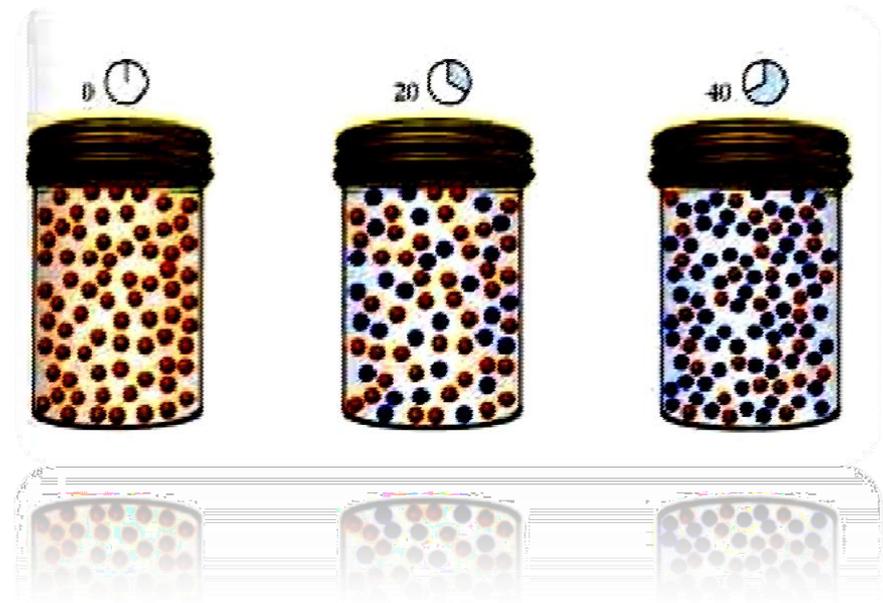


Cinética Química



Dr. Hugo Cerecetto

Prof. Titular de Química

Temario

2. La reacción química. Clases principales de reacciones químicas.

Reacciones de óxido-reducción. Ajuste de ecuaciones redox. Cálculos estequiométricos utilización del concepto de mol. Reactivo limitante, pureza y rendimiento. Cálculos estequiométricos. Disoluciones. Distintas formas de expresar la concentración de disoluciones(%, molaridad, fracción molar, g/L, molalidad).

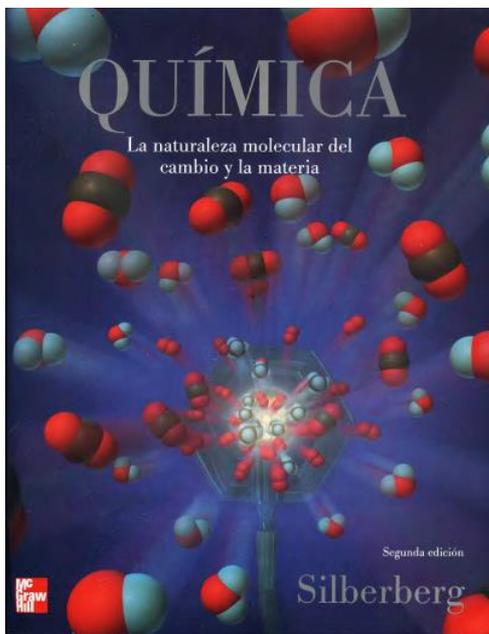
Nociones de Termoquímica y Termodinámica. Conceptos de entalpía y entropía de reacción. Energía libre. Espontaneidad. Calores de reacción: una introducción a la estequiometría de las ecuaciones termoquímicas. Enunciado de Hess.

Nociones de Cinética Química. Una introducción a la velocidad de reacción. Orden de reacción, constante de velocidad y vida media de una reacción.

Reacciones reversibles: una introducción al equilibrio químico. Constante de equilibrio, interpretación y cálculos. Efectos externos sobre los equilibrios. Principio de Le Chatellier.

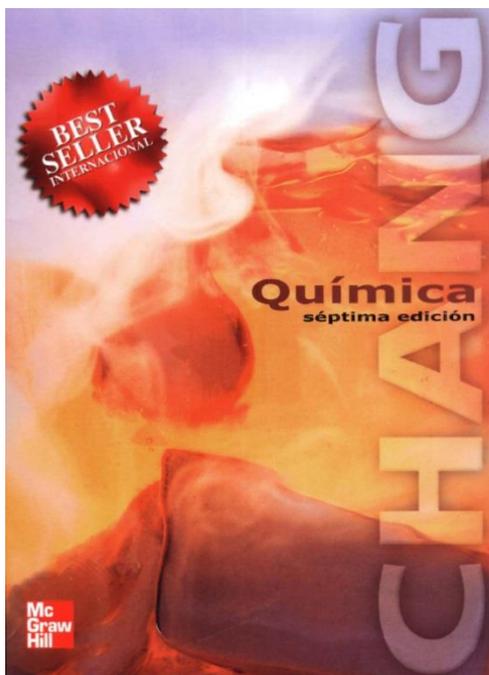
Energía libre y constante de equilibrio. Cálculo de energía libre fuera de las condiciones de equilibrio.

Equilibrios acuosos. Solubilidad y K_{ps} . Efecto de ión común. Ácidos y bases. Definiciones y teorías de ácidos y bases. Escala de pH. Autoionización del agua. Relaciones entre K_a y K_b . Disoluciones amortiguadoras.



16 Cinética: Velocidad y mecanismos de las reacciones químicas

677



CAPÍTULO 13

Cinética química 509

BIBLIOGRAFÍA

HECHOS Y PREGUNTAS ...



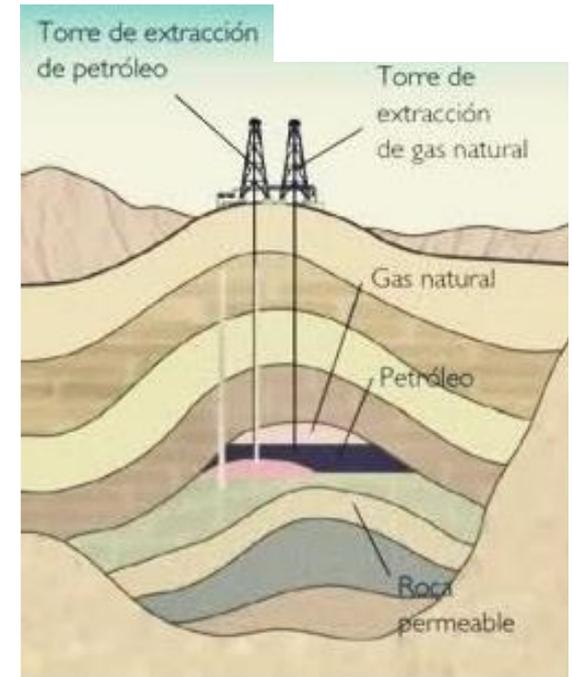
CERRAMIENTOS

**¿POR QUÉ AHORA SE UTILIZAN
CERRAMIENTOS DE ALUMINIO EN
LUGAR DE CERRAMIENTOS DE
HIERRO?**

HECHOS Y PREGUNTAS ...

PRODUCCIÓN DE METANO

¿POR QUÉ EN EL PLANETA SE NECESITARON MILLONES DE AÑOS PARA PRODUCIRLO Y AHORA CON LOS RESIDUOS SE PRODUCE EN MUY CORTO PLAZO?



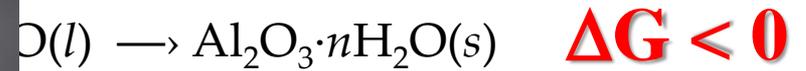
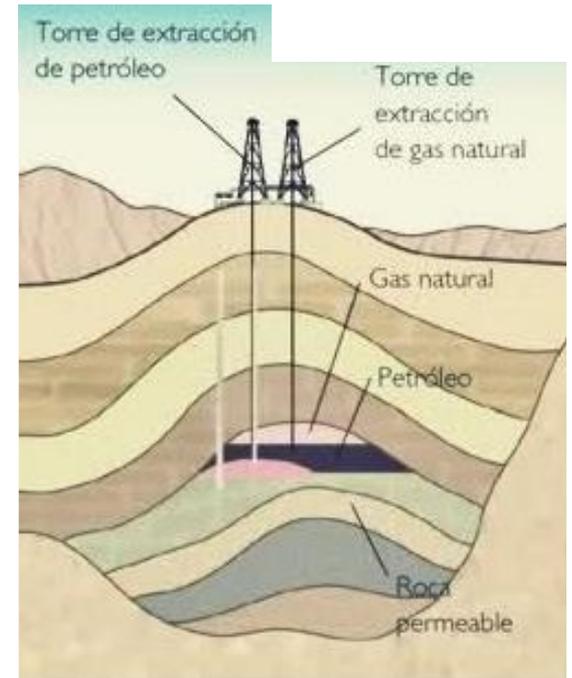
HECHOS Y PREGUNTAS ...

TRANSFORMACIÓN DE DIAMANTE EN GRAFITO

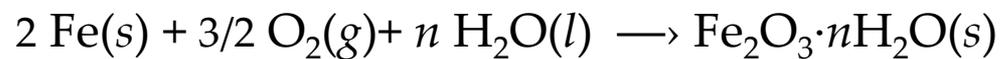
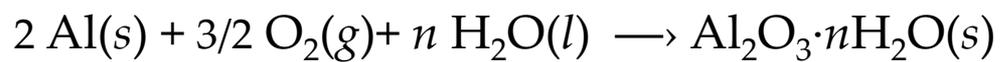
¿POR QUÉ SI EL CARBONO GRAFITO ES MÁS ESTABLE QUE EL CARBONO DIAMANTE, EL DIAMANTE NO SE TRANSFORMA EN DICHA FORMA ALOTRÓPICA (GRAFITO)?



HECHOS Y RESPUESTAS ...



HECHOS Y RESPUESTAS ...



muy lenta

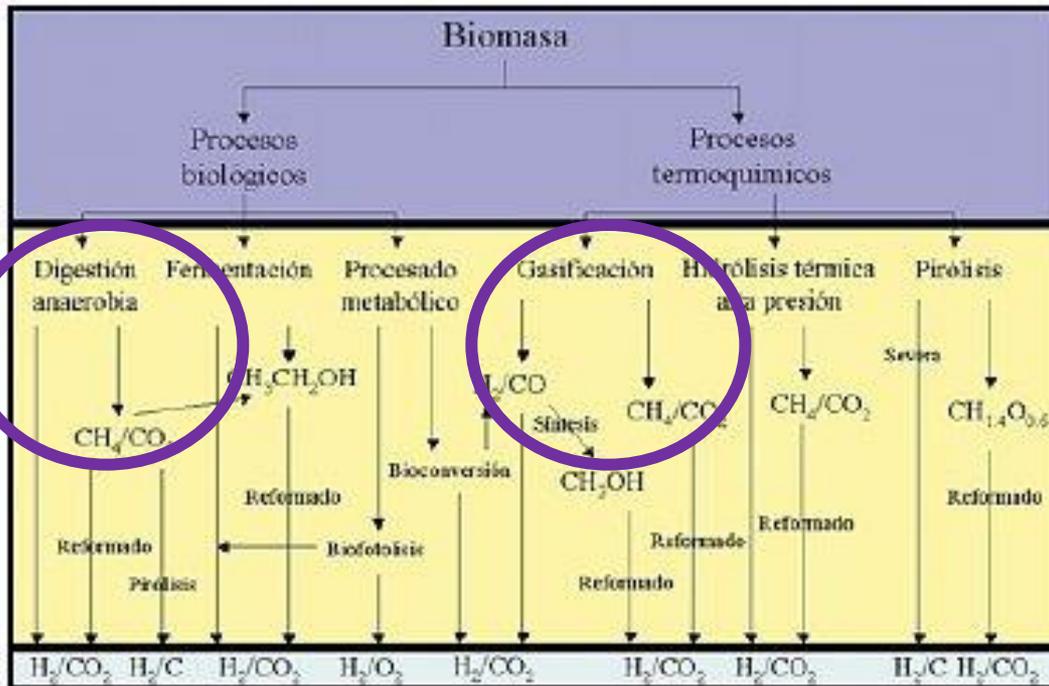
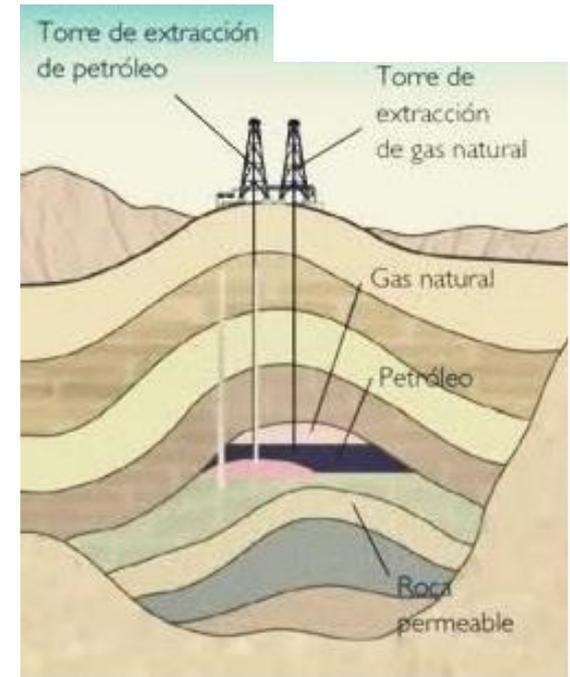
lenta

HECHOS Y RESPUESTAS ...

$C(\text{diamante}) \rightarrow C(\text{grafito})$ $\Delta G < 0$ muy lenta
(puede demorar millones de años)

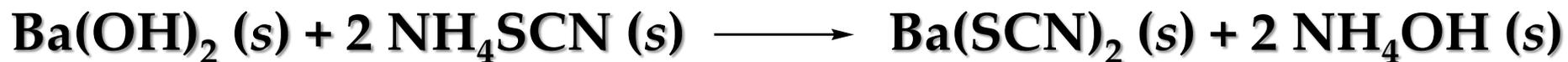


HECHOS Y RESPUESTAS ...



Incorporación de catalizadores que hacen más rápido este proceso

... volviendo a la reacción química



Pero, ¿falta algo más?

$\Delta H < 0$

SI,

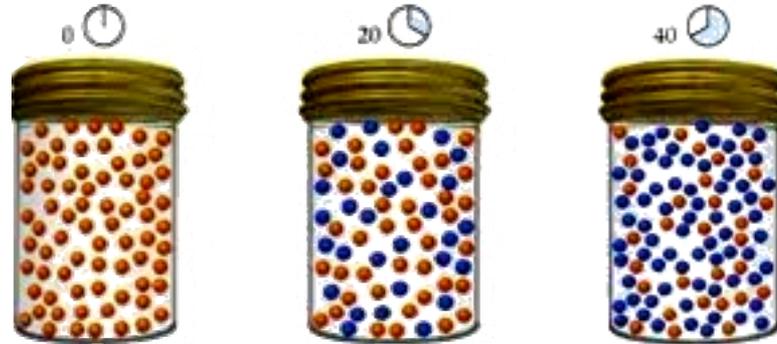
cuánto tiempo necesitamos para que la reacción se complete? Si incrementamos la concentración de reactivos, el tiempo necesario para que se complete, será mayor? será menor? Podemos incorporar algún agente que mejore estos tiempos sin modificar el proceso químico en cuestión?

es necesario un término **CINÉTICO asociado al proceso**

**ESTOS ASPECTOS ESTÁN
RELACIONADOS CON LO QUE
LLAMAMOS LA**

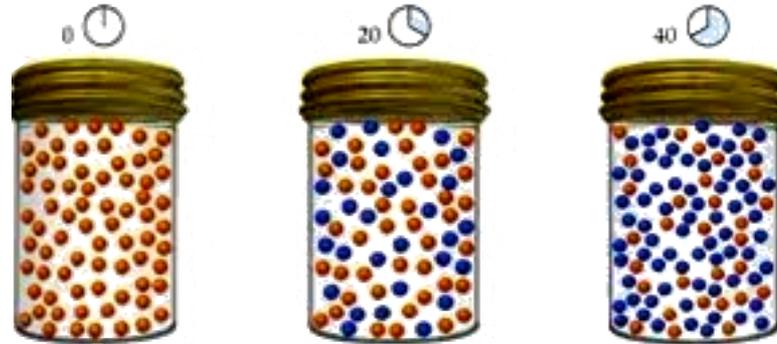
CINÉTICA QUÍMICA

La **cinética química** es el estudio de la velocidad y mecanismos a través de los cuales se forman productos, o consumen reactivos, en una reacción química



Cuando se produce una reacción química la composición (concentración) de reactivos (**A**) y productos (**B**) varía con el **tiempo**, hasta que se llega a una situación de *equilibrio*

A \longrightarrow **B**



Si ocurren cambios con el tiempo, se puede definir una **velocidad** del cambio

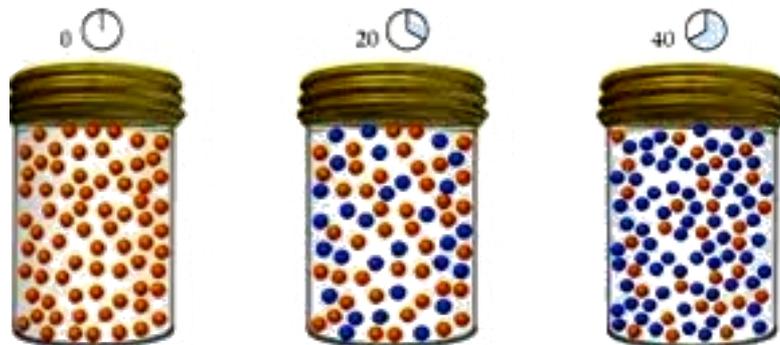
En este caso una **VELOCIDAD DE REACCIÓN**



$$\text{velocidad} = - \frac{[\mathbf{A}]_f - [\mathbf{A}]_i}{t_f - t_i} = - \frac{\Delta[\mathbf{A}]}{\Delta t}$$

$$\text{velocidad} = \frac{[\mathbf{B}]_f - [\mathbf{B}]_i}{t_f - t_i} = \frac{\Delta[\mathbf{B}]}{\Delta t}$$

A \longrightarrow **B**



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

UNIDADES

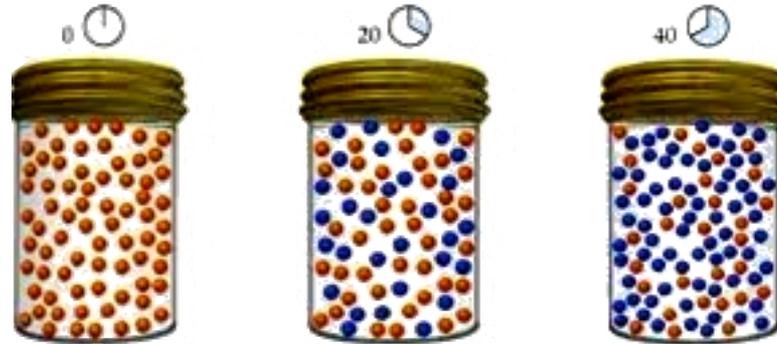
$$\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{M} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

A \longrightarrow **B**



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

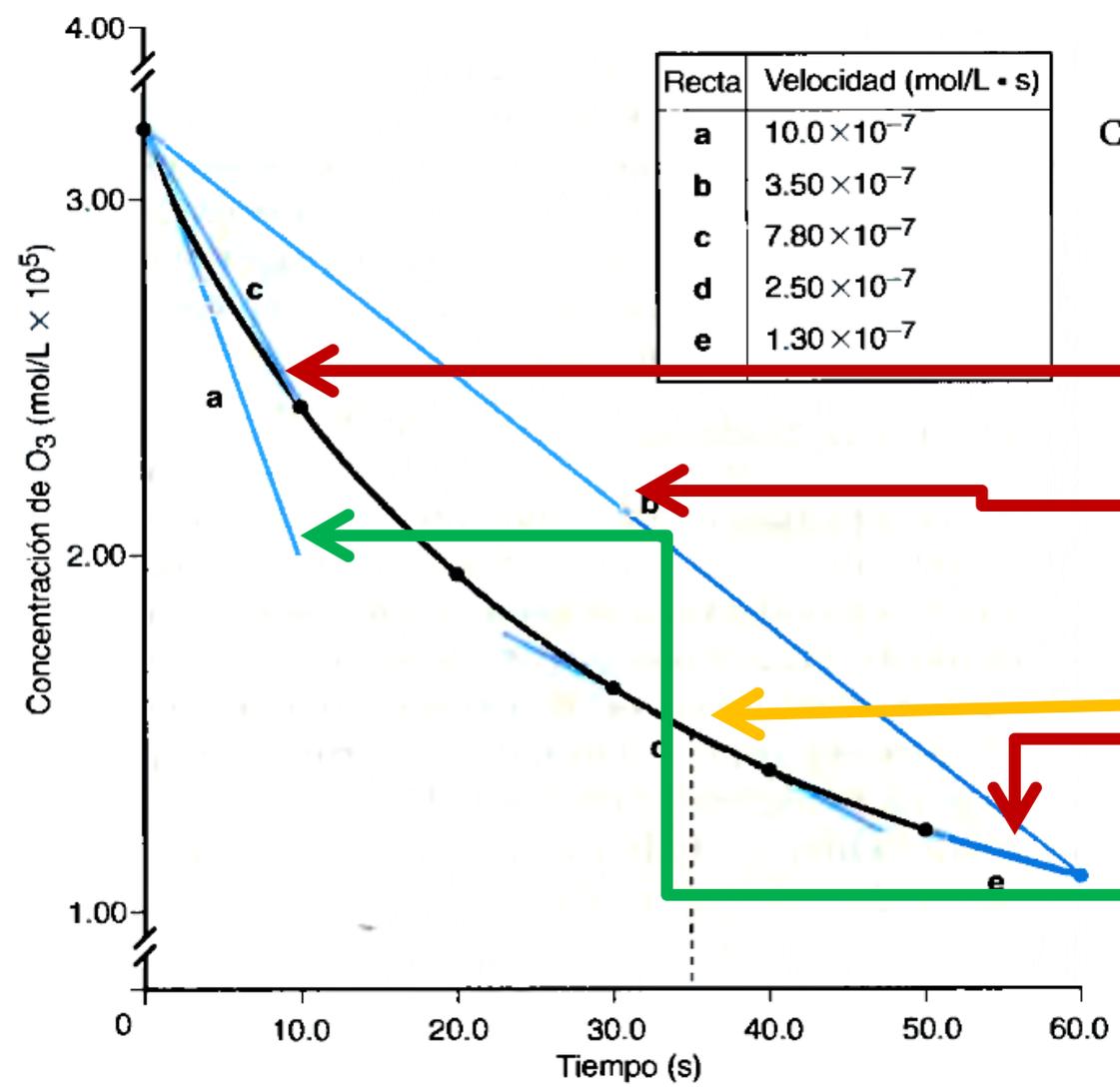
- VELOCIDAD PROMEDIO

- VELOCIDAD INSTANTÁNEA

- VELOCIDAD INICIAL



Recta	Velocidad (mol/L · s)
a	10.0×10^{-7}
b	3.50×10^{-7}
c	7.80×10^{-7}
d	2.50×10^{-7}
e	1.30×10^{-7}



- VELOCIDAD PROMEDIO

- VELOCIDAD INSTANTÁNEA

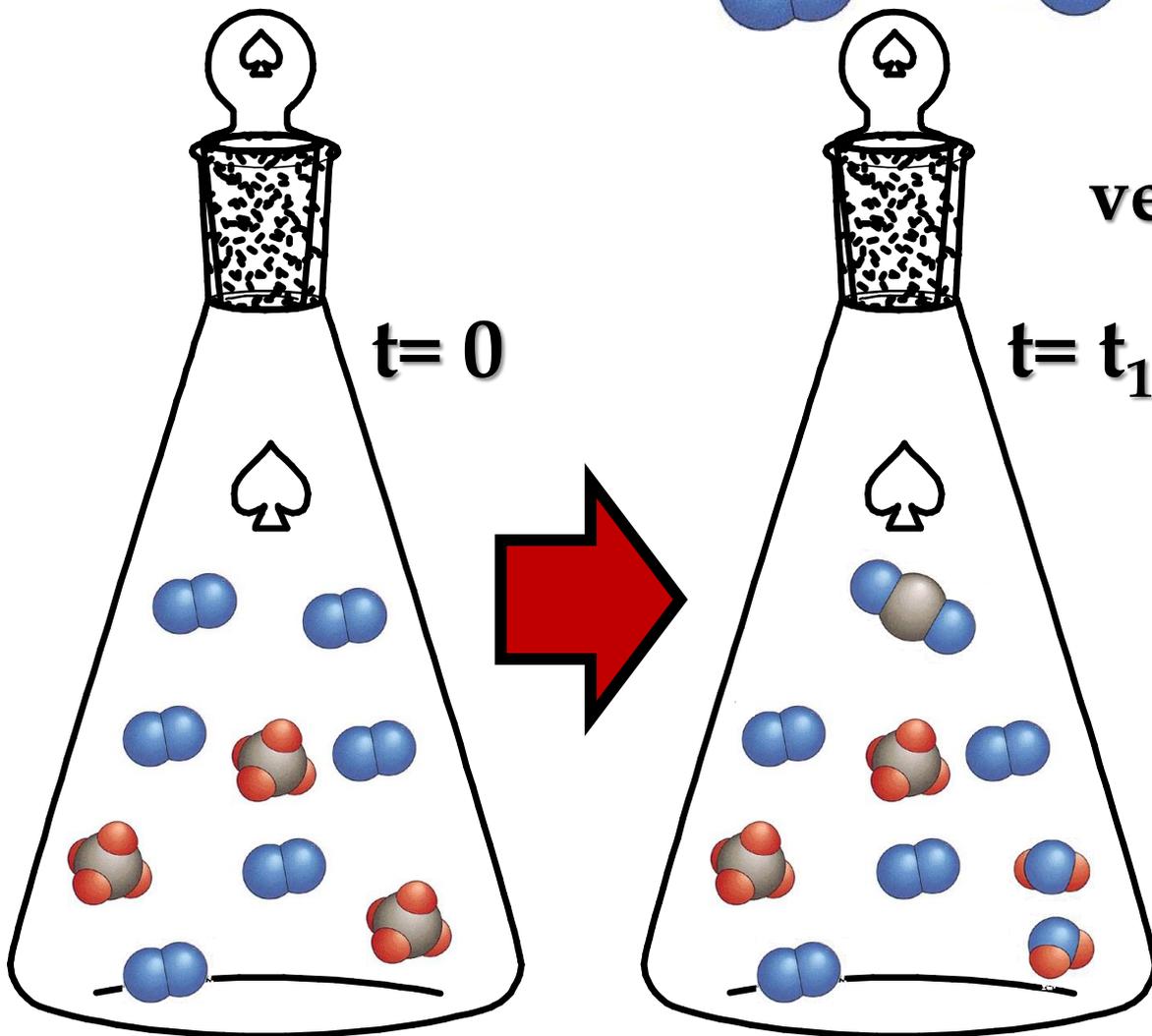
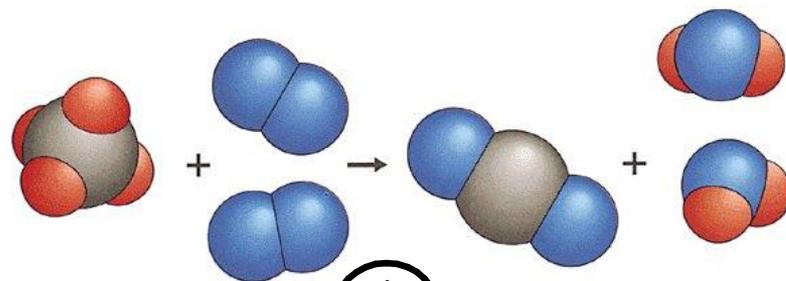
- VELOCIDAD INICIAL



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

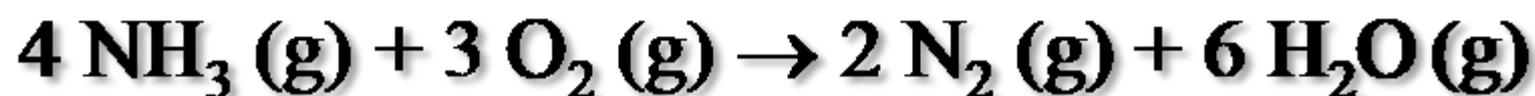
DIFERENCIAL
(dx , dy , dt , etc.)
Se interpreta como un
infinitesimal

$$\text{velocidad} = - \frac{d[\mathbf{A}]}{dt} = \frac{d[\mathbf{B}]}{dt}$$



$$\begin{aligned} \text{velocidad} &= - \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} \\ &= - \frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} \\ &= \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} \\ &= \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} \end{aligned}$$

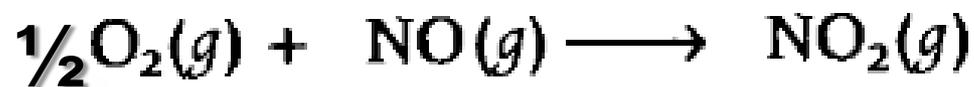
Ejemplo: Expresar la velocidad de la siguiente reacción química en función de la concentración de cada una de las especies implicadas en la reacción:



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

DEPENDENCIA DE LA VELOCIDAD CON LAS CONCENTRACIONES DE LAS ESPECIES DE LA REACCIÓN (NO CON EL TIEMPO)

LEY O ECUACIÓN DE VELOCIDAD



Velocidades iniciales para una serie de experimentos en la reacción entre O_2 y NO

Experimento	Concentraciones iniciales de reactivos (mol/L)		Velocidad inicial (mol/L · s)
	O_2	NO	
1	1.10×10^{-2}	1.30×10^{-2}	3.21×10^{-3}
2	2.20×10^{-2}	1.30×10^{-2}	6.40×10^{-3}
3	1.10×10^{-2}	2.60×10^{-2}	12.8×10^{-3}
4	3.30×10^{-2}	1.30×10^{-2}	9.60×10^{-3}
5	1.10×10^{-2}	3.90×10^{-2}	28.8×10^{-3}

DEPENDENCIA DE LA VELOCIDAD CON LAS CONCENTRACIONES DE LAS ESPECIES DE LA REACCIÓN

LEY O ECUACIÓN DE VELOCIDAD

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

Experimento	Concentraciones iniciales de reactivos (mol/L)		Velocidad inicial (mol/L · s)
	O_2	NO	
1	1.10×10^{-2}	1.30×10^{-2}	3.21×10^{-3}
2	2.20×10^{-2}	1.30×10^{-2}	6.40×10^{-3}
3	1.10×10^{-2}	2.60×10^{-2}	12.8×10^{-3}
4	3.30×10^{-2}	1.30×10^{-2}	9.60×10^{-3}
5	1.10×10^{-2}	3.90×10^{-2}	28.8×10^{-3}

DEPENDENCIA DE LA VELOCIDAD CON LAS CONCENTRACIONES DE LAS ESPECIES DE LA REACCIÓN

LEY O ECUACIÓN DE VELOCIDAD

velocidad \propto [NO]

Experimento	Concentraciones iniciales de reactivos (mol/L)		Velocidad inicial (mol/L · s)
	O ₂	NO	
1	1.10×10^{-2}	1.30×10^{-2}	3.21×10^{-3}
2	2.20×10^{-2}	1.30×10^{-2}	6.40×10^{-3}
3	1.10×10^{-2}	2.60×10^{-2}	12.8×10^{-3}
4	3.30×10^{-2}	1.30×10^{-2}	9.60×10^{-3}
5	1.10×10^{-2}	3.90×10^{-2}	28.8×10^{-3}

DEPENDENCIA DE LA VELOCIDAD CON LAS CONCENTRACIONES DE LAS ESPECIES DE LA REACCIÓN

LEY O ECUACIÓN DE VELOCIDAD

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

- La concentración se **duplica**
la velocidad se **duplica**

- La concentración se **triplica**
la velocidad se **triplica**

Experimento	Concentraciones iniciales de reactivos (mol/L)		Velocidad inicial (mol/L · s)
	O ₂	NO	
1	1.10×10^{-2}	1.30×10^{-2}	3.21×10^{-3}
2	2.20×10^{-2}	1.30×10^{-2}	6.40×10^{-3}
3	1.10×10^{-2}	2.60×10^{-2}	12.8×10^{-3}
4	3.30×10^{-2}	1.30×10^{-2}	9.60×10^{-3}
5	1.10×10^{-2}	3.90×10^{-2}	28.8×10^{-3}

DEPENDENCIA DE LA VELOCIDAD CON LAS CONCENTRACIONES DE LAS ESPECIES DE LA REACCIÓN

LEY O ECUACIÓN DE VELOCIDAD

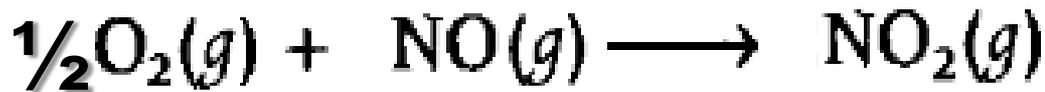
velocidad \propto $[\text{NO}]^2$

- Sin embargo, en el caso de NO cuando la concentración se duplica la velocidad cuadriplica

- Cuando la concentración se triplica la velocidad nonuplica

Experimento	Concentraciones iniciales de reactivos (mol/L)		Velocidad inicial (mol/L · s)
	O ₂	NO	
1	1.10×10^{-2}	1.30×10^{-2}	3.21×10^{-3}
2	2.20×10^{-2}	1.30×10^{-2}	6.40×10^{-3}
3	1.10×10^{-2}	2.60×10^{-2}	12.8×10^{-3}
4	3.30×10^{-2}	1.30×10^{-2}	9.60×10^{-3}
5	1.10×10^{-2}	3.90×10^{-2}	28.8×10^{-3}

LEY O ECUACIÓN DE VELOCIDAD



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

velocidad \propto $[\text{NO}]^2$

$$\text{velocidad} = k \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{NO}]^2$$

constante de velocidad

órdenes parciales
de reacción

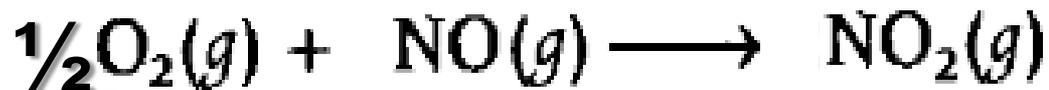
- la reacción es de primer orden
respecto a O_2

- es de segundo orden respecto a NO

- propia de cada reacción,
a una dada T y no
cambia durante la
reacción

- sus unidades dependen
de los otros componentes
de la ecuación

LEY O ECUACIÓN DE VELOCIDAD



Los órdenes de reacción **NO PUEDEN DEDUCIRSE** a partir de la ecuación balanceada!!!

ORDEN (TOTAL) DE REACCIÓN

$$2 + 1 = 3$$

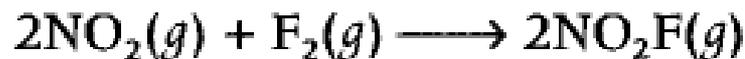
$$\text{velocidad} = k \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{NO}]^2$$

Los órdenes de reacción **DEBEN DETERMINARSE** a partir de datos experimentales!!!

SÓLO en una **REACCIÓN ELEMENTAL** los coeficientes estequiométricos de cada reactivo coinciden con los órdenes de la ley de velocidad de cada reactivo

REACCIÓN ELEMENTAL: aquella que se produce en un solo paso o etapa. Los reactivos interaccionan a la vez en el espacio y el tiempo conduciendo a producto a través de un único *estado de transición* (ver más adelante)

LEY O ECUACIÓN DE VELOCIDAD



$$\text{Velocidad} = k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$$

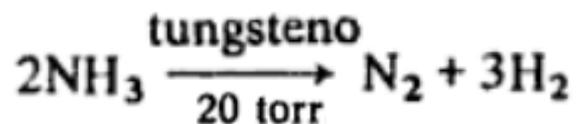
Orden total: 2



$$\text{Velocidad} = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

Orden total: 1

(Velocidad = $k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}][\text{H}_2\text{O}]^0$)



$$\text{Velocidad} = k$$

Orden total: 0



$$\text{Velocidad} = k[\text{CHCl}_3][\text{Cl}_2]^{1/2}$$



$$\text{Velocidad} = k[\text{O}_3]^2[\text{O}_2]^{-1}, \text{ o } k \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$$

MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA DETERMINAR EL ORDEN DE LA REACCIÓN ESTUDIANDO LA VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN CON EL TIEMPO

* USO DE LEYES DE VELOCIDAD INTEGRADAS



$$\text{velocidad} = - \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^n$$

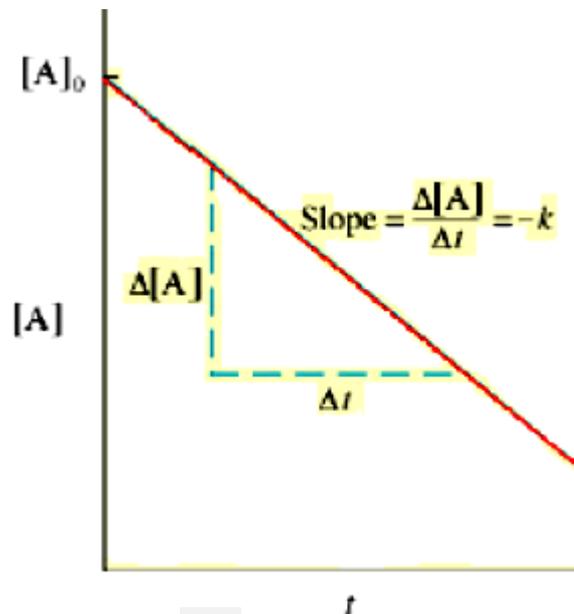
SE DEBE RESOLVER ESA IGUALDAD PARA CADA n

DETERMINACIÓN ORDEN DE REACCIÓN

Orden cero ($n = 0$)

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


$$d[\mathbf{A}] = -k \cdot dt \rightarrow \int_{c_0}^c d[\mathbf{A}] = -k \cdot \int_0^t dt$$




$$c - c_0 = -kt$$

$$c = c_0 - kt$$

DETERMINACIÓN ORDEN DE REACCIÓN

Orden uno ($n = 1$)

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

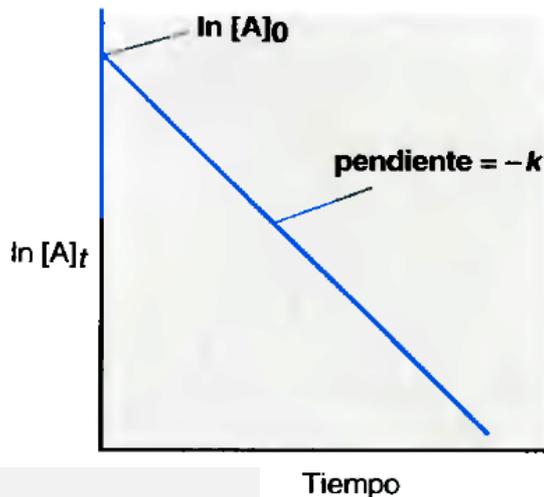


$$\frac{d[\mathbf{A}]}{[\mathbf{A}]} = -k \cdot dt \rightarrow \int_{c_0}^c \frac{d[\mathbf{A}]}{[\mathbf{A}]} = -k \cdot \int_0^t dt$$



$$\ln c - \ln c_0 = -kt$$

$$\ln c = \ln c_0 - kt$$



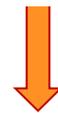
DETERMINACIÓN ORDEN DE REACCIÓN

Orden dos ($n = 2$)

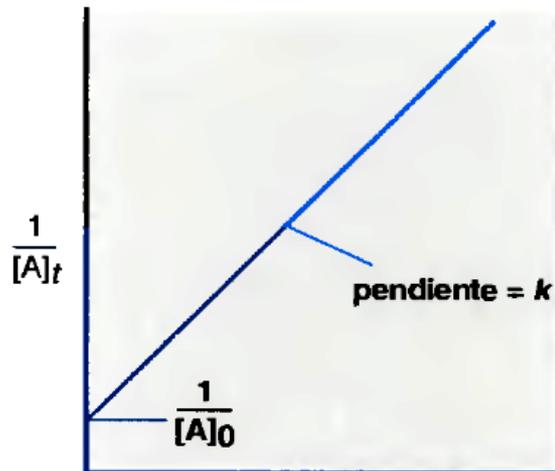
$$-\frac{d[\mathbf{A}]}{dt} = k \cdot [\mathbf{A}]^2$$



$$\frac{d[\mathbf{A}]}{[\mathbf{A}]^2} = -k \cdot dt \rightarrow \int_{c_0}^c \frac{d[\mathbf{A}]}{[\mathbf{A}]^2} = -k \cdot \int_0^t dt$$



$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt$$



Tiempo

VIDA MEDIA DE UNA REACCIÓN

... es el tiempo requerido para que la concentración de un reactivo alcance la mitad de su valor inicial

- **SE EXPRESA EN UNIDADES DE TIEMPO**

- **ES CARACTERÍSTICA DE LA REACCIÓN A UNA TEMPERATURA DADA**

$$\frac{1}{2}c_0 = c_0 - kt_{medio}$$

$$t_{medio} = \frac{c_0}{2k}$$

orden cero

$$\ln \frac{c_0}{2} = \ln c_0 - kt_{medio}$$

$$t_{medio} = \frac{\ln 2}{k}$$

primer orden

$$\frac{2}{c_0} - \frac{1}{c_0} = kt_{medio}$$

$$t_{medio} = \frac{1}{kc_0}$$

segundo orden

RESUMIENDO ...

Resumen de las reacciones de primer orden y de segundo orden simples

	Primer orden	Segundo orden
Ley de velocidad	velocidad = $k[A]$	velocidad = $k[A]^2$
Unidades para k	1/s	L/mol · s
Ley de velocidad integrada en forma de línea recta	$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$	$1/[A]_t = kt + 1/[A]_0$
Gráfica para la línea recta	$\ln [A]_t$ vs. t	$1/[A]_t$ vs. t
Pendiente, intercepto en y	$-k, \ln [A]_0$	$k, 1/[A]_0$
Vida media	$(\ln 2)/k$	$1/k[A]_0$

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

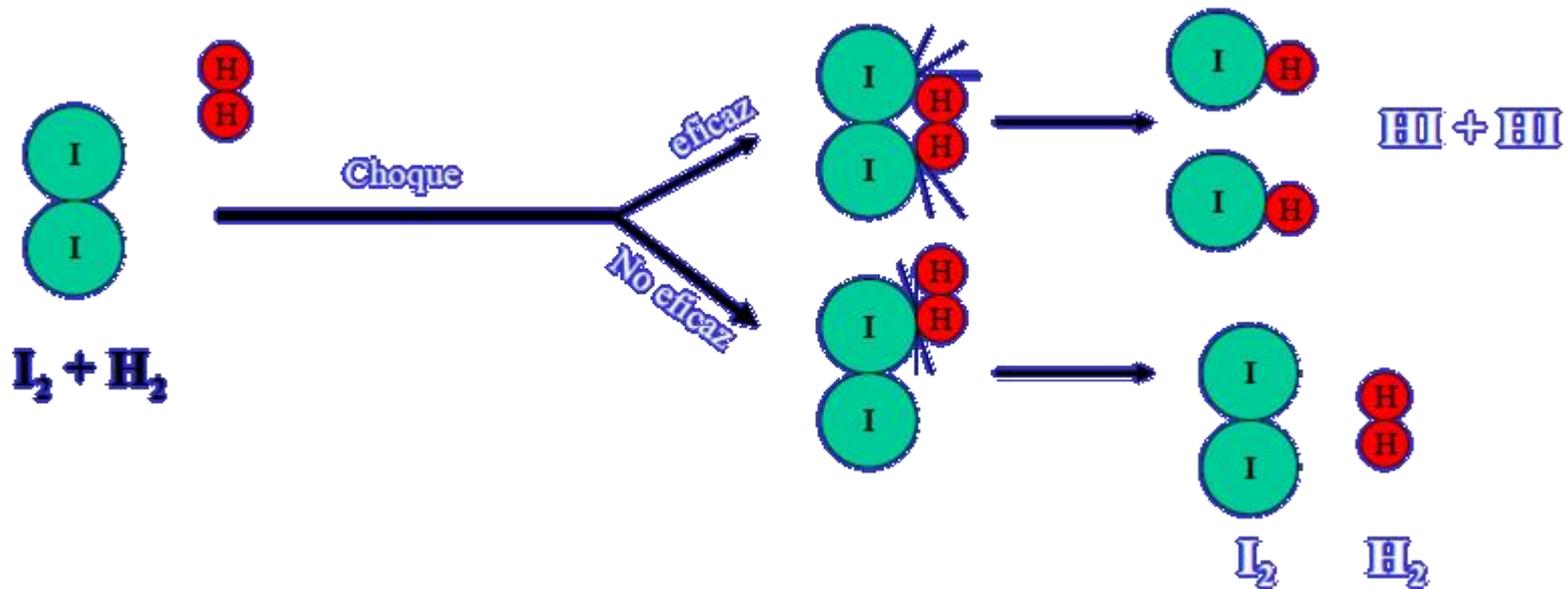
- 1. Concentración de los reactivos**
- 2. Estado físico de los reactivos: las reacciones son más rápidas si los reactivos son gaseosos o están en disolución. En las reacciones heterogéneas la velocidad depende de la superficie de contacto entre ambas fases, siendo mayor cuanto mayor es el estado de división**
- 3. 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**
- 4. Catalizadores**

1. CONCENTRACIÓN DE LOS REACTIVOS

TEORÍA DE LAS COLISIONES (REACCIONES EN FASE GASEOSA)

los reactivos deben colisionar en forma efectiva

esto es que deben hacerlo con cierta **frecuencia**,
cierta **orientación espacial** y una **energía mínima**



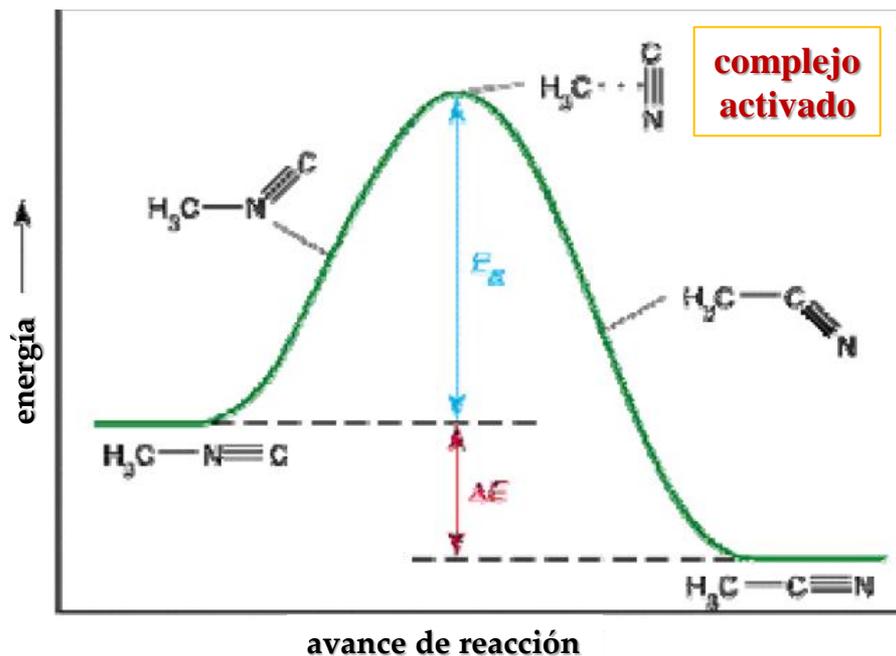
1. CONCENTRACIÓN DE LOS REACTIVOS

TEORÍA DE LAS COLISIONES (REACCIONES EN FASE GASEOSA)

las colisiones deben poseer una **energía mínima**

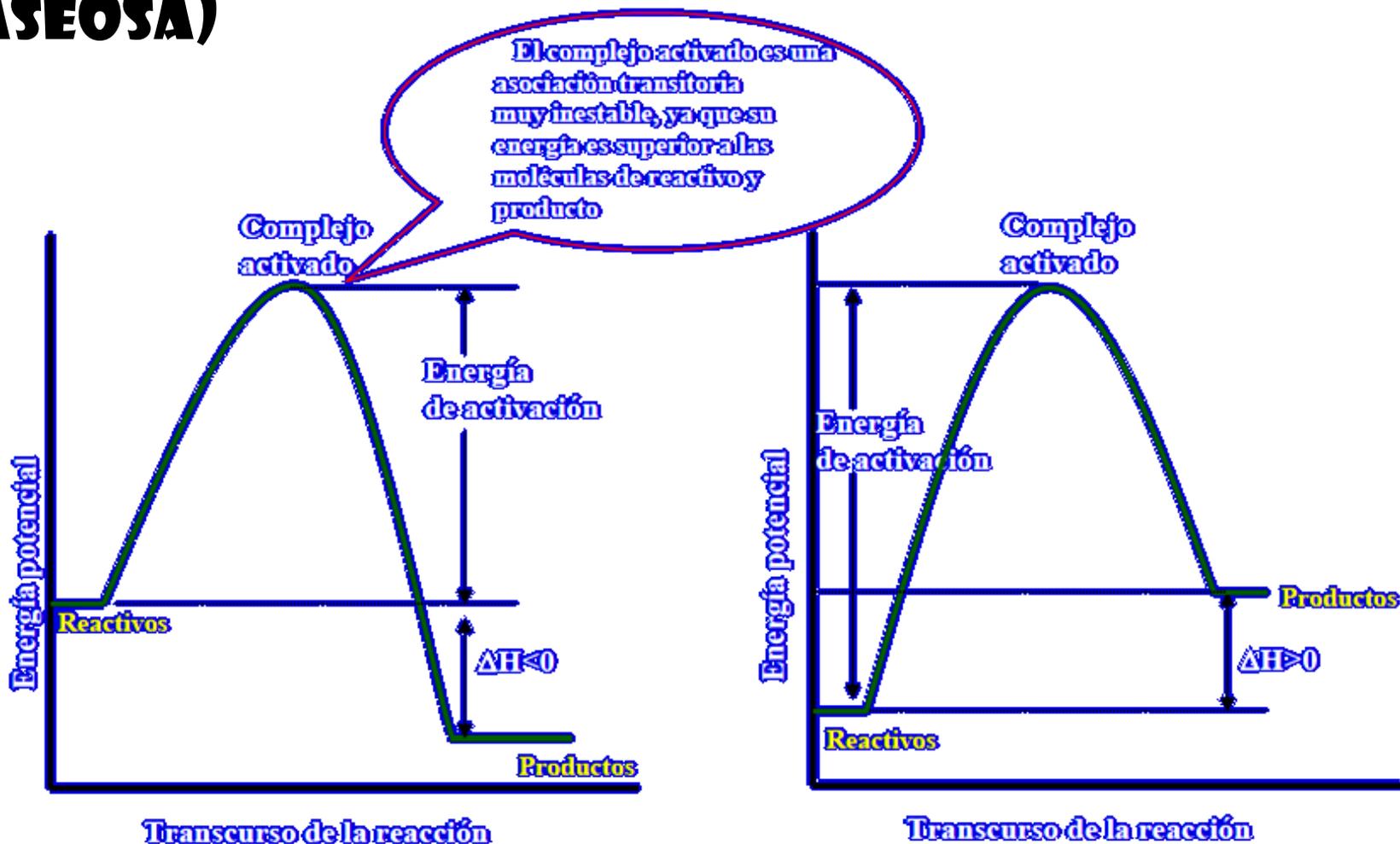


Energía de activación (E_a): mínima energía necesaria para que ocurra la reacción



1. CONCENTRACIÓN DE LOS REACTIVOS

TEORÍA DE LAS COLISIONES (REACCIONES EN FASE GASEOSA)



Reacción exotérmica

Reacción endotérmica

2. ESTADO FÍSICO DE LOS REACTIVOS

- Los reactivos en estado gaseoso tendrán mayor grado de libertad y por ende la probabilidad de las colisiones serán mayores**
- En disolución será igual**
- En estado sólido estará grandemente restringido el movimiento lo que llevará a reacciones más lentas**

3. TEMPERATURA

ECUACIÓN DE ARRHENIUS

- La constante de velocidad (k), y por ende la velocidad de reacción, depende de la T
- La variación de la velocidad con la T se conoce como la ecuación de ARRHENIUS

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

siendo

- E_a la energía de activación (kJ/mol)
- R la constante de los gases (8.314 J K⁻¹ mol⁻¹)
- T la temperatura absoluta (K)
- e la base de la escala de logaritmos naturales
- A la frecuencia de las colisiones (factor de frecuencia)

3. TEMPERATURA

ECUACIÓN DE ARRHENIUS

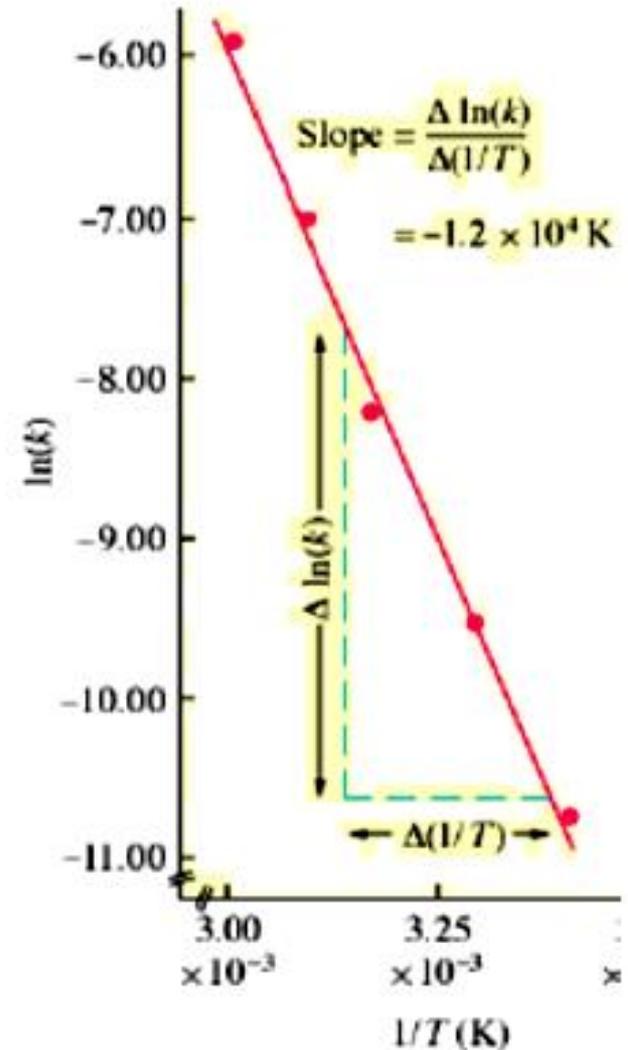
$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

PERMITE DETERMINAR LA E_a DEL PROCESO

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

trabajando a
distintas T

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

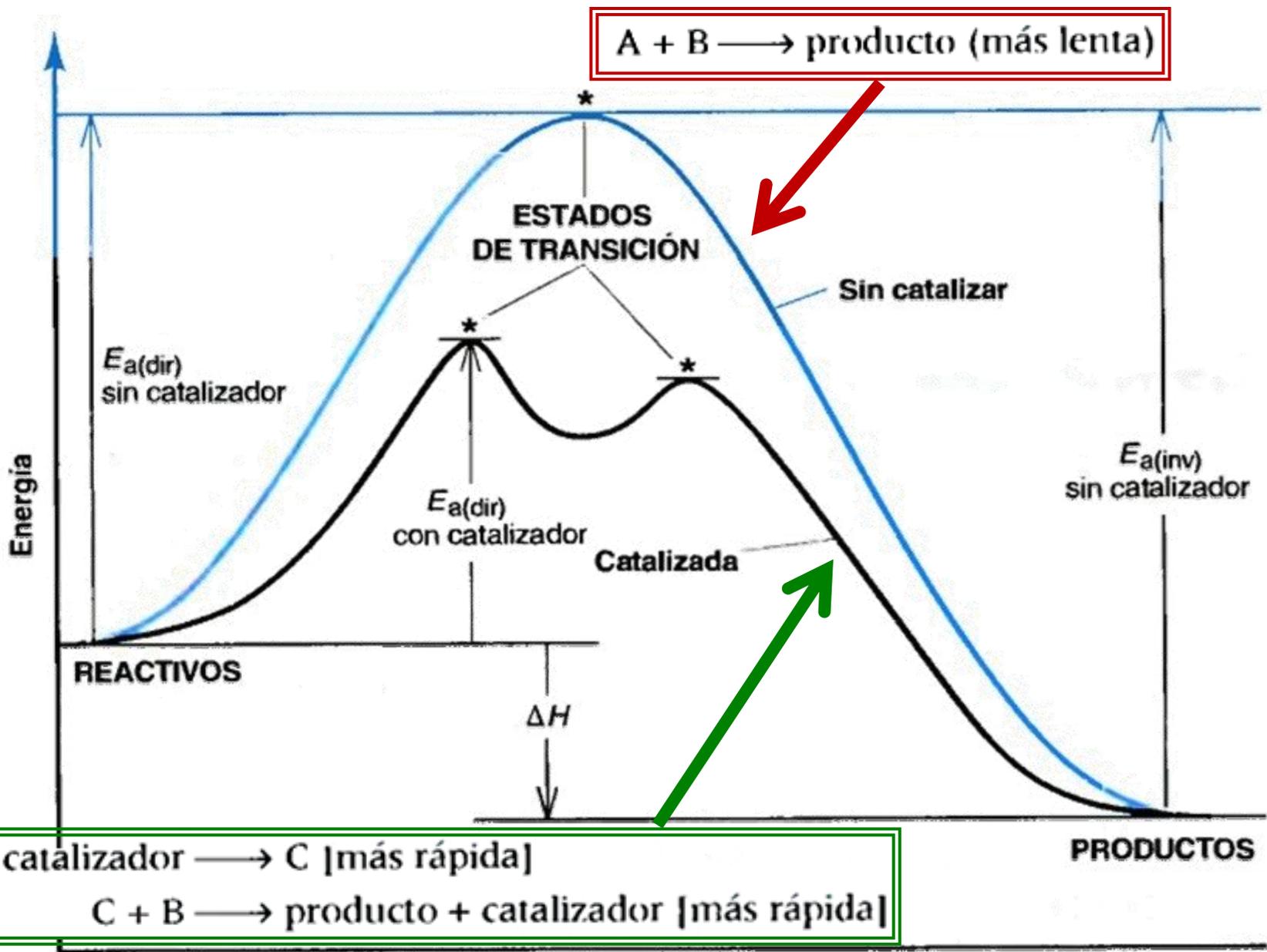


4. CATALIZADORES

Un **catalizador** es una sustancia que:

- * *modifica la velocidad de la reacción*
- * *interviene en la reacción, pero no en su estequiometría, y no se consume*
- * *“lleva” a la reacción por un mecanismo diferente (un camino con diferente E_a)*
- * *existe la catálisis homogénea y la catálisis heterogénea*

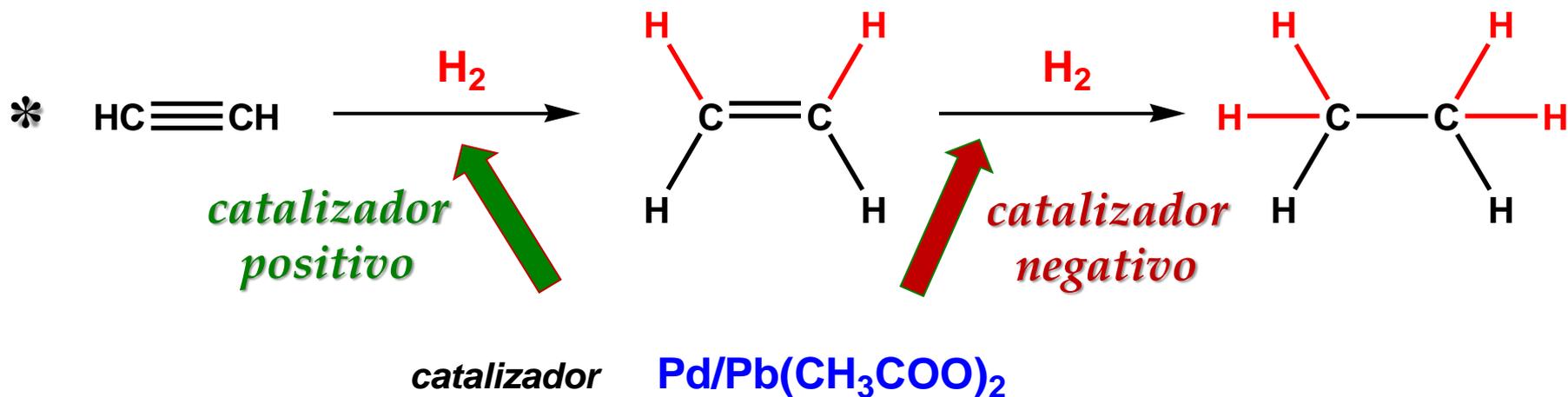
4. CATALIZADORES



4. CATALIZADORES

Cuando el catalizador disminuye la E_a del proceso, aumenta la velocidad de reacción, se habla de **catalizador positivo**

Si aumenta la E_a del proceso, disminuye la velocidad de reacción, es un **catalizador negativo o inhibidor**

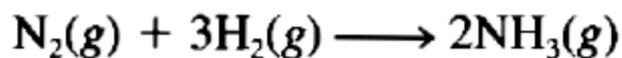


* L-Lisina disminuye los procesos de destrucción del colágeno en enfermedades infecciosas o cancerígenas

4. CATALIZADORES

CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Los reactivos y el **catalizador** están en fase distintas. En general, el **catalizador** es sólido y los reactivos gases o líquidos

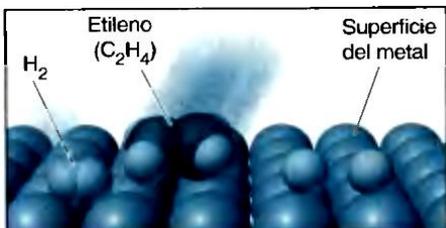


$$\Delta H^\circ = -92.6 \text{ kJ}$$

proceso Haber



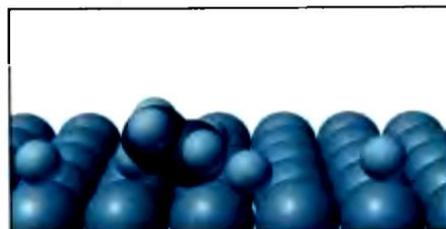
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$



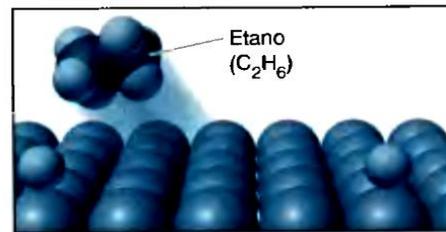
① El H_2 y C_2H_4 se aproximan y adsorben en la superficie del metal.



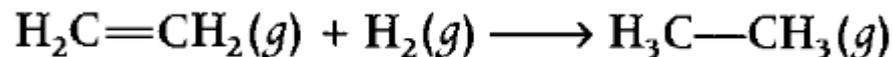
② El paso limitante de velocidad es el rompimiento del enlace H-H.



③ Un tomo de H se une para adsorber al C_2H_4 .



④ Se forma otro enlace C-H y el C_2H_6 deja la superficie.



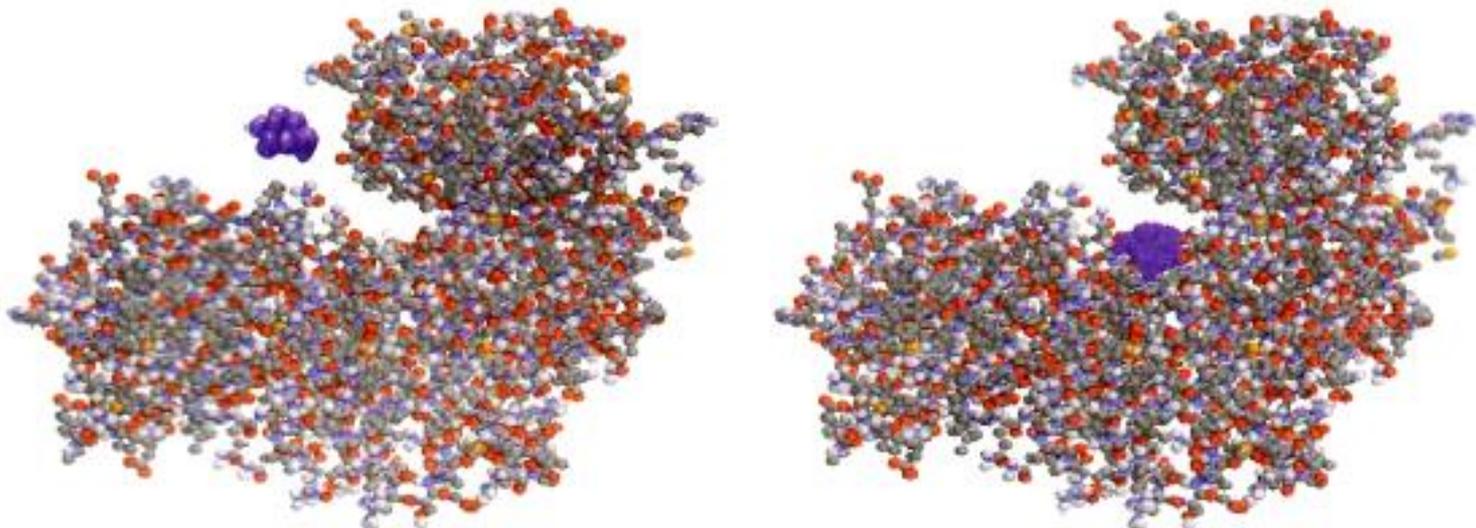
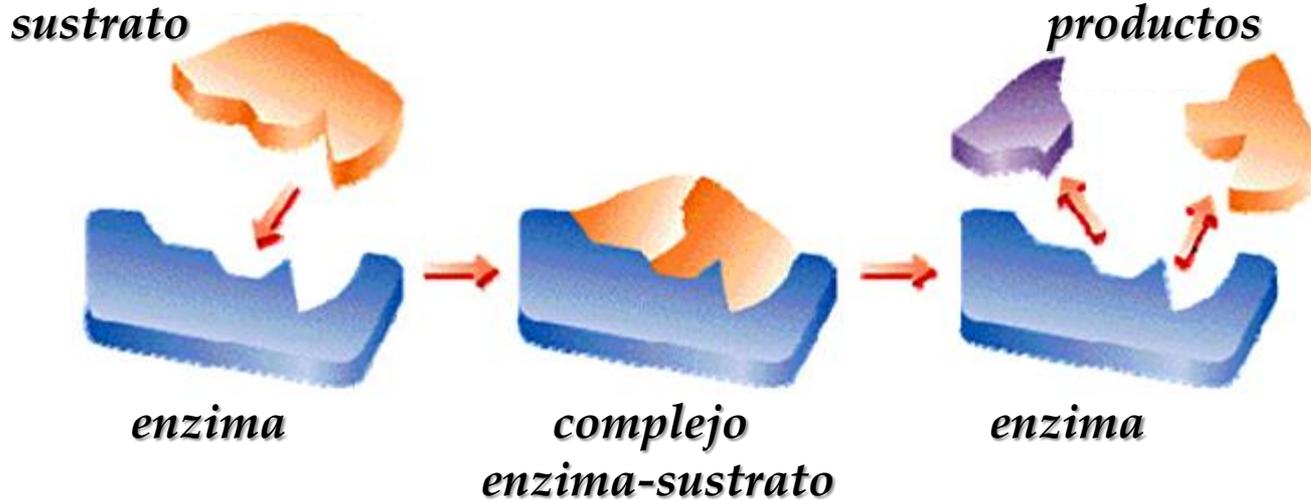
4. CATALIZADORES

Algunos procesos modernos basados en la catálisis

Reactivos	Catalizador	Producto	Uso
Homogéneos			
Propileno, oxidante	Complejos de Mo (VI)	Óxido de propileno	Espumas de poliuretano; poliésteres
Metanol, CO	$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$	Ácido acético	Cubiertas de poli(vinil alcohol);
Butadieno, HCN	Compuestos de Ni/P	Adiponitrilo	Nailon (fibras, plásticos)
α -Olefinas, CO, H ₂	Compuestos de Rh/P	Aldehídos	Plastificantes, lubricantes
Heterogéneos			
Etileno, O ₂	Plata, cloruro de cesio sobre alúmina	Óxido de etileno	Poliésteres, etilenglicol, lubricantes
Propileno, NH ₃ , O ₂	Molibdatos de bismuto	Acrilonitrilo	Plásticos, fibras, resinas
Etileno	Haluros de organocromo y titanio sobre sílice	Polietileno de alta densidad	Productos moldeados

4. CATALIZADORES

Catalizadores Biológicos: ENZIMAS



TAREA 10

COMIENZO VIERNES 25/06 20:00 H



Entorno
Virtual de
Aprendizaje

