

TEMA 2. ECUACIONES CINÉTICAS

INTRODUCCIÓN

REACCIONES ELEMENTALES Y NO ELEMENTALES

REACCIÓN QUÍMICA

- **Transformación** de reactivos en productos
- Implica la **ruptura** de enlaces químicos y/o la **formación** de otros nuevos, y la **evolución en el contenido energético** de los compuestos

REACCIONES ELEMENTALES

La reacción tiene lugar en **una única etapa**; mediante una interacción directa entre las moléculas de reactivos se generan los productos

REACCIONES NO ELEMENTALES

La transformación ocurre **a través de un conjunto de reacciones (mecanismo de la reacción)**, en las que se van generando varios compuestos intermedios de reacción, que concluyen en la formación de productos

Cada una de las etapas individuales que lo forman se considera como una **reacción elemental**

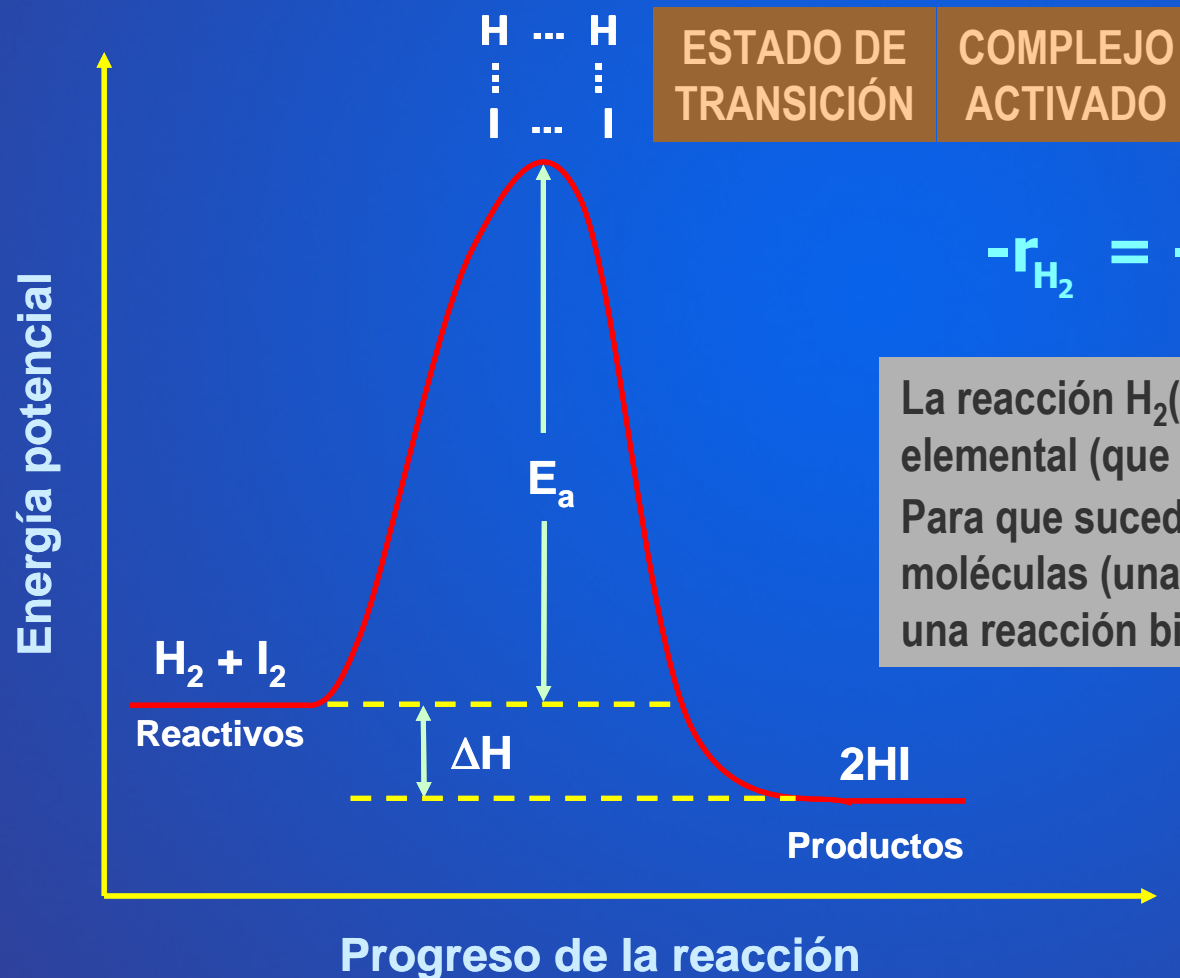
La **suma de las etapas individuales** da como resultado **la reacción global**

REACCIONES ELEMENTALES

DEFINICIÓN

La reacción tiene lugar en **una única etapa**

Mediante una **interacción directa** entre las **moléculas de reactivos**, que da lugar a la formación un **único complejo activado**, se generan los **productos**



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

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 única etapa)

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

REACCIONES ELEMENTALES

MOLECULARIDAD

Se llama **molecularidad** al número de moléculas de reactivos que colisionan simultáneamente para formar el complejo activo en una reacción elemental (**número de moléculas que intervienen en una reacción elemental**)

Se trata de un número **entero y positivo**

Se distinguen reacciones **unimoleculares**, **bimoleculares**, **termoleculares**

En las reacciones elementales la **molecularidad coincide con el orden global** de la reacción

Molecularidad	Reacción elemental	Ecuación cinética
Unimolecular	$A \rightarrow \text{productos}$	kC_A
Bimolecular	$A + A \rightarrow \text{productos}$	kC_A^2
Bimolecular	$A + B \rightarrow \text{productos}$	$kC_A C_B$
Termolecular	$A + A + A \rightarrow \text{productos}$	kC_A^3
Termolecular	$A + A + B \rightarrow \text{productos}$	$kC_A^2 C_B$
Termolecular	$A + B + C \rightarrow \text{productos}$	$kC_A C_B C_C$

REACCIONES NO ELEMENTALES

DEFINICIÓN

Reacción que transcurre en **varias etapas elementales secuenciales** (que conforman el **mecanismo de la reacción**) en las que aparecen varios **intermedios de reacción**, y que concluye en la formación de productos

La **suma** de las **etapas individuales** es la **reacción global**

El mecanismo de reacción debe **ser corroborado experimentalmente** ya que pueden existir varios mecanismos que expliquen la reacción de estudio

Características de los productos intermedios

Son muy reactivos

Existen en concentraciones muy bajas

Su vida es muy corta

Naturaleza de los productos intermedios

Radicales libres: átomos o grupos atómicos con electrones desapareados

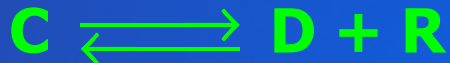
Iones: átomos, moléculas o grupos atómicos cargados eléctricamente

Moléculas muy reactivas

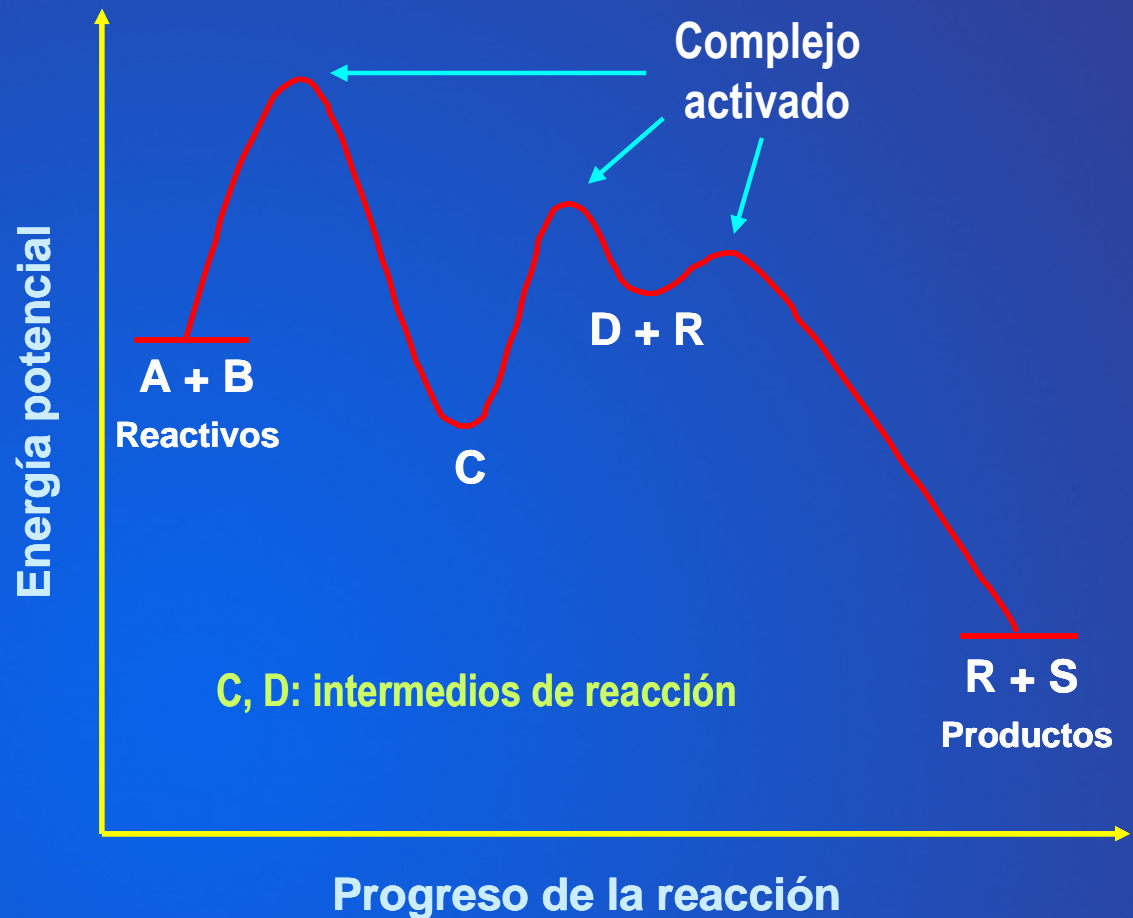
Complejos de transición: iones inestables de moléculas que pueden descomponerse para dar productos o bien volver a formar moléculas en estado normal

REACCIONES NO ELEMENTALES

EJEMPLO



MECANISMO DE REACCIÓN



- ✓ Los **intermedios** corresponden a los **mínimos de la curva de energía**
- ✓ El **tiempo de vida** de estos intermedios depende de la profundidad de este mínimo. A mayor profundidad mayor tiempo de vida
- ✓ En una reacción con varias etapas, se forma un **complejo activado en cada una de ellas** (representados por los **máximos de energía** y con una **vida** extremadamente **corta**)

REACCIONES NO ELEMENTALES

CONCEPTO DE ETAPA CONTROLANTE

La **etapa controlante o limitante** de un mecanismo de reacción:

- ✓ Es la **etapa más lenta** de entre las que componen el mecanismo
- ✓ Su **velocidad de reacción será la velocidad de la reacción global** (el resto de las etapas son mucho más rápidas y estarán en el equilibrio)
- ✓ Una reacción nunca puede ocurrir más rápido que su etapa más lenta



La reacción global es la suma de las dos etapas elementales

NO_3 es un intermedio de reacción y generalmente no se puede cuantificar

En la etapa controlante (más lenta) intervienen dos moléculas de NO_2

$$-r_{\text{NO}_2} = -r_{\text{CO}} = kC_{\text{NO}_2}^2$$

La ecuación cinética de una reacción no elemental debe estar definida únicamente en función de las especies que aparecen en la reacción global

REACCIONES NO ELEMENTALES

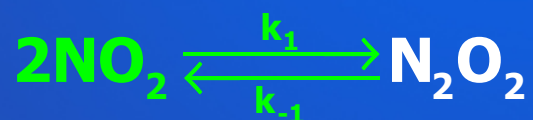
En ocasiones la determinación de la ecuación cinética de una reacción que ocurre a través de varias etapas es más compleja, ya que en la ecuación cinética de la reacción controlante aparecen el término de concentración correspondiente a algún producto intermedio



EJEMPLO (I)

Experimentalmente se ha determinado que la ecuación cinética de la reducción de NO con hidrógeno es $-r_{\text{NO}} = kC_{\text{NO}}^2C_{\text{H}_2}$

A partir del mecanismo de reacción postulado comprobar que la ecuación cinética de esta reacción no elemental coincide con la encontrada de forma experimental



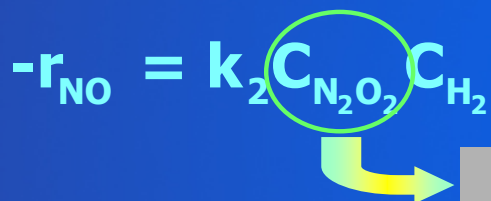
1. Etapa reversible rápida

2. Etapa lenta

3. Etapa rápida

REACCIONES NO ELEMENTALES

- ✓ La etapa controlante determina la ecuación cinética de la reacción global, y en ella aparece la concentración del intermedio N_2O_2
- ✓ Es necesario re-formular la ecuación cinética eliminando este término
- ✓ Para ello aplicaremos la hipótesis del estado estacionario
- ✓ Esta simplificación asume que la velocidad de formación de este compuesto y la velocidad de desaparición es nula



Ecuación cinética de la etapa controlante =
Ecuación cinética de la reacción global

Este término debe ser eliminado de la ecuación cinética

APLICACIÓN DE LA
HIPÓTESIS DEL ESTADO
ESTACIONARIO PARA N_2O_2

$$r_{N_2O_2} = k_1 C_{NO}^2 - k_{-1} C_{N_2O_2} - k_2 C_{N_2O_2} C_{H_2} = 0$$

$$C_{N_2O_2} = \frac{k_1 C_{NO}^2}{k_{-1} + k_2 C_{H_2}} \xrightarrow{k_2 \ll k_{-1}} C_{N_2O_2} = \frac{k_1 C_{NO}^2}{k_{-1}}$$

$$-r_{NO} = k_2 C_{N_2O_2} C_{H_2} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} C_{NO}^2 C_{H_2} = k C_{NO}^2 C_{H_2} \quad k = k_2 (k_1 / k_{-1})$$

REACCIONES NO ELEMENTALES

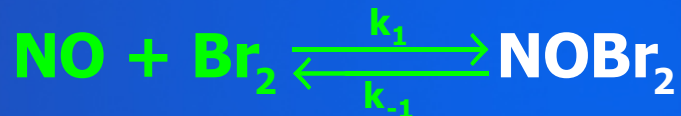
EJEMPLO (II)

Experimentalmente se ha determinado que la ecuación cinética de la reacción de NO con bromo molecular es $-r_{\text{NO}} = kC_{\text{NO}}^2 C_{\text{Br}_2}$

A partir del mecanismo de reacción postulado comprobar que la ecuación cinética de esta reacción no elemental coincide con la encontrada de forma experimental



Reacción global



1. Etapa reversible rápida



2. Etapa lenta

$$-r_{\text{NO}} = k_2 C_{\text{NOBr}_2} C_{\text{NO}}$$

Ecuación cinética de la etapa controlante =
Ecuación cinética de la reacción global

Este término debe ser eliminado de la ecuación cinética

APLICACIÓN DE LA
HIPÓTESIS DEL ESTADO
ESTACIONARIO PARA NOBr_2

$$r_{\text{NOBr}_2} = k_1 C_{\text{NO}} C_{\text{Br}_2} - k_{-1} C_{\text{NOBr}_2} - k_2 C_{\text{NOBr}_2} C_{\text{NO}} = 0$$

$$C_{\text{NOBr}_2} = \frac{k_1 C_{\text{NO}} C_{\text{Br}_2}}{k_{-1} + k_2 C_{\text{NO}}}$$

REACCIONES NO ELEMENTALES

EJEMPLO (II)

La aplicación de la hipótesis del estado estacionario para el intermedio NOBr requiere analizar en qué reacciones se forma este compuesto y en qué reacciones se descompone

$$-r_{\text{NO}} = k_2 C_{\text{NO}}^2 C_{\text{Br}_2} \quad C_{\text{NOBr}} = \frac{k_1 C_{\text{NO}} C_{\text{Br}_2}}{k_{-1} + k_2 C_{\text{NO}}}$$

$$-r_{\text{NO}} = k_2 C_{\text{NOBr}} C_{\text{NO}} = k_2 \frac{k_1 C_{\text{NO}} C_{\text{Br}_2}}{k_{-1} + k_2 C_{\text{NO}}} C_{\text{NO}}$$

$$\xrightarrow{k_2 \ll k_{-1}} -r_{\text{NO}} = k_2 \frac{k_1 C_{\text{NO}} C_{\text{Br}_2}}{k_{-1}} C_{\text{NO}} = k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{Br}_2}$$

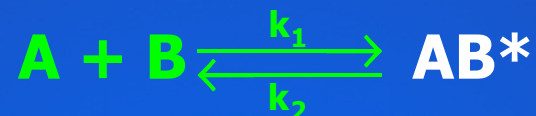
$$k = k_2 (k_1 / k_{-1})$$

$$-r_{\text{NO}} = k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{Br}_2}$$

REACCIONES NO ELEMENTALES

EJEMPLO (III)

Deducir la ecuación cinética de la reacción $2A + B \rightleftharpoons A_2B$ que transcurre según el siguiente mecanismo



$$r_{A_2B} = k_3 C_{AB^*} C_A - k_4 C_{A_2B}$$

$$\frac{dC_{AB^*}}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_{AB^*} - k_3 C_{AB^*} C_A + k_4 C_{A_2B} = 0$$

$$C_{AB^*} = \frac{k_1 C_A C_B + k_4 C_{A_2B}}{k_2 + k_3 C_A}$$

REACCIONES NO ELEMENTALES

EJEMPLO (III)


$$r_{A_2B} = k_3 C_{AB^*} C_A - k_4 C_{A_2B} \quad C_{AB^*} = \frac{k_1 C_A C_B + k_4 C_{A_2B}}{k_2 + k_3 C_A}$$

$$r_{A_2B} = \frac{k_1 k_3 C_A^2 C_B - k_2 k_4 C_{A_2B}}{k_2 + k_3 C_A}$$

Si $k_4 \ll k_1, k_3$

$$r_{A_2B} = \frac{k_1 k_3 C_A^2 C_B}{k_2 + k_3 C_A}$$



$$r_{A_2B} = \frac{(k_1 k_3 / k_2) C_A^2 C_B}{1 + (k_3 / k_2) C_A} = \frac{k C_A^2 C_B}{1 + k' C_A}$$

$$k = (k_1 k_3) / k_2$$
$$k' = k_3 / k_2$$

El siguiente paso sería confirmar a partir de datos experimentales si la ecuación cinética propuesta coincide con la ecuación cinética determinada experimentalmente.

Si esto no fuera así, habría que dentro del mecanismo propuesto realizar otras suposiciones con respecto al valor relativo de las constantes cinéticas implicadas o proponer un nuevo mecanismo y deducir la ecuación cinética correspondiente

REACCIONES NO ELEMENTALES

ESTRATEGIAS PARA DETERMINACIÓN DE LA ECUACIÓN CINÉTICA

- ❑ **Planteamiento** de los posibles **mecanismos** de la reacción de estudio que implican la formación y subsecuente desaparición de una o varias **especies intermedias**
- ❑ Utilización de herramientas (**métodos simplificados**) para la deducción de ecuaciones cinéticas
 - hipótesis de estado estacionario
 - hipótesis de etapas en equilibrio
- ❑ **Comparación** de las curvas experimentales con las correspondientes a la ecuación cinética deducida

REACCIONES NO ELEMENTALES

ESTRATEGIAS PARA DETERMINACIÓN DE LA ECUACIÓN CINÉTICA

HIPÓTESIS DE ESTADO ESTACIONARIO

Los mecanismos de reacción consideran frecuentemente la existencia de compuestos intermedios

Debido a su alta reactividad, tras su formación se consumen rápidamente en otras etapas y su concentración en el medio de reacción es muy baja



La **aproximación del estado estacionario** supone que la concentración no varía con el tiempo

la velocidad de formación es igual a la de desaparición

B: compuesto intermedio

$$\frac{dC_B}{dt} = 0 = \sum_{\text{formación}} r_B - \sum_{\text{desaparición}} r_B$$

REACCIONES NO ELEMENTALES

ESTRATEGIAS PARA DETERMINACIÓN DE LA ECUACIÓN CINÉTICA

HIPÓTESIS DE ETAPAS EN EQUILIBRIO

La consideración de la reversibilidad en las diferentes etapas de un mecanismo supone la introducción de las ecuaciones cinéticas correspondientes a las reacciones inversas y aumenta la complejidad de la resolución

En mecanismos donde se consideran etapas reversibles que se producen a una velocidad elevada con relación a otras, es habitual utilizar la aproximación de que la etapa se encuentra en equilibrio químico

Esto permite relacionar directamente las concentraciones de reactivos y productos entre sí mediante la constante de equilibrio correspondiente

EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN CON EN EL TIEMPO EN REACCIONES QUÍMICAS

En este apartado se analizarán los perfiles de concentración con el tiempo de reacciones en las que participan uno o más reactivos, en función de los órdenes parciales de los reactivos

Estas ecuaciones cinéticas pueden describir reacciones elementales o de reacciones no elementales. Sin embargo, el tipo de reacción no influye en cómo es la evolución de la concentración con el tiempo

En todos los casos que se estudiarán se asumirá que el volumen de reacción (V) es constante (no varía con el tiempo)

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} \quad V=\text{cte}$$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = [k(T)] \cdot [f(C_A, C_B, \dots)]$$

$$-r_A = \frac{N_{A_0}}{V} \frac{dX_A}{dt} = C_{A_0} \frac{dX_A}{dt} = [k(T)] \cdot [f(X_A, C_{A_0}, C_{B_0}, \dots)]$$

EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN CON EN EL TIEMPO EN REACCIONES QUÍMICAS

REACCIONES CON UN ÚNICO REACTIVO DE PRIMER ORDEN



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

$$-\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{C_{A_0}}{C_A} = kt$$

$$C_A = C_{A_0} \exp(-kt)$$

$$-r_A = -\frac{d(C_{A_0}(1 - X_A))}{dt} = C_{A_0} \frac{dX_A}{dt} = kC_{A_0}(1 - X_A)$$

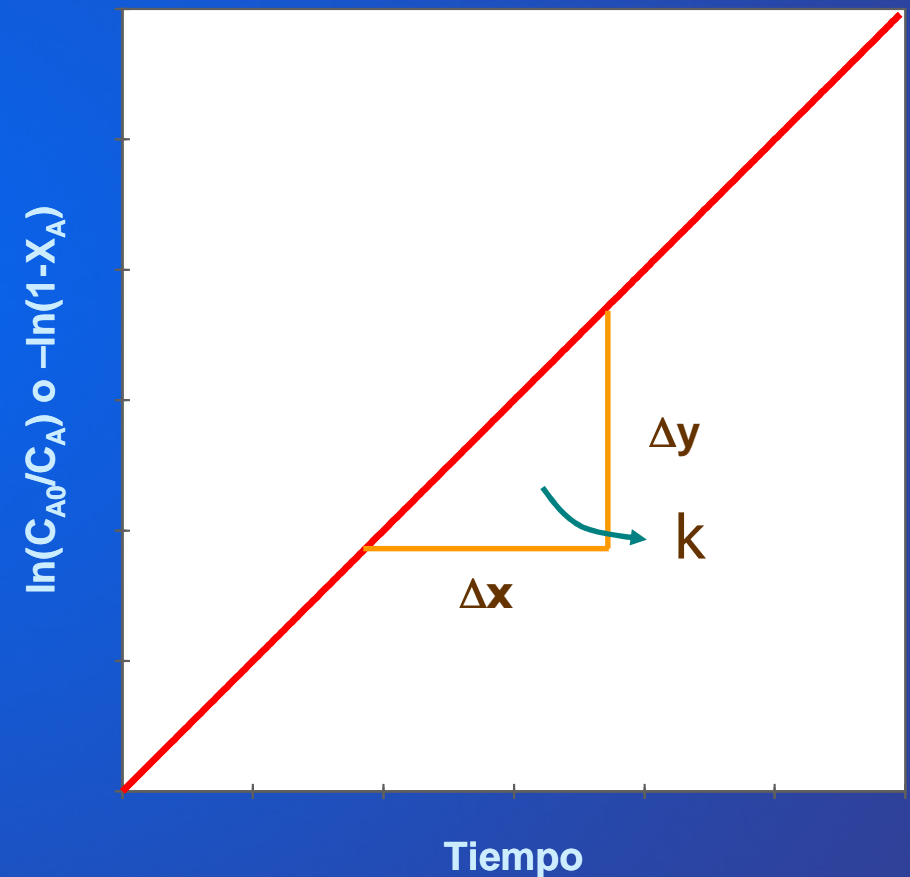
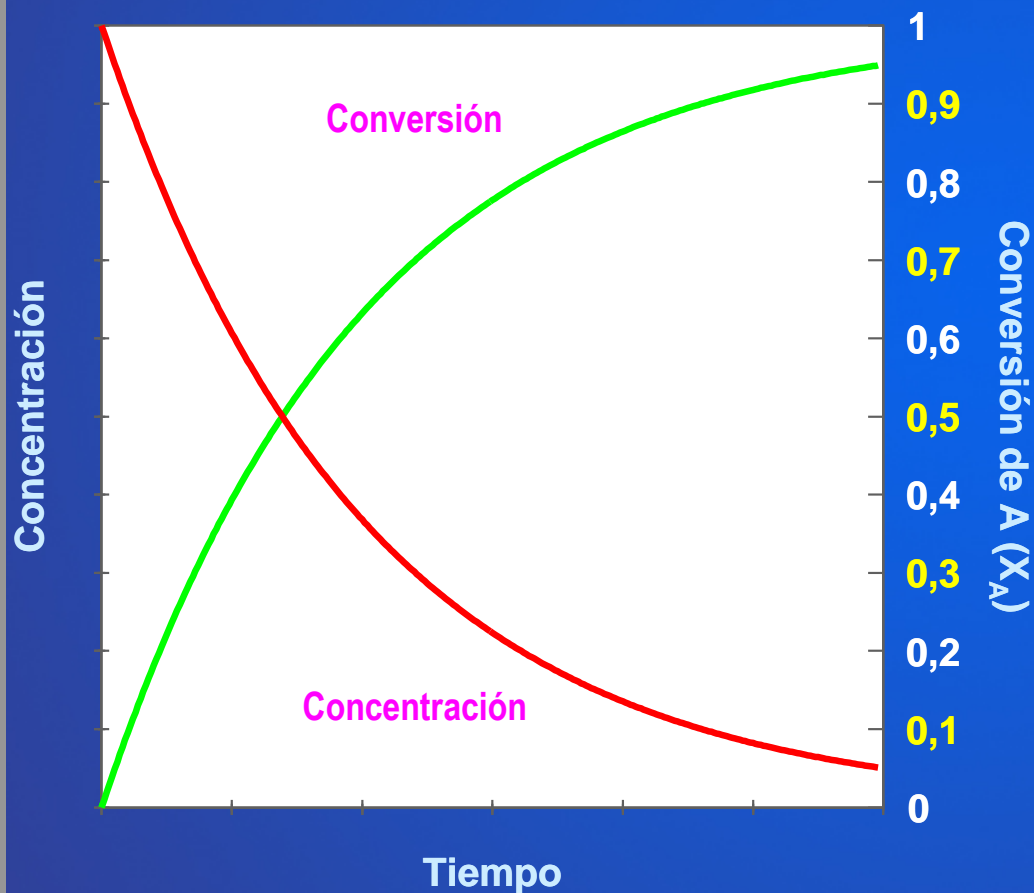
$$-\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1 - X_A} = k \int_0^t dt \quad -\ln(1 - X_A) = kt \quad X_A = 1 - \exp(-kt)$$

EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN CON EN EL TIEMPO EN REACCIONES QUÍMICAS

REACCIONES CON UN ÚNICO REACTIVO DE PRIMER ORDEN



Reacción irreversible



EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN CON EN EL TIEMPO EN REACCIONES QUÍMICAS

REACCIONES CON UN ÚNICO REACTIVO DE ORDEN n ($n \neq 1$)



Reacción irreversible

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n$$

$$-\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^n} = k \int_0^t dt$$

$$C_A^{1-n} = C_{A_0}^{1-n} + (n-1)kt$$

$n=0$

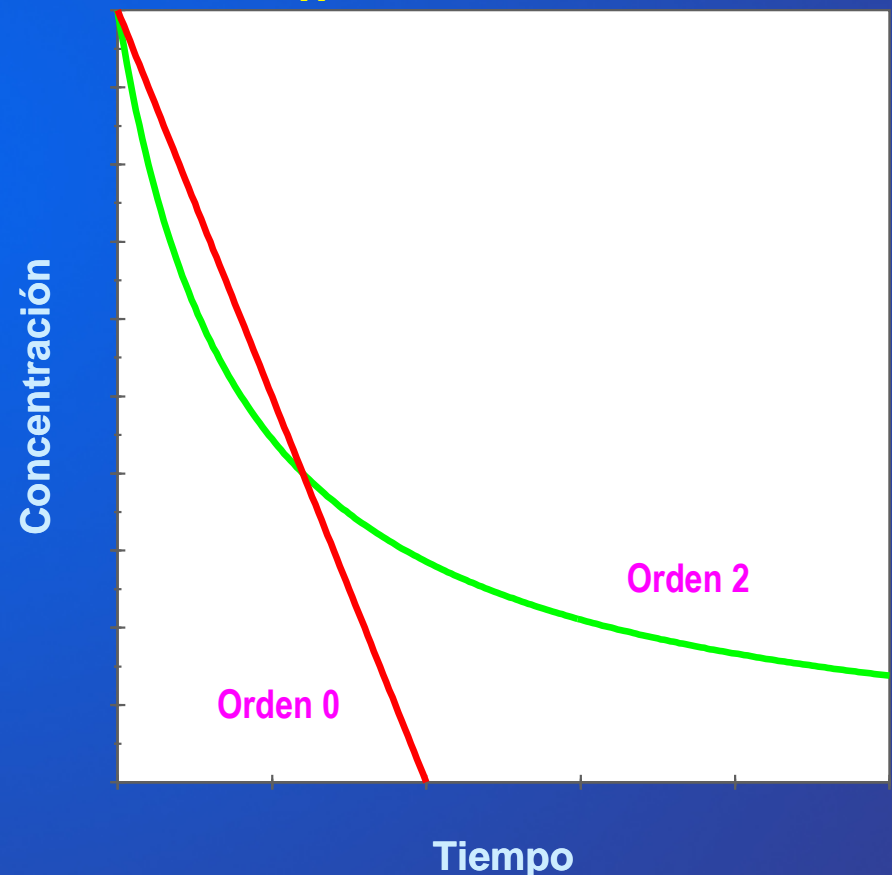
$$C_A = C_{A_0} - kt$$

$n=1,5$

$$\frac{1}{C_A^{0,5}} = \frac{1}{C_{A_0}^{0,5}} + 0,5kt$$

$n=2$

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A_0}} + kt$$



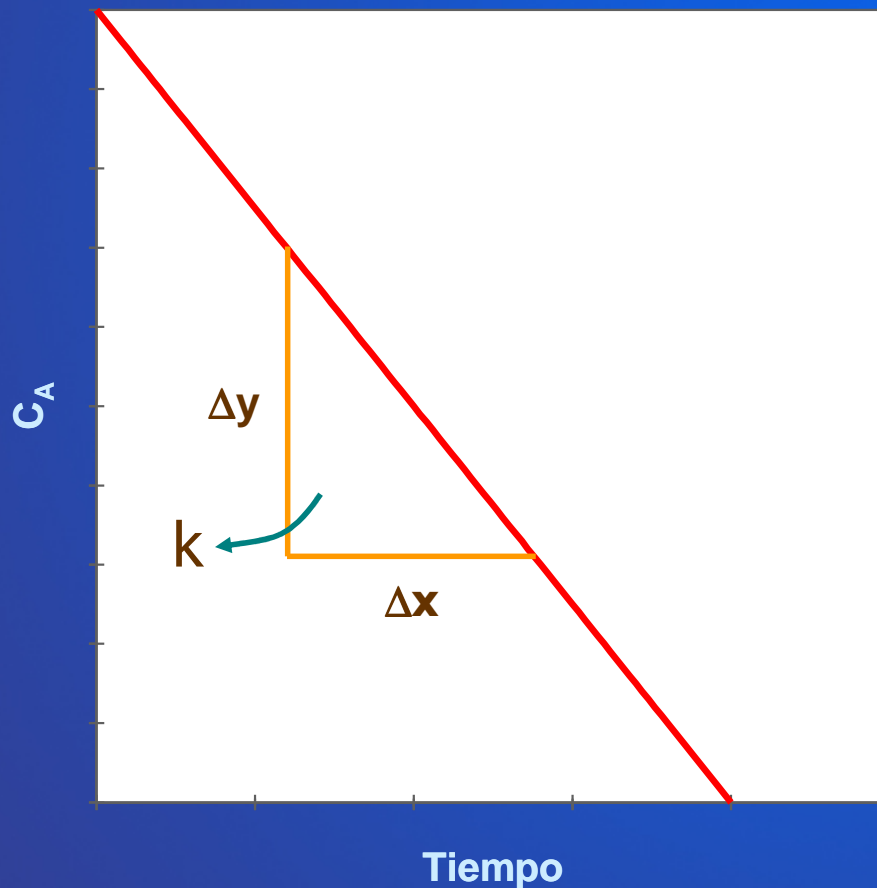
EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN CON EN EL TIEMPO EN REACCIONES QUÍMICAS

REACCIONES CON UN ÚNICO REACTIVO DE ORDEN n ($n \neq 1$)



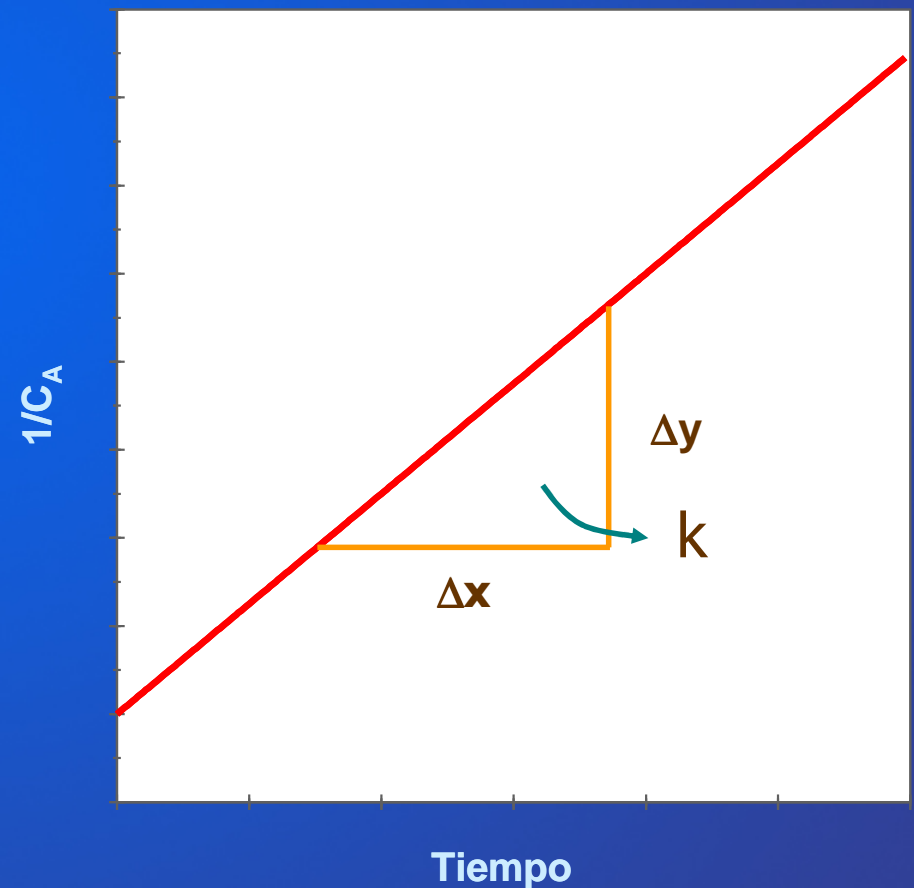
ORDEN 0

$$C_A = C_{A_0} - kt$$



ORDEN 2

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A_0}} + kt$$



EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN CON EN EL TIEMPO EN REACCIONES QUÍMICAS

REACCIONES CON MÁS DE UN REACTIVO



$$-r_A = kC_A^{n_A}C_B^{n_B} \qquad C_B = C_{B_0} - \frac{b}{a}(C_{A_0} - C_A)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^{n_A} \left[C_{B_0} - \frac{b}{a}(C_{A_0} - C_A) \right]^{n_B}$$

EJEMPLO

Reacción elemental irreversible $n_A=n_B=1$ ($a=b=1$)

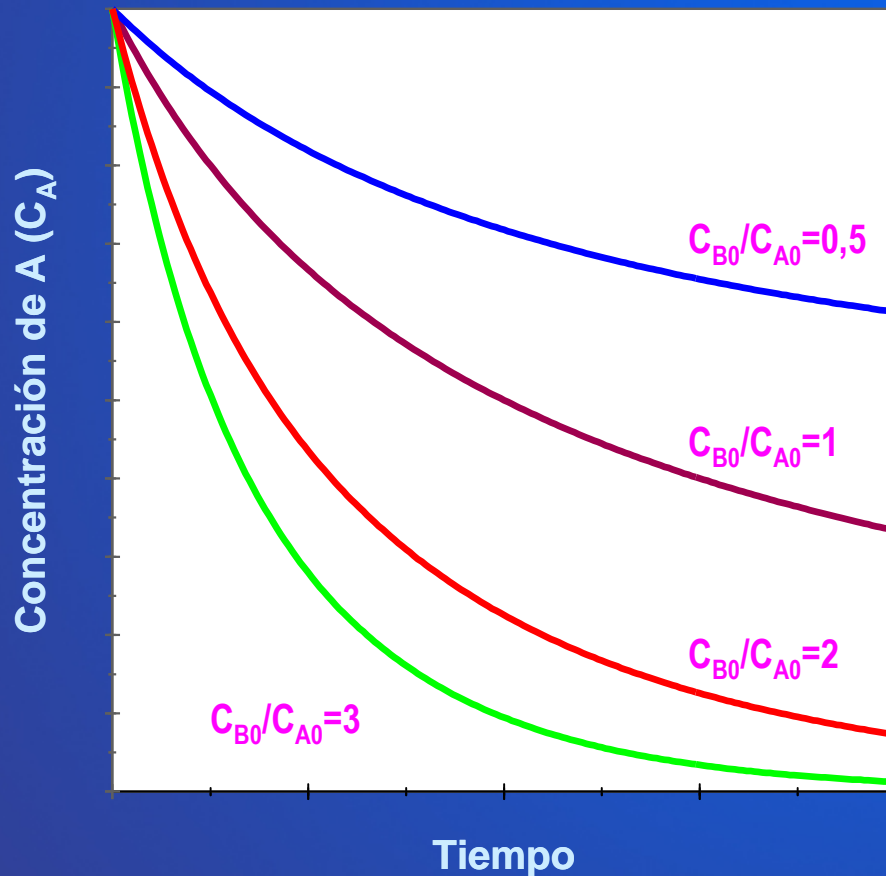
$$\frac{dC_A}{C_A \left[C_A + (C_{B_0} - C_{A_0}) \right]} = -kdt$$

$$\frac{1}{C_{B_0} - C_{A_0}} \ln \frac{C_A C_{B_0}}{C_{A_0} \left[C_A + (C_{B_0} - C_{A_0}) \right]} = -kt$$

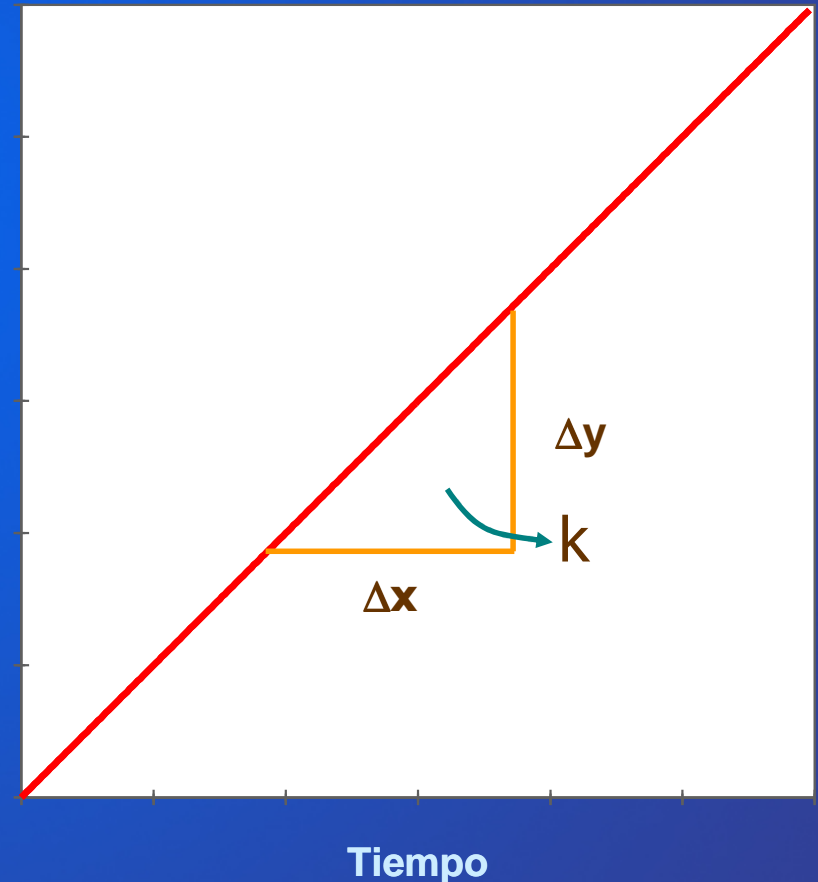
EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN EN REACCIONES ELEMENTALES

REACCIONES CON MÁS DE UN REACTIVO

$$C_A = \frac{C_{B_0} - C_{A_0}}{\frac{C_{B_0}}{C_{A_0}} \exp[k(C_{B_0} - C_{A_0})t] - 1}$$



$$\left[\frac{1}{C_B - C_A} \ln \frac{C_B C_{A_0} [C_A + (C_B - C_A)]}{C_A C_{B_0} [C_B + (C_A - C_B)]} \right]$$



EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN CON EN EL TIEMPO EN REACCIONES QUÍMICAS

REACCIONES REVERSIBLES CON UN ÚNICO REACTIVO



$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_{-1} C_R = k_1 C_A - k_{-1} (C_{A_0} - C_A)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_{A_{eq.}} - k_{-1} (C_{A_0} - C_{A_{eq.}}) = 0$$

En el equilibrio

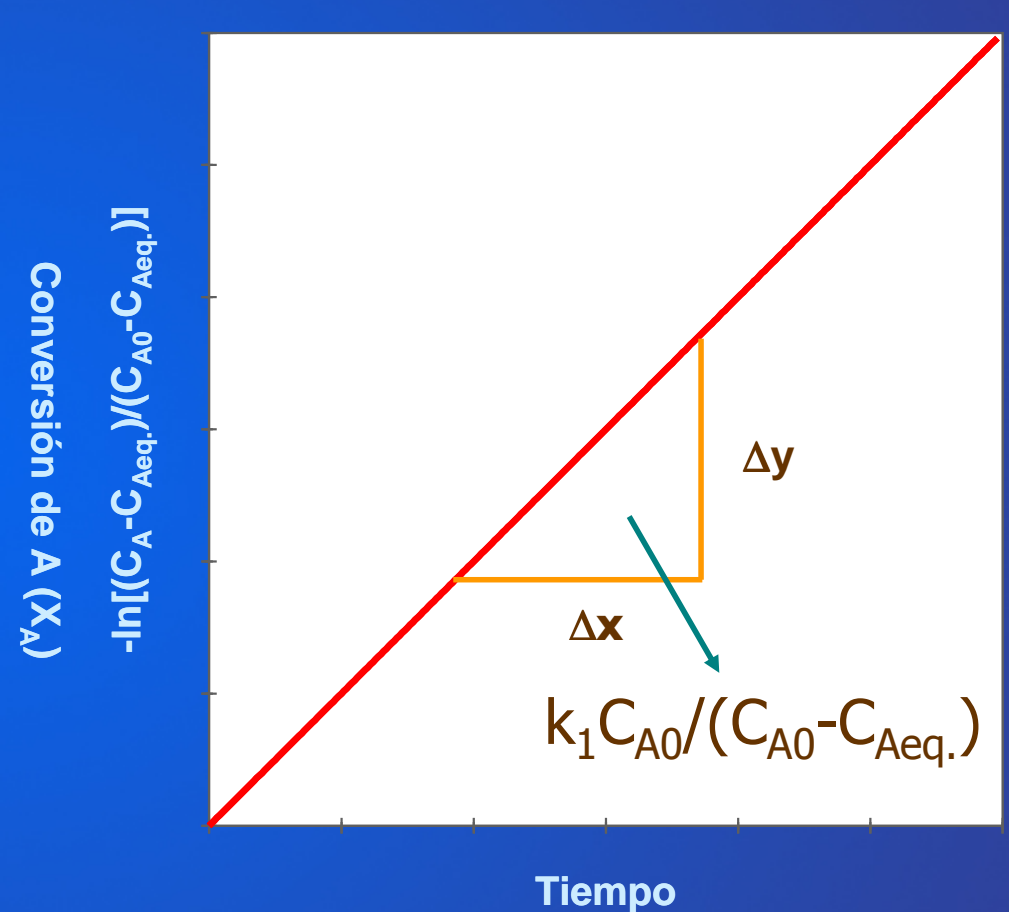
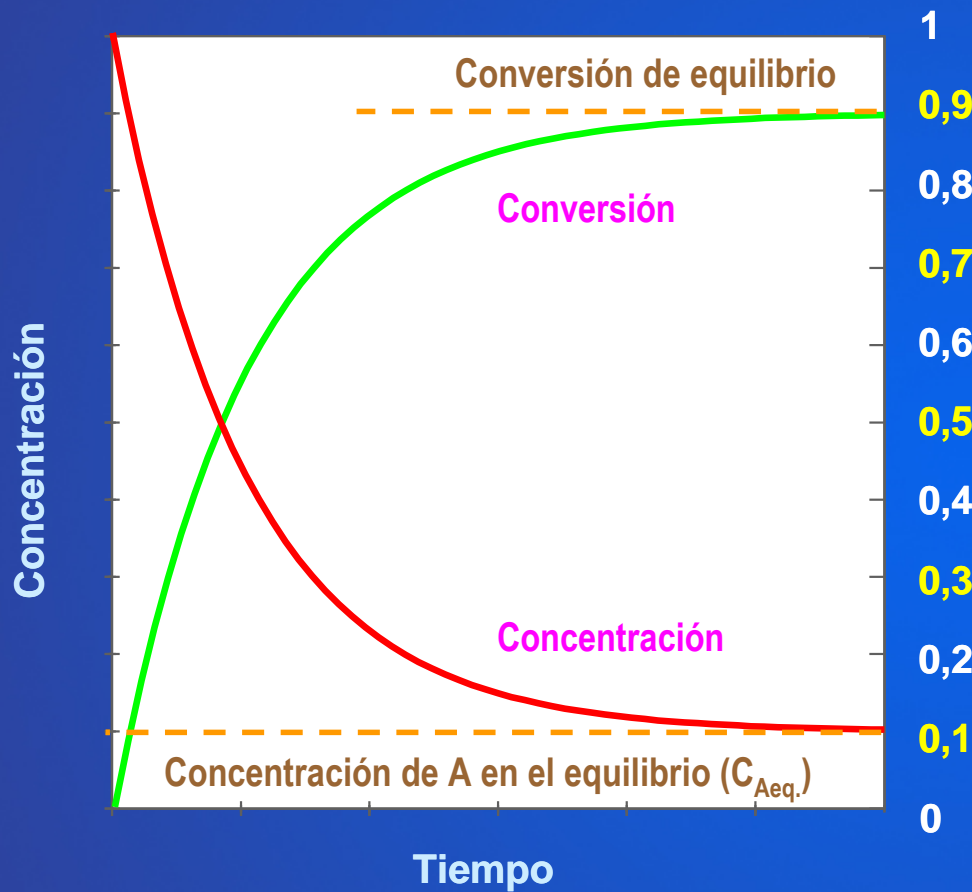
$$k_1 C_{A_{eq.}} = k_{-1} (C_{A_0} - C_{A_{eq.}})$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_{A_0}}{C_{A_0} - C_{A_{eq.}}} (C_A - C_{A_{eq.}})$$

$$-\ln \frac{(C_A - C_{A_{eq.}})}{(C_{A_0} - C_{A_{eq.}})} = k_1 \frac{C_{A_0}}{C_{A_0} - C_{A_{eq.}}} t$$

EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN CON EN EL TIEMPO EN REACCIONES QUÍMICAS

REACCIONES REVERSIBLES CON UN ÚNICO REACTIVO



$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K = \frac{C_{R_{eq.}}}{C_{A_{eq.}}} = \frac{(C_{A_0} - C_{A_{eq.}})}{C_{A_{eq.}}}$$

Conocido k_1 , $C_{A_{eq.}}$ y $C_{R_{eq.}}$ se puede calcular k_2 .
Alternativamente k_2 se puede obtener a partir de k_1 y la constante de equilibrio K (termodinámica)

MÁS SOBRE REACCIONES NO ELEMENTALES

En **algunos tipos de reacciones no elementales** (aquellas que no ocurren en una única etapa) el proceso de transformación de reactivos en productos se desarrolla a través de un mecanismo que involucra la **formación de varios productos estables**

Las **reacciones (mecanismos)** de esta naturaleza son:

- mecanismos con etapas en serie
- mecanismos con etapas en paralelo
- reacciones autocatalíticas

Como consecuencia de las diferentes etapas que intervienen en el mecanismo de reacción, **los reactivos puede conducir a varios productos de diferente interés**

SELECTIVIDAD

La **selectividad** es un índice del rendimiento de la reacción

$$S = \frac{r_{\text{PRODUCTO}}}{-r_{\text{REACTIVO}}}$$

$$S = \frac{C_R}{C_{A_0} - C_A}$$

MÁS SOBRE REACCIONES NO ELEMENTALES

MECANISMO DE REACCIÓN EN SERIE

Los mecanismos de reacción **en serie** corresponden a sistemas donde el producto de una de las reacciones actúa como reactivo en otra reacción

EJEMPLO

Reacciones en serie de primer orden



$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad r_B = \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \quad r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_2 C_B$$

$$C_A = C_{A_0} \exp(-k_1 t) \quad \frac{dC_B}{dt} + k_2 C_B = k_1 C_{A_0} \exp(-k_1 t)$$

$$C_B = \frac{C_{A_0} k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] + C_{B_0} \exp(-k_2 t)$$

MÁS SOBRE REACCIONES NO ELEMENTALES

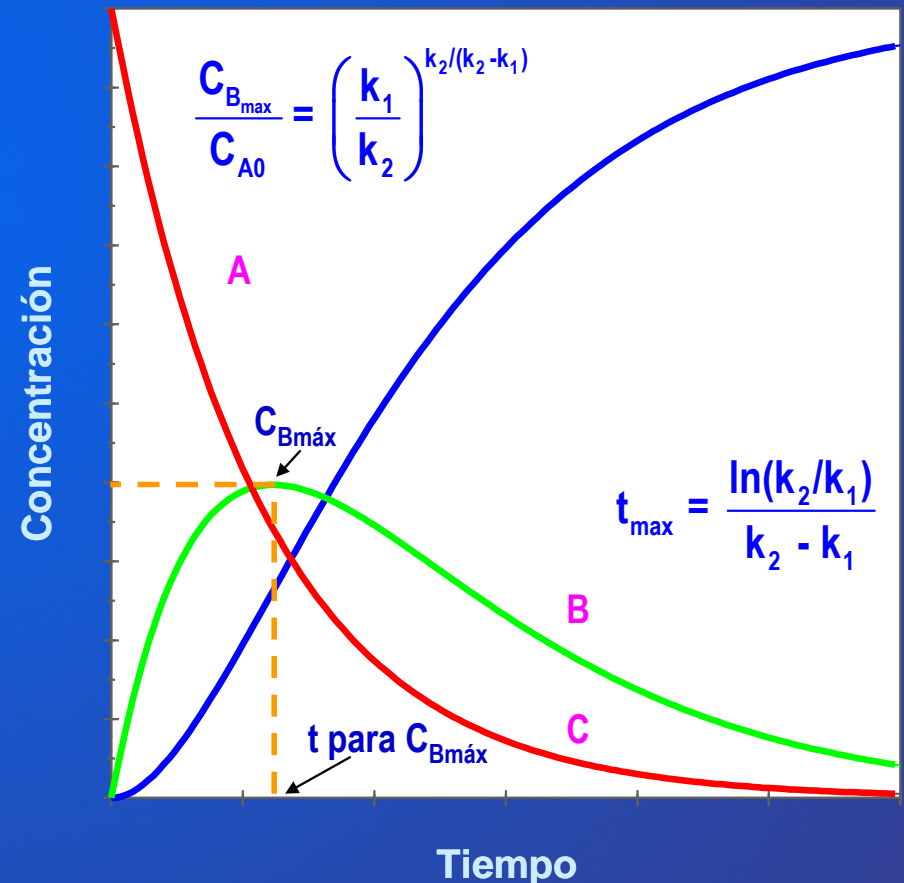
MECANISMO DE REACCIÓN EN SERIE

$$C_{A_0} + C_{B_0} + C_{R_0} = C_A + C_B + C_R$$

$$C_R = C_{A_0} \left[1 - \frac{k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)}{k_2 - k_1} \right] + C_{B_0} [1 - \exp(-k_2 t)] + C_{R_0}$$

$$S_B = \frac{C_B}{C_{A_0} - C_A} =$$

$$= \frac{k_1}{k_2 - k_1} \frac{\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)}{1 - \exp(-k_1 t)}$$



MÁS SOBRE REACCIONES NO ELEMENTALES

MECANISMO DE REACCIÓN EN PARALELO

Los mecanismos de reacción **en paralelo** corresponden a sistemas donde **un reactivo participa simultáneamente en dos reacciones elementales** para dar lugar a productos diferentes

EJEMPLO

Reacciones en paralelo de primer orden



$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A \quad r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A \quad r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A$$

$$\frac{dC_A}{C_A} = -(k_1 + k_2)dt = -k'dt$$

$$C_A = C_{A_0} \exp(-k't)$$

MÁS SOBRE REACCIONES NO ELEMENTALES

MECANISMO DE REACCIÓN EN PARALELO

$$\int_{C_{R_0}}^{C_R} dC_R = k_1 C_{A_0} \int_0^t \exp(-k't) dt$$

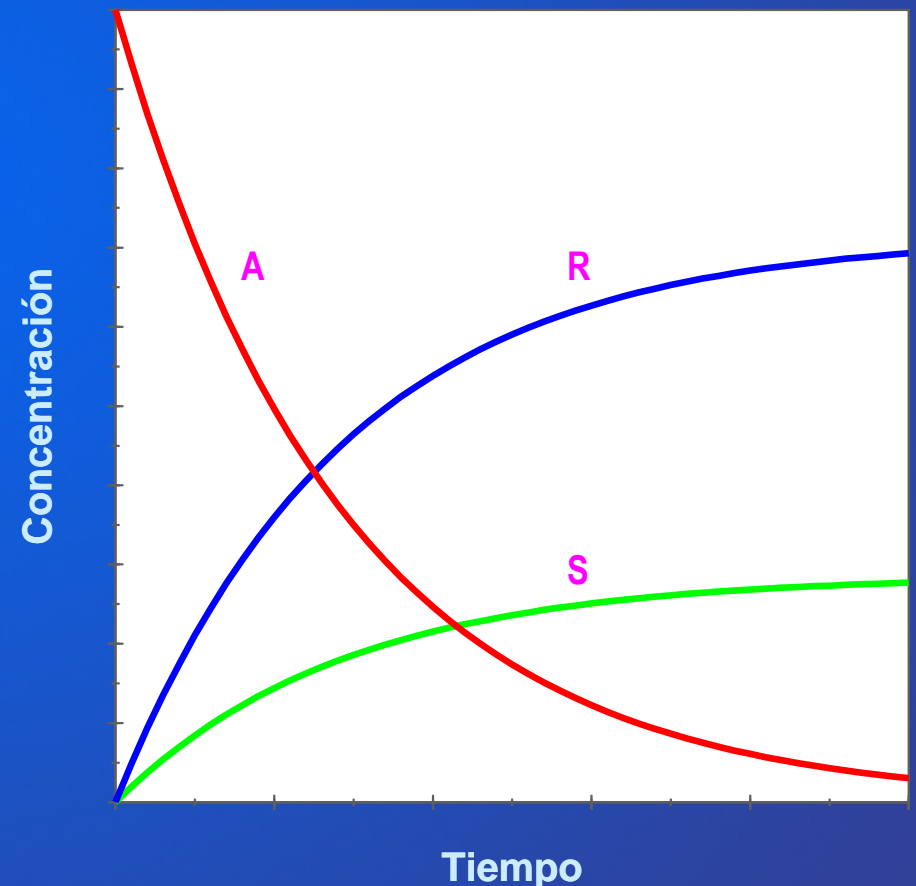
$$C_R = C_{R_0} + \frac{k_1 C_{A_0}}{k'} [1 - \exp(-k't)]$$

$$\int_{C_{S_0}}^{C_S} dC_S = k_2 C_{A_0} \int_0^t \exp(-k't) dt$$

$$C_S = C_{S_0} + \frac{k_2 C_{A_0}}{k'} [1 - \exp(-k't)]$$

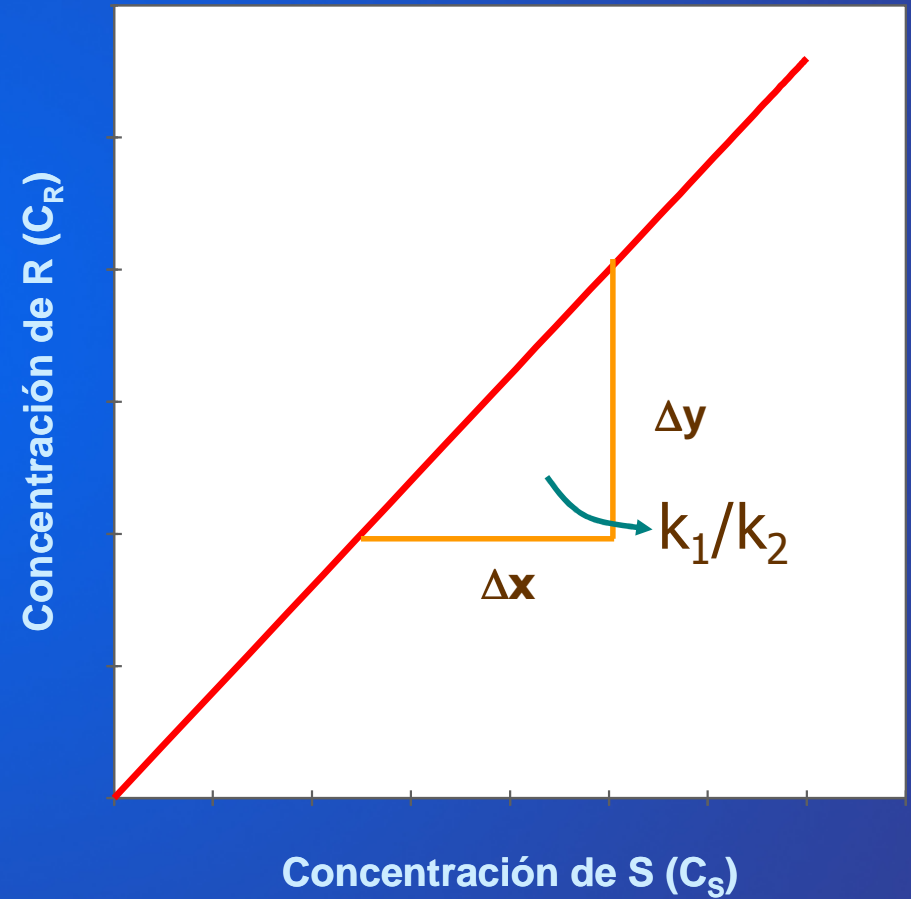
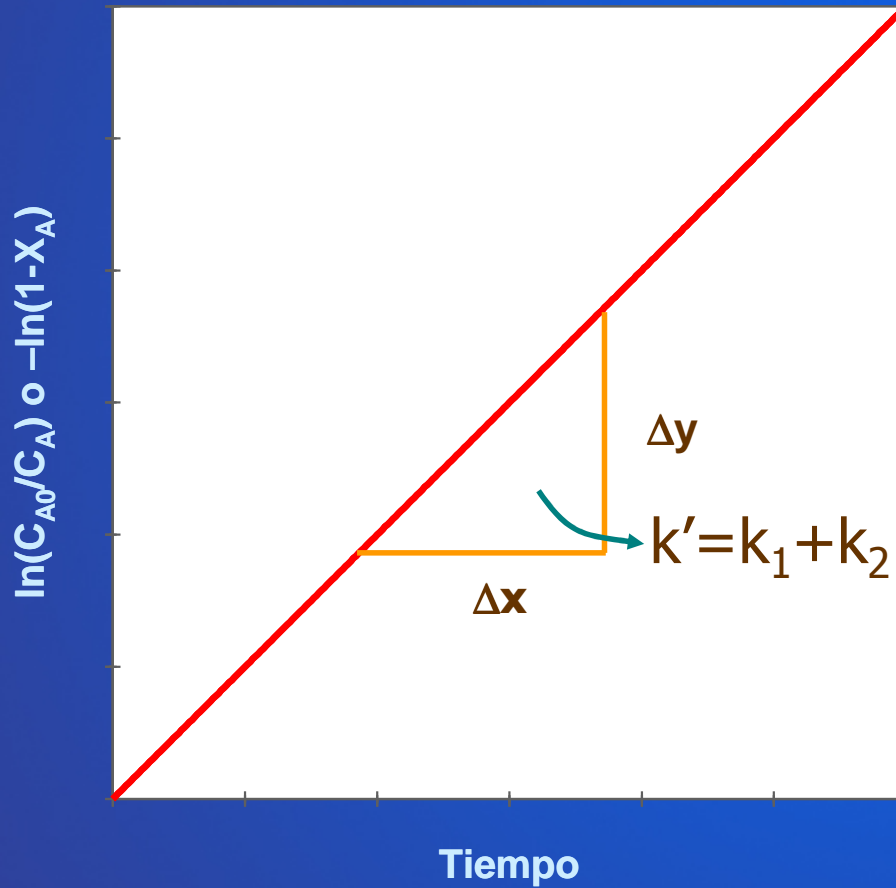
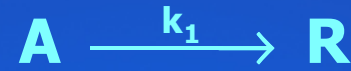
$$\frac{C_R - C_{R_0}}{C_S - C_{S_0}} = \frac{k_1}{k_2}$$

$$S_R = \frac{C_R}{C_{A_0} - C_A} = \frac{k_1}{k'} = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$$



MÁS SOBRE REACCIONES NO ELEMENTALES

MECANISMO DE REACCIÓN EN PARALELO



MÁS SOBRE REACCIONES NO ELEMENTALES

MECANISMO DE REACCIÓN AUTOCATALÍTICO

Los mecanismos de reacción **autocatalíticos** corresponden a sistemas donde **uno de los productos formados en la reacción actúa como catalizador** participando en otra etapa del mecanismo cuya velocidad de reacción es más rápida que la primera

EJEMPLO

Reacción autocatalítica de primer orden



$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A C_R \quad C_R = C_{A_0} - C_A$$

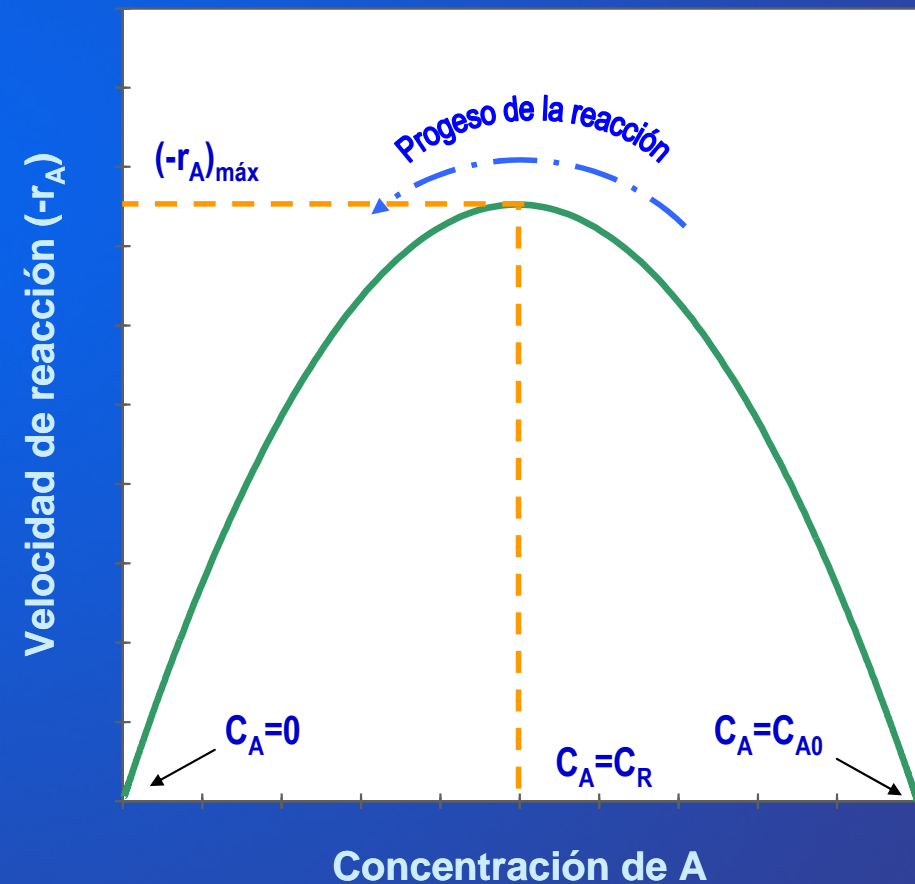
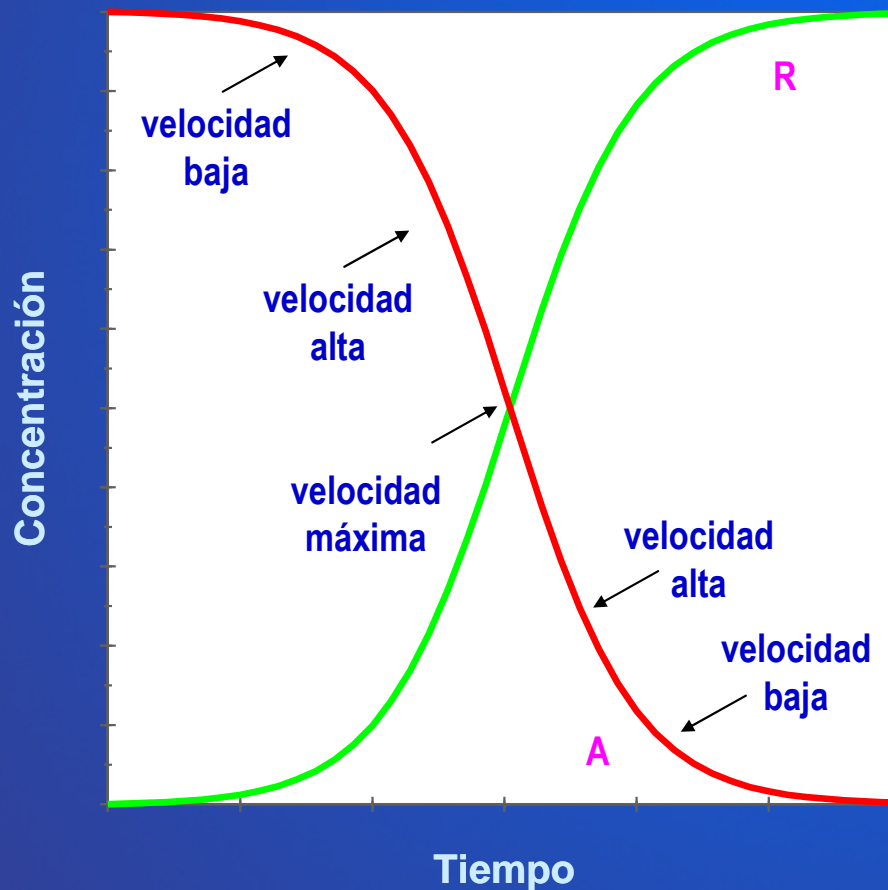
$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A (C_{A_0} - C_A)$$

$$\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A [k_2 C_A - (k_1 + k_2 C_{A_0})]} = \int_0^t dt$$

MÁS SOBRE REACCIONES NO ELEMENTALES

MECANISMO DE REACCIÓN AUTOCATALÍTICO

$$C_A = \frac{C_{A_0} (k_1 + k_2 C_{A_0}) \exp[-(k_1 + k_2 C_{A_0})t]}{k_1 + k_2 C_{A_0} \exp[-(k_1 + k_2 C_{A_0})t]}$$



MÁS SOBRE REACCIONES NO ELEMENTALES

MECANISMO DE REACCIÓN AUTOCATALÍTICO

Se puede suponer que la constante cinética de la reacción (auto) catalítica (k_2) se mucho mayor que la constante de la reacción no catalizada (k_1)



$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \cancel{k_1 C_A} + k_2 C_A C_R \quad C_R = C_{A_0} - C_A$$

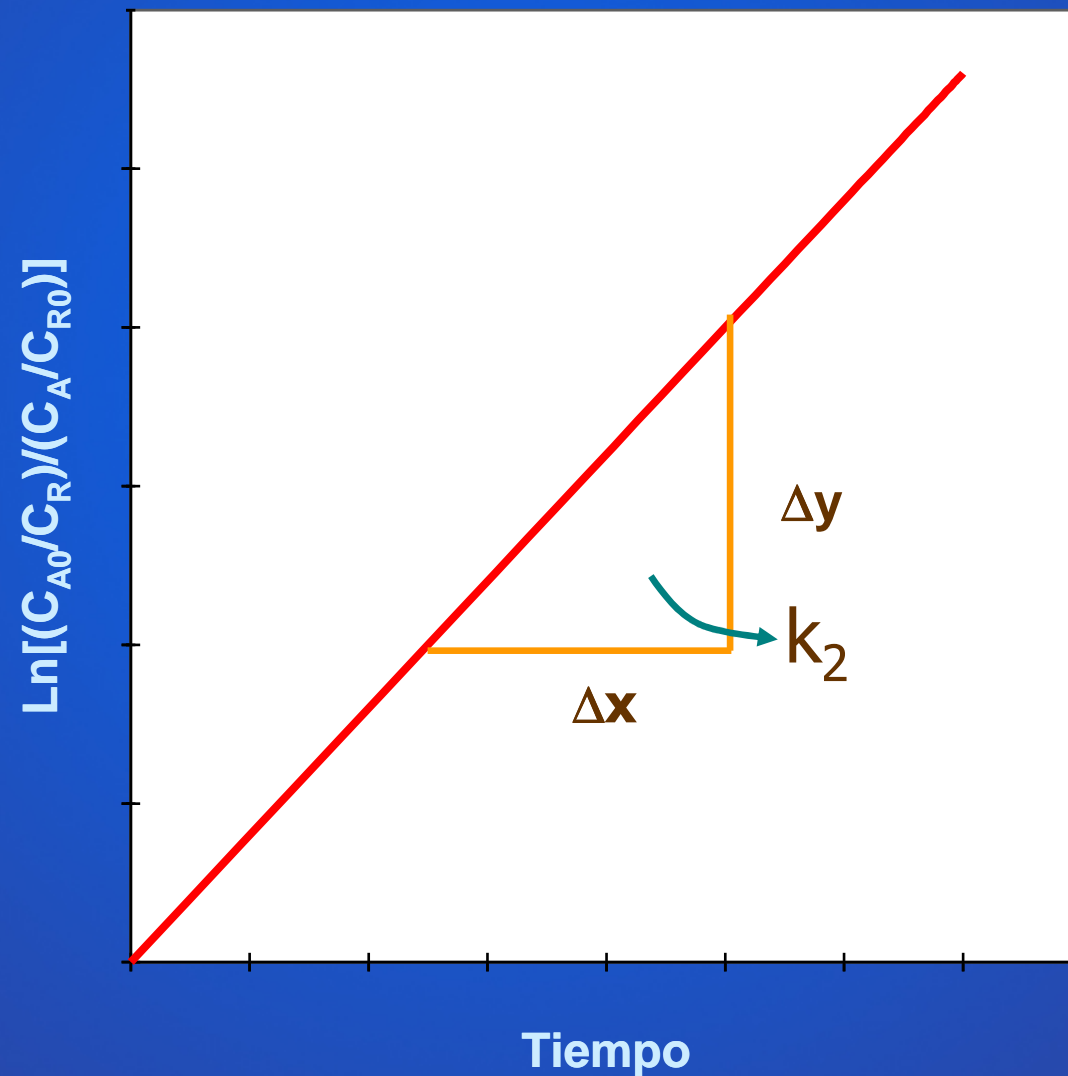
$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A (C_{A_0} - C_A)$$

$$\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{k_2 C_A (C_{A_0} - C_A)} = \int_0^t dt$$

$$\ln \left(\frac{C_R / C_{R_0}}{C_A / C_{A_0}} \right) = (C_{A_0} + C_{R_0}) k_2 t$$

MÁS SOBRE REACCIONES NO ELEMENTALES

MECANISMO DE REACCIÓN AUTOCATALÍTICO



MÁS SOBRE REACCIONES NO ELEMENTALES

RESUMEN

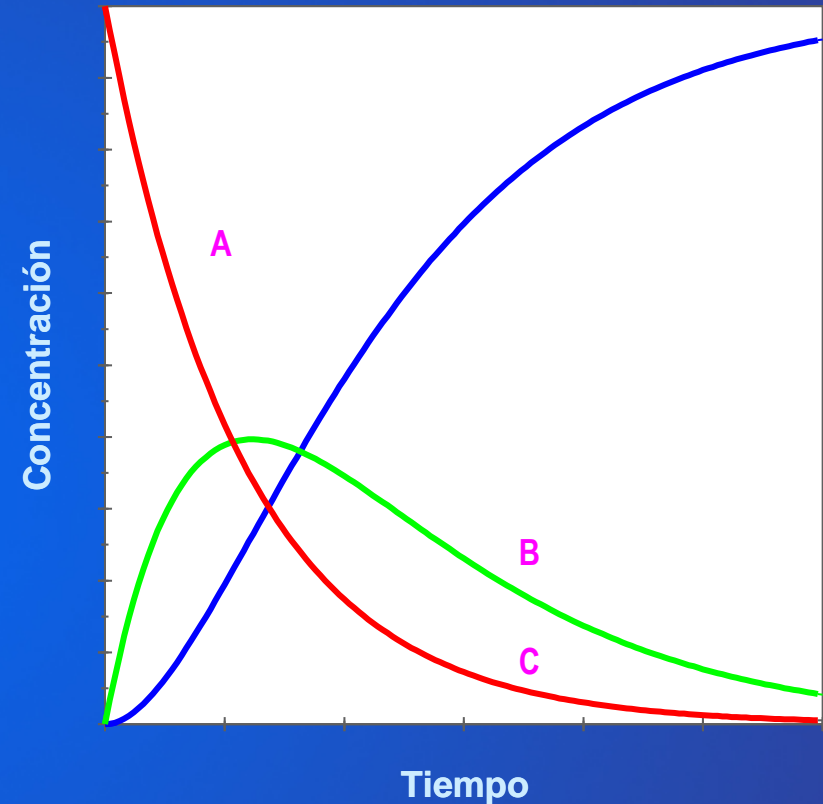
REACCIONES EN SERIE

La concentración del reactivo inicial del esquema de reacciones disminuye (generalmente de forma exponencial) con el tiempo

La concentración del compuesto intermedio aumenta hasta un máximo y después disminuye

La concentración del compuesto final aumenta continuamente

La mayor velocidad de aparición del producto final ocurre cuando la concentración del compuesto intermedio es máxima



MÁS SOBRE REACCIONES NO ELEMENTALES

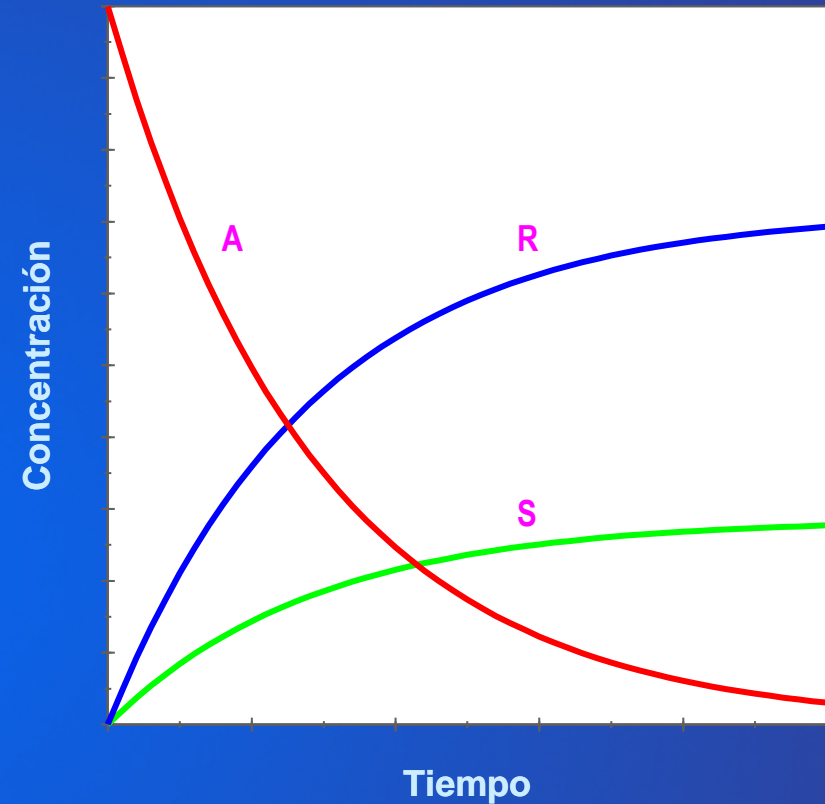
RESUMEN

REACCIONES EN PARALELO

La concentración del reactivo inicial del esquema de reacciones disminuye (generalmente de forma exponencial) con el tiempo

La concentración de los productos finales crece continuamente con el tiempo

La velocidad de formación relativa de los productos finales depende de la relación entre las constantes cinéticas de las reacciones de formación a partir del reactivo inicial



MÁS SOBRE REACCIONES NO ELEMENTALES

RESUMEN

REACCIONES AUTOCATALÍTICAS

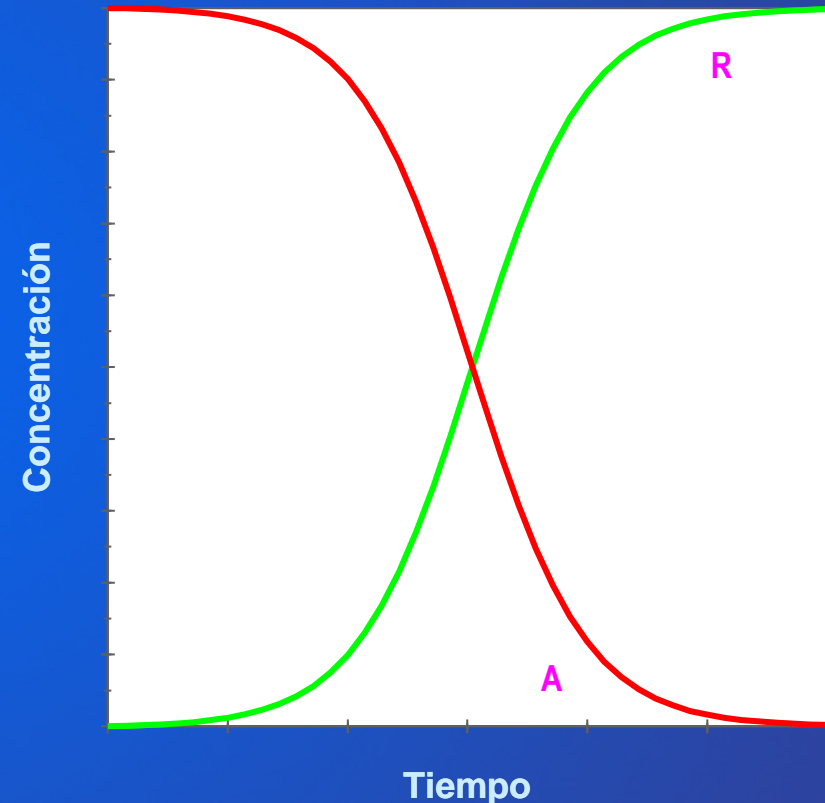
La evolución de la concentración del reactivo con el tiempo es de tipo sigmoidal (con la forma de S).

Inicialmente la concentración del reactivo disminuye muy lentamente hasta que la concentración del producto (catalizador) es suficientemente elevada

Entonces la velocidad de desaparición (reacción) aumenta significativamente hasta ser máxima

A partir de este momento la concentración de A ya es pequeña y la velocidad de reacción se ralentiza hasta hacerse nula cuando A se agota

La velocidad de reacción varía a lo largo de una parábola, con un máximo donde la concentración de reactivo y producto son iguales



CONSIDERACIONES FINALES

Cuando se desea **determinar la ecuación cinética de una reacción química de mecanismo desconocido** (r. elemental=una etapa o r. no elemental=varias etapas) es necesario obtener de forma **experimental** los **perfiles de la concentración de las especies que participan en la reacción**

Generalmente sólo podrán **determinarse** de forma **experimental** la concentración de aquellos **compuestos con una estabilidad relativamente alta** (reactivos iniciales, productos intermedios y productos finales)

La **concentración de los complejos de transición** que intervienen en la reacción es **difícil de cuantificar**

El **objetivo** será, a partir de estos datos experimentales, definir la **ecuación cinética que sea representativa de la reacción de estudio**

CONSIDERACIONES FINALES

Aunque en temas posteriores se analizarán más en detalle las estrategias de análisis de datos cinéticos, se puede adelantar que la metodología (**métodos diferenciales e integrales**) se basará en la comparación de los datos experimentales con ecuaciones cinéticas deducidas a partir de ciertas suposiciones en cuanto a la naturaleza y complejidad del mecanismo de reacción

Cuando exista una **convergencia** entre lo determinado **experimental** y **teóricamente** se habrá logrado determinar la **cinética de la reacción**, prestando una especial atención al **sentido físico-químico** de las **suposiciones realizadas**

TEMA 2. ECUACIONES CINÉTICAS