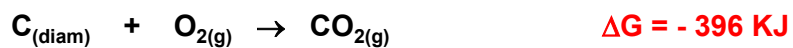


Cap. 13 Chang

CINÉTICA QUÍMICA

CINÉTICA QUÍMICA

- ☛ Estudia las velocidades de las reacciones químicas y los mecanismos por los cuales se producen
- ☛ Si una reacción es termodinámicamente favorable puede ocurrir, aunque no necesariamente a una velocidad observable.

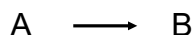


FACTORES QUE AFECTAN A LA VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN.

- **Naturaleza de los reactivos.**
- **Estado físico.**
- **Superficie de contacto o grado de pulverización**
(en el caso de sólidos)
- **Concentración de los reactivos.**
 - Al aumentar, aumenta la velocidad.
- **Temperatura.**
 - Al aumentar, aumenta la velocidad.
- **Presencia de catalizadores.**
 - Modifica la velocidad.

Cinética química

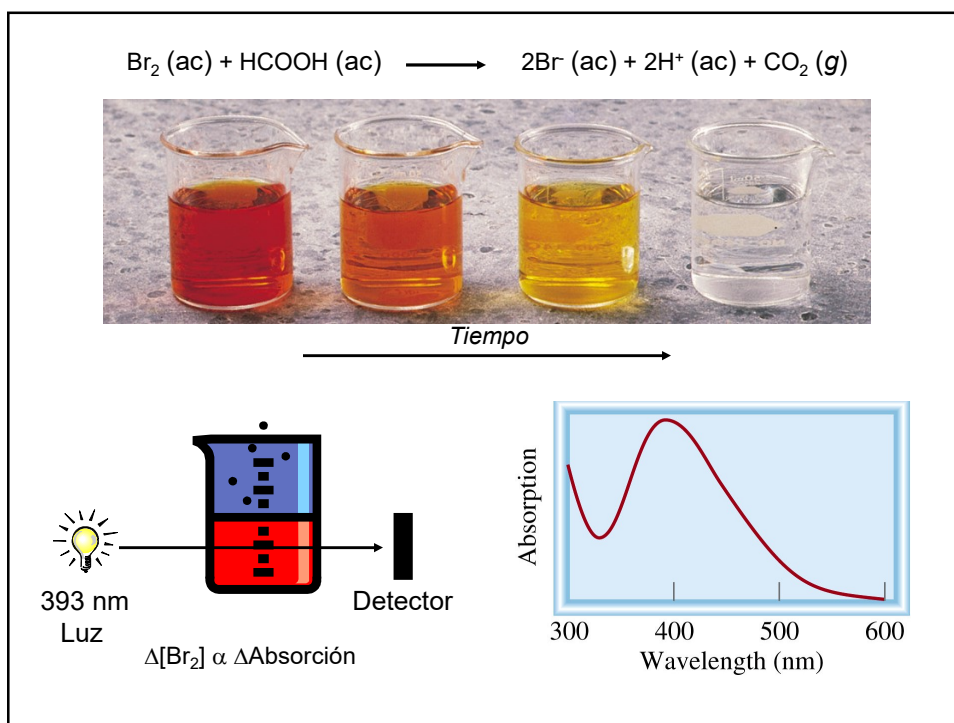
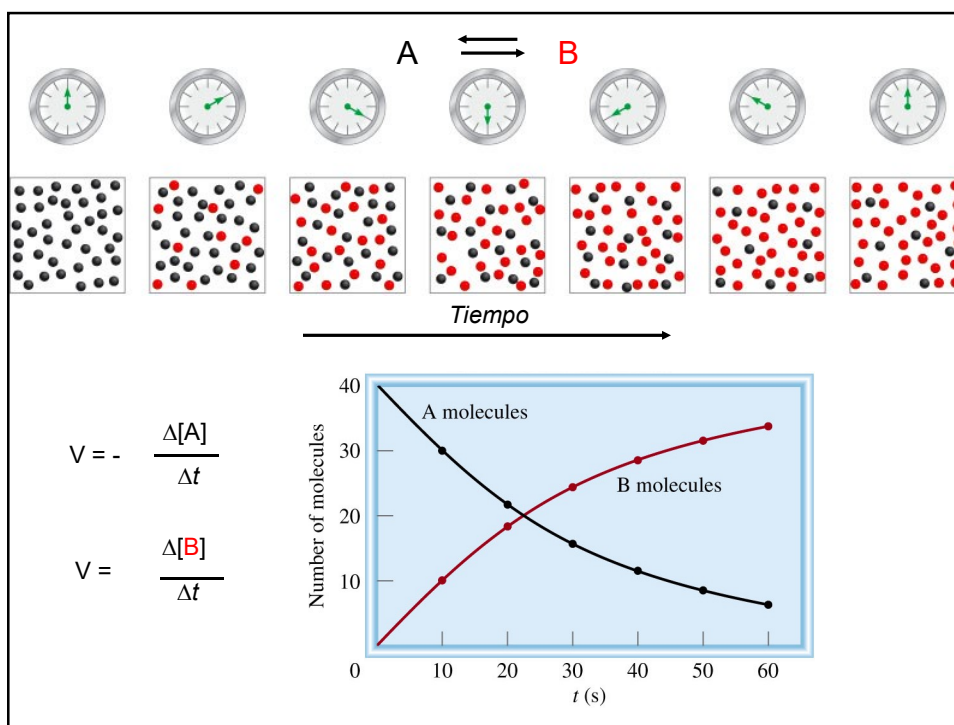
La **velocidad de reacción** es el cambio de la concentración de un reactivo o un producto por unidad de tiempo (M/s).

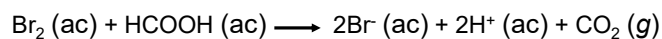


$$v = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \Delta[A] = \text{Cambio de concentración en A respecto a un periodo de tiempo } \Delta t.$$

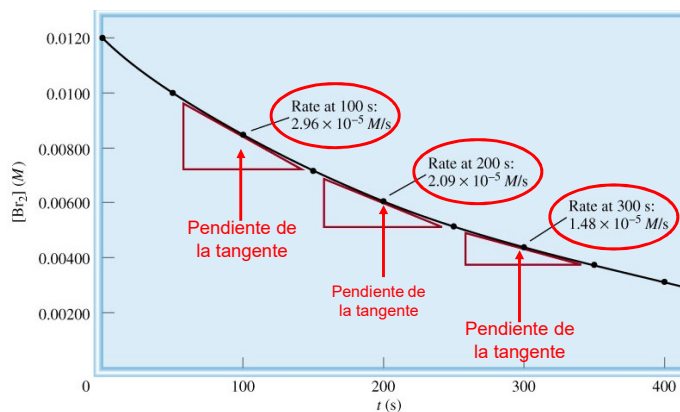
$$v = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} \quad \Delta[B] = \text{Cambio de concentración en B respecto a un periodo de tiempo } \Delta t.$$

La [A] decrece con el tiempo, entonces $\Delta[A]$ es negativo.





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



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

Velocidad instantánea = Velocidad en un tiempo específico

TABLE 13.1

Rates of the Reaction Between Molecular Bromine and Formic Acid at 25°C

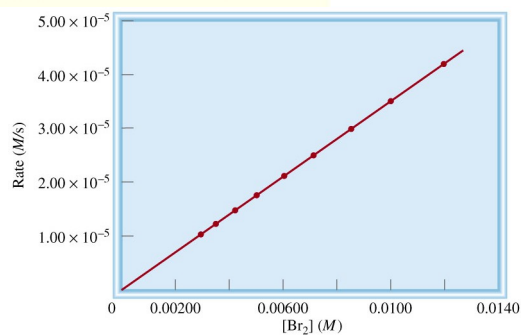
Time (s)	[Br ₂] (M)	Rate (M/s)	$k = \frac{\text{rate}}{[\text{Br}_2]} (\text{s}^{-1})$
0.0	0.0120	4.20×10^{-5}	3.50×10^{-3}
50.0	0.0101	3.52×10^{-5}	3.49×10^{-3}
100.0	0.00846	2.96×10^{-5}	3.50×10^{-3}
150.0	0.00710	2.49×10^{-5}	3.51×10^{-3}
200.0	0.00596	2.09×10^{-5}	3.51×10^{-3}
250.0	0.00500	1.75×10^{-5}	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}

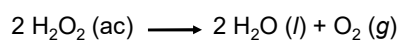
Velocidad $\propto [\text{Br}_2]$

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

$$k = \frac{V}{[\text{Br}_2]}$$

$$k \approx 3.50 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$





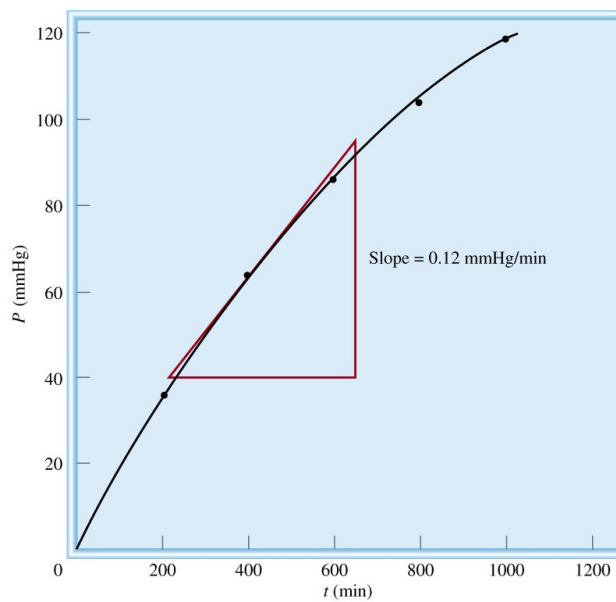
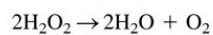
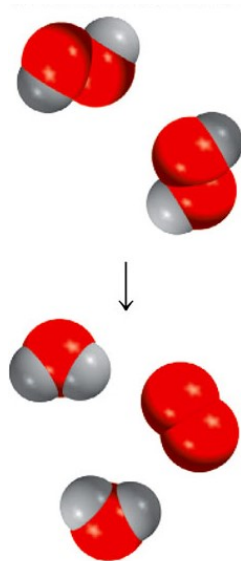
$$PV = nRT$$

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

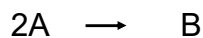
$$[\text{O}_2] = \frac{1}{RT} P$$

$$\text{Veloc} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{RT} \frac{\Delta P}{\Delta t}$$

Medir ΔP respecto al tiempo

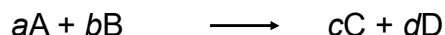


Velocidad de reacción y estequiometría



Dos moles de A desaparecen por cada mol de B que se forme.

$$V = - \frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \qquad V = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$



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

Escriba la expresión de velocidad 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 la siguiente reacción, la velocidad de formación de H_2 es 0,078 M/s. a) A que velocidad se está formando el P_4 y b) con que velocidad esta reaccionado la PH_3 ?



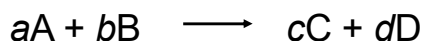
$$V = - \frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{PH}_3]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{P}_4]}{\Delta t} = \frac{1}{6} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}$$

$$\frac{\Delta[\text{P}_4]}{\Delta t} = \frac{1}{6} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{6} \cdot 0,078 \text{ M/s} = 0,013 \text{ M/s}$$

$$- \frac{\Delta[\text{PH}_3]}{\Delta t} = \frac{4}{6} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{4}{6} \cdot 0,078 \text{ M/s} = 0,052 \text{ M/s} \qquad \frac{\Delta[\text{PH}_3]}{\Delta t} = - 0,052 \text{ M/s}$$

Ley de la velocidad

La **ley de la velocidad** expresa el producto de la concentración de los reactivos elevados a una potencia llamada orden de reacción.



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

La reacción es de orden **x** respecto a A

La reacción es de orden **y** respecto a B

La reacción general es de orden **(x + y)**



TABLE 13.2 Rate Data for the Reaction Between F_2 and ClO_2

$$V = k [F_2]^x [ClO_2]^y$$

$[F_2] (M)$	$[ClO_2] (M)$	Initial Rate (M/s)
1. 0.10	0.010	1.2×10^{-3}
2. 0.10	0.040	4.8×10^{-3}
3. 0.20	0.010	2.4×10^{-3}

Duplicando $[F_2]$ con $[ClO_2]$ constante, la velocidad se duplica. Por lo tanto $X = 1$

Cuadruplicando $[ClO_2]$ con $[F_2]$ cte, la velocidad se aumenta 4 veces. Por lo tanto $y = 1$

$$V = k [F_2][ClO_2]$$

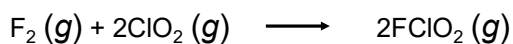
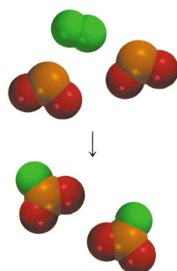
La reacción es de orden 1 con respecto a F_2

La reacción es de orden 1 con respecto a ClO_2

El orden global de la reacción es **2**

Leyes de la velocidad

- Las leyes de la velocidad son **determinadas** experimentalmente.
- El orden de la reacción **siempre** es definido en términos de las concentraciones del reactivo (no del producto)
- La orden de un reactivo **no está** relacionado con el coeficiente estequiométrico del reactivo en la ecuación química balanceada.



$$V = k [\text{F}_2][\text{ClO}_2]$$

Ejemplo: Indique los órdenes de reacción total y parciales de las reacciones:



– Reacción de segundo orden (1 + 1)

– De primer orden respecto al H_2 y de primer orden respecto al I_2 .

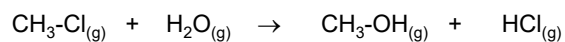


– Reacción de orden $3/2$ (1 + $1/2$)

– De primer orden respecto al H_2 y de orden $1/2$ respecto al Br_2 .

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA ECUACIÓN DE VELOCIDAD

Ejemplo: Determinar el orden de reacción :



Experiencia	[CH ₃ -Cl] (mol/L)	[H ₂ O] (mol/L)	v (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,25	0,25	2,83
2	0,50	0,25	5,67
3	0,25	0,5	11,35

usando los datos de la tabla. $v = k \cdot [\text{CH}_3\text{-Cl}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$

$$k = \frac{V}{[\text{CH}_3\text{-Cl}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} = 181,12 \frac{1}{\text{M}^2 \text{ s}}$$

Considere una reacción química entre los compuestos A y B, que es de primer orden respecto de A y de segundo orden respecto de B. De la información dada abajo complete los espacios en blanco.

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

Experimento	Velocidad(M/s)	[A]	[B]
1	0.150	1.00M	0.200M
2	0.3	2.00M	0.200M
3	1.2	2.00M	0.400M

$$0.150 \text{ M/s} = k \cdot [1.\text{M}] \cdot [0.2\text{M}]^2$$

$$k = 3,75 \frac{1}{\text{M}^2 \text{ s}}$$

Reacciones de orden cero:

para la reacción del tipo $A \rightarrow \text{productos}$

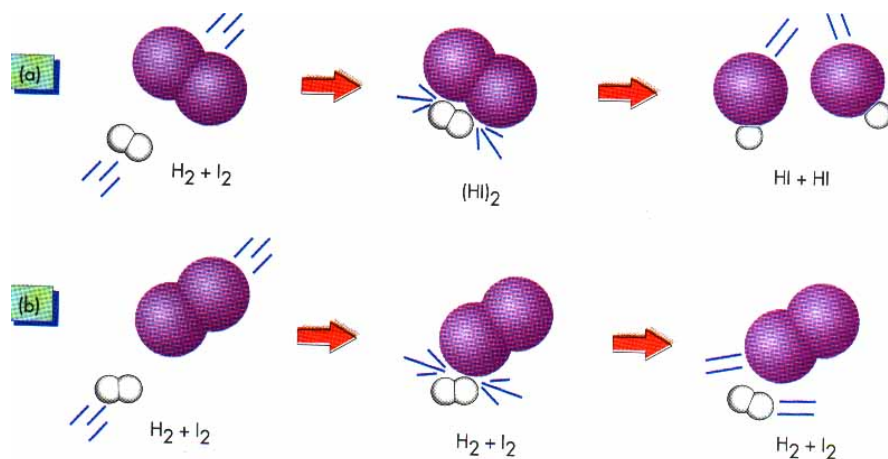
$$v = k [A]^0 = k$$

Orden	Ley de velocidad	Unidades de K
0	$v = k$	M/s
1	$v = k [A]$	1/s
2	$v = k [A]^2$	1/(M.s)

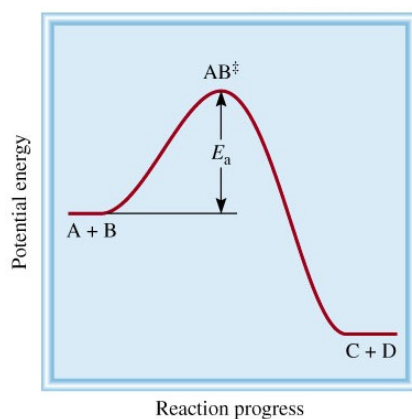
TEORÍA DE LAS COLISIONES. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (E_a).

- ☛ El número de moléculas de productos es proporcional al número de choques entre las moléculas de los reactivos.
- ☛ De éstos choques, no todos son efectivos
 - porque no tienen la energía necesaria para constituir el **“complejo activado”**.
 - porque no tienen la orientación adecuada.
- ☛ La energía de activación es la necesaria para formar el “complejo activado”, a partir del cual la reacción transcurre de forma natural.

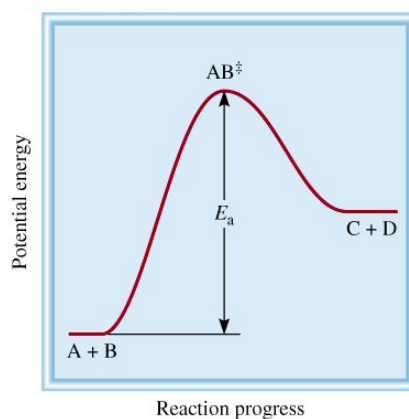
ORIENTACIÓN EN EL CHOQUE



Reacción exotérmica

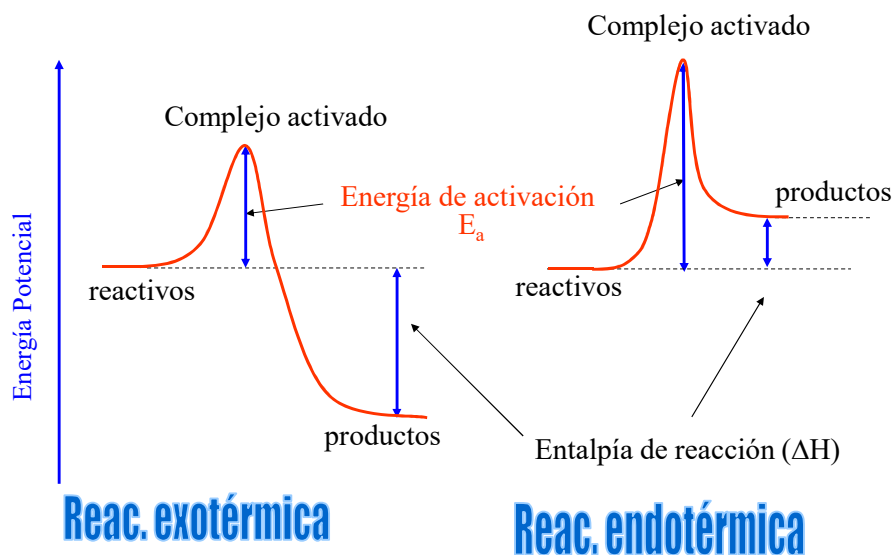


Reacción endotérmica



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

PERFIL DE UNA REACCIÓN

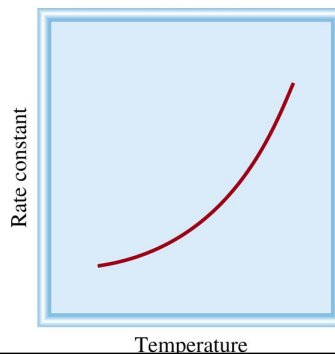


Dependencia de la Cte de Velocidad con la Temperatura - Ecuación de Arrhenius

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

- k = const. de velocidad
- E_a = Energía de Activación (KJ/mol)
- A = Factor de frecuencia (frecuencia de las colisiones)
- T = temp. Absoluta (K)
- R = constante de los gases (8.314 J/K.mol)
- Normalmente se expresa de forma logarítmica para calcular E_a .

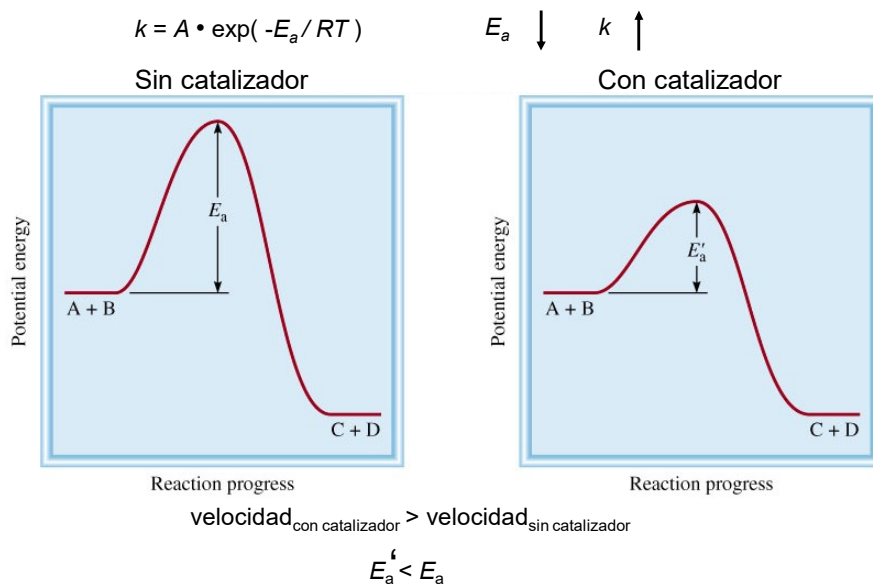
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$



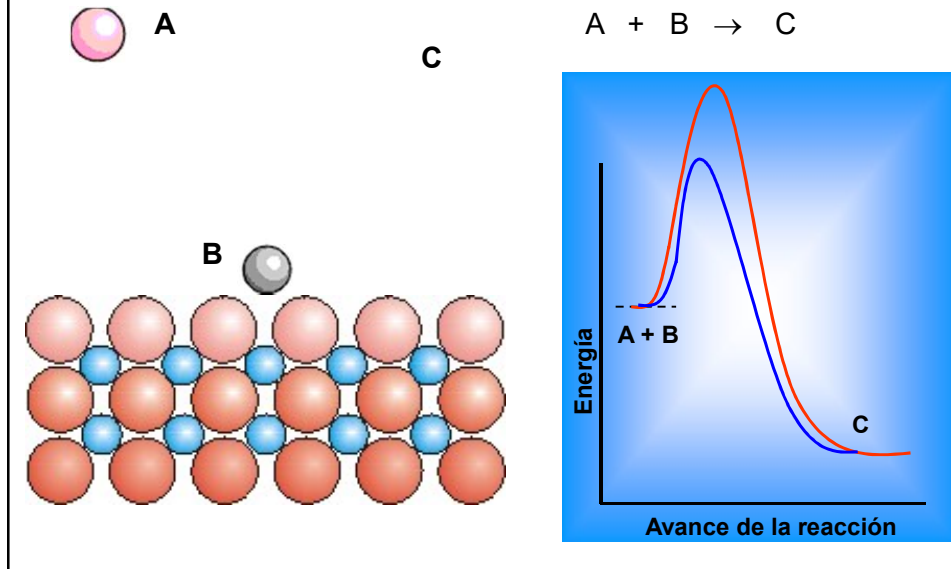
CATALIZADORES

- Intervienen en alguna etapa de la reacción pero no se modifican pues se recuperan al final y no aparece en la ecuación global ajustada.
- Modifican el mecanismo y por tanto E_a .
- Las reacciones catalizadas también pueden clasificarse en:
 - Homogéneos: en la misma fase que los reactivos.
 - Heterogéneos: se encuentra en distinta fase.

Un **catalizador (positivo)** es una sustancia que incrementa la velocidad de la reacción disminuyendo la Energía de activación.



CATALISIS HETEROGÉNEA



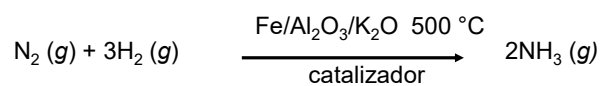
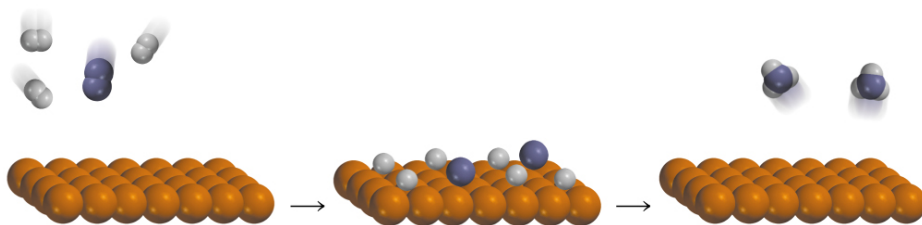
En una **catálisis heterogénea**, los reactivos y el catalizador están en diferentes fases.

- Síntesis de Haber para el amoníaco
- Proceso de Ostwald para la producción de ácido nítrico.
- Convertidores catalíticos

En una **catálisis homogénea**, los reactivos y el catalizador están dispersos en una sola fase, por lo regular líquida.

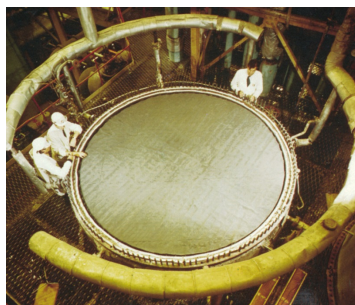
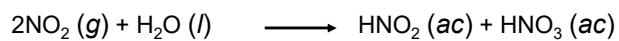
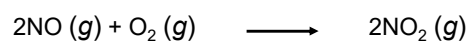
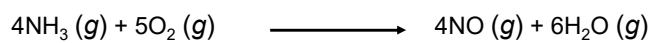
- Catálisis ácida
- Catálisis básica o alcalina

Proceso Haber

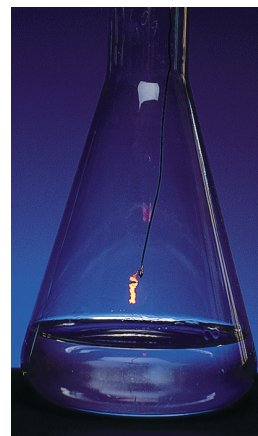


Proceso Ostwald

Pt-Rh catalizador 800 °C

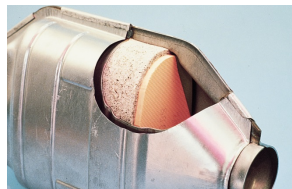
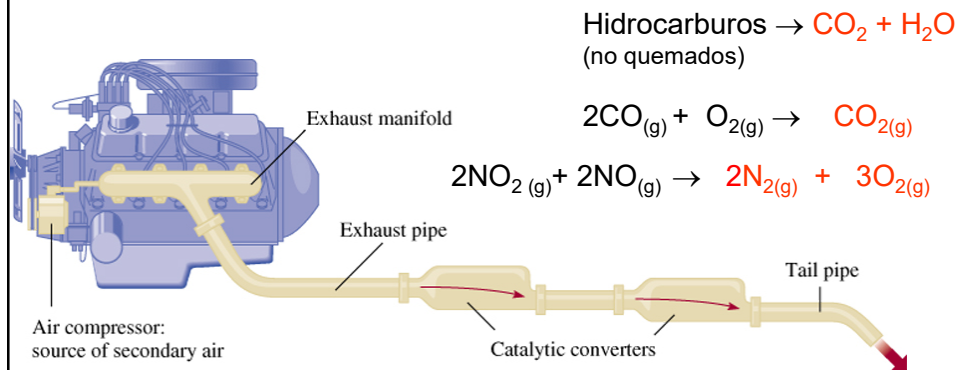


Catalizadores Pt-Rh usados en el Proceso Ostwald



Alambre caliente Pt sobre una solución de NH_3

CONVERTIDORES CATALÍTICOS



Componentes activos: Rh, Pd y Pt
El Pt cataliza la oxidación del CO e hidrocarburos, y el Rh al NO y NO₂ en elementos libres.