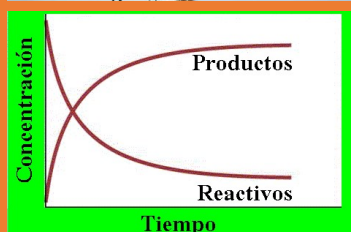


1. CINÉTICA QUÍMICA.
  1. Velocidad de reacción.
  2. Ecuación de velocidad.
  3. Dependencia de la temperatura.
  4. Mecanismos de reacción. Catálisis.
2. EQUILIBRIO
  1. Equilibrio químico.
  2. Constante de equilibrio.
  3. Principio de Le Chatelier.



1

## CINÉTICA QUÍMICA

Estudia la velocidad de una reacción química, considerando todos los factores que influyen sobre ella y explicando la causa de la magnitud de esa velocidad de reacción



### Importancia:

- Químico-Físicos → Comprensión cómo se forman y rompen enlaces
- Químico-Orgánicos → Guía sobre la estructura de los compuestos
- Ingenieros Químicos → Diseño adecuado de reactores

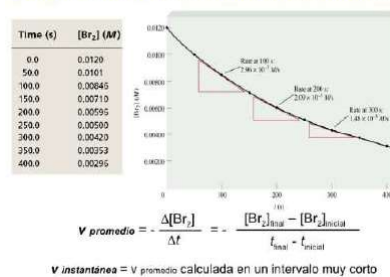
2



¿Como se determina la velocidad de reacción?

**Criterio: N° y Tipo de fases implicadas**

- **Homogéneas** (una sola fase)
- **Heterogéneas** (al menos dos fases)



VARIABLES QUE AFECTAN A LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

### • Sistemas Homogéneos

$$v = f(T, P, \text{composición})$$

### • Sistemas Heterogéneos

$$v = f(\text{además: transmisión de calor y transmisión de materia})$$

3



## DEFINICIÓN DE VELOCIDAD DE REACCIÓN

**Velocidad de formación o desaparición de una especie química "i" participante en una reacción, por unidad de volumen o por unidad de área o por unidad de masa**

### SISTEMAS HOMOGÉNEOS

$$\frac{1}{V} \frac{dm}{dt} \quad \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} \quad \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

1

2

3



$$r = \frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d}$$

Si  $V = \text{cte}$  (no depende de  $t$ )

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

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

4



## Factores que afectan a la velocidad de una reacción química

Ecuación cinética

## VELOCIDAD DE REACCIÓN



5



## ECUACIONES CINÉTICAS

Reacción general:  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ 

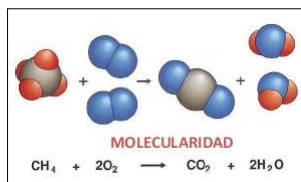
$$-r_A = k \cdot (C_A)^\alpha \cdot (C_B)^\beta$$

$\alpha, \beta \Rightarrow$  órdenes parciales  
 $n = \alpha + \beta \Rightarrow$  orden total  
 $k \Rightarrow$  coeficiente cinético

Orden y molecularidad **coinciden** en las reacciones elementales.

En las **no elementales** orden y molecularidad no son iguales:

Etapas controlantes de la reacción química



Una **reacción no elemental** es una secuencia de reacciones elementales. Los productos intermedios formados están en cantidad despreciable y no pueden detectarse.

**Mecanismo de reacción:** Secuencia de reacciones elementales intermedias que componen la reacción total.

**Molecularidad:** Número de moléculas (o de átomos libres) de reactivos que intervienen en una reacción elemental. Debe ser un número entero positivo.

6



## ECUACIONES CINÉTICAS

$$-r_A = k \cdot (C_A)^\alpha \cdot (C_B)^\beta$$

$\alpha, \beta \Rightarrow$  órdenes parciales  
 $n = \alpha + \beta \Rightarrow$  orden total  
 $k \Rightarrow$  coeficiente cinético

### •Influencia de la composición

- $(\alpha + \beta) =$  orden global de la reacción
- $\alpha =$  orden parcial respecto a A
- $\alpha \neq a$  (salvo reacciones elementales)

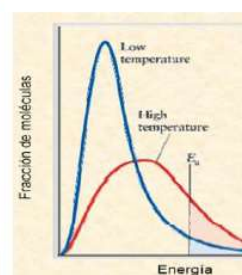
### •Influencia de la temperatura

- $K = f(T) =$  coeficiente cinético o constante de velocidad ?
- $[K] = f(\text{orden de la reacción})$



## Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción

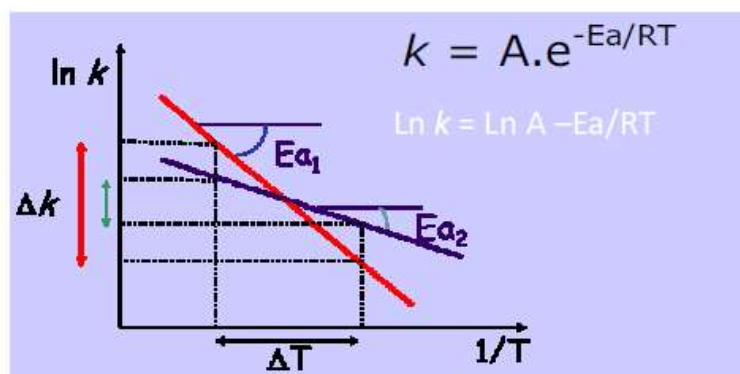
Explicación del efecto de la temperatura sobre la velocidad de la reacción usando la teoría del complejo activado



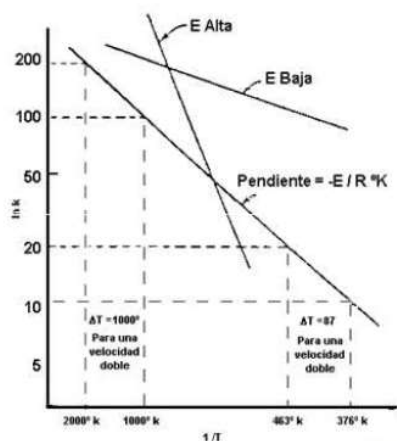
Tanto si la reacción es exotérmica o endotérmica un aumento de la Temperatura aumenta la velocidad de reacción



### ➤ ECUACIÓN DE ARRHENIUS



9

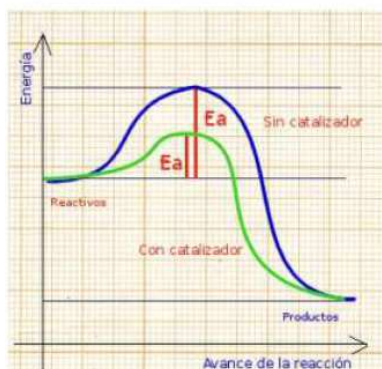


$$\ln \left( \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \right) = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

10



## Catálisis



Un catalizador es una sustancia que, incluso en cantidades muy pequeñas, modifica mucho la velocidad de una reacción, sin sufrir ella misma ninguna alteración química permanente. Este fenómeno se denomina **catálisis**.

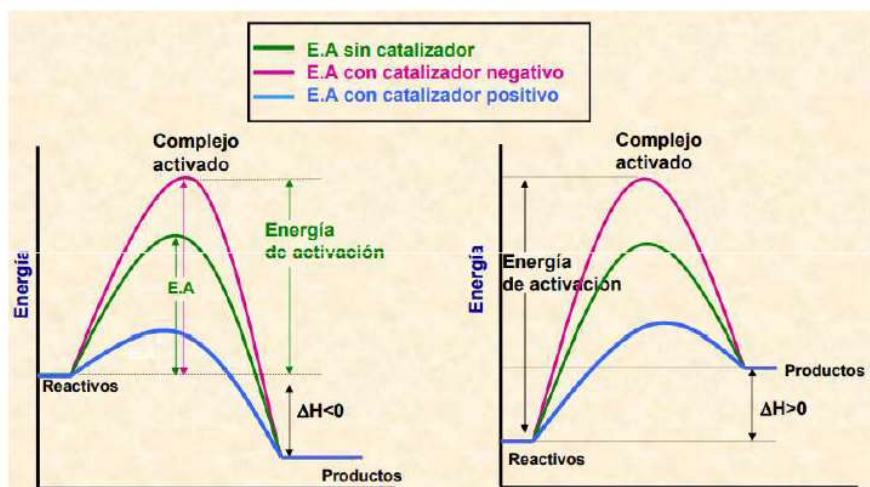
Aunque el catalizador no se consume en la reacción tiene un papel activo en la misma, ya que cambia el mecanismo de la reacción, proporcionando un mecanismo de reacción cuya energía de activación es menor.

Cuando un catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos, se habla de catálisis homogénea.

11



## Catálisis



12





## Catálisis

En muchos procesos, sobre todo industriales, el catalizador se encuentra en una fase distinta a la de los reactivos. Se habla entonces de **catálisis heterogénea**.

En las reacciones catalizadas por catalizadores en estado sólido el mecanismo de reacción transcurre por un proceso donde la primera etapa consiste en la adsorción de las moléculas reactivas en unos puntos denominados puntos activos. Una vez las moléculas han quedado adsorbidas se produce una relajación de los enlaces y el choque con orientación adecuada de moléculas de los otros reactivos. Posteriormente se produce la desorción de los productos de reacción quedando el punto activo del catalizador libre para catalizar nuevamente el proceso.



Los catalizadores heterogéneos pueden ser metales de transición finamente divididos, óxidos de dichos metales o zeolitas. Este tipo de catalizadores son muy específicos, así para unos mismos reactivos el cambio de catalizador da lugar a la formación de productos diferentes.

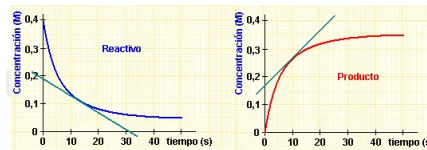
13



## VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE REACTIVO CON EL TIEMPO

Caso: **A → productos**

- ✓ Reacción homogénea
- ✓ V = constante
- ✓ Un único reactivo



$$(-r_A) = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{dC_A}{dt}$$

$$(-r_A) = k \cdot C_A^\alpha$$

$$\left( \frac{-dC_A}{dt} \right) = k \cdot C_A^\alpha$$

$$\left( \frac{-dC_A}{C_A^\alpha} \right) = k \cdot dt$$

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \left( \frac{dC_A}{C_A^\alpha} \right) = \int_0^t -k \cdot dt$$

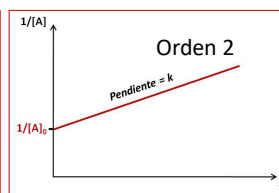
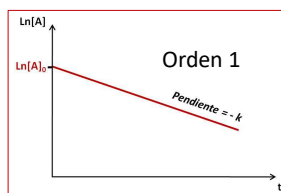
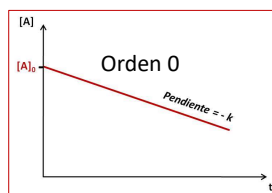
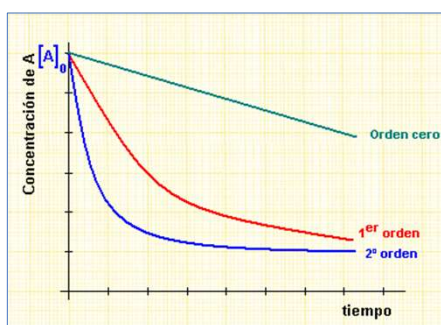
14



$$\left( \frac{-dC_A}{C_A^\alpha} \right) = k \cdot dt$$

$$\int_{C_{Ao}}^{C_A} \left( \frac{dC_A}{C_A^\alpha} \right) = \int_0^t -k \cdot dt$$

Orden reacción	Expresión Integrada	Linealidad
$\alpha = 0$	$C_A = C_{Ao} - kt$	$C_A \xrightarrow{\text{lineal con}} t$
$\alpha = 1$	$\ln C_A = \ln C_{Ao} - kt$ $C_A = C_{Ao} \cdot e^{-kt}$	$\ln C_A \xrightarrow{\text{line con}} t$
$\alpha = 2$	$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{Ao}} + kt$	$1/C_A \xrightarrow{\text{line con}} t$







### (MÉTODOS PARA SEGUIR LA REACCIÓN)

Composición-tiempo  $\Rightarrow$  cualquier método de Q. Analítico

•**Criterios:**

- carácter específico
- facilidad de uso
- rapidez de medida
- aspectos económicos de la técnica

•**Requisitos a cumplir por el método de análisis:**

- 1.- No influir en la reacción
- 2.- La medida debe ser representativa de la situación
- 3.- El método debe ser eficaz

17



### (MÉTODOS PARA SEGUIR LA REACCIÓN)

•**Método más obvio:**

Retirada de muestras y análisis  $\Rightarrow$  Inhibir la reacción:

- Enfriamiento instantáneo
- Eliminación de un reactante

•**Métodos:**

1.- Químicos

2.- Físicos

-**Espectroscópicos**

Absorción rad. Electrom. =  $f(\text{composición, tamaño recipiente})$

Ejs: espectroscopías visibles, UV, IR, RMN

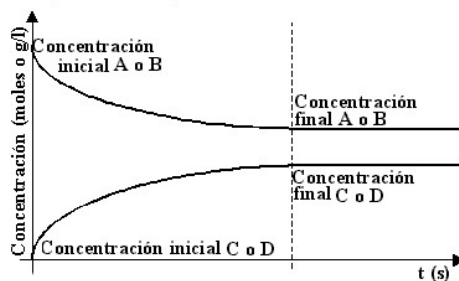
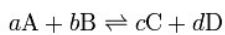
-**Ópticas:** IR, fluorescencia, colorimetría

-**Eléctricas:** ctes dieléctricas, conductividad electrolítica, potencial redox

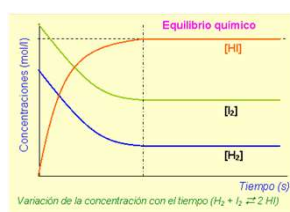
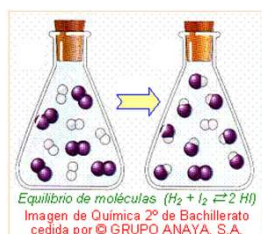
18



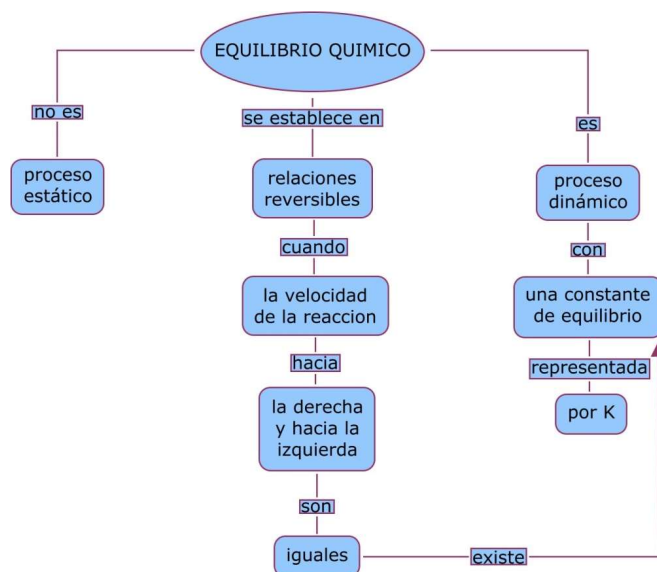
## EQUILIBRIO QUÍMICO



Ejemplo:



19



20



En general:  $a A + b B + \dots \rightarrow c C + d D + \dots$

Constante de equilibrio =  $f(T)$

$$K_c = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

Ley de acción de masas

TABLA 14.1 El sistema  $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$  a  $25^\circ\text{C}$

Concentraciones iniciales (M)		Concentraciones de equilibrio (M)		Relación de las concentraciones de equilibrio	
$[\text{NO}_2]$	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$[\text{NO}_2]$	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$	$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$
0.000	0.670	0.0547	0.643	0.0851	$4.65 \times 10^{-3}$
0.0500	0.446	0.0457	0.448	0.102	$4.66 \times 10^{-3}$
0.0300	0.500	0.0475	0.491	0.0967	$4.60 \times 10^{-3}$
0.0400	0.600	0.0523	0.594	0.0880	$4.60 \times 10^{-3}$
0.200	0.000	0.0204	0.0898	0.227	$4.63 \times 10^{-3}$



$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 4.63 \times 10^{-3}$$



### Formas de expresar la cte de equilibrio:

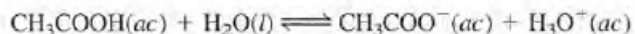
#### ► Equilibrios homogéneos:

Ejemplos:



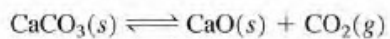
2 formas de expresar el equilibrio

$$\left\{ \begin{array}{l} K_c \\ K_p \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{relación} \\ K_p = K_c (R \cdot T)^{\Delta n} \\ \Delta n = \text{incremento n}^\circ \text{ moles (P-R)} \end{array}$$



#### ► Equilibrios heterogéneos:

Ejemplo:



2 formas de expresar el equilibrio

$$\left\{ \begin{array}{l} K_c \\ K_p \end{array} \right.$$



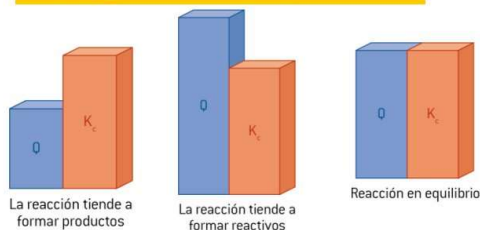
### ¿Qué información proporciona la constante de equilibrio?

#### ► Predicción de la dirección de una reacción:

##### La constante de equilibrio

La constante de equilibrio  $K_c$  **varia con la temperatura**. Si el sistema no ha alcanzado el equilibrio, el cociente de reacción  $Q$ , puede tomar cualquier valor:

- Si  $Q < K_c \Rightarrow$  La reacción ocurre de izquierda a derecha
- Si  $Q > K_c \Rightarrow$  La reacción ocurre de derecha a izquierda
- Si  $Q = K_c \Rightarrow$  El sistema está en equilibrio



##### Cociente de reacción (Q)

Si  $Q = K_c$  entonces el sistema está en **equilibrio**.

Si  $Q < K_c$  el sistema evolucionará **hacia la derecha**, es decir, aumentarán las concentraciones de los productos y disminuirán las de los reactivos hasta que  $Q$  se iguale con  $K_c$ .

Si  $Q > K_c$  el sistema evolucionará **hacia la izquierda**, es decir, aumentarán las concentraciones de los reactivos y disminuirán las de los productos hasta que  $Q$  se iguale con  $K_c$ .

#### ► Cálculo de las concentraciones de equilibrio:

(Resolución de problemas)

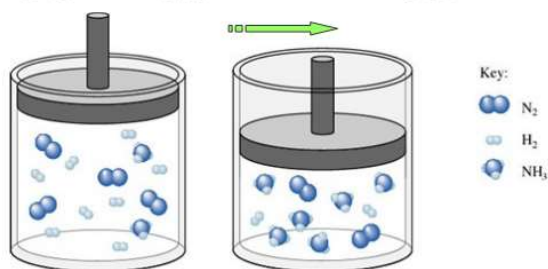
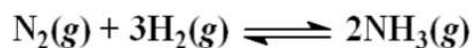
GRADO DE DISOCIACIÓN ( $\alpha$ ):

$$K_c = \frac{[PCl_5] \cdot [Cl_2]}{[PCl_3]} = \frac{c \alpha \times c \alpha}{c (1 - \alpha)} = \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha}$$



### Principio de Le Châtelier

*Si un sistema que ha alcanzado el equilibrio químico es perturbado (cambio de concentración,  $T$ ,  $P$ ,  $V$ ), reacciona oponiéndose a la perturbación, de modo de volver a la condición de equilibrio.*





Si se modifica uno de estos factores, el sistema deja de estar en equilibrio y trata de volver a él hasta que de nuevo se alcance el valor de K

25



**MUY IMPORTANTE**

### Variaciones en el equilibrio

$\Delta [\text{reactivos}] > 0$	$\longrightarrow$
$\Delta [\text{reactivos}] < 0$	$\longleftarrow$
$\Delta [\text{productos}] > 0$	$\longleftarrow$
$\Delta [\text{productos}] < 0$	$\longrightarrow$
$\Delta T > 0$ (exotérmicas)	$\longleftarrow$
$\Delta T > 0$ (endotérmicas)	$\longrightarrow$
$\Delta T < 0$ (exotérmicas)	$\longrightarrow$
$\Delta T < 0$ (endotérmicas)	$\longleftarrow$
$\Delta p > 0$ Hacia donde menos nº moles de gases	
$\Delta p < 0$ Hacia donde más nº moles de gases	

**MUY IMPORTANTE**

26