UNCUYO
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CUYO

FCEN
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
Naturaleza – Ciencia - Humanismo

CINÉTICA QUÍMICA

2017

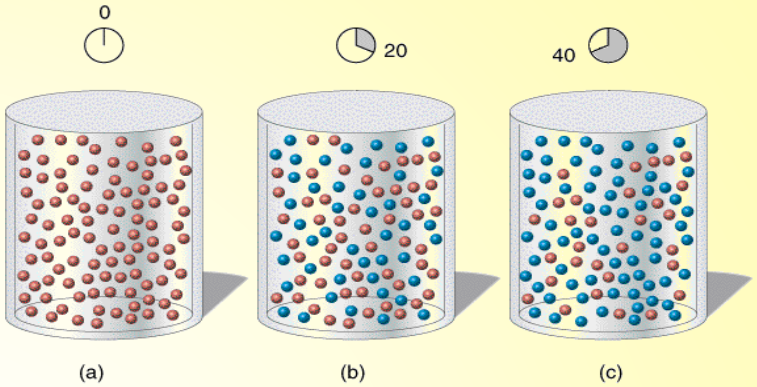
Cinética química

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

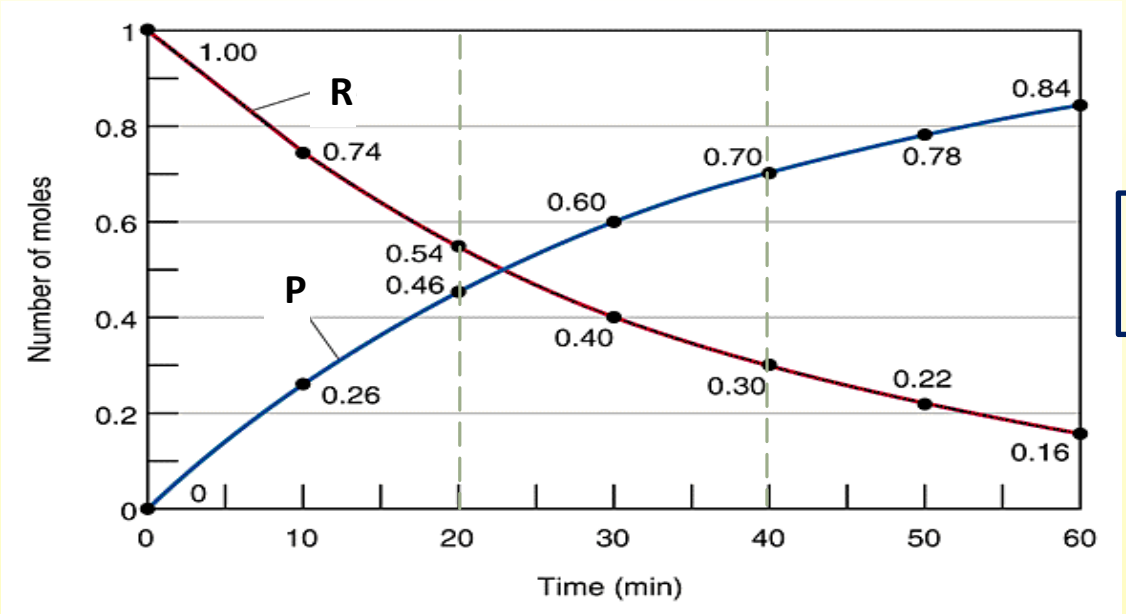
$$R \rightarrow P$$



Velocidad de reacción: Cambio en concentración de reactivos 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_2O_2

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

tiempo (s)	$[H_2O_2]$ (M)	$[H_2O]$ (M)	$[O_2]$ (M)
0	2,32	0	0
400	1,72	0,60	0,30

En ese intervalo de tiempo:

Velocidad de desaparición de H_2O_2: $-\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = -\frac{(1{,}72 - 2{,}32)\,M}{400\,s} = 0{,}0015\,M/s$

(cada segundo que pasa, su concentración disminuye 0,0015 mol/L)

Velocidad de formación de H_2O: $\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t} = \frac{(0{,}60 - 0)\,M}{400\,s} = 0{,}0015\,M/s$

(cada segundo que pasa, su concentración aumenta 0,0015 mol/L)

Velocidad de formación de O_2: $\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{(0{,}30 - 0)\,M}{400\,s} = 0{,}00075\,M/s$

(cada segundo que pasa, su concentración aumenta 0,00075 mol/L)

EJEMPLO: Descomposición del H_2O_2

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

	tiempo (s)	$[H_2O_2]$ (M)	$[H_2O]$ (M)	$[O_2]$ (M)
En ese intervalo de tiempo	**0**	**2,32**	**0**	**0**
	400	**1,72**	**0,60**	**0,30**

Velocidad de reacción:

$$-\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t} = \frac{1}{1/2}\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

$$-\frac{(1{,}72-2{,}32)\,M}{400\,s} = \frac{(0{,}60-0)\,M}{400\,s} = \frac{1}{1/2}\frac{(0{,}30-0)\,M}{400\,s}$$

$$0{,}0015\,M/s = 0{,}0015\,M/s = 0{,}0015\,M/s$$

Cada segundo que pasa:

la concentración de H_2O_2 **disminuye** **1** x 0,0015 mol/l

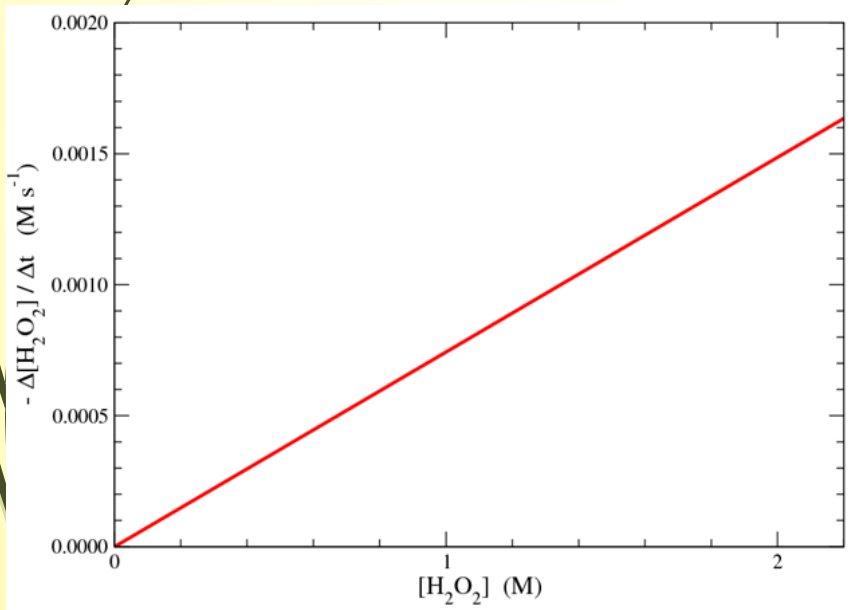
la concentración de H_2O **aumenta** **1** x 0,0015 mol/l

la concentración de O_2 **aumenta** **1/2** x 0,0015 mol/l

EJEMPLO: Descomposición del H_2O_2

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

tiempo (s)	$[H_2O_2]$ (M)	Δt (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:

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} \rightarrow g\,\mathrm{G} + h\,\mathrm{H}$$

En un intervalo de tiempo:

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

Instantánea:

$$\Delta t \rightarrow 0$$

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

ECUACIÓN CINÉTICA

ECUACIÓN DE VELOCIDAD

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.

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} + \cdots \rightarrow g\,\mathrm{G} + h\,\mathrm{H} + \cdots$$

$$\boxed{\mathrm{v} = k\left[\mathrm{A}\right]^{m}\left[B\right]^{n}\cdots}$$

Orden de reacción

- ***m, n, ...***: 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+...***: **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.

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

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.

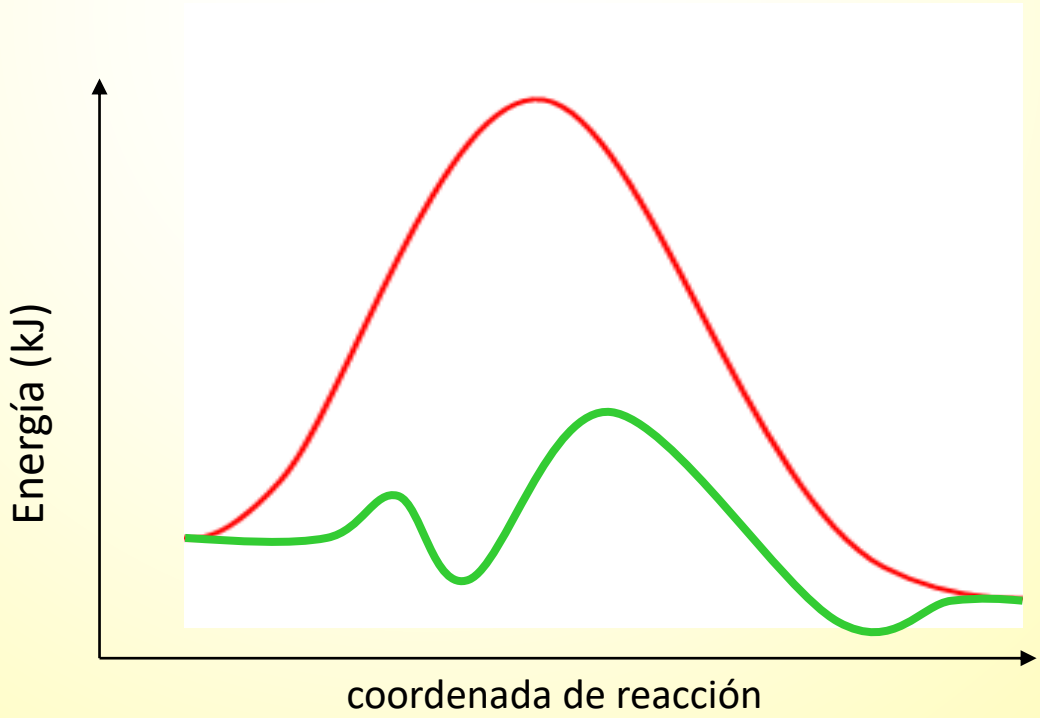
- ***La temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción*****:** La rapidez de las reacciones químicas aumenta conforme se eleva la temperatura.

- ***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.

Catálisis

- **Catalizador**: sustancia que aumenta la velocidad de una reacción, sin alterarse ni consumirse al final de reacción. Ofrece un mecanismo alternativo mas rápido.
  - **Disminuye la energía de activación**
    dando lugar a un estado de transición distinto, de menor energía.
  - **No altera la entalpía ni la entropía de reacción**
    por lo que no afecta la espontaneidad ni la constante de equilibrio de la reacción.



EQUILIBRIO QUÍMICO

2017

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.

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} + \cdots \rightarrow g\,\mathrm{G} + h\,\mathrm{H} + \cdots$$

$$\mathrm{v} = k\,[\mathrm{A}]^m[\mathrm{B}]^n$$

m+n: orden de reacción

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} + \cdots \leftarrow g\,\mathrm{G} + h\,\mathrm{H} + \cdots$$

$$\mathrm{v} = k'[\mathrm{G}]^p[\mathrm{H}]^q$$

En el equilibrio:

$$\mathrm{v} = k\,[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b$$

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} + \cdots \leftrightharpoons g\,\mathrm{G} + h\,\mathrm{H} + \cdots$$

$$\mathrm{v} = k'[\mathrm{G}]^g[\mathrm{H}]^h$$

Equilibrio químico

Concepto: 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.

Considerando reacciones reversibles y elementales, es posible plantear:

$$A_{(g)} \leftrightarrow B_{(g)}$$

$$\text{Reacción directa :} \quad A \rightarrow B \quad V = K_d[A]$$

$$\text{Reacción inversa :} \quad B \rightarrow A \quad V = Ki[B]$$

$$PV = nRT \quad \text{donde} \quad (n/V) = M = (P/RT)$$

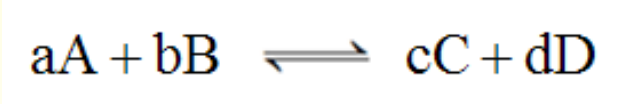
$$[A] = (P_A/RT) \quad \text{y} \quad [B] = (P_B/RT)$$

$$\text{Reacción directa :} \quad V = K_d \frac{P_A}{RT}$$

$$\text{Reacción inversa :} \quad V = Ki \frac{P_B}{RT}$$

CONSTANTES DE EQUILIBRIO Kp y Kc

Ecuación general de equilibrio



Ley de acción de masas
(Expresión de equilibrio)

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

Condición de equilibrio: reactivos y productos en fase gaseosa

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

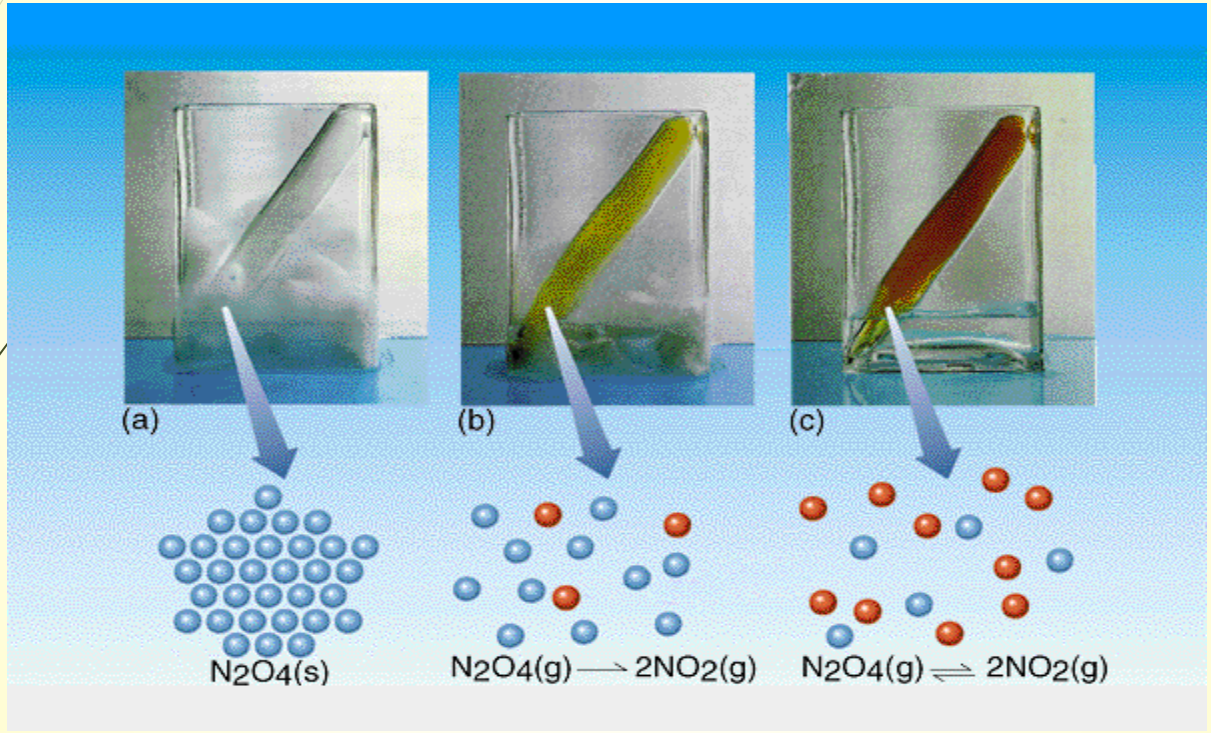
Condición de equilibrio: reactivos y productos en disolución

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

El valor de *Keq* varía únicamente con la temperatura.

Ejemplo de equilibrio químico

El equilibrio del sistema N_2O_4-NO_2



N_2O_4 congelado es incoloro

A temperatura ambiente el N_2O_4 se descompone en NO_2 (marrón)

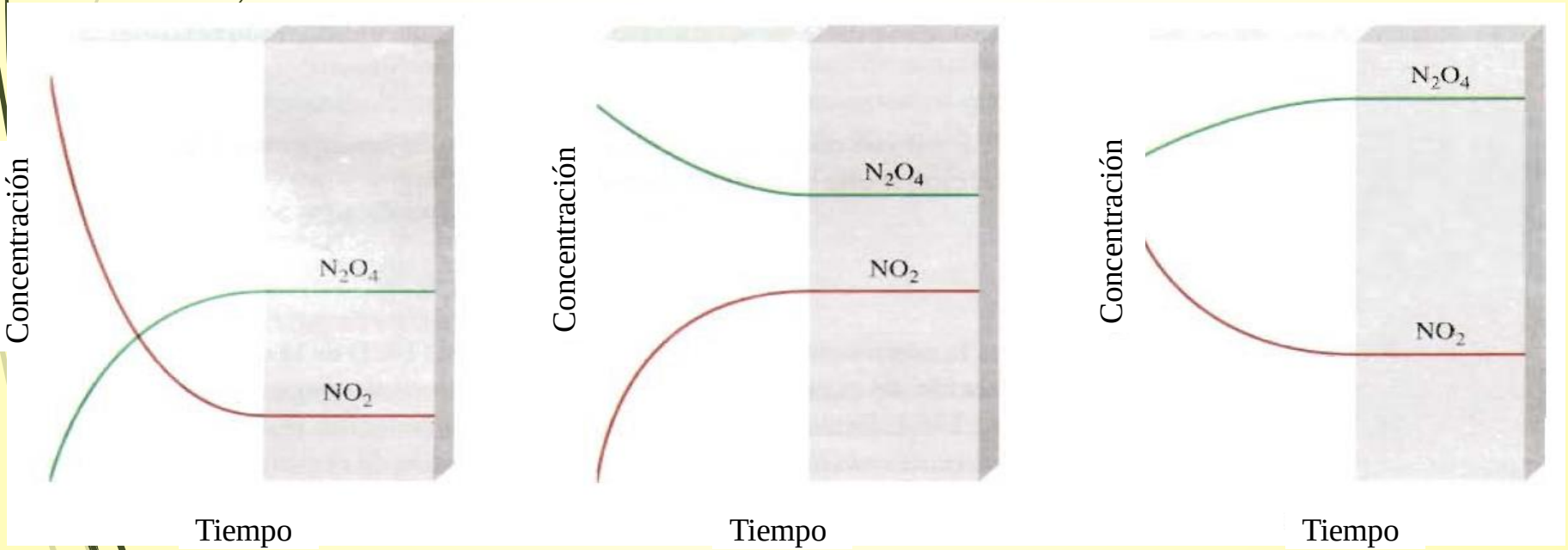
El equilibrio químico es el punto donde las concentraciones de todas las especie son constantes

El punto en el cual la velocidad de descomposición: $N_2O_{4(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$

es igual a la velocidad de dimerización: $2NO_{2(g)} \rightarrow N_2O_{4(g)}$

constituye un *EQUILIBRIO DINÁMICO*.

- Dado que NO_2 es color pardo oscuro y el N_2O_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 NO_2 a través de la intensidad del color en la mezcla gaseosa.



DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

$$N_2O_4(g) \leftrightarrow 2NO_2(g) \qquad Keq = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}} \qquad Keq = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

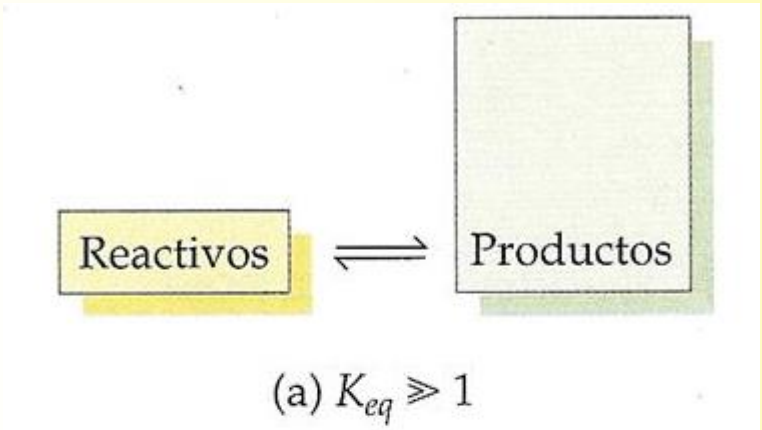
El sistema NO_2–N_2O_4 a 25°C

Concentraciones iniciales (*M*)		Concentraciones en el equilibrio (*M*)		Relación de concentraciones en el equilibrio	
$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$\frac{[NO_2]}{[N_2O_4]}$	$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$
0.000	0.670	0.0547	0.643	0.0851	4.65×10^{-3}
0.0500	0.446	0.0457	0.448	0.102	4.66×10^{-3}
0.0300	0.500	0.0475	0.491	0.0967	4.60×10^{-3}
0.0400	0.600	0.0523	0.594	0.0880	4.60×10^{-3}
0.200	0.000	0.0204	0.0898	0.227	4.63×10^{-3}

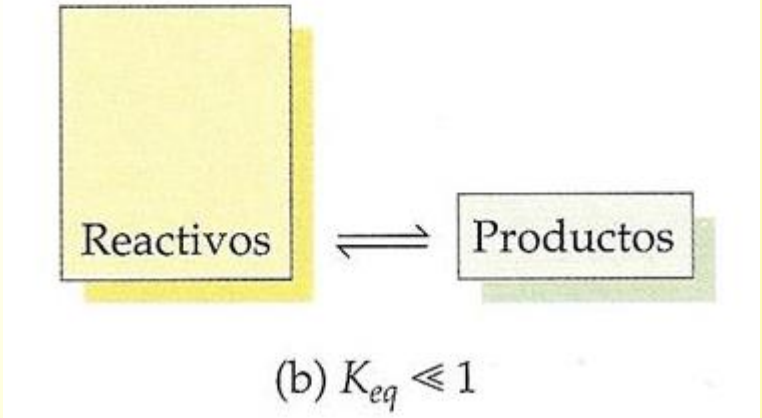
Magnitud de la K_{eq}:

Información, composición de una mezcla en equilibrio.

Equilibrio desplazado a la derecha: hacia los productos



Equilibrio desplazado a la izquierda: hacia los reactivos



Equilibrios homogéneos

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

$$N_2O_{4\,(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2\,(g)}$$

$$Kp = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}} \quad \text{o} \quad Kc = \frac{[P_{NO_2}]^2}{[P_{N_2O_4}]}$$

$$aA_{(g)} \rightleftharpoons bB_{(g)} \qquad \textit{suponiendo comportamiento de gas ideal}$$

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

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

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

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

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

Equilibrios heterogéneos

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

$$PbCl_{2\,(s)} \leftrightarrow Pb^{2+}{}_{(ac)} + 2Cl^{-}{}_{(ac)}$$

$$Keq = \frac{[Pb^{2+}][Cl^{-}]^2}{PbCl_2}$$

- Para sustancias puras, sólidas o líquidas, la actividad que presentan es igual a la unidad.

$$CaCO_{3\,(s)} \leftrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2\,(g)}$$

$$Keq = P_{CO_2}$$

- Se encontró en forma empírica y está justificado termodinámicamente, que los líquidos y sólidos no deben aparecer en K*eq.* Es posible resumir estas reglas introduciendo el término de actividad, ***a***, de una sustancia:

-Para un gas ideal, ***a*** = P/P^o , simplificada en ecuaciones a ***a*** = P.

-Para un soluto en una solución ideal, ***a*** = M/M^o , simplificada en ecuaciones a ***a*** = M.

-Para un sólido o líquido puro, ***a*** = 1

M = C = [ ]

- Las K de equilibrio son adimensionales.

Ejemplo :

$$Keq = \frac{(P_{NO_2}/P_{ref})^2}{(P_{N_2O_4}/P_{ref})} \qquad P_{ref} = 1atm$$

Aplicaciones

- **Predicción del sentido de la reacción hasta alcanzar el equilibrio.**

$$H_{2\,(g)} + I_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)} \qquad \text{a } 448^{\circ}\text{C } Keq = 50{,}5$$

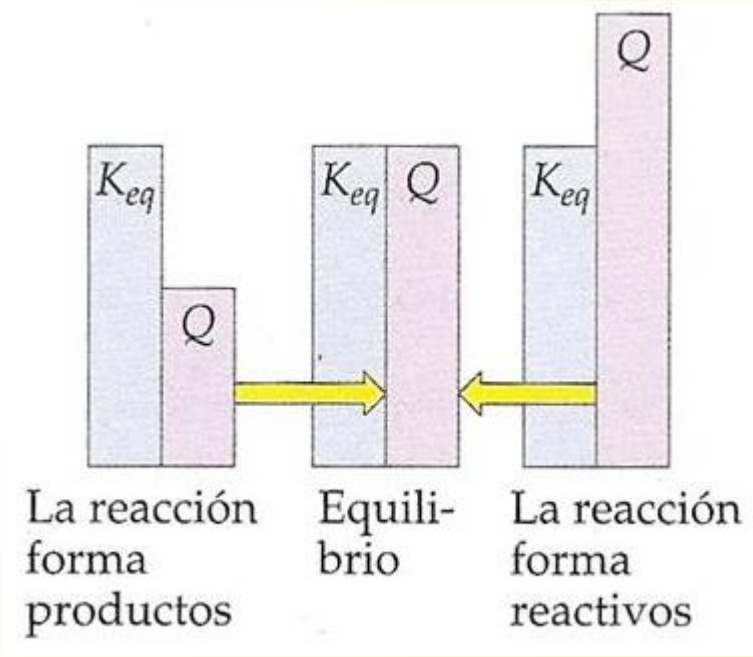
0,02 mol de HI; 0,01 mol de H_2 y 0,03 mol de I_2 a 448°C en recipiente de 2L

$$P_{HI} = \frac{n_{HI}RT}{V} = 0{,}592\ \text{atm}$$

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2}RT}{V} = 0{,}296\ \text{atm}$$

$$P_{I_2} = \frac{n_{H_2}RT}{V} = 0{,}888\ \text{atm}$$

$$Q = \frac{(P_{HI})^2}{(P_{H_2})(P_{I_2})} = \frac{(0{,}592)^2}{(0{,}296)(0{,}888)} = 1{,}3$$



$$Q < Keq \Rightarrow \textit{formación de HI}$$

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

$$H_{2\,(g)} + I_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)} \qquad \text{a } 448^{\circ}\text{C } Keq = 50{,}5$$

matraz de 1L: 1 mol de H_2 y 2 mol de I_2 a 448°C

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2} RT}{V} = 59{,}19 \text{ atm}$$

$$P_{I_2} = \frac{n_{H_2} RT}{V} = 118{,}4 \text{ atm}$$

Condiciones	P $H_{2(g)}$ atm	$I_{2(g)}$ atm	$HI_{(g)}$ atm
Inicial	59,19	118,4	0
Cambio	*-x*	*-x*	*+2x*
Equilibrio	*59,19 - x*	*118,4 - x*	*2x*

$$Keq = \frac{(P_{HI})^2}{(P_{H_2})(P_{I_2})} = \frac{(2x)^2}{(59{,}19 - x)(118{,}4 - x)} = 50{,}5$$

x= 137,6 o ***55,3***

$$P_{HI} = 2x = 110{,}6 \text{ atm}$$

$$P_{H_2} = (59{,}19 - x) = 3{,}85 \text{ atm}$$

$$P_{I_2} = (118{,}4 - x) = 63{,}1 \text{ atm}$$

Principio de Le Châtelier

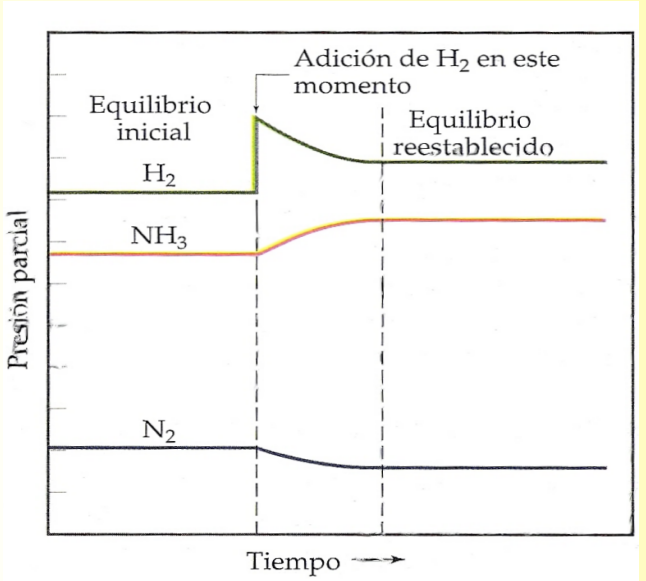
Si un sistema en equilibrio es perturbado *por un cambio externo de temperatura, presión, volumen o concentración de uno de los componentes, el sistema* ***desplazará su posición de equilibrio de modo que se contrarreste el efecto de la perturbación*****.**

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



$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \leftrightarrow 2NH_{3(g)}$$

- **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.

- **Efecto del cambio de temperatura**

Las velocidades de reacción normalmente se incrementan al aumentar la temperatura. Consecuentemente, se alcanza más rapidamente el equilibrio.

Los valores de la constante de equilibrio (K_{eq}) cambian con la temperatura.

La **temperatura cambia el valor de Keq** 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 ↑ 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.**

EJEMPLO DE APLICACIÓN

En el equilibrio : $N_2\,(g) + 3H_2\,(g) \Leftrightarrow 2NH_3\,(g)$ $\quad \Delta H = -92$ KJ

$$Kc = \frac{[NH_{3(g)}]^2}{[N_{2(g)}]\,[H_{2(g)}]^3}$$

Qué sucede si:

Aumenta la concentración de H_2

Aumenta la concentración de NH_3

Aumenta la concentración de N_2

Disminución de la concentración de NH_3

Disminución de la concentración de H_2

Aumenta la presión

Aumenta la temperatura

Presencia de un catalizador