



**UNCUYO**  
UNIVERSIDAD  
NACIONAL DE CUYO



**FCEN**

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
Naturaleza – Ciencia – Humanismo

# CINÉTICA QUÍMICA



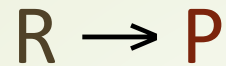
# Cinética química

Es la rama de la química que proporciona las herramientas que se pueden utilizar para estudiar las velocidades de las reacciones químicas en los niveles tanto macroscópico como atómico. En este último nivel la información suministrada permite establecer los mecanismos por los cuales ocurren las reacciones, posibilitando intervenir sobre la velocidad de reacción y optimizar procesos.

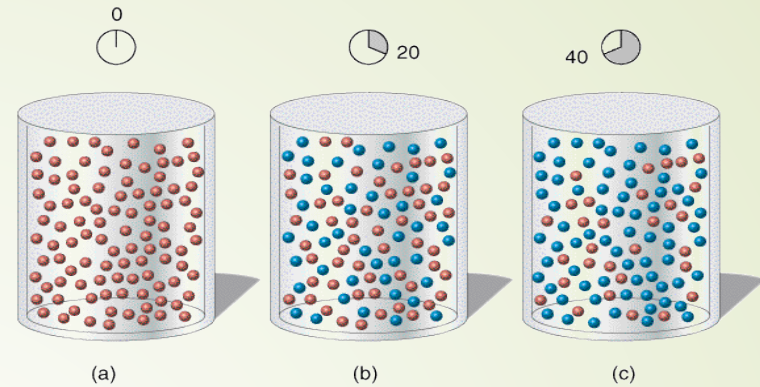
La cinética química es de crucial importancia en ámbitos científicos y tecnológicos con implicaciones económicas, industriales y medioambientales.



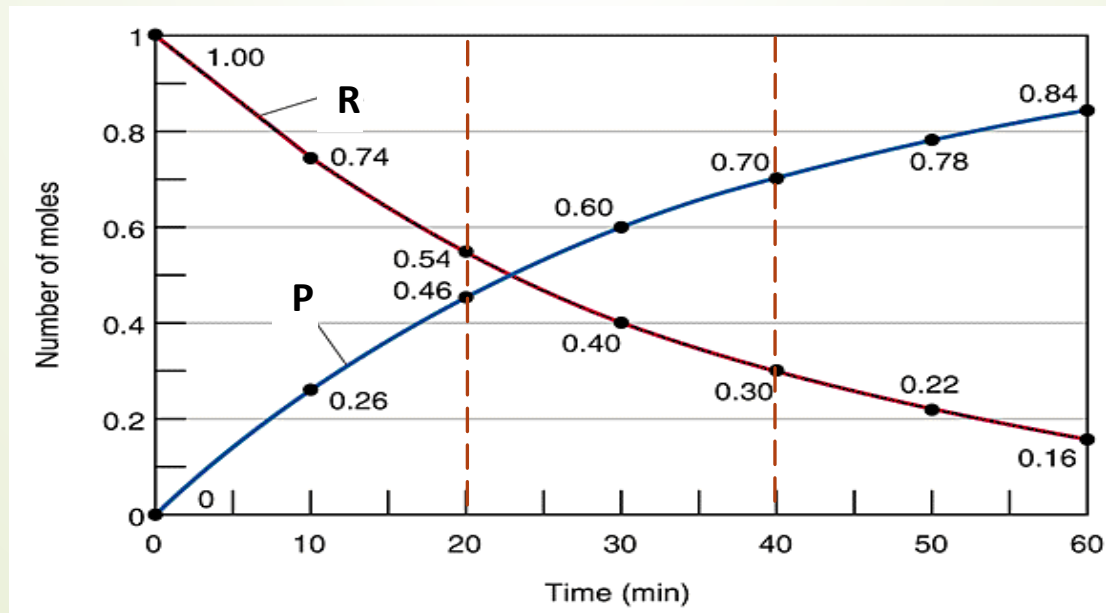
REACTIVOS → PRODUCTOS



**Velocidad de reacción:** Cambio en la concentración de los reactivos y/o productos por unidad de tiempo.

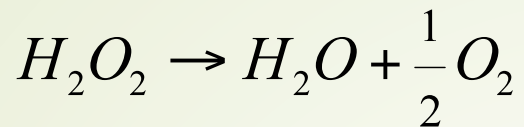


$$\text{Velocidad media R} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} = -\frac{[R] \text{ en } t_2 - [R] \text{ en } t_1}{t_2 - t_1}$$
$$\text{Velocidad media P} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = \frac{[P] \text{ en } t_2 - [P] \text{ en } t_1}{t_2 - t_1}$$



$$-\frac{\Delta[R]}{\Delta t} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t}$$

## EJEMPLO: Descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



	tiempo (s)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (M)	[H <sub>2</sub> O] (M)	[O <sub>2</sub> ] (M)
En ese intervalo de tiempo	0	2,32	0	0
	400	1,72	0,60	0,30

Velocidad única de  
Reacción promedio:

$$-\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t} = \frac{1}{1/2} \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$
$$-\frac{(1,72 - 2,32) \text{ M}}{400 \text{ s}} = \frac{(0,60 - 0) \text{ M}}{400 \text{ s}} = \frac{1}{1/2} \frac{(0,30 - 0) \text{ M}}{400 \text{ s}}$$
$$0,0015 \text{ M/s} = 0,0015 \text{ M/s} = 0,0015 \text{ M/s}$$

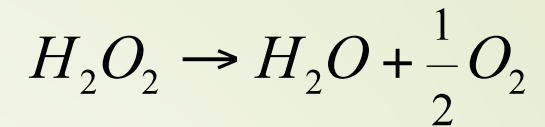
Cada segundo que pasa:

la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> **disminuye** 1 x 0,0015 mol/l

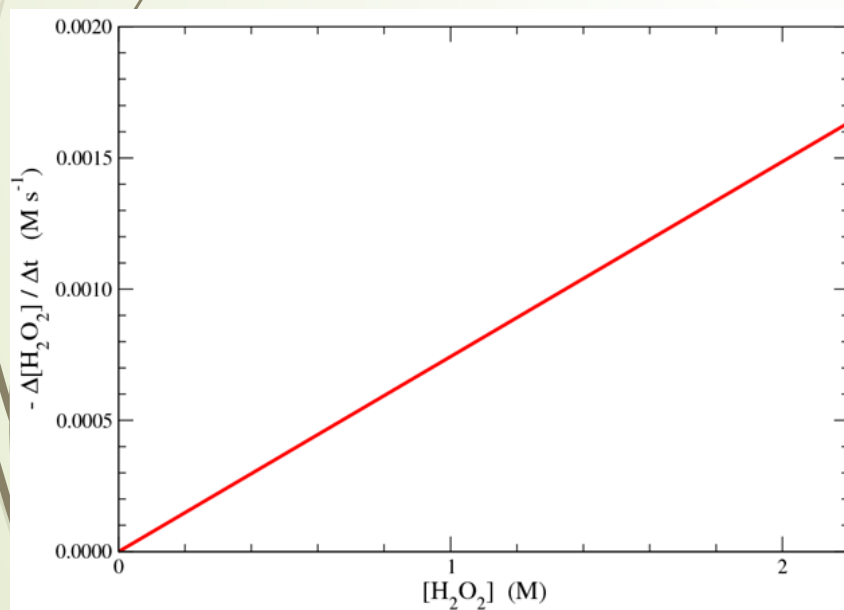
la concentración de H<sub>2</sub>O **aumenta** 1 x 0,0015 mol/l

la concentración de O<sub>2</sub> **aumenta** 1/2 x 0,0015 mol/l

## EJEMPLO: Descomposición del $H_2O_2$



tiempo (s)	$[H_2O_2]$ (M)	$\Delta t$ (s)	$\Delta[H_2O_2]$ (M)	v (M/s)
0	2,32	400	-0,60	0,0015
400	1,72	400	-0,42	0,0011
800	1,30	400	-0,32	0,00080
1200	0,98	400	-0,25	0,00063
1600	0,73	400	-0,19	0,00048
2000	0,54	400	-0,15	0,00038
2400	0,39	400	-0,11	0,00028
2800	0,28			



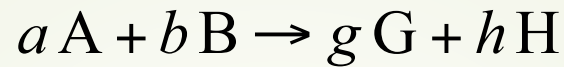
Se relacionan a través de una pendiente

Ecuación cinética

$$v = k [H_2O_2]$$



## En general:



En un intervalo de tiempo se calcula la Velocidad Única Promedio:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{g} \frac{\Delta[G]}{\Delta t} = \frac{1}{h} \frac{\Delta[H]}{\Delta t}$$

En intervalos pequeños, se calcula la Velocidad Instantánea:

$$\Delta t \rightarrow 0$$

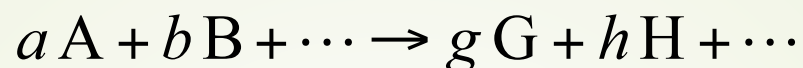
$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{g} \frac{d[G]}{dt} = \frac{1}{h} \frac{d[H]}{dt}$$



**ECUACIÓN CINÉTICA**

## Ecuación de velocidad o ecuación cinética

Ecuación empírica que relaciona la velocidad de reacción con las concentraciones molares de los compuestos que participan en la reacción.



$$v = k [A]^m [B]^n \dots$$

### Orden de reacción

- **$m, n, \dots$** : orden de reacción con respecto a A, B, ...
  - Generalmente, son números enteros positivos pequeños: 0, 1, 2.
  - Ocasionalmente, pueden ser números fraccionarios y/o negativos.
  - NO están relacionados con los coeficientes estequiométricos de la reacción global: *Tanto  $m$  y  $a$  como  $n$  y  $b$  NO tienen por qué coincidir.* Solo concuerdan en reacciones que transcurren en un solo paso denominadas **reacciones elementales**.
- **$m+n+\dots$** : orden de reacción total, u orden global de reacción.

### Constante de velocidad o constante cinética: $k$

- Depende de la reacción, de la temperatura y de los catalizadores si los hubiera.
- Su valor indica si la reacción es rápida o lenta.
- Sus unidades dependen del orden de la reacción.

$$k [=] \text{M}^{1-(m+n+\dots)}/\text{t} \Rightarrow [=] \text{M}^{1-(\text{orden total})}/\text{t}$$



## Determinación de la ecuación de velocidad: método de las velocidades iniciales

- ▶ Paso 1: Determinar los órdenes de reacción en el instante inicial, eligiendo convenientemente las concentraciones de reactivos.
  - Los órdenes de reacción son independientes del tiempo y de las concentraciones.
  - De la relación entre las velocidades iniciales de dos mezclas de reacción que difieren en la concentración de un solo reactivo se extrae el orden de reacción con respecto a ese reactivo.
- ▶ Paso 2: Determinar la constante de velocidad a partir de los datos de concentración y velocidad inicial de cualquiera de los experimentos anteriores.
  - La constante de velocidad es independiente del tiempo y de las concentraciones.



## EJEMPLO: Para la reacción $A + B \rightarrow \text{PRODUCTOS}$

$$V_{\text{reacción}} = k [A]^m [B]^n$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k [A]_2^m [B]_2^n}{k [A]_1^m [B]_1^n}$$

Datos cinéticos de la reacción  $A + B \rightarrow C$  a  $20^\circ\text{C}$

Experimento	[A],(M)	[B],(M)	Velocidad inicial (M/s)
1	0.105	0.150	$1.8 \times 10^{-5}$
2	0.105	0.300	$7.1 \times 10^{-5}$
3	0.052	0.300	$3.5 \times 10^{-5}$

para A constante :  $\frac{v_2}{v_1} = \frac{k \cancel{[0,105]_2^m} [0,300]_2^n}{k \cancel{[0,105]_1^m} [0,150]_1^n} = 2^n$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{7,1}{1,8} = 3,94$$

para B constante :  $\frac{v_2}{v_3} = \frac{k [0,105]_2^m \cancel{[0,300]_2^n}}{k [0,052]_3^m \cancel{[0,300]_3^n}} = 2^m$

$$\frac{v_2}{v_3} = \frac{7,1}{3,5} = 2,03$$

$$V_{\text{reacción}} = k [A]^1 [B]^2$$

**ORDEN TOTAL = 1+2 = 3 (tercer orden)**

## EJEMPLO

Se han realizado varias medidas referentes a una reacción del tipo:  
 $aA + bB \rightarrow \text{Productos}$ , obteniéndose los siguientes resultados:

EXPERIENCIA Nº	CONCENTRACION INICIAL (mol.l <sup>-1</sup> )		VELOCIDAD (mol.l <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
	[A]	[B]	
1	0,01	0,01	4,4.10 <sup>-4</sup>
2	0,02	0,01	8,8.10 <sup>-4</sup>
3	0,02	0,02	35,2.10 <sup>-4</sup>

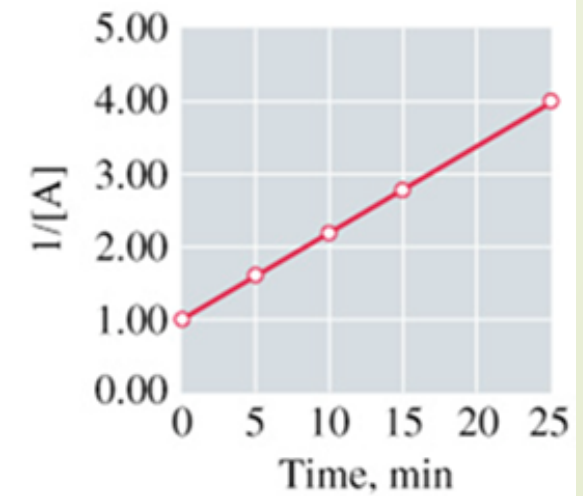
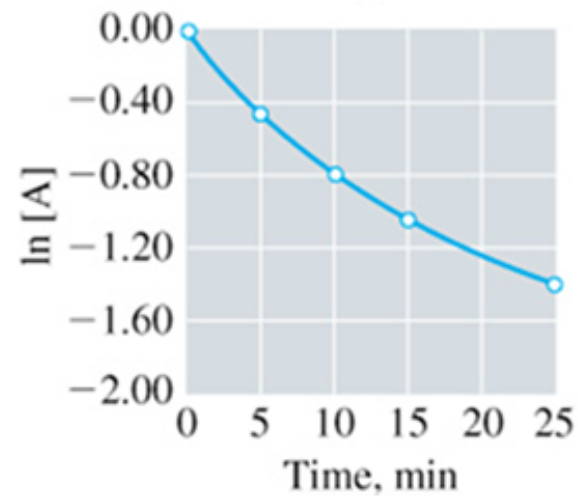
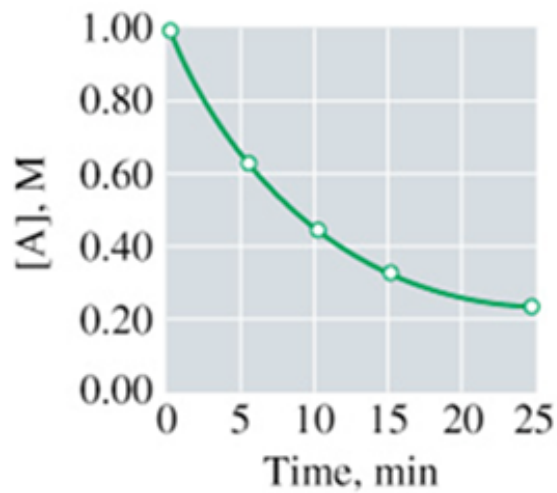
¿Cuál sería la expresión de la ecuación de velocidad para esa reacción? Utilice el método de las velocidades iniciales.

- a.  $v = k.[A]^2.[B]$
- b.  $v = k.[A].[B]^2$
- c.  $v = k.[A]^2.[B]^2$
- d.  $v = k.[A].[B]$

# MÉTODO GRÁFICO DE RAPIDEZ

► Como aplicarlo?

Time, min	[A], M	ln [A]	1/[A]
0	1.00	0.00	1.00
5	0.63	-0.46	1.6
10	0.46	-0.78	2.2
15	0.36	-1.02	2.8
25	0.25	-1.39	4.0



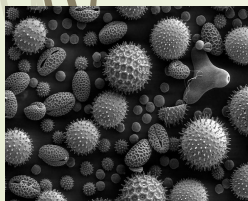
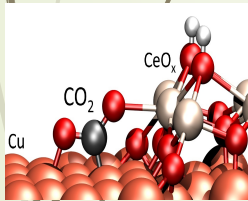
## EJEMPLO

Los datos siguientes se obtuvieron para la descomposición del dióxido de nitrógeno en fase gaseosa a 300 °C,  $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

Tiempo (s)	[NO <sub>2</sub> ] (M)
0,0	0,01000
50,0	0,00787
100,0	0,00649
200,0	0,00481
300,0	0,00380

- Utilizando el método integrado (gráfico) indique el orden de reacción y exprese la ecuación de velocidad.
- En base a la ecuación de velocidad hallada, calcule la constante de velocidad con sus correspondientes unidades.

# Factores que influyen en las velocidades de reacción



- **La naturaleza misma de los reactivos:** Afecta la ruptura y formación de nuevos enlaces que se dan lugar durante la reacción.
- **La concentración de los reactivos:** La mayoría de las reacciones químicas avanzan con más rapidez si se aumenta la concentración de uno o más de los reactivos.
- **La temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción:** La rapidez de las reacciones químicas aumenta conforme se eleva la temperatura.
- **La presencia de un catalizador:** Un *catalizador* aumenta la velocidad de una reacción sin ser consumido en la misma. La fisiología de casi todas las especies vivas depende de manera crucial de las *enzimas*, que actúan como *catalizadores* biológicos aumentando la velocidad de reacciones bioquímicas específicas.
- **El área superficial de los reactivos y/o catalizadores:** Las reacciones en las que participan sólidos suelen avanzar más rápidamente conforme se aumenta el área superficial del sólido.



# MODELOS TEÓRICOS EN CINÉTICA QUÍMICA

## ▶ Teoría de colisiones

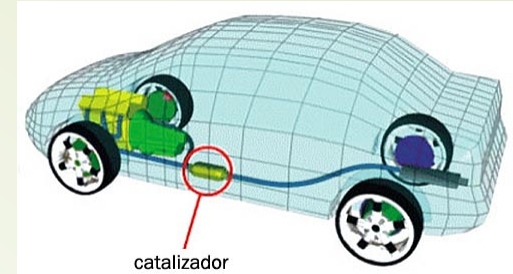
- **Las moléculas chocan entre sí**
- En gases, la frecuencia de colisiones es del orden de  $10^{30}$  colisiones/seg.
- Si todas las colisiones fueran efectivas, las velocidades de reacción serían altísimas, del orden de  $10^6$  M/s, en la realidad son mucho menores. Sólo los choques entre moléculas bien orientadas son efectivos.
- **Energía de activación:** Sólo los choques entre moléculas que traen una energía cinética mayor que una dada energía (de activación) generan una reacción química.



## ▶ Teoría del estado de transición

- En los choques efectivos se forma una especie hipotética, el **complejo activado**, que está en un estado transitorio llamado **estado de transición**, que se descompone, dando lugar a los productos o bien restituyendo a los reactivos.
- La diferencia de energía entre el estado de transición y los reactivos es la **energía de activación**.

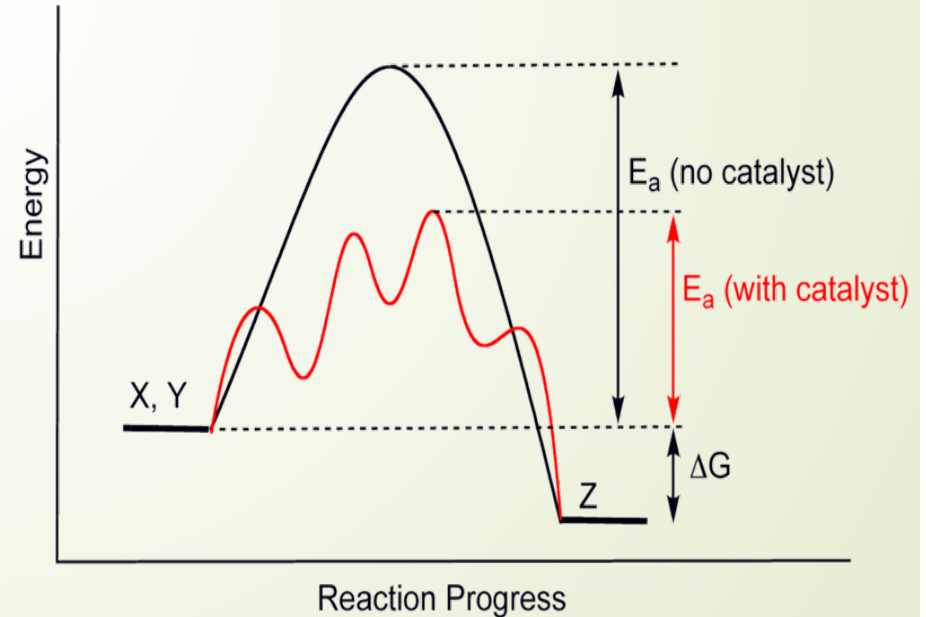
# Catálisis



El término catalizador fue introducido por J. J. Berzelius en 1835, para referirse a cualquier sustancia que, con su mera presencia provoca reacciones químicas que, de otro modo, no ocurrirían. Más tarde, en 1902 W. Ostwald dió una definición más ajustada y definió un catalizador como una sustancia que cambia la velocidad de una reacción química sin ser modificada por el proceso.

**En 1981, finalmente, la definición aceptada por la IUPAC es la siguiente: “un catalizador es aquella sustancia que incrementa la velocidad de la reacción sin alterar las condiciones termodinámicas de la misma; el proceso se denomina catálisis y la reacción en que está involucrado un catalizador se denomina reacción catalizada”.**

Los catalizadores disminuyen la energía de activación proporcionando un camino alternativo. Se clasifican como homogéneos y heterogéneos.

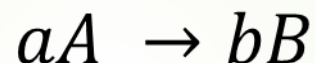




# EQUILIBRIO QUÍMICO

## Ecuación de velocidad o ecuación cinética

Ecuación empírica que relaciona la velocidad de reacción con las concentraciones molares de los compuestos que participan en la reacción.



$$v = k_d[A]^n$$

Reacción directa

$$v = k_d \left( \frac{P_A}{RT} \right)^n$$

$$v = k_i[B]^m$$

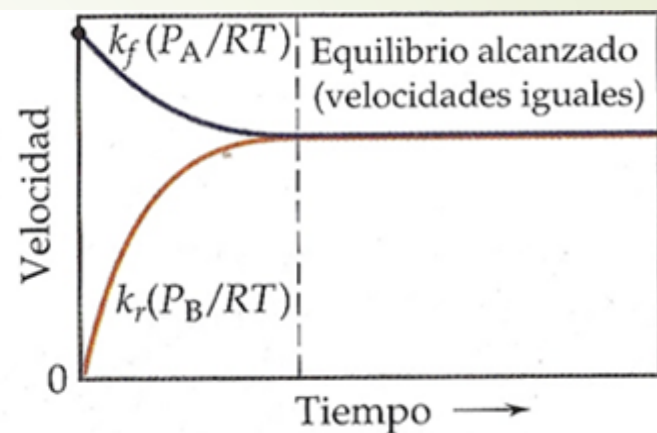
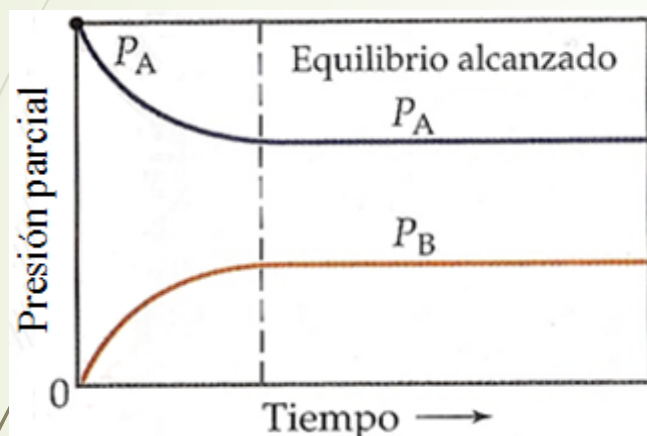
Reacción inversa

$$v = k_i \left( \frac{P_B}{RT} \right)^m$$

n y m : órdenes de reacción

# EQUILIBRIO

Condición en la cual las **concentraciones de reactivos y productos** en un **sistema cerrado** se mantienen **constantes** con el tiempo, sin cambio visible del sistema.



$$v = k_d[A]^n$$

$$v = k_i[B]^m$$

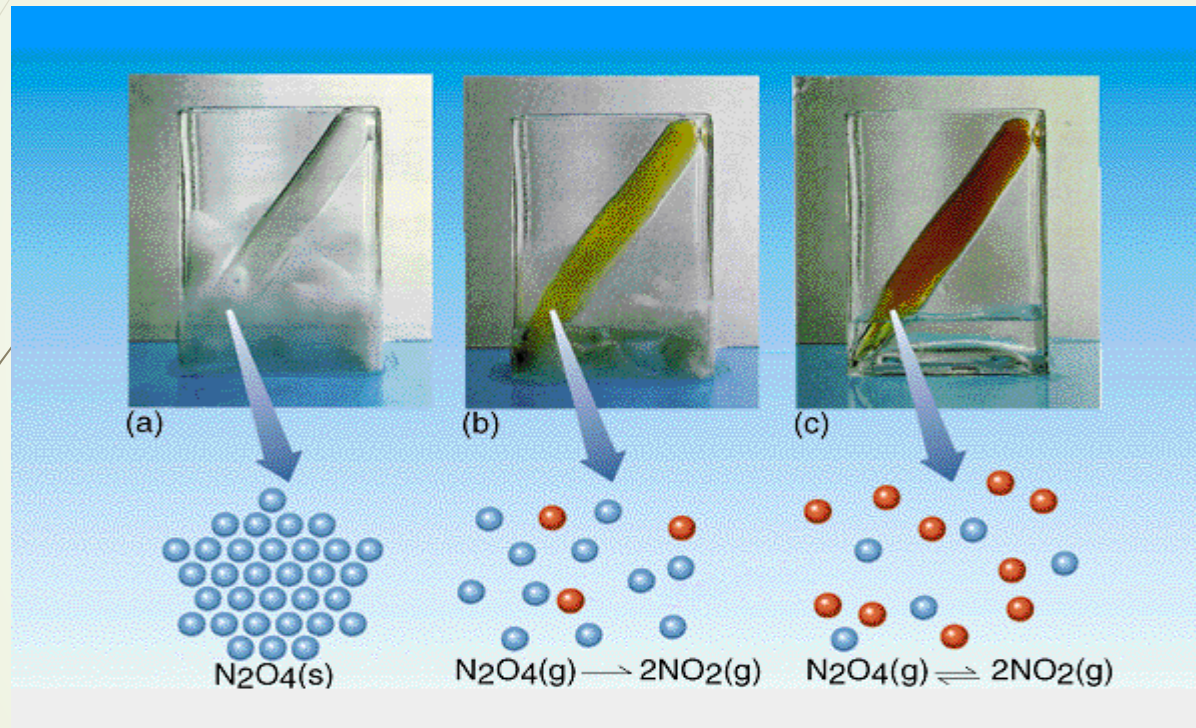
$$k_d[A]^n = k_i[B]^m$$

$$K \leftarrow \frac{k_d}{k_i} = \frac{[B]^b}{[A]^a}$$



# Ejemplo de equilibrio químico

El equilibrio del sistema  $\text{N}_2\text{O}_4\text{-NO}_2$

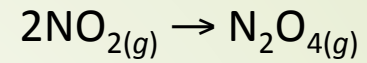
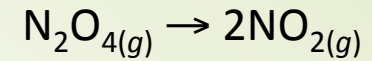


$\text{N}_2\text{O}_4$  congelado  
es incoloro

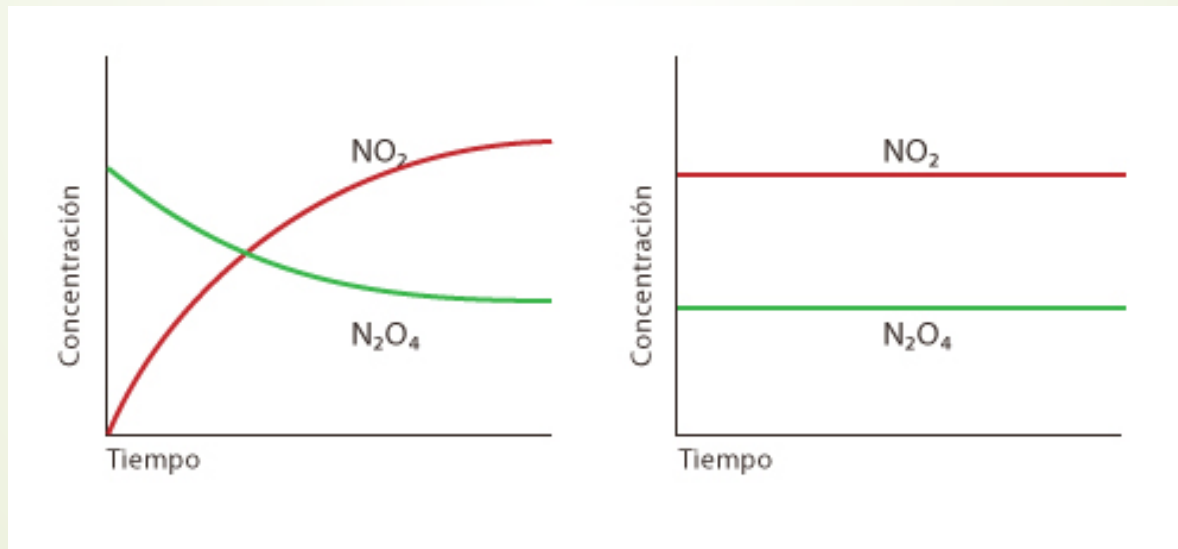
A temperatura  
ambiente el  $\text{N}_2\text{O}_4$   
se descompone  
en  $\text{NO}_2$  (marrón)

El equilibrio químico  
es el punto donde las  
concentraciones de  
todas las especies son  
constantes

El punto en el cual la velocidad de descomposición:  
es igual a la velocidad de dimerización:  
constituye un *EQUILIBRIO DINÁMICO*.



- Dado que  $\text{NO}_2$  es color pardo oscuro y el  $\text{N}_2\text{O}_4$  es incoloro, se verifica la reversibilidad de la reacción, con el cambio de color en uno y otro sentido de reacción.
- Se puede reconocer el equilibrio cuando ya no hay un cambio visible de color.
- Se puede conocer la cantidad de  $\text{NO}_2$  a través de la intensidad del color en la mezcla gaseosa.



Las concentraciones permaneces constantes y las velocidades directa e inversa son iguales.

# DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO



**Tabla 14.1** El sistema  $NO_2$ - $N_2O_4$  a  $25^\circ C$

Concentraciones iniciales (M)		Concentraciones en el equilibrio (M)		Relación de concentraciones en el equilibrio	
[NO <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]	[NO <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]	$\frac{[NO_2]}{[N_2O_4]}$	$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$
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	$4.63 \times 10^{-3}$

$$K_{eq} = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}}$$

# CONSTANTES DE EQUILIBRIO $K_p$ y $K_c$

Ecuación general de equilibrio



$$K_{eq} = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

Condición de equilibrio:  
reactivos y productos en  
fase gaseosa

Ley de acción de masas.  
Guldberg y Waage,  
1864.  
(Expresión de equilibrio)

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

Condición de equilibrio:  
reactivos y productos en  
disolución

La expresión de la constante de equilibrio sólo depende de la estequiometría de la reacción, no así de su mecanismo.

**El valor de  $K_{eq}$  varía únicamente con la temperatura.**

# Equilibrios homogéneos

Se aplica al caso donde todas las especies químicas están en la misma fase.



$$K_p = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} \quad \text{o} \quad K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$



*suponiendo comportamiento de gas ideal*

$$K_c = \frac{[\text{B}]^b}{[\text{A}]^a}$$

$$P_A = \frac{n_A RT}{V} \quad \text{y} \quad P_B = \frac{n_B RT}{V}$$

$$K_p = \frac{P_B^b}{P_A^a}$$

$$K_p = \frac{P_B^b}{P_A^a} \Rightarrow \frac{\left(\frac{n_B RT}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_A RT}{V}\right)^a} = \frac{\left(\frac{n_B}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_A}{V}\right)^a} (RT)^{b-a}$$

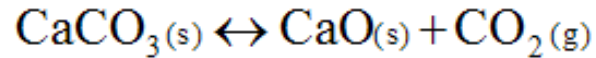
$$K_p = \frac{[\text{B}]^b}{[\text{A}]^a} (RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad \text{donde } \Delta n = b - a$$



# Equilibrios heterogéneos

Cuando se tiene una reacción reversible con reactivos y productos en fases distintas.

Ejemplo:



$$K = \frac{\cancel{[\text{CaO}]_s}}{\cancel{[\text{CaCO}_3]_s}} \times [\text{CO}_2]_g$$

- Esto se debe a que la concentración de un sólido está relacionada con su densidad, una masa dada de un sólido y por lo tanto su número de moles, ocupando un determinado volumen. Cuando el sólido desaparece al reaccionar, su masa y su volumen disminuyen, pero el número de moles por unidad de volumen de sólido se mantiene constante, **la concentración molar de un sólido es una constante**, que se puede calcular a partir de su densidad y de su masa molar.

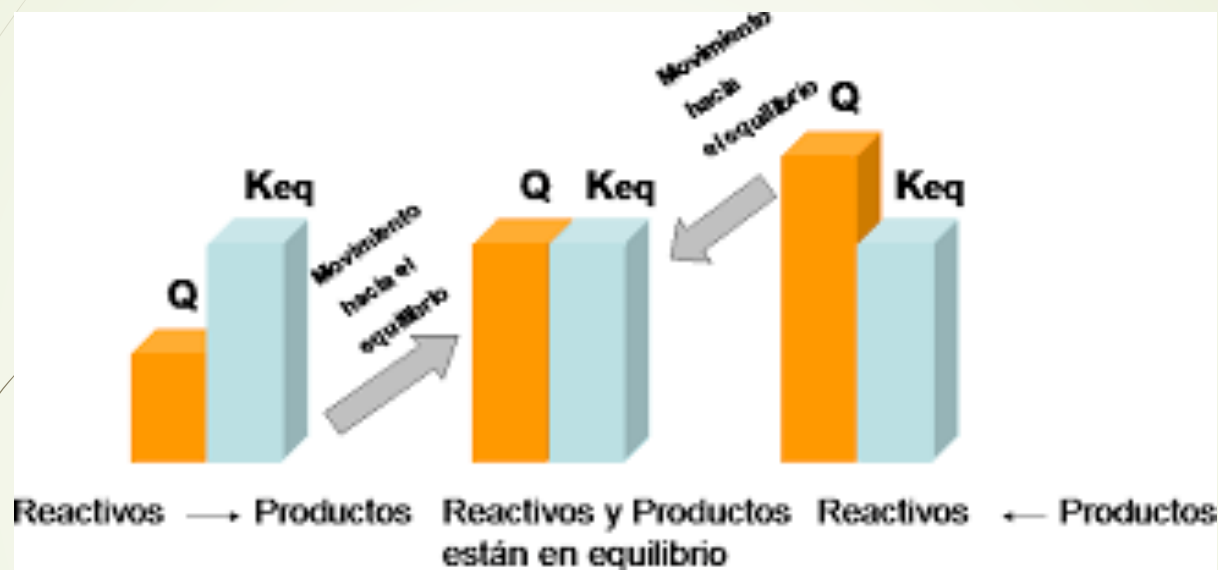
En general, la concentración de cualquier sólido puro es independiente de su cantidad porque la concentración es la relación entre el número de moles y su volumen. En el ejemplo, si se duplica la cantidad de  $\text{CaCO}_3$ , también se duplica su volumen y la relación entre estas dos magnitudes, la concentración permanece constante.

$$K = [\text{CO}_2]_g$$

- Las K de equilibrio son adimensionales.

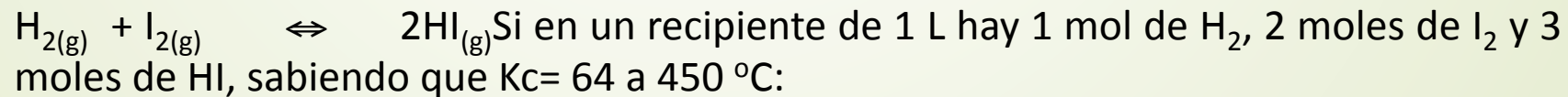
# Magnitud de la $K_{eq}$ :

Información, composición de una mezcla en equilibrio.



## Problema 10. Guía de trabajos Prácticos

Para el siguiente sistema:



- Diga si el sistema se encuentra en equilibrio.
- Si no es así, ¿qué debe ocurrir para que se alcance el equilibrio?

- **Calculo de concentraciones y/o presiones de reactivos y productos en el equilibrio.**

### Problema 7. Guía de trabajos Prácticos

Si se hacen reaccionar 1 mol de  $I_2$  y 1 mol de  $H_2$  a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  en un recipiente de 1 L. Si  $K_c = 64$ , calcule la composición del sistema en el equilibrio.

Completar y resolver:

Condiciones	$P\ H_{2(g)}\ atm$	$I_{2(g)}\ atm$	$HI_{(g)}\ atm$
Inicial			
Cambio			
Equilibrio			

### Problema 16. Guía de trabajos Prácticos

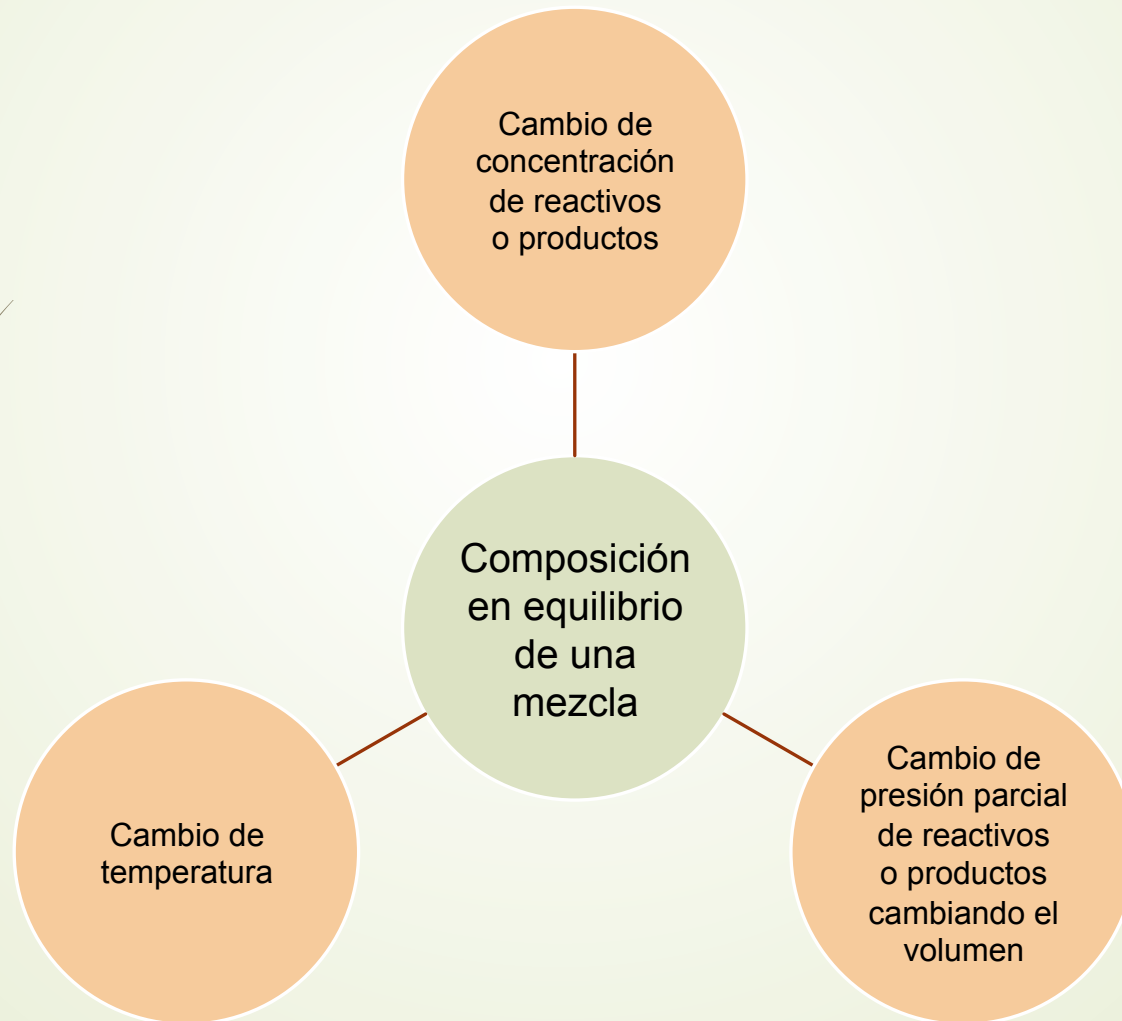
Para la siguiente reacción la constante de equilibrio,  $K_c$ , es de 4,2 a  $1650\text{ }^\circ\text{C}$ . Para iniciarla se inyectan 0,8 moles de  $H_2$  y 0,8 moles de  $CO_2$  en un recipiente de 5,0 L. Marque la opción que indique la concentración de todas las especies en el equilibrio:



- $[H_2] = 0,052\ M;$        $[CO_2] = 0,052\ M;$        $[CO] = 0,107\ M;$        $[H_2O] = 0,107\ M;$
- $[H_2] = 0,16\ M;$        $[CO_2] = 0,16\ M;$        $[CO] = 0,16\ M;$        $[H_2O] = 0,16\ M.$
- $[H_2] = 0,16\ M;$        $[CO_2] = 0,16\ M;$        $[CO] = 0,100\ M;$        $[H_2O] = 0,100\ M.$
- $[H_2] = 0,37\ M;$        $[CO_2] = 0,37\ M;$        $[CO] = 0,537\ M;$        $[H_2O] = 0,537\ M.$
- $[H_2] = 0,7\ M;$        $[CO_2] = 0,7\ M;$        $[CO] = 0,1\ M;$        $[H_2O] = 0,1\ M.$

# Principio de Le Châtelier

*Si un sistema en equilibrio es perturbado por un cambio externo de temperatura, presión, volumen o concentración de uno de los componentes, el sistema **desplazará su posición de equilibrio de modo que se contrarreste el efecto de la perturbación.***

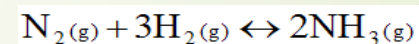
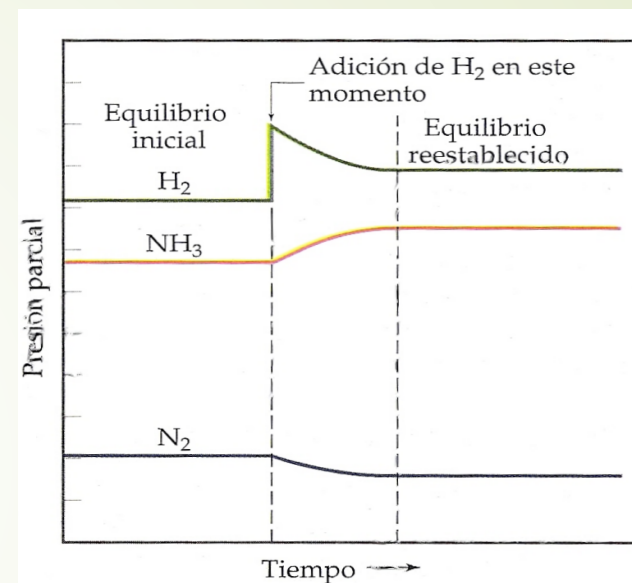


# Principio de Le Châtelier

## • Cambios de concentración de reactivos o productos

Si un sistema químico está en equilibrio y se agrega una sustancia, la reacción se desplazará de modo que se restablezca el equilibrio consumiendo parte de la sustancia agregada.

Si se elimina una sustancia, la reacción se desplazará en el sentido que se forme más de esa sustancia

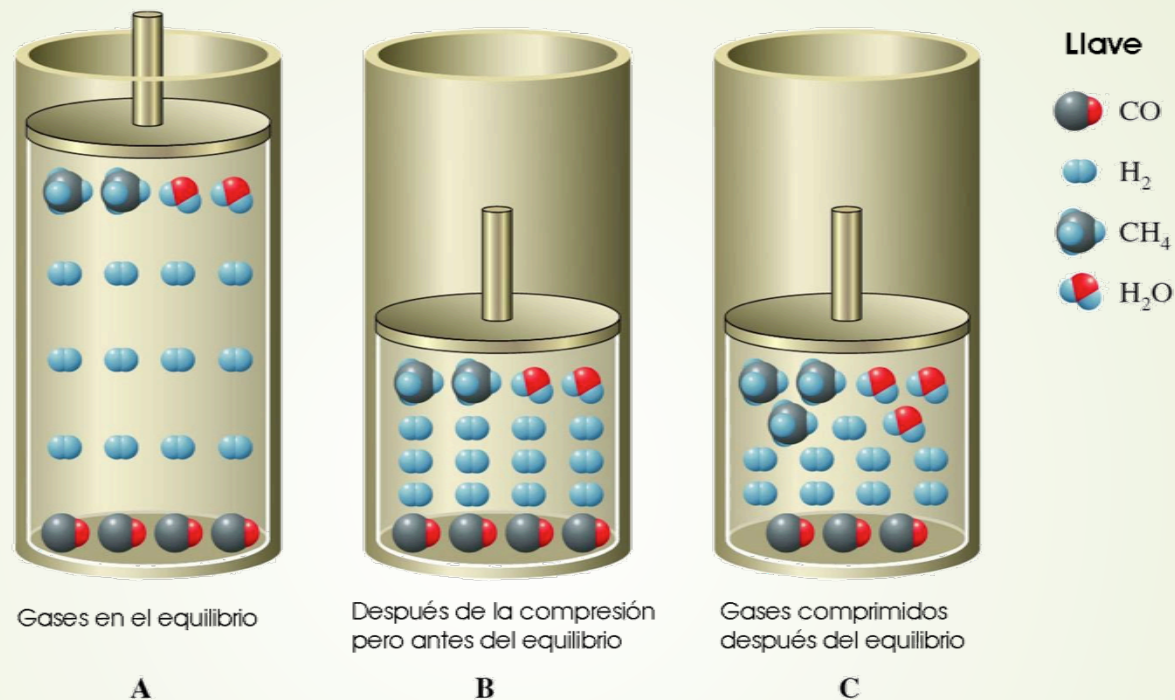


## • Cambios de volumen y de presión

- Si se ↓ el volumen de un sistema gaseoso en equilibrio, ↑ la presión total, el sistema buscará reducir la presión según predice el principio de Le Châtelier.
- Cambio de presión sin variar el volumen: por ejemplo si se adiciona un gas inerte al sistema en equilibrio en un recipiente rígido, ↑ la presión total, ↓ las fracciones molares de reactivos y productos y como las presiones parciales se determinan como el producto entre las fracciones molares y la presión total del gas, el equilibrio no se afecta y permanece invariable.



## • Aumento de la presión externa



- Un aumento en la presión externa hace evolucionar al sistema en la dirección del menor número de moles de gas y viceversa.

- **Efecto del cambio de temperatura**

Las velocidades de reacción normalmente se incrementan al aumentar la temperatura. Consecuentemente, se alcanza más rápidamente el equilibrio. Los valores de la constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) cambian con la temperatura.

La **temperatura cambia el valor de  $K_{eq}$**  de casi todas las reacciones a diferencia de los cambios de P, V y C que solo *desplazan* el equilibrio.

Al ser endotérmica, absorbe calor, si  $\uparrow$  la T y el volumen no se modifica, se favorece la formación de productos por lo que la constante de equilibrio aumenta con la temperatura.

Si la reacción se enfría, se favorece la reacción en sentido inverso, es decir la reacción exotérmica.

- **Efecto de catalizadores**

No provocan cambios ni efectos sobre las concentraciones de equilibrio, pueden modificar la velocidad directa e inversa. No afectan ni cambian la constante de equilibrio solo establecen más rápido o más lento dicho equilibrio.

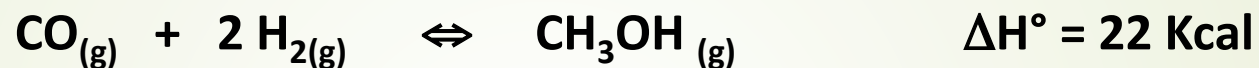


## Dirección del desplazamiento

- + Presión: hacia donde *disminuye* el número total de moles de gases.
- Presión: hacia donde *aumenta* el número total de moles de gases.
- + Volumen: hacia donde *aumenta* el número total de moles de gases.
- Volumen: hacia donde *disminuye* el número total de moles de gases.
- + Temperatura: *favorece* reacciones *endotérmicas*.
- Temperatura: *favorece* reacciones *exotérmicas*.

## Problema 15. Guía de trabajos Prácticos

Para la siguiente reacción endotérmica marque la opción que indique el efecto del aumento de la temperatura y de la presión sobre la misma:



El aumento de la temperatura desplaza el equilibrio hacia la izquierda y el de la presión hacia la derecha.

Los aumentos de la temperatura y de la presión desplazan el equilibrio hacia la derecha.

El aumento de la temperatura y la disminución de la presión desplazan el equilibrio hacia la derecha.

Las disminuciones de la temperatura y de la presión desplazan el equilibrio hacia la derecha.

Las disminuciones de la temperatura y la disminución de la presión desplazan el equilibrio hacia la derecha.