



# ANUAL SAN MARCOS



[www.aduni.edu.pe](http://www.aduni.edu.pe)



# QUÍMICA

**CINÉTICA QUÍMICA**  
*Semana 30*

[www.aduni.edu.pe](http://www.aduni.edu.pe)

ACADEMIA  
**ADUNI**

**ANUAL**  
**SAN MARCOS**

## I. OBJETIVOS

Los estudiantes, al término de la sesión de clase serán capaces de:

1. **Interpretar** el significado de velocidad de reacción y conocer los factores que lo alteran.
2. **Calcular** la velocidad de la reacción mediante el modelamiento matemático de la cinética de la reacción, aplicando la **ley de velocidad**.
3. **Analizar** el mecanismo de una reacción compleja e identificar el paso determinante de la velocidad de la reacción.



## II. INTRODUCCIÓN

El conocimiento de la rapidez o velocidad de las reacciones químicas es de gran utilidad para el diseño de fármacos, el control de la contaminación y el procesamiento de alimentos, entre otros.

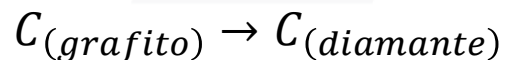
❑ Veamos algunos ejemplos:

### Reacción muy lenta



*grafito diamante*

De forma natural, al grafito le toma millones de años para transformarse en diamante.



### Reacción lenta



La humedad y la presencia de oxígeno en el medio ambiente permiten que el hierro (Fe) se oxide en unos meses.

### Reacción rápida



Una chispa eléctrica activa inmediatamente la reacción de combustión en la hornilla de una cocina.

## III. CONCEPTO

La cinética química estudia la **velocidad** o **rapidez** de las reacciones químicas, expresado por el cambio de concentración respecto al tiempo y los factores que lo alteran.

$$v = \pm \frac{\Delta[\text{sust.}]}{\Delta t} = \pm \frac{([\text{sust.}]_{\text{final}} - [\text{sust.}]_{\text{inicial}})}{\Delta t}$$

Donde: **Sustancia**  $\leftrightarrow$  **sust.**

$[\text{sust.}]$  = concentración molar de la sustancia (mol/L).

$v$  = velocidad (  $\frac{\text{mol}}{\text{L.s}}$ ,  $\frac{\text{M}}{\text{s}}$ ,  $\frac{\text{mol}}{\text{L.min}}$ ,  $\frac{\text{M}}{\text{min}}$ , .....)

$\Delta t$  = variación de tiempo

Uso del signo:

**+**: para un producto.

**-**: para un reactante.

- ❑ A partir del siguiente ejemplo determinaremos la velocidad de **consumo de A** y **formación de B**.

Condiciones de la rxn. química (T=40°C y V= 1L)		
tiempo	<b>1</b> A <sub>(g)</sub>	<b>2</b> B <sub>(g)</sub>
Inicio (t=0)	8 mol	0 mol
t= 2 min	5 mol	6 mol
t= 4 min	3 mol	10 mol
t = 6 min	2 mol	12 mol

❑ Calculando las velocidades:

Tiempo ( $\Delta t$ )	Velocidad A ( $v_A$ )	Velocidad B ( $v_B$ )
0 min – 2min	$v_A = - \frac{(5-8)}{2} = \mathbf{1,5} \frac{\text{M}}{\text{min}}$	$v_B = + \frac{(6-0)}{2} = \mathbf{3,0} \frac{\text{M}}{\text{min}}$
2min – 4 min	$v_A = - \frac{(3-5)}{2} = \mathbf{1,0} \frac{\text{M}}{\text{min}}$	$v_B = + \frac{(10-6)}{2} = \mathbf{2,0} \frac{\text{M}}{\text{min}}$
4 min – 6 min	$v_A = - \frac{(2-3)}{2} = \mathbf{0,5} \frac{\text{M}}{\text{min}}$	$v_B = + \frac{(12-10)}{2} = \mathbf{1,0} \frac{\text{M}}{\text{min}}$

Notamos que al inicio la velocidad de reacción es máxima, para “A” sería rapidez de consumo y para “B” rapidez de formación.

- ❑ Comparemos la proporción de las velocidades de las sustancias A y B:

$$\frac{v_A}{v_B} = \frac{1,5 \text{ M/min}}{3,0 \text{ M/min}} = \frac{1,0 \text{ M/min}}{2,0 \text{ M/min}} = \frac{0,5 \text{ M/min}}{1,0 \text{ M/min}} = \frac{1}{2}$$

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{(0 - 2) \text{ min}} \quad \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{(2 - 4) \text{ min}} \quad \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{(4 - 6) \text{ min}}$

- **CONCLUSIÓN:** La relación o proporción de sus velocidades guarda relación con sus **coeficientes estequiométricos**.

- En general, sea la siguiente reacción química.



Se cumple:

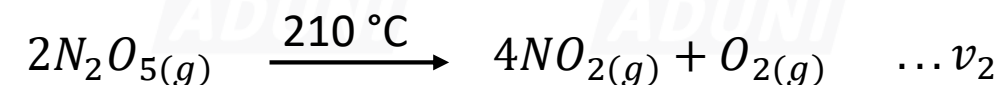
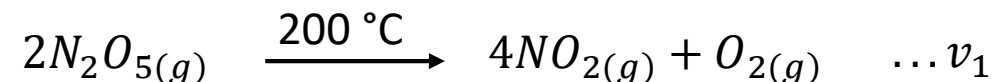
$$v = \frac{v_A}{a} = \frac{v_B}{b} = \frac{v_C}{c}$$

Donde: **a**, **b**, **c** son coeficientes estequiométricos.

## FACTORES QUE ALTERAN LA VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN QUÍMICA

### A) LA TEMPERATURA

Al aumentar la temperatura, las moléculas de los reactivos se mueven con mayor rapidez, chocan con mayor frecuencia y con mayor energía. El número de colisiones efectivas se incrementa y esto permite un aumento en la velocidad de la reacción.



Se cumple:

$$v_2 > v_1$$

#### ¿SABÍAS QUE...?

Las reacciones bacterianas que originan la descomposición de la leche se llevan a cabo más rápido a temperatura ambiente que cuando la leche se encuentra a una temperatura más baja en un refrigerador.

En lo **cuantitativo**, aproximadamente se duplica por cada 10°C de incremento de temperatura.

$$v_f = v_i \cdot 2^n \quad n = \frac{\Delta T}{10^\circ\text{C}} ; \quad \Delta T \text{ en } ^\circ\text{C}$$

### EJERCICIO

La velocidad de descomposición de una sustancia a 50°C es 2,5 M/s. ¿Cuánto sería la velocidad de descomposición a 70 °C?

### RESOLUCIÓN

$$v_i = 2,5 \text{ M/s}$$

$$n = \frac{(70-50)}{10} = 2$$

$$v_f = ?$$

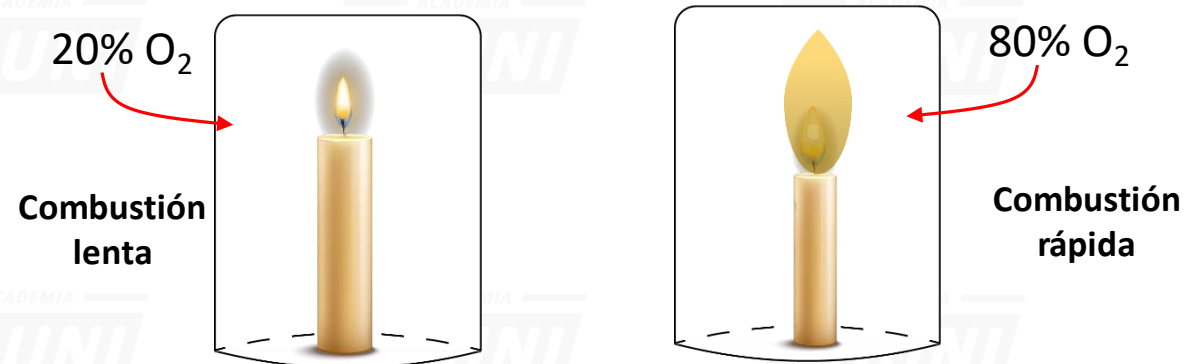
$$v_f = v_i \cdot 2^n$$

Reemplazando :  $v_f = (2,5\text{M/s}) \cdot 2^2$

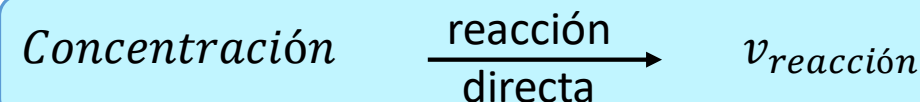
$$v_f = 10 \text{ M/s}$$

### B) LA CONCENTRACIÓN DE LOS REACTIVOS

Al aumentar la concentración de los reactivos, aumentará su frecuencia de colisiones y favorecerá la formación de productos.



Se cumple:





## C) GRADO DE DIVISIÓN O SUPERFICIE DE CONTACTO D) NATURALEZA DE LOS REACTIVOS

Los reactantes finamente divididos presentan mayor superficie de contacto y la velocidad de reacción aumenta.



Reacción lenta



Reacción rápida

Se cumple:

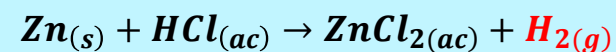
Mayor grado de división  $\xrightarrow{\text{reacción directa}}$   $v_{\text{reacción}}$

## ¿SABÍAS QUE...?

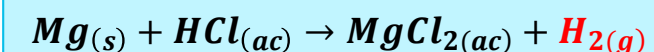
Los alimentos al estar cortados en partes más pequeñas, su cocción es más rápida que si estuvieran enteras.

No todas las reacciones de combustión suceden a la misma velocidad, ni todas las reacciones de oxidación se dan con la misma velocidad.

Cada reacción tiene una velocidad determinada por la facilidad con la que sus reactivos pueden llevar a cabo el proceso químico en cuestión.



reacción lenta



reacción más rápida



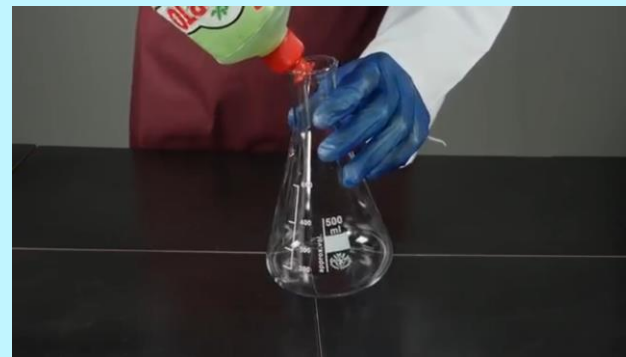
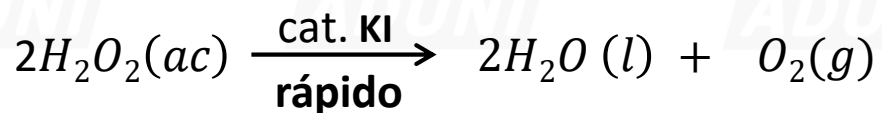
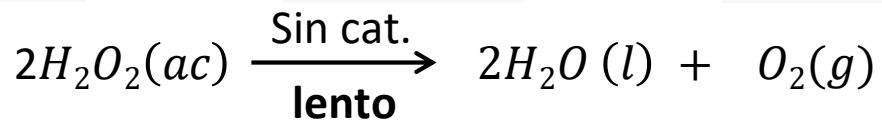
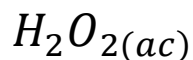
## E) PRESENCIA DE UN CATALIZADOR

Son sustancias que sin experimentar “**ningún cambio neto**” modifican la velocidad de reacción debido a que hace variar la energía de activación (no altera el calor de reacción:  $\Delta H$ )

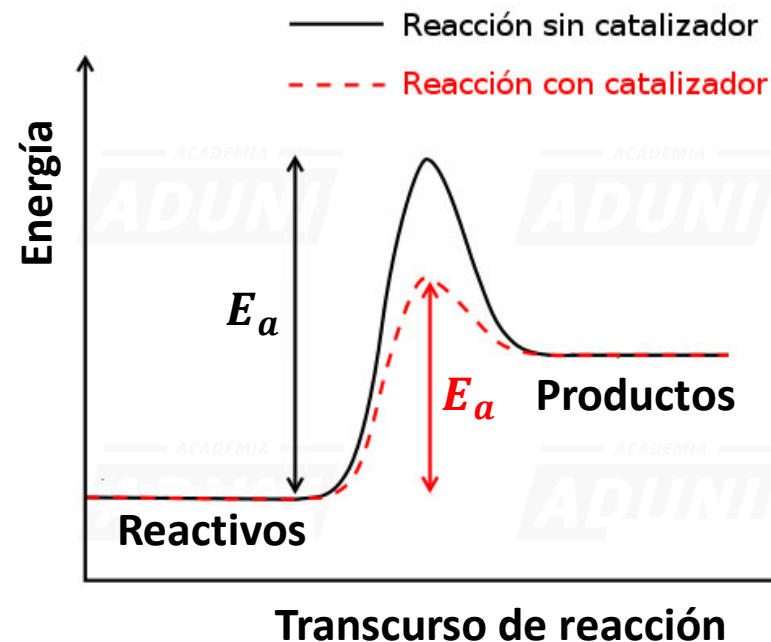
### TIPOS:

- **Catalizador:** hacen que aumente la velocidad pues consiguen que baje la energía de activación (Catalizador +).
- **Inhibidor:** hacen que disminuya la velocidad pues consiguen que aumente la energía de activación (Catalizador -).

**EJEMPLO:** Descomposición del peróxido de hidrógeno



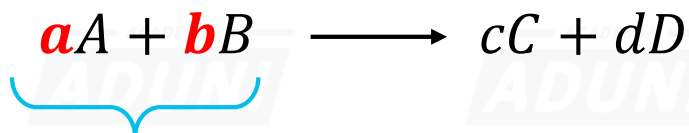
Descomposición rápida del peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), por acción del yoduro de potasio (KI), el lavavajillas se usa para incrementar la formación de gases.



## EXPRESIÓN DE LA LEY DE VELOCIDAD

Ecuación en la que se relaciona la velocidad de reacción con la concentración de los reactivos y la constante de velocidad.

Para la reacción general:



**Reactivos**

La expresión de la ecuación de velocidad es:

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

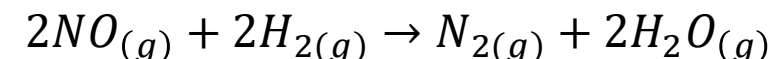
**Donde:**

k: constante específica de velocidad  
(su valor varía con la temperatura).  
(x,y) se obtienen experimentalmente

- x : orden de la reacción respecto de "A".
- y : orden de la reacción respecto de "B".
- (x + y) : es el orden total de la reacción.
- Si  $x = a$  ;  $y = b$  , la reacción será elemental.
- Si  $x \neq a$  o  $y \neq b$  , la reacción será no elemental.

## EJERCICIO

La reacción del óxido nítrico con hidrógeno a 1280 °C es



A partir de los siguientes datos, medidos a dicha temperatura, determine la ley de velocidad y calcule el orden global de la reacción.

Experimento	[NO]	[H <sub>2</sub> ]	VELOCIDAD INICIAL (M/s)
1	$5,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-5}$
2	$10,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^{-5}$
3	$10,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$10,4 \times 10^{-5}$

## RESOLUCIÓN

Supongamos que la ley de velocidad tiene la forma

$$velocidad = K[NO]^x[H_2]^y$$

Los experimentos 1 y 2 muestran que cuando se duplica la concentración de NO a una concentración constante de  $H_2$ , la velocidad se cuadruplica. Así, la reacción es de segundo orden respecto de NO. Los experimentos 2 y 3 indican que al duplicar la concentración de  $H_2$  a una concentración constante de NO, la velocidad se duplica; entonces la reacción es de primer orden respecto de  $H_2$ . La ley de velocidad estará dada por.

$$velocidad = K[NO]^2[H_2]$$

- Lo que muestra que es una reacción de (2+1) o tercer orden global.
- Se observa que el orden del  $H_2$  no coincide con su coeficiente (reacción **no elemental**).

## MECANISMO DE UNA REACCIÓN

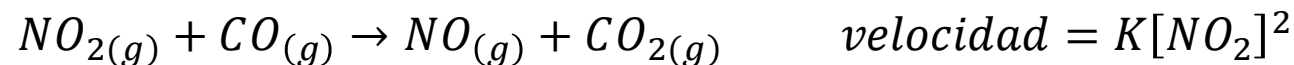
Es la secuencia de pasos elementales por la que los reactivos se convierten en productos.

**Un intermediario de reacción**, es una especie que se produce y luego se consume por completo durante una reacción de múltiples pasos; generalmente es de vida corta.

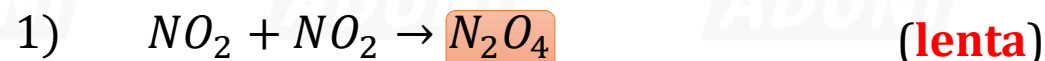
El paso determinante de la velocidad de una reacción compleja es su **paso lento**.

## EJEMPLO

Considere la reacción compleja y su ley de velocidad:



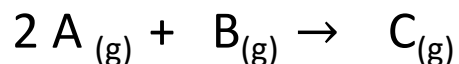
- Su mecanismo de reacción:



Intermediario:  $N_2O_4$

El paso determinante de la velocidad de este mecanismo comprende una colisión **bimolecular** entre dos moléculas de  $NO_2$ .

**Ejercicio :** Para la siguiente reacción **elemental** y a temperatura constante, responda que pasa con la velocidad de reacción, si las concentraciones de las sustancias reactivas se reducen a la mitad?



### RESOLUCIÓN

La velocidad directa de reacción será:

$$v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$$

Al reducir las concentraciones de A y B a la mitad, se tendrá:

$$v_f = k \cdot \frac{[A]^2}{4} \cdot \frac{[B]}{2} = \frac{v}{8}$$

RESPUESTA

**La velocidad se reduce a la octava parte**

**Ejercicio :** Para una reacción elemental :  $A + B \rightarrow C$

Se cumple que cuando las concentraciones de los reactivos son iguales a  $0,5 M$  , la velocidad directa es  $0,01 \text{ mol/L.s}$  . Determine a la misma temperatura, cuanto valdrá la velocidad directa final, si la concentración de A disminuye en  $0,3 M$  y la concentración de B disminuye en  $0,1 M$ .

### RESOLUCIÓN

La ecuación de velocidad será:  $v = k \cdot [A][B]$

Con la primera parte de la información , hallamos K

$$0,01 = k \cdot [0,5][0,5] \Rightarrow k = 4 \times 10^{-2} \text{ L/mol.s}$$

Como la temperatura es constante, k es el mismo valor , pero:

$$[A]_f = 0,5 - 0,3 = 0,2 M$$

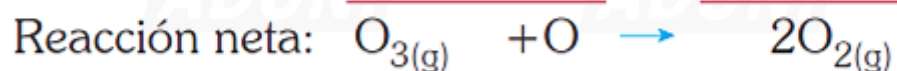
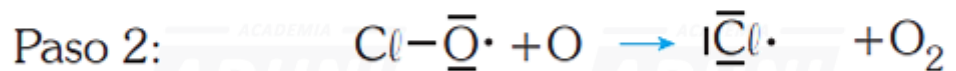
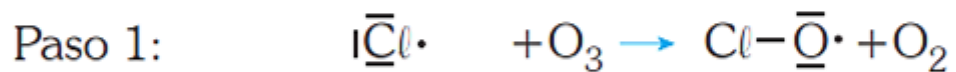
$$[B]_f = 0,5 - 0,1 = 0,4 M$$

Reemplazando en la ecuación de velocidad, se tendrá:

$$v_f = k \cdot [A]_f \cdot [B]_f = 4 \times 10^{-2} \cdot (0,2) \cdot (0,4) = \mathbf{3,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L.s}}$$

## UNMSM 2020-I

En 1974, Molina y Sherwood demostraron que, cuando los clorofluorocarbonos ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) se exponen a la radiación ultravioleta de alta energía, se descomponen para formar radicales de cloro que podrían causar problemas al catalizar la destrucción del ozono de la estratósfera. Considerando una representación simplificada de la reacción que explicaría dicho fenómeno

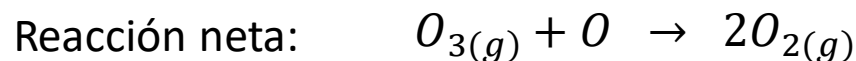
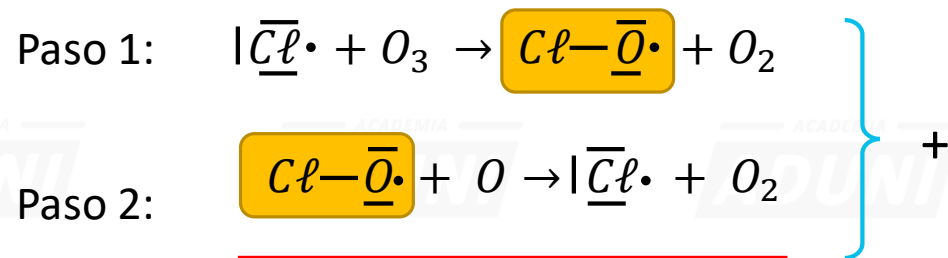


Identifique la especie intermediaria.

- A)  $\text{Cl}-\underline{\underline{\text{O}}}\cdot$    B)  $\text{O}_2$    C)  $\text{I}\underline{\underline{\text{Cl}}}\cdot$    D)  $\text{O}$

## RESOLUCIÓN

El intermediario es la especie que en un paso se forma y en otro paso se consume.



Clave A

El radical cloro ( $\text{I}\underline{\underline{\text{Cl}}}\cdot$ ), actúa como catalizador reaccionando en el primer paso para formar el intermediario y formándose en el segundo paso, tener en cuenta que los catalizadores no participan en la reacción global.



## UNMSM 2019-I

La descomposición  $N_2O_{5(g)} \rightarrow N_2O_{4(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$  ocurre mediante una reacción sencilla a  $325^\circ\text{C}$ . ¿Cuál será la concentración final, en mol/L, de  $N_2O_5$  a los 200 segundos, luego de haber iniciado la reacción con una concentración inicial del  $N_2O_{5(g)}$  de  $6,50 \times 10^{-4}$  mol/L y cuando el valor de  $k$  es  $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ?

- A)  $6,50 \times 10^{-5}$     B)  $2,50 \times 10^{-7}$     C)  $6,25 \times 10^{-4}$   
 D)  $5,85 \times 10^{-4}$     E)  $3,25 \times 10^{-7}$

## RESOLUCIÓN

En el problema:

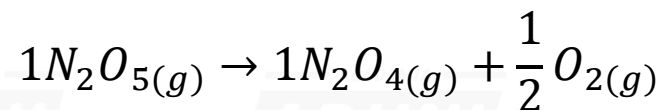
Se trata de una reacción elemental,  $T = 325^\circ\text{C}$

**Inicio (i):**

$$t_i = 0 \text{ s} \rightarrow [N_2O_5] = 6,5 \times 10^{-4} \text{ M} = ??$$

**Final (f):**

$$t_f = 200 \text{ s} \rightarrow [N_2O_5] = x \text{ M} = ??$$



Su ley de velocidad:

$$v = k[N_2O_5]^1$$

Al inicio:

$$v = 5 \times 10^{-4} (6,5 \times 10^{-4}) = 32,5 \times 10^{-8} \text{ M/s}$$

$$v_{N_2O_5} = -\frac{\Delta [\quad]}{\Delta t} = -\frac{[\quad]_f - [\quad]_i}{\Delta t} = \frac{[\quad]_i - [\quad]_f}{\Delta t}$$

Entonces:

$$32,5 \times 10^{-8} = \frac{6,5 \times 10^{-4} - x}{200}$$

$$\therefore x = 5,85 \times 10^{-4} \text{ M}$$

## VIII. BIBLIOGRAFÍA

- **Química, colección compendios académicos UNI; Lumbreras editores**
- **Química, fundamentos teóricos y aplicaciones; 2019 Lumbreras editores.**
- **Química, fundamentos teóricos y aplicaciones.**
- **Fundamentos de química, Ralph A. Burns; 2003; PEARSON**
- **Química, segunda edición Timberlake; 2008, PEARSON**
- **Química un proyecto de la ACS; Editorial Reverte; 2005**
- **Química general, Mc Murry-Fay quinta edición**

