

Química General II

UNIDAD 3: Cinética Química

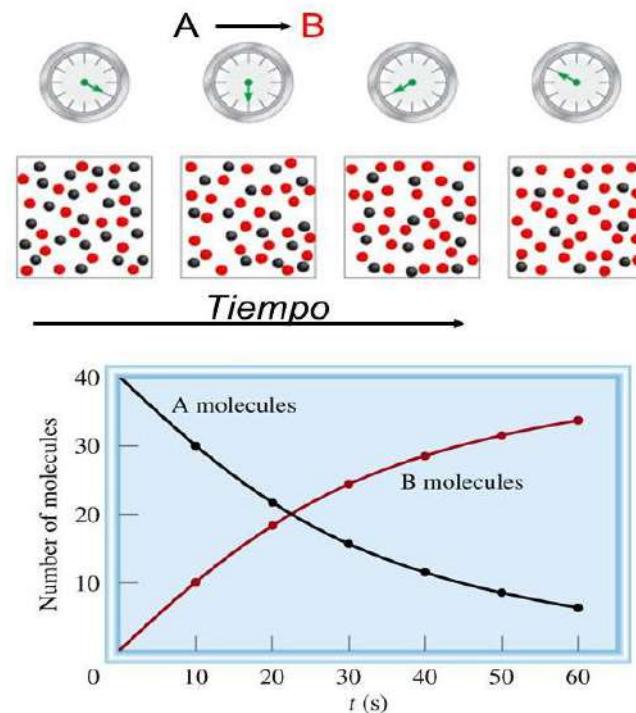
Prof. Myleidi Vera Otero

mylevera@udec.cl

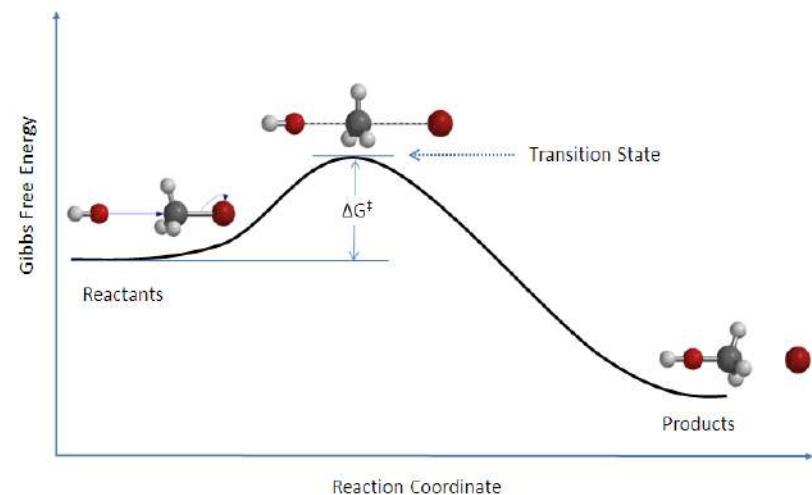
Contenidos de la clase

Unidad 3: Cinética Química

- Dependencia de las constantes de velocidad respecto a la energía de activación y la temperatura.
- Diagramas de reacción.
- Ecuación de Arrhenius.
- Mecanismos de reacción y molecularidad.
- Catálisis, catalizador, catálisis heterogénea.

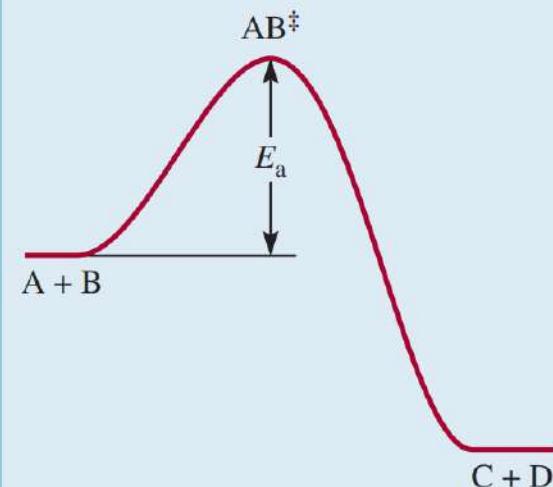


Dependencia de las k respecto a la Ea y la temperatura



¿Cuál de estas dos reacciones es exotérmica?

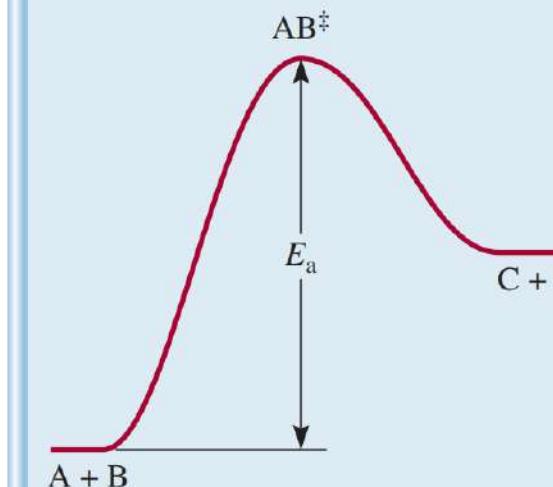
Energía potencial



Avance de la reacción

a)

Energía potencial



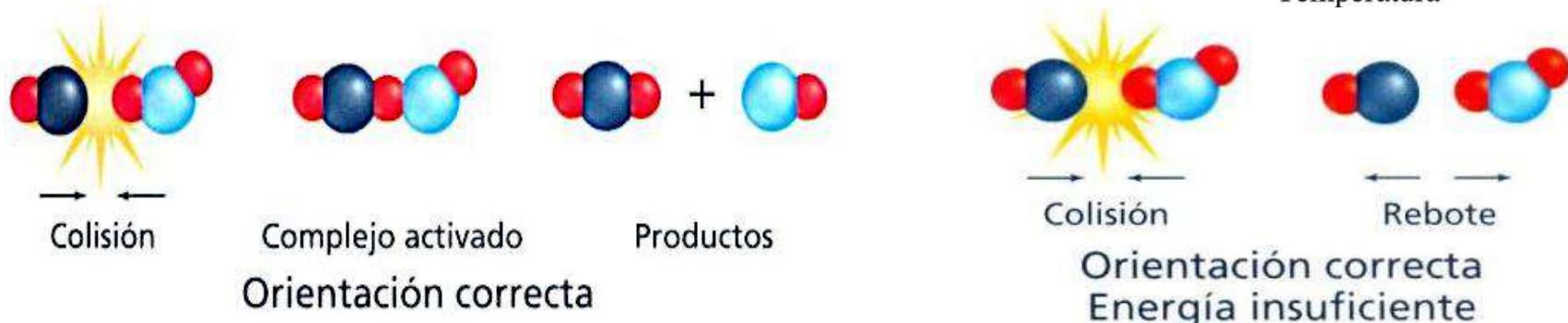
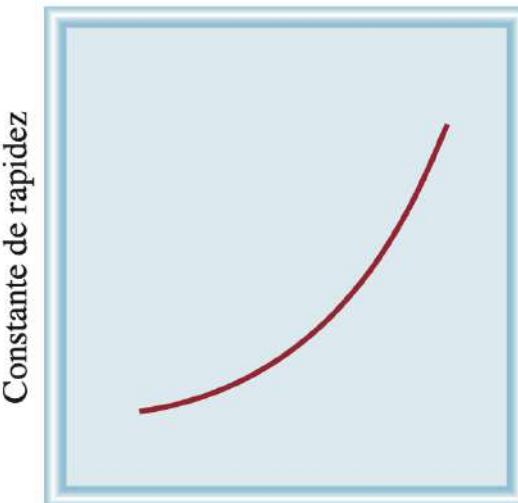
Avance de la reacción

b)

Dependencia de las k respecto a la Ea y la temperatura

Las velocidades de la mayoría de las reacciones químicas aumentan conforme se incrementa la temperatura.

Las velocidades de reacción son ven influidas por las concentraciones de los reactivos y por la temperatura. El **modelo de colisiones**, basado en la **teoría cinética molecular** explica estos dos efectos en el nivel molecular.

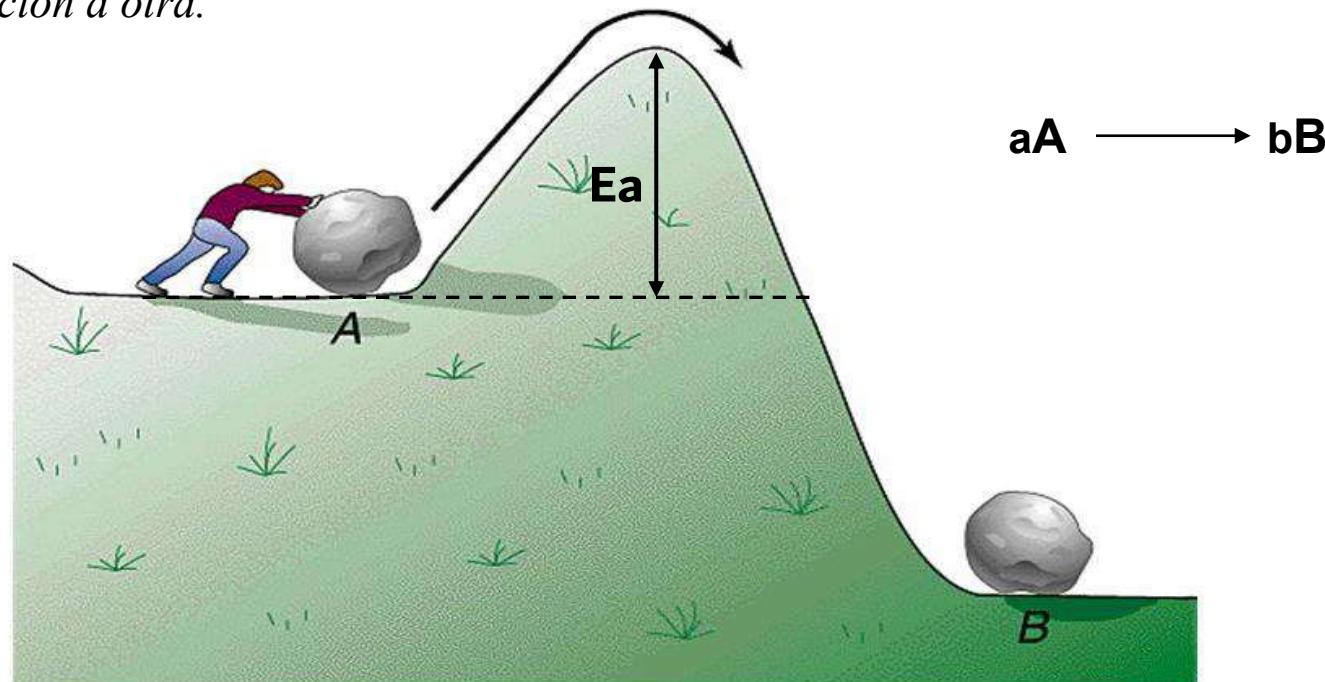


Para que una reacción se lleve a cabo, se necesita más que una simple colisión. En la mayoría de las reacciones, solo una fracción mínima de colisiones origina una reacción.

Dependencia de las k respecto a la Ea y la temperatura

Energía de activación (Ea)

Es la energía mínima requerida para iniciar una reacción química, su valor varía de una reacción a otra.



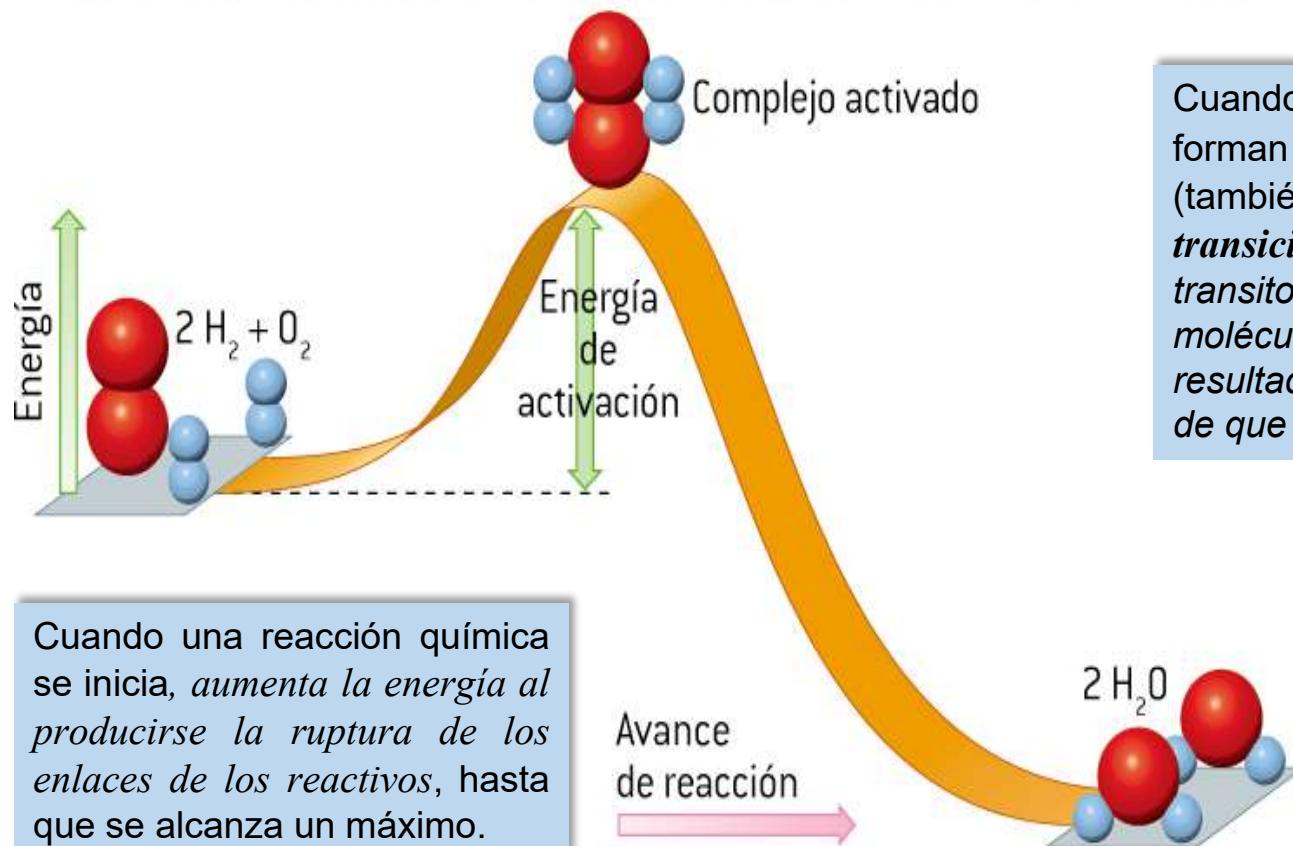
Las moléculas requieren una cierta cantidad mínima de energía para romper los enlaces existentes durante una reacción química. Puede pensarse en la Ea como una barrera que evita que reaccionen las moléculas menos energéticas.

Dependencia de las k respecto a la Ea y la temperatura

Diagramas de reacción

Son representaciones gráficas que muestran los cambios de energía potencial a medida que los reactivos se van convirtiendo en productos.

ENERGÍA DE ACTIVACIÓN Y FORMACIÓN DE PRODUCTOS DE REACCIÓN



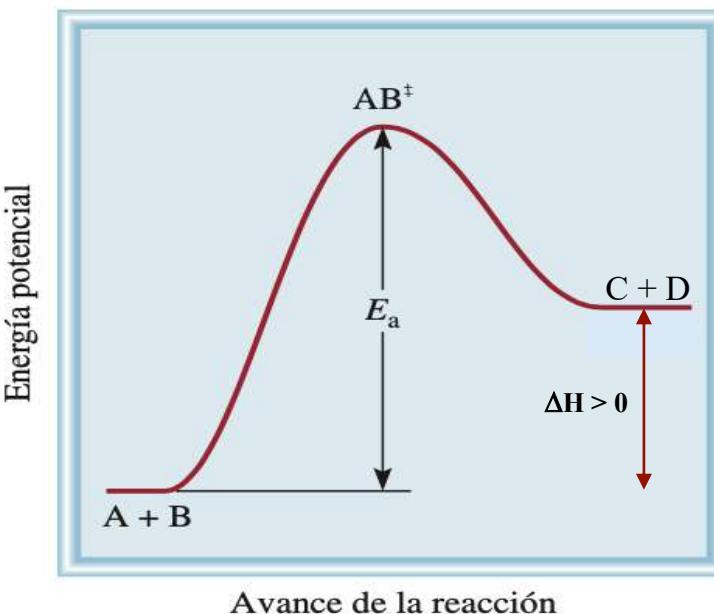
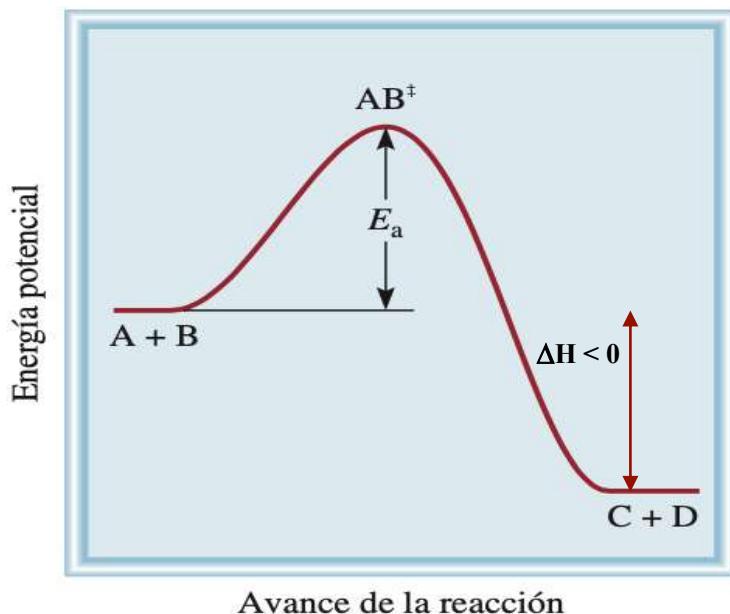
Cuando una reacción química se inicia, aumenta la energía al producirse la ruptura de los enlaces de los reactivos, hasta que se alcanza un máximo.

Cuando las moléculas chocan, forman un *complejo activado* (también denominado *estado de transición*), que es una especie transitoria formada por las moléculas de los reactivos como resultado de una colisión, antes de que formen el producto.

Dependencia de las k respecto a la Ea y la temperatura

Diagramas de reacción

Para la reacción:

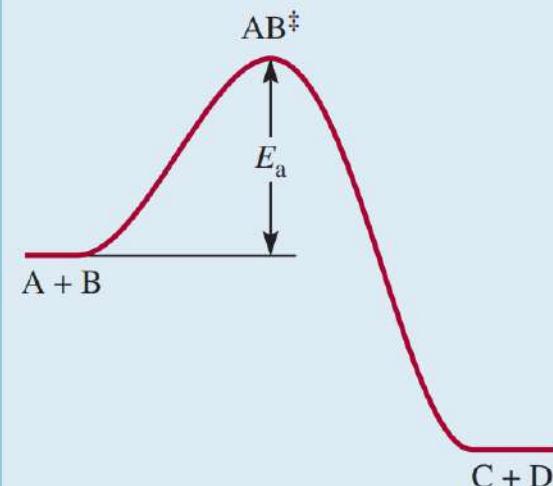


Si los productos son más estables (menos energía potencial) que los reactivos, la reacción se verá acompañada por liberación de calor (reacción exotérmica).

Si los productos son menos estables (mayor energía potencial) que los reactivos, la mezcla de reacción absorberá calor de los alrededores (reacción endotérmica).

¿Cuál de estas dos reacciones es exotérmica?

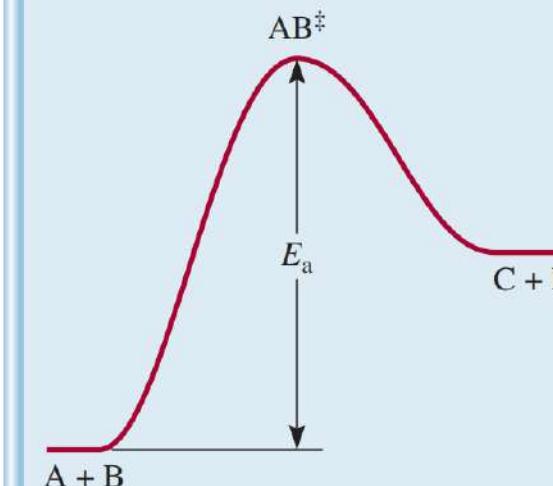
Energía potencial



Avance de la reacción

a)

Energía potencial



Avance de la reacción

b)

Dependencia de las k respecto a la Ea y la temperatura

La ecuación de Arrhenius

La dependencia de la constante de velocidad de una reacción con respecto a la temperatura se expresa mediante la *ecuación de Arrhenius*:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

A: factor de frecuencia

Ea: energía de activación (kJ/mol)

R: constante universal de los gases (8.314 J/k. mol)

Debido al signo negativo asociado al exponente Ea/RT , la constante de velocidad (k) disminuye cuando aumenta la energía de activación (Ea) y aumenta con el incremento de la temperatura.

Dependencia de las k respecto a la Ea y la temperatura

La ecuación de Arrhenius

La ecuación se expresa de una forma más útil aplicando el logaritmo natural en ambos lados:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$



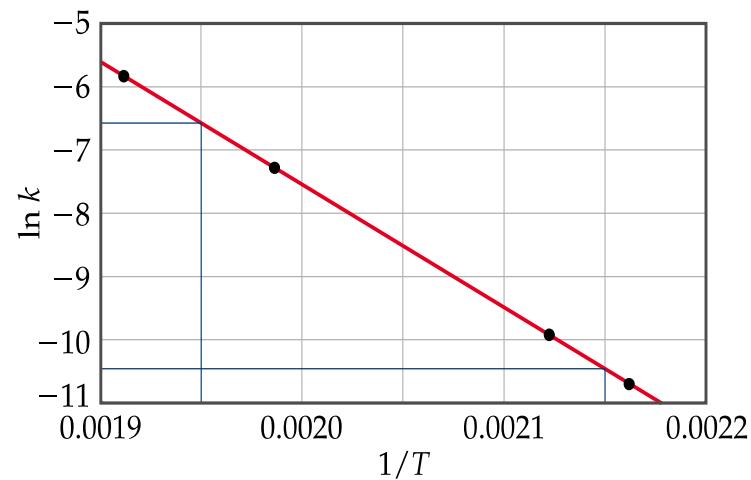
$$\ln k = \ln Ae^{-E_a/RT}$$



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

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

$$\begin{array}{c} \uparrow \\ y = m x + b \end{array}$$



La gráfica de $\ln k$ contra $1/T$ da una línea recta cuya pendiente m es igual a $-E_a/R$ y cuya intersección b con la ordenada (el eje y) es $\ln A$.

Dependencia de las k respecto a la Ea y la temperatura

La ecuación de Arrhenius

A partir de la Ec. de Arrenius se puede obtener una ecuación que relaciona las constantes de rapidez k_1 y k_2 a las temperaturas T_1 y T_2 puede utilizarse para calcular la energía de activación o para encontrar la constante de rapidez a otra temperatura, si se conoce la energía de activación.

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

Ejemplo

La constante de rapidez de una reacción de primer orden es $3.46 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 298 K. ¿Cuál es la constante de rapidez a 350 K si la energía de activación para la reacción es de 50.2 kJ/mol?

$$R = 8.314 \text{ J/mol K}$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

$$R: 0.702 \text{ s}^{-1}$$

Ejercicio

La constante de rapidez de primer orden para la reacción del cloruro de metilo (CH_3Cl) con agua para producir metanol (CH_3OH) y ácido clorhídrico (HCl) es $3.32 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ a 25°C . Calcule la constante de velocidad a 40°C , si la energía de activación es de 116 kJ/mol.

$$R = 8.314 \text{ J/mol K}$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

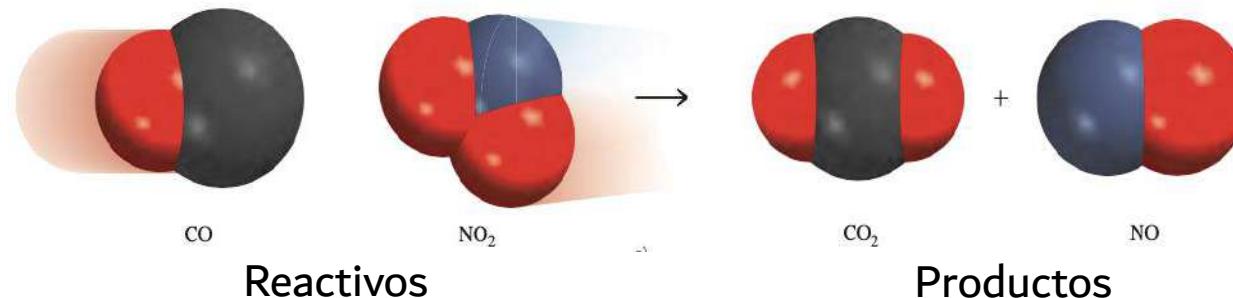
$$R: 3.13 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$$

Dependencia de las k respecto a la Ea y la temperatura

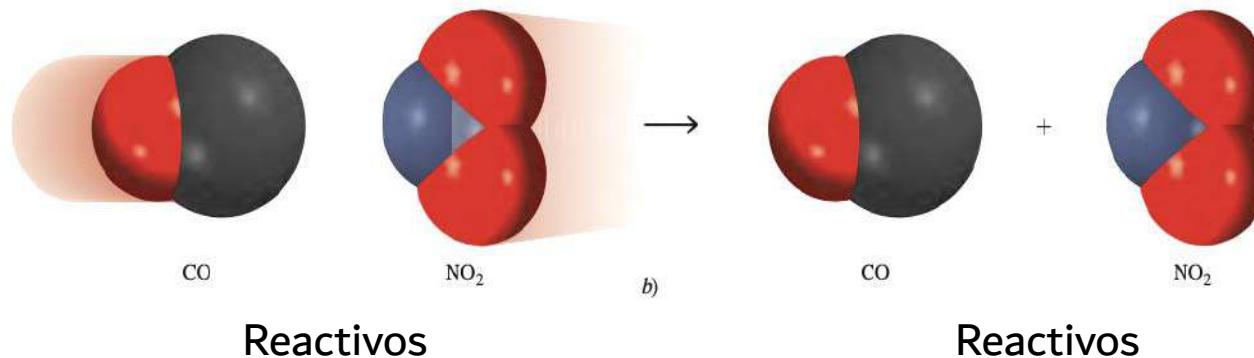
La ecuación de Arrhenius

Orientaciones moleculares

Colisión eficaz, generación de productos



Colisión no eficaz, no formarán productos



Dependencia de las k respecto a la Ea y la temperatura

La ecuación de Arrhenius

Para las reacciones sencillas (por ejemplo, reacciones entre átomos), se iguala el factor de frecuencia (A) en la ecuación de Arrhenius, con la frecuencia de las colisiones entre las especies reactivas.

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

Factor de frecuencia

Sin embargo, para reacciones más complejas también debemos considerar el “factor de orientación”, es decir, cómo se orientan unas con otras las moléculas reactivas.

Para cuantificar el factor de orientación, se modifica la ecuación de la manera siguiente:

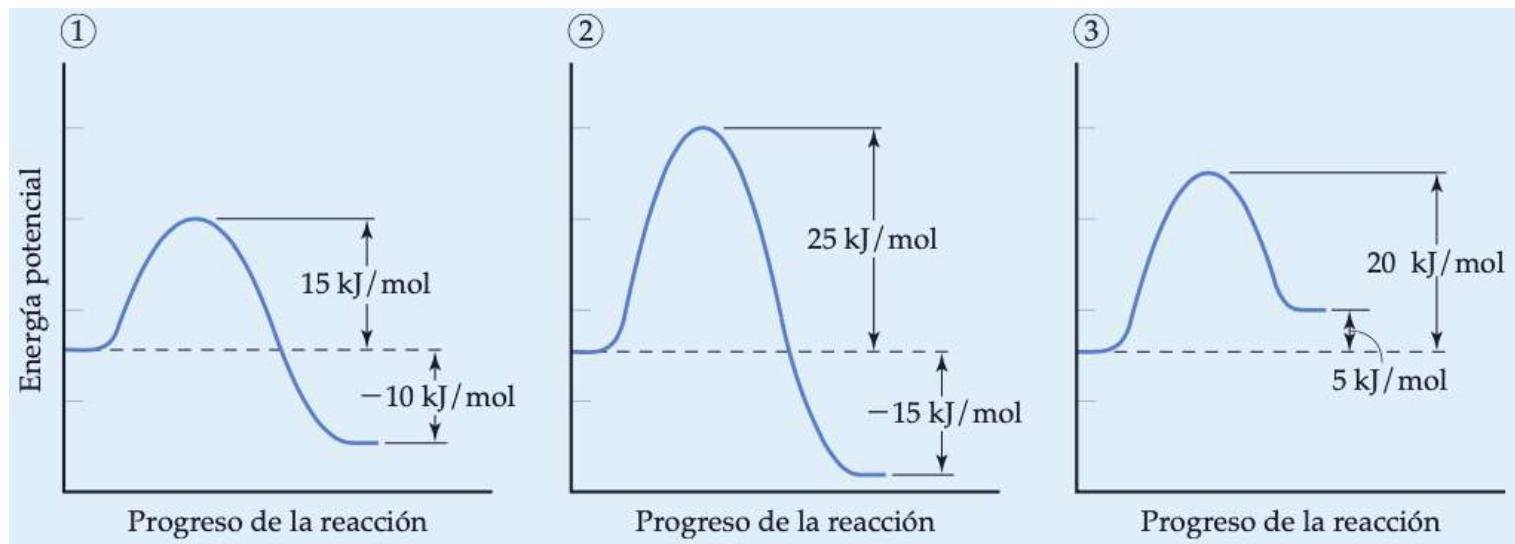
$$k = pAe^{-E_a/RT}$$

Factor de orientación

Donde p es el factor de orientación. El factor de orientación no tiene unidades; su valor va de 1 para reacciones que involucran átomos como $I + I \rightarrow I_2$ a 10^{-6} o menos para reacciones que involucran moléculas.

Ejercicio

Considere una serie de reacciones que tienen los siguientes perfiles de energía:

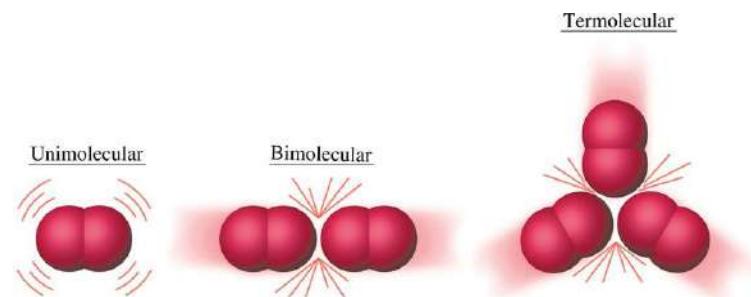


Ordene las reacciones de la más lenta a la más rápida suponiendo que tienen casi el mismo factor de frecuencia A .

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

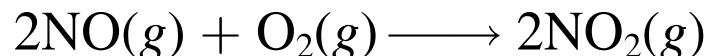
El orden es (2) < (3) < (1).

Mecanismo de reacción y molecularidad



Mecanismo de reacción y molecularidad

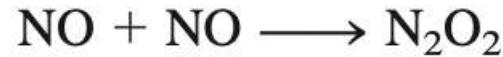
Una ecuación balanceada para una reacción química indica las sustancias presentes al inicio de la reacción y aquellas presentes al final de la misma. Sin embargo, *no brinda información sobre el detallado proceso que ocurre a nivel molecular conforme los reactivos se transforman en productos.*



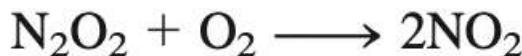
Ecuación química global balanceada

El **mecanismo de reacción** es la secuencia de etapas elementales que conducen a la formación del producto.

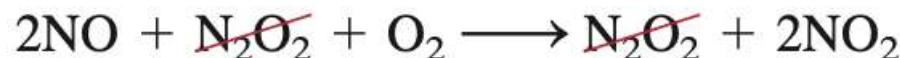
Etapa 1:



Etapa 2:



Reacción global:



Mecanismo de reacción y molecularidad

Un mecanismo de reacción describe con gran detalle el orden en que se rompen y se forman los enlaces, así como los cambios en las posiciones relativas de los átomos en el transcurso de la reacción.



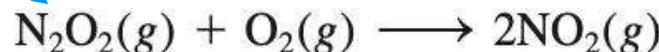
Ecuación química global balanceada



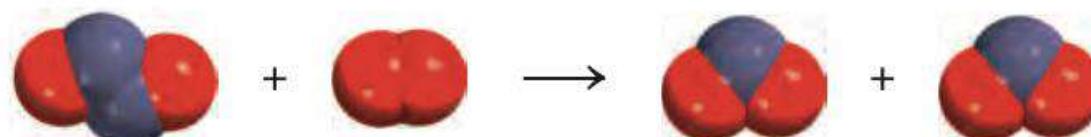
Etapa 1

Intermediario de reacción

Son especies que aparecen en el mecanismo de la reacción pero no en la ecuación global balanceada.



Etapa 2

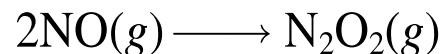


Las etapas elementales o reacciones elementales, son una serie de reacciones sencillas que representan el avance de la reacción global a nivel molecular.

Mecanismo de reacción y molecularidad

Molecularidad

Es el número de moléculas que reaccionan en una etapa elemental. Estas moléculas pueden ser iguales o diferentes.



Etapa 1



+



→



2 moléculas
(bimolecular)



Etapa 2



+



→



+

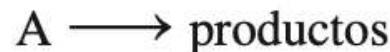


2 moléculas
(bimolecular)

Mecanismo de reacción y molecularidad

Las leyes de rapidez y las etapas elementales

- *Reacción unimolecular*



$$\text{Velocidad} = k[A]$$

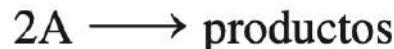
- *Reacción bimolecular*



$$\text{Velocidad} = k[A][B]$$



$$\text{Velocidad} = k[A]^2$$



En una reacción elemental el orden de reacción respecto de cada reactivo es igual a su coeficiente estequiométrico en la ecuación química de esa etapa.

Mecanismo de reacción y molecularidad

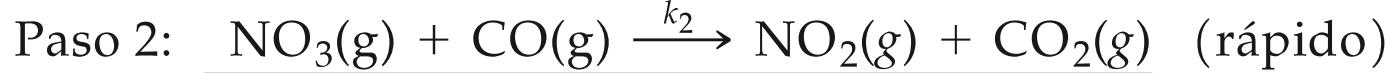
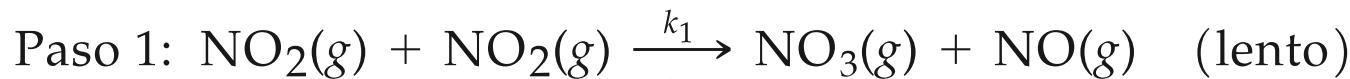
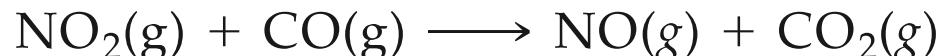
Etapas elementales y la ecuación de velocidad

Molecularidad	Paso elemental	Ecuación de velocidad
Unimolecular	$A \longrightarrow$ productos	Velocidad = $k[A]$
Bimolecular	$A + A \longrightarrow$ productos	Velocidad = $k[A]^2$
Bimolecular	$A + B \longrightarrow$ productos	Velocidad = $k[A][B]$
Termolecular	$A + A + A \longrightarrow$ productos	Velocidad = $k[A]^3$
Termolecular	$A + A + B \longrightarrow$ productos	Velocidad = $k[A]^2[B]$
Termolecular	$A + B + C \longrightarrow$ productos	Velocidad = $k[A][B][C]$

Mecanismo de reacción y molecularidad

Las leyes de rapidez y las etapas elementales

Cuando estudiamos una reacción que tiene más de una etapa elemental, la ley de velocidad para el proceso global está dada por *el paso determinante de la reacción, que es la etapa más lenta de la secuencia de etapas que conducen a la formación del producto.*



$$\text{Velocidad} = k_1[\text{NO}_2]^2$$

Para proponer el mecanismo de una reacción debe detectarse la presencia de algunos intermediarios formados en una o más de las etapas elementales.

Ejercicio

Se cree que la descomposición del óxido nitroso (N_2O) en fase gaseosa se realiza a través de dos etapas elementales:

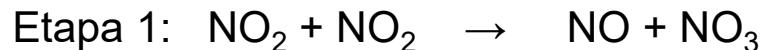


La ley de rapidez experimental es $Velocidad = k[N_2O]$

- a) Escriba la ecuación para la reacción global. b) Identifique el intermediario. c) ¿Qué puede decirse de las velocidades relativas de las etapas 1 y 2?

Ejercicio

Se cree que la reacción entre NO_2 y CO para producir NO y CO_2 ocurre en dos etapas:



La ley de rapidez experimental es $\text{Velocidad} = k[\text{NO}_2]^2$

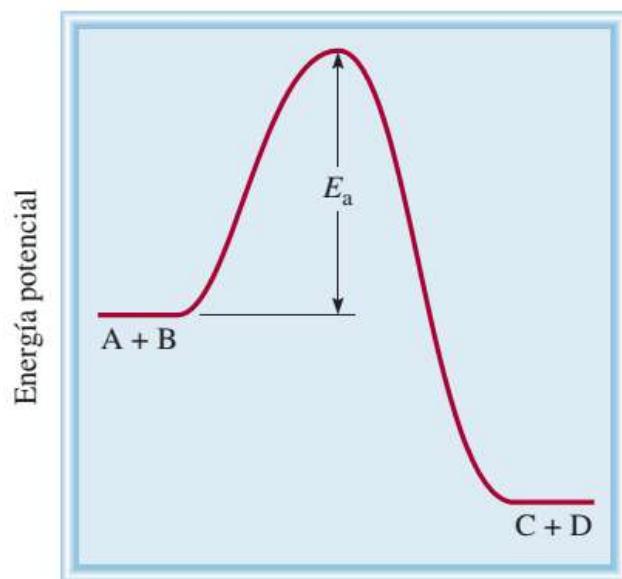
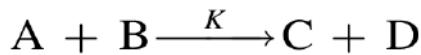
- a) Escriba la ecuación para la reacción global. b) Identifique el intermediario. c) ¿Qué puede decirse de las velocidades relativas de las etapas 1 y 2?

Catálisis



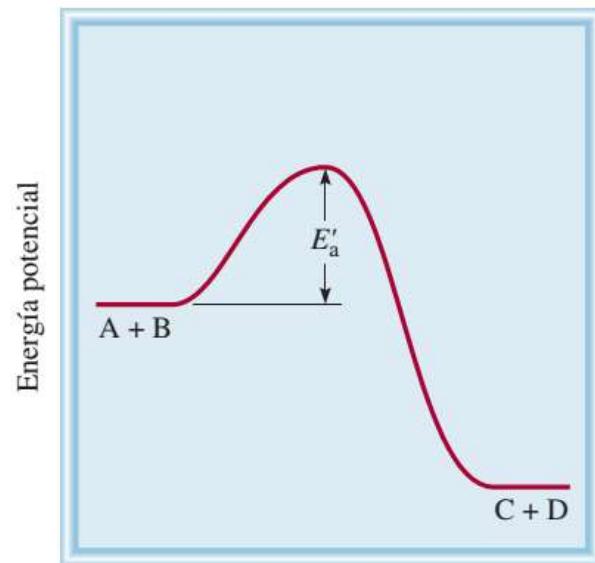
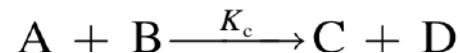
Catálisis

Un **catalizador** es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción mediante la disminución de la energía de activación. A la acción del catalizador se le denomina **catálisis**.



Avance de la reacción

Sin catalizador



Avance de la reacción

Con catalizador

$$Vr_{\text{catalizada}} > Vr_{\text{sin catalizar}}$$

Los catalizadores no se consumen en la reacción.

Catálisis

Tipos generales de catálisis:

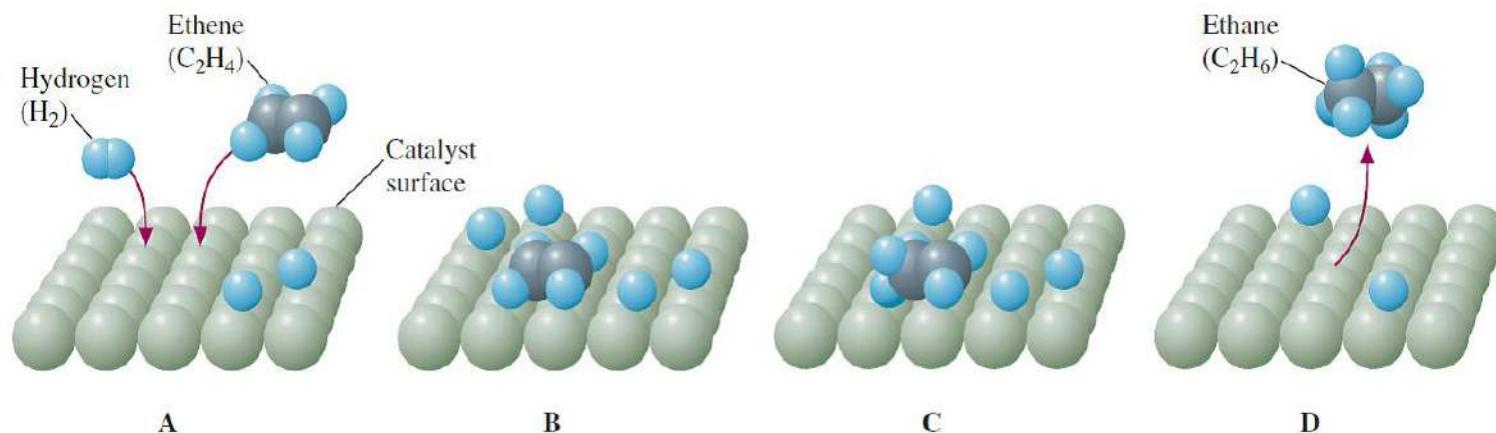
Existen tres tipos generales de catálisis, dependiendo de la naturaleza de la sustancia que aumenta la rapidez:

- *Catálisis heterogénea*: Los reactivos y el catalizador se encuentran en fases distintas.
- *Catálisis homogénea*: Los reactivos y el catalizador están dispersos en una sola fase, generalmente líquida.
- *Catálisis enzimática*: tipo de catálisis homogénea, porque el sustrato y la enzima están presentes en disolución acuosa.

Catálisis

Catálisis heterogénea

En la *catálisis heterogénea*, los reactivos y el catalizador se encuentran en fases distintas.



Por lo general, *el catalizador es un sólido* y los reactivos son gases o líquidos. La catálisis heterogénea es, con mucho, el tipo más importante de catálisis en la industria química.

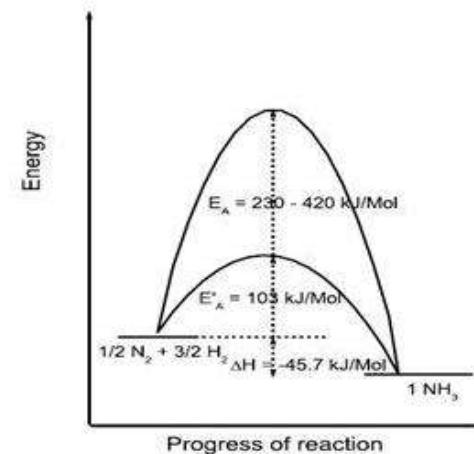
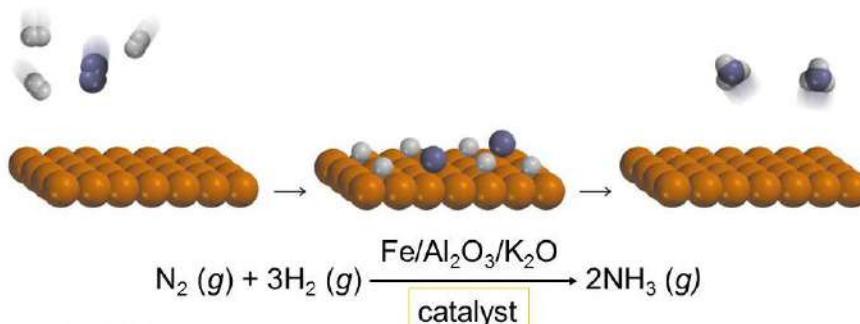
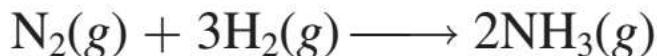
Catálisis

Catalisis heterogénea

Algunos procesos industriales comunes...

Proceso Haber: obtención de amoníaco

Se utiliza en la industria de los fertilizantes, en la manufactura de explosivos y en muchas otras áreas.



Catalizador: Fe, + pequeño porcentaje de óxidos de K y de Al a 500 °C.

El amoniaco es una sustancia inorgánica de gran valor que se utiliza en la industria de los fertilizantes, en la manufactura de explosivos y en muchas otras áreas.

Catálisis

Catalisis heterogénea

Algunos procesos industriales comunes...

Proceso Ostwald: Fabricación del ácido nítrico



El ácido nítrico es uno de los ácidos inorgánicos más importantes. Se utiliza en la producción de fertilizantes, colorantes, fármacos y explosivos

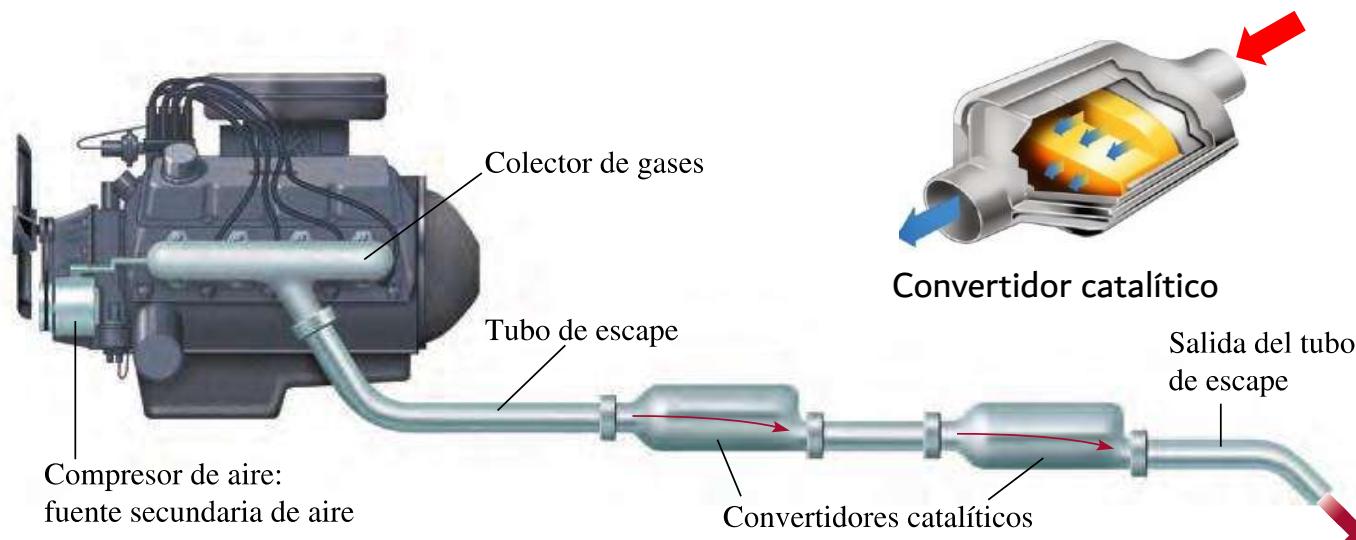
Catálisis

Catalisis heterogénea

Algunos procesos industriales comunes...

Convertidores catalíticos

En los automóviles tienen el propósito de oxidar el CO y los hidrocarburos que no se quemaron hasta CO_2 y H_2O así como reducir el NO y el NO_2 a N_2 y O_2 .

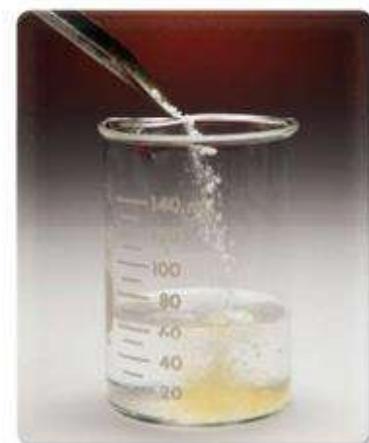


El dioxido de nitrógeno (NO_2) y otros gases emitidos por los automóviles, como monóxido de carbono (CO) y varios hidrocarburos que no se quemaron, hacen de las emisiones de un automóvil una fuente importante de contaminación del aire.

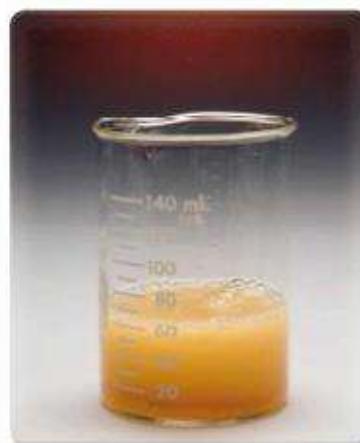
Catálisis

Catálisis homogénea

En la *catálisis homogénea* los reactivos y el catalizador están dispersos en una sola fase, generalmente líquida. La catálisis ácida y la básica constituyen los tipos más importantes de catálisis homogénea en disolución líquida



(a)



(b)



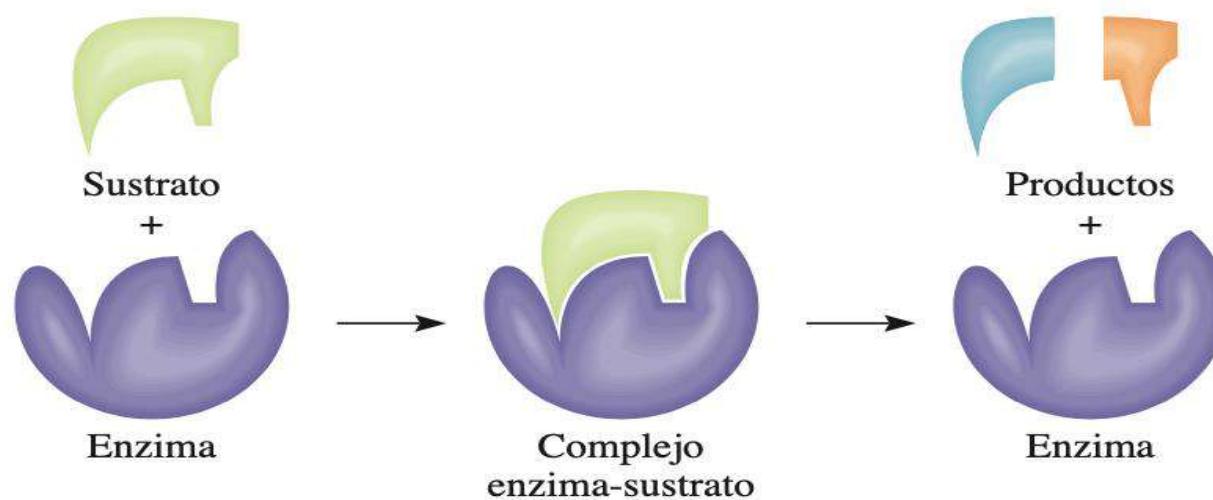
(c)

La catálisis ácida y la básica constituyen los tipos más importantes de catálisis homogénea en disolución líquida.

Catálisis

Catalisis enzimática

Es el tipo de catálisis llevada a cabo por catalizadores biológicos llamados *enzimas*. Una enzima actúa sólo sobre determinadas moléculas, llamadas *sustratos* (es decir, reactivos), mientras que deja el resto del sistema sin afectar.



FIN DE LA CLASE ☺

Prof. Myleidi Vera
mylevera@udec.cl