

Cinética Química

Cátedra de Ciencias Exactas

Facultad de Ciencias Médicas - UNLP

Quim. Silvana Peirano – JTP

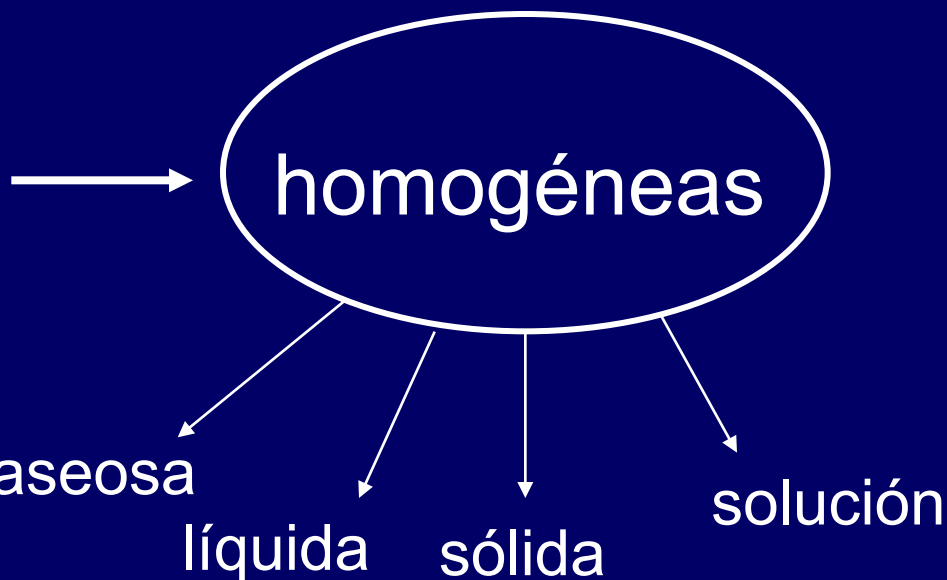


Definición

- Rama de la química que estudia las velocidades de las reacciones químicas y los factores que afectan a esas velocidades

Tipos de reacciones químicas

- En una sola fase



- En mas de una fase → heterogéneas

Cinética de reacciones homogéneas

Velocidad de reacción (v)

Medida de la rapidez con que se consumen los reactivos o se forma el producto.

- Se expresa como cambio en la concentración de reactivos (desaparición) o productos (aparición) en cierto lapso de tiempo.
- Unidades de $v = M/\text{unidad de tiempo}$

Velocidad de reacción

- Factores que la afectan:
 - ✓ Naturaleza de los reactivos
 - ✓ Concentración de los reactivos
 - ✓ Temperatura
 - ✓ Presencia de catalizadores

Velocidad de reacción (v)

Cálculo

• Dado: $a A + b B \rightarrow c C + d D$

con: a, b, c y d = coeficientes estequiométricos

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

donde: $\Delta [] = []_{t_2} - []_{t_1}$ y $\Delta t = t_2 - t_1$

cambio en la
concentración

intervalo de tiempo
transcurrido

“El signo negativo se debe al hecho que la concentración de reactivos disminuye con el tiempo y la velocidad siempre es positiva”

Ley de velocidad

Describe la dependencia funcional de la velocidad de reacción con las concentraciones de los reactivos

- Dado: $a A + b B \rightarrow c C + d D$

$$v = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y \quad \text{Ley de velocidad}$$

- ✓ Todas las concentraciones son iniciales (a $t=0$)
- ✓ k = constante de velocidad específica
- ✓ x, y = orden de reacción respecto a cada reactivo (A, B, respectivamente)

Ley de velocidad

Orden de reacción

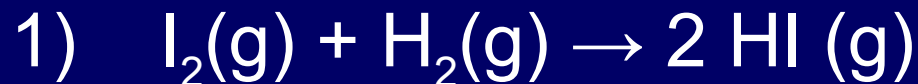
Exponentes a los que están elevadas las concentraciones en la ley de velocidad

- **Orden de reacción respecto a cada reactivo:** exponente al que está elevada la concentración de cada reactivo
- **Orden de reacción total:** suma de los ordenes de reacción respecto a cada reactivo
 - ✓ Pueden ser números enteros o fraccionarios
 - ✓ Se determinan experimentalmente
 - ✓ En general no coinciden con los coeficientes estequiométricos, salvo que la ecuación represente la etapa más lenta o la reacción transcurra en una sola etapa

Ley de velocidad

Orden de reacción

- Ejemplos



- Experimentalmente se determinó que esta reacción:

- Es de primer orden respecto a $I_2 (g)$

- Es de primer orden respecto a $H_2 (g)$

➡ orden total de reacción = 2

➡ Ley de velocidad $v = k [I_2] [H_2]$

Ley de velocidad

Orden de reacción



• Experimentalmente se determinó que esta reacción:

- Es de tercer orden respecto a $\text{SO}_2(\text{g})$

- Es de primer orden respecto a $\text{O}_2(\text{g})$

➡ orden total de reacción = 4

➡ Ley de velocidad $v = k [\text{SO}_2]^3 \cdot [\text{O}_2]$

Ley de velocidad

Orden de reacción



- Experimentalmente se determinó que esta reacción:
 - Es de orden cero respecto a $\text{NH}_3(\text{g})$

➡ orden total de reacción = 0

➡ Ley de velocidad $v = k [\text{NH}_3]^0 = k$

la velocidad de reacción no depende de la concentración de reactivo, es constante

Observar que en los ejemplos 2 y 3, los ordenes de reacción no coinciden con los coeficientes estequiométricos!!!!

Ley de velocidad

Constante de velocidad específica: k

Constante de proporcionalidad de la ley de velocidad, entre v y las concentraciones de reactivos.

- ✓ Su valor es característico de cada reacción
- ✓ No depende de la concentración de los reactivos
- ✓ Varía con la temperatura. En general, a mayor T mayor k , mayor velocidad de reacción.
- ✓ Siempre es positiva

Ley de velocidad

Constante de velocidad específica: k

- Unidades de k: dependen del orden total de reacción en la ley de velocidad.

Por ejemplo: para una reacción de primer orden: $v = k [\text{Reactivo}]$

unidades de v = M/unidad de tiempo

unidad de [Reactivo] = M

→ $M/\text{unidad de tpo} = k \cdot M$ → unidad k (1er. orden) = 1/unidad tpo

considerando t en segundos:

Orden reacción total	Ley de velocidad	Unidades de v	Unidades de k
0	$v = k$	M/seg	M/seg
1	$v = k[A]$	M/seg	1/seg
2	$v = k[A]^2$	M/seg	1/M.seg
3	$v = k[A][B]^2$	M/seg	1/M ² .seg

Cinética de primer orden

- En una reacción de primer orden, la velocidad es proporcional a la primera potencia de la concentración inicial de reactivo ($[A]_0$)
- Ley de velocidad
Dado $A \rightarrow D$ de primer orden

$$v = k \cdot [A]_0$$

Cinética de primer orden

Ecuaciones

- Dado $A \rightarrow D$ reacción de primer orden

$$v = k \cdot [A]_0 = -\Delta [A] / \Delta t = -d [A] / dt$$

entonces $k dt = -d [A] / [A]$

integrando t entre t=0 y t; y [A] entre $[A]_0$ y $[A]_t$:

$$-(\ln [A]_t / [A]_0) = k t - 0$$

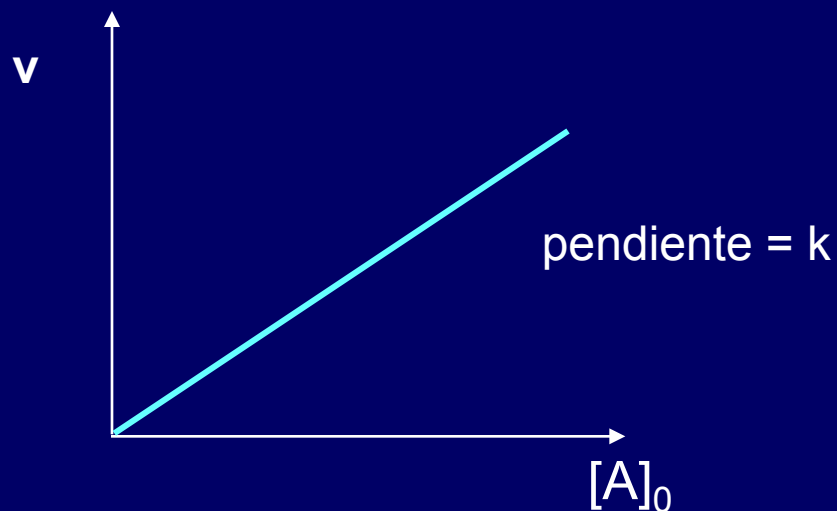
aplicando las propiedades de los logaritmos

$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-k t} \quad (1) \quad \text{ó} \quad \ln [A]_t = -k t + \ln [A]_0 \quad (2)$$

Cinética de primer orden

Gráficos

- Ley de velocidad: $v = k [A]_0$



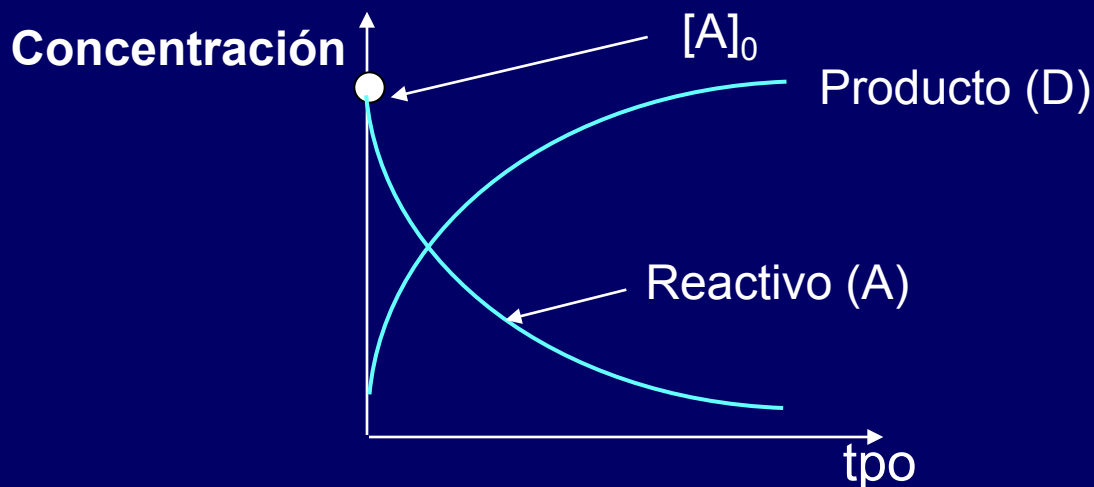
Gráfica lineal creciente

Cinética de primer orden

Gráficos

Para el Reactivo (A)
Ecuación 1: $[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-kt}$

Para el Producto (D): $[D]_t = [D]_0 \cdot e^{kt}$

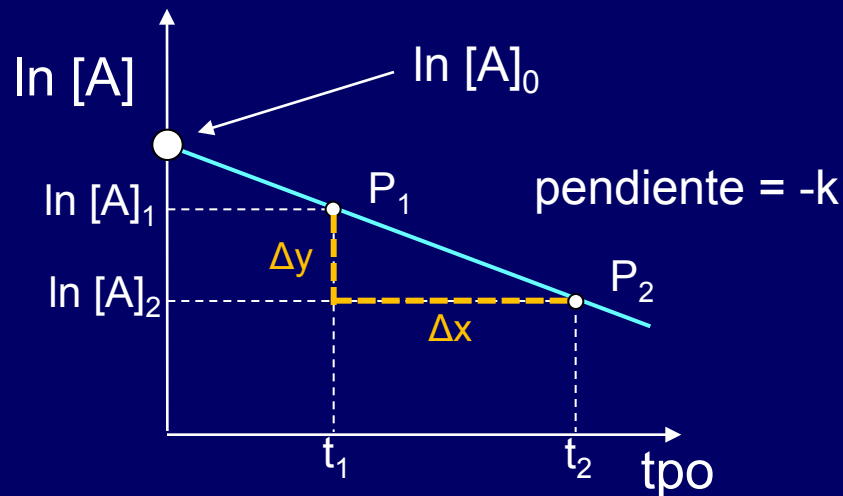


Gráfica exponencial decreciente

Cinética de primer orden

Gráficos

Ecuación 2: $\ln [A]_t = -k t + \ln [A]_0$



Calculo de k a partir de la gráfica

$$\text{pendiente} = \Delta y / \Delta x = \ln [A]_2 - \ln [A]_1 / t_2 - t_1 = -k$$

$$k = - (\ln [A]_2 - \ln [A]_1 / t_2 - t_1)$$

Cinética de orden cero

- La velocidad de reacción no depende de la concentración inicial de reactivo = constante.
- Dado $A \rightarrow D$ cinética de orden cero

$$v = k \cdot [A]_0 = - \Delta [A] / \Delta t = - d [A] / dt \quad \text{entonces } k = - d [A] / dt$$

(integrando t entre t=0 y t ; [A] entre [A]₀ y [A]_t) :

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

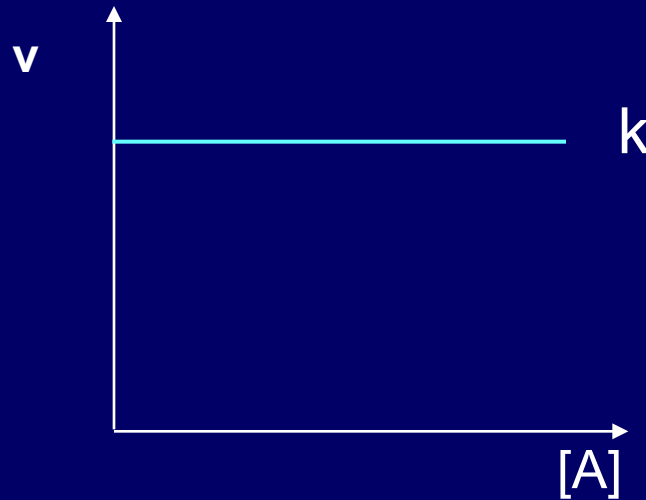


$$[A]_t = - k.t + [A]_0$$

Cinética de orden cero

Gráficos

- Ley de velocidad: $v = k \cdot [A]^0 = k$

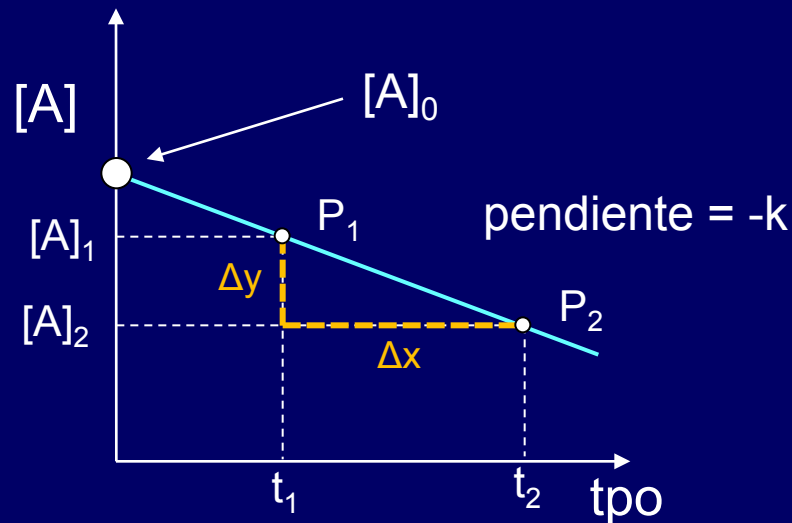


Función Constante

Cinética de orden cero

Gráficos

Ecuación: $[A]_t = -k t + [A]_0$



Calculo de k a partir de la gráfica

pendiente = $\Delta y / \Delta x = [A]_2 - [A]_1 / t_2 - t_1 = -k$

$$k = - ([A]_2 - [A]_1) / (t_2 - t_1)$$

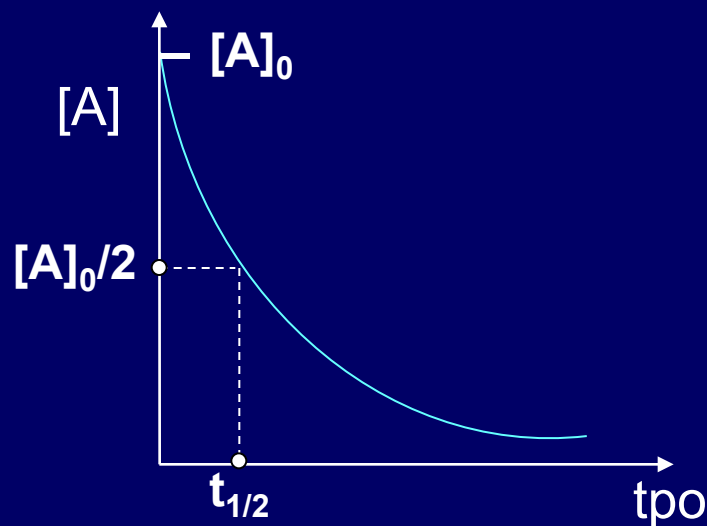
Tiempo de vida media: $t_{1/2}$

- Definición

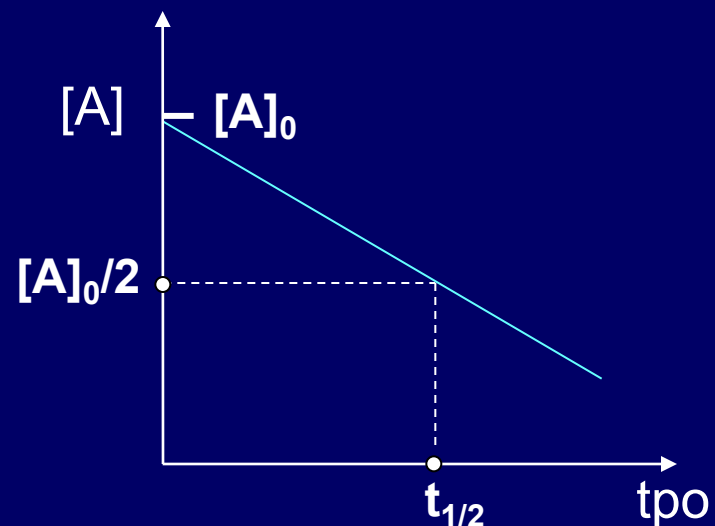
Tiempo que se requiere para que desaparezca la mitad de reactivo

- Determinación gráfica

Primer orden



Orden cero



Tiempo de vida media: $t_{1/2}$

Cálculo

- $t_{1/2}$ para una reacción de primer orden

Cuando $[A]_t = [A]_0/2$ $t = t_{1/2}$

$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-kt}$ reemplazando:

$[A]_0/2 = [A]_0 \cdot e^{-kt_{1/2}}$ aplicando ln:

$$\ln(1/2) = -k t_{1/2} \longrightarrow \ln(1) - \ln(2) = -k t_{1/2}$$



$$t_{1/2} = \ln 2 / k$$

Tiempo de vida media: $t_{1/2}$

Cálculo

- $t_{1/2}$ para una reacción orden cero

Cuando $[A]_t = [A]_0/2$ $t = t_{1/2}$

$[A]_t = -k.t + [A]_0$, reemplazando:

$[A]_0/2 = -k.t_{1/2} + [A]_0$ despejando $t_{1/2}$:



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

Bibliografía consultada

- Sienko, M. y Plane.R. (1993). *Química. Principios y aplicaciones*. México. Mc Graw-Hill.
- Angelini, M. y cols. (1994). *Temas de Química General. Versión ampliada*. Buenos Aires. EUDEBA.
- Brown, T. y cols. (2009). *Química. La ciencia central*. Decimoprimer edición. México. Pearson educación.