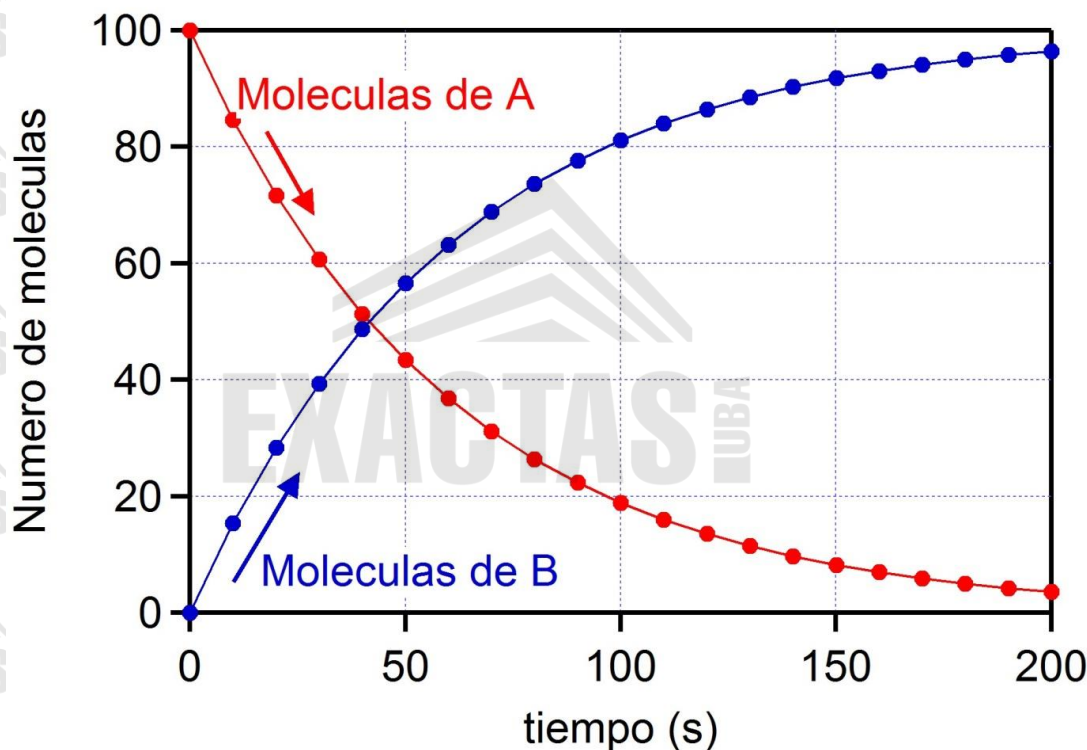


# Unidad de Cinética Química

## Introducción:

**La termodinámica predice si un proceso es posible en determinadas condiciones pero no predice si el proceso ocurrirá lo suficientemente rápido como para que podamos observarlo.**

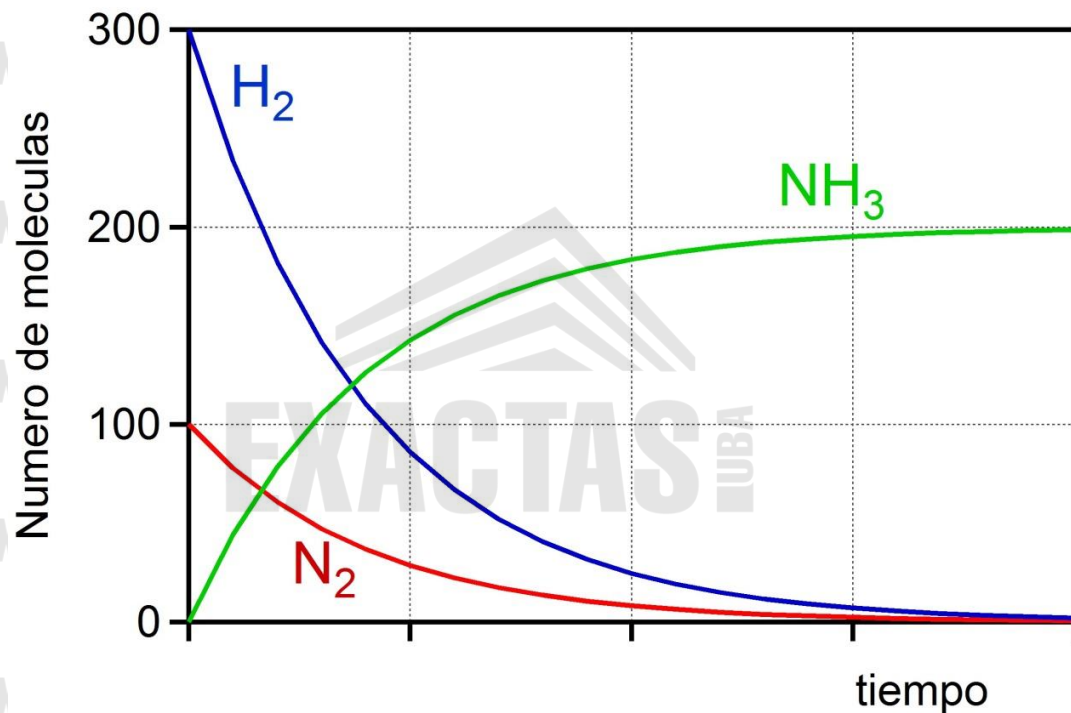
Los químicos estudian las velocidades de las reacciones químicas para determinar la velocidad a la que una mezcla de reacción se acerca al estado de equilibrio, produciendo un determinado producto de reacción. Esta velocidad puede mejorarse cambiando la concentración de reactivos y la presión, por aumento de temperatura, o usando catalizadores. Una razón más profunda, es la determinación de los pasos de reacción elementales que finalmente conducen al producto de reacción. Esto último es el estudio de los mecanismos de reacción. Conocer el mecanismo es equivalente a tener un punto de vista microscópico de lo que ocurre durante una reacción química.



La velocidad determina la **pendiente de las curvas**  
 En este caso, la velocidad **no es constante**: va cambiando a medida  
 que cambia la concentración de A y B (**Velocidad Instantánea**)

**La velocidad de las reacciones químicas depende de la TEMPERATURA**

Consideremos la reacción



**Notar la estequiometría y las pendientes de las curvas:**

La velocidad de consumo de  $\text{H}_2$  es 3 veces mayor a la de consumo de  $\text{N}_2$ .

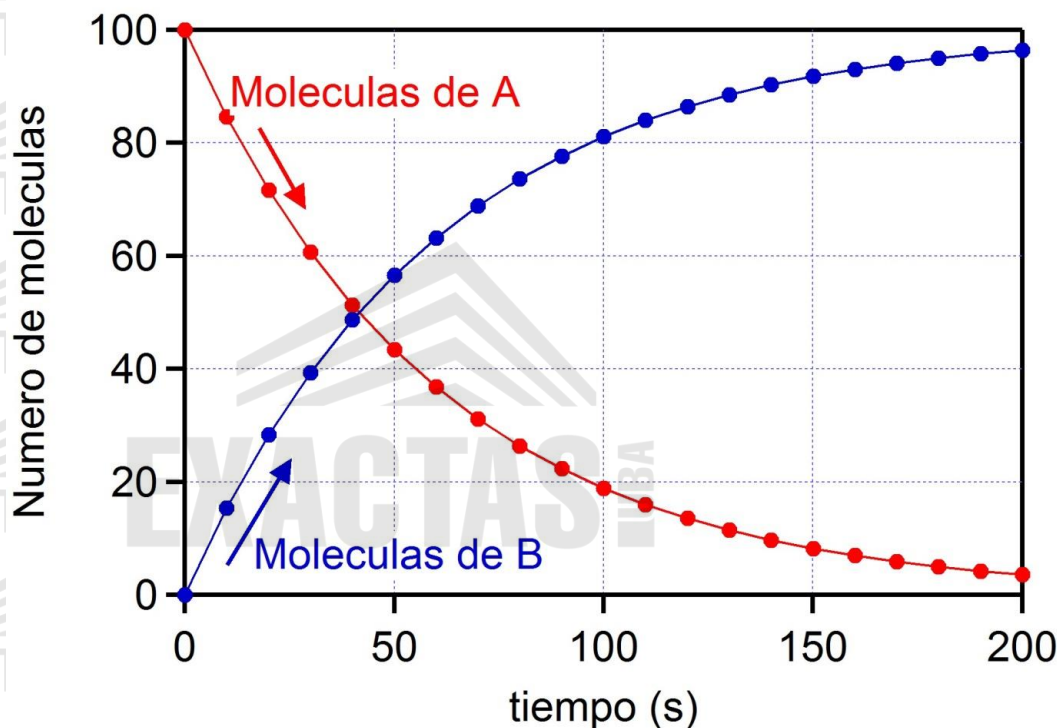
$\text{NH}_3$  (amoníaco) se forma a una velocidad dos veces mayor a la de consumo de  $\text{N}_2$ .

**Cual es la velocidad de la reacción?**

**Deseamos tener un único valor de velocidad para la reacción en conjunto.**

Definimos velocidad de reacción como:

**el cambio de concentración de un reactivo o producto, por unidad de tiempo, dividido por el coeficiente estequiométrico de dicho reactivo o producto.**



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

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

El signo “-” es porque  
A se consume

La velocidad de reacción tiene unidades:

**concentración/unidad de tiempo**

$$\frac{\text{mol} / l}{s} = \frac{\text{mol}}{l \cdot s}$$

Si la estequiometría de la reacción fuese



$$v = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} \quad \text{o} \quad v = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

El cambio de concentración de A dividido por el cambio en el tiempo, da una velocidad promedio:

$$v = -\frac{1 \text{ "cambio en conc de A"}}{a \text{ "cambio en el tiempo"}} = -\frac{1}{a} \frac{\text{Conc. } A_2 - \text{Conc. } A_1}{\text{tiempo}(2) - \text{tiempo}(1)}$$
$$= \frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = v_{\text{promedio}}$$

En general para una reacción con estequiometría

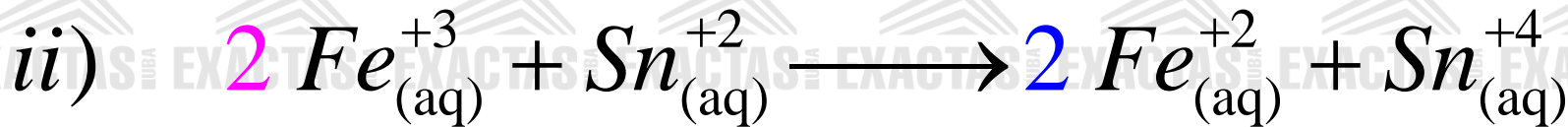


$$v = -\frac{1}{\textcolor{red}{a}} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{\textcolor{violet}{b}} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{\textcolor{blue}{c}} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{\textcolor{green}{d}} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

## Ejemplos:



$$v = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[N_2O_{5(g)}]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \frac{\Delta[NO_{2(g)}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[O_{2(g)}]}{\Delta t}$$



$$v = -\frac{\Delta[Sn_{(aq)}^{+2}]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[Fe_{(aq)}^{+3}]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[Fe_{(aq)}^{+2}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[Sn_{(aq)}^{+4}]}{\Delta t}$$

# Ejemplos:



Oxidación de ácido fórmico con bromo en solución acuosa.

$$v = -\frac{\Delta[Br_{2(aq)}]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[HCOOH_{(aq)}]}{\Delta t}$$

$$= \frac{1}{2} \frac{\Delta[H_{(aq)}^{+}]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[Br_{(aq)}^{-}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[CO_{2(g)}]}{\Delta t}$$



# Medición de la velocidad de reacción

1-Debemos conocer la estequiometría de la reacción

2-Debemos diseñar un experimento que nos permita:

a-Conocer las concentraciones y el momento en el que se inicia la reacción

b- Conocer al menos la concentración de un reactivo o de in producto a valores de tiempo conocidos durante el transcurso de la reacción.

**“monitorear las concentraciones en función del tiempo”**

Dependiendo de las características fisicoquímicas de los reactivos y de los productos existirán diversas posibilidades de monitorear la reacción

# En el ejemplo *iii*)..



a) Solución  
anaranjada

Solución  
incolora

Productos incoloros



b) Solución acidificada

c) Producto  
gaseoso

a) La solución se decolora a medida que la reacción avanza



t=0



t=300s



t=900s

b): La solución se acidifica a medida que la reacción avanza

c): A presión constante, el volumen aumenta con el progreso de la reacción

A volumen constante, la presión aumenta con el avance de la reacción

# Ejemplo: forma de monitorear la reaccion:

Es posible medir el aumento de presion a volumen constante cuando una reaccion produce un gas mediante un aparato como el de la figura de la derecha. Para la reduccion de bromo con acido formico, la presion aumenta por el  $\text{CO}_2$  prducido.

$$PV = nRT$$

$$[\text{CO}_2](\text{moles/l}) = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

A Temperatura y Volumen constantes se tiene

$$\text{Velocidad} = \frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{RT} \frac{\Delta P}{\Delta t}$$

Preparado por Jose Hodak

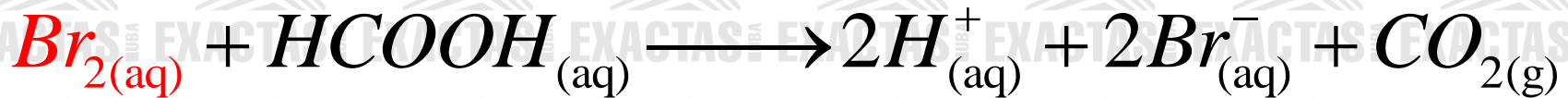


$$P = \rho_{\text{Hg}} gh$$

Figura 14.6 copiada del libro Raymond Chang. Quimica General, Los conceptos Escenciales 6ta. Edicion

# Velocidad instantánea, velocidad promedio y velocidad inicial

Consideremos el seguimiento de la concentración de Bromo en la reacción:

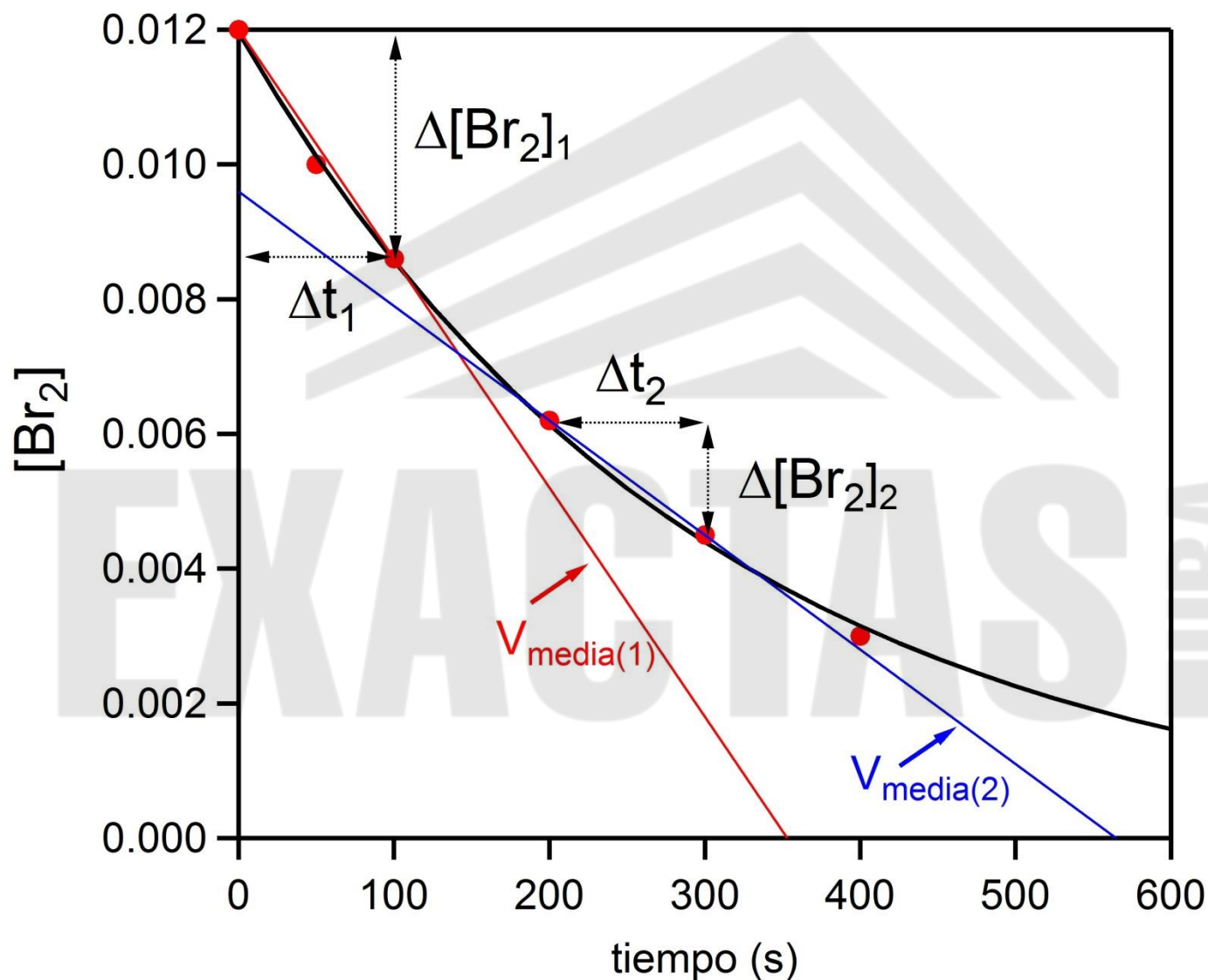


El cambio de concentración de  $\text{Br}_2$  dividido el cambio en el tiempo, da una velocidad promedio:

$$v_{\text{media}} = - \frac{\text{"cambio en conc de Br}_2\text{"}}{\text{"cambio en el tiempo"}} = - \frac{\text{Conc. Br}_2(2) - \text{Conc. Br}_2(1)}{\text{tiempo}(2) - \text{tiempo}(1)} =$$

$$v_{\text{media}} = - \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t}$$

# Velocidades promedio



# Velocidad instantánea y velocidad promedio

La velocidad de la reacción varía continuamente durante el desarrollo de la misma. Las pendientes de las rectas o “cuerdas” también van cambiando. La pendiente no nos dice nada sobre los valores de velocidad en el intervalo  $\Delta t$  y solo representan promedios de velocidad en el intervalo  $\Delta t$ .

Si pudiéramos medir el cambio de concentración para cambios  $\Delta t$  mas y mas pequeños, llegaríamos a acercarnos a un punto y la “cuerda” se convertiría en la recta tangente a la verdadera curva de velocidad en ese punto donde la tangente toca la curva:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{-\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} = -\frac{d[\text{Br}_2]}{dt}$$

El ultimo cociente es la derivada de la concentración con respecto al tiempo. Este limite es la definición de la

**Velocidad instantánea** de reacción.

# Velocidad instantánea y velocidad promedio

En la ecuación de arriba,  $d[\text{Br}_2]$  y  $dt$  representan cambios de concentración y de tiempo infinitesimalmente pequeños y se llaman diferenciales.

$$v_{\text{instantanea}} = -\frac{d[\text{Br}_2]}{dt}$$

El ultimo cociente es la derivada de la concentración con respecto al tiempo. Este limite es la definición de la **Velocidad instantánea** de reacción.

$$\begin{aligned} v_{\text{instantanea}} &= -\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{HCOOH}]}{dt} = \\ &= \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}^+]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{Br}^-]}{dt} = \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} \end{aligned}$$