TERMODINÁMICA Y CINÉTICA QUÍMICA

El estudio de reacciones químicas puede enfocarse en dos aspectos fundamentales:

a) Cambios cuantitivos que ocurren durante la reacción hasta alcanzar el estado final sin importar si la reacción ocurre lenta o rápidamente. En este caso las magnitudes importantes son la composición final del sistema y los parámetros termodinámicos de la reacción (ΔH, ΔG, etc.), por tanto importa la **termodinámica química.**

b) En el segundo enfoque interesa la rapidez con la cual los reactivos son transformados en productos, teniendo en cuenta al **tiempo** como variable independiente. Este es el caso de la **cinética química** que abarca el estudio de las *velocidades de las reacciones químicas* y de todos los factores que influyen sobre la misma.

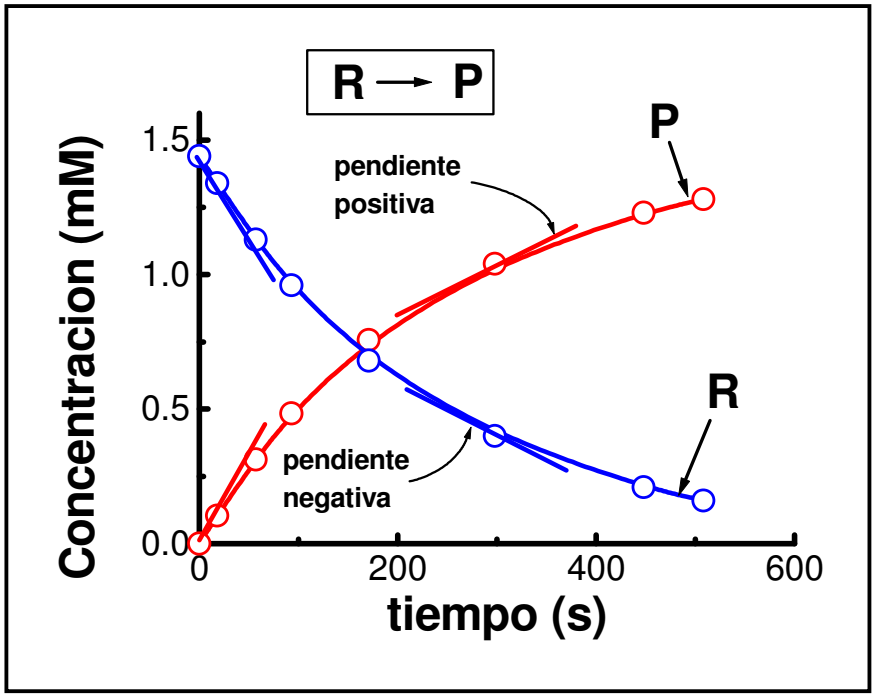
La relación entre **termodinámica y cinética química** es de vital importancia para la caracterización **fisicoquímica** de las reacciones químicas.

CINÉTICA QUÍMICA

Cinética química es el estudio de las **velocidades** de las reacciones químicas

En la práctica se requiere la medición de la **concentración** de los sustratos en **función del tiempo**.

Las mediciones incluyen **efectos** de pH, temperatura, presión, solvente, substitución isotópica, fuerza iónica, etc.



La importancia de las mediciones cinéticas radica en la **información** que aportan para la deducción de **mecanismos de reacción**.

Otro interés es el conocimiento del **tiempo de vida** de materiales y sustancias. Ej.: determinación de la "vida útil" de un alimento, medicamento, etc.

VELOCIDAD DE REACCIÓN

En cinética química el concepto de velocidad se relaciona con la rapidez del cambio de concentración de los sustratos en función del tiempo.

Por tanto la velocidad instantánea de **consumo** de reactivos debe ser **igual** a la de **formación** de los productos:

$$-\frac{d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$$

Considere por ejemplo la reacción hipotética: **A + 2B → 3C + D**

Siendo la velocidad, *v* [=] M/s, una cantidad **positiva** y **unívoca** se debe cumplir:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{3}\frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} [=] \frac{M}{s} = \frac{mol}{L.s}$$

En términos generales:

$$v = \frac{1}{j_J}\frac{d[J]}{dt}$$

Donde J es cualquier sustancia participante de la reacción y j es su coeficiente estequiométrico con:

$j < 0$, para REACTIVOS
$j > 0$, para PRODUCTOS

REACCIONES Y LEY DE VELOCIDAD

Según la definición de velocidad de reacción, el valor instantáneo de la misma depende de la concentración presente de sustratos. Esta definición es válida para sistemas cerrados.

Considere la reacción: **aA + bB + …+ xX → Productos**

Para reacciones lejos de la situación de equilibrio y a temperatura constante, experimentalmente se observa que:

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = ... = -\frac{1}{x}\frac{d[X]}{dt} = k_n\,[A]^p[B]^q...[X]^r$$

Ley de Velocidad (LV)

p = orden de reacción respecto a A
q = orden de reacción respecto a B
r = orden de reacción respecto a X

Los órdenes de reacción no deben confundirse o coincidir con los coeficientes estequiométricos a, b, .., x.

n = *p* + *q* + *r* = orden total de la reacción
k_n = constante de velocidad de orden *n*

REACCIONES Y LEY DE VELOCIDAD

Los **órdenes *p, q, r***, etc. pueden ser cualquier número entero o fraccionario, ejem.: (0, ± entero, ± fraccionario) y deben determinarse experimentalmente ya que la ecuación estequiométrica global **no tiene información cinética.**

Por otro lado las unidades de la constante de velocidad k_n dependen del valor de *n*:

n	*L-V*	*Unidades de k*	*Unidades de v*
0	$v = k_0[A]^0$	$\mathbf{M.s^{-1}}$	$M.s^{-1}$
1	$v = k_1[A]$	$\mathbf{s^{-1}}$	$M.s^{-1}$
2	$v = k_2[A]^2$	$\mathbf{M^{-1}s^{-1}}$	$M.s^{-1}$
3	$v = k_3[A]^3$	$\mathbf{M^{-2}s^{-1}}$	$M.s^{-1}$

Con M = mol/L.

LEYES DE VELOCIDAD EMPÍRICAS

La velocidad depende de la **composición de la mezcla de reacción y de la temperatura**. A T = cte., la velocidad depende de la concentración de reactivos y circunstancialmente de la de los productos:

Reacción global	**Ley de velocidad experimental**
1. $H_2(g) + I_2(g) = 2HI(g)$	$v = \frac{1}{2}\frac{d[HI]}{dt} = k_1[H_2][I_2] - k_1'[HI]^2$
2. $H_2(g) + Br_2(g) = 2HBr(g)$	$v = \frac{1}{2}\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k_2[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k_2'[HBr]/[Br_2]}$
3. $ClO^-(ac) + I^-(ac) = IO^-(ac) + Cl^-(ac)$	$v = \frac{d[Cl^-]}{dt} = \frac{k_3[ClO^-][I^-]}{[HO^-]}$
4. $(CH_3)_2CO(ac) + 3Br_2(ac) = CH_3COOH(ac) + CHBr_3(ac) + 3HBr(ac)$	$v = \frac{d[(CH_3)_2CO]}{dt} = k_4[(CH_3)_2CO][HO^-]$

LEYES DE VELOCIDAD EMPÍRICAS

Se observa que:

1) La LV puede no tener una relación sencilla con la ec. estequiométrica global.

2) La LV puede depender o no de las concentraciones de cada reactivo o producto.

3) La LV puede depender de la concentración de especies (**catalizadores**) que no están en la ec. global.

Un **catalizador** es una sustancia que afecta la velocidad de la reacción pero cuya concentración no se modifica y por tanto no participa en el balance de reacción global.

Si el catalizador acelera la reacción se denomina **acelerador o cat. positivo**

Si el catalizador frena la reacción, se denomina **inhibidor o cat. negativo.**

REACCIONES ELEMENTALES Y MOLECULARIDAD

Una ecuación estequiométrica describe el balance de masa (moles) que entre los **reactivos iniciales** y los **productos finales** de una reacción química.

Esto no implica que la reacción ocurra en **un solo paso**, sino que está conformada por varias **reacciones elementales** cuya sumatoria describe la **reacción global**:

$A \rightarrow X + C$	**reacción elemental (1)**
$B + X \rightarrow D$	**reacción elemental (2)**
$A + B \rightarrow C + D$	**reacción global (3)**

Las reacción elemental constituye un evento a **nivel molecular**, y en este caso la velocidad depende de la concentración de las especies participantes, ej.:

$v_1 = k_1[A]$ ← LV para reacción 1
$v_2 = k_2[B][X]$ ← LV para reacción 2

En este caso el orden de la reacción elemental, coincide con el número de moléculas que intervienen en la reacción (**orden = molecularidad**). En general las reacciones son **uni- ó bimoleculares**. En fase gaseosa, ocasionalmente ocurren reacciones **trimoleculares.**
El conjunto de reacciones elementales describen el **mecanismo de la reacción**

DETERMINACIÓN DE LA LV

Para conocer la LV de una reacción, se determina el **orden de reacción** de cada sustrato individual y por tanto el valor de k_n

METODO DE AISLACIÓN

Si en la mezcla de reacción la concentración de uno de los sustratos es mucho menor, este se comporta como **reactivo limitante**. En esas condiciones, si las concentraciones de los **otros reactivos se mantiene constante** durante el transcurso de la reacción, se cumple que:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_n[A]^p[B]^q[C]^r..... \qquad \text{Si } [B]_o, [C]_o, ... >> [A] \Rightarrow \boxed{v = k'[A]^p}$$

$$\text{con} \qquad k' = k_n[B]_o^b[C]_o^c..... = \text{pseudo} - \text{constante}$$

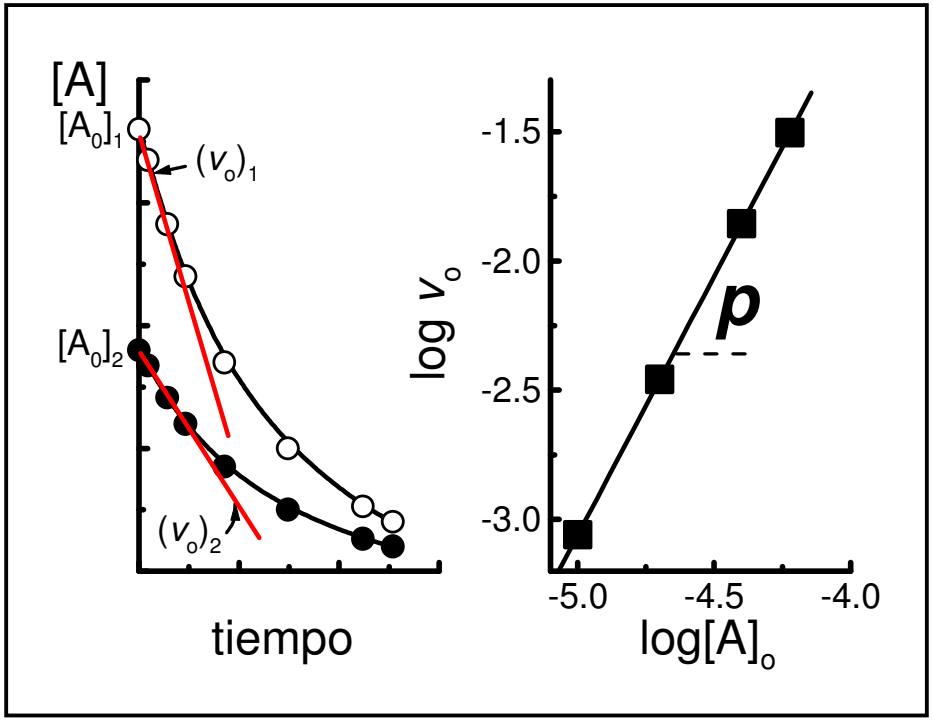
Experimentalmente se determina por algún **método analítico** la variación de [A] vs. t. El procedimiento se repite para cada sustrato en condiciones de reactivo limitante.

El orden **p, q, r,....** se determina al tanteo ó por algún método de integración o de las velocidades iniciales.

METODO DE LAS VELOCIDADES INICIALES

En este método se aplica a sustratos aislados, determinando la velocidad inicial de consumo del reactivo:

$$v_o = k'[A]_o^p \quad \Rightarrow \quad \log v_o = \log k' + p \log[A]_o$$



Para no cometer error en la determinación gráfica de la derivada inicial, conviene aplicar el método a **conversiones de sustrato <5%** (parte lineal). El método puede presentar incertidumbre debido a la influencia de los productos en v_o.

METODOS DE INTEGRACIÓN

Reacciones de 1er orden

Considere la reacción: **R → P**

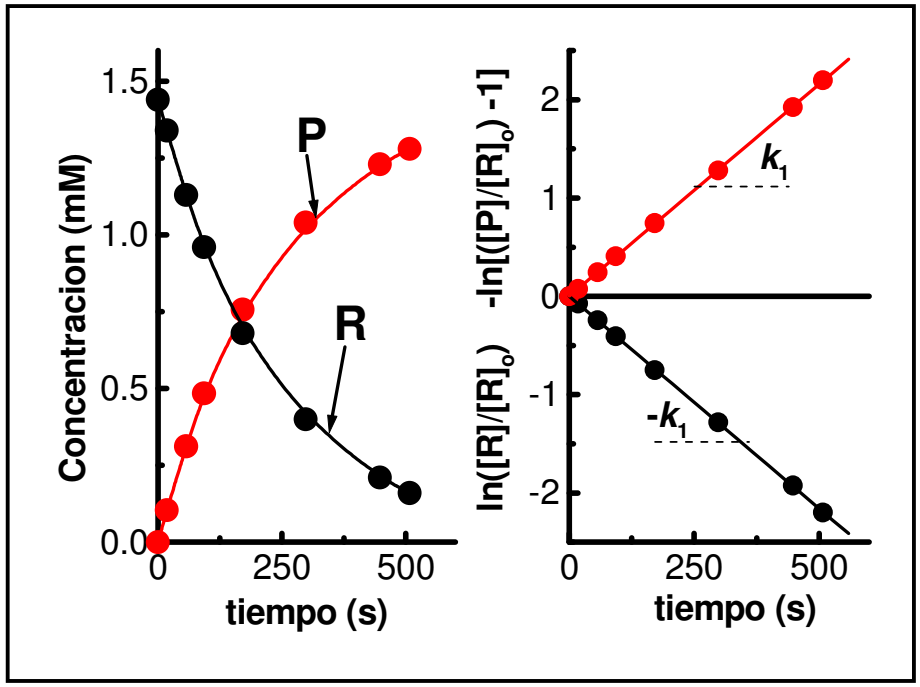
$$v = -\frac{d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k_1[R]$$

Separando variables e integrando entre (t=0, $[R]_o$) y (t, $[R]_t$):

$$[R]_t = [R]_o \exp(-k_1 t)$$

Como $[P]_t = [R]_o - [R]_t$:

$$[P]_t = [R]_o[1 - \exp(-k_1 t)]$$



k_1[=] s^{-1}, es la constante de velocidad de 1er orden, y se obtiene del ajuste exponencial de los puntos experimentales, o por ajuste lineal de:

$$\ln([R]_t/[R]_o) = -k_1 t \quad \text{ó} \quad \ln[([P]_t/[R]_o - 1)] = -k_1 t$$

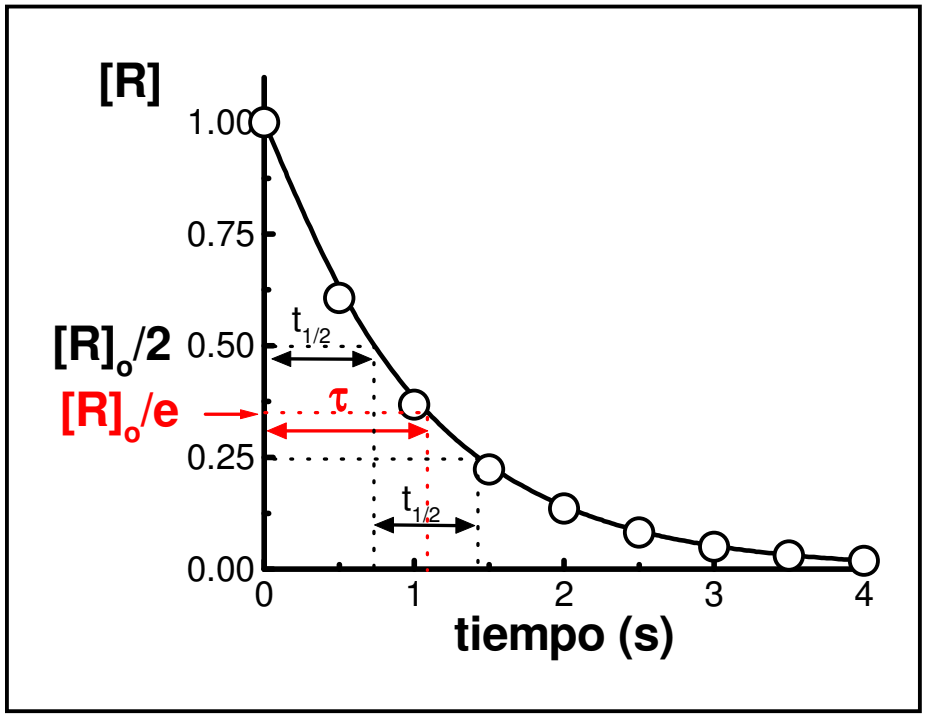
Tiempo de vida media ($t_{1/2}$) y tiempo de vida natural (τ)

El $t_{1/2}$ es el tiempo necesario para que la concentración del reactivo disminuya un 50%:

$$[R]_t = \frac{[R]_o}{2}$$

Sustituyendo en la ec. 1er orden:

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0.63}{k_1}}$$



El τ es el tiempo necesario para que la concentración del reactivo disminuya un el factor *e* (2.71):

$$[R]_\tau = \frac{[R]_o}{e} \Rightarrow$$

$$\boxed{\tau = \frac{1}{k_1} \quad \Rightarrow \quad t_{1/2} = 0.63 \times k_1}$$

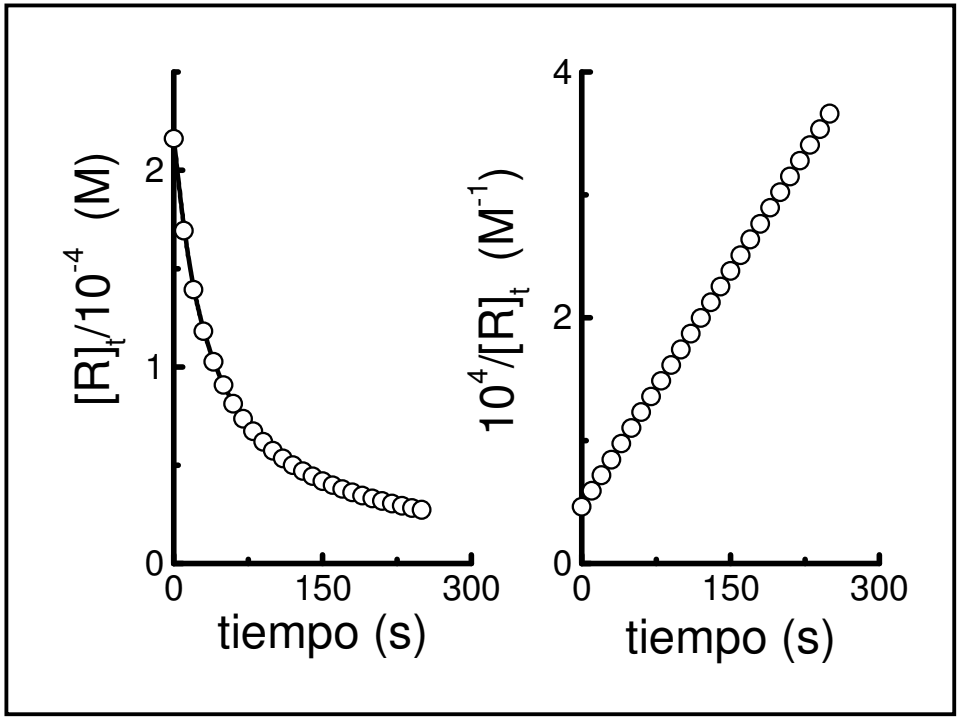
Para **reacciones de 1er orden** tanto $\mathbf{t_{1/2}}$ y τ son **independientes** de la concentración inicial de sustrato.

Reacciones de 2do orden

Considere la reacción: 2 **R** → **P**

$$v = -\frac{d[R]}{dt} = k_2[R]^2$$

Separando variables e integrando entre (t = 0, $[R]_o$) y (t, $[R]_t$):



$$k_2\ [=]\ M^{-1}s^{-1}$$

Cte. de velocidad de 2do orden

En este caso el $t_{1/2}$ **depende** de la concentración inicial de sustrato:

$$[R] = \frac{[R]_o}{1 + [R]_o k_2 t}$$

$$\frac{1}{[R]} = \frac{1}{[R]_o} + k_2 t$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{[R]_o k_2}$$

Reacciones de 2do orden

Considere la reacción: **A + B → P**

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_2[A][B]; \quad k_2\,[=]\ M^{-1}s^{-1}$$

Para estequiometría 1:1, y con $[B]_o > [A]_o$, se cumple:

$$[B]_t = [B]_o - ([A]_o - [A]_t) = \Delta_o - [A]_t$$

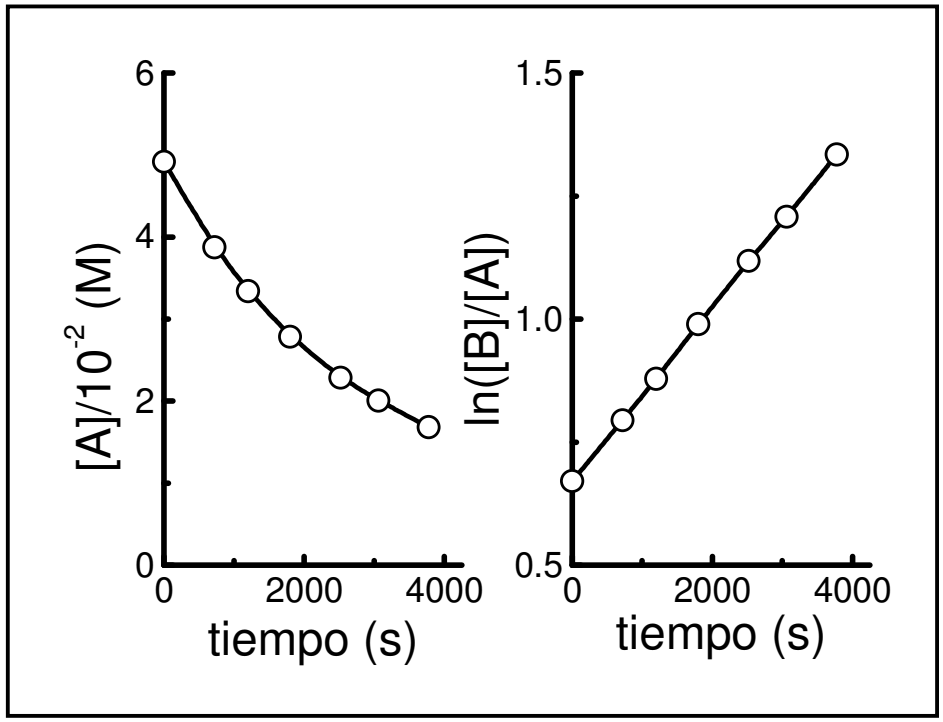
Reemplazando $[B]_t$:

$$-\frac{d[A]}{[A](\Delta_o + [A])} = kt$$

La integración de esta ec. es:

$$[A] = \frac{\Delta_o [A]_o}{[B]_o e^{k\Delta_o t} - [A]_o}$$

$$\ln\left(\frac{[B]}{[A]}\right)_t = \ln\left(\frac{[B]}{[A]}\right)_o + k_2\Delta_o t$$



Si $[A]_o = [B]_o$ se transforma en $v = k_2[R]^2$

Reacciones de orden cero

Puede que la concentración del reactivo limitante es grande:

$$v = -\frac{\mathrm{d[R]}}{\mathrm{dt}} = k_0 \; ; \quad k_0\,[=]\;\mathrm{M\,s^{-1}}$$

Integrando:

$$[\mathrm{R}] = [\mathrm{R}]_\mathrm{o} - k_0 t$$

En este caso el **$t_{1/2}$ también depende** de la concentración inicial de sustrato:

$$t_{1/2} = \frac{[\mathrm{R}]_\mathrm{o}}{2k_0}$$

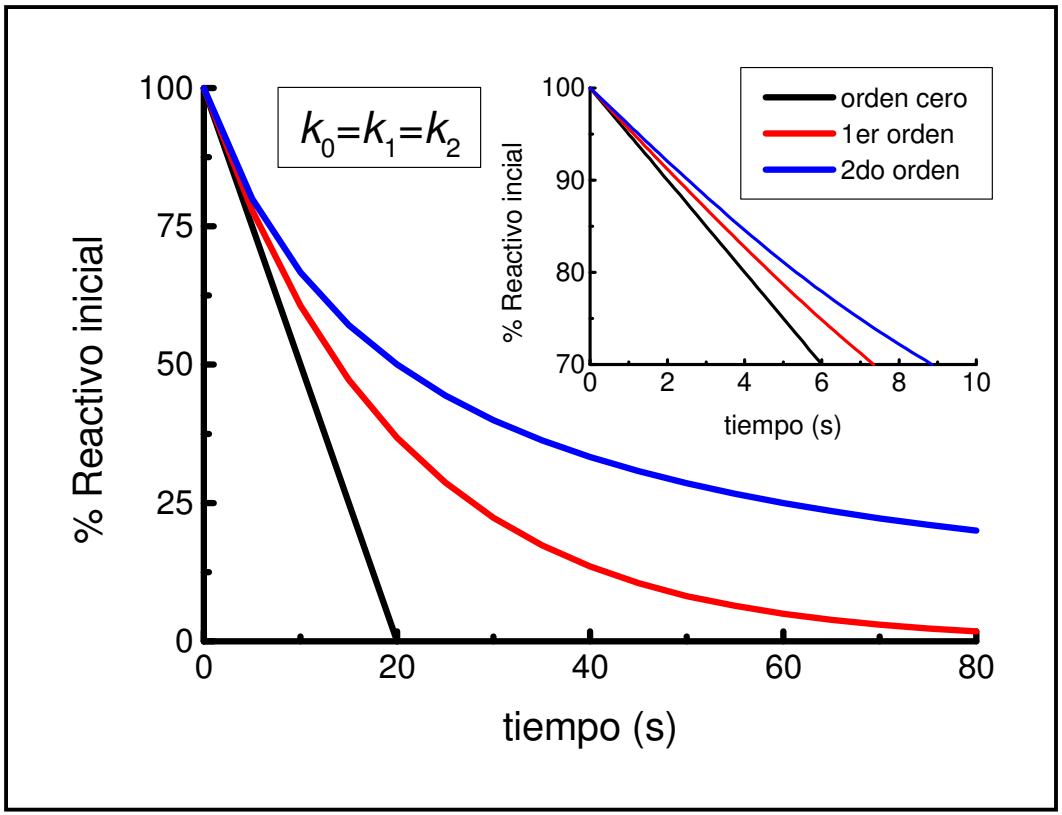
Reacciones de orden fraccional

Pueden existir reacciones con órdenes **1/2 ó 3/2**. Suele ser indicativo (no siempre) de un **mecanismo en cadena**:

$$v = -\frac{\mathrm{d[R]}}{\mathrm{dt}} = k_{1/2}[\mathrm{R}]^{1/2} \; ; \quad \text{integrando}\; [\mathrm{R}]^{1/2} = [\mathrm{R}]_\mathrm{o}^{\,1/2} - \left(\frac{k_{1/2}}{2}\right)t$$

$$v = -\frac{\mathrm{d[R]}}{\mathrm{dt}} = k_{1/2}[\mathrm{R}]^{3/2} \; ; \quad \text{integrando}\; [\mathrm{R}]^{-1/2} = [\mathrm{R}]_\mathrm{o}^{\,-1/2} - \left(\frac{k_{3/2}}{2}\right)t$$

Orden cero, primero o segundo?



A conversiones de reactivo <20% es muy difícil diferenciar entre leyes de velocidad de orden cero, primero o segundo, debido a la dependencia lineal de la Conc. vs tiempo (ver gráfico ampliado) para todos los casos.

La aplicación de las ec. integradas con métodos de ajuste lineal y no-lineal requiere conversiones >50% para poder diferenciar con precisión el orden.
En estos casos puede utilizarse el método de las velocidades iniciales.
También pueden diferenciarse con el diferente comportamiento de $t_{1/2}$ con $[R]_o$

Método de los tiempos de vida media

$$t_{1/2} = \frac{[R]_o}{2k_0}$$ **Orden cero**

$$t_{1/2} = \frac{0.63}{k_1}$$ **1er Orden**

$$t_{1/2} = \frac{1}{[R]_o k_2}$$ **2do Orden**

Puede observarse que:

$$t_{1/2} \propto \frac{1}{[R]_o^{n-1}} \quad \text{con } n = 0, 1, 2...$$

Tomando logaritmos :

$$\boxed{\log t_{1/2} = (1-n)\log [R]_o}$$

Por tanto un gráfico logarítmico de $t_{1/2}$ vs $[R]_o$ da como pendiente (1-n)