

Química General II

UNIDAD 3: Cinética Química

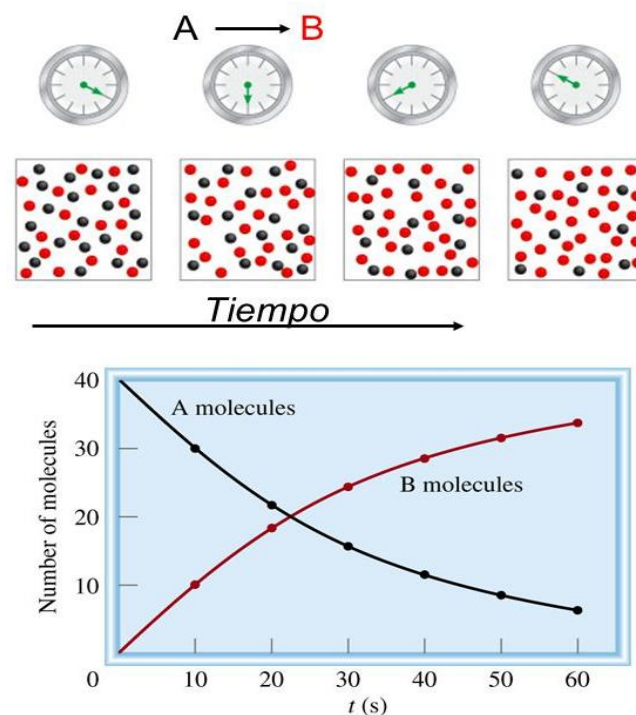
Prof. Myleidi Vera Otero

mylevera@udec.cl

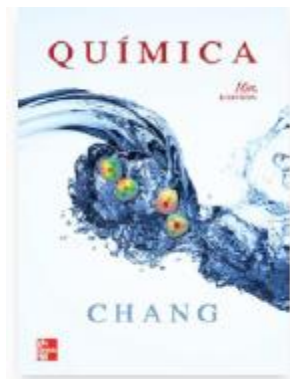
Contenidos de la clase

Unidad 3: Cinética Química

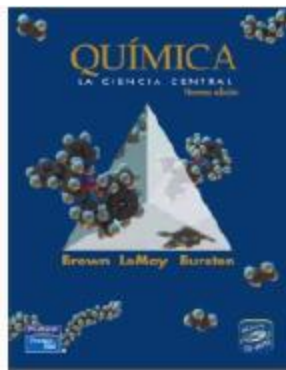
- Relación entre las concentraciones y el tiempo.
- Reacciones de orden cero, primer y segundo orden.
- Tiempo de vida media.
- Factores que influyen en las velocidades de reacción.



¿Dónde estudiar?

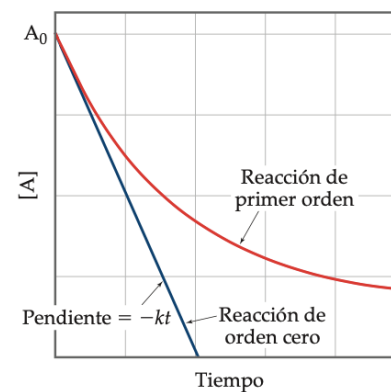


Raymond Chang
Química
10ma Edición, McGraw Hill
CAPÍTULO 13



T. Brown, H LeMay y B. Bursten
Química. La ciencia Central
9na Edición, Pearson Prentice Hall
CAPÍTULO 13

Relación entre las concentraciones y el tiempo

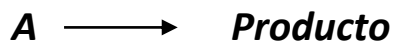


Relación entre las concentraciones y el tiempo

Las expresiones de las leyes de velocidad también pueden convertirse en ecuaciones que muestren la relación entre las concentraciones de los reactivos o productos y el tiempo.

Reacciones de orden cero


Una *reacción de orden cero* es aquella en la cual la velocidad de desaparición de A es *independiente de [A]*. La ley de velocidad para una reacción de orden cero es



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

Por lo tanto, la ley de velocidad es independiente de la concentración del reactivo:

$$V = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \Rightarrow \quad \int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -k \int_{t=0}^{t=t} dt \quad \Rightarrow \quad [A]_t - [A]_0 = -k(t - 0)$$



$$[A]_t = -kt + [A]_0$$

$[A]_0$: concentración de A cuando $t=0$

$[A]_t$: concentración de A en cualquier otro tiempo ($t=t$)

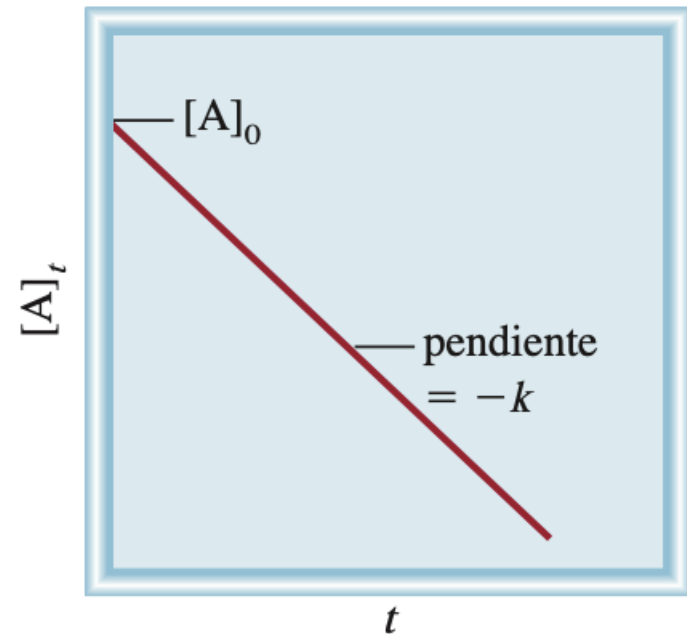
Relación entre las concentraciones y el tiempo

Reacciones de orden cero

La ecuación tiene la forma de una ecuación lineal:

$$[A]_t = -kt + [A]_0$$

$$\begin{array}{ccccccc} \updownarrow & & \updownarrow & \updownarrow & & \updownarrow & \\ y & = & m & x & + & b \end{array}$$



La gráfica de $[A]_t$ contra t forma una recta con una pendiente = $-k$ y una intersección de $y = [A]_0$.

Relación entre las concentraciones y el tiempo

Reacciones de primer orden

Una *reacción de primer orden* es aquella cuya velocidad depende de la concentración de un solo reactivo elevada a la primera potencia.



$$V = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A] \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{1}{[A]} d[A] = -k \int_{t=0}^{t=t} dt \Rightarrow \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$



$[A]_0$: concentración de A cuando $t=0$

$[A]_t$: concentración de A en cualquier otro tiempo ($t=t$)

$$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$$

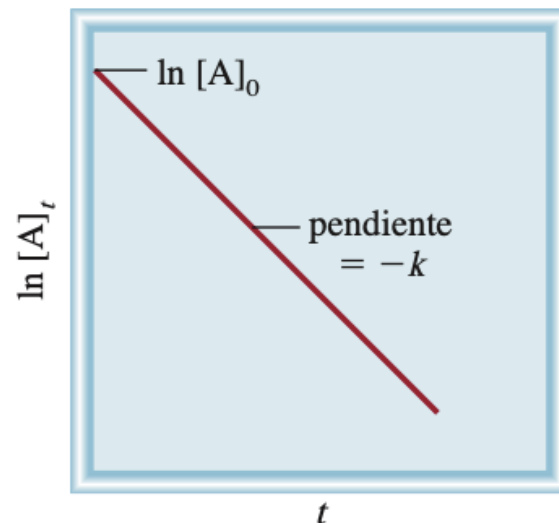
Relación entre las concentraciones y el tiempo

Reacciones de primer orden

Al igual que la Ec. para orden cero, la *ecuación de primer orden* tiene la forma de la ecuación de una recta:

$$\ln [A]_t = (-k)(t) + \ln [A]_0$$

$$\begin{array}{ccccccc} \updownarrow & & \updownarrow & \updownarrow & & \updownarrow & \\ y & = & m & x & + & b \end{array}$$



Para una reacción de primer orden, si elaboramos una gráfica de $\ln [A]_t$ contra el tiempo, obtenemos una recta con una pendiente igual a $-k$ y una intersección en y igual a $\ln [A]_0$.

Relación entre las concentraciones y el tiempo

Reacciones de primer orden

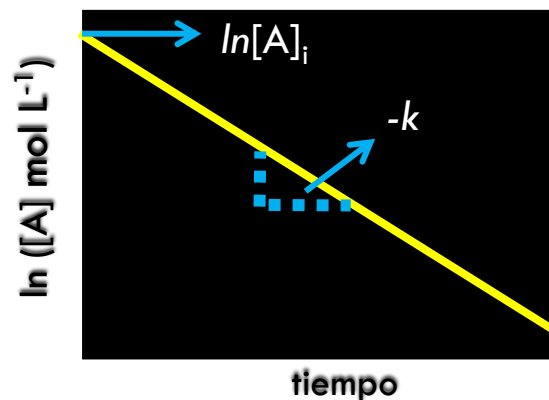
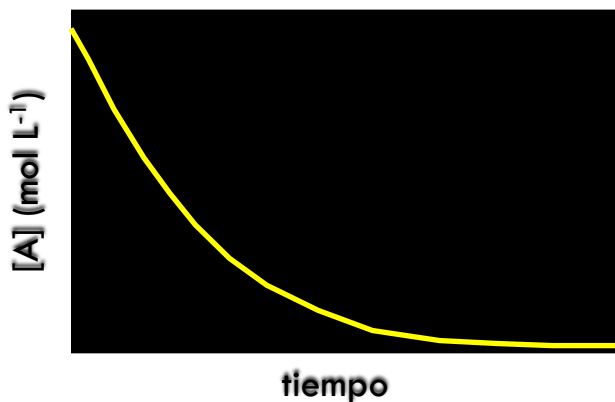
Para una reacción $A \rightarrow \text{productos}$ $r = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]$

La desaparición de A obedece a

$$[A] = [A]_i e^{-kt}$$

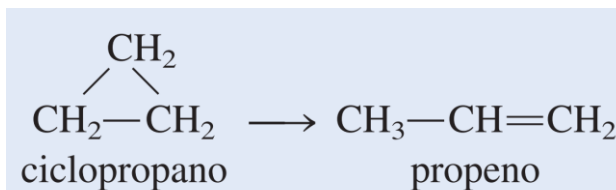
Linealizando obtenemos la ecuación de una recta

$$\ln[A] = \ln[A]_i - kt$$



Ejemplo

La conversión de ciclopropano en propeno en fase gaseosa es una reacción de primer orden, con una constante de rapidez de $6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a 500°C



- a) Si la concentración inicial de ciclopropano fue de 0.25 M, ¿cuál será su concentración después de 8.8 min?
- b) ¿Cuánto tiempo tendrá que transcurrir para que la concentración de ciclopropano disminuya desde 0.25 M hasta 0.15 M?
- c) ¿Cuánto tiempo (en minutos) tomará transformar 74 % del material inicial

$$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$$

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

Relación entre las concentraciones y el tiempo

Reacciones de primer orden

Para reacciones en fase gaseosa, existe una equivalencia de la ecuación anterior en términos de Presión

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{n}{V}RT = MRT \quad \frac{P}{RT} = M$$

Reemplazando en

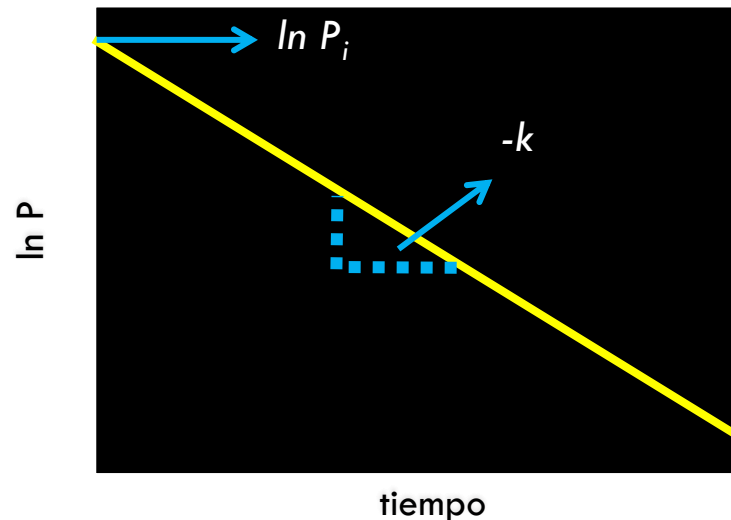
$$\ln[A] = \ln[A]_i - kt$$

Tenemos

$$\ln \frac{P}{RT} = \ln \frac{P_i}{RT} - kt$$

Pero con R y T constantes:

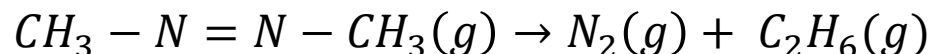
$$\ln P = \ln P_i - kt$$



OJO: la pendiente es negativa pero k es positiva, con unidades de tiempo⁻¹ (s⁻¹)

Ejemplo

Se estudia la rapidez de descomposición del azometano ($C_2H_6N_2$) midiendo la presión parcial del reactivo en función del tiempo



En la siguiente tabla se muestran los valores obtenidos a 300°C :

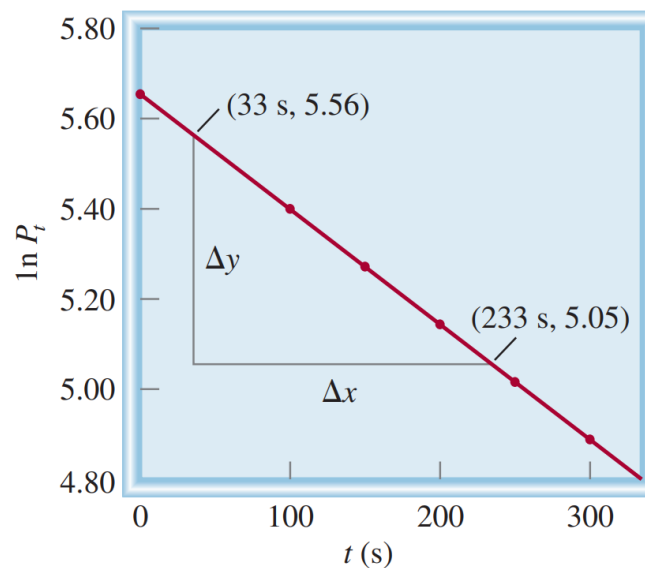
Tiempo(s)	Presión parcial del azometano (mmHg)
0	284
100	220
150	193
200	170
250	150

¿Estos valores son congruentes con una cinética de primer orden? De serlo, determine la constante de rapidez.

Ejemplo

¿Estos valores son congruentes con una cinética de primer orden? De serlo, determine la constante de rapidez.

t (s)	$\ln P_t$
0	5.649
100	5.394
150	5.263
200	5.136
250	5.011
300	4.883



Relación entre las concentraciones y el tiempo

Reacciones de segundo orden

Una *reacción de segundo orden* es una reacción cuya velocidad depende de la concentración de uno de los reactivos elevada a la segunda potencia o de la concentración de dos reactivos diferentes, cada uno elevado a la primera potencia.



$$V = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^2 \quad \Rightarrow \quad \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{1}{[A]^2} d[A] = -k \int_{t=0}^{t=t} dt \quad \Rightarrow \quad -\frac{1}{[A]_t} + \frac{1}{[A]_0} = -k(t-0)$$



$[A]_0$: concentración de A cuando $t=0$

$[A]_t$: concentración de A en cualquier otro tiempo ($t=t$)

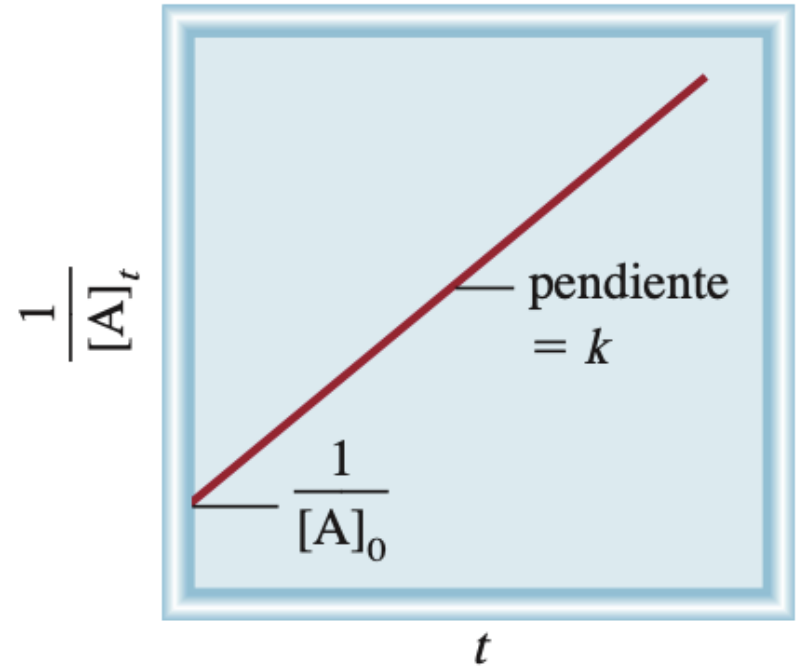
$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

Relación entre las concentraciones y el tiempo

Reacciones de segundo orden

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

$\updownarrow \quad \updownarrow \updownarrow \quad \updownarrow$
 $y = mx + b$



La gráfica de $1/[A]_t$ contra t da una recta con una pendiente = k y una intersección $y = 1/[A]_0$.

Relación entre las concentraciones y el tiempo

Reacciones de pseudo primer orden

El otro tipo de reacción de segundo orden:



$$V = k [A] [B]$$

Este tipo de reacción es bastante común, sin embargo es considerablemente más difícil de tratar desde el punto de vista matemático, un procedimiento común es medir las velocidades de la reacción de segundo orden bajo condiciones de *cinética de pseudoprimer orden*.

Si $[B] \gg [A]$ entonces $[B]$ será esencialmente constante, y tenemos

$$V = k [A] [B] = k_{\text{obs}} [A]$$

$$k_{\text{obs}} = k[\text{H}_2\text{O}]$$

k_{obs} : constante de velocidad de pseudoprimer orden.

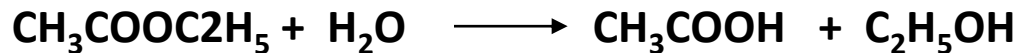
k : constante de velocidad de segundo orden

Relación entre las concentraciones y el tiempo

Reacciones de pseudo primer orden

Ejemplo,

La hidrólisis del acetato de etilo para obtener ácido acético y etanol



Como la concentración de agua, el solvente, es alrededor de 55.5 M en comparación con 1 M o menos para el acetato de etilo, $[\text{H}_2\text{O}]$ se puede considerar como constante, de modo que la velocidad está dada por:

$$V = k_{\text{obs}}[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$$

$$k_{\text{obs}} = k[\text{H}_2\text{O}]$$

Tiempo de vida media

El tiempo de *vida media* ($t_{1/2}$), es el tiempo requerido para que la concentración de un reactivo disminuya a la mitad de su valor inicial.

$$[A]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2} [A]_0$$

El tiempo de vida media permite describir de una forma conveniente qué tan rápido ocurre una reacción. Una reacción rápida tendrá una vida media corta.

La estimación del tiempo de vida media es otra forma de medir la velocidad de una reacción, relacionada con la concentración y el tiempo.

Tiempo de vida media

Para una reacción de **orden cero**:

$$[A]_t = -kt + [A]_0$$



$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k}$$

Tiempo de vida media
Orden cero

Al sustituir $t = t_{1/2}$ y $[A]_t = [A]_0/2$

Cada vez que transcurre una vida media, la concentración de A se divide a la mitad.

Tiempo de vida media

Para una reacción de *primer orden*:

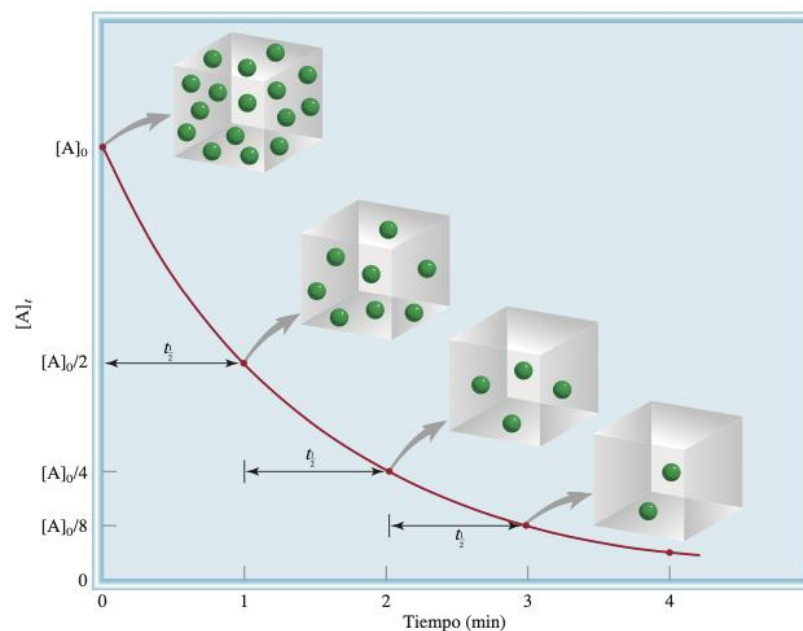
$$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$$



$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0.693}{k}$$

Tiempo de vida media
Primer orden

Al sustituir $t = t_{1/2}$ y $[A]_t = [A]_0/2$



La concentración inicial del reactivo no influye en la vida media de una reacción de primer orden.

Tiempo de vida media

Para una reacción de *segundo orden*:

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

Al sustituir $t = t_{1/2}$ y $[A]_t = [A]_0/2$



$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0}$$

Tiempo de vida media
Segundo orden

La vida media de una reacción de segundo orden es inversamente proporcional a la concentración inicial del reactivo.

Relación entre las concentraciones y el tiempo

En resumen...

Tabla 13.3

Resumen de la cinética de las reacciones de orden cero, de primero y de segundo orden

Orden	Ley de rapidez	Ecuación de tiempo vs. concentración	Vida media
0	rapidez = k	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$\frac{[A]_0}{2k}$
1	rapidez = $k[A]$	$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$	$\frac{0.693}{k}$
2 [†]	rapidez = $k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{k[A]_0}$

Ejemplo

La reacción $2A \rightarrow B$ es de segundo orden y su constante de rapidez es de $51 M^{-1} \text{ min}^{-1}$ a 24°C .

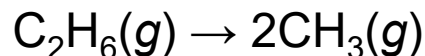
- a) Iniciando con $[A]_0 = 0.0092 \text{ M}$, ¿cuánto tiempo tomará para que $[A]_t = 3.7 \times 10^{-3} \text{ M}$?
- b) Calcule el tiempo de vida media de la reacción.

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0}$$

Ejercicio

La descomposición del etano (C_2H_6) en radicales metilo es una reacción de primer orden, cuya constante de rapidez es de $5.36 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a 700°C :



Calcule el tiempo de vida media de la reacción en minutos.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0.693}{k}$$

R: 21.5 min

Ejercicio

La descomposición térmica de la fosfina (PH_3) en fósforo e hidrógeno molecular es una reacción de **primer orden**:



La vida media de la reacción es 35.0 s a 680°C . Calcule:

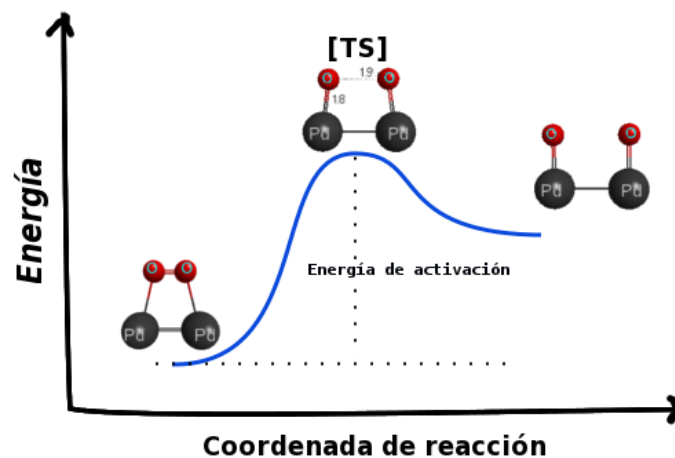
a) la constante de velocidad de primer orden para la reacción y b) el tiempo requerido para que se descomponga 95.0 % de la fosfina.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0.693}{k}$$

$$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$$

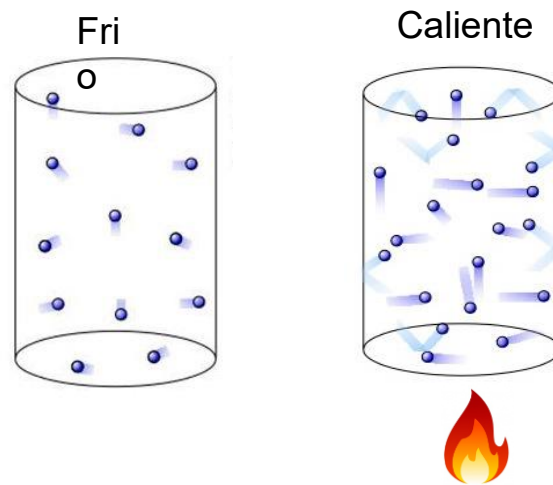
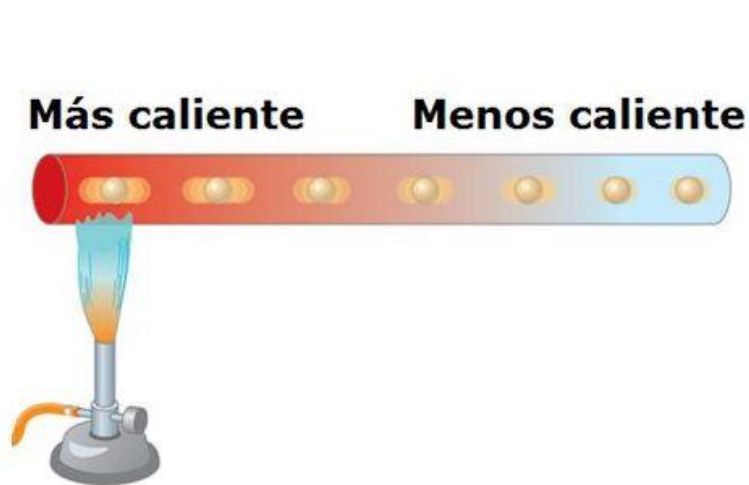
a) $k = 0.0198 \text{ s}^{-1}$ b) $t = 151 \text{ s}$

Factores que influyen en la velocidad de reacción



Factores que influyen en la velocidad de reacción

En general la velocidad de las reacciones químicas aumenta con la temperatura.



Mayor temperatura implica una mayor energía cinética de las moléculas de reactivo.

Una mayor energía cinética en las moléculas de los reactivos hará que las colisiones entre ellos sean más frecuentes.

Factores que influyen en la velocidad de reacción

Teoría de las colisiones

La teoría de las colisiones establece que la velocidad de una reacción es directamente proporcional al número de colisiones moleculares o a la frecuencia de estas colisiones moleculares.



Las colisiones por sí mismas no garantizan que se lleve a cabo una reacción.



Para que la reacción se lleve a cabo la colisión debe:

- ✓ Tener la energía suficiente (E_a)
- ✓ Tener la orientación adecuada

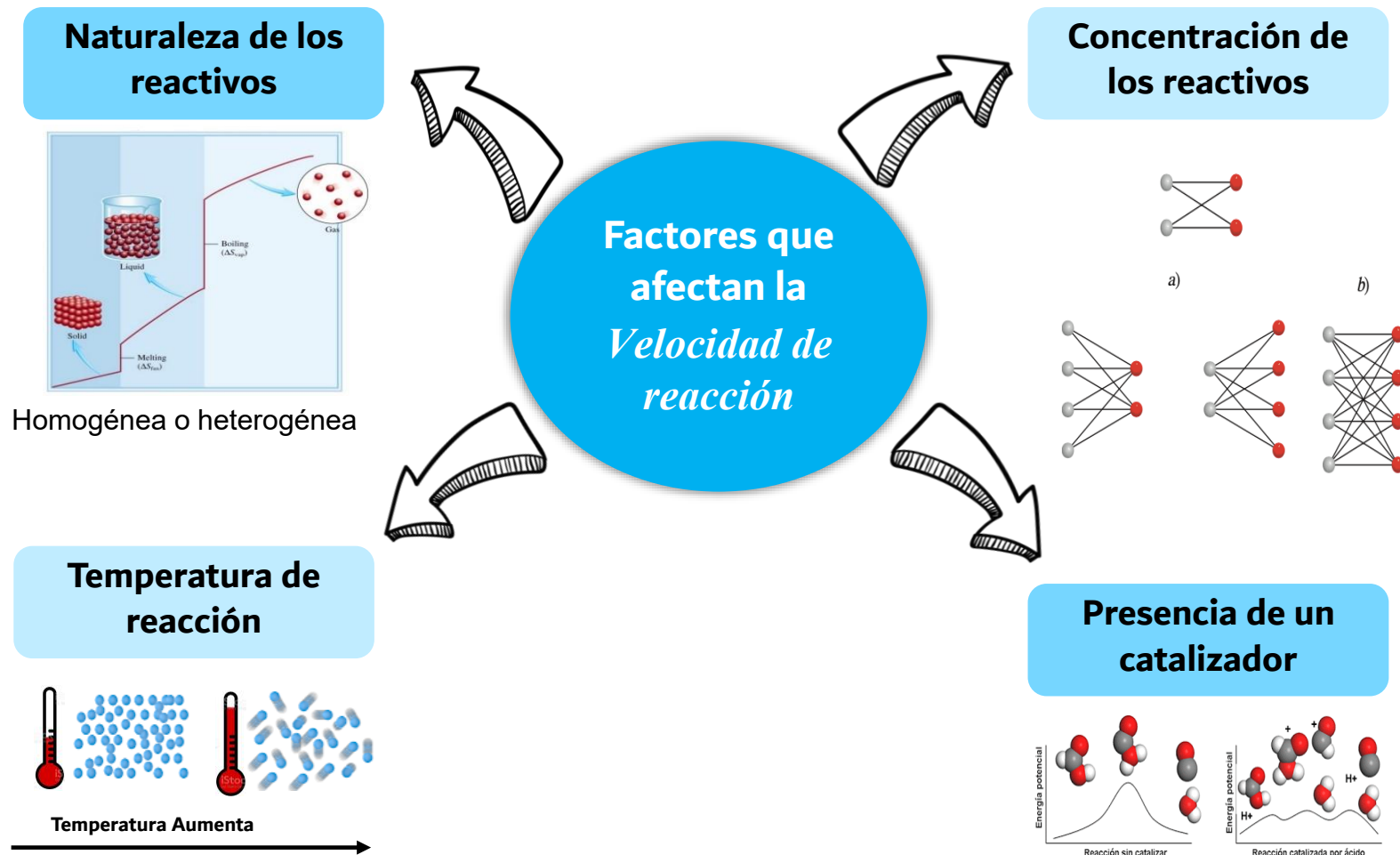
Factores que influyen en la velocidad de reacción

Teoría de las colisiones

- Cualquier molécula en movimiento posee energía cinética; cuanto más rápido se mueve, su energía cinética es mayor. Pero una molécula que se mueve rápidamente no se romperá en fragmentos por sí misma. *Para reaccionar, debe chocar con otra molécula.*
- Cuando las moléculas chocan, parte de su energía cinética se convierte en energía vibracional. *Si la energía cinética inicial es grande, las moléculas que chocan vibrarán tan fuerte que se romperán algunos de los enlaces químicos.*
- La fractura del enlace es el primer paso hacia la formación del producto. *Si la energía cinética inicial es pequeña, las moléculas prácticamente rebotarán intactas.*
- En términos energéticos, se dice que *existe una energía mínima de choque por debajo de la cual no habrá cambio alguno después del choque.* Si no está presente esta energía, las moléculas permanecen intactas y no habrá cambios por la colisión.

Factores que influyen en la velocidad de reacción

Cuatro factores permiten modificar la velocidad con que ocurre una reacción en particular:



FIN DE LA CLASE 😊

Prof. Myleidi Vera
mylevera@udec.cl