



UNCUYO
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE CUYO



FCEN

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Naturaleza – Ciencia – Humanismo

CINÉTICA QUÍMICA

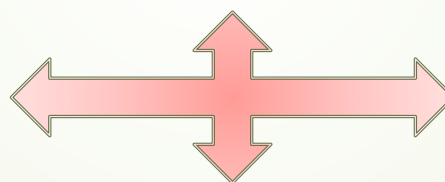
Concepto. Velocidad de reacción. Velocidad instantánea y velocidad promedio. Ecuación de velocidad. Determinación de la ecuación de velocidad por el método de las concentraciones iniciales y por el método integral. Órdenes de reacción. Tiempo de vida media. Método gráfico. Factores que afectan a la velocidad de una reacción. Modelos teóricos en Cinética Química. Teoría de las colisiones. Teoría del estado de transición. Velocidad de reacción y temperatura. Mecanismos. Catalizadores.

Cinética química

Es la rama de la química que estudia la rapidez o velocidad con que ocurre una reacción química, permitiendo establecer los mecanismos por los cuales ocurren las reacciones. El conocimiento de los mecanismos posibilita intervenir sobre la velocidad de reacción y optimizar procesos.

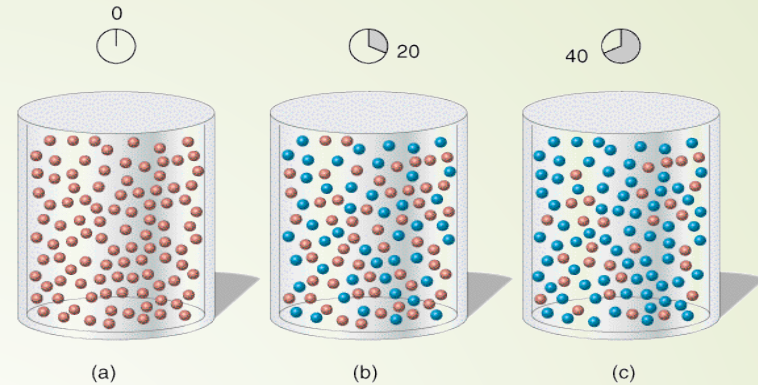
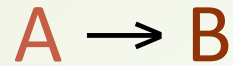
La cinética química es de crucial importancia en ámbitos científicos y tecnológicos con implicaciones económicas, industriales y medioambientales.

EJEMPLOS



Ecuación General para la reacción:

REACTIVOS → **PRODUCTOS**



Velocidad de reacción:

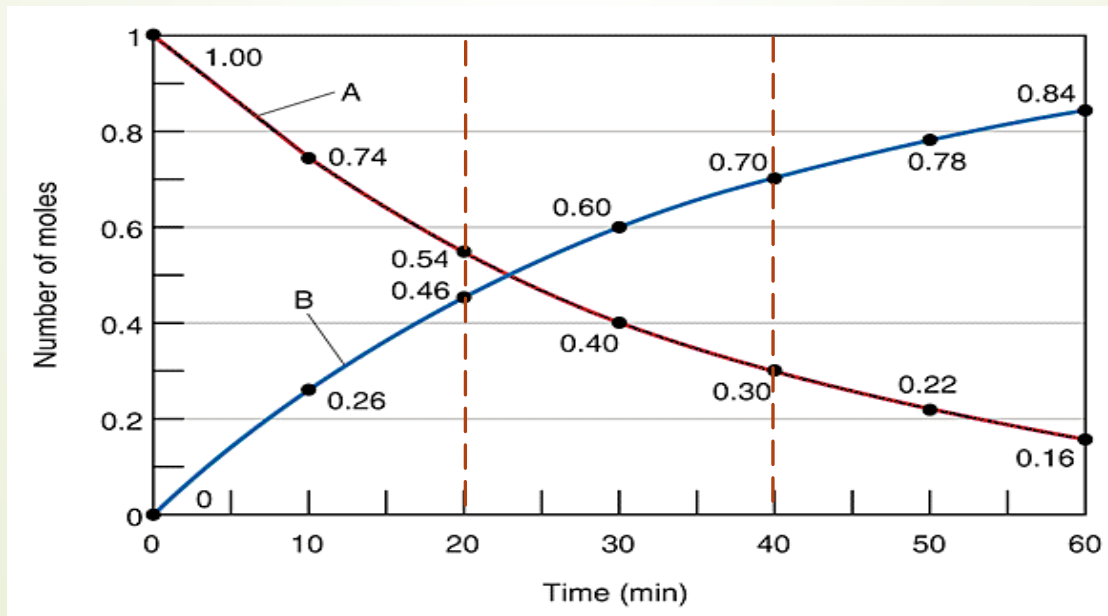
Cambio en concentración de reactivos o productos por unidad de tiempo.

$$velocidad\ media = - \frac{\Delta[\text{REACTIVOS}]}{\Delta t}$$

$$velocidad\ media = \frac{\Delta[\text{PRODUCTOS}]}{\Delta t}$$

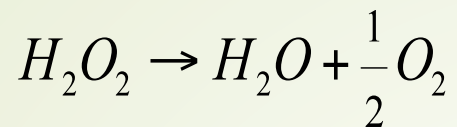
$$vel.\ media\ A = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = - \frac{[A]_{en\ t_2} - [A]_{en\ t_1}}{t_2 - t_1}$$

$$vel.\ media\ B = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{[B]_{en\ t_2} - [B]_{en\ t_1}}{t_2 - t_1}$$



$$- \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

EJEMPLO: Descomposición del H₂O₂



tiempo (s)	[H ₂ O ₂] (M)	[H ₂ O] (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 H₂O₂:
$$-\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = -\frac{(1,72 - 2,32) \text{ M}}{400 \text{ s}} = 0,0015 \text{ M/s}$$

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

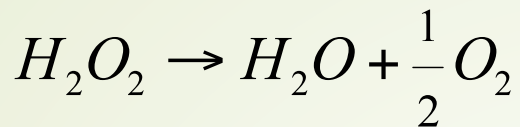
Velocidad de formación de H₂O:
$$\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t} = \frac{(0,60 - 0) \text{ M}}{400 \text{ s}} = 0,0015 \text{ M/s}$$

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

Velocidad de formación de O₂:
$$\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{(0,30 - 0) \text{ M}}{400 \text{ s}} = 0,00075 \text{ M/s}$$

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

EJEMPLO: Descomposición del H₂O₂



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

$$\text{Velocidad de reacción: } - \frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t} = \frac{1}{1/2} \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

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

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

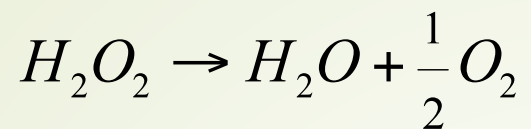
Cada segundo que pasa:

la concentración de H₂O₂ **disminuye** 1 x 0,0015 mol/l

la concentración de H₂O **aumenta** 1 x 0,0015 mol/l

la concentración de O₂ **aumenta** 1/2 x 0,0015 mol/l

EJEMPLO: Descomposición del H_2O_2



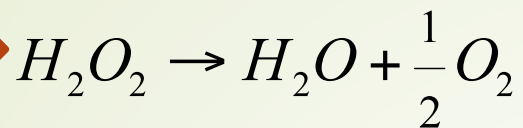
tiempo (s)	$[H_2O_2]$ (M)	Δt (s)	$\Delta[H_2O_2]$ (M)	v (M/s)
0	2,32	400	-0,60	0,0015
400	1,72	400	-0,42	0,0011
800	1,30	400	-0,32	0,00080
1200	0,98	400	-0,25	0,00063
1600	0,73	400	-0,19	0,00048
2000	0,54	400	-0,15	0,00038
2400	0,39	400	-0,11	0,00028
2800	0,28			

Se relacionan a través de una pendiente

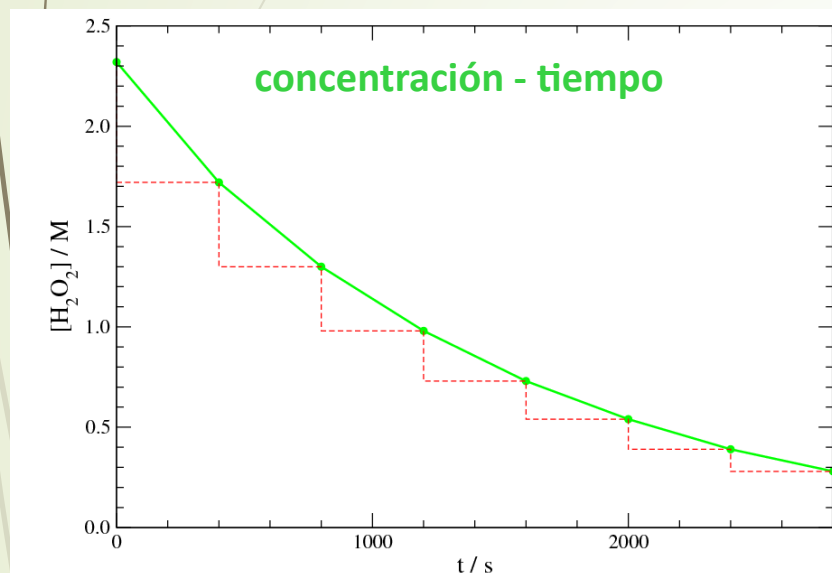
Ecuación cinética

$$v = k[H_2O_2]$$

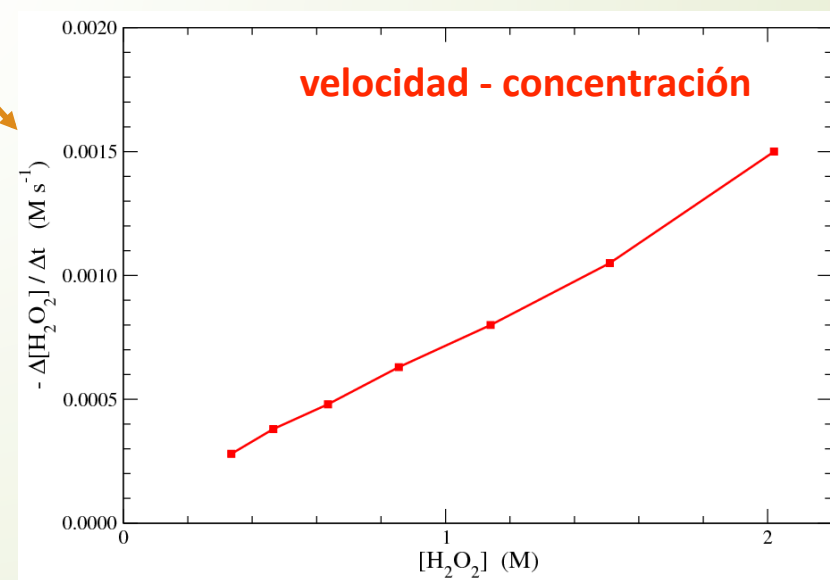
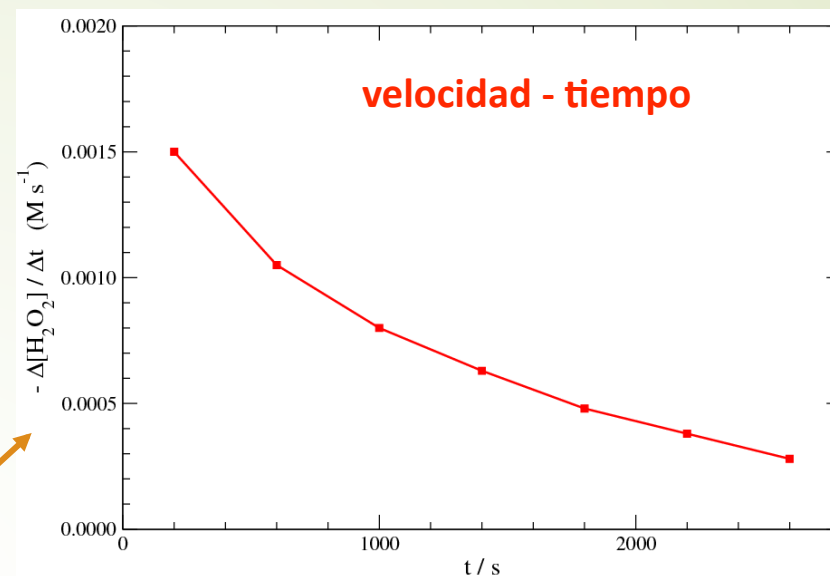
EJEMPLO: Descomposición del H_2O_2



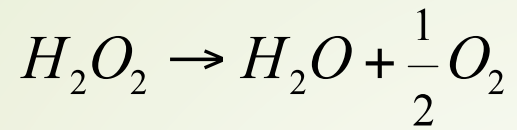
Medida directa:



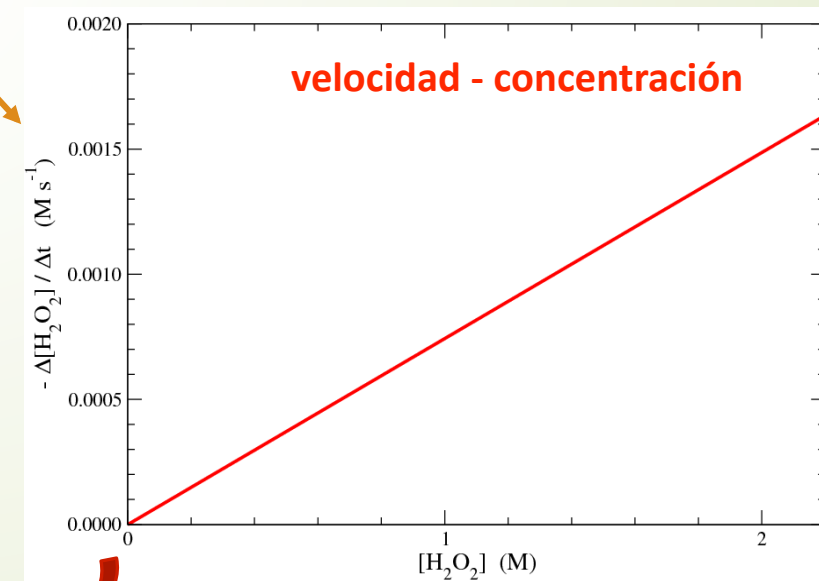
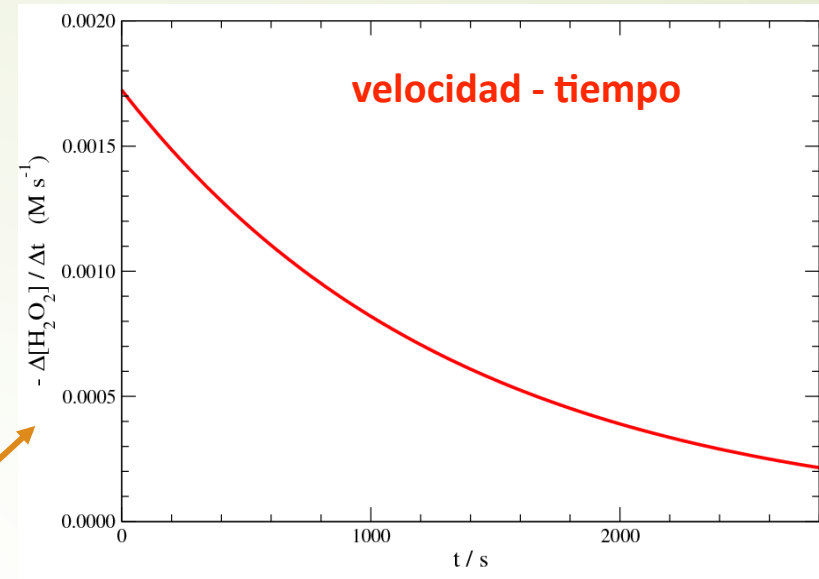
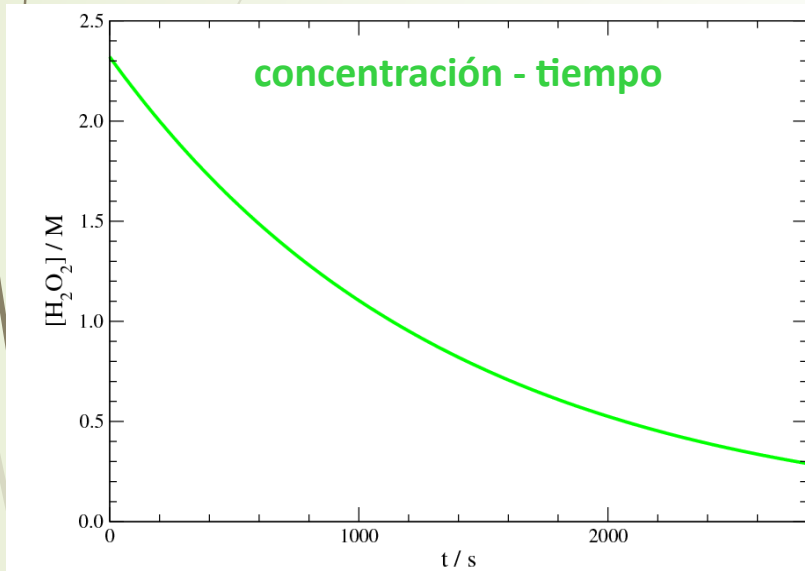
en intervalos finitos



Descomposición del H_2O_2



Medida directa:

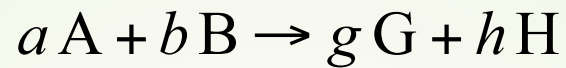


en intervalos infinitesimales

Ecuación cinética

$$v = k [H_2O_2]$$

En general:



En un intervalo de tiempo:

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

Instantánea:

$$\Delta t \rightarrow 0$$

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

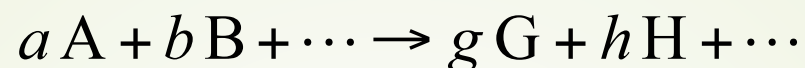


ECUACIÓN CINÉTICA

ECUACIÓN DE VELOCIDAD

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, que dependen del orden de la reacción.

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



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°C

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

Cambio de concentración de reactivos con el tiempo

- ▶ A partir de la ecuación de velocidad es posible establecer cómo cambian las concentraciones de los reactivos con el tiempo.
 - Las ecuaciones concentración-tiempo se llaman ecuaciones de velocidad integradas, porque resultan de la integración de la ecuación de velocidad, que es una ecuación diferencial.

$$v = k [A]^m \quad \rightarrow \quad -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^m \quad \rightarrow \quad [A] = f(t)$$

Método Integral

Tiempo de Vida Media

Tiempo de vida media: El tiempo que debe transcurrir para que la concentración de un reactivo se reduzca a la mitad.

$$t_{1/2} ;$$
$$[A]_{t_{1/2}} = [A]_0 / 2$$

Reacciones de orden cero:

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - k t_{1/2} ; \quad k t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2} ;$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

Reacciones de primer orden:

$$\ln \frac{[A]_0}{2} = \ln [A]_0 - k t_{1/2} ; \quad k t_{1/2} = \ln 2 ;$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

Reacciones de segundo orden:

$$\frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + k t_{1/2} ; \quad k t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0} ;$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k [A]_0}$$

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

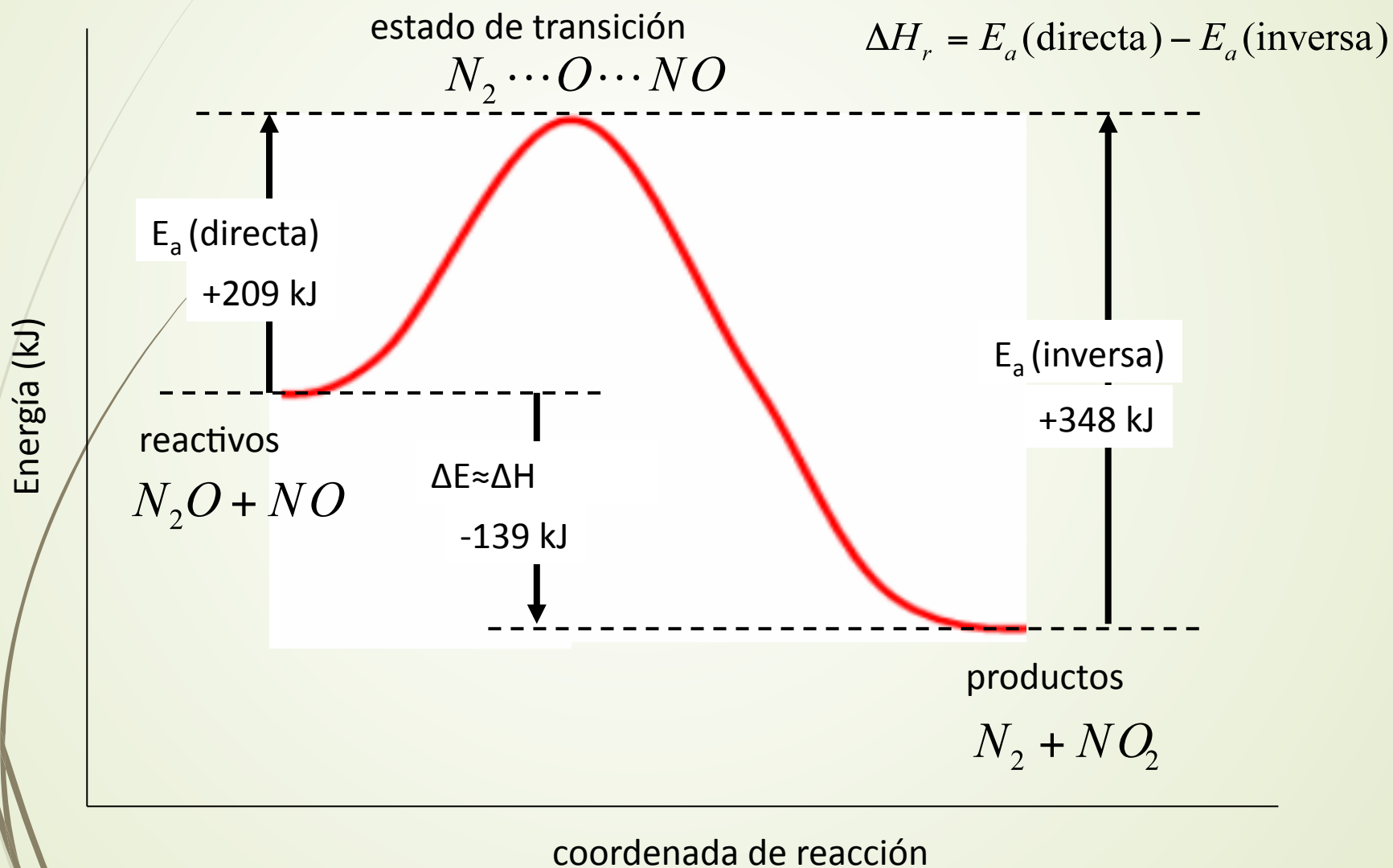
- En gases, la frecuencia de colisiones es del orden de 10^{30} colisiones/seg
- Si todas las colisiones fueran efectivas, las velocidades de reacción serían altísimas, del orden de 10^6 M/s, en la realidad son mucho menores. Sólo los choques entre moléculas bien orientadas son efectivos.

- **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**.

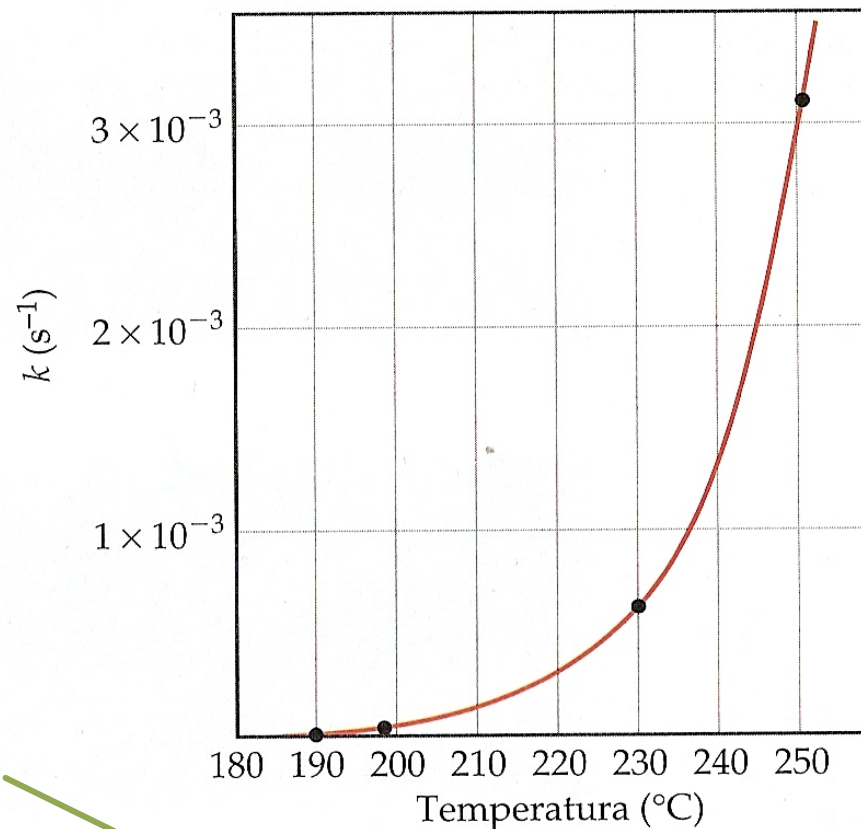
Energía de Activación



Velocidad de reacción y temperatura

- La **velocidad** de la mayoría de las reacciones químicas **aumenta** con la **temperatura**.
- Se produce el **aumento** del valor de la constante de velocidad (**k**) a **mayor temperatura**.
- Ley de Arrhenius (1889): con bastante aproximación, la constante de velocidad de la mayoría de las reacciones aumenta con T exponencialmente.
- Si se aplica la función “ln” se obtiene la ecuación de una recta.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$



$$k = A e^{-E_a/RT}$$

Mecanismos de reacción

- ▶ **Mecanismo de reacción:** serie de pasos elementales que dan lugar a una reacción global
 - Debe ser consistente con la estequiometría de la reacción global.
 - Debe ser consistente con la ecuación de velocidad experimental.
- ▶ **Procesos elementales:** transformaciones químicas que se llevan a cabo en una sola etapa.
 - **Molecularidad:** número de moléculas que reaccionan en un paso elemental.
 - A diferencia de lo que ocurre con la reacción global, en la ecuación de velocidad de los procesos elementales, los exponentes de las concentraciones son los mismos que los coeficientes estequiométricos.
 - Existen especies químicas intermedias, no son reactivos ni productos, que se producen en un proceso elemental y se consumen en otro. Éstas especies no pueden aparecer en la ecuación de velocidad global.
 - Si un proceso elemental transcurre mucho más lento que los demás, constituye la **etapa determinante de la velocidad de la reacción global.**

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.

