

RAPIDEZ DE LAS REACCIONES QUIMICAS





Rápida



Lenta



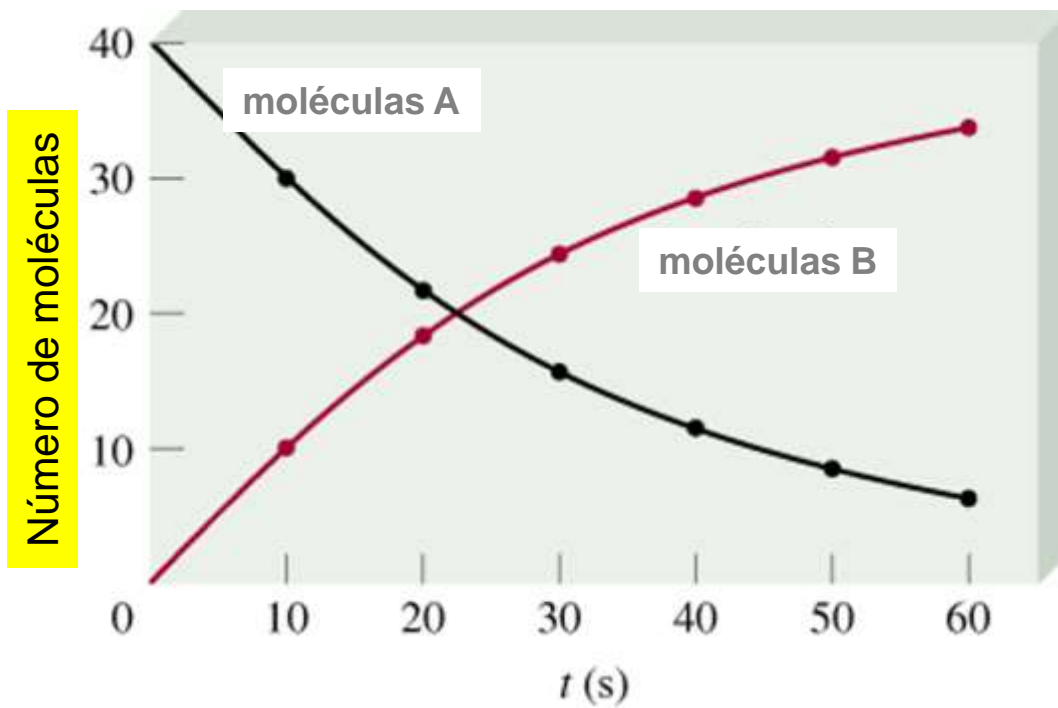
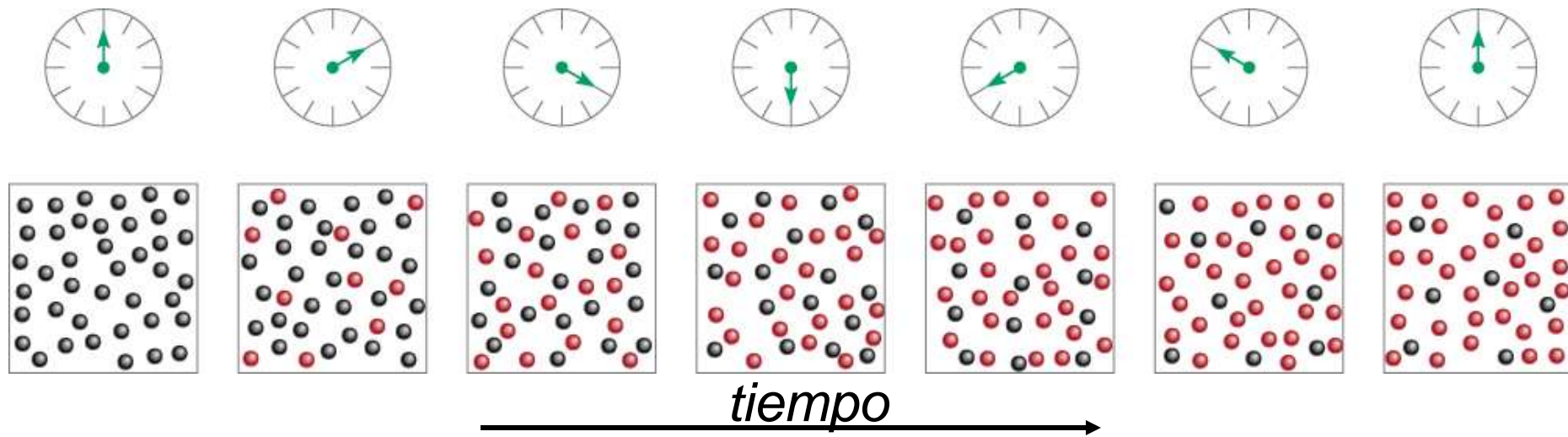
Moderada

CINÉTICA QUÍMICA



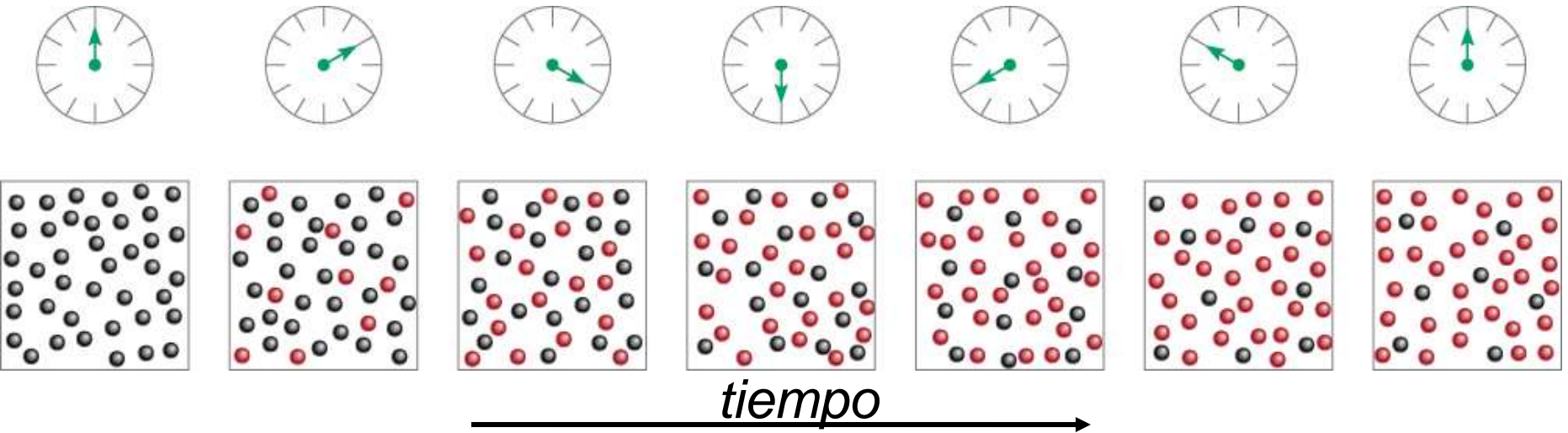
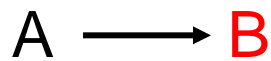
Es la rama de la química que estudia la velocidad de las reacciones y sus mecanismos.

A \longrightarrow B



Velocidad de reacción es el aumento en la concentración molar del producto de una reacción o la disminución en la concentración molar del reactivo por unidad de tiempo (M/s) y depende de la naturaleza de la sustancia, estado físico, superficie de contacto, temperatura, concentración de los reactivos y el uso de catalizadores.

$$\text{Velocidad de reacción} = \frac{\text{Variación de la concentración}}{\text{Unidad de tiempo}}$$



$$\text{Velocidad de reacción} = \frac{\text{Variación de la concentración}}{\text{Unidad de tiempo}}$$

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

$\Delta[A]$ = cambios en la concentración de A sobre un periodo de tiempo Δt

Porque [A] disminuye con el tiempo, $\Delta[A]$ es negativa.

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

$\Delta[B]$ = cambios en la concentración de B sobre un periodo de tiempo Δt

MEDICIÓN EXPERIMENTAL DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN



Tabla. Concentración de O_2 con el tiempo

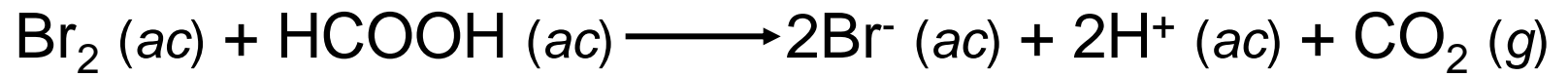
| Tiempo (s) | Concentración de O_2 (mol L^{-1}) |
|------------|-------------------------------------------------------|
| 0 | 0.0000 |
| 600 | 0.0021 |
| 1200 | 0.0036 |
| 1800 | 0.0048 |
| 2400 | 0.0057 |
| 3000 | 0.0063 |
| 3600 | 0.0068 |
| 4200 | 0.0072 |
| 4800 | 0.0075 |
| 5400 | 0.0077 |
| 6000 | 0.0078 |

MEDICIÓN EXPERIMENTAL DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN



$$\mathbf{velocidad\ promedio} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{[\text{O}_2]_{\text{final}} - [\text{O}_2]_{\text{inicial}}}{t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}}$$

Rojo



tiempo →

velocidad \propto $[\text{Br}_2]$

velocidad = $k [\text{Br}_2]$

$$k = \frac{\text{velocidad}}{[\text{Br}_2]} = \text{constante de velocidad}$$

$$k = 3.50 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Table 13.1 Rates of the Reaction between Molecular Bromine and Formic Acid at 25°C

| Tiempo (s) | Concentración $[\text{Br}_2]$ (M) | Velocidad (M/s) | Velocidad $k = \frac{\text{Velocidad}}{[\text{Br}_2]}$ (s^{-1}) |
|------------|-----------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| 0.0 | 0.0120 | 4.20×10^{-5} | 3.50×10^{-3} |
| 50.0 | 0.0101 | 3.52×10^{-5} | 3.49×10^{-3} |
| 100.0 | 0.00846 | 2.96×10^{-5} | 3.50×10^{-3} |
| 150.0 | 0.00710 | 2.49×10^{-5} | 3.51×10^{-3} |
| 200.0 | 0.00596 | 2.09×10^{-5} | 3.51×10^{-3} |
| 250.0 | 0.00500 | 1.75×10^{-5} | 3.50×10^{-3} |
| 300.0 | 0.00420 | 1.48×10^{-5} | 3.52×10^{-3} |
| 350.0 | 0.00353 | 1.23×10^{-5} | 3.48×10^{-3} |
| 400.0 | 0.00296 | 1.04×10^{-5} | 3.51×10^{-3} |



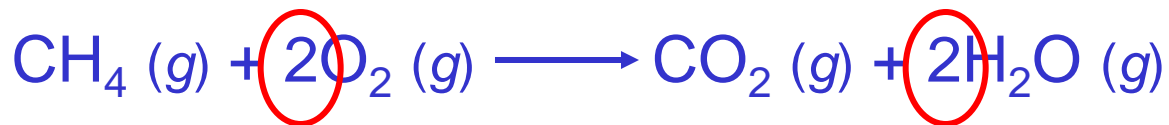
Velocidad de reacción y estequiometría



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

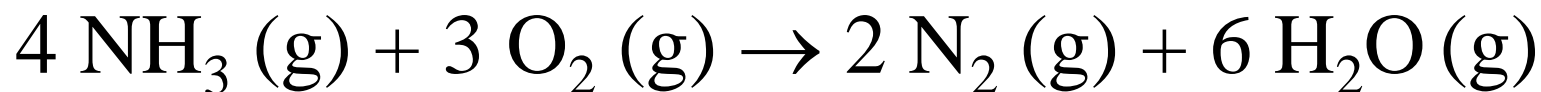


Escriba la expresión de velocidad para la reacción siguiente :



$$\text{velocidad} = -\frac{\Delta[\text{CH}_4]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

Ejemplo: Expresar la velocidad de la siguiente reacción química en función de la concentración de cada una de las especies implicadas en la reacción:



$$v = -\frac{\Delta[\text{NH}_3]}{4 \Delta t} = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{3\Delta t} = \frac{\Delta[\text{N}_2]}{2 \Delta t} = \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{6\Delta t}$$

La ley de la velocidad

Expresa la relación de la velocidad de una reacción con la constante de velocidad y la concentración de los reactivos elevados a alguna potencia.



$$\text{Velocidad} = k [A]^x [B]^y$$



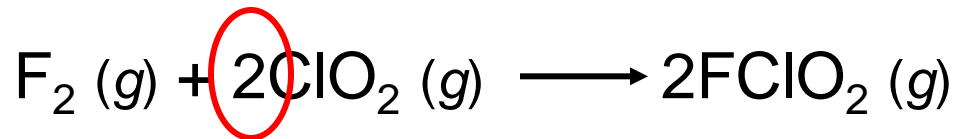
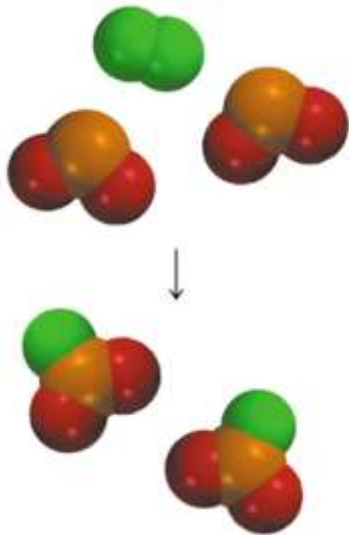
La reacción es de **orden x** en A

La reacción es de **orden y** en B

La reacción es de **orden (x+y) global**

Leyes de la velocidad

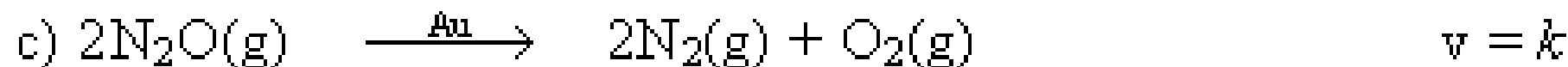
- Las leyes de la velocidad **siempre** se determinan experimentalmente.
- El orden de la reacción **siempre** se define en términos de las concentraciones de los reactivos (no de los productos).
- El orden de un reactivo **no está** relacionado con el coeficiente estequiométrico del reactivo en la ecuación química balanceada.



$$\text{velocidad} = k [\text{F}_2][\text{ClO}_2]^1$$

Leyes de la velocidad

Ejemplo: Algunas reacciones y sus expresiones para la velocidad, halladas experimentalmente, son:



Determinación de la ecuación y constante de la velocidad de una reacción

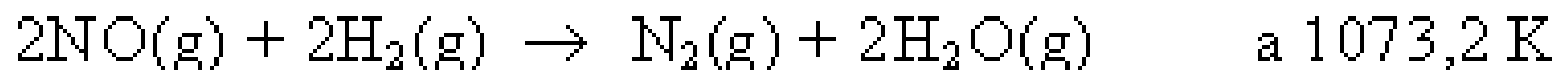


TABLA. Datos de la reacción

| Experimento | Concentraciones iniciales moles L ⁻¹ | | Velocidad inicial de la reacción |
|-------------|----------------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------|
| | [NO] | [H ₂] | moles L ⁻¹ s ⁻¹ |
| 1 | 1x10 ⁻³ | 6x10 ⁻³ | 7,9x10 ⁻⁷ |
| 2 | 2x10 ⁻³ | 6x10 ⁻³ | 32x10 ⁻⁷ |
| 3 | 4x10 ⁻³ | 6x10 ⁻³ | 130x10 ⁻⁷ |
| 4 | 4x10 ⁻³ | 3x10 ⁻³ | 64x10 ⁻⁷ |
| 5 | 4x10 ⁻³ | 1,5x10 ⁻³ | 32x10 ⁻⁷ |

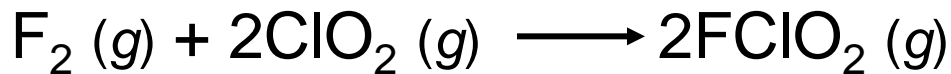


Table 13.2 Rate Data for the Reaction between F_2 and ClO_2

| | $[\text{F}_2](M)$ | $[\text{ClO}_2](M)$ | Initial Rate (M/s) |
|----|-------------------|---------------------|------------------------|
| 1. | 0.10 | 0.010 | 1.2×10^{-3} |
| 2. | 0.10 | 0.040 | 4.8×10^{-3} |
| 3. | 0.20 | 0.010 | 2.4×10^{-3} |

$$\text{velocidad} = k [\text{F}_2]^x [\text{ClO}_2]^y$$

$$\text{velocidad} = k [\text{F}_2] [\text{ClO}_2]$$

Doble $[\text{F}_2]$ con $[\text{ClO}_2]$ constante

Velocidad doble

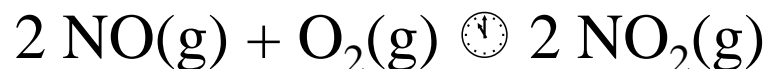
$$x = 1$$

Cuadruple $[\text{ClO}_2]$ con $[\text{F}_2]$ constante

Velocidad cuádruple

$$y = 1$$

Ejercicio: En la obtención del ácido nítrico, una de las etapas principales es la oxidación del óxido nítrico a dióxido de nitrógeno:



Para esta reacción, se ha determinado experimentalmente que su ecuación de velocidad es: $v = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$ y que la constante de velocidad, a 250 °C, es $k = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2}\text{L}^2\text{s}^{-1}$.

Calcular la velocidad de oxidación del NO, a dicha temperatura, cuando las concentraciones iniciales (mol L^{-1}) de los reactivos son:

- a) $[\text{NO}] = 0,100 \text{ M}$; $[\text{O}_2] = 0,210 \text{ M}$
- b) $[\text{NO}] = 0,200 \text{ M}$; $[\text{O}_2] = 0,420 \text{ M}$

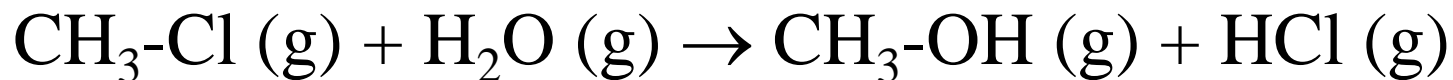


Determine la ley de la velocidad y calcule la constante de velocidad para la reacción siguiente de los datos siguientes:



| Experimento | $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ | $[\text{I}^-]$ | Velocidad inicial (M/s) |
|-------------|-------------------------------|----------------|-------------------------|
| 1 | 0.08 | 0.034 | 2.2×10^{-4} |
| 2 | 0.08 | 0.017 | 1.1×10^{-4} |
| 3 | 0.16 | 0.017 | 2.2×10^{-4} |

Ejemplo: Determinar el orden de reacción :



| Experiencia | [CH ₃ -Cl] (mol/l) | [H ₂ O] (mol/l) | v (mol·l ⁻¹ ·s ⁻¹) |
|-------------|-------------------------------|----------------------------|-------------------------------------------|
| 1 | 0,25 | 0,25 | 2,83 |
| 2 | 0,50 | 0,25 | 5,67 |
| 3 | 0,25 | 0,5 | 11,35 |

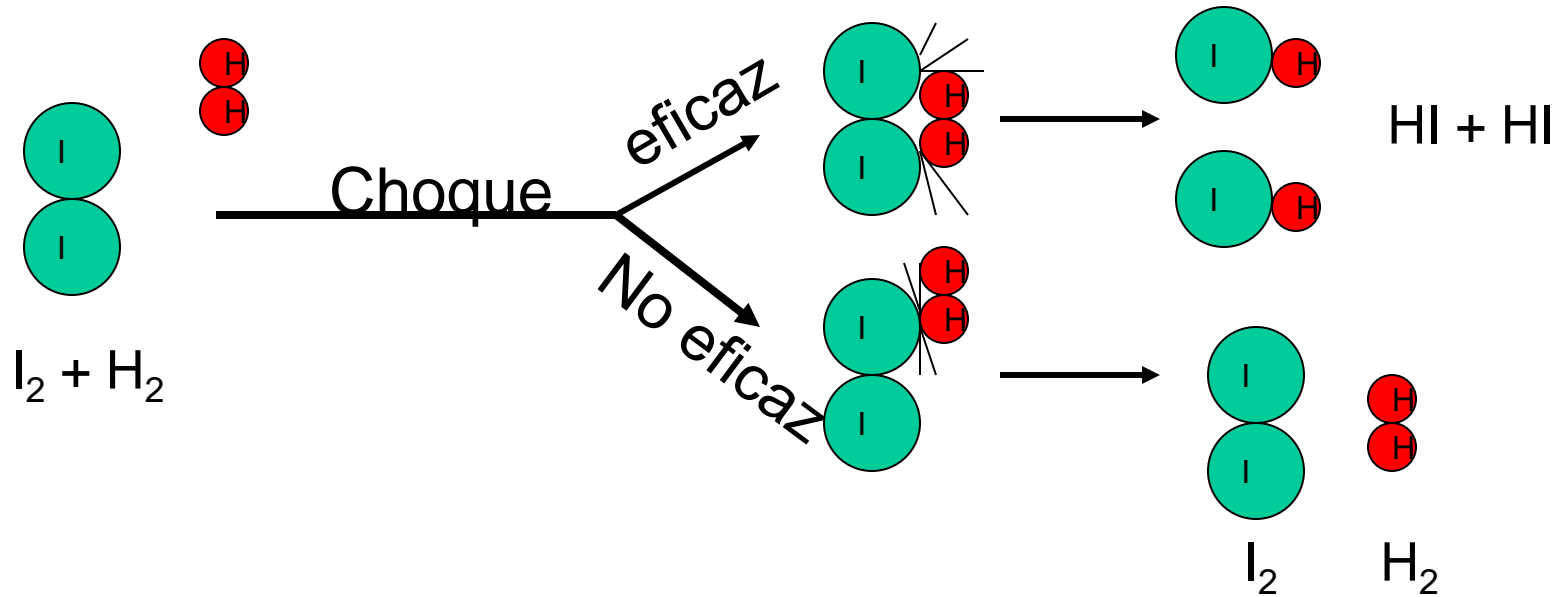
Teoría de las colisiones

La variación de la velocidad de una reacción y sus mecanismos se explican a nivel molecular por medio de la teoría de las colisiones.

Las reacciones químicas son el resultado de colisiones o choques entre las moléculas. No todas las colisiones son efectivas, ya que para que lo sea se debe realizar con suficiente energía y en la dirección apropiada. Así, la velocidad de la reacción es directamente proporcional a la fracción de moléculas con colisiones efectivas.

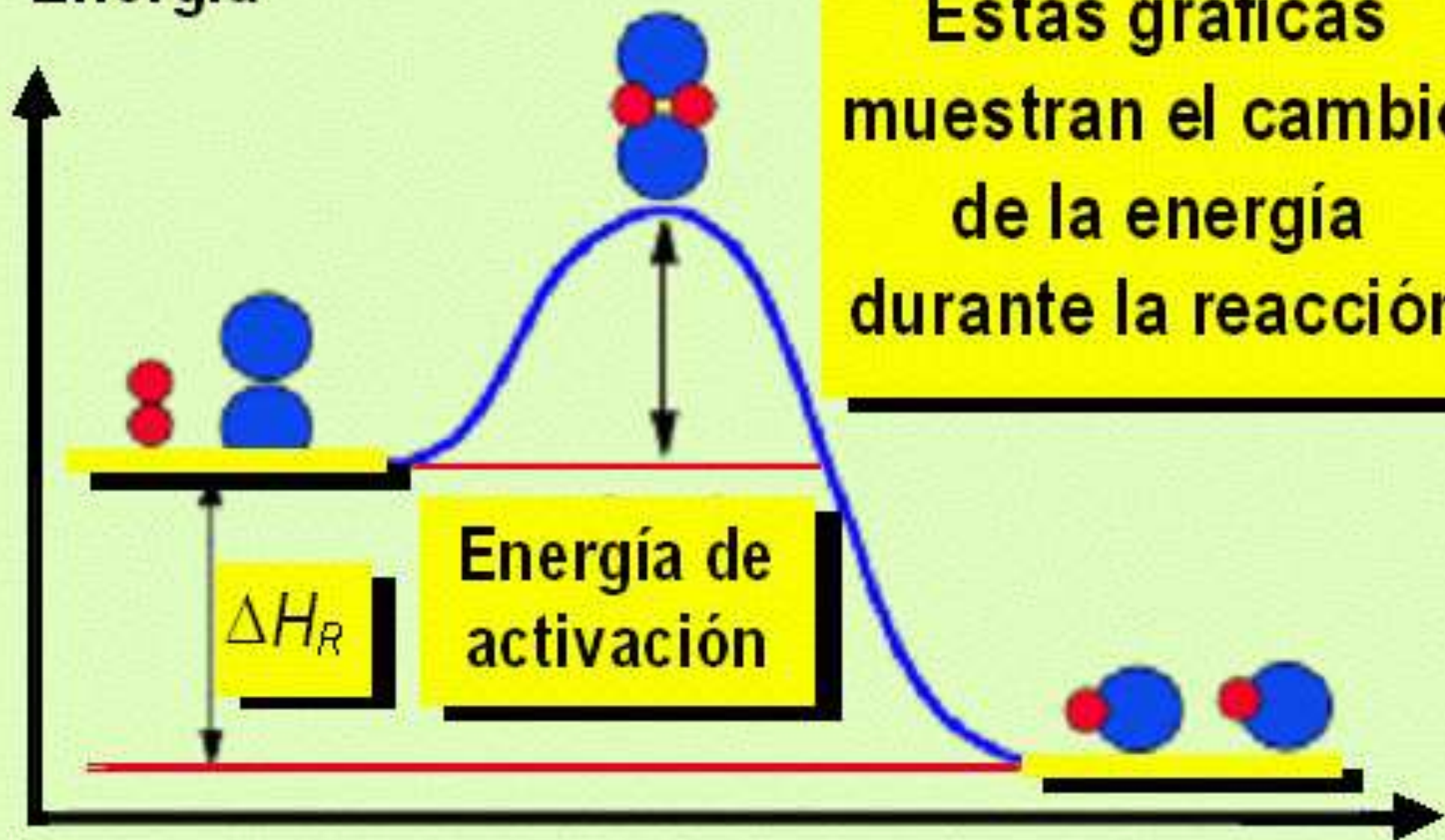
$$\text{velocidad} \propto \frac{\text{número de colisiones}}{s}$$

Teoría de las colisiones



Además del choque adecuado las moléculas tienen que tener una energía suficiente, esta energía mínima se denomina **energía de activación**.

Energía

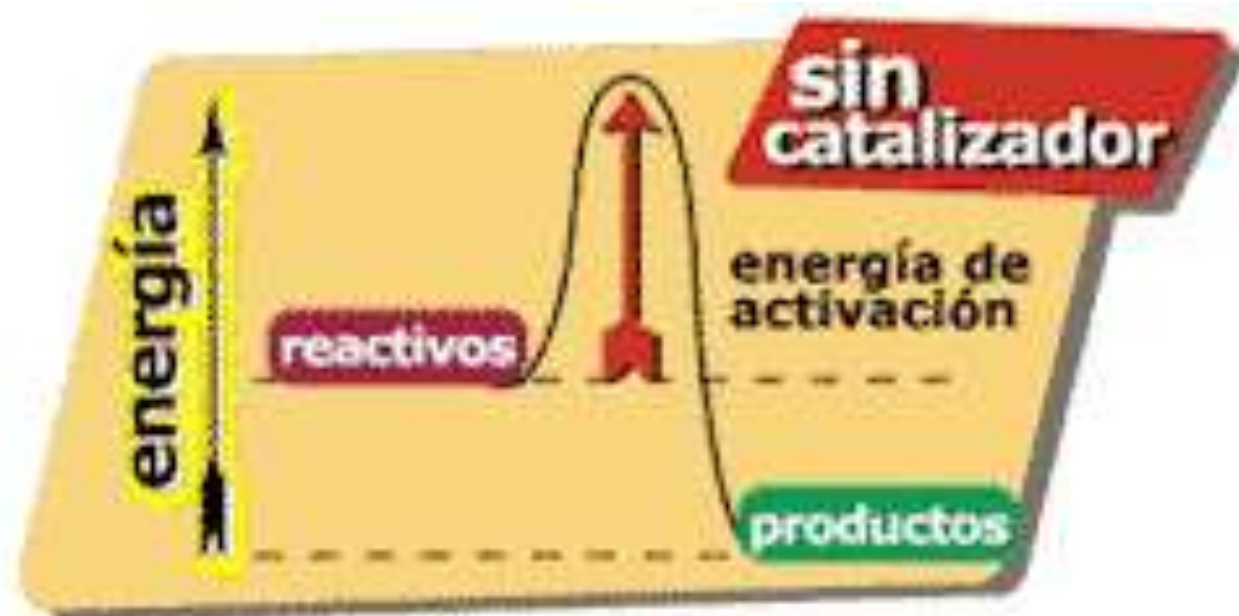


Estas gráficas muestran el cambio de la energía durante la reacción

Energía de activación

ΔH_R

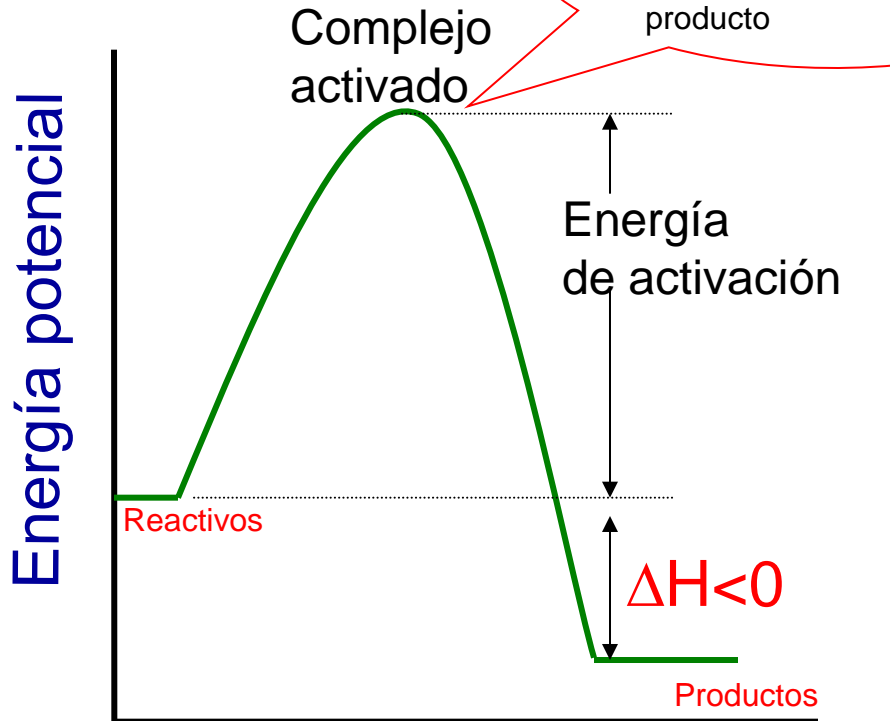
Coordenada de reacción



Energía de activación (E_a)

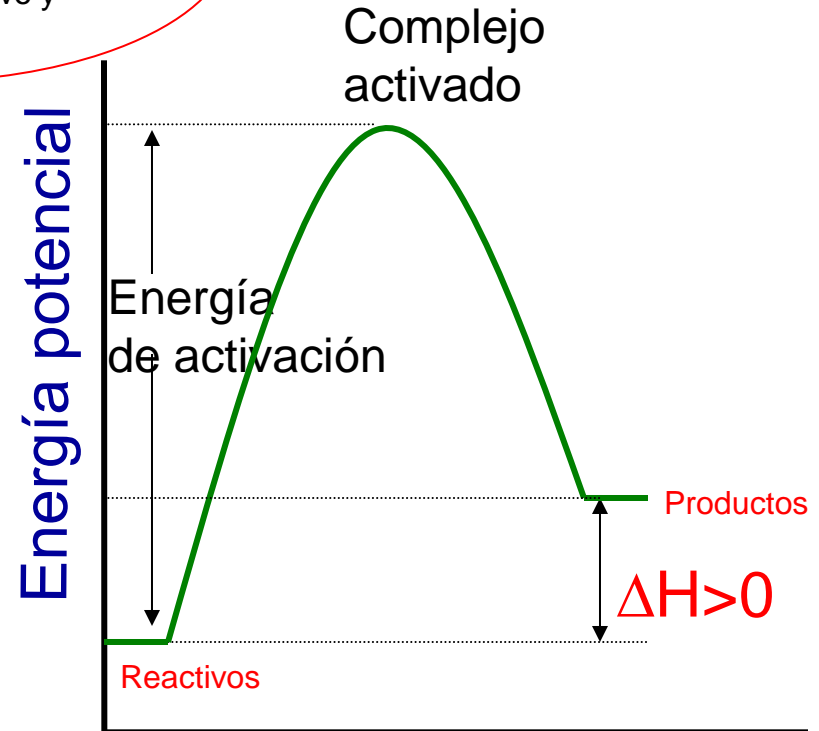
Es la mínima cantidad de energía requerida para iniciar una reacción química.

El complejo activado es una especie transitoria muy inestable, ya que su energía es superior a las moléculas de reactivo y producto



Transcurso de la reacción

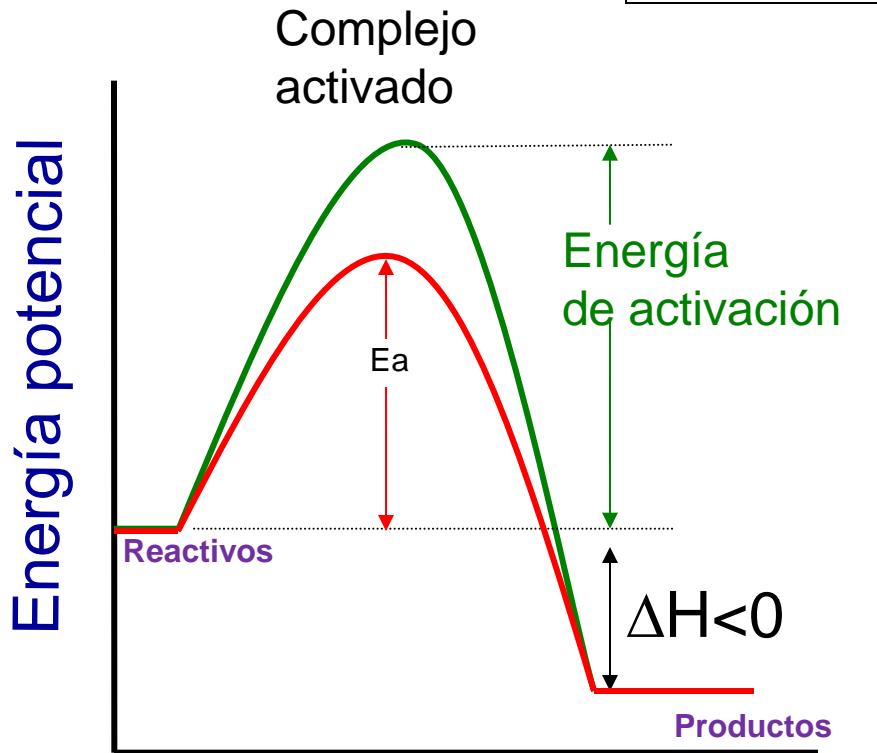
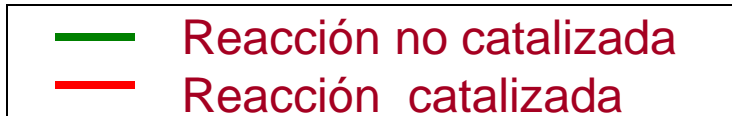
Reacción exotérmica



Transcurso de la reacción

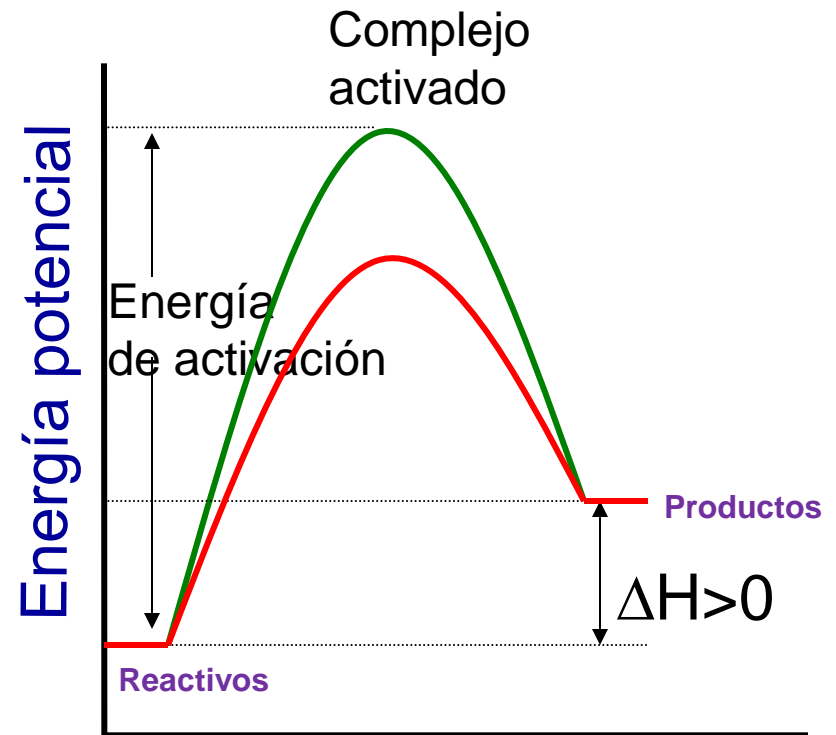
Reacción endotérmica

Catalizador



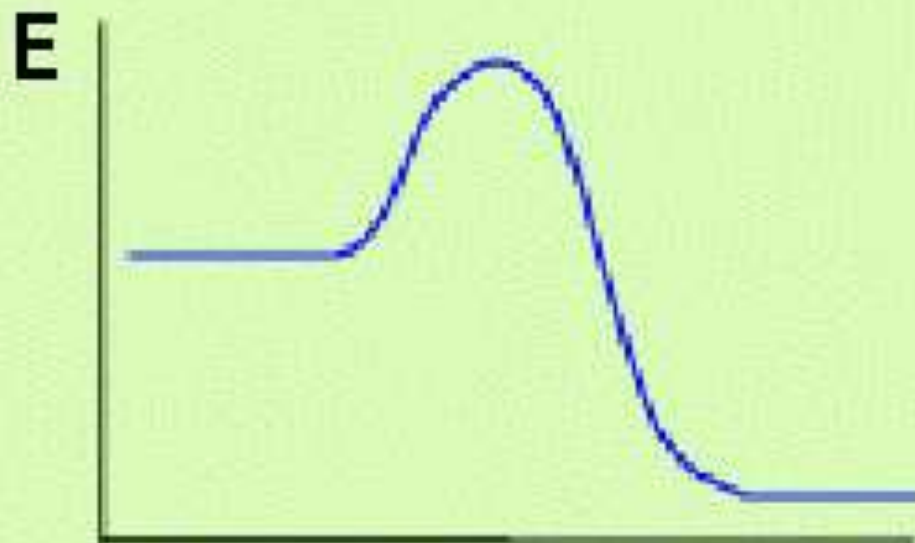
Transcurso de la reacción

Reacción exotérmica



Transcurso de la reacción

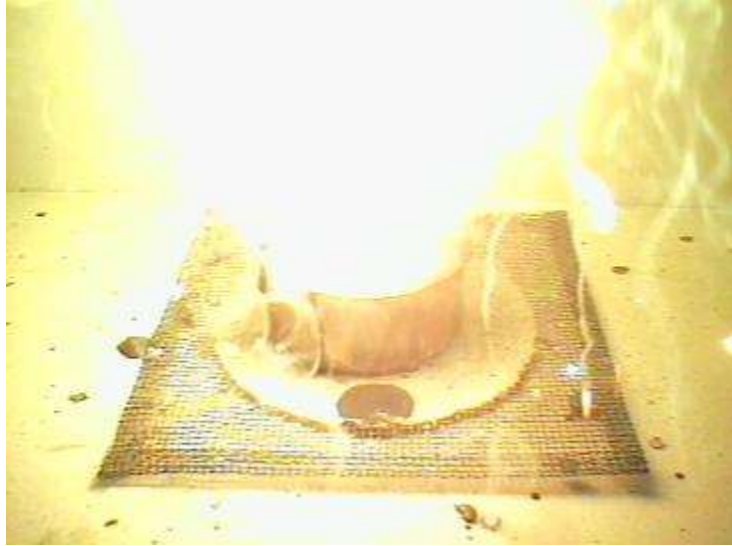
Reacción endotérmica



Reacción exotérmica



Reacción endotérmica



Reacción exotérmica

Factores que influyen en la velocidad de reacción

- Naturaleza de las sustancias.

- Estado físico.

Las reacciones son más rápidas si los reactivos son gaseosos o están en disolución.

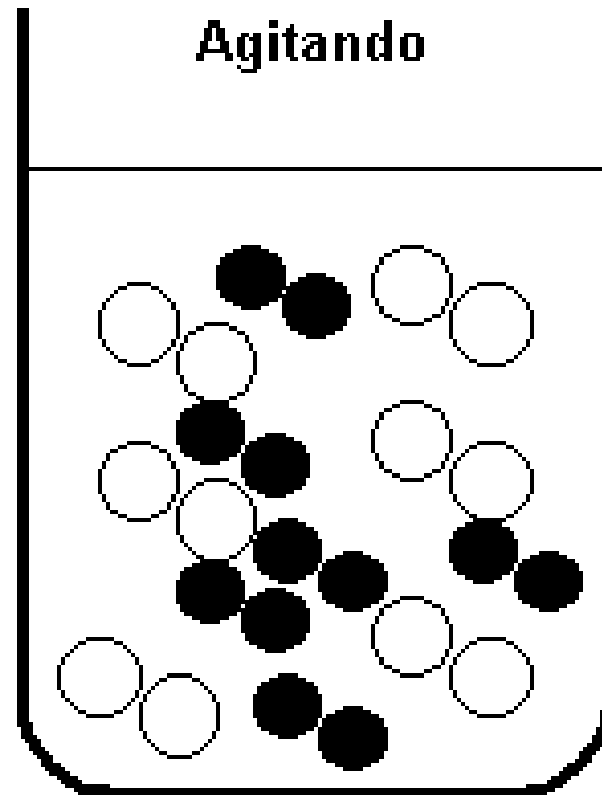
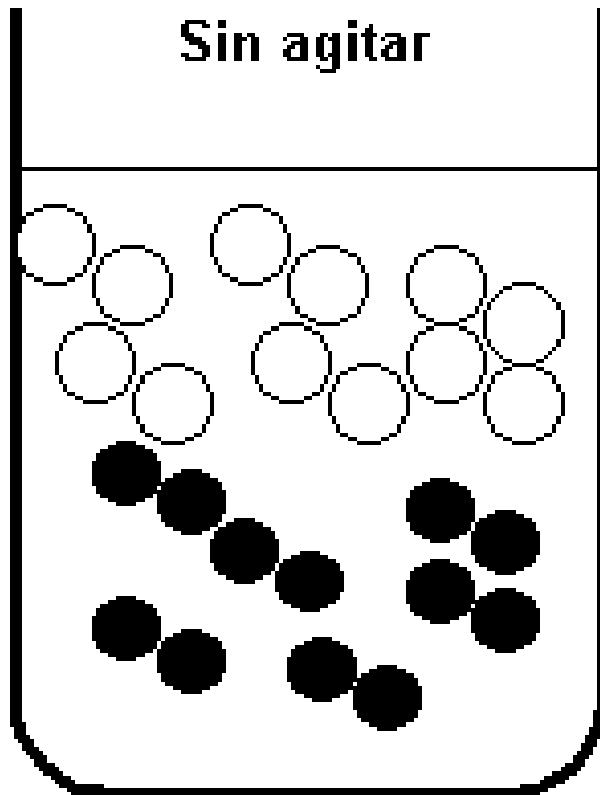
- Superficie de contacto o grado de pulverización (en el caso de sólidos)

En las reacciones heterogéneas la velocidad dependerá de la superficie de contacto entre ambas fases, siendo mayor cuanto mayor es el estado de división.

- Concentración de los reactivos.

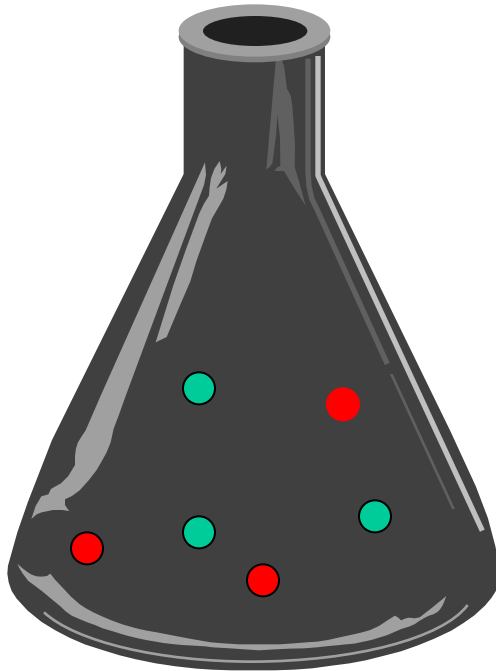
Al aumentar la concentración aumenta la velocidad.

- Superficie de contacto o grado de pulverización (en el caso de sólidos)

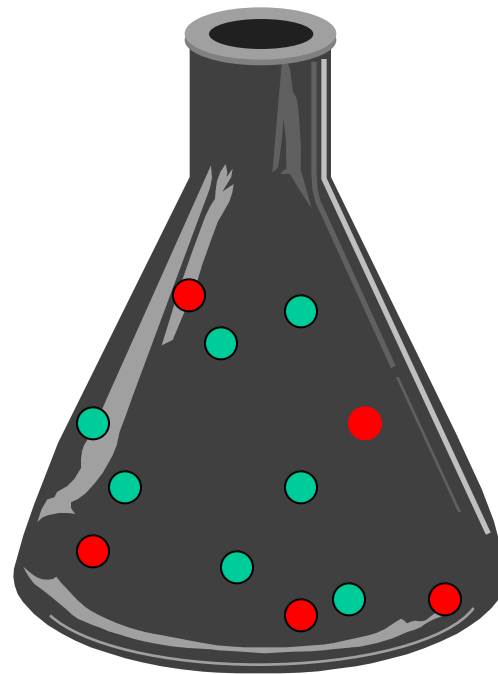


Concentración de los reactivos

La velocidad de la reacción se incrementa al aumentar la concentración de los reactivos, ya que aumenta el número de choques entre ellos.



diluida



concentrada

Factores que influyen en la velocidad de reacción

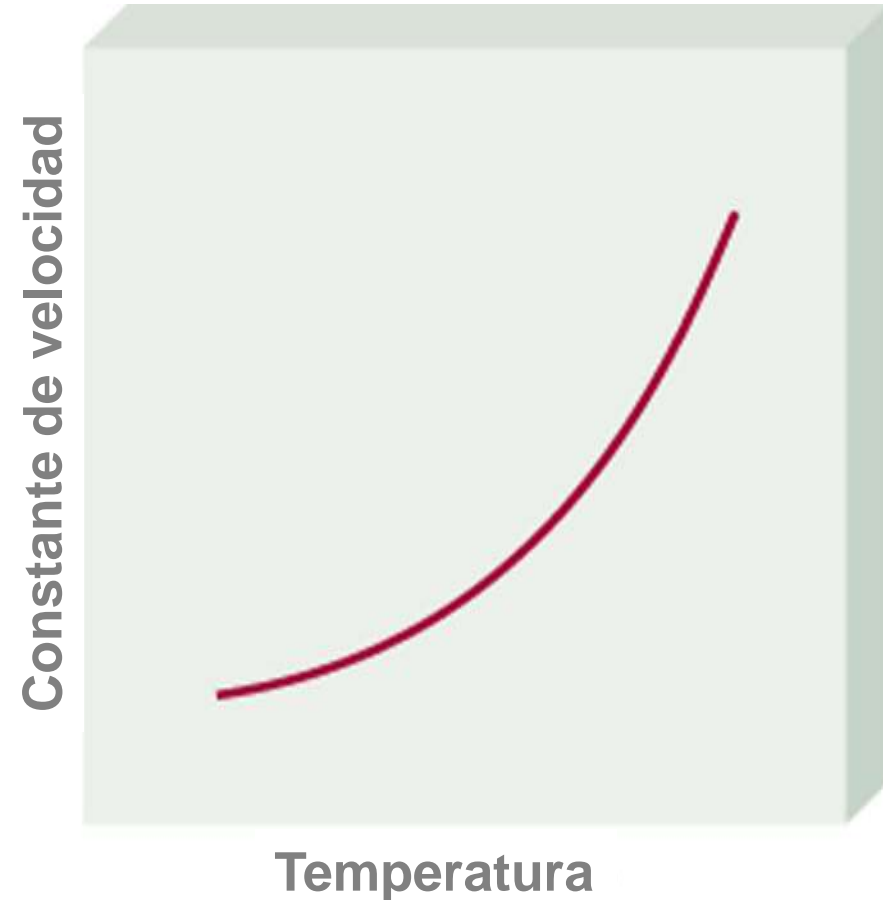
- **Temperatura.**

Un incremento de la temperatura provoca un incremento en la energía cinética de las moléculas, lo que hace que sea mayor el número de moléculas que alcanza la energía de activación.



CaCO_3 y HCl con formación de CO_2 es mucho mas rápida
A $50\text{ }^\circ\text{C}$ que a $0\text{ }^\circ\text{C}$

Dependencia de la constante de velocidad respecto a la temperatura



$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

(Ecuación de Arrhenius)

E_a es la energía de activación (J/mol)

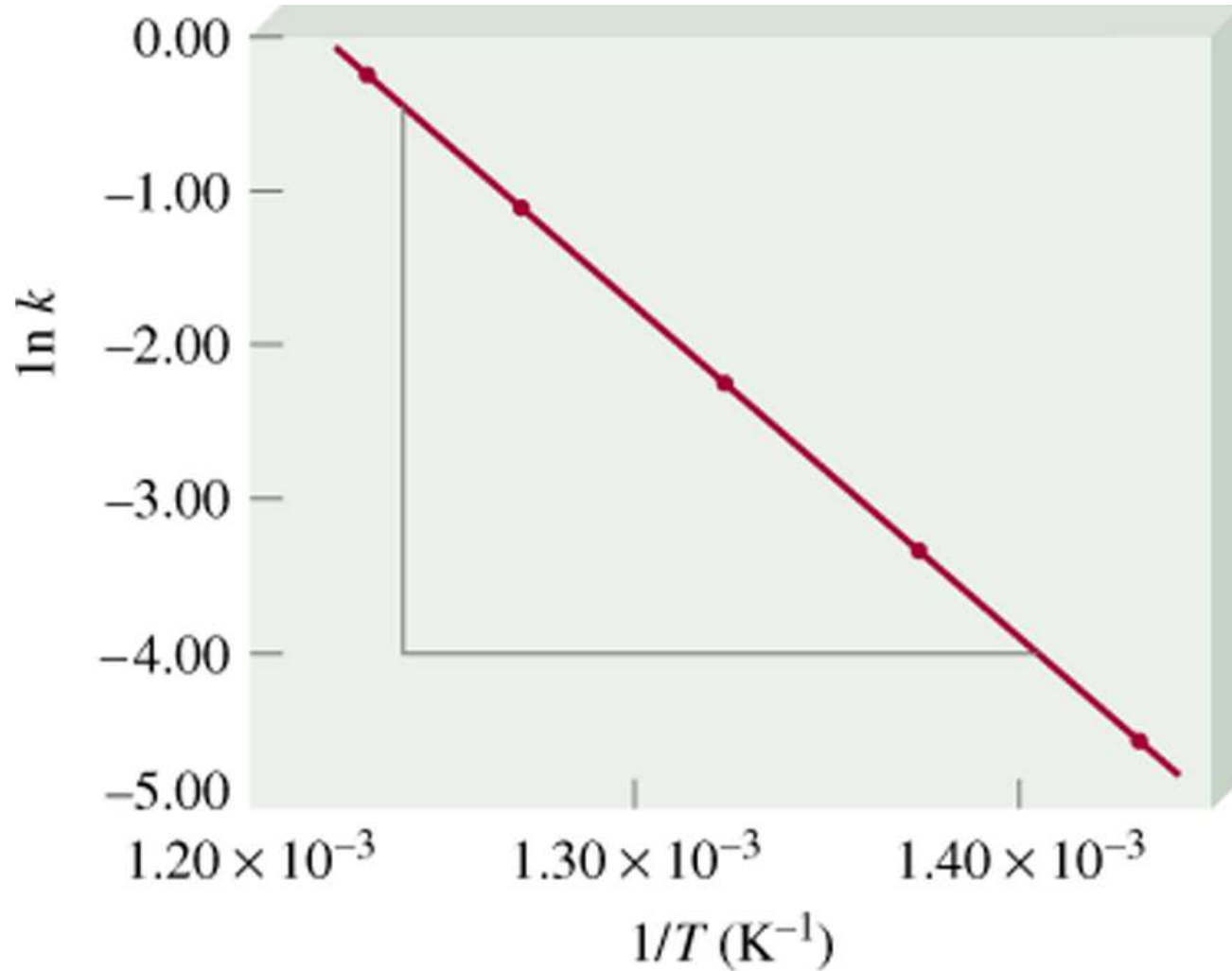
R es la constante de gas (8.314 J/K•mol)

T es la temperatura absoluta

A es el factor de frecuencia

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$



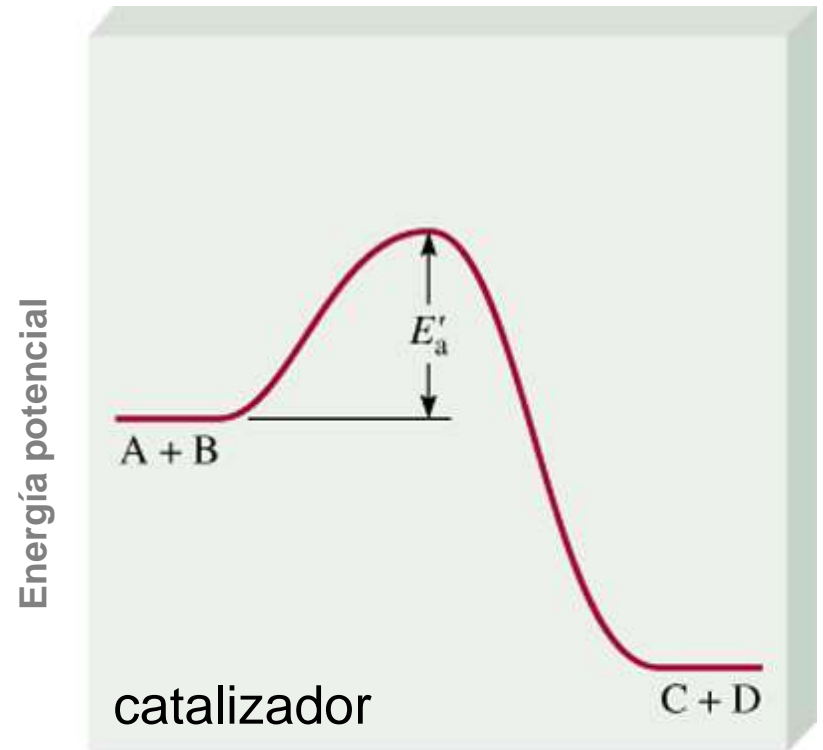
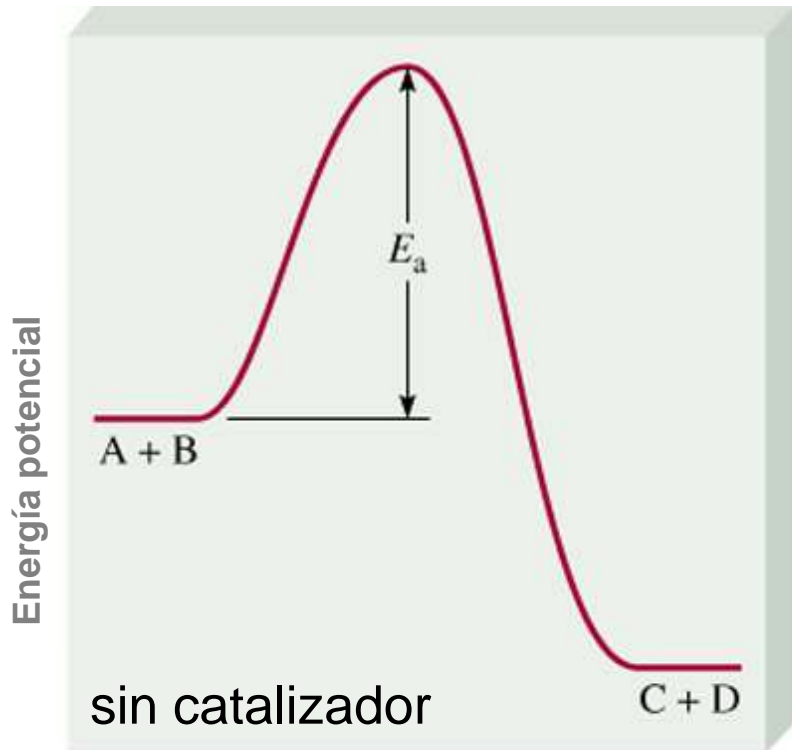
Factores que influyen en la velocidad de reacción

Catalizadores

- Intervienen en alguna etapa de la reacción pero no se modifican pues se recuperan al final y no aparece en la ecuación global ajustada.
- Modifican el mecanismo y por tanto E_a .
- **No modifican las constantes de los equilibrios.**
- Pueden ser:
 - Positivos: hacen que “v” \uparrow pues consiguen que $E_a \downarrow$.
 - Negativos: hacen que “v” \downarrow pues consiguen que $E_a \uparrow$.
- Los catalizadores también pueden clasificarse en:
 - Homogéneos: en la misma fase que los reactivos.
 - Heterogéneos: se encuentra en distinta fase.

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

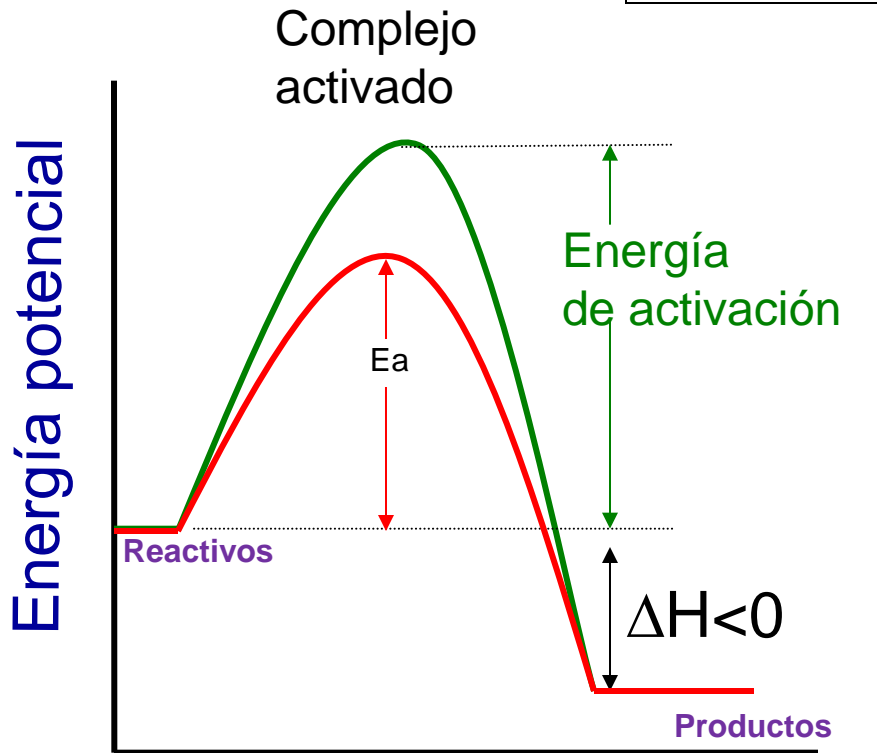
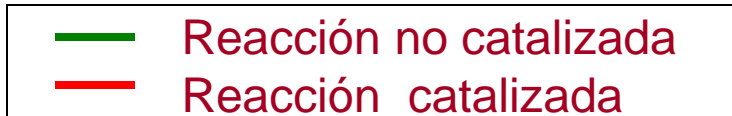
$$E_a \downarrow \quad k \uparrow$$



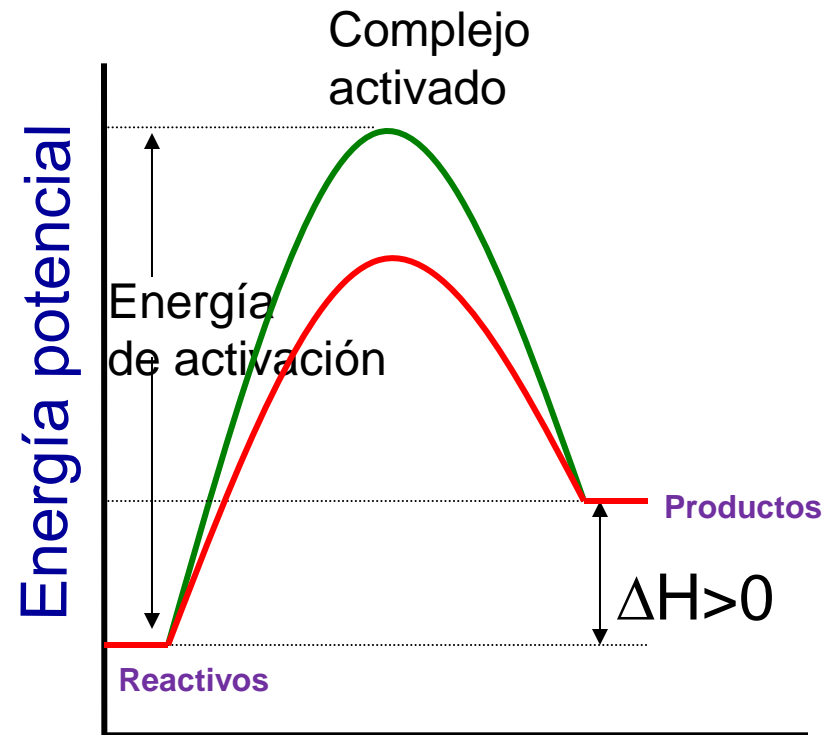
velocidad_{con catalizador} > velocidad_{sin catalizador}

$$E'_a < E_a$$

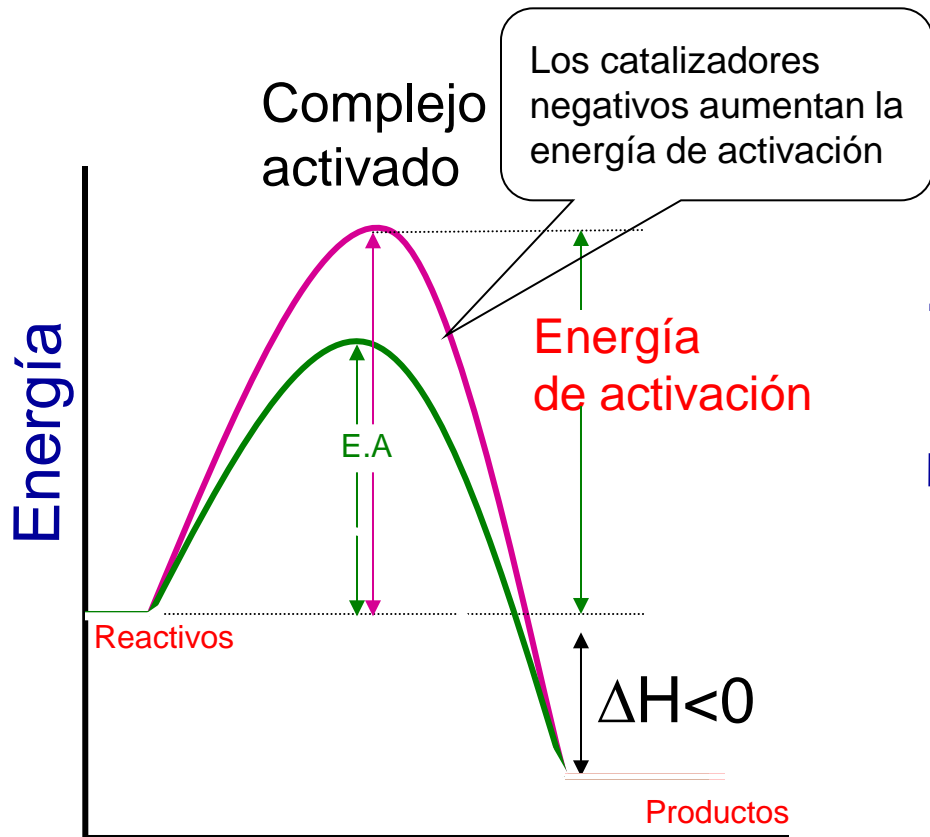
Catalizador



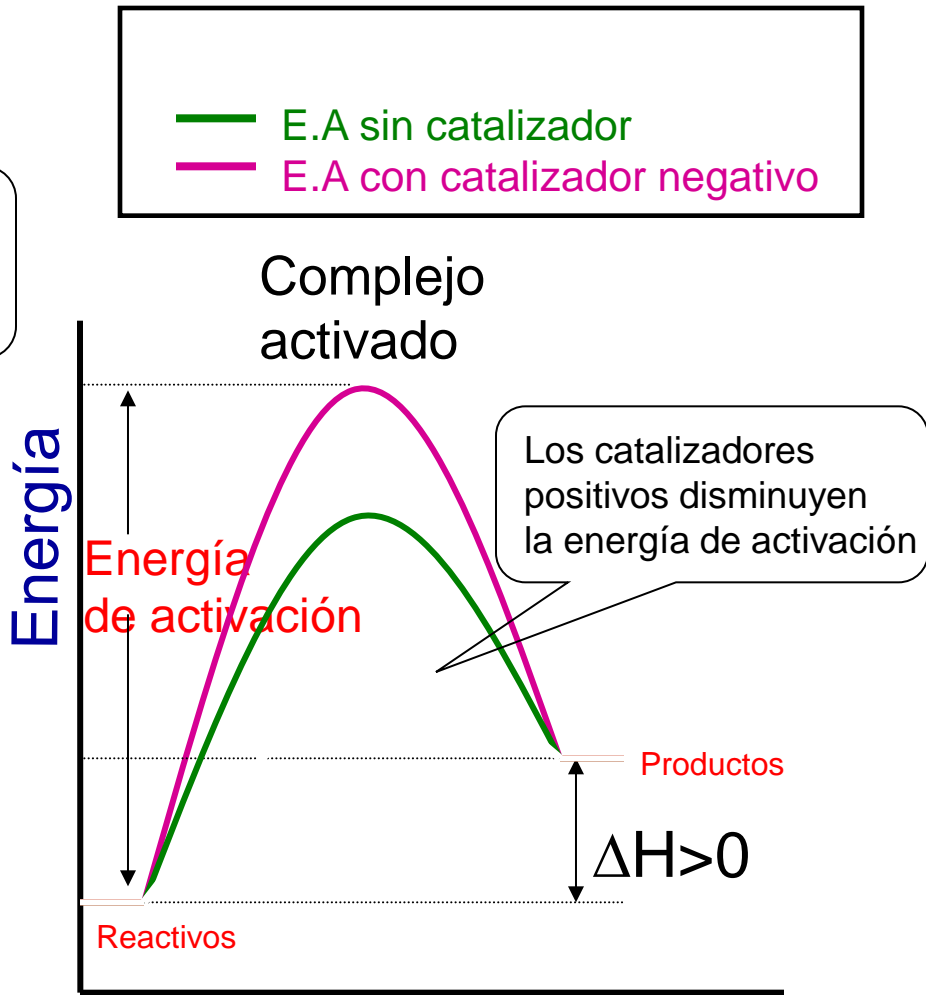
Transcurso de la reacción
Reacción exotérmica



Transcurso de la reacción
Reacción endotérmica



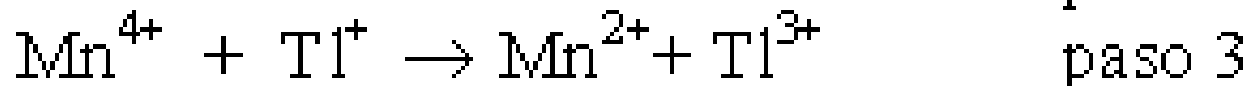
Transcurso de la reacción
Reacción exotérmica



Transcurso de la reacción
Reacción endotérmica

— E.A sin catalizador
— E.A con catalizador negativo

Ejemplo: El Ce^{4+} oxida a los iones talio(I) en solución. La reacción se cataliza con la adición de pequeñas cantidades de una sal soluble que contiene iones manganeso, de acuerdo a la siguiente reacción:



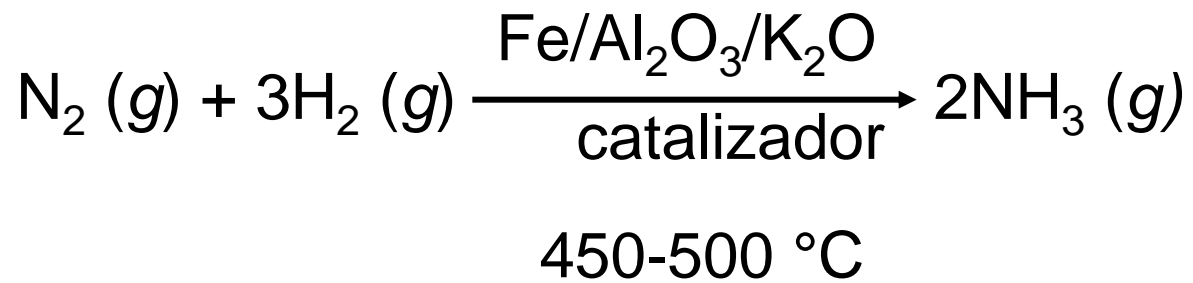
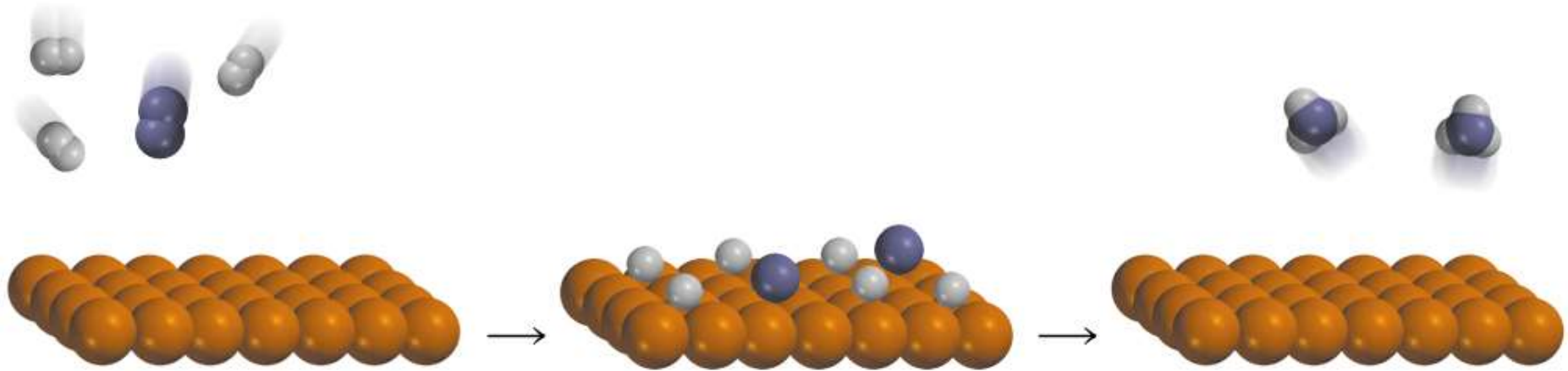
En la **catálisis heterogénea**, los reactivos y el catalizador están en diferentes fases.

- Síntesis de Haber para el amoníaco
- El proceso Ostwald para la producción del ácido nítrico
- Convertidores catalíticos

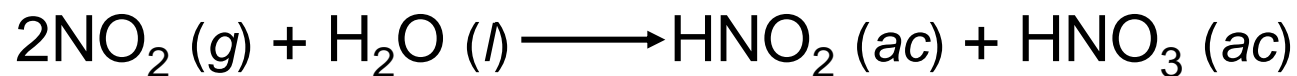
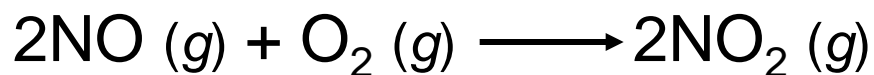
En la **catálisis homogénea**, los reactivos y el catalizador están dispersos en una sola fase, generalmente líquida.

- Catálisis ácida
- Catálisis básica

Proceso de Haber



Proceso Ostwald

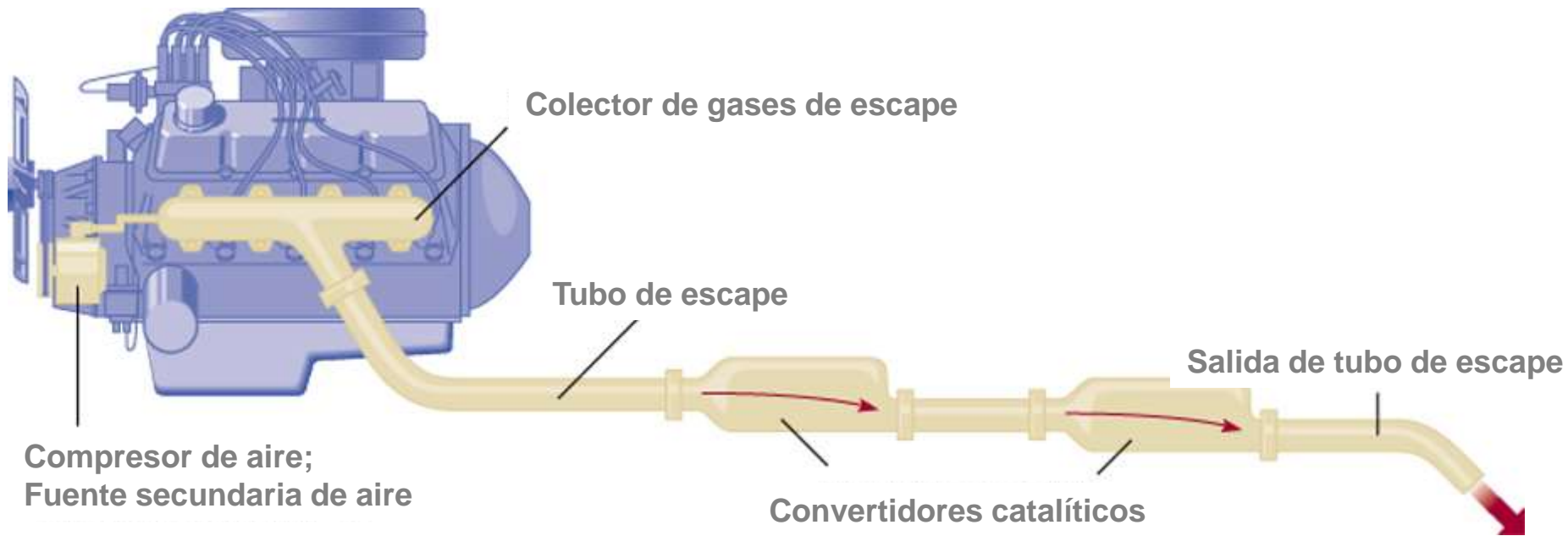


Pt-Rh catalizador usado en el proceso Ostwald

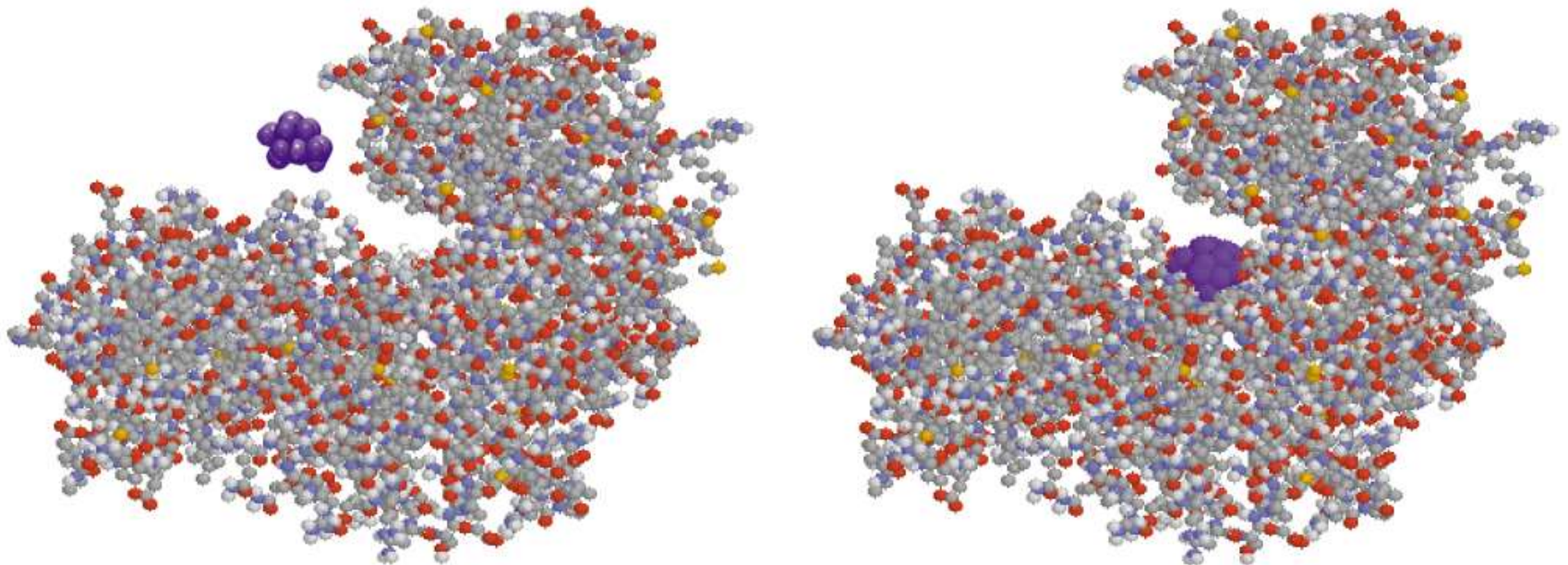
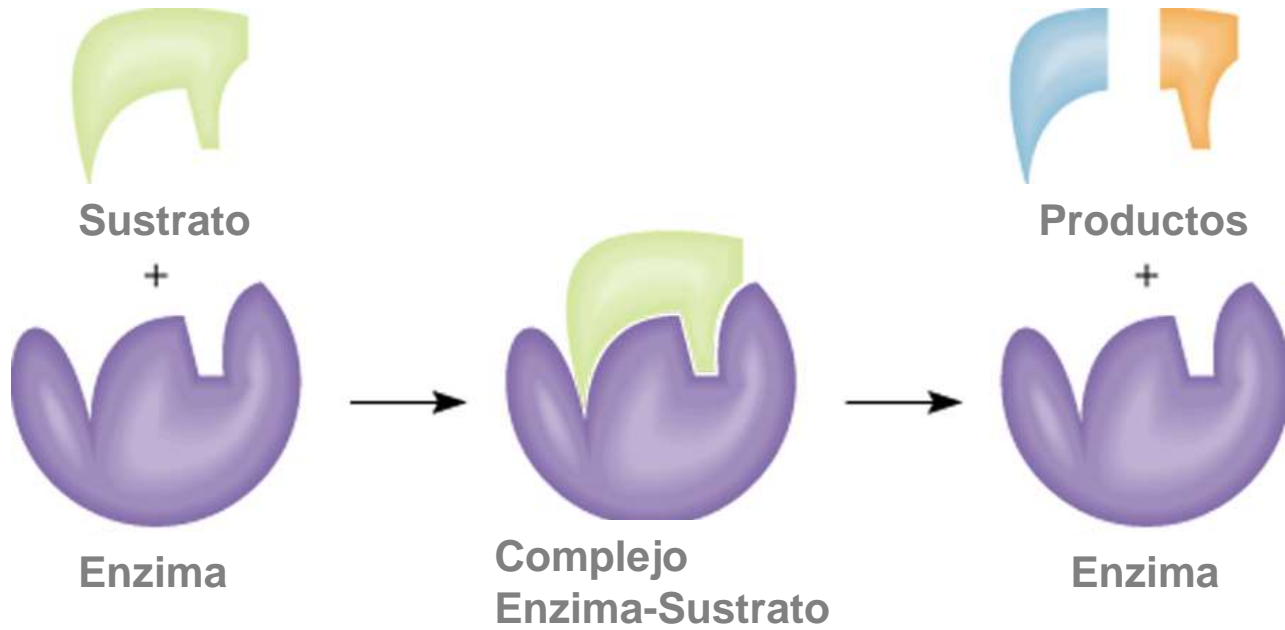


Un alambre caliente Pt sobre una disolución NH_3

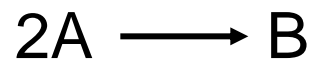
Convertidores catalíticos



Catálisis enzimática



Velocidad de reacción y estequiometría



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

Dos moles de A desaparecen por cada mol de B que se forma.

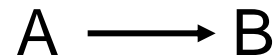
$$\text{velocidad [A]} = 2 \text{ velocidad [B]}$$

$$\frac{1}{2} \text{ velocidad [A]} = \text{velocidad [B]}$$

$$- \frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

Cinética química

$$\text{Velocidad de reacción} = \frac{\text{Variación de la concentración}}{\text{Unidad de tiempo}}$$



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

$\Delta[A]$ = cambios en la concentración de A sobre un periodo de tiempo Δt

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

$\Delta[B]$ = cambios en la concentración de B sobre un periodo de tiempo Δt

Porque [A] disminuye con el tiempo, $\Delta[A]$ es negativa.

Mecanismos de reacción

El avance de una reacción química global puede representarse a nivel molecular por una serie de ***pasos elementales*** simples o ***reacciones elementales***.

La secuencia de ***pasos elementales*** que conduce a la formación del producto es el ***mecanismo de reacción***.

Mecanismos de reacción

Se determinan experimentalmente y su estudio comprende el conocimiento de todas las etapas intermedias, sus requerimientos de energía y especialmente la velocidad a la cual se verifican. Como todas las etapas no ocurren a la misma velocidad, **la más lenta es la que determina la velocidad** de la reacción.

Leyes de velocidad y los pasos elementales

✚ La **molecularidad de una reacción** es el número de moléculas reaccionando en un paso elemental

⊕ **Reacción unimolecular** – paso elemental con 1 molécula



⊕ **Reacción bimolecular** – paso elemental con 2 moléculas



$$V = k [A] [B]$$

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

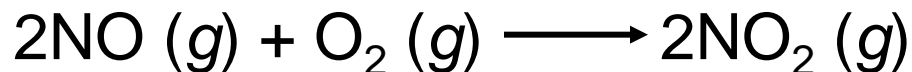
⊕ **Reacción termolecular** – paso elemental con 3 moléculas



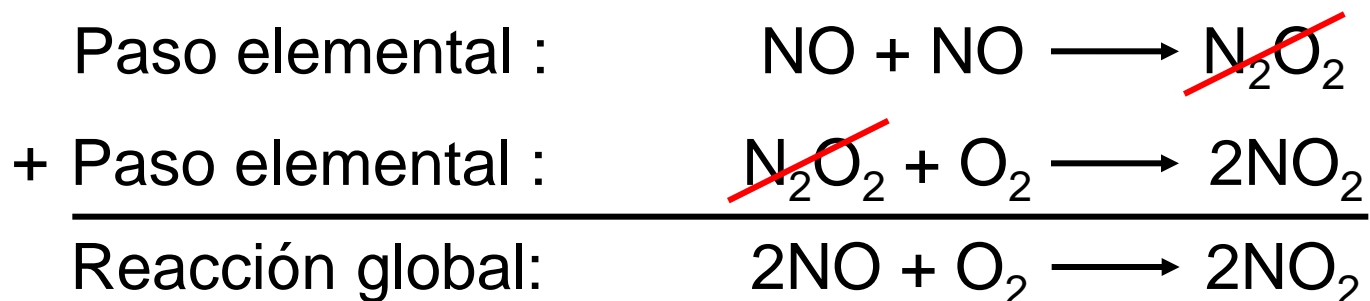
Mecanismos de reacción

Intermediarios son especies que aparecen en el mecanismo de reacción **pero no** en la ecuación global balanceada.

Un **intermediario** siempre se forma en un paso elemental inicial y se consume en un paso elemental más tarde.



N_2O_2 ¡se detecta durante la reacción!



Mecanismos de reacción

Pasos de los mecanismos de reacción:

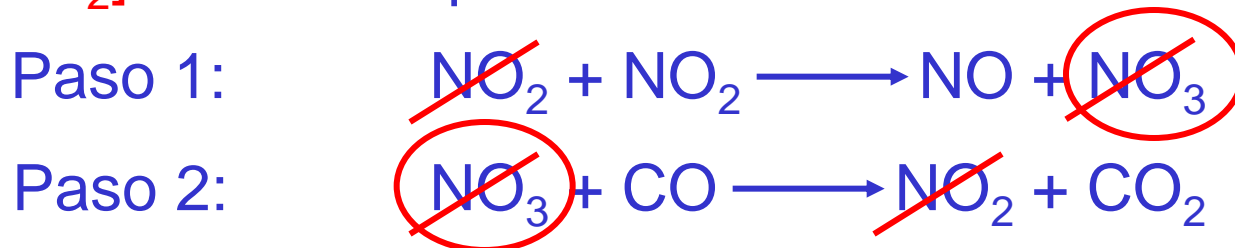
- La suma de los pasos elementales debe dar la ecuación balanceada global para la reacción .
- El paso determinante de la velocidad debe predecir la misma ley de la velocidad que es experimentalmente determinada .

El ***paso determinante de la velocidad*** es el paso **más lento** en la secuencia de pasos que conducen a la formación del producto.

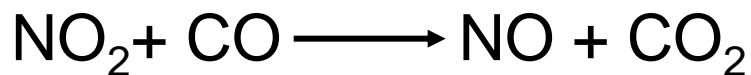




La ley de la velocidad experimental para la reacción entre NO_2 y CO para producir NO y CO_2 es la **velocidad** = $k[\text{NO}_2]^2$. Se cree que la reacción ocurre vía dos pasos:



¿Cuál es la ecuación para la reacción global?



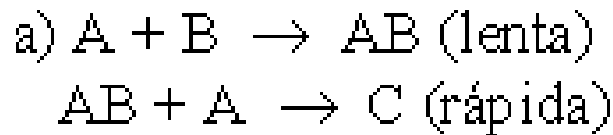
¿Cuál es el intermedio?



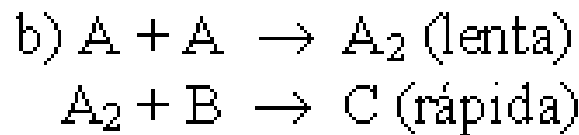
¿Qué puede decir sobre las velocidades relativas de los pasos 1 y 2?

velocidad = $k[\text{NO}_2]^2$ es la ley de la velocidad para el paso 1, así el paso 1 debe ser más lento que el paso 2

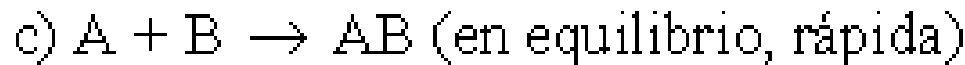
Ejemplo



$$v = k[A][B]$$



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



Ejemplo: un mecanismo propuesto para la descomposición $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ del ozono es:



Obtenga la ecuación de velocidad para la ecuación neta

Referencias

- Chang, Raimond. Química. 7ª ed. McGraw-Hill. México. 2003.
- Petrucci, R. H.; Harwood, W. S. y Herring, F. G. Química General. 8ª ed. Prentice Hall. Madrid. 2003.
- Gutiérrez, Alexander; Gutiérrez, Roberto. Química General I, II y III. Universidad Tecnológica del Chocó. Quibdó. 1999.
- Whitten W.; Kenet, Davis E. Raymond; Peck, Larry M. Química general. 5ª ed. McGraw-Hill. España. 1998.
- Brown, L.; Theodore, Lemay.; Eugene H, Jr.; Bursten E. Bruce. Química La ciencia central. 7ª ed. Prentice Hall. México. 1997.
- Ebbing , Darrell D. Química general. 5ª ed. McGraw-Hill. México. 1997.
- Daub, Willian; Seese, Willian. Química. 7ª ed. Pearson. México. 1996.

<http://www.monografias.com/trabajos16/cineticaquimica/cinetica-quimica.shtml>