

QUIMICA GENERAL

CINETICA QUIMICA

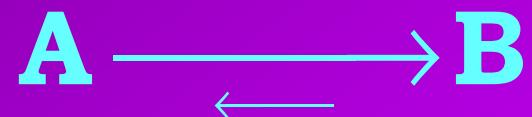
CINETICA QUIMICA

La **cinética química** trata dos aspectos básicos de los procesos químicos :

- La descripción del **mecanismo de reacción** (conjunto de pasos y estados intermedios que se producen durante la reacción)
- La formulación de la **ley de velocidad** que describa adecuadamente y en detalle la velocidad de la reacción.

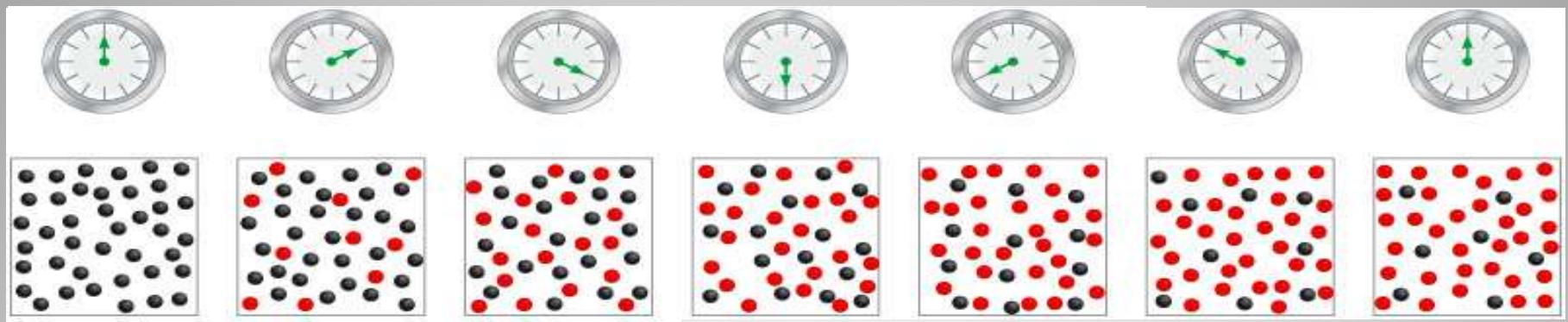
La velocidad de reacción se define como el cambio de concentración de un reactante o de un producto de reacción por unidad de tiempo (M/s ó mol/L s).

$$\text{Velocidad de reacción} = \frac{\Delta \text{ concentración}}{\text{tiempo}} \quad [\text{mol L}^{-1}] \quad \text{s}$$



$$\text{Velocidad de aparición de B} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

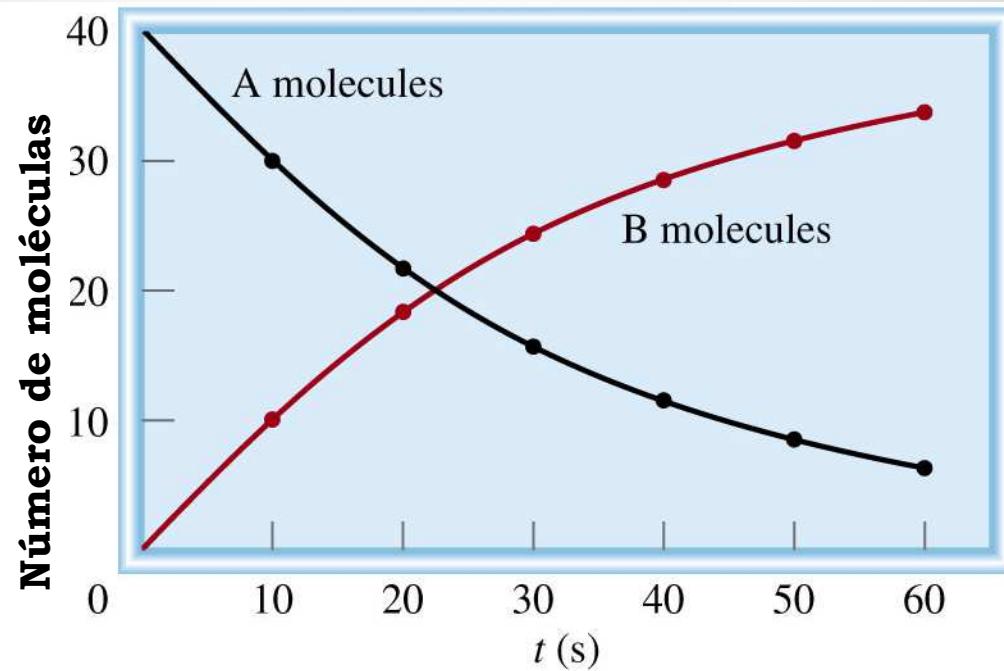
$$\text{Velocidad de desaparición de A} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

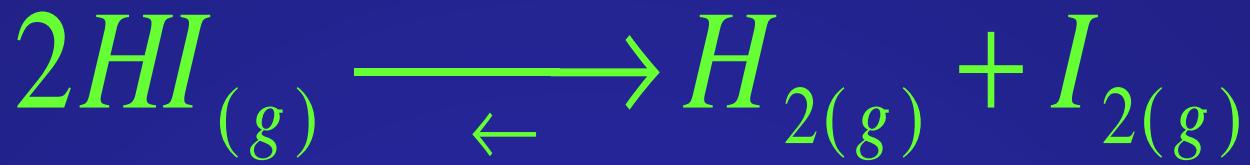


Tiempo

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

$$V = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

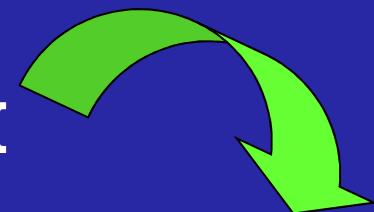




Velocidad de aparición de H_2 = $\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t}$

Velocidad de desaparición de HI = $-\frac{\Delta[HI]}{\Delta t}$

2 moles de HI



1 mol de H_2 y 1 mol de I_2

$$V \text{ de desaparición de HI} = -\frac{\Delta[HI]}{\Delta t} = -2 \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = -2 \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t}$$

$$V \text{ de aparición de } H_2 \text{ o } I_2 = \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[HI]}{\Delta t}$$

Velocidad única promedio de reacción

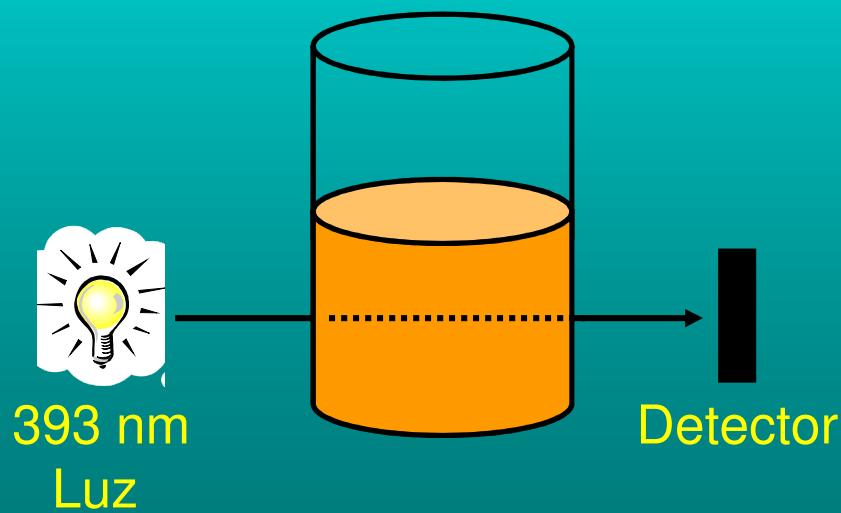
Si se especifica la reacción química



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



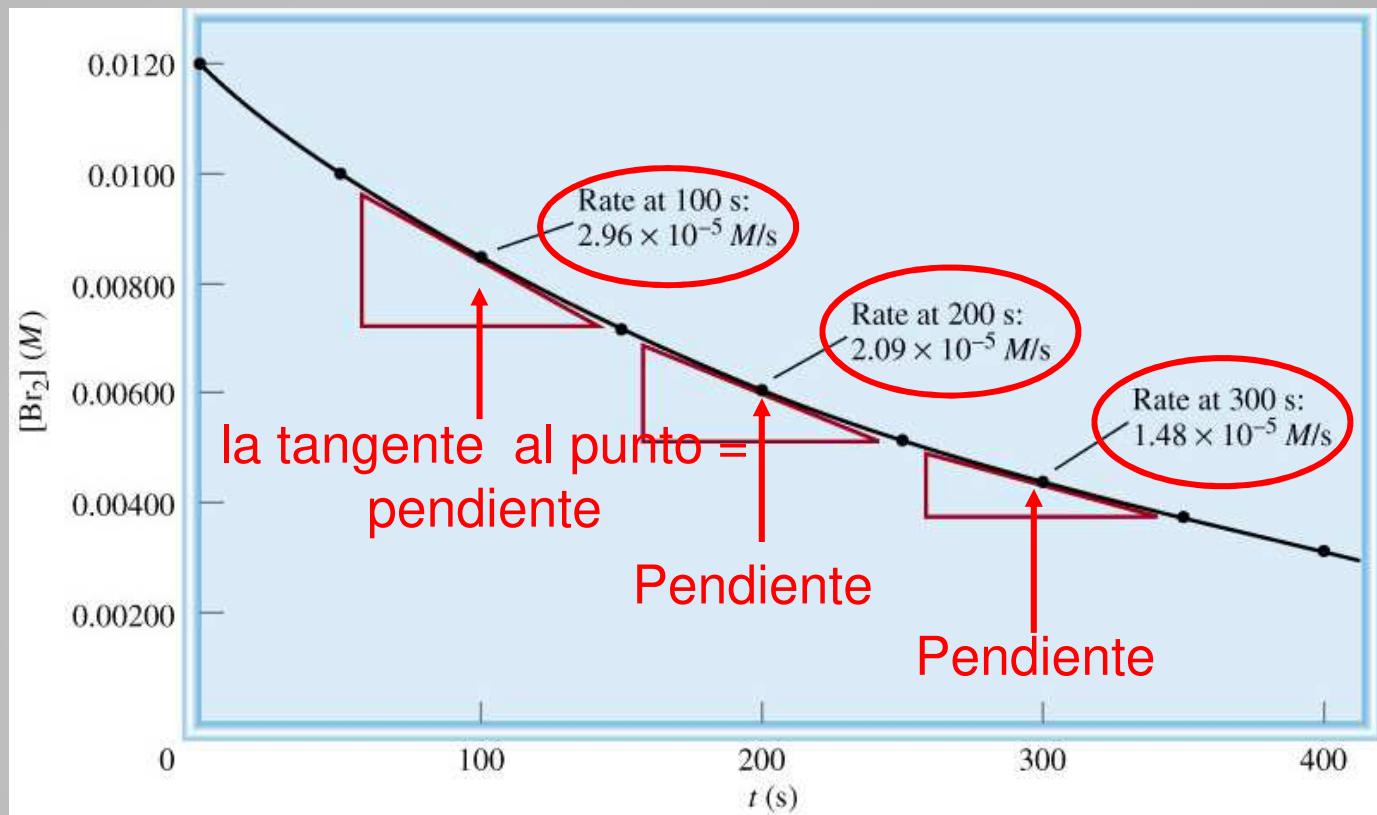
Tiempo



$$\Delta[\text{Br}_2] \propto \Delta \text{ Absorción de radiación}$$



Time (s)	[Br ₂] (M)
0.0	0.0120
50.0	0.0101
100.0	0.00846
150.0	0.00710
200.0	0.00596
250.0	0.00500
300.0	0.00420
350.0	0.00353
400.0	0.00296



Velocidad instantánea = Velocidad en un tiempo específico

$$\text{Velocidad promedio} = - \frac{\Delta [\text{Br}_2]}{\Delta t} = - \frac{[\text{Br}_2]_{\text{final}} - [\text{Br}_2]_{\text{inicial}}}{t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}}$$

Velocidades de reacción entre moléculas de bromo y ac. Fórmico a 25°C

Time (s)	[Br ₂] (M)	Rate (M/s)	$k = \frac{\text{rate}}{[\text{Br}_2]} (\text{s}^{-1})$
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}

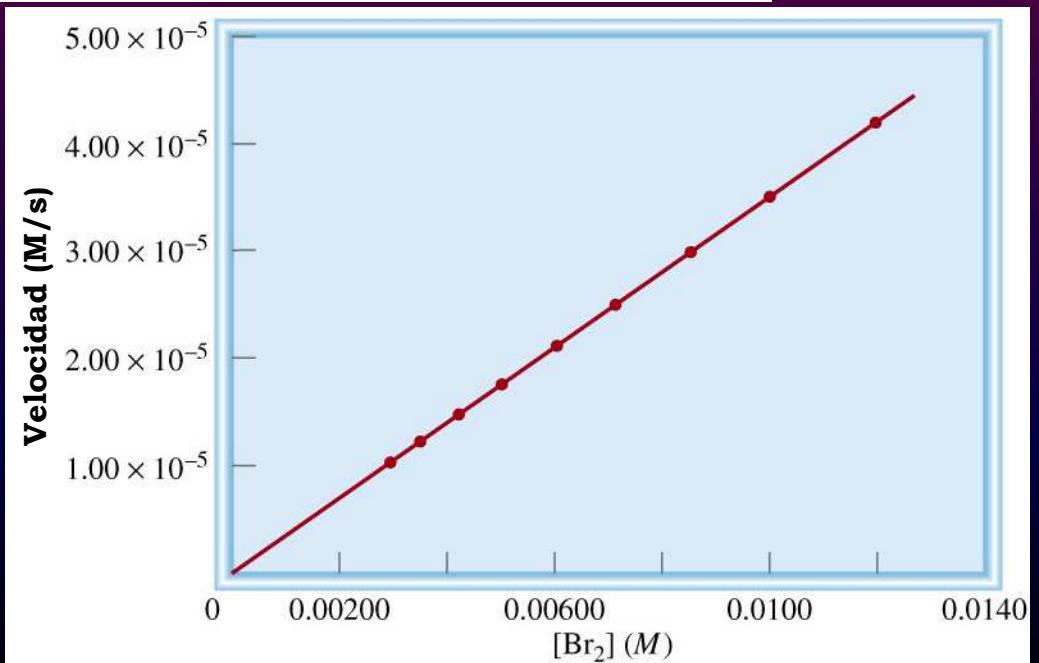
Velocidad $\propto [\text{Br}_2]$

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



k es la Constante
de velocidad

$$k = \frac{V}{[\text{Br}_2]} = 3,50 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

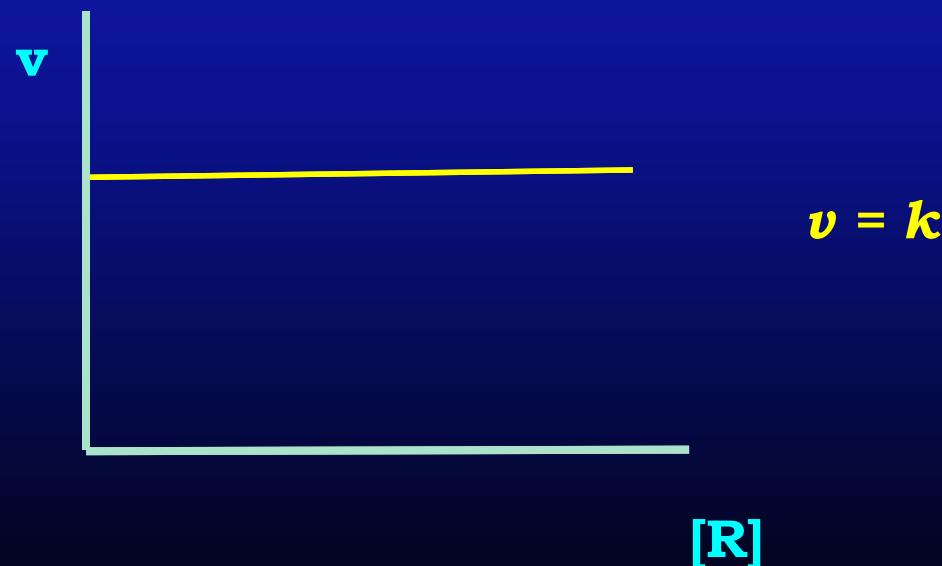


En general la forma de la ecuación es:

$$\text{velocidad} = k \cdot [\text{concentración}]^m$$

$m = \text{orden de la reacción}$

$m = 0$ reacción de **orden cero** $\rightarrow v = k [R]^0 = k$



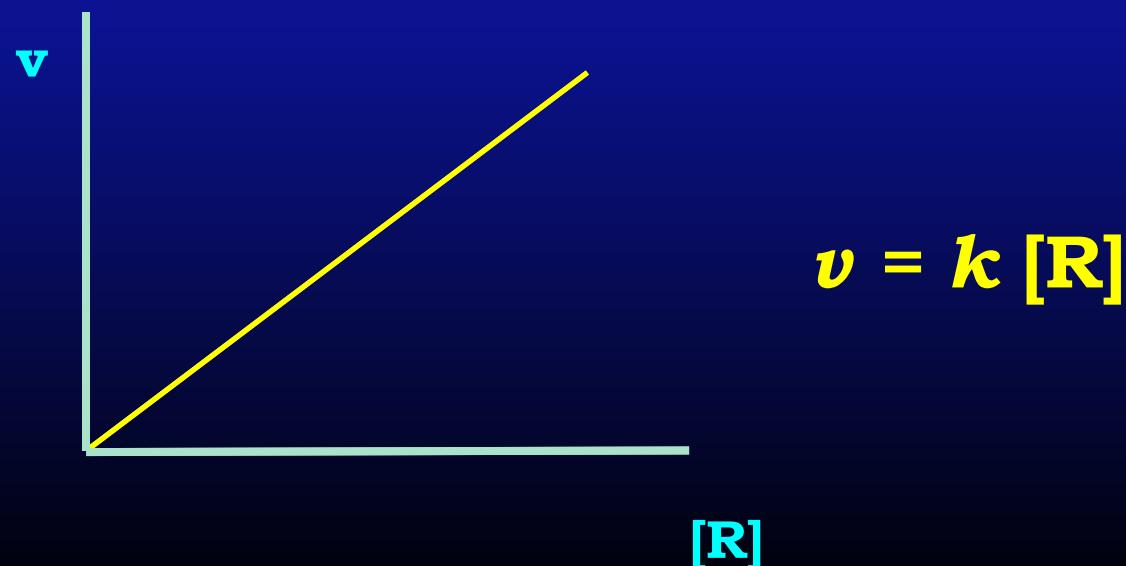
La velocidad de reacción no depende de la concentración de $[R]$

En general la forma de la ecuación es:

$$\text{velocidad} = k \cdot [\text{concentración}]^m$$

$$m = \text{orden de la reacción}$$

$$m = 1 \quad \text{reacción de } \text{primer orden} \rightarrow v = k [R]^1$$

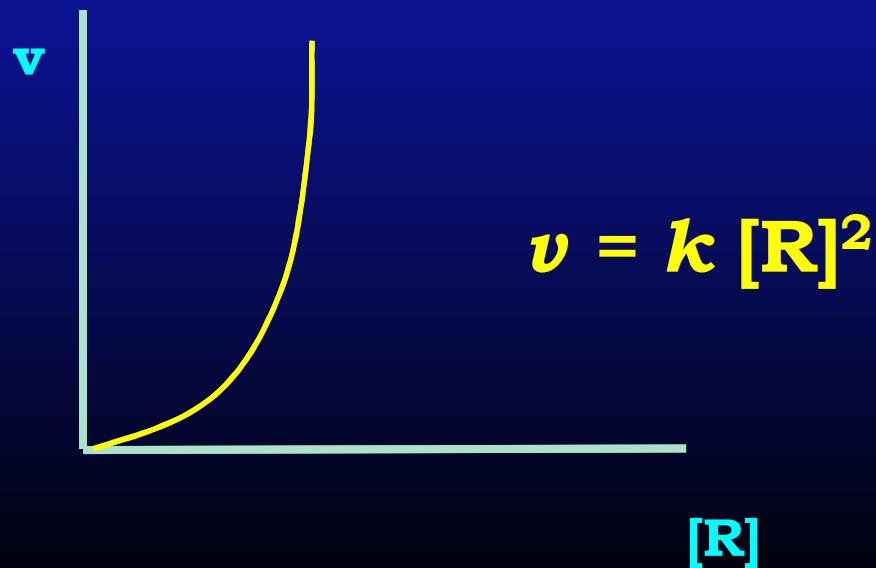


En general la forma de la ecuación es:

$$\text{velocidad} = k \cdot [\text{concentración}]^m$$

$m = \text{orden de la reacción}$

$m= 2$ reacción de **segundo orden** $\rightarrow v = k [R]^2$





Escriba la expresión de velocidad única promedio para la siguiente reacción



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

Para los gases



Aplicando la ecuación de los gases

$$PV = n R T$$

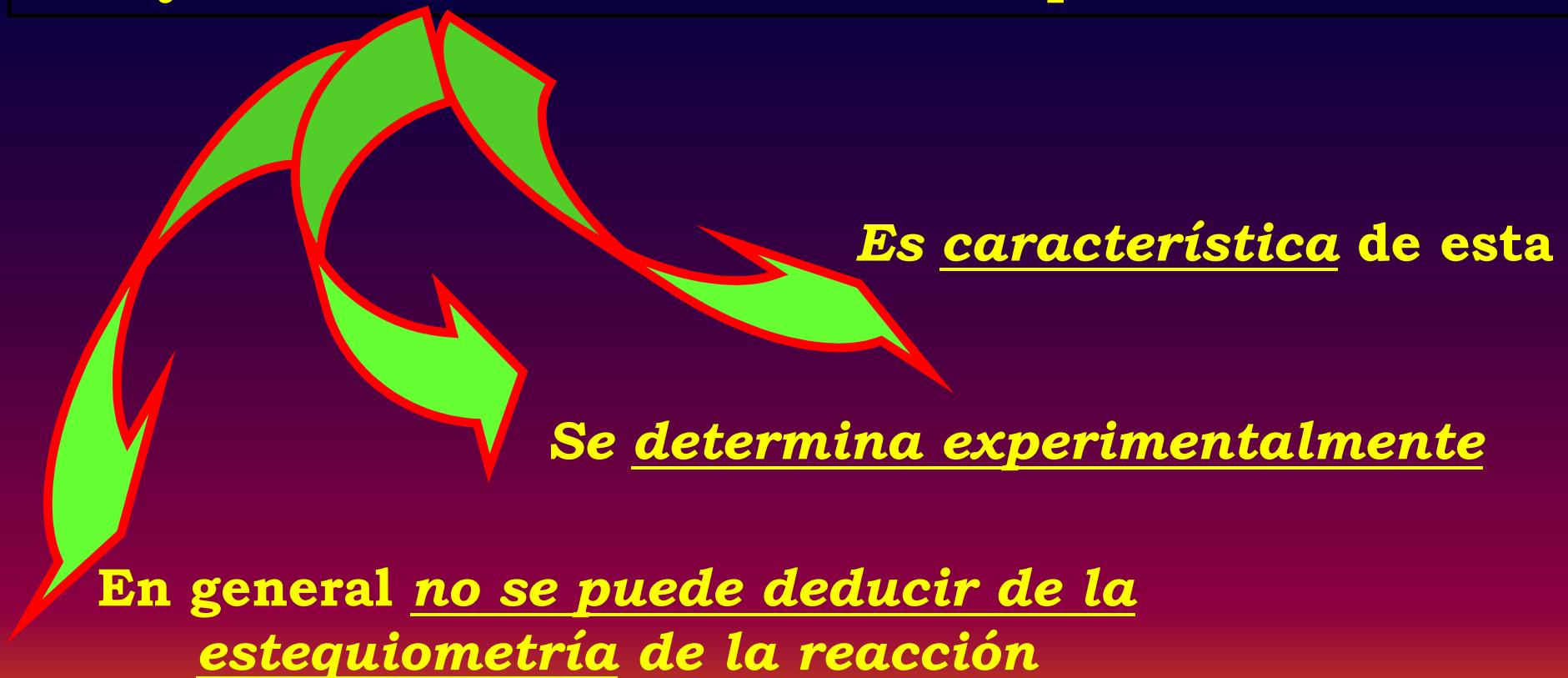

$$P = \frac{n}{V} RT = [\text{O}_2] RT$$

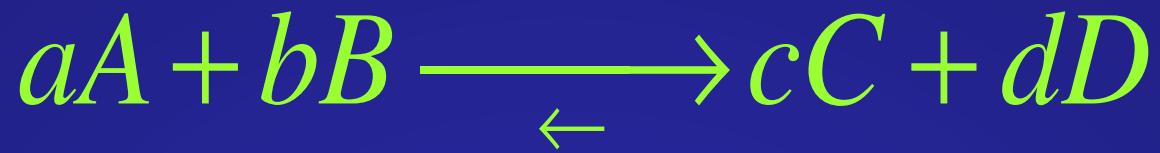

$$[\text{O}_2] = \frac{P}{RT}$$


$$V = \frac{\Delta [\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{RT} \frac{\Delta P_{\text{O}_2}}{\Delta t}$$


formulación de la ley de velocidad

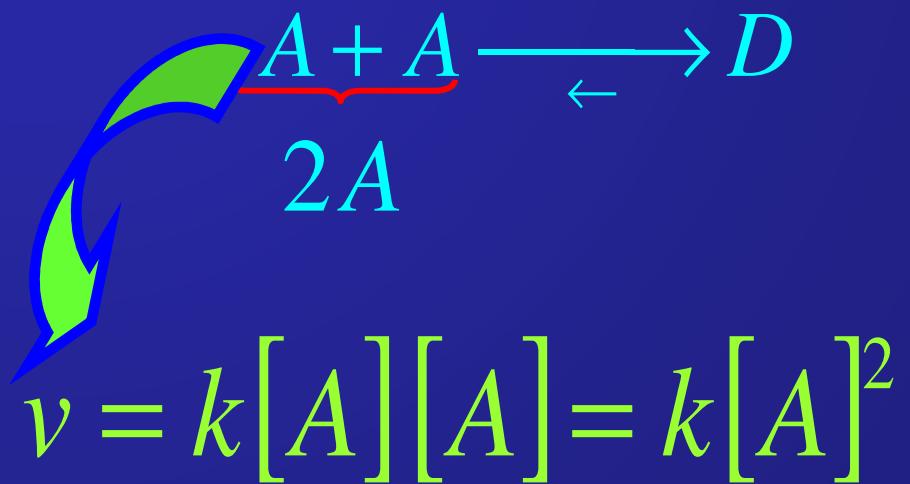
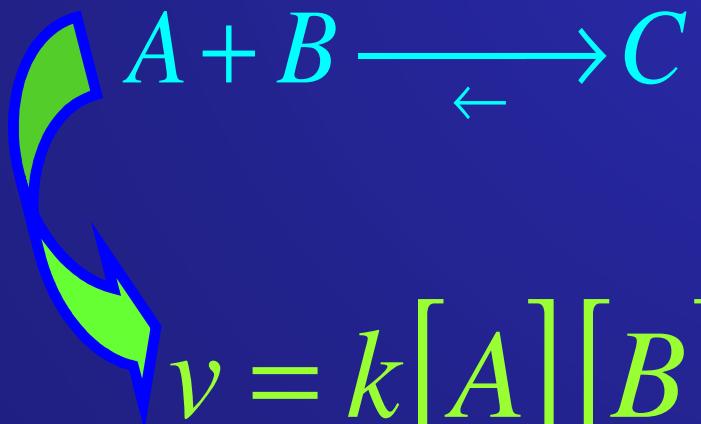
La ley de velocidad de una reacción química





$$\text{velocidad} = k[A]^m [B]^n \dots$$

La reacción es $\begin{cases} \text{de orden } \mathbf{m} \text{ respecto de A} \\ \text{de orden } \mathbf{n} \text{ respecto de B} \end{cases}$
de orden **global** $\mathbf{m + n}$



¿Por qué es necesario determinar experimentalmente la velocidad de una reacción?

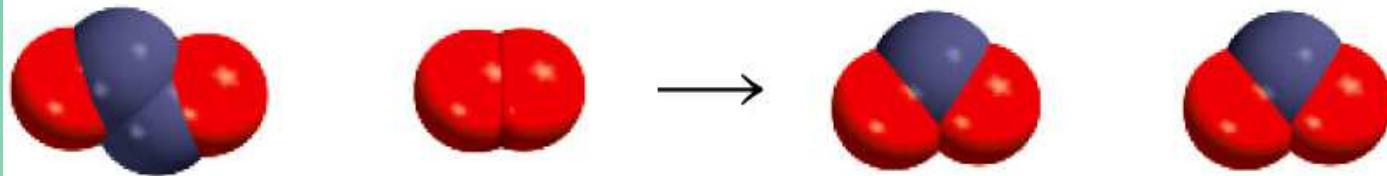
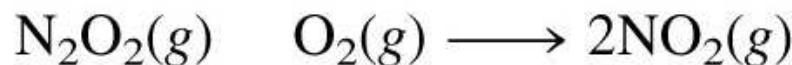
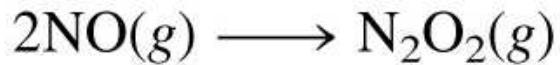
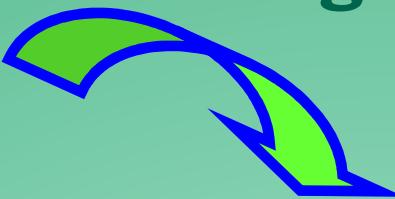
MECANISMOS DE REACCIÓN

La ecuación balanceada de una reacción representa el cambio químico neto que se produce al avanzar la reacción. Este cambio químico neto puede ser el resultado de una única reacción o de la suma de una serie de reacciones sencillas llamadas procesos elementales.

Analicemos la siguiente reacción química neta

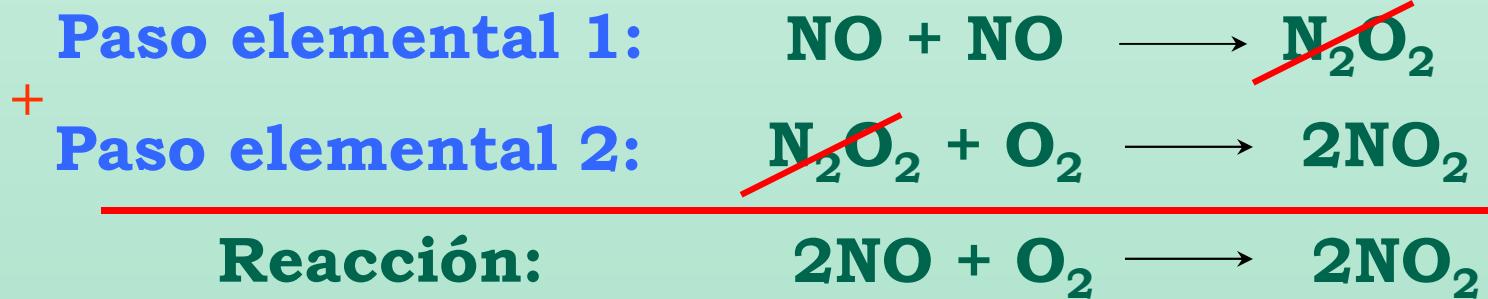


Se propusieron los siguientes procesos elementales



Para la reacción química neta

Mecanismo de reacción propuesto:



El orden en que se producen los procesos elementales para formar los productos finales se denomina mecanismo de reacción.

El proceso elemental mas lento es el que determina la velocidad de la reacción.

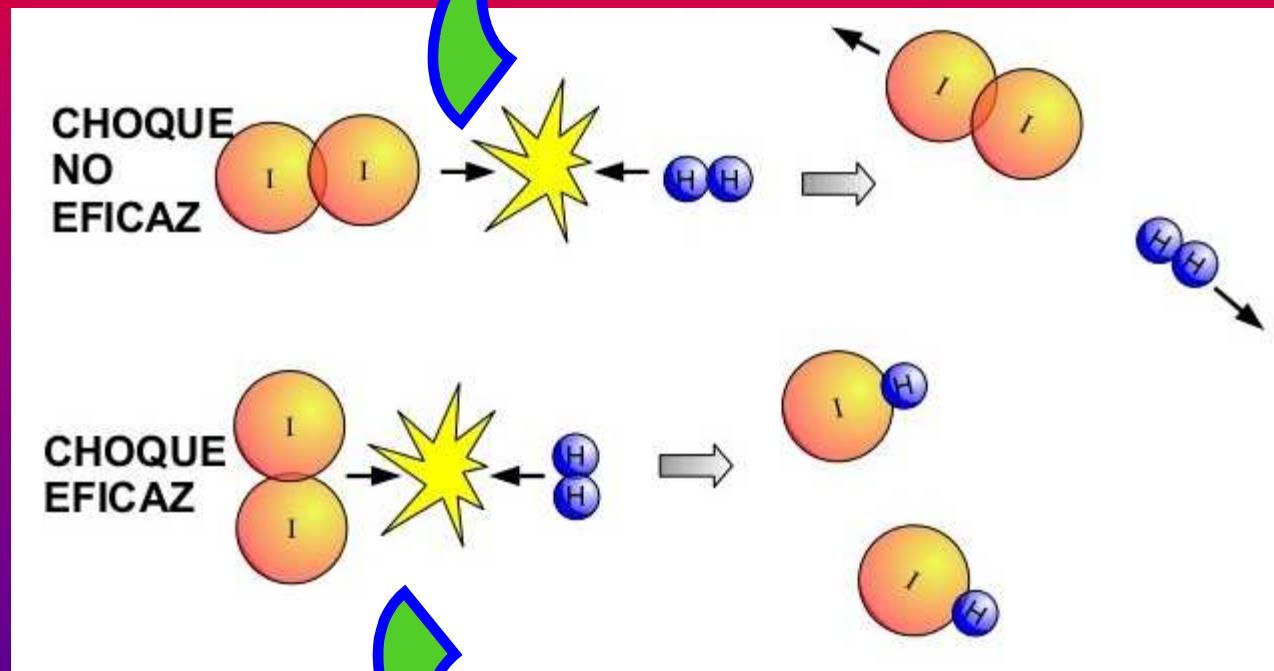
Ahora podemos responder por qué es necesario determinar experimentalmente la velocidad de una reacción

**Si la reacción se produce a través de más de 1 proceso elemental, los coeficientes de la ecuación de velocidad
NO COINCIDEN
con los coeficientes estequiométricos**

Solo haciendo mediciones experimentales es posible determinar la velocidad de reacción y formular la ley de velocidad

TEORIA DE LAS COLISIONES

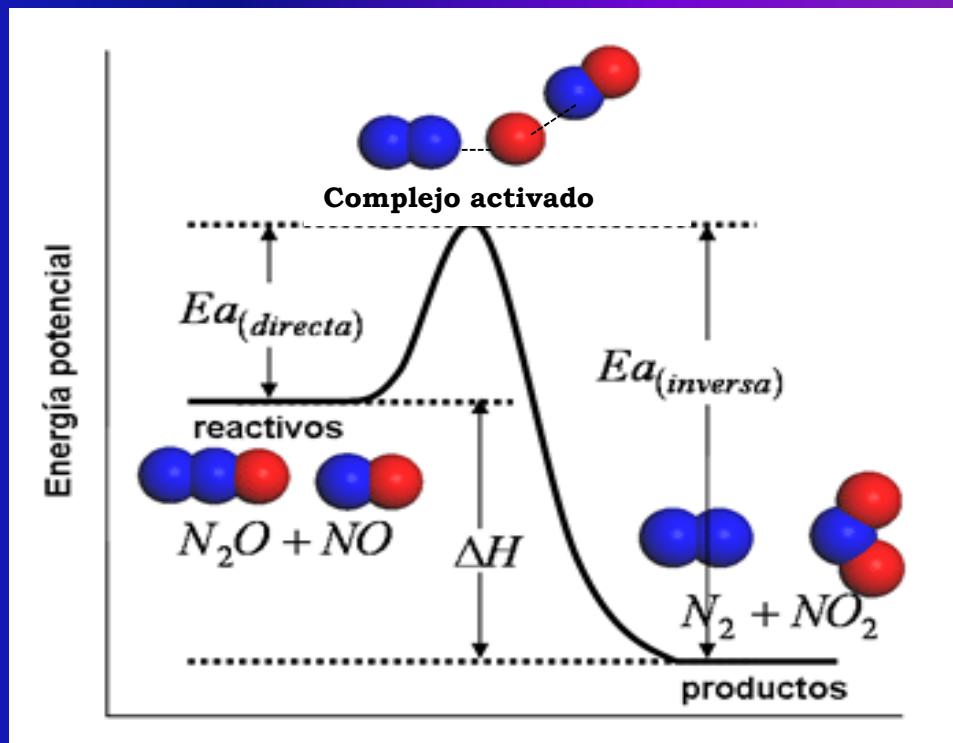
Energía < que la mínima necesaria,
sea o no adecuada la orientación



Energía > que la mínima necesaria
y con orientación adecuada

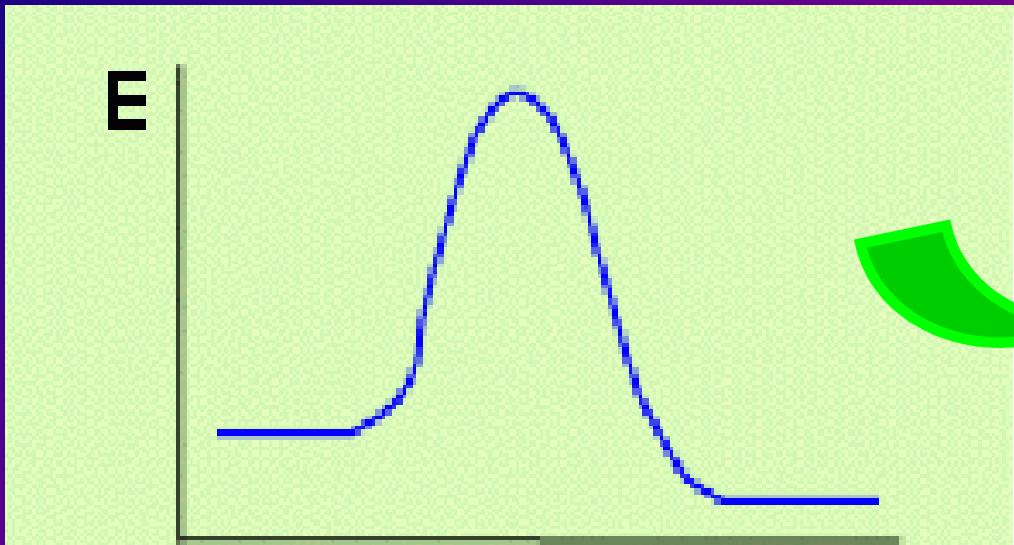
ENERGIA DE ACTIVACION

La energía de activación (E_a) es la energía mínima requerida para iniciar una reacción.



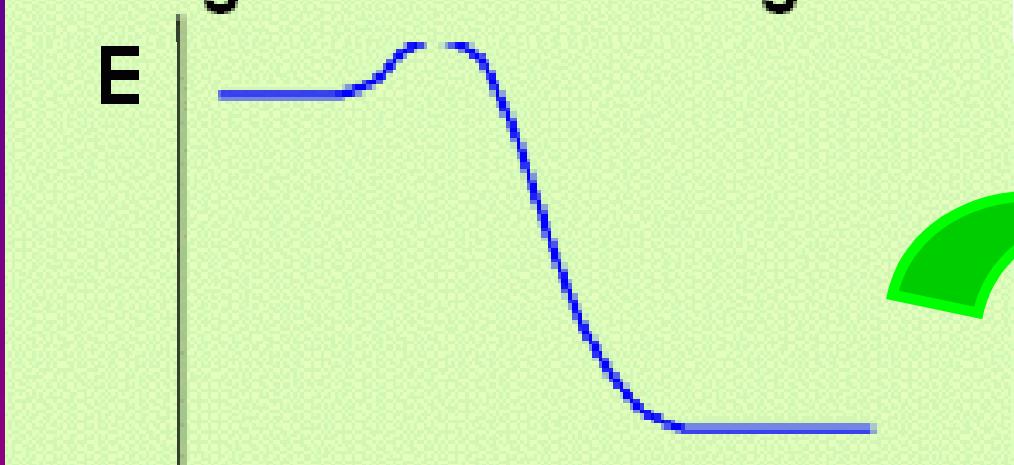
Mayor energía de activación → Reacción más lenta

E



Reacción LENTA

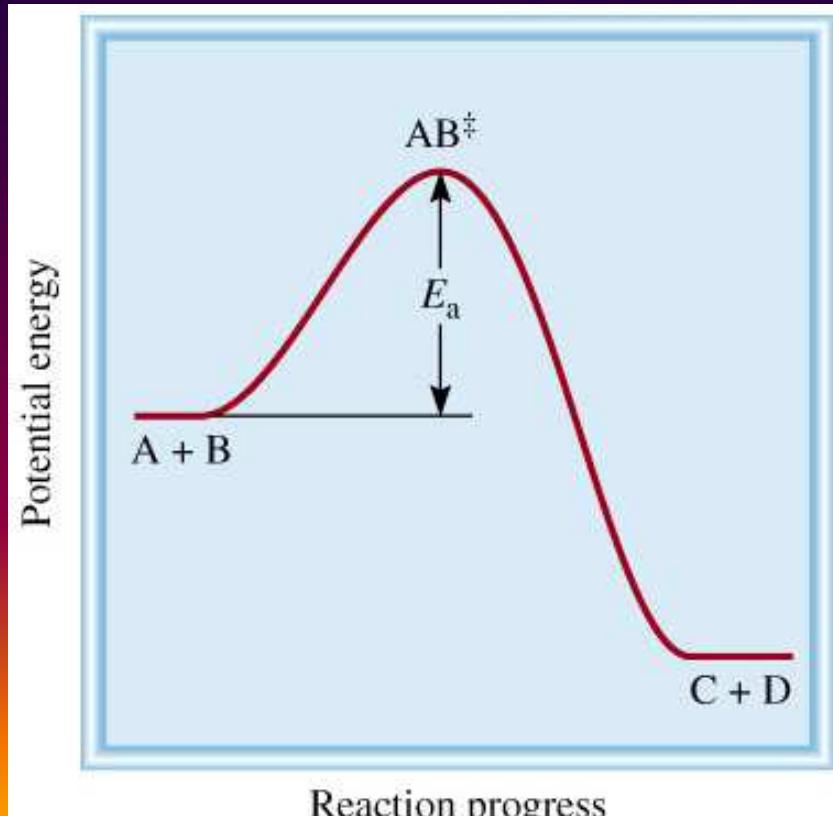
E



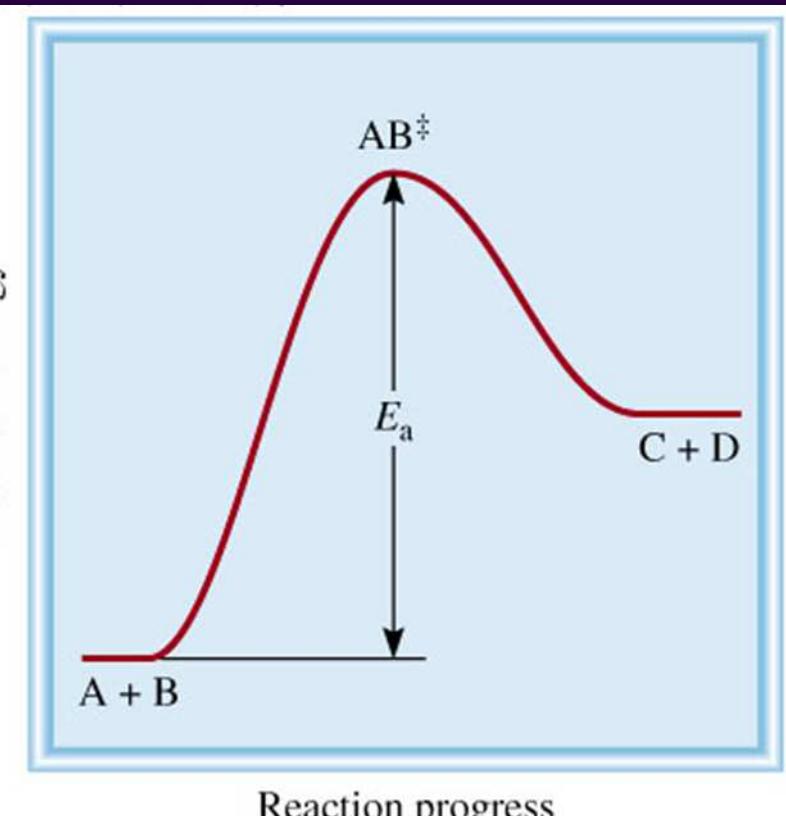
Reacción RAPIDA



Reacción exotérmica



Reacción endotérmica

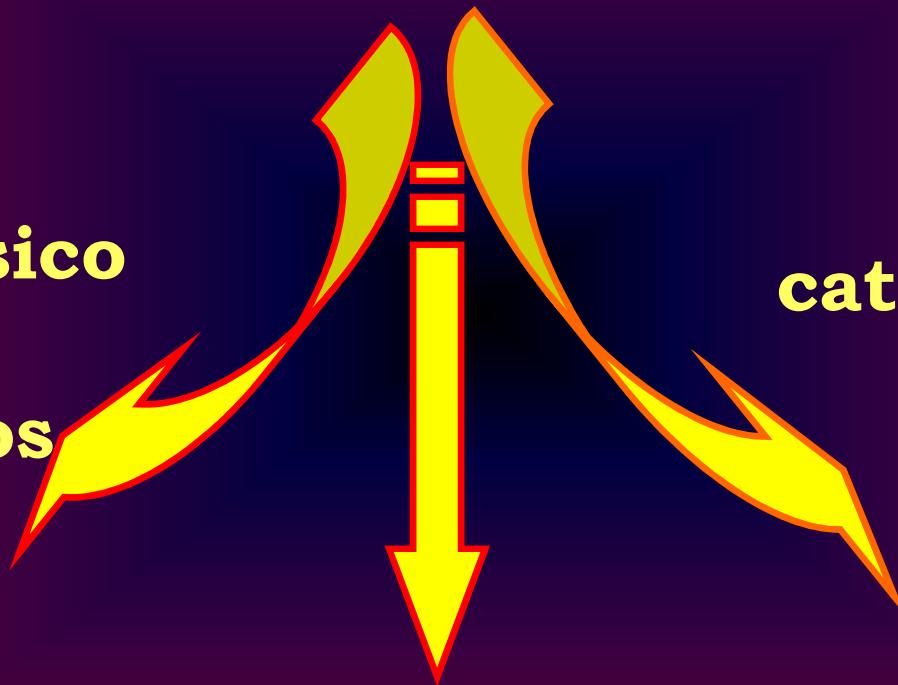


FACTORES QUE AFECTAN A LA VELOCIDAD DE REACCION

**Estado físico
de los
reactivos**

catalizadores

Temperatura



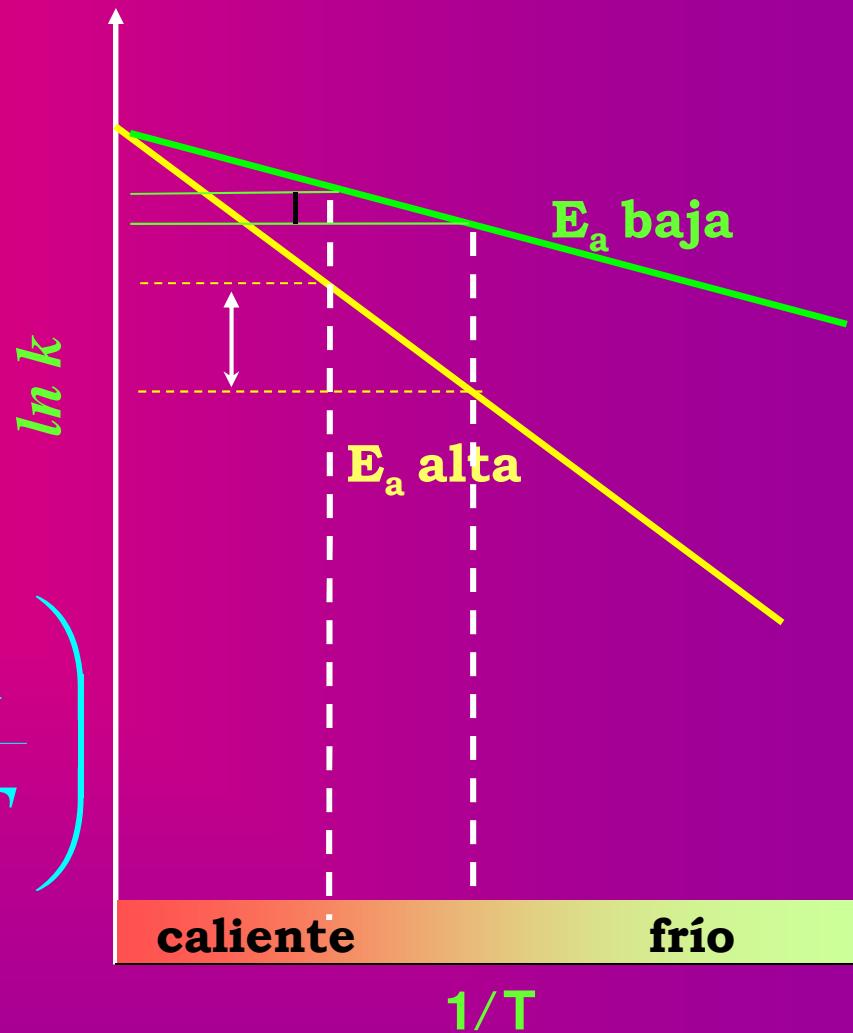
Temperatura : Ecuación de Arrhenius

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

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

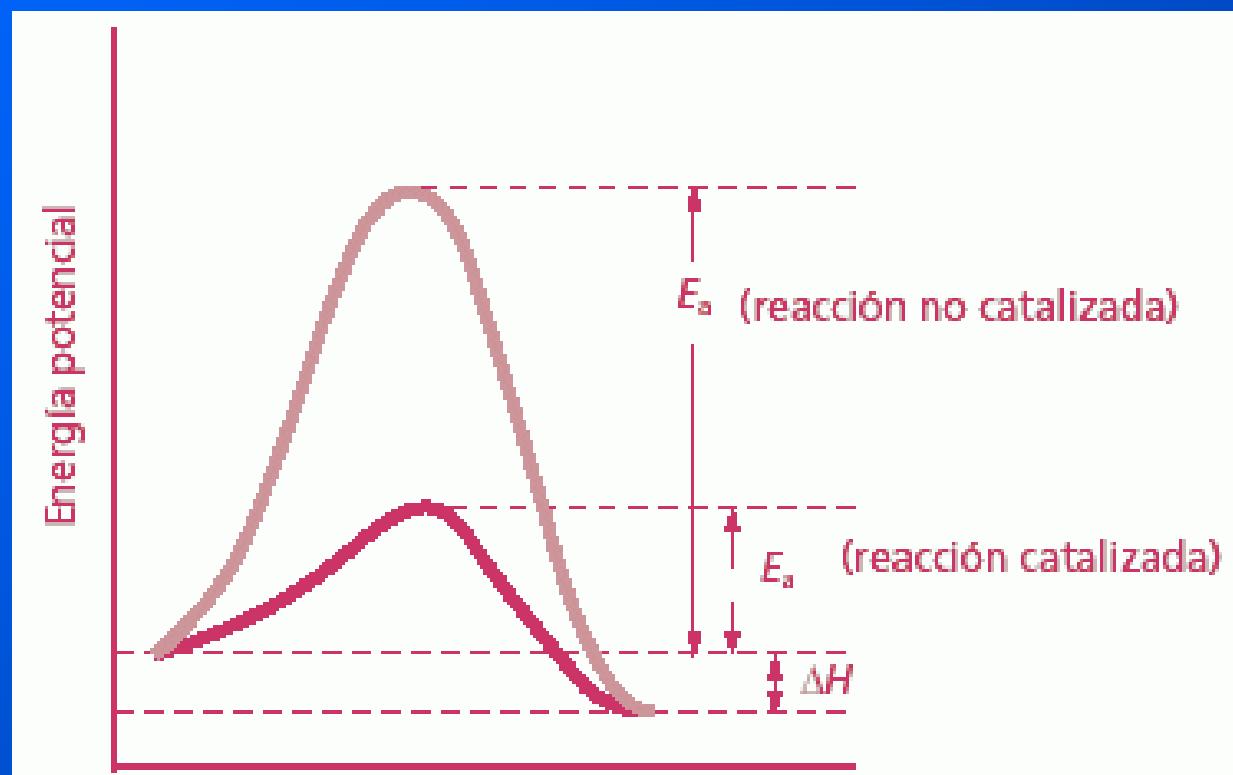
\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow

$$y = a + b \cdot x$$



$$\text{Pendiente} = b = -\frac{E_a}{R}$$

Catalizador: es una sustancia que, sin consumirse, incrementa la velocidad de la reacción química.



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



Determine la ley de la velocidad y la constante de velocidad de la siguiente reacción con los datos de la tabla:



Experimento	[S ₂ O ₈ ²⁻]	[I ⁻]	Rango inicial (M/s)
1	0,08	0,034	2,2 x 10 ⁻⁴
2	0,08	0,017	1,1 x 10 ⁻⁴
3	0,16	0,017	2,2 x 10 ⁻⁴

$$v = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^m [\text{I}^-]^n$$
$$n = 1$$
$$m = 1$$

$$v = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-]$$

Duplicando [I⁻], se duplica la velocidad (exp. 1 & 2)

Duplicando [S₂O₈²⁻], la velocidad se duplica (exp. 2 & 3)

$$k = \frac{v}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-]} = \frac{2,2 \times 10^{-4} \text{ M/s}}{(0,08 \text{ M})(0,034 \text{ M})} = 0,08 \text{ M/s}$$