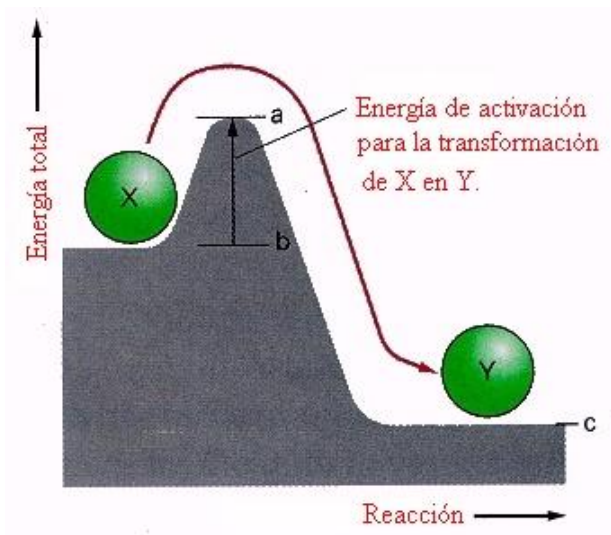


CINÉTICA QUÍMICA

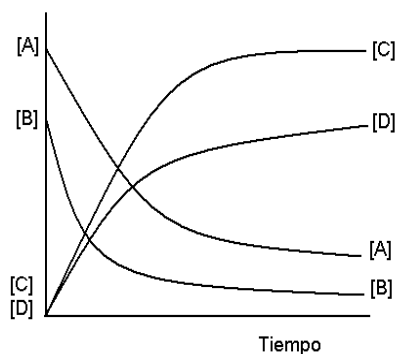


La cinética química es la parte de la química que trata de la velocidad con que suceden las reacciones, de los factores que influyen en ella y del mecanismo a través del cual los reactivos se transforman en productos.

1 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 $aA + bB \rightarrow cC + dD$



La velocidad de la reacción se puede expresar:

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

Ejemplo de velocidad de reacción: $Br_2(ac) + HCOOH(ac) \rightarrow 2 HBr(ac) + CO_2(g)$

Tiempo (s)	[Br ₂] M	vel. media
0	0,0120	
		3,8 x 10 ⁻⁵
50	0,0101	
		3,4 x 10 ⁻⁵
100	0,0084	
		2,6 x 10 ⁻⁵
150	0,0071	
		2,4 x 10 ⁻⁵
200	0,0059	

Vamos a estudiar como varía la concentración de Br₂ a lo largo del tiempo:

La velocidad puede expresarse como:

$$v = -\frac{d[Br_2]}{dt} = -\frac{d[HCOOH]}{dt} = \frac{d[CO_2]}{dt} = \frac{d[HBr]}{2dt}$$

Parece claro que la velocidad de aparición de HBr será el doble que la de aparición de CO₂ por lo que en este caso la velocidad habrá que definirla como la mitad de la derivada de [HBr] con respecto al tiempo.

VIDEO

[Cinética química](#)

[Cinética química 1](#)

Ejemplo:

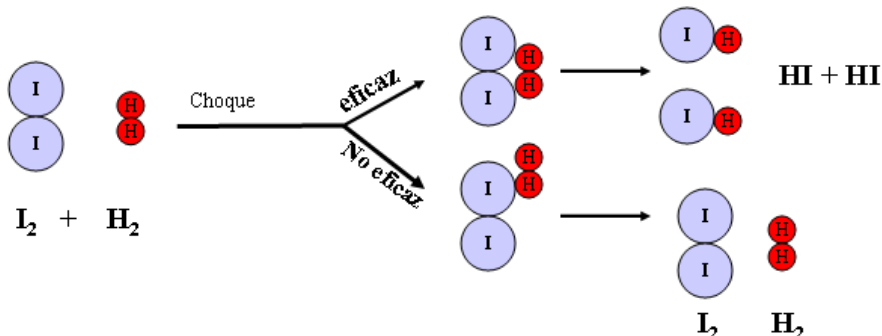
Expresar la velocidad de la siguiente reacción química en función de la concentración de cada una de las especies implicadas en la reacción: $4 NH_3 (g) + 3 O_2 (g) \rightarrow 2 N_2 (g) + 6 H_2O (g)$

$$v = -\frac{d[NH_3]}{4 \times dt} = -\frac{d[O_2]}{3 \times dt} = \frac{d[N_2]}{2 \times dt} = \frac{d[H_2O]}{6 \times dt}$$

2 TEORÍAS DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

- Hacia 1920 se propone la primera teoría de cómo ocurre una reacción química: **teoría de las colisiones**
- Hacia 1935 se amplía la teoría anterior con la **teoría del complejo activado o del estado de transición**.

Veamos la reacción de formación del HI a partir de I₂ e H₂

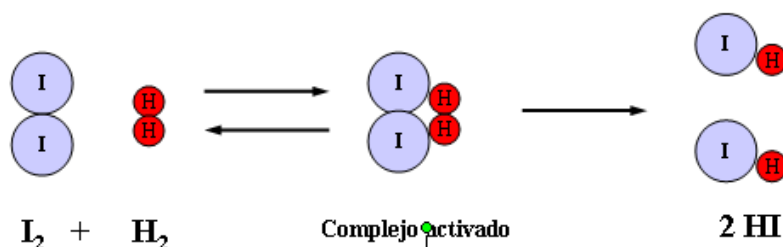


Para que el choque de partículas sea **eficaz** se deben cumplir dos condiciones:

- Que las partículas tengan la energía cinética suficiente
- Que colisionen en la debida orientación

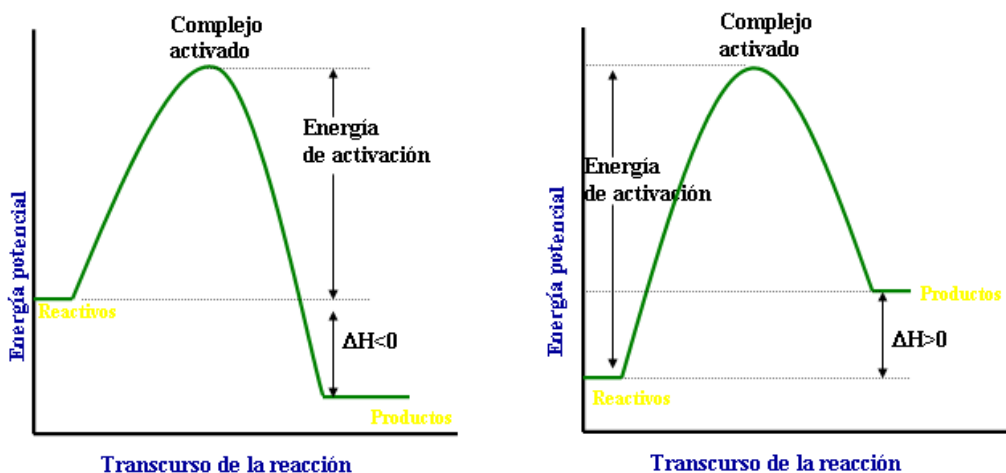
Teoría del complejo activado

- Las moléculas de los reactivos se aproximan dando lugar a un estado intermedio, de transición, de alto contenido energético al que se llama complejo activado.
- Para que se forme dicho complejo activado los reactivos han de absorber una energía: **Energía de activación**.



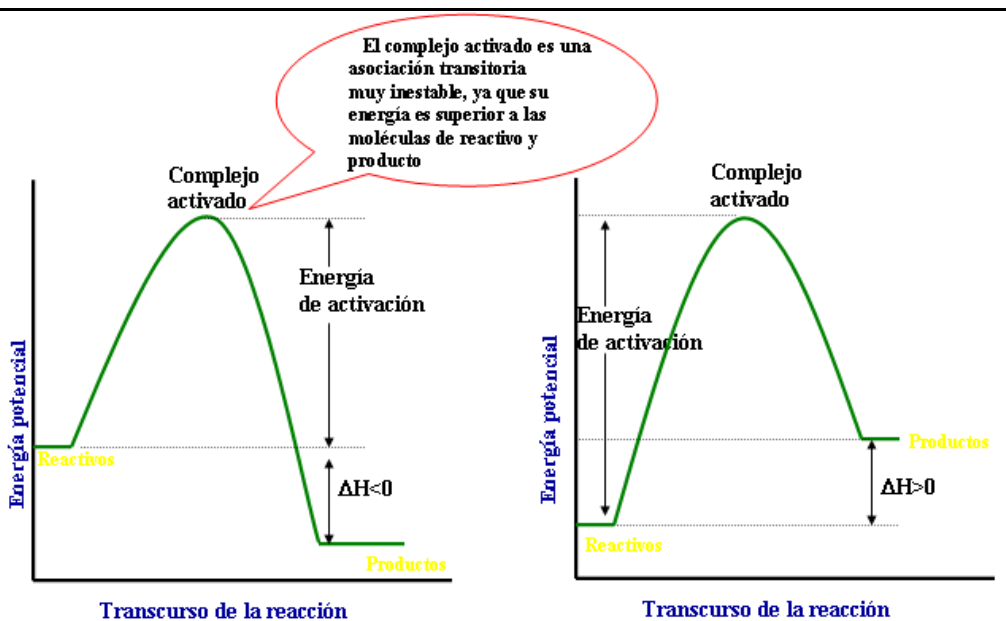
- Dependiendo de las circunstancias el complejo activado progresará hacia los productos o volverá a regenerar los reactivos.
- Cuanto mayor sea la energía de activación menor será la velocidad de la reacción, por lo que esta etapa de la reacción será la que decidirá en parte la velocidad de la misma.

Teoría del complejo activado. Diagramas energéticos



Reacción exotérmica

Reacción endotérmica



Reacción exotérmica

Reacción endotérmica

3 ECUACIÓN DE LA VELOCIDAD

- La ecuación de velocidad es una expresión matemática que relaciona la velocidad instantánea de una reacción en un momento determinado con las concentraciones de los reactivos presentes en ese momento

Para una reacción del tipo: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$v = k [A]^x [B]^y$$

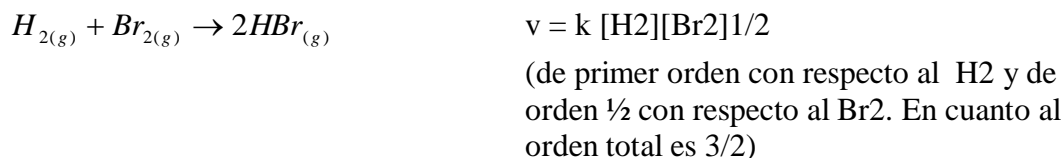
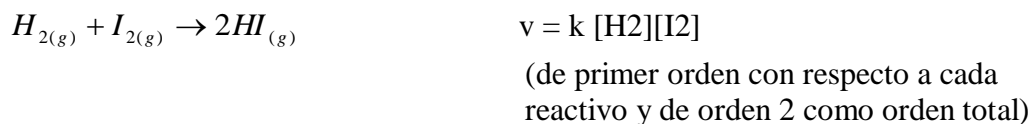
Donde: [A] y [B] son las concentraciones molares de los reactivos en un instante dado

x e y son exponentes calculados de forma experimental

k es la constante de velocidad
v es la velocidad instantánea de la reacción

- a y b reciben el nombre de **orden de reacción** respecto al reactivo correspondiente y su suma se conoce como **orden global o total de reacción**.

- Los órdenes de reacción se tienen que determinar experimentalmente, si bien en alguna reacción coinciden con el coeficiente estequiométrico:



VIDA MEDIA ($t_{1/2}$)

La vida media es el tiempo en que la concentración de uno de los reactivos disminuye a la mitad de la concentración inicial

Relación entre el orden de la reacción, la ley de la velocidad, la concentración de un reactivo en el tiempo y la vida media

Orden	Ley de velocidad	Forma integrada	Vida media
0	$v = \frac{-d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$	$[A] = [A]_0 - kt$	
1	$v = \frac{-d[A]}{dt} = k[A]$	$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$v = \frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$
3	$v = \frac{-d[A]}{dt} = k[A]^3$	$\frac{1}{[A]^2} = \frac{1}{[A]_0^2} + 2kt$	
n>1	$v = \frac{-d[A]}{dt} = k[A]^n$	$\frac{1}{[A]^{n-1}} = \frac{1}{[A]_0^{n-1}} + (n-1)kt$	[A] = concentración de reactivo a tiempo t [A] ₀ = concentración inicial de reactivo

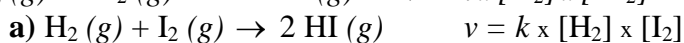
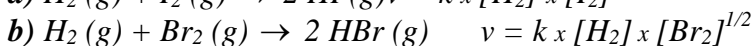
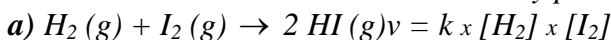
VIDEO

[Ecuación de la velocidad](#)

[Velocidad de reacción](#)

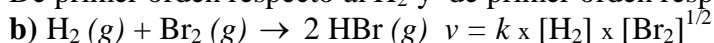
Ejemplo:

Determina los órdenes de reacción total y parciales de las reacciones anteriores:



Reacción de segundo orden (1 + 1)

De primer orden respecto al H₂ y de primer orden respecto al I₂.



Reacción de orden 3/2 (1 + 1/2)

De primer orden respecto al H₂ y de orden 1/2 respecto al Br₂.

Ejemplo:

Determinar el orden de reacción: $\text{CH}_3\text{-Cl}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{-OH}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ usando los datos de la tabla.

Experiencia	$[\text{CH}_3\text{-Cl}]$ (mol/l)	$[\text{H}_2\text{O}]$ (mol/l)	v ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
1	0,25	0,25	2,83
2	0,50	0,25	5,67
3	0,25	0,5	11,35

$$v = k \times [\text{CH}_3\text{-Cl}]^n \times [\text{H}_2\text{O}]^m$$

En las experiencias 1 y 2 vemos que no cambia $[\text{H}_2\text{O}]$ luego el cambio de “ v ” se debe al cambio de $[\text{CH}_3\text{-Cl}]$. Como al doblar $[\text{CH}_3\text{-Cl}]$ se dobla la velocidad podemos deducir que el orden de reacción respecto del $\text{CH}_3\text{-Cl}$ es “1”.

En las experiencias 1 y 3 vemos que no cambia $[\text{CH}_3\text{-Cl}]$ luego el cambio de “ v ” se debe al cambio de $[\text{H}_2\text{O}]$. Como al doblar $[\text{H}_2\text{O}]$ se cuadruplica la velocidad podemos deducir que el orden de reacción respecto del H_2O es “2”.

Por tanto, la ecuación de velocidad en este caso se expresará:

$$v = k \times [\text{CH}_3\text{-Cl}] \times [\text{H}_2\text{O}]^2$$

Y el orden total de la reacción es “3”. El valor de “ k ” se calcula a partir de cualquier experiencia y resulta $181,4 \text{ mol}^{-2}\text{L}^2\text{s}^{-1}$.

Para determinar los órdenes de reacción, también puede usarse logaritmos:

$$\log v = \log k + n \times \log [\text{CH}_3\text{-Cl}] + m \times \log [\text{H}_2\text{O}]$$

Aplicamos dicha expresión a cada experimento:

$$(1) \log 2,83 = \log k + n \times \log 0,25 \text{ M} + m \times \log 0,25 \text{ M}$$

$$(2) \log 5,67 = \log k + n \times \log 0,50 \text{ M} + m \times \log 0,25 \text{ M}$$

$$(3) \log 11,35 = \log k + n \times \log 0,25 \text{ M} + m \times \log 0,50 \text{ M}$$

Si restamos dos ecuaciones en las que se mantenga constante uno de los reactivos, podremos obtener el orden de reacción parcial del otro. Así, al restar (1) – (2) eliminamos “ k ” y $[\text{H}_2\text{O}]$:

$$\log (2,83/5,67) = n \times \log (0,25/0,50)$$

Análogamente restando (1) – (3) eliminamos “ k ” y $[\text{CH}_3\text{-Cl}]$

$$\log (2,83/11,35) = m \times \log (0,25/0,50)$$

$$n = \frac{\log \frac{2,83}{5,67}}{\log \frac{0,25}{0,50}} = 1 \quad ; \quad m = \frac{\log \frac{2,83}{11,35}}{\log \frac{0,25}{0,50}} = 2$$

DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA LEY DE VELOCIDAD

Puntos para determinar la ley de la velocidad:

1. Para reacciones en disolución, la concentración de ciertas especies puede ser seguida por métodos espectrofotométricos.

- Si existen iones involucrados, el cambio en la concentración también puede ser monitoreado por medidas de conductancia eléctrica.
- Las reacciones que involucran gases se siguen de forma conveniente por mediciones de presión.
- Si una reacción sólo implica un reactivo, la ley de velocidad puede ser determinada con facilidad midiendo la velocidad de la reacción como función de la concentración del reactivo.
- Si la reacción que requiere más de un reactivo, se puede encontrar la ley de velocidad midiendo la dependencia de la velocidad de reacción respecto a la concentración de cada reactivo, independientemente. Se fijan las concentraciones de todos los reactivos exceptuando uno y se registra la velocidad de la reacción como una función de la concentración de ese reactivo. Cualquier cambio en la velocidad debe ser debido a cambios en esa sustancia.

VIDEO

[Leyes de la velocidad](#)

Ejemplo

Se ha observado la velocidad de la reacción:

$A + 2B \rightarrow C$ a 25 grados Celsius. Determine la ley de la velocidad para la reacción y su constante de velocidad, a partir de los siguientes datos:

Experimento	Inicial [A] (M)	Inicial [B] (M)	Velocidad inicial (M/s)
1	0.100	0.100	0.550×10^{-5}
2	0.200	0.100	2.20×10^{-5}
3	0.400	0.100	8.80×10^{-5}
4	0.100	0.300	1.65×10^{-5}
5	0.100	0.600	3.30×10^{-5}

Ley de la velocidad: $\text{Velocidad} = K[A]^x[B]^y$

En los experimentos 1 y 2 se ve que cuando se duplica la concentración de A, a [B] es constante, y la velocidad se incrementa cuatro veces. Entonces la reacción es de segundo orden con respecto a B.

En los experimentos 4 y 5 indican que al duplicar a [B] la concentración de [A] es constante, la velocidad se duplica; la reacción es de primer orden respecto a B.

$$\frac{\text{velocidad}_1}{\text{velocidad}_2} = \frac{5.50 \times 10^{-6} \text{ M/s}}{2.20 \times 10^{-5} \text{ M/s}} = \frac{1}{4}$$

expresamos la razón de las velocidades en términos de la ley de velocidad:

$$\frac{\text{velocidad}_1}{\text{velocidad}_2} = \frac{1}{4} = \frac{k(0.100 \text{ M})^x (0.100 \text{ M})^y}{k(0.200 \text{ M})^x (0.100 \text{ M})^y} = \left(\frac{0.100 \text{ M}}{0.200 \text{ M}}\right)^x = \left(\frac{1}{2}\right)^x$$

entonces $x = 2$ y la reacción es de segundo orden respecto a A haciendo lo mismo con los datos del 4 y 5

$$\frac{\text{velocidad}_4}{\text{velocidad}_5} = \frac{1.65 \times 10^{-5} \text{ M/s}}{3.30 \times 10^{-5} \text{ M/s}} = \frac{1}{2}$$

y la ley de la velocidad:

$$\frac{\text{velocidad}_4}{\text{velocidad}_5} = \frac{1}{2} = \frac{k(0.100 M)^x (0.300 M)^y}{k(0.100 M)^x (0.600 M)^y} = \left(\frac{0.300 M}{0.600 M}\right)^y = \left(\frac{1}{2}\right)^y$$

y = 1 la reacción es de primer orden respecto a B. y el orden global es 2 + 1 = 3

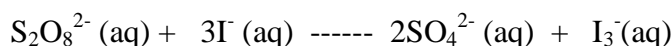
y la ley de la velocidad es: $\text{velocidad} = k[A]^2[B]$

La constante de velocidad puede calcularse:

$$k = \frac{\text{velocidad}_4}{[A]^2[B]} = \frac{5.50 \times 10^{-6} M/s}{(0.100 M)^2 (0.100 M)} = 5.50 \times 10^{-3} / M^2 s$$

METODO DE LA VELOCIDAD INICIAL

Este simple método de establecer los exponentes en una ecuación de velocidad envuelve medidas de la velocidad inicial de una reacción para diferentes set de concentraciones iniciales. Este método es aplicado para la siguiente reacción:



Ej. Los datos de la tabla siguiente fueron obtenidos de tres reacciones que incluyeron $S_2O_8^{2-}$ y I^- . Use los datos para establecer el orden de la reacción con respecto a I^- , y el orden total de la reacción.

Data experimental para la reacción : $S_2O_8^{2-} + 3I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_3^-$			
Experimento	Concentración inicial, M		Veloc de reacción inicial, $\text{mol } S_2O_8^{2-} \text{ Mol } L^{-1} \text{ s}^{-1}$
Exper.	$[S_2O_8^{2-}]$	$[I^-]$	
1	0.038	0.060	$R_1 = 1.4 \times 10^{-5}$
2	0.076	0.060	$R_2 = 2.8 \times 10^{-5}$
3	0.076	0.030	$R_3 = 1.4 \times 10^{-5}$

La velocidad de la reacción es:

$$\text{Velocidad} = K[S_2O_8^{2-}]^m [I^-]^n$$

Mirando la gráfica, vamos a determinar los valores de m y n. En los experimentos 1 y 2, la concentración de iones I^- se mantiene constante y la concentración de iones $[S_2O_8^{2-}]$ aumenta por un factor de 2 desde el valor 0.038 hasta el valor 0.076 M. Note que representamos 0.076 como 2×0.038 . La velocidad de la reacción aumenta también por un factor de 2. En esta observación se requiere que $m = 1$.

$$R_2 = K (0.076)^m (0.060)^n = k(2 \times 0.038)^m (0.060)^n = k(2)^m (0.038)^m (0.060)^n$$

$$R_2 = k(2)^m (0.038)^m (0.060)^n = 2.8 \times 10^{-5} \text{ Mol } L^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$R_1 = k(0.038)^m (0.060)^n = 1.4 \times 10^{-5} \text{ Mol } L^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{R_2}{R_1} = \frac{k(2)^m (0.038)^m (0.060)^n}{k(0.038)^m (0.060)^n} = 2^m = \frac{2.8 \times 10^{-5}}{1.4 \times 10^{-5}} = 2$$

si $2^m = 2$, entonces $m = 1$ y la reacción es de primer orden para $S_2O_8^{2-}$

la data de los experimentos 2 y 3 se usan para establecer que $n = 1$ también.

$$R_2 = K (0.076)^m (0.060)^n = K (0.076)^m (2 \times 0.030)^n$$

$$= K (0.076)^m (2)^n (0.030)^n = 2.8 \times 10^{-5} \text{ Mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$R3 = K (0.076)^m (0.030)^n = 1.4 \times 10^{-5} \text{ Mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{R2}{R3} = \frac{k(0.038)^m (0.030)^n}{k(0.076)^m (0.030)^n} = 2^m = \frac{2.8 \times 10^{-5}}{1.4 \times 10^{-5}} = 2$$

Si si $2^m = 2$, entonces $n = 1$ y la reacción es de primer orden para I^-

El orden total de la reacción es $m + n = 1 + 1 = 2$ es de segundo orden

Segunda parte: Como ya sabemos el exponente de las sustancias iónicas podemos determinar:

a) la constante K usando los resultados del problema anterior.

$$[S_2O_8^{2-}] = 0.050 \text{ M y } [I^-] = 0.025 \text{ M}$$

solución:

$$m = n = 1$$

$$\text{Velocidad} = K[S_2O_8^{2-}]^m [I^-]^n$$

$$R1 = K[S_2O_8^{2-}]^m [I^-]^n \quad ; \quad R1 = k(0.038)^m (0.060)^n = 1.4 \times 10^{-5} \text{ Mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$K = \frac{R1}{[S_2O_8^{2-}]^m [I^-]^n} = \frac{1.4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{0.038 \text{ mol / L} \times 0.060 \text{ mol / L}} = 6.1 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

b) La velocidad inicial de desaparición de los iones $S_2O_8^{2-}$ en la reacción en donde las concentraciones iniciales son:

$$\text{Velocidad} = K[S_2O_8^{2-}]^m [I^-]^n$$

$$m = n = 1$$

$$\text{velocidad} = k[S_2O_8^{2-}] [I^-] = 6.1 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} (0.050 \text{ mol/L})(0.025 \text{ mol/L}) =$$

$$\text{velocidad} = 7.6 \times 10^{-6} \text{ Mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

4. FACTORES QUE AFECTAN LA VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN QUÍMICA

4.1 Naturaleza de los reactivos.

Hay sustancias que reaccionan más rápidamente que otras: El hierro se oxida más fácilmente al aire y sin embargo el oro no.

Las sustancias cuyos átomos están unidos por enlaces covalentes reaccionan más lentamente que las unidas por enlace iónico.

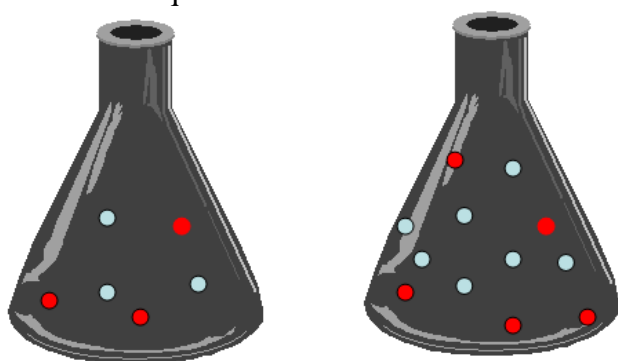
4.2 Estado físico de los reactivos

Las reacciones son más rápidas si los reactivos son gaseosos o están en disolución que si están en estado sólido. En el estado gaseoso es mayor el número de choques entre las moléculas, lo cual favorece que la velocidad de reacción sea mayor. En reacciones heterogéneas, la superficie de contacto influye en la velocidad de reacción. Las sustancias en estado sólido, dependiendo del **grado de división**, aumentaran su velocidad de reacción. La madera arde mejor en virutas que en un tronco.

Las reacciones en disolución acuosa, en general, son muy rápidas.

4.3 Concentración de los reactivos

La velocidad de la reacción se incrementa al aumentar la concentración de los reactivos, ya que aumenta el número de partículas por unidad de volumen y produce un aumento del número de choques entre ellos.



4.4 Temperatura de la reacción

Experimentalmente se demuestra que al elevar la temperatura se produce un aumento en la velocidad de reacción. Por regla general, al incrementar la temperatura de una reacción en 10°C la velocidad se duplica.

VIDEO

[Factores que afectan la velocidad de reacción](#)

Arrhenius, en 1889 propuso una ecuación relacionando la constante de velocidad con la temperatura:

$$K = A.e^{\frac{E_a}{RT}}$$

Donde: **A** es el factor de frecuencia

E_a es la energía de activación

R constante de los gases

T temperatura en la escala absoluta (K)

e es la base de la escala de los logaritmos naturales

Normalmente se expresa de forma logarítmica para calcular E_A .

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R \times T}$$

VIDEO

[Solución de problemas con ecuación de Arrhenius](#)

Ejemplo:

¿Cual es el valor de la energía de activación para una reacción si la constante de velocidad se duplica cuando la temperatura aumenta de 15 a 25 °C? .

Sabemos que $k_2 (298 \text{ K}) = 2 \times k_1 (288 \text{ K})$

$$(1) \ln k_1 = \ln A - E_a/RT_1; \quad (2) \ln 2 k_1 = \ln A - E_a/RT_2$$

Sustituyendo $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$, $T_1 = 288 \text{ K}$ y $T_2 = 298 \text{ K}$ y restando (2) – (1):

$$\ln 2 = -\frac{E_A}{8,31 \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} - \left(-\frac{E_A}{8,31 \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \times 288 \text{ K}} \right)$$

Despejando E_A se obtiene: $E_A = 4,95 \times 10^4 \text{ J} \times \text{mol}^{-1}$

4.5 Catalizadores

Son sustancias que por su presencia modifican la velocidad de la reacción, alterando la energía de activación del proceso. Intervienen en la reacción pero no se consumen.

Por eso, aunque los catalizadores participen de algún modo en las reacciones intermedias, al final del proceso queden inalterados, por lo que no se contabilizan ni en los reactivos ni en los productos.

Se pueden clasificar en:

Positivos: aumentan la velocidad de reacción

Negativos: disminuyen la velocidad de reacción.

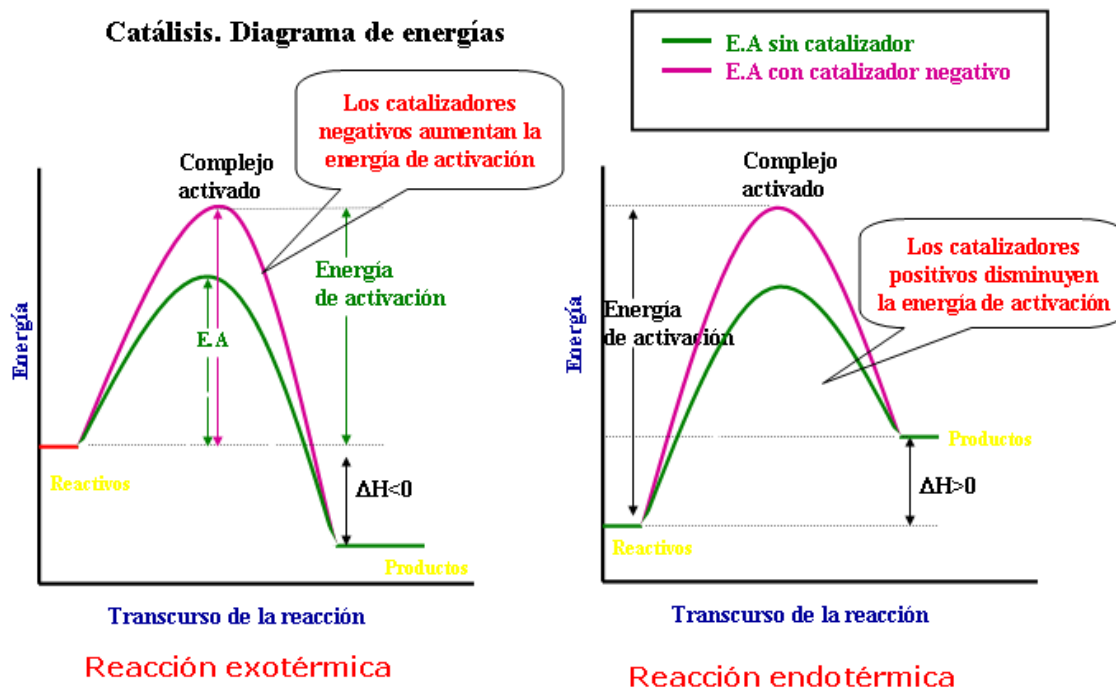
Tipos de catálisis:

- Homogénea: el catalizador está en el mismo estado que los componentes de la reacción.

- Heterogénea: el catalizador, generalmente sólido, está en distinto estado que los componentes de la reacción.

Un tipo especial de catálisis es la realizada en los seres vivos a través de las **enzimas**

Factores que modifican la velocidad de reacción



LABORATORIO

Práctica virtual de cinética [química](#)

Prácticas de laboratorio, N° 6 cinética [química](#)

Cinética química, [práctica no 2](#)

Prácticas de química general, química general 2, práctica 4, [cinética química](#)

BIBLIOGRAFÍA

docencia.izt.uam.mx/jarh/IR-I/material.../Cap1yCap2reacI.doc

<http://www.youtube.com/watch?v=-YEdQEBLyXY>

<http://www.youtube.com/watch?v=zHShu9Q8unY&feature=related>