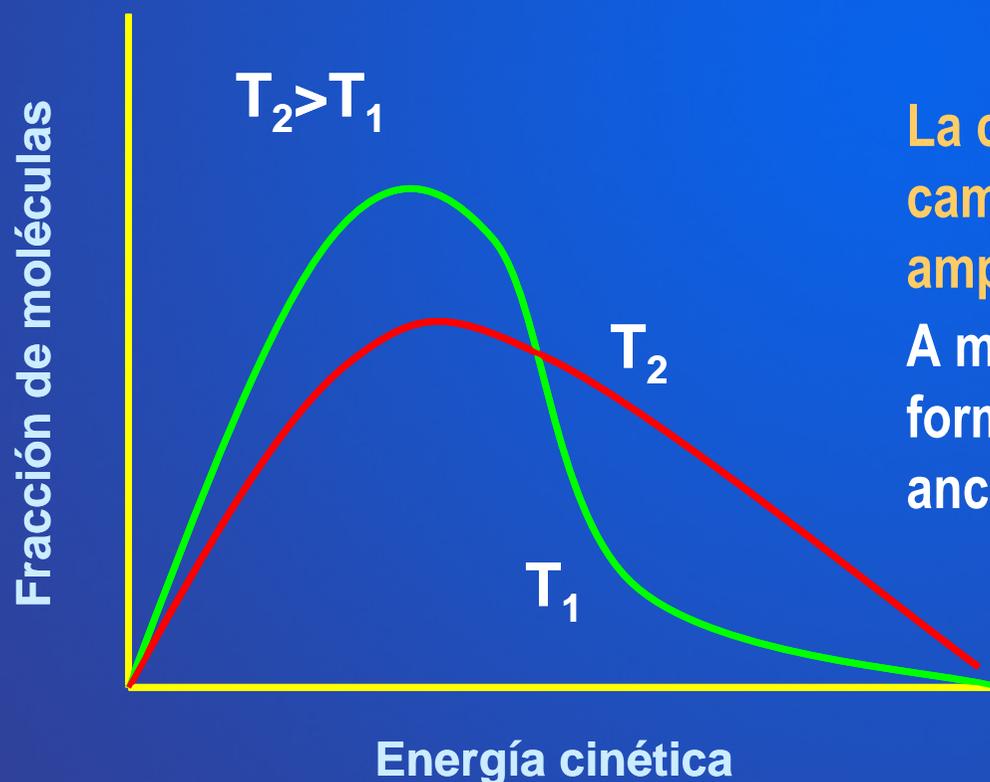
ΔH = entalpía de reacción ($E_1 - E_2$)

VELOCIDAD DE REACCIÓN Y TEMPERATURA

CURVA DE DISTRIBUCIÓN DE MAXWELL-BOLTZMANN

Una vez introducido el concepto de E_a , la **velocidad de reacción** dependerá del **número de moléculas de reactivos** que alcancen esa **barrera energética**, que será a su vez **función de la temperatura**

Las **DISTRIBUCIONES DE MAXWELL-BOLTZMANN** son diagramas que permiten determinar la fracción (o el número) de moléculas que tienen una determinada energía cinética en función de la temperatura



La curva tiene forma de “pseudo-campana” y muestra una distribución amplia de energías cinéticas

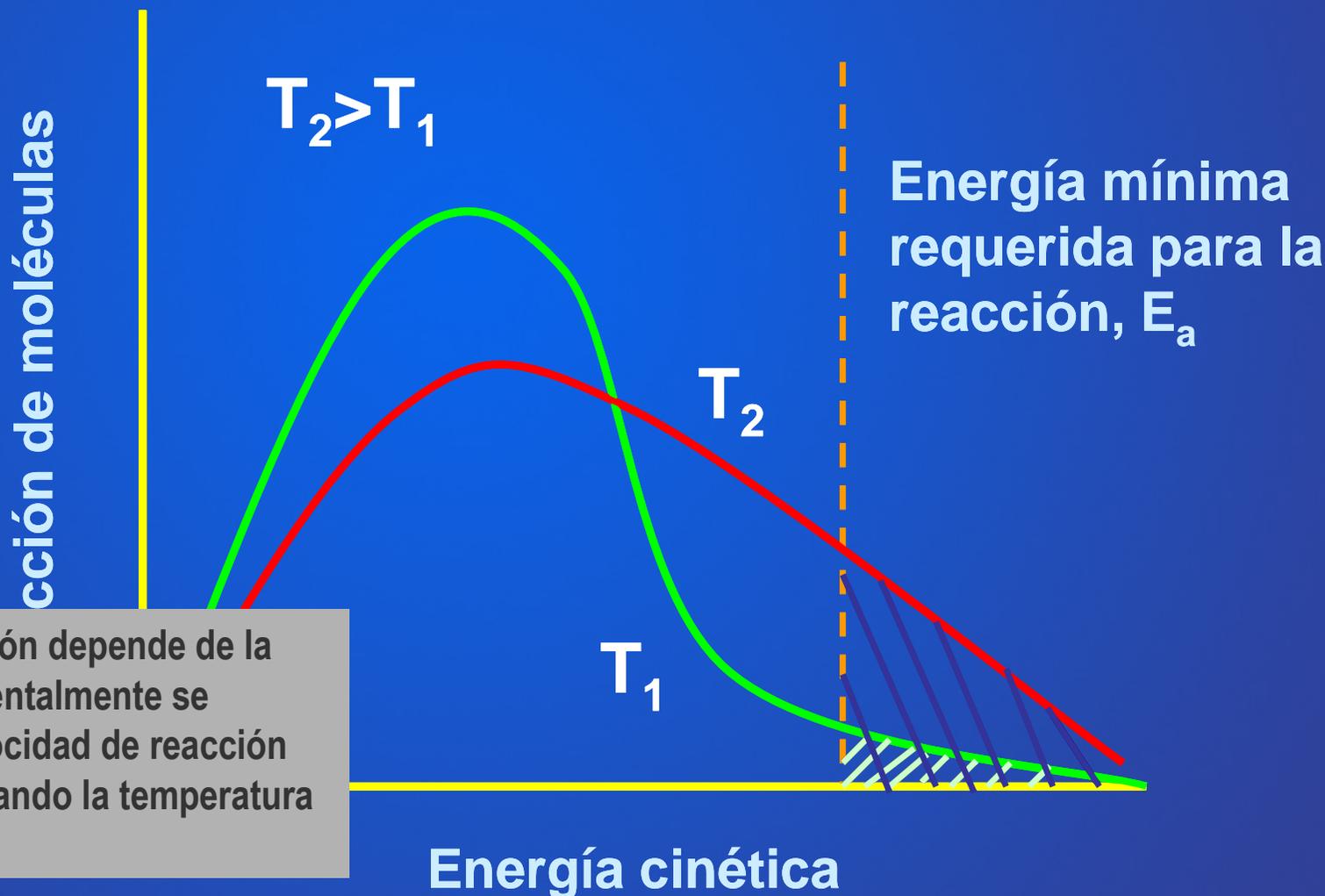
A medida aumenta la temperatura, la forma de curva tiende a aplanarse y ancharse

VELOCIDAD DE REACCIÓN Y TEMPERATURA

CURVA DE DISTRIBUCIÓN DE MAXWELL-BOLTZMANN

A temperaturas elevadas existe una mayor fracción de moléculas que tienen una energía cinética más elevada

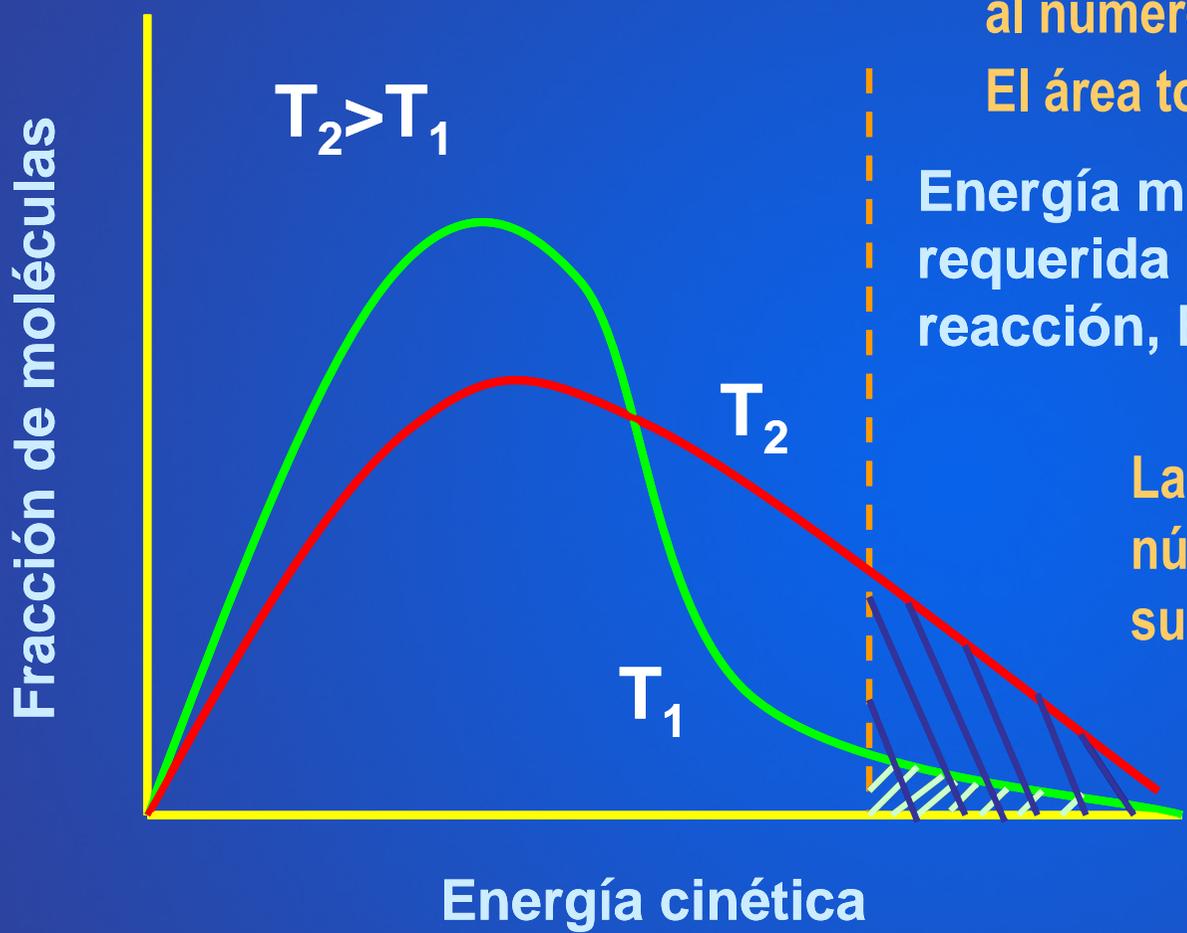
Si la línea punteada representa la energía de activación, cuando aumenta la temperatura, también lo hace la fracción de moléculas que pueden superar esa barrera energética



La velocidad de reacción depende de la temperatura. Experimentalmente se comprueba que la velocidad de reacción tiende a duplicarse cuando la temperatura aumenta en 10 °C

VELOCIDAD DE REACCIÓN Y TEMPERATURA

CURVA DE DISTRIBUCIÓN DE MAXWELL-BOLTZMANN



El área total bajo la curva es proporcional al número de moléculas presentes
 El área total es la misma a T_1 y T_2

Energía mínima requerida para la reacción, E_a

Las áreas rayadas representan el número de partículas con energía superior a E_a a T_1 y T_2

El número de moléculas (f) que alcanzan la E_a puede determinarse mediante



$$f = \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

R=constante de los gases perfectos
 T=temperatura en K

VELOCIDAD DE REACCIÓN Y TEMPERATURA

ECUACIÓN DE ARRHENIUS

Arrhenius desarrolló una expresión matemática entre la constante cinética, la energía de activación y la temperatura

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Ecuación de Arrhenius

A=factor pre-exponencial o factor de frecuencia **$A \neq A(T)$**

E_a =energía de activación, J/mol

R= constante universal de los gases (8,314 J/mol K)

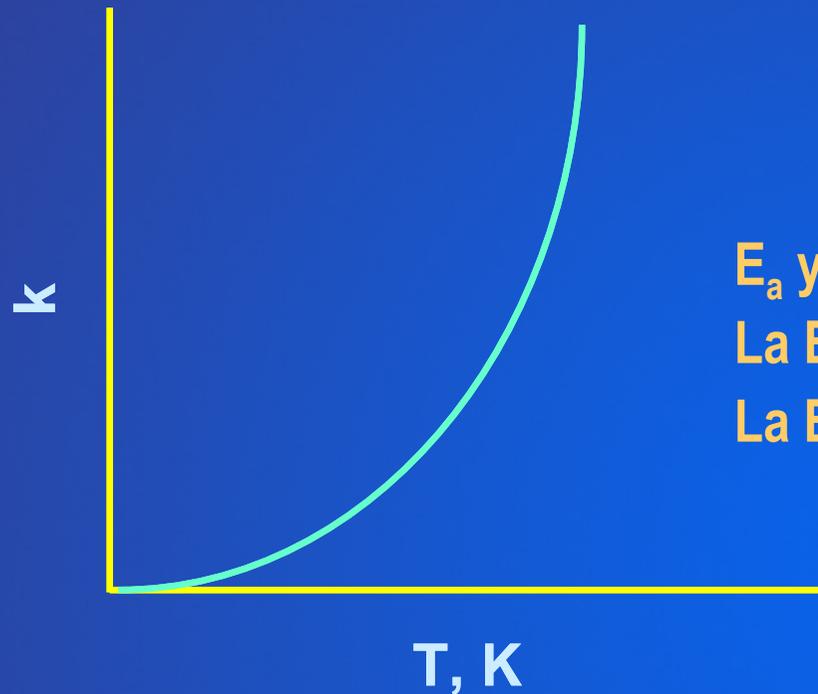
T= temperatura absoluta, K

El **significado físico de A** está relacionado con la **probabilidad** de que las colisiones con E_a también ocurran con la orientación adecuada para dar lugar a una reacción química

Tiene las **misma unidades que k** y **no depende de la temperatura**

VELOCIDAD DE REACCIÓN Y TEMPERATURA

ECUACIÓN DE ARRHENIUS



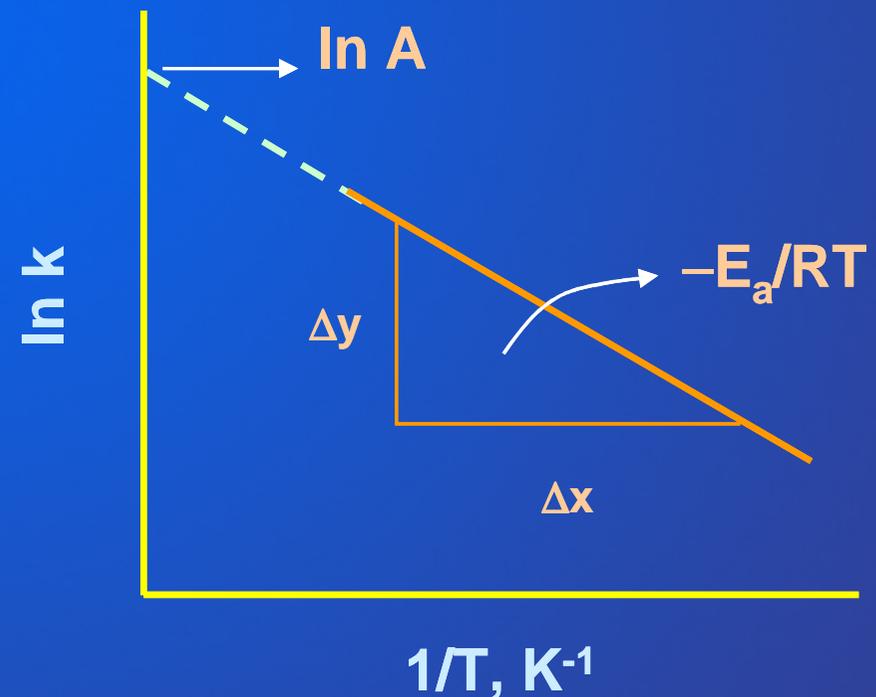
$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

E_a y A constituyen los parámetros de Arrhenius
 La E_a es específica para cada reacción química
 La E_a es independiente de la temperatura

Ecuación de Arrhenius
 linealizada

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$

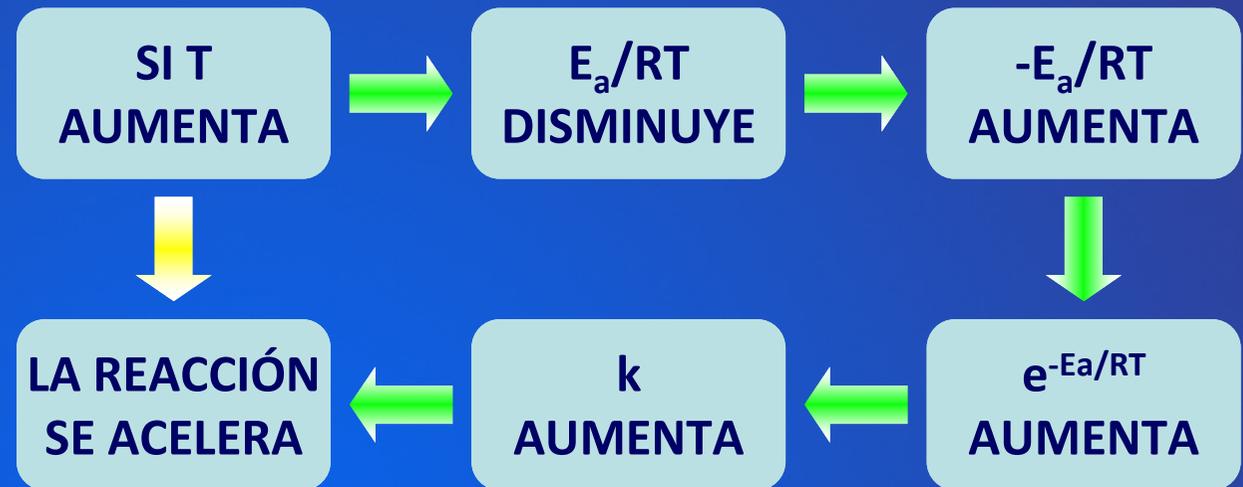
$$y = mx + n$$



VELOCIDAD DE REACCIÓN Y TEMPERATURA

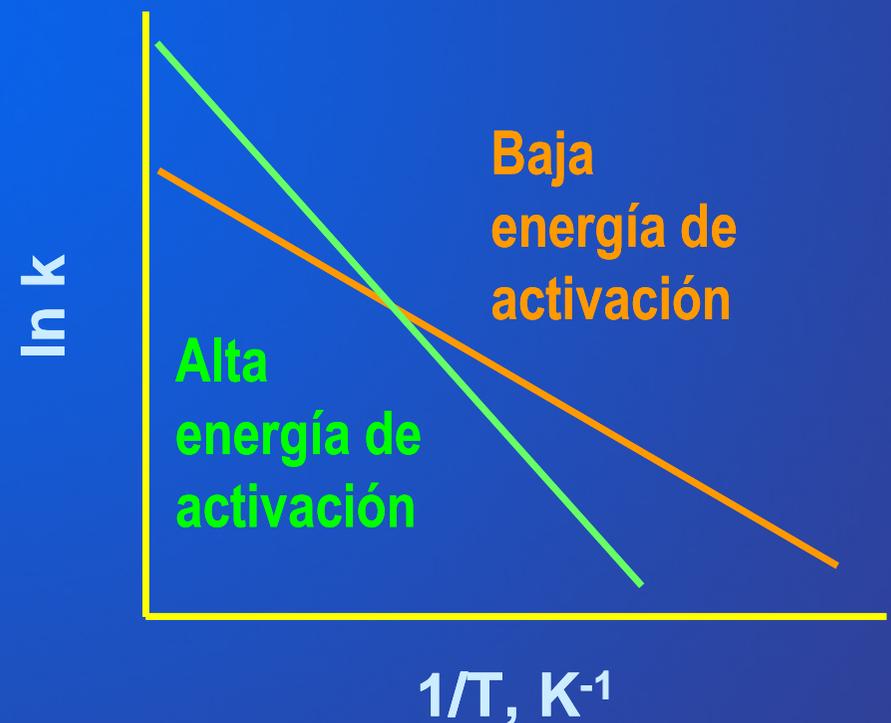
ECUACIÓN DE ARRHENIUS

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$



Una energía de activación elevada corresponde a una velocidad de reacción que es muy sensible a cambios en la temperatura

(la representación de la ecuación de Arrhenius linealizada tiene una pendiente pronunciada)



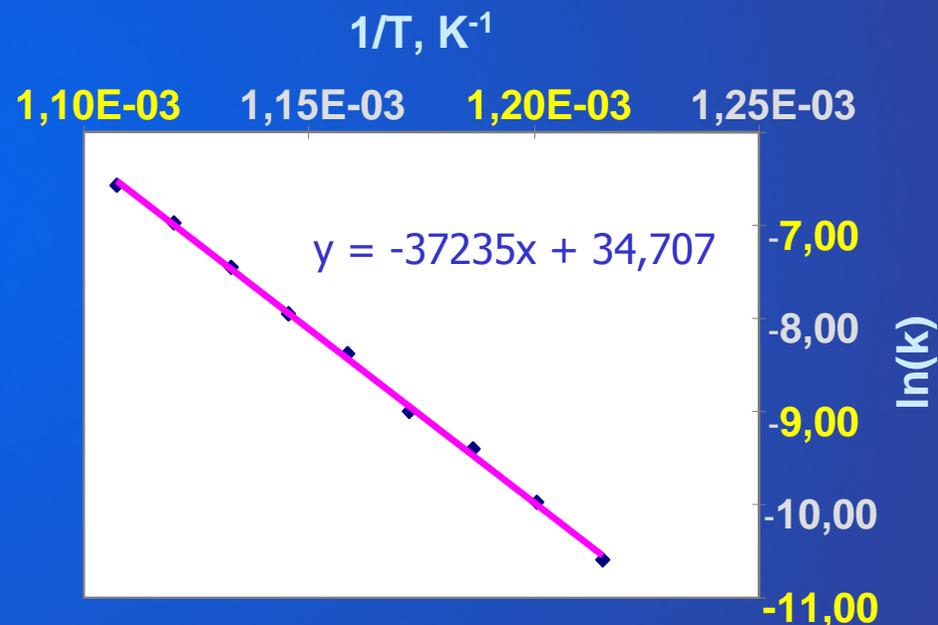
VELOCIDAD DE REACCIÓN Y TEMPERATURA

EJEMPLO (VII)

Determinar la energía de activación de la reacción $A \rightarrow R$ a partir de los datos de la tabla

| T(°C) | T(K) | k, l mol ⁻¹ s ⁻¹ | 1/T, K ⁻¹ | ln(k) |
|-------|------|----------------------------------------|-----------------------|--------|
| 550 | 823 | 2,50·10 ⁻⁵ | 1,22·10 ⁻³ | -10,60 |
| 560 | 833 | 4,70·10 ⁻⁵ | 1,20·10 ⁻³ | -9,97 |
| 570 | 843 | 8,20·10 ⁻⁵ | 1,19·10 ⁻³ | -9,41 |
| 580 | 853 | 1,23·10 ⁻⁴ | 1,17·10 ⁻³ | -9,00 |
| 590 | 863 | 2,31·10 ⁻⁴ | 1,16·10 ⁻³ | -8,37 |
| 600 | 873 | 3,53·10 ⁻⁴ | 1,15·10 ⁻³ | -7,95 |
| 610 | 883 | 5,76·10 ⁻⁴ | 1,13·10 ⁻³ | -7,46 |
| 620 | 893 | 9,24·10 ⁻⁴ | 1,12·10 ⁻³ | -6,99 |
| 630 | 903 | 1,42·10 ⁻⁴ | 1,1 ·10 ⁻³ | -6,56 |

Para el cálculo de A se recomienda no extrapolar la recta hasta el corte con el eje Y sino que sustituir en la ecuación de la línea recta uno de los puntos de la recta y la energía de activación para proceder a despejar A



$$\text{Pdte.} = -37235 = -E_a/R$$

$$\ln A = 34,707$$

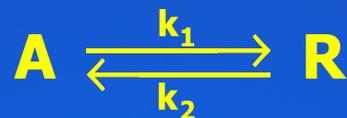
$$E_a = 300 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$A = 1,18 \cdot 10^{15} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

VELOCIDAD DE REACCIÓN Y TEMPERATURA

BASES TERMODINÁMICAS DE LA ECUACIÓN DE ARRHËNIUS

Supongamos una reacción elemental reversible



$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R$$

$$(-r_A) = k_1 C_{Aeq} - k_2 C_{Req} = 0$$

ECUACIÓN DE VAN'T HOFF

$$K = \frac{C_{Req}}{C_{Aeq}} = \frac{k_1}{k_2}$$

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\frac{d}{dT} \ln k_1 - \frac{d}{dT} \ln k_2 = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Asumiendo que la dependencia de las constantes cinéticas con la temperatura es idéntica a la dependencia de la constante de equilibrio

$$E_2 - E_1 = \Delta H$$

$$\frac{d}{dT} \ln k_1 = \frac{E_1}{RT^2}$$

$$\frac{d}{dT} \ln k_2 = \frac{E_2}{RT^2}$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$

VELOCIDAD DE REACCIÓN Y TEMPERATURA

COMPARACIÓN DE LA ECUACIÓN DE ARRHËNIUS CON OTRAS TEORÍAS CINÉTICO-MOLECULARES

TEORÍA DE COLISIÓN

$$k \propto T^{1/2} \exp(-E_a/RT)$$

TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN

$$k \propto T \exp(-E_a/RT)$$

$$k \propto T^m \exp(-E_a/RT) \quad 0 \leq m \leq 1$$

$$k = AT^m \exp(-E_a/RT) \cong A \exp(-E_a/RT)$$

$\exp(-E_a/RT)$ mucho más sensible que T^m

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$

FACTORES QUE AFECTAN A LA VELOCIDAD DE REACCIÓN



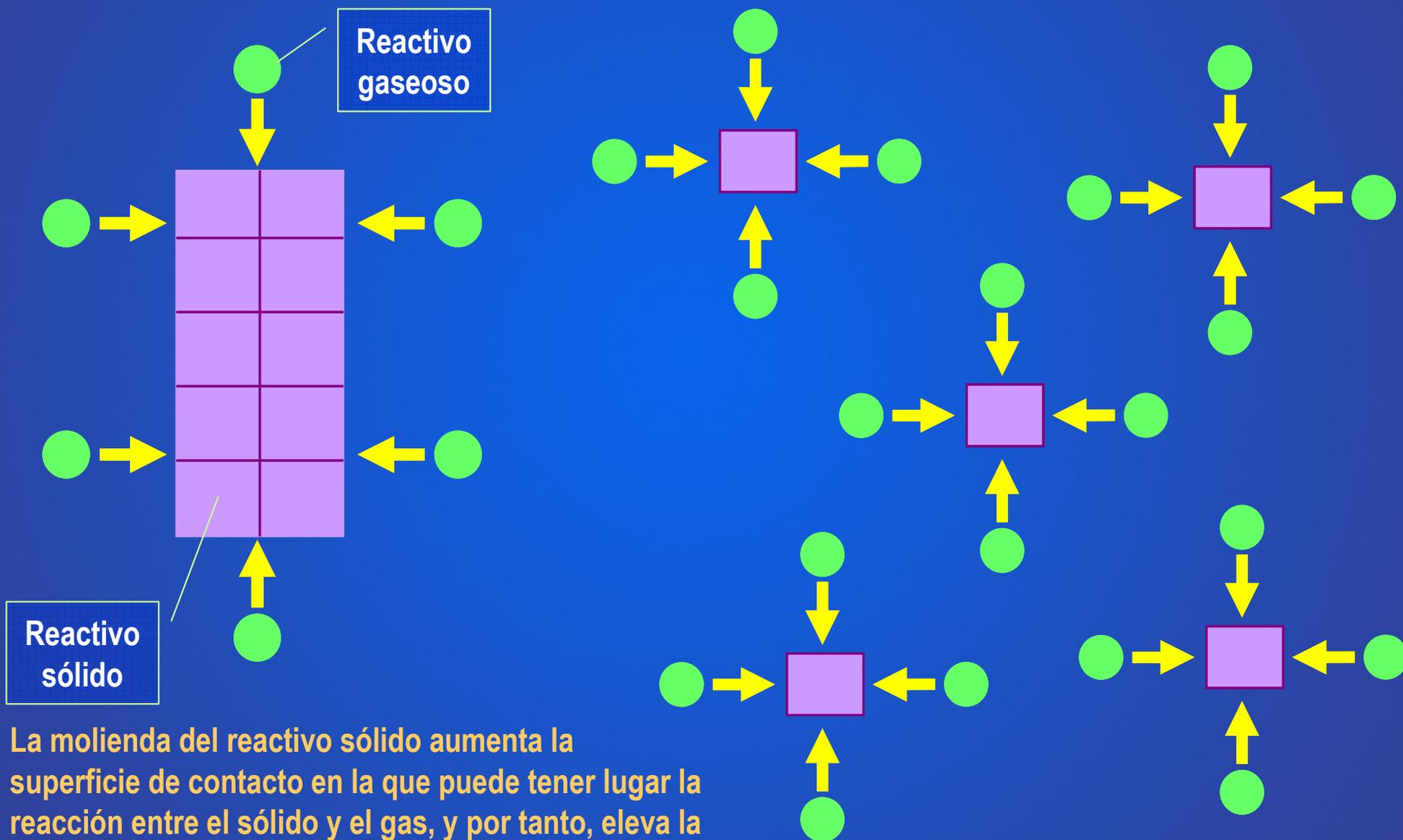
FACTORES QUE AFECTAN A LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DE LOS REACTIVOS

- ✓ En las **reacciones en fase gaseosa o en disolución líquida**, las moléculas de reactivos **colisionan con mucha mayor facilidad**
- ✓ La reacción es **más rápida** si elevamos el **grado de agitación** (un mayor número de colisiones)
- ✓ Las **reacciones homogéneas** en las que intervienen líquidos y gases son **más rápidas** que aquellas en las que intervienen **sólidos (heterogéneas)**
- ✓ La reacción es más rápida si **umenta la superficie de contacto**
- ✓ Por ejemplo, cuando uno de los reactivos es **sólido**, y se **reduce el tamaño de las partículas**, el área de contacto con los otros reactivos (gaseosos y/o líquidos) aumenta, lo que se traduce en un incremento de la velocidad de reacción

FACTORES QUE AFECTAN A LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DE LOS REACTIVOS



La molienda del reactivo sólido aumenta la superficie de contacto en la que puede tener lugar la reacción entre el sólido y el gas, y por tanto, eleva la velocidad de la reacción

FACTORES QUE AFECTAN A LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS REACTIVOS

- ✓ La **velocidad de reacción aumenta** cuando crece la **concentración** de los reactivos
- ✓ Al **aumentar el número de moléculas confinadas** (concentración) será la **mayor la frecuencia** con que éstas colisionan entre sí
- ✓ En la ecuación cinética la **dependencia** de la velocidad de reacción es **proporcional** a la **concentración** de los reactivos

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

- ✓ La **velocidad de reacción aumenta** con la **temperatura**, tanto si se trata de una reacción exotérmica como si es endotérmica
- ✓ Cuanto más **alta** sea la temperatura, mayor será la energía cinética de las moléculas, lo que supone un **aumento de las colisiones moleculares** que superen la barrera energética que conduce a una reacción química (**energía de activación**)
- ✓ La **constante cinética** k crece de forma **exponencial** con la temperatura

FACTORES QUE AFECTAN A LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE CATALIZADOR

- ✓ Un **catalizador** es una sustancia que generalmente **aumenta la velocidad** de reacción **sin experimentar** al final de la transformación **variaciones** en su **estructura** o en su **concentración**
- ✓ Estas sustancias provocan un **cambio en el mecanismo de la reacción**, induciendo un **descenso de la energía de activación**, y por tanto, un **incremento** en la **velocidad de la reacción**
- ✓ Los catalizadores son **específicos** de cada reacción
- ✓ La naturaleza del catalizador puede determinar los productos de la reacción (**selectividad**)

Cuando se utiliza níquel como catalizador, la reacción entre el CO y el H₂ produce metano (CH₄). Si se utiliza Óxido de cinc, se forma metanol (CH₃OH)



TEMA 1.

EL ALCANCE Y CONCEPTOS BÁSICOS DE LA CINÉTICA QUÍMICA APLICADA