

Química General II

UNIDAD 3: Cinética Química

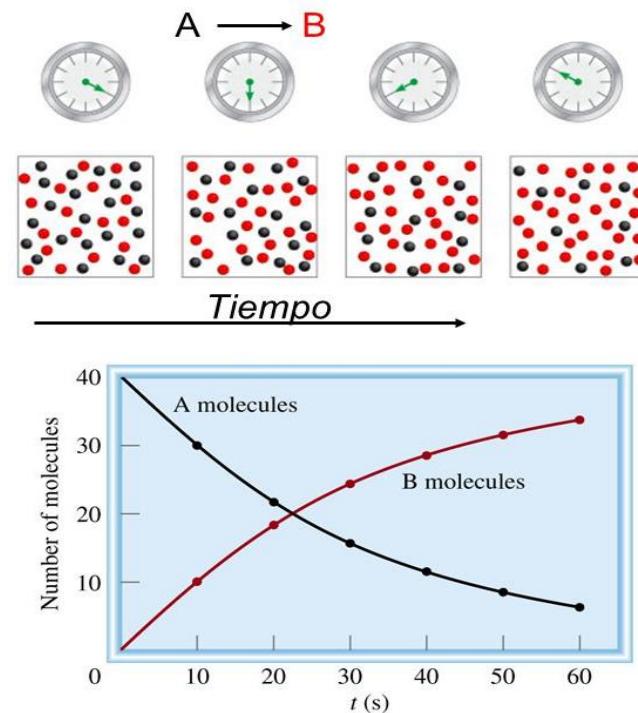
Prof. Myleidi Vera Otero

mylevera@udec.cl

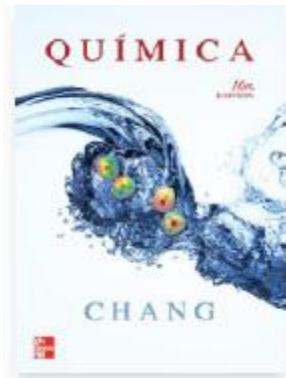
Contenidos de la clase

Unidad 3: Cinética Química

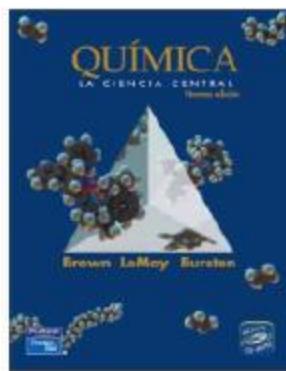
- La velocidad de una reacción y estequiométria.
- Las leyes de velocidad.
- Orden de reacción y su determinación experimental.



¿Dónde estudiar?



Raymond Chang
Química
10ma Edición, McGraw Hill
CAPÍTULO 13



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

Velocidad de una reacción química

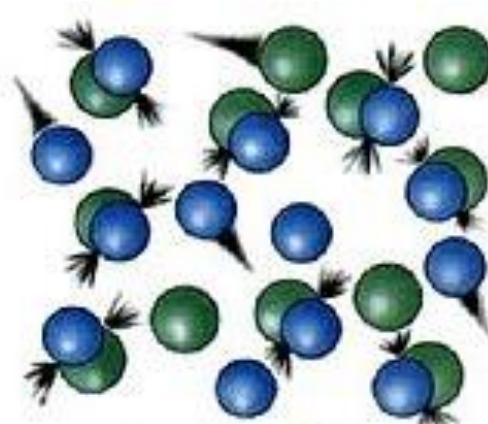


Velocidad de una reacción química

Cinética Química

La cinética química es el área de la química que se ocupa del estudio de la velocidad, o rapidez, con la que ocurren las reacciones químicas.

La palabra **cinética** se refiere a movimiento o cambio.
En química **cinética** se refiere a la *rapidez de reacción*.

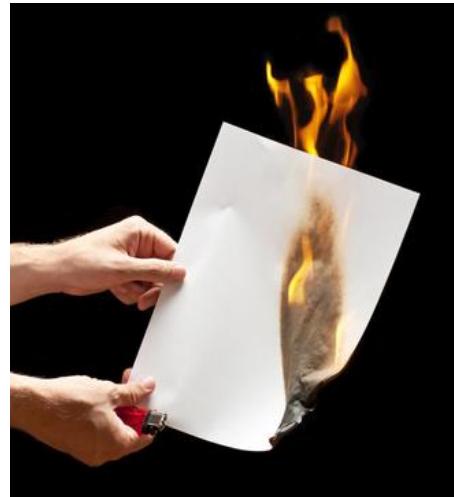


Velocidad de una reacción química

Existen reacciones que pueden ser rápidas, lentas, muy lentas, etc...



Explosión



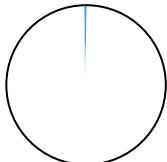
Combustión del papel



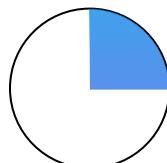
Corrosión

Velocidad de una reacción química

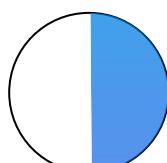
0 min



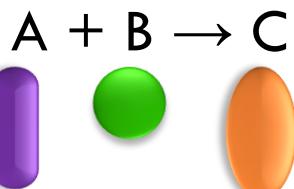
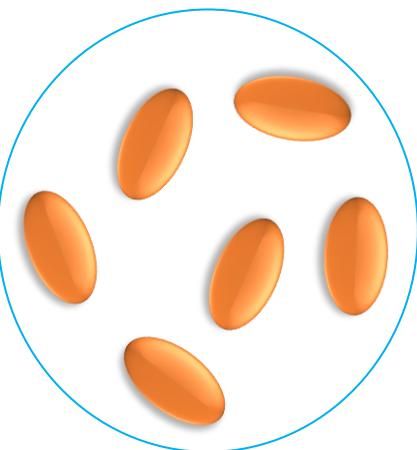
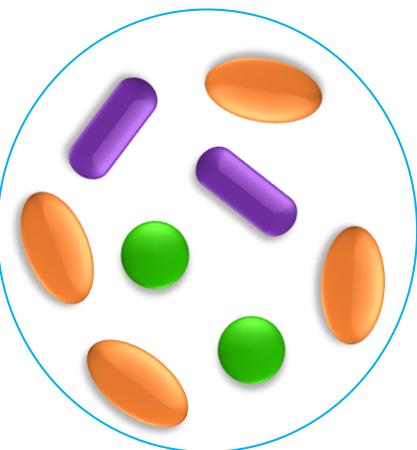
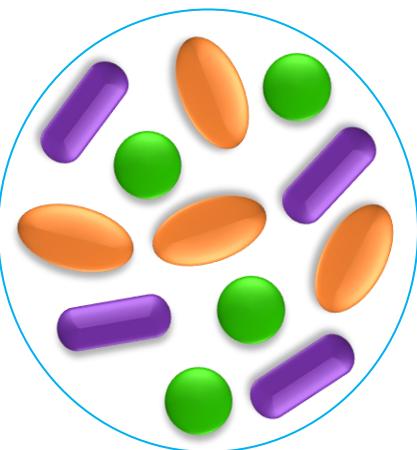
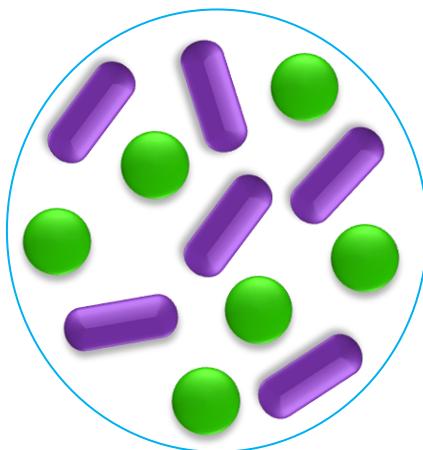
15 min



30 min



45 min



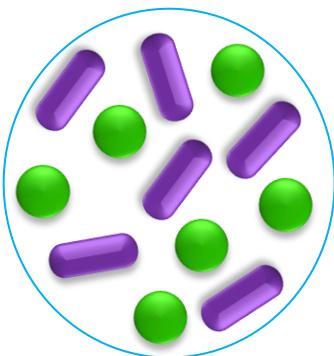
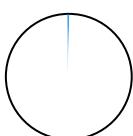
Si $\Delta[A]=[A]_f-[A]_i$ ¿el signo del cambio de A será positivo o negativo?

Velocidad de una reacción química

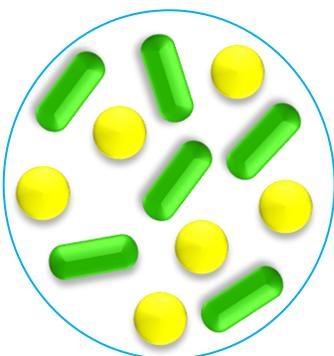
¿Cuál reacción es más rápida?



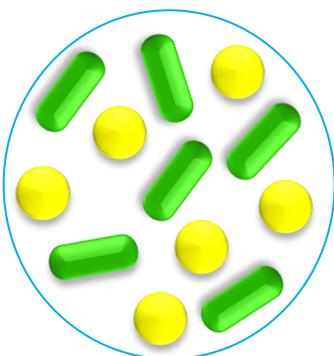
0 min



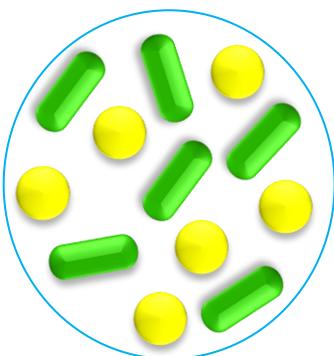
15 min



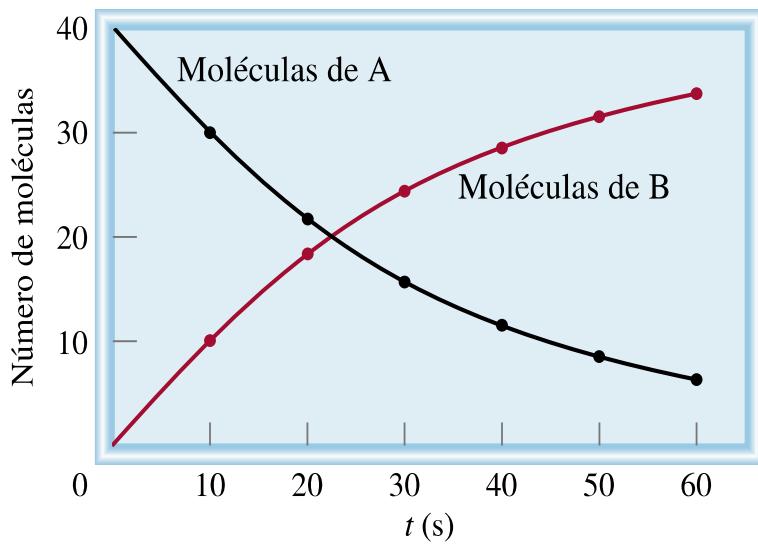
30 min



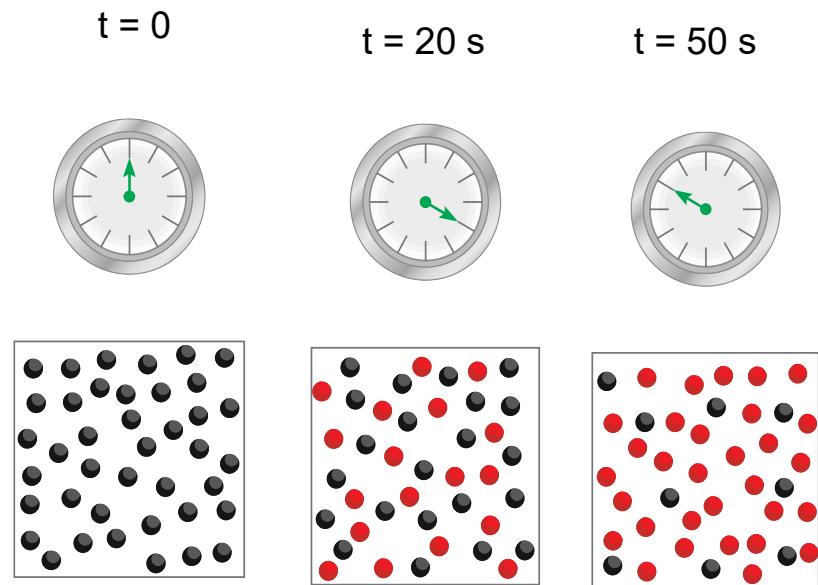
45 min



Velocidad de una reacción química



En una reacción química, a medida que el tiempo avanza, la concentración de los reactantes disminuye y la de los productos aumenta

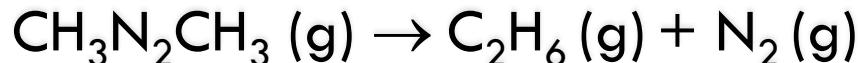


Velocidad de una reacción química

Se define la *rapidez de reacción* como el cambio en la concentración de reactivo(s) o producto(s) en un intervalo de tiempo.

La velocidad de reacción se estima generalmente en unidades de M/s o M. s⁻¹ (*cambio de concentración molar por intervalo de tiempo en segundos*)

Para la reacción en estudio:



La rapidez se define como:

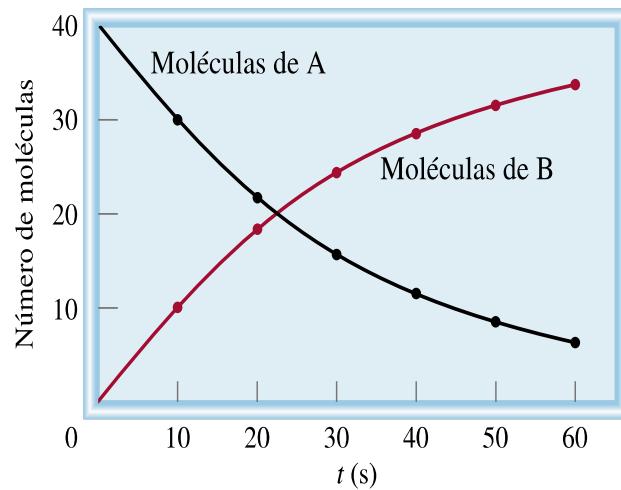
$$r = \frac{\Delta[\text{C}_2\text{H}_6]}{\Delta t}$$

$$\Delta[\text{C}_2\text{H}_6] = [\text{C}_2\text{H}_6]_f - [\text{C}_2\text{H}_6]_i$$

$$\Delta t = t_f - t_i$$

Velocidad de una reacción química

La velocidad de reacción se expresa en términos del cambio en la concentración en cuanto al tiempo. Para la reacción:



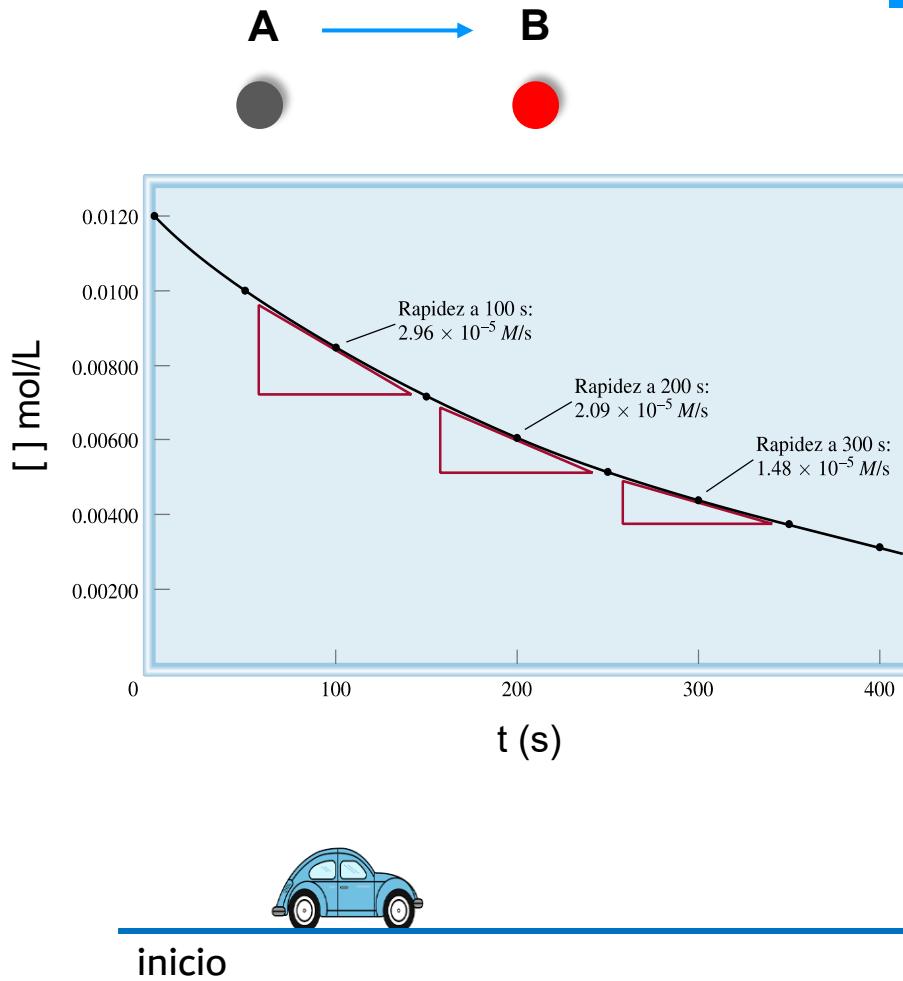
$$\Delta = \text{final} - \text{inicial}$$

$\Delta[A]$ y $\Delta[B]$: cambios en la concentración (mol/L) en determinado periodo Δt .

La velocidad o rapidez de una reacción se expresan siempre como una cantidad positiva.

Velocidad de una reacción química

Cambios de velocidad en el tiempo



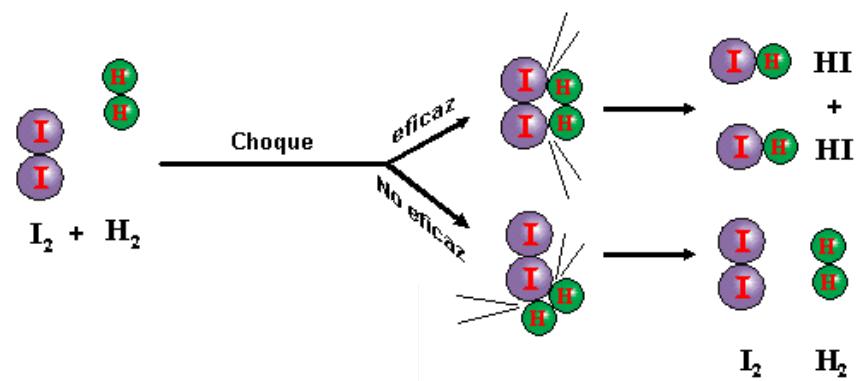
- **Velocidad o rapidez media o promedio:** es la velocidad de aparición o desaparición de un compuesto en cierto intervalo de tiempo.

$$\frac{[B] \text{ en } t_2 - [B] \text{ en } t_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

- **Velocidad instantánea:** es la velocidad en un momento específico de la reacción.

La velocidad instantánea disminuye a medida que transcurre el tiempo.

Velocidad de una reacción y estequiometría



--Actividad introductoria--

Estequiometría en Cinética Química



¿Cuál es la rapidez de desaparición de A respecto a B?

Velocidad de una reacción y estequiometría



$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{HN}_2]}{3 \Delta t} = \frac{\Delta[\text{HN}_3]}{2 \Delta t}$$

Coeficiente
estequiométrico

Velocidad de una reacción y estequiometría



$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

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

Coeficiente
estequiométrico

En general, para la reacción:

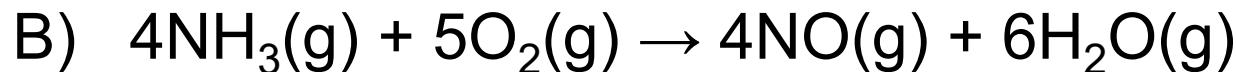
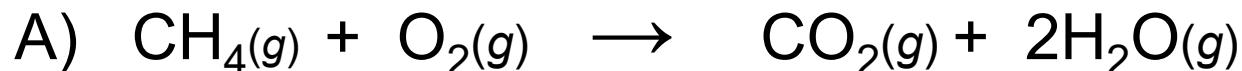


La velocidad puede expresarse como:

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

Ejercicio

Escriba la expresión de la rapidez para las siguientes reacciones en función de la desaparición de los reactivos y de la aparición de los productos:



Ejercicio

Considere la siguiente reacción:



Suponga que, en un momento determinado durante la reacción, el oxígeno molecular está reaccionando con una rapidez de 0.024 mol/L.s

- ¿Con qué rapidez se está formando el N_2O_5 ?
- ¿Con qué rapidez está reaccionando el NO_2 ?

R: a) $0,048 \text{ mol/L s}$ b) $-0,096 \text{ mol/L s}$

Ejercicio

Considere la siguiente reacción:



Suponga que, en un momento determinado durante la reacción, se está formando el hidrógeno molecular con una rapidez de 0.078 mol/L.s

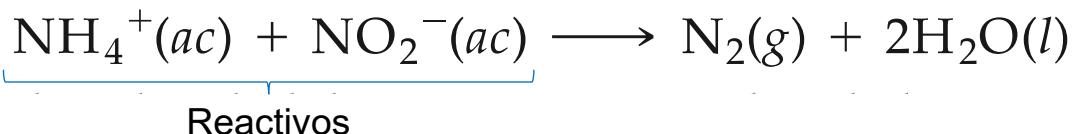
- a) ¿A qué rapidez se está formando el P_4 ?
- b) ¿Con qué rapidez está reaccionando el PH_3 ?

R: a) $0,013 \text{ mol/L s}$ b) $-0,052 \text{ mol/L s}$

Ley de la velocidad

$$\ln \frac{[A]_1}{[A]_2} = -k\Delta t$$

Ley de la velocidad



Número de experimento	Concentración inicial de NH_4^+ (M)	Concentración inicial de NO_2^- (M)	Velocidad inicial observada (M/s)
1	0.0100	0.200	5.4×10^{-7}
2	0.0200	0.200	10.8×10^{-7}
3	0.0400	0.200	21.5×10^{-7}
4	0.0600	0.200	32.3×10^{-7}
5	0.200	0.0202	10.8×10^{-7}
6	0.200	0.0404	21.6×10^{-7}
7	0.200	0.0606	32.4×10^{-7}
8	0.200	0.0808	43.3×10^{-7}

La velocidad de reacción depende la concentración de los reactivos

$$\text{Velocidad} = k[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$$

↑
Constante de velocidad

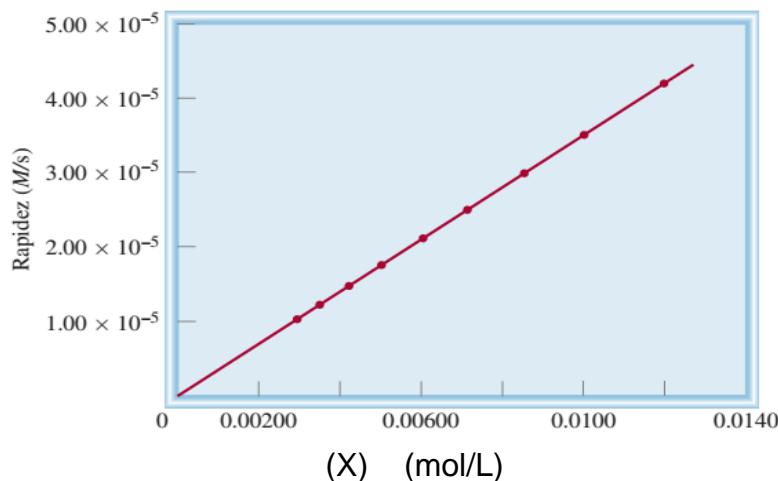
Ecuación de velocidad

Ley de la velocidad

La **ley de velocidad** expresa la relación de la velocidad de una reacción con la constante de velocidad y la concentración de los reactivos, elevados a alguna potencia.



Expresión de la ley de la velocidad:



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

Constante de velocidad

donde x y y son números enteros pequeños determinados experimentalmente.

La **constante de velocidad (k)**, es una constante de la proporcionalidad entre la velocidad de la reacción y la concentración de los reactivos.

Orden de reacción

Los *ordenes de reacción* son los exponentes de cada una de las concentraciones en la ecuación de velocidad y especifican *las relaciones entre las concentraciones de los reactivos y la rapidez de la reacción*.

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

Constante de velocidad Ordenes de reacción

Orden general de reacción:

Es la suma de las potencias (ordenes) a las cuales aparecen elevadas las concentraciones de todos los reactivos en la ley de la velocidad.

$$V = k [A] [B]^2 \quad x=1 \\ \quad \quad \quad \quad \quad y=2$$

La suma de x e y nos da el orden global de la reacción:

Tercer orden global

Orden general de la reacción = $1+2 = 3$

Orden de reacción

¿Qué pasa si $y=0$ y $x=1$?

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

El exponente cero indica que la velocidad de esta reacción es **independiente** de la concentración de A, **no** significa que el orden global sea cero.

$$V = k [B]$$

La velocidad de reacción solo depende de la concentración de B



El orden de una reacción también puede ser fraccionario

Orden de reacción y su determinación experimental

En general...

- *Las leyes de velocidad siempre se determinan en forma experimental.* A partir de las concentraciones de los reactivos y de la rapidez inicial es posible determinar el orden de una reacción y, por tanto, la constante de rapidez de la reacción.
- *El orden de una reacción siempre se define en términos de las concentraciones de los reactivos (no de los productos).*
- *El orden de un reactivo no está relacionado con el coeficiente estequiométrico del reactivo en la reacción global balanceada.*

Magnitudes y unidades de las constantes de velocidad

Una regla general es que un **valor grande de k** ($\sim 10^9$ o mayor) significa una **reacción rápida** y un **valor pequeño de k** (10 o menor) indica **una reacción lenta**.

Las **unidades de la constante de velocidad** dependen del orden general de reacción de la ley de velocidad. Por ejemplo, en una reacción que es de segundo orden general, las unidades de la constante de velocidad deben cumplir la ecuación:

$$\text{Unidades de velocidad} = (\text{unidades de } k)(\text{unidades de concentración})^2$$

$$\text{Unidades de la constante de velocidad} = \frac{\text{Unidades de velocidad}}{(\text{Unidades de concentración})^2}$$

$$\text{Unidades de la constante de velocidad} = \frac{M/s}{M^2} = M^{-1}s^{-1}$$

Magnitudes y unidades de las constantes de velocidad

- Reacciones de orden global 1 → $V = k \cdot [A]$

$$\text{Unidades de } k = \frac{\text{Unidades de velocidad}}{\text{Unidades de concentración}} = \frac{\text{M/s}}{\text{M}} = \text{s}^{-1}$$

- Reacciones de orden global 2 → $V = k \cdot [A]^2$

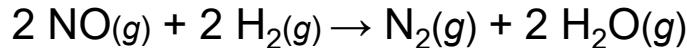
$$\text{Unidades de } k = \frac{\text{Unidades de velocidad}}{(\text{Unidades de concentración})^2} = \frac{\text{M/s}}{\text{M}^2} = \text{M}^{-1}\text{s}^{-1} = \text{L. mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

- Reacciones de orden global 3 → $V = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$

$$\text{Unidades de } k = \frac{\text{Unidades de velocidad}}{(\text{Unidades de concentración})^3} = \frac{\text{M/s}}{\text{M}^3} = (\text{M}^2)^{-1}\text{s}^{-1} = \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}$$

Ejercicio

Los siguientes datos se midieron para la reacción de óxido nítrico con hidrógeno:

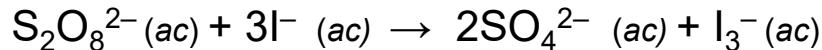


Número de experimento	[NO] (M)	[H ₂] (M)	Velocidad inicial (M/s)
{ 1	0.10]	<u>0.10</u>	1.23×10^{-3}
2	0.10]	<u>0.20</u>	2.46×10^{-3}
3	0.20	<u>0.10</u>	4.92×10^{-3}

- a) Determine la ley de velocidad para esta reacción. b) Calcule la constante de velocidad. c) Calcule la velocidad cuando [NO] = 0.050 M y [H₂] = 0.150 M.

Ejercicio

La reacción del ion peroxodisulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) con el ion yoduro (I^-) es:



A partir de los siguientes valores medidos a cierta temperatura, determine la ley de rapidez y calcule su constante de rapidez.

Experimento	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] (\text{M})$	$[\text{I}^-] (\text{M})$	Rapidez inicial (M/s)
1	0.080	0.034	2.2×10^{-4}
2	0.080	0.017	1.1×10^{-4}
3	0.16	0.017	2.2×10^{-4}

R: Velocidad = $k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-]$; $k = 8.1 \times 10^{-2} \text{ mol/L s.}$

FIN DE LA CLASE ☺

Prof. Myleidi Vera
mylevera@udec.cl