

CAPITULO 7: CINETICA QUIMICA

- 1. VELOCIDAD DE REACCION**
- 2. LEYES DIFERENCIAL E INTEGRAL DE VELOCIDAD**
- 3. LEY DE ACCION DE MASAS**
- 4. ORDEN Y MOLECULARIDAD DE REACCION**
- 5. MECANISMOS DE REACCION Y LEYES DE VELOCIDAD**
- 6. ENERGIA DE ACTIVACION**
- 7. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA, DE LA NATURALEZA DE LOS REACTIVOS Y DE LOS CATALIZADORES**

1. VELOCIDAD DE REACCION

Velocidad de reacción

Cuando se produce una reacción química, las concentraciones de cada reactivo y producto va variando con el tiempo, hasta que se produce el equilibrio químico, en el cual las concentraciones de todas las sustancias permanecen constantes.

“Es la derivada de la concentración de un reactivo o producto con respecto al tiempo tomada siempre como valor positivo.

Es decir el cociente de la variación de la concentración de algún reactivo o producto por unidad de tiempo cuando los intervalos de tiempo tienden a 0”.

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[\text{Sustancia}]}{\Delta t} = \frac{d[\text{Sustancia}]}{dt}$$

Velocidad de reacción

La velocidad de una reacción química indica cómo varía la concentración de reactivos o productos con el tiempo

Ejemplo:

Para la reacción



La velocidad de la reacción se puede expresar:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$



La velocidad de la reacción puede expresarse en término del aumento de la concentración de producto ocurrida en un intervalo de tiempo Δt :

$$v = \frac{[\text{HI}]_{t_2} - [\text{HI}]_{t_1}}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t}$$

También puede expresarse como la disminución de la concentración de los reactivos ocurrida en un intervalo de tiempo Δt :

$$v = -\frac{[\text{I}_2]_{t_2} - [\text{I}_2]_{t_1}}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t}$$

Problema: En la reacción $2 \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + \text{O}_2$ se han formado 0,3 moles de O_2 en 10 segundos. Calcula la velocidad de reacción en ese intervalo de tiempo, referida al reactivo y a los productos

Solución: De acuerdo con la estequiometría de la reacción, se formarán 0,6 moles de CO mientras que desaparecerán 0,6 moles de CO_2

• **Velocidad de desaparición de CO_2** en el intervalo de 10 s:

$$v = \frac{-\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = -\frac{(-0,6)}{10} = 0,06 \text{molL}^{-1}\text{s}^{-1}$$

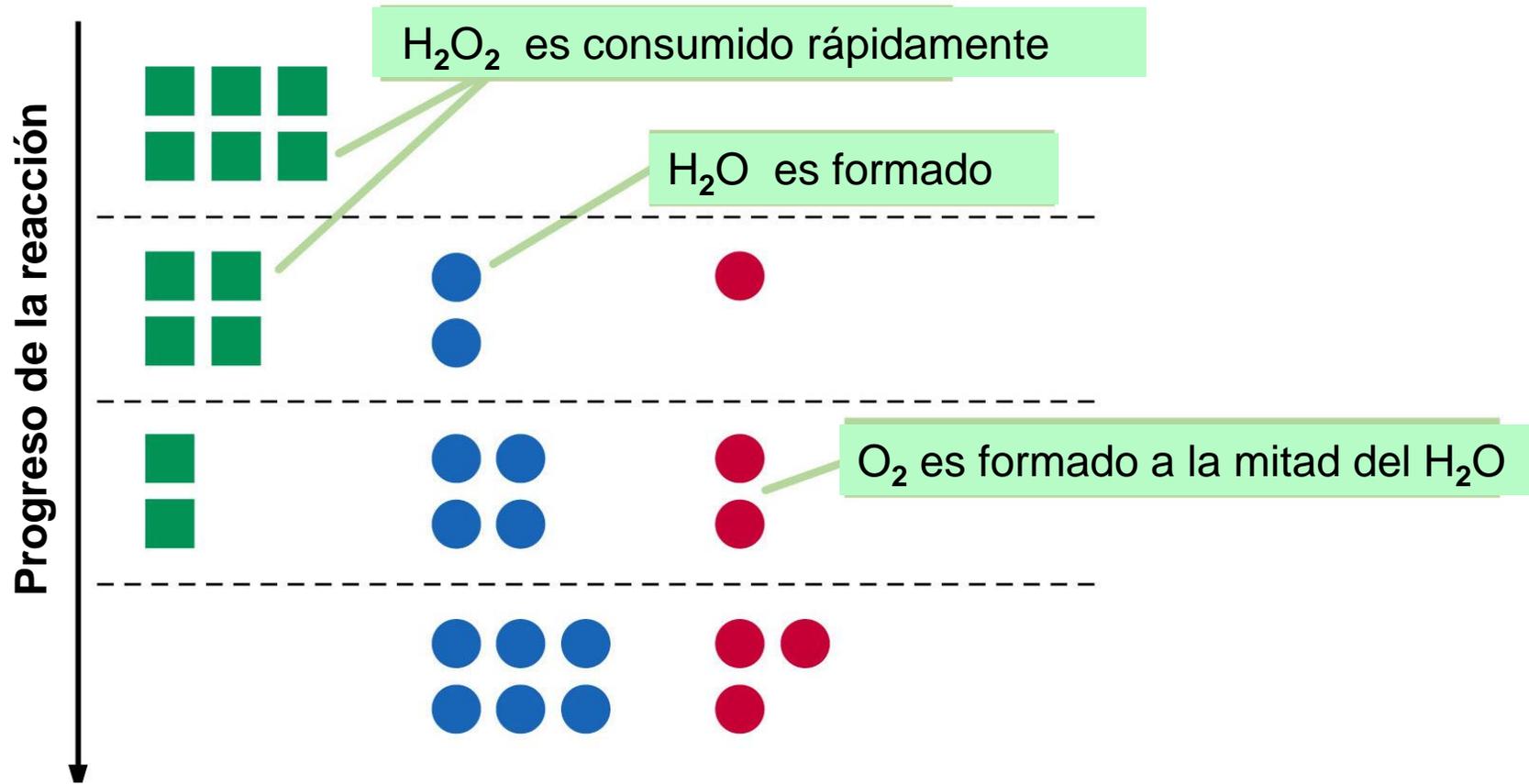
• **Velocidad de aparición de CO** en el intervalo de 10 s:

$$v = \frac{\Delta[\text{CO}]}{\Delta t} = \frac{0,6}{10} = 0,06 \text{molL}^{-1}\text{s}^{-1}$$

• **Velocidad de aparición de O_2** en el intervalo de 10 s:

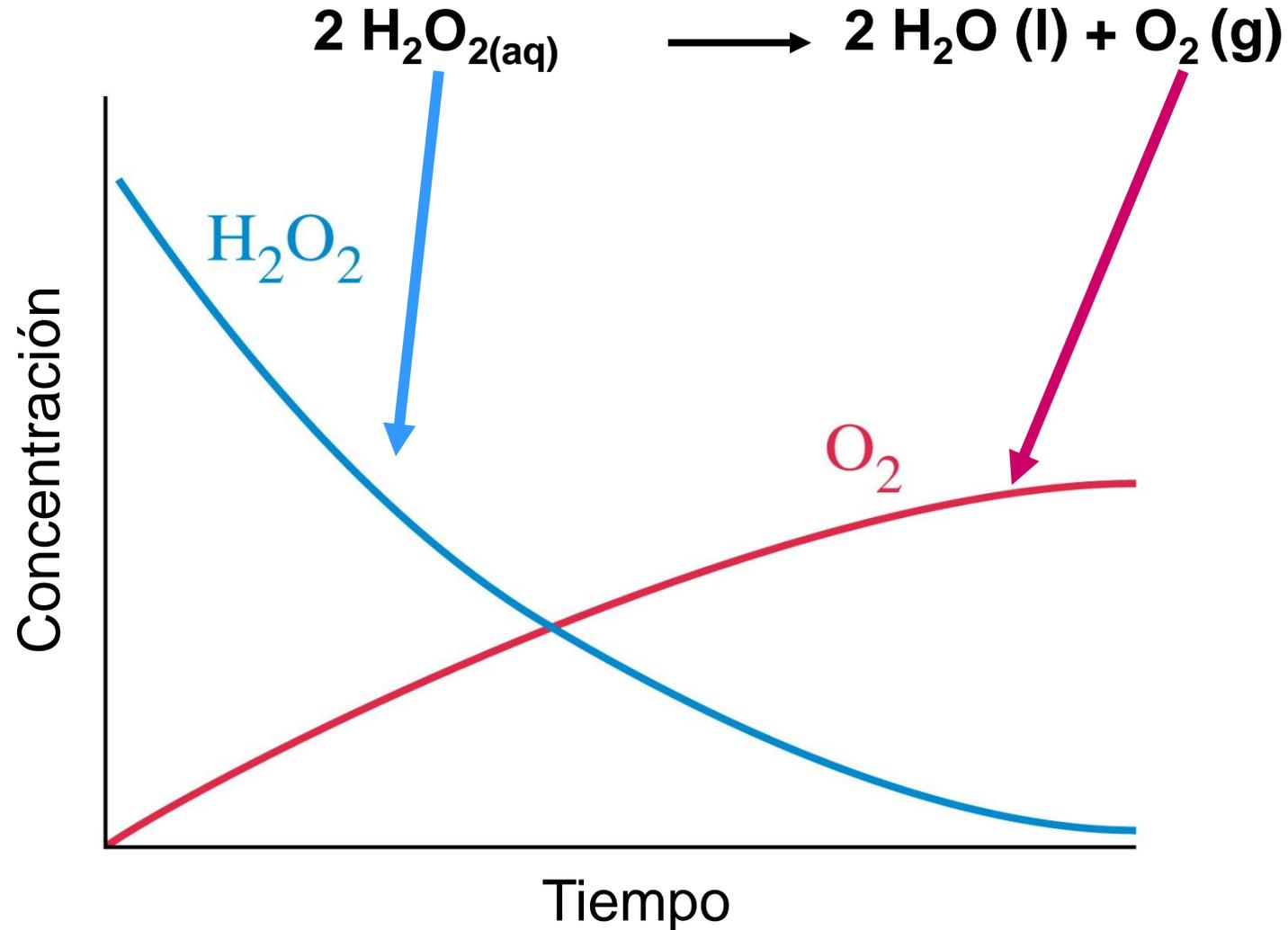
$$v = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{0,3}{10} = 0,03 \text{molL}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Velocidad de reacción



Velocidad de reacción

La **velocidad de la reacción** es el cambio en la concentración de las especies por unidad de tiempo



2. LEYES DIFERENCIAL E INTEGRAL DE VELOCIDAD

LEYES DIFERENCIAL E INTEGRAL DE VELOCIDAD

Velocidad de reacción es calculada dividiendo la expresión de velocidad por el coeficiente estequiométrico



$$\text{Velocidad} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$$

Para $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C} + d\text{D}$,

$$\text{Velocidad} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[\text{D}]}{\Delta t}$$

LEYES DIFERENCIAL E INTEGRAL DE VELOCIDAD



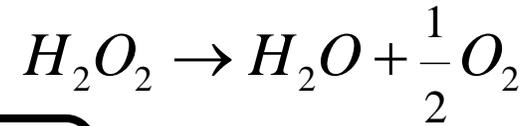
En un intervalo de tiempo:

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

Instantánea: $\Delta t \rightarrow 0$

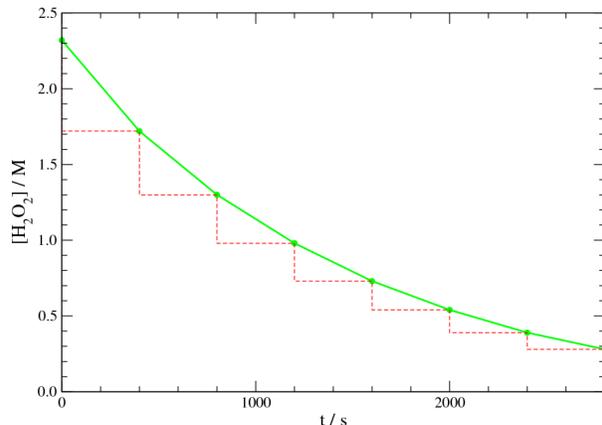
$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{g} \frac{d[G]}{dt} = \frac{1}{h} \frac{d[H]}{dt}$$

LEYES DIFERENCIAL E INTEGRAL DE VELOCIDAD



| tiempo (s) | [H ₂ O ₂] (M) | Δt (s) | Δ[H ₂ O 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 | | | |

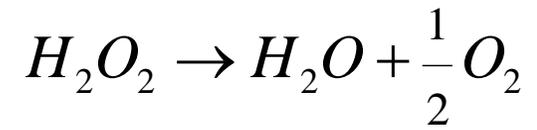
|pendientes|



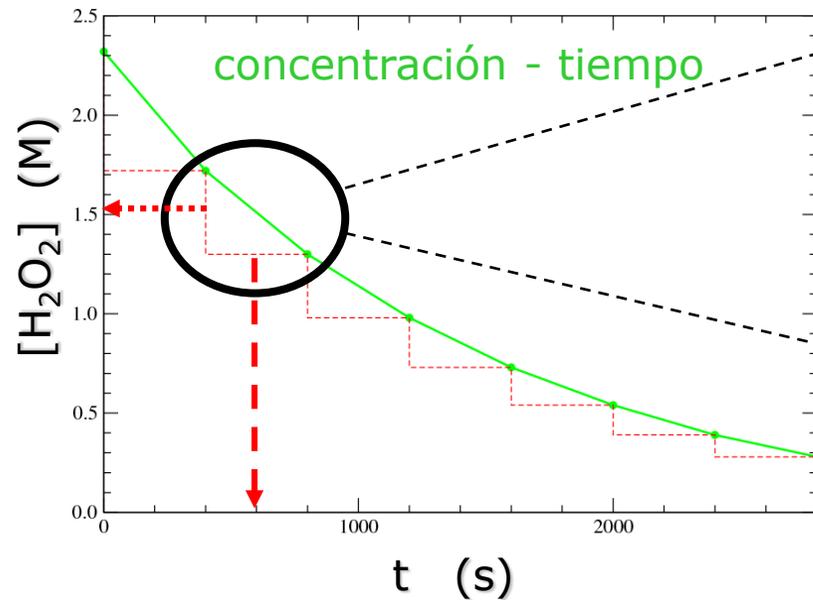
Ecuación cinética

$$v = k [H_2O_2]$$

Descomposición del H_2O_2

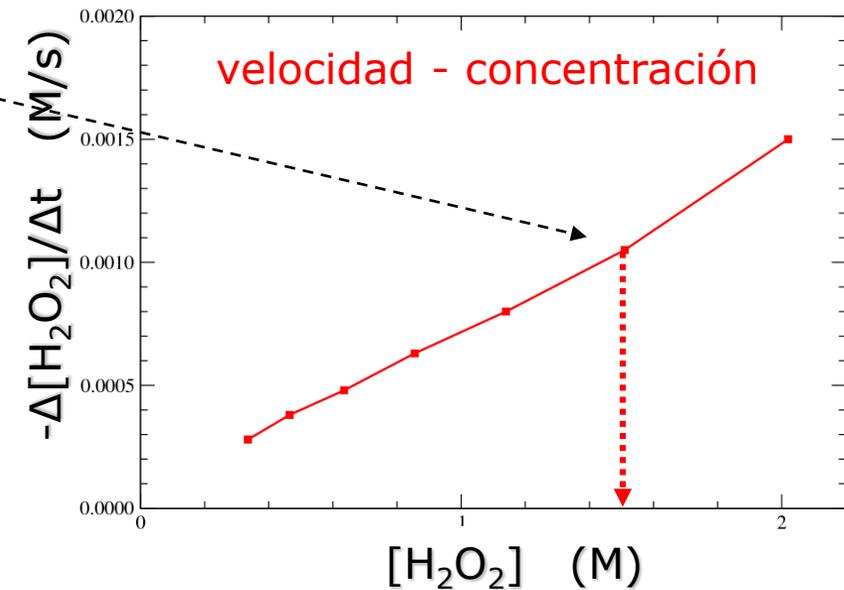
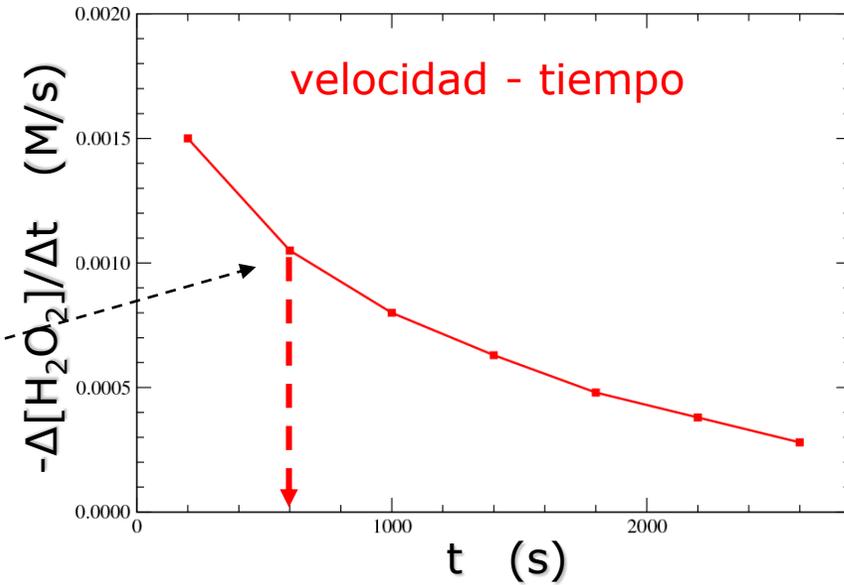


Medida directa:

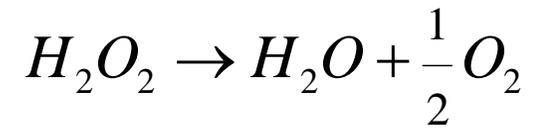


en intervalos finitos

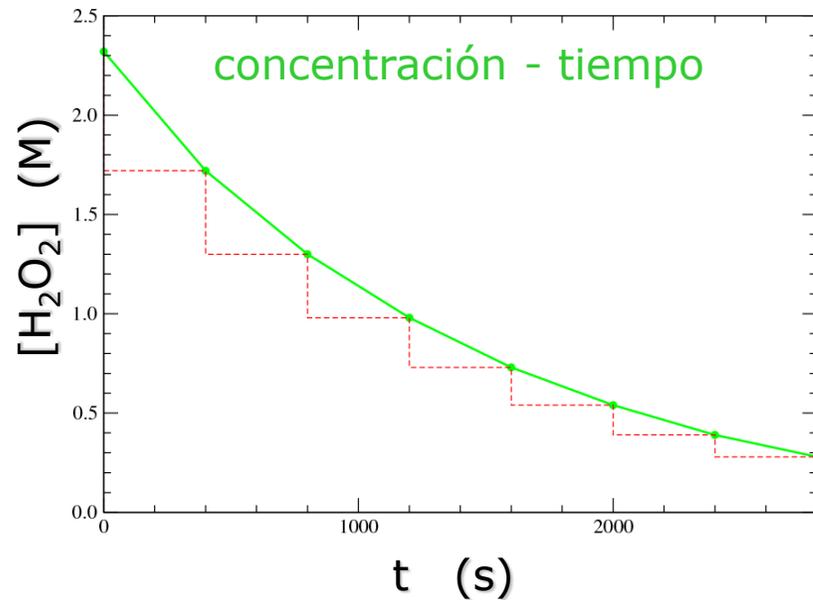
Elaboración:



Descomposición del H_2O_2

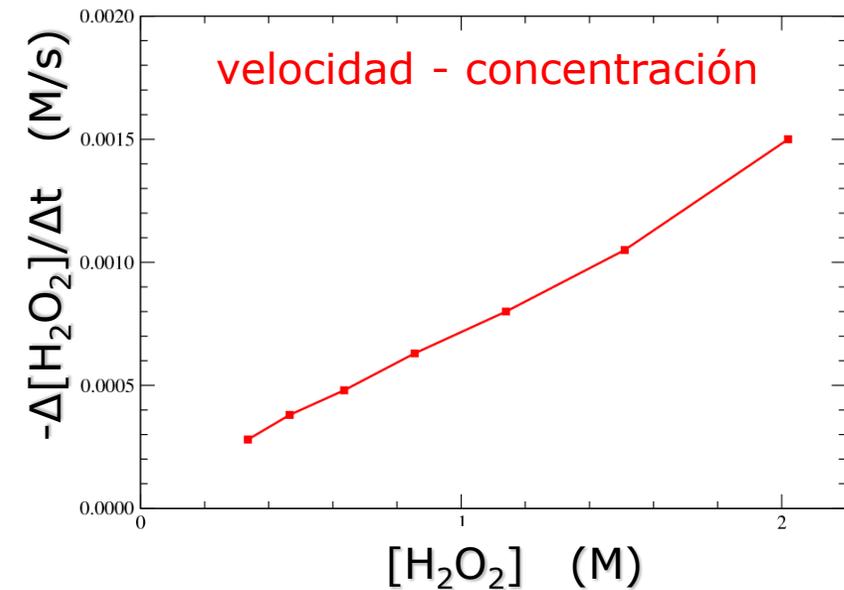
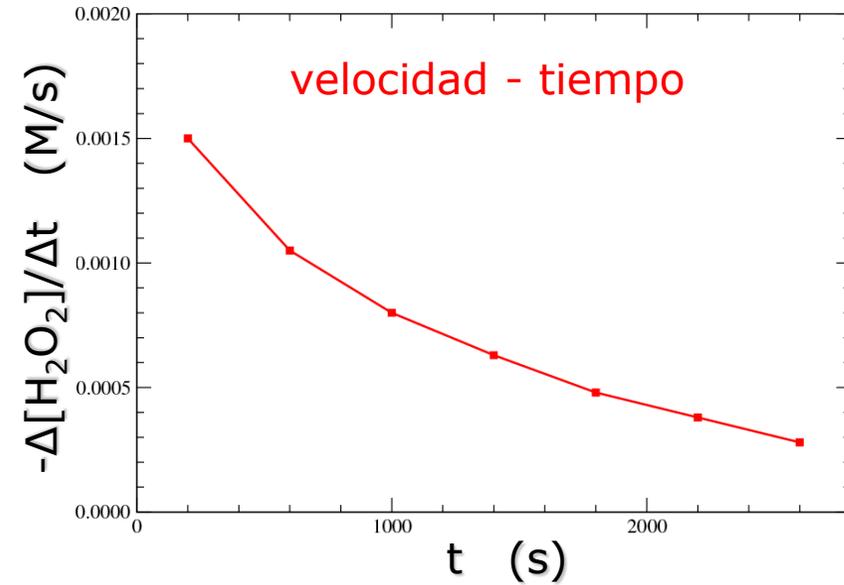


Medida directa:

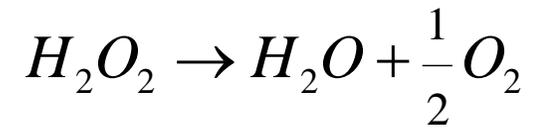


en intervalos finitos

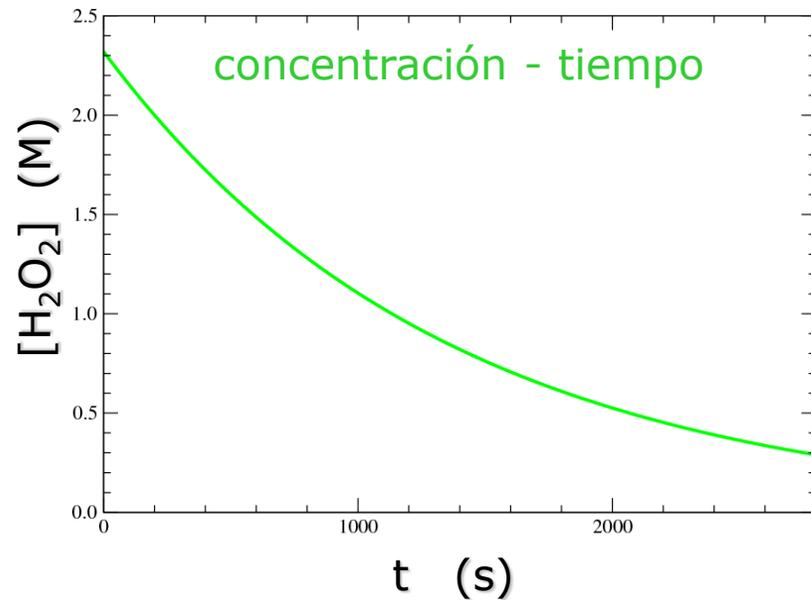
Elaboración:



Descomposición del H_2O_2

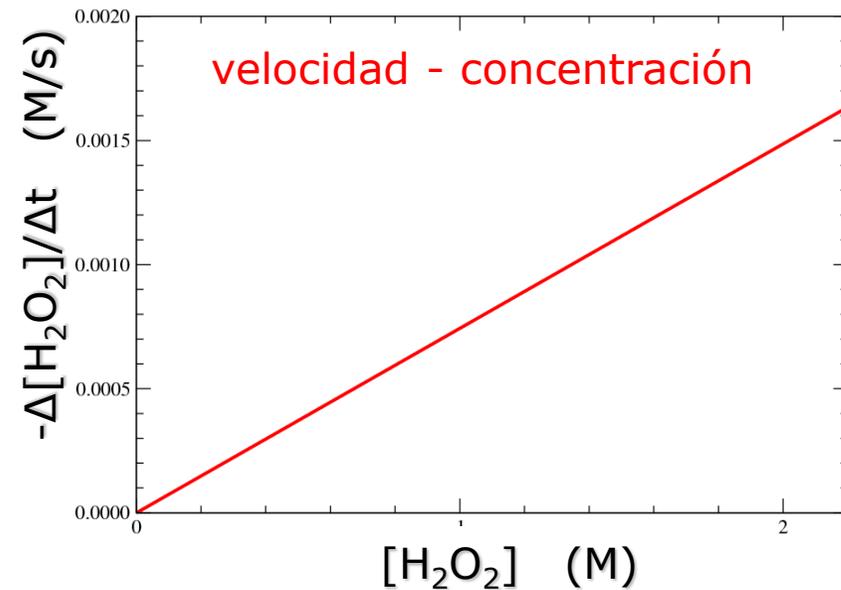
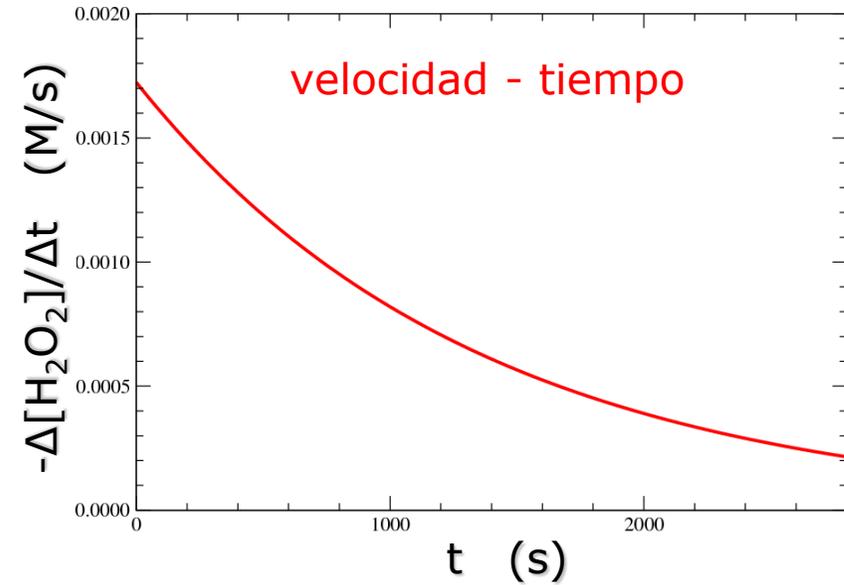


Medida directa:

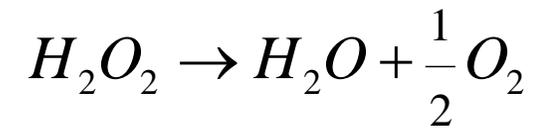


en intervalos infinitesimales

Elaboración:

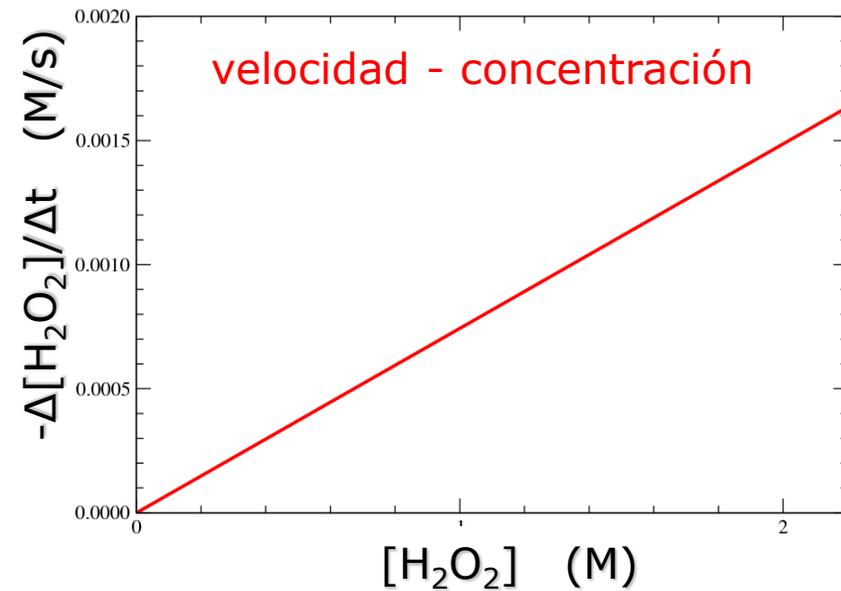


Descomposición del H_2O_2



Ecuación cinética
o ec. de velocidad

$$v = k [H_2O_2]$$



LEYES DIFERENCIAL E INTEGRAL DE VELOCIDAD

- A partir de la ecuación de velocidad es posible establecer cómo cambian con el tiempo las concentraciones de los reactivos
 - 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
- P.ej.:

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

LEYES DIFERENCIAL E INTEGRAL DE VELOCIDAD

Orden cero

Caso: descomposición de un solo reactivo



$$v = k$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k ;$$

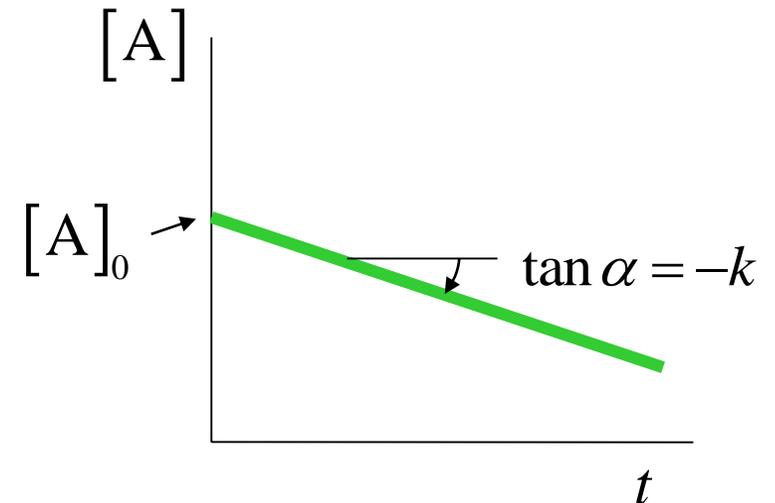
$$d[A] = -k dt ;$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -k \int_{t=0}^{t=t} dt ;$$

$$[A]_t - [A]_0 = -k (t - 0)$$

$$[A] = [A]_0 - k t$$

- El gráfico concentración - tiempo es una recta de pendiente negativa
 - el valor absoluto de la pendiente es la constante de velocidad



LEYES DIFERENCIAL E INTEGRAL DE VELOCIDAD

1er orden

Caso: descomposición de un solo reactivo

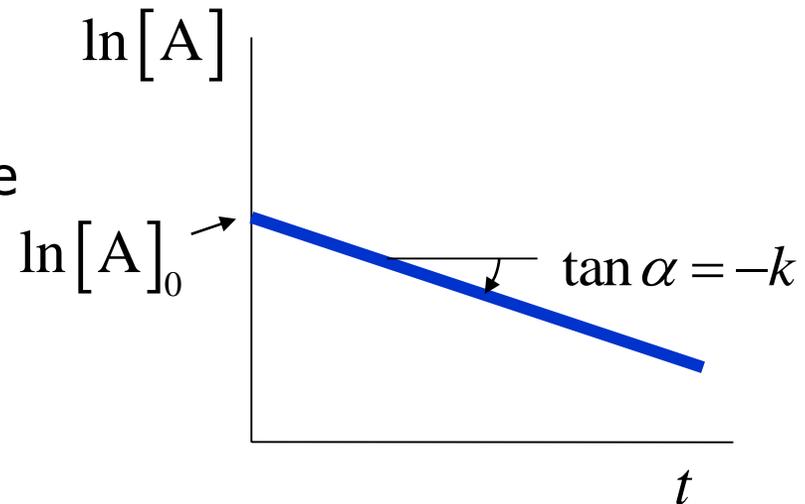
A → productos

$$v = k [A]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]; \quad \frac{1}{[A]} d[A] = -k dt; \quad \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{1}{[A]} d[A] = -k \int_{t=0}^{t=t} dt ;$$

$$\ln [A]_t - \ln [A]_0 = -k (t - 0); \quad \ln [A] = \ln [A]_0 - k t \quad [A] = [A]_0 e^{-k t}$$

- El gráfico logaritmo natural de concentración - tiempo es una recta de pendiente negativa
 - el valor absoluto de la pendiente es la constante de velocidad



LEYES DIFERENCIAL E INTEGRAL DE VELOCIDAD

2do orden

Caso: descomposición de un solo reactivo

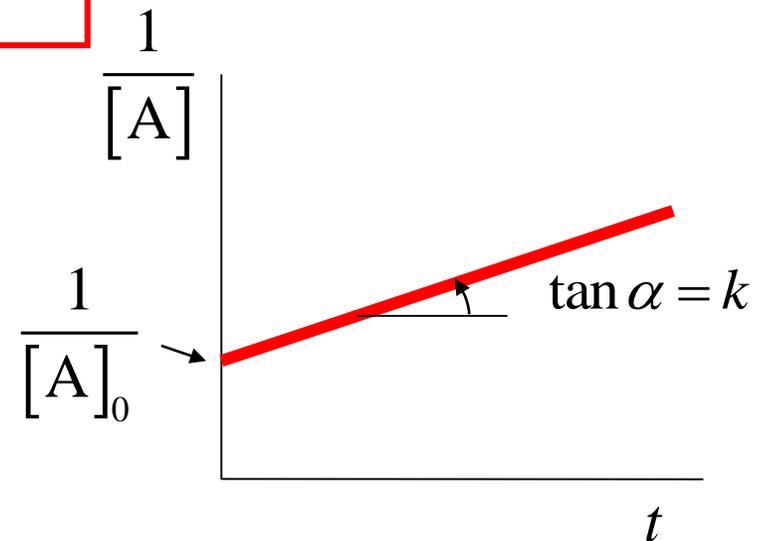
A → productos

$$v = k [A]^2$$

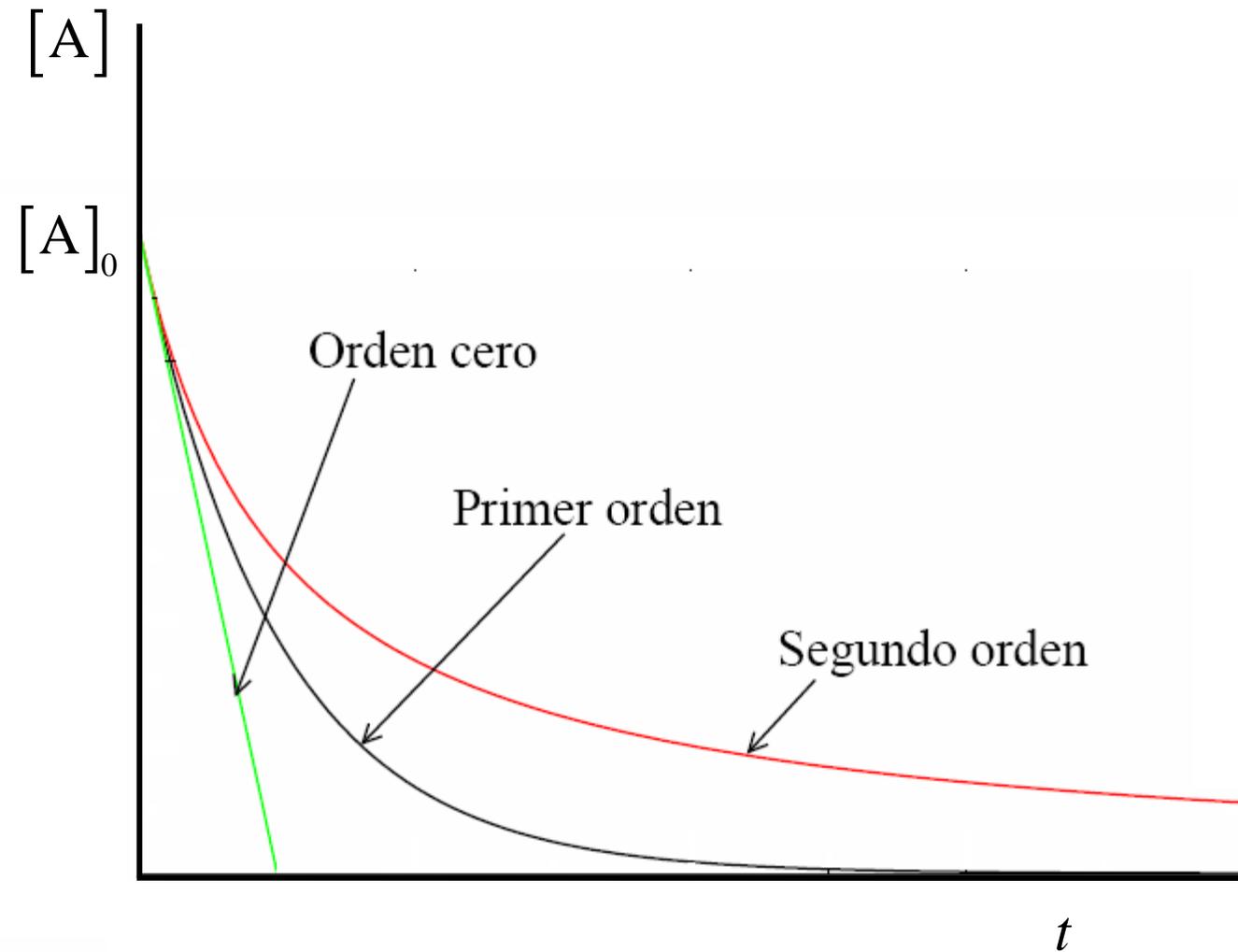
$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^2 ; \quad \frac{1}{[A]^2} d[A] = -k dt ; \quad \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{1}{[A]^2} d[A] = -k \int_{t=0}^{t=t} dt ;$$

$$-\frac{1}{[A]_t} + \frac{1}{[A]_0} = -k (t - 0) ; \quad \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k t$$

- El gráfico inverso de concentración - tiempo es una recta de pendiente positiva
 - la pendiente es la constante de velocidad



Concentración - tiempo



3. LEY DE ACCION DE MASAS

LEY DE ACCION DE MASAS

“Es una relación que establece que los valores de la expresión de la K de equilibrio son constantes para una reacción en particular a una temperatura dada, siempre que se haya sustituido las concentraciones en equilibrio”.

Ley de acción de las masas de Guldberg y Waage:

“La velocidad de una reacción química es proporcional al producto de las concentraciones molares de las sustancias reaccionantes, cada una elevada a una potencia igual al número de moléculas que aparecen en la ecuación equilibrada”

En base a esta ley, diremos que cuando reaccionan dos compuestos A y B:



donde: a, b, c y d son los coeficientes que indican el número de moles o moléculas de cada compuesto.

La velocidad con la cual A y B reaccionan es proporcional a sus concentraciones o sea:

$$v_1 = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b \quad \text{velocidad directa}$$

$$v_2 = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d \quad \text{velocidad indirecta}$$

k_1 y k_2 = constantes de velocidad de reacción directa e inversa respectivamente.

Cuando se alcanza el **equilibrio**, las **velocidades** de ambas reacciones, la directa y la inversa **son iguales**: $v_1 = v_2$

$$\text{De donde: } k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

$$K_e = k_1 / k_2 = [C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b$$

K_e = cte. de equilibrio, varía con la temperatura y la presión.

EJEMPLO:

En un recipiente cerrado de 1L de capacidad hay una mezcla de H_2 y CO_2 .

Al llegar al equilibrio, la concentración de la sustancia es:

$$[\text{CO}_2] = 0,07 \text{ moles/ litro}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 0,95 \quad " \quad "$$

$$[\text{CO}] = 0,95 \quad " \quad "$$

$$[\text{H}_2] = 8,05 \quad " \quad "$$

Hallar la cte K_e de equilibrio.

Reacción:



$$K_e = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{0,95 \cdot 0,95}{0,07 \cdot 8,05} = 1,60$$

Existen algunos ácidos conocidos como ***polipróticos***, tales como el **ácido carbónico** que tiene dos protones que se pueden separar de la molécula; otros como el **ácido fosfórico ó el cítrico**, pueden perder tres protones.

Estos protones se separan de a uno de la molécula, de modo que hay una serie de etapas de disociación.

Las **tres etapas** de disociación del ácido fosfórico son:



Las constantes de disociación, para las tres etapas a 25°C son:

$$K_1 = [\text{PO}_4\text{H}_2^-] \cdot [\text{H}^+] / [\text{PO}_4\text{H}_3] = 7,52 \cdot 10^{-3}$$

$$K_2 = [\text{PO}_4\text{H}^-] \cdot [\text{H}^+] / [\text{PO}_4\text{H}_2^-] = 6,23 \cdot 10^{-8}$$

$$K_3 = [\text{PO}_4^{-3}] \cdot [\text{H}^+] / [\text{PO}_4\text{H}^-] = 4,8 \cdot 10^{-13}$$

4. ORDEN Y MOLECULARIDAD DE REACCION

ORDEN Y MOLECULARIDAD DE REACCION

- Generalmente, en reacciones elementales, coincide con el orden de reacción.
- Sin embargo, existen casos en los que no coinciden, como las reacciones de hidrólisis en los que interviene una molécula de agua ya que al ser $[H_2O]$ prácticamente constante la velocidad es independiente de ésta.
- Es raro que una reacción intervengan más de tres moléculas pues es muy poco probable que chocan entre sí simultáneamente con la energía y orientación adecuadas.

Molecularidad

- La reacción: $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI} (\text{g})$ es una reacción elemental (que sucede en una sola etapa) y para que suceda es necesario el choque de dos moléculas (una de H_2 y otra de I_2). Se dice que es una reacción “bimolecular”
- Se llama **molecularidad** al número de moléculas de reactivos que colisionan simultáneamente para formar el complejo activado en una reacción elemental.
- Se trata de un número entero y positivo.
- Así hablamos de reacciones unimoleculares, bimoleculares, trimoleculares, etc...

ORDEN Y MOLECULARIDAD DE REACCION

Para reacciones de **orden -cero**, la velocidad **no se afecta**

Para reacciones de **orden- uno**, la velocidad **se duplica**

Para reacciones de **orden- dos**, la velocidad se **cuadruplica**

Para reacciones de **tres**, la velocidad aumenta **ocho veces**

Reacciones de orden cero



$$v = - \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = k [\text{NH}_3]^0 = k$$

La velocidad tiene un mismo valor en todos los puntos y es independiente de la concentración inicial de reactivo

$$[\text{NH}_3]_t = [\text{NH}_3]_0 - k \cdot t$$

$$k = \text{M s}^{-1}$$

$$t_{1/2} = [\text{NH}_3]_0 / 2 k$$

La vida media es proporcional a la concentración inicial de reactivo

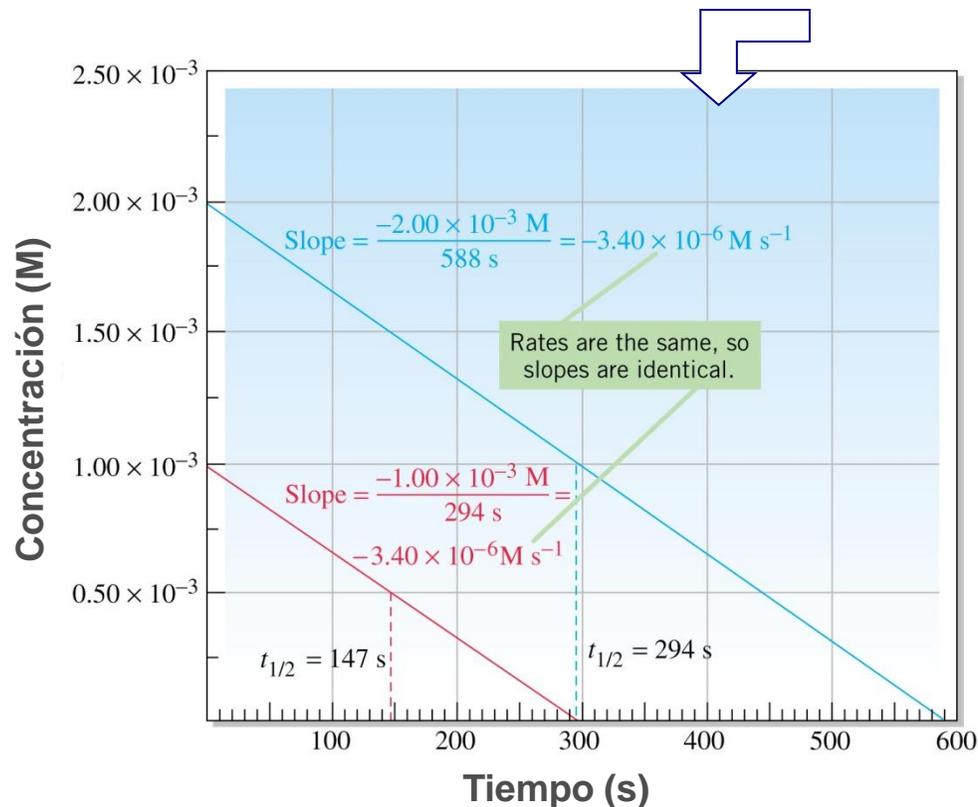
Reacción de orden cero

$$v = -\frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = k [\text{NH}_3]^0 = k$$

La velocidad de la reacción es una constante

$$[\text{NH}_3]_t = -k \cdot t + [\text{NH}_3]_0$$

$$y = -mx + b$$



La constante de velocidad k que representa a la pendiente negativa de ese grafico

Reacción de primer orden

La **reacción de primer orden** es la reacción en donde un simple reactivo se convierte en producto.

$$v = k[A]^1 = k[A]$$

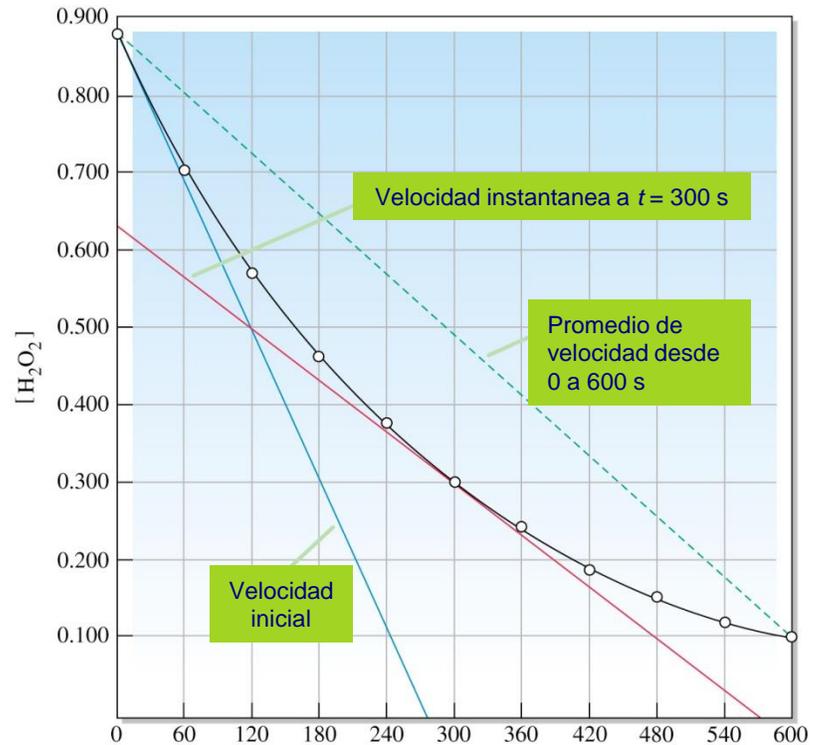
La **integración de la ley de velocidad** es una ecuación que describe la concentración de reactivo en función del tiempo

$$\ln\{[A]_t/[A]_0\} = \ln[A]_t - \ln[A]_0 = -kt$$

$$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$$

$$y = -mx + b$$

Medida de la velocidad de reacción



Tiempo (s)

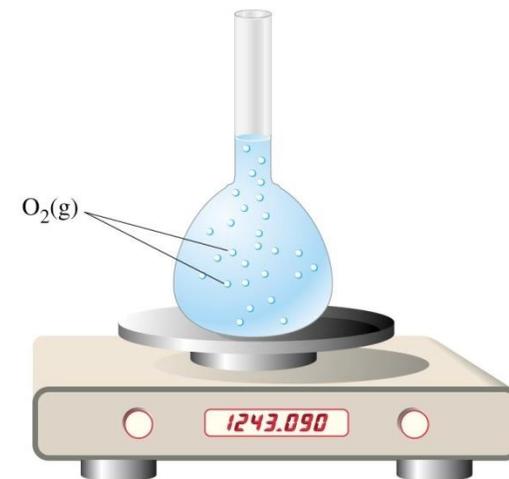
Masa de O_2 (g)

$[H_2O_2]$ (M)

| | | |
|-----|--------|-------|
| 0 | 0 | 0.882 |
| 60 | 2.960 | 0.697 |
| 120 | 5.056 | 0.566 |
| 180 | 6.784 | 0.458 |
| 240 | 8.160 | 0.372 |
| 300 | 9.344 | 0.298 |
| 360 | 10.336 | 0.236 |
| 420 | 11.104 | 0.188 |
| 480 | 11.680 | 0.152 |
| 540 | 12.192 | 0.120 |
| 600 | 12.608 | 0.094 |



(a) $t_0 = 0$

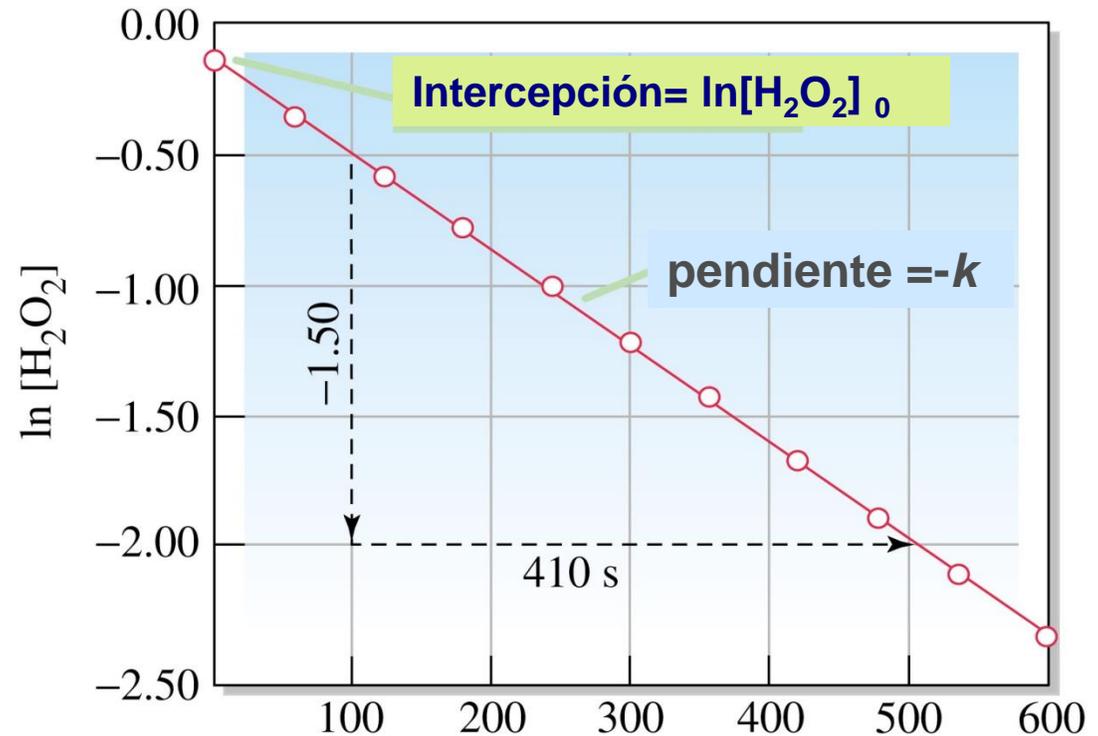


(b) $t_1 = 60$ s

Ejemplo de reacción de primer orden

| Time, s | [H ₂ O ₂], M | ln [H ₂ O ₂] |
|---------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 0 | 0.882 | -0.126 |
| 60 | 0.697 | -0.361 |
| 120 | 0.566 | -0.569 |
| 180 | 0.458 | -0.781 |
| 240 | 0.372 | -0.989 |
| 300 | 0.298 | -1.21 |
| 360 | 0.236 | -1.44 |
| 420 | 0.188 | -1.67 |
| 480 | 0.152 | -1.88 |
| 540 | 0.120 | -2.12 |
| 600 | 0.094 | -2.36 |

$$\ln[\text{H}_2\text{O}_2]_t = -k t + \ln[\text{H}_2\text{O}_2]_0$$



Reacción de segundo orden

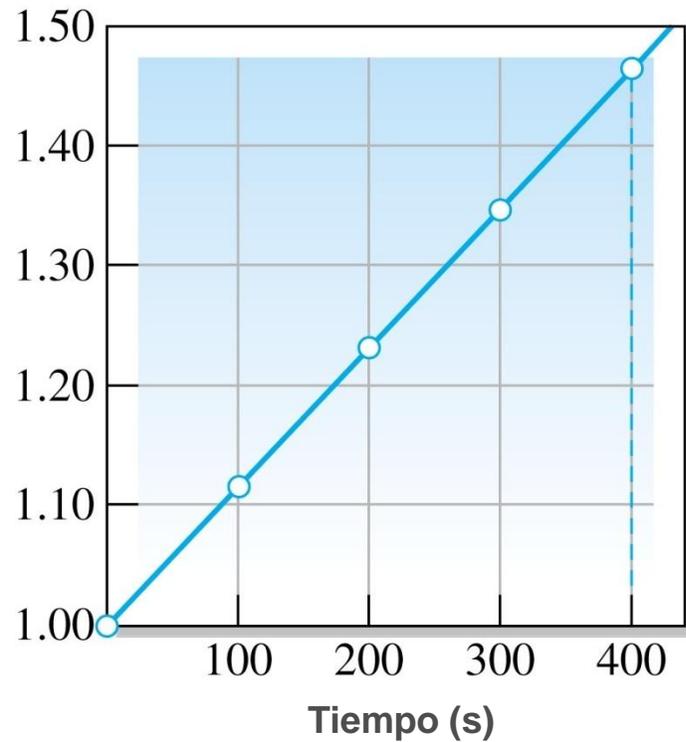
La reacción de segundo orden tienen una ley de velocidad donde la **suma de los exponentes es igual a 2**

$$v = k[A]^m[B]^n \quad m + n = 2$$
$$v = k[A]^2 \quad m = 2$$

La expresión de la ley de velocidad integrada donde se expresa $[A]$ en función del tiempo tiene la siguiente forma

$$1/[A]_t = kt + 1/[A]_0$$

Reacciones de segundo orden



$$v = - \frac{d[\text{NO}_2]^2}{dt} = k [\text{NO}_2]^2$$

$$1/[\text{NO}_2]_t = 1/[\text{NO}_2]_0 + k \cdot t$$

$$k = \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 1/[\text{NO}_2]_0 k$$

Resumen

| Orden | Ley de velocidad | Ecuación integrada | Grafico | k | Unidades de k | Vida media |
|-------|----------------------|--|-------------------|-------------|-----------------|--------------------|
| 0 | Velocidad= k | $[A]_t = -kt + [A]_0$ | $[A]$ vs. t | - pendiente | $M s^{-1}$ | $\frac{[A]_0}{2k}$ |
| 1 | Velocidad= $k [A]$ | $\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$ | $\ln [A]$ vs. t | - pendiente | s^{-1} | $\frac{0.693}{k}$ |
| 2 | Velocidad= $k [A]^2$ | $\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$ | $1/[A]$ vs. t | pendiente | $M^{-1} s^{-1}$ | $\frac{1}{k[A]_0}$ |

Tiempo de vida media

- **Vida media** (de un reactivo): El tiempo que debe transcurrir para que la concentración de un reactivo se reduzca a la mitad

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

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:

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

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

Tiempo de vida media

Ejemplo: La descomposición del compuesto A sigue una cinética de orden_cero con $k=1,0 \times 10^{-5} \text{ M/s}$. Si se parte de una concentración inicial de A $1,000 \text{ M}$, calcula: a) la concentración molar de A al cabo de 12 h de descomposición, b) el tiempo necesario para que la concentración sea $0,200 \text{ M}$, c) la vida media

$$[A] = [A]_0 - k t$$

$$[A] = 1,000 \text{ M} - 1,0 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1} \times 12 \times 3600 \text{ s} = (1,000 - 0,43) \text{ M} = 0,57 \text{ M}$$

$$t = \frac{[A]_0 - [A]}{k} = \frac{(1,000 - 0,200) \text{ M}}{1,0 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}} = 8,0 \times 10^4 \text{ s} = 22 \text{ h}$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} = \frac{1,000 \text{ M}}{2 \times 1,0 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}} = 5,0 \times 10^4 \text{ s} = 14 \text{ h}$$

Tiempo de vida media

Ejemplo: La descomposición del compuesto A sigue una cinética de primer orden con $k=1,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Si se parte de una concentración inicial de A 1,000M, calcula: a) la concentración molar de A al cabo de 12 h de descomposición, b) el tiempo necesario para que la concentración sea 0,200M, c) la vida media

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - k t$$

$$\ln[A] = \ln 1,000 - 1,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \times 12 \times 3600 \text{ s} = -0,432; [A] = e^{-0,432} M = 0,65 M$$

$$t = \frac{\ln[A]_0 - \ln[A]}{k} = \frac{\ln 1,000 - \ln 0,200}{1,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = 1,6 \times 10^5 \text{ s} = 45 \text{ h}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{1,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = 6,9 \times 10^4 \text{ s} = 19 \text{ h}$$

Tiempo de vida media

Ejemplo: La descomposición del compuesto A sigue una cinética de segundo orden con $k=1,0 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Si se parte de una concentración inicial de A 1,000M, calcula: a) la concentración molar de A al cabo de 12 h de descomposición, b) el tiempo necesario para que la concentración sea 0,200M, c) la vida media

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k t$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{1,000\text{M}} + 1,0 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \times 12 \times 3600 \text{ s} = 1,43 \text{ M}^{-1}; \quad [A] = 0,70 \text{ M}$$

$$t = \frac{1/[A] - 1/[A]_0}{k} = \frac{(1/0,200 - 1/1,000) \text{ M}^{-1}}{1,0 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}} = 4,0 \times 10^5 \text{ s} = 110 \text{ h}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} = \frac{1}{1,0 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \times 1,000\text{M}} = 1,0 \times 10^5 \text{ s} = 28 \text{ h}$$