



Universidad Autónoma del Estado de México
Facultad de Ingeniería



UNIDAD DE APRENDIZAJE

QUÍMICA/ QUÍMICA GENERAL



CINÉTICA QUÍMICA

Rosa María Fuentes Rivas

CONTENIDO

OBJETIVO

INTRODUCCIÓN

1. Velocidad de Reacción Química

2. Factores que afectan la velocidad de reacción

2.1. Naturaleza de los reactantes

2.2. Concentración de los reactantes: expresión de la ley de velocidad

2.3. Concentración versus tiempo : Ecuación integrada de la velocidad, vida media.

2.4. Temperatura : Ecuación de Arrhenius

2.5. Catalizadores

3. RESUMEN

4. SERIE DE EJERCICIOS

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

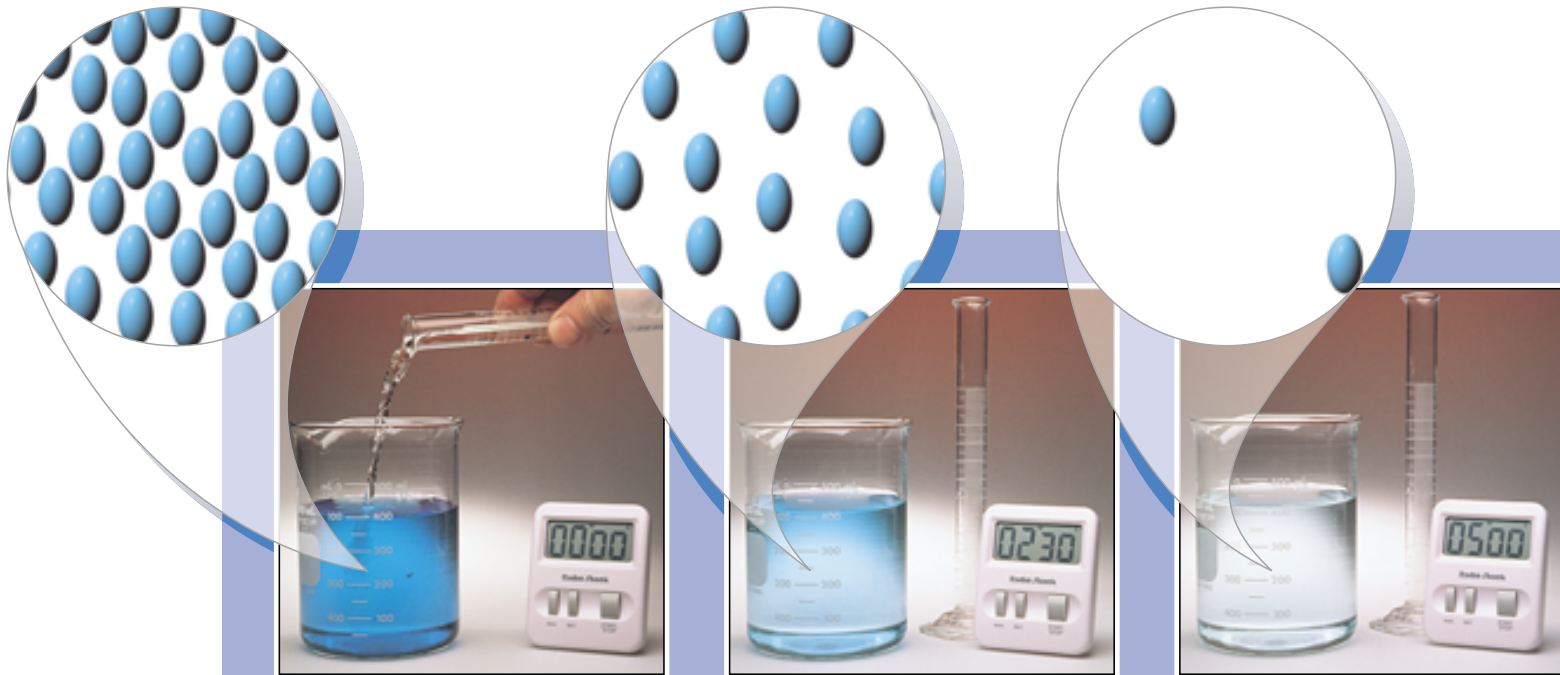
OBJETIVO

Al término del tema el alumno adquiere y aplica conocimientos de cinética química y velocidad de reacción; así como, reconoce y entiende los factores que la afectan.

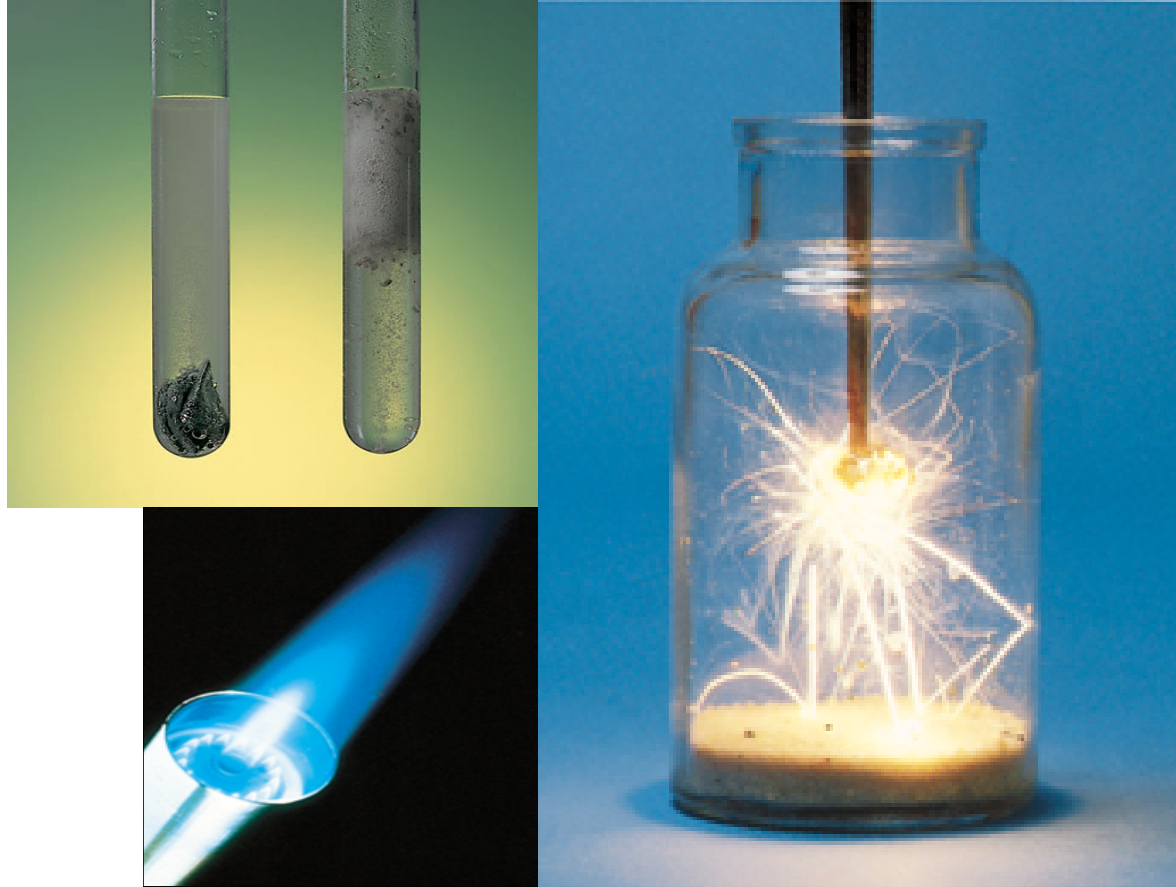
INTRODUCCIÓN

LA CINÉTICA QUÍMICA

Es el estudio de la velocidad de una reacción química, los factores que la afectan y los mecanismos de reacción.

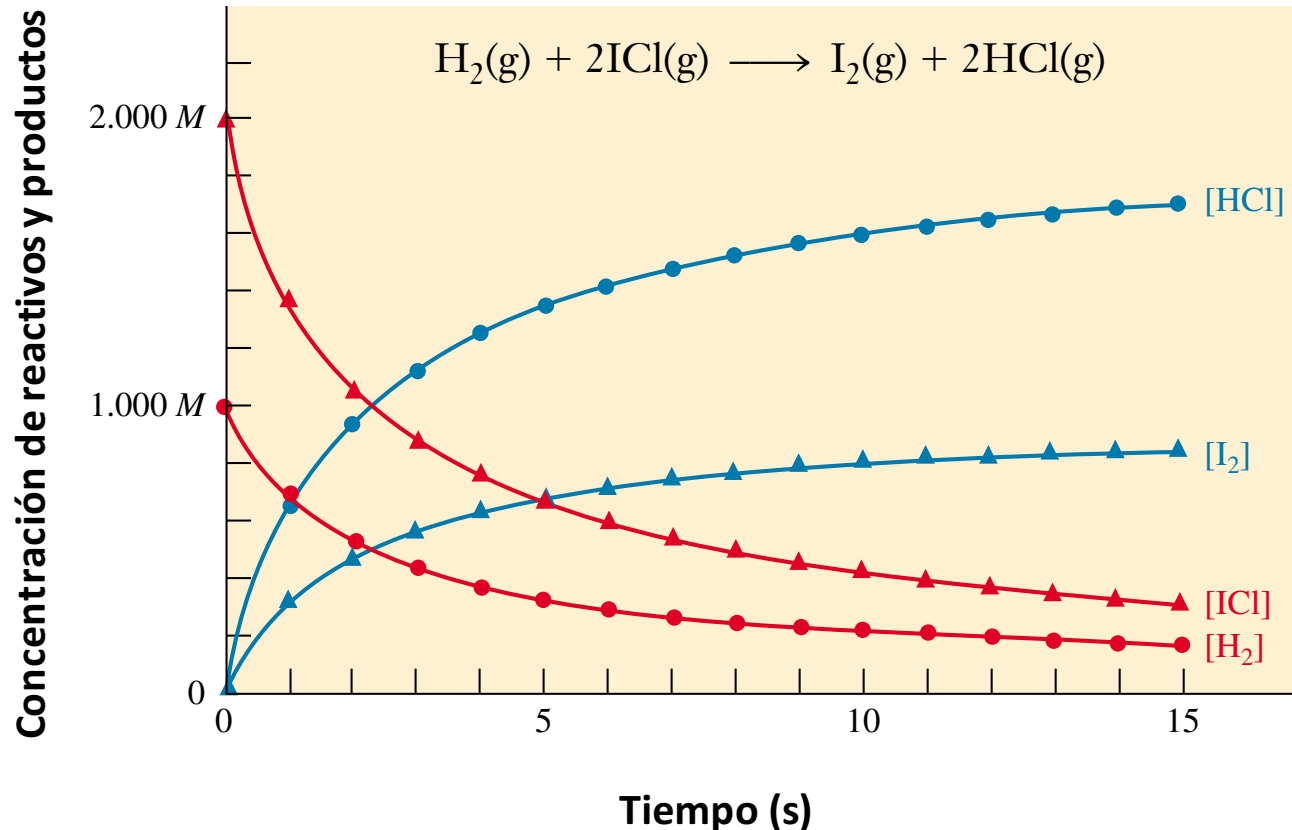


1. VELOCIDAD DE REACCIÓN



1. ¿VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN QUÍMICA?

La velocidad de una reacción describe que tan rápido se consumen los reactivos y se forman los productos



VELOCIDAD DE REACCIÓN: Cambio de la concentración de reactivos o productos respecto al tiempo.

1. VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN QUÍMICA

¿Cómo se describe la velocidad de una reacción?



La velocidad puede expresarse en términos de la velocidad con la que desaparecen los reactivos.

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

O bien a la velocidad con la que aparecen los productos.

$$v = \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

1. VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN QUÍMICA

La expresión de la velocidad de una reacción a partir de una reacción química.



$$v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

$$v = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

EJEMPLO: Expresa la velocidad de reacción en términos de la rapidez de cambio de cada reactivo y producto de la reacción siguiente:



$$v = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[Br_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[NOBr]}{\Delta t}$$

EJEMPLO: CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN

La siguiente ecuación muestra la producción de NO y H₂O por oxidación del amoníaco NH₃. A un cierto tiempo, NH₃ reacciona a una velocidad de 1.10 M/s. A ese mismo tiempo, ¿Cual es la velocidad a la cual los otros reactivos y cada producto están cambiando?

$$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$$
$$v = -\frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{5} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} = \frac{1}{6} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

$$\frac{1.10 \cancel{\text{ mol NH}_3}}{\text{L.s}} \left(\frac{5 \text{ mol O}_2}{4 \cancel{\text{ mol NH}_3}} \right) = -\frac{1.37 \text{ mol O}_2}{\text{L.s}}$$

$$\frac{1.10 \cancel{\text{ mol NH}_3}}{\text{L.s}} \left(\frac{4 \text{ mol NO}}{4 \cancel{\text{ mol NH}_3}} \right) = \frac{1.10 \text{ mol NO}}{\text{L.s}}$$

EJEMPLO: VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN



$$v = -\frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{5} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} = \frac{1}{6} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

$$\frac{1.10 \text{ mol } \cancel{\text{NH}_3}}{\text{L.s}} \left(\frac{6 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}}{4 \cancel{\text{ mol } \text{NH}_3}} \right) = \frac{1.65 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}}{\text{L.s}}$$

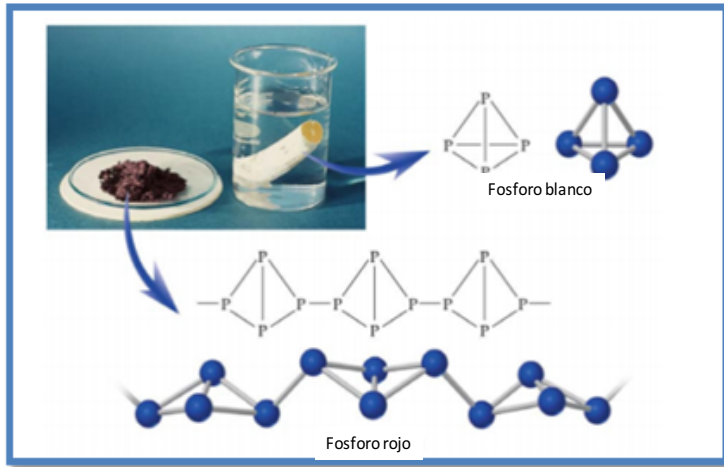
$$v = -\frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{4} \left(1.10 \frac{\text{mol}}{\text{L.s}} \right) = 0.275 \frac{\text{mol}}{\text{L.s}}$$

$$v = \frac{1}{6} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t} = \frac{1}{6} \left(1.65 \frac{\text{mol}}{\text{L.s}} \right) = 0.275 \frac{\text{mol}}{\text{L.s}}$$

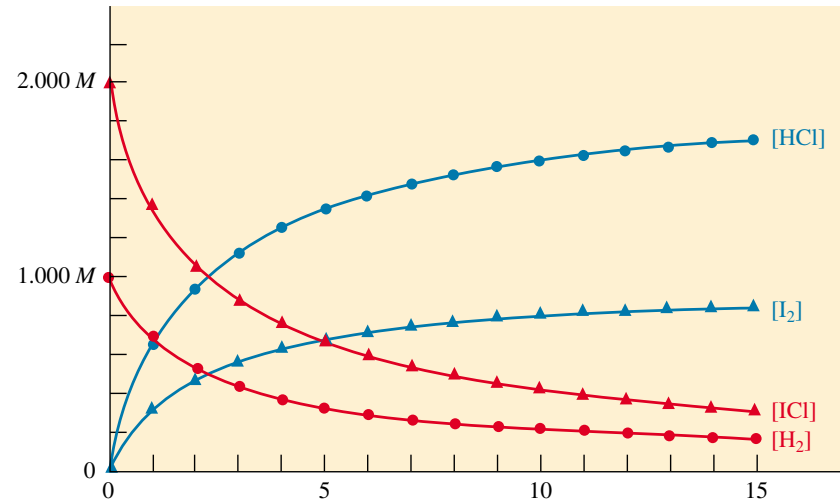
2. FACTORES QUE AFECTAN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN



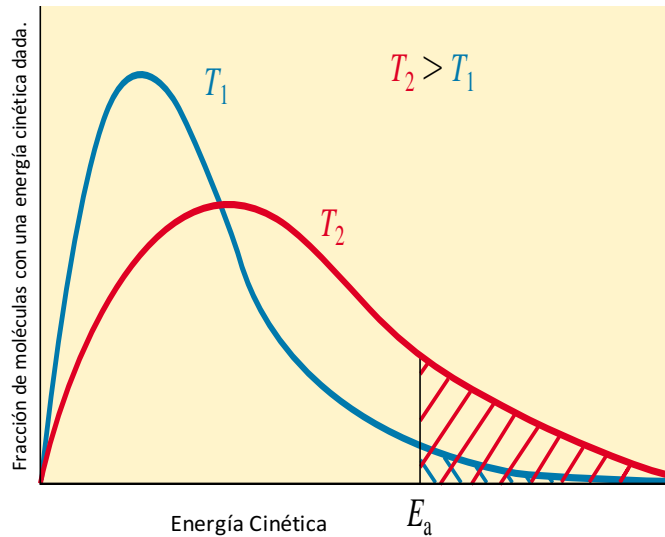
2. ¿FACTORES QUE INFLUYEN EN LA VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN QUÍMICA?



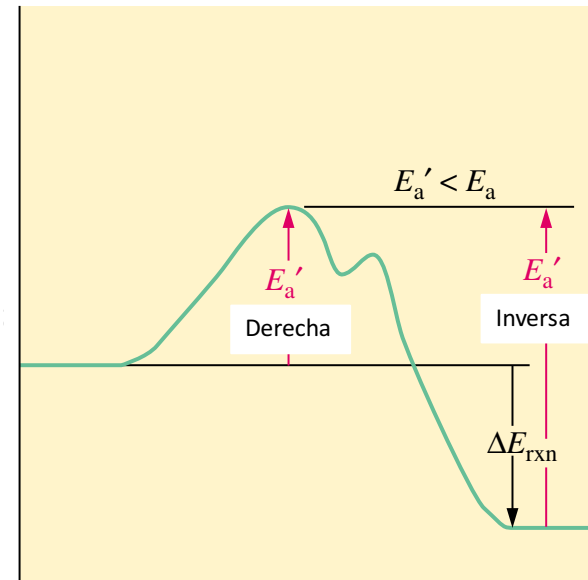
Naturaleza de los reactivos



Concentración de los reactivos



Temperatura



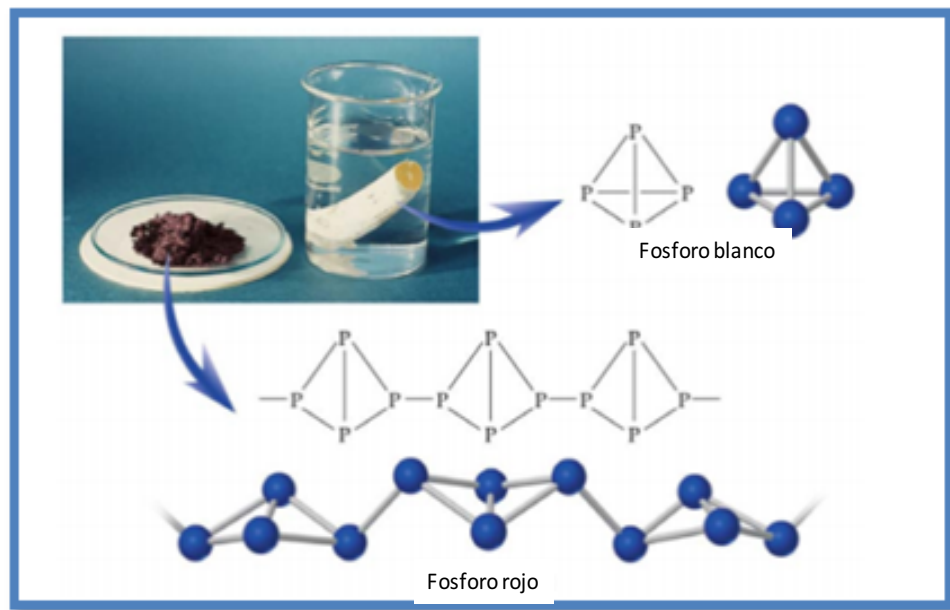
Presencia de Catalizadores

2.1. NATURALEZA DE LOS REACTIVOS

El fósforo se encuentra en dos formas alotrópicas



El fósforo blanco reacciona violentamente con el oxígeno del aire.



Fósforo rojo es inerte.

2.1. NATURALEZA DE LOS REACTIVOS

La velocidad de reacción depende del **área superficial** o del grado de subdivisión.

El grado máximo de subdivisión hace posible que todas las moléculas o átomos y iones reaccionen en cualquier momento.



El gis pulverizado reacciona más rápido con HCl debido a que hay una mayor área superficial.

2.2. CONCENTRACIÓN DE LOS REACTIVOS



La **LEY DE VELOCIDAD** describe la manera en que van cambiando las concentraciones conforme pasa el tiempo de reacción.

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

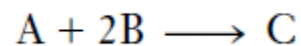
Donde:

K = constante de velocidad a una temperatura.

x, y = orden de reacción respecto a A y B - "se determina experimentalmente"

Orden general de la reacción = x+y

EJEMPLO EXPRESIÓN LEY DE VELOCIDAD



Experimento	Inicial [A]	Inicial [B]	Velocidad de Formación [C]
1	$1 \times 10^{-2} \text{ M}$	$1 \times 10^{-2} \text{ M}$	$1.5 \times 10^{-6} \text{ M.s}^{-1}$
2	$1 \times 10^{-2} \text{ M}$	$2 \times 10^{-2} \text{ M}$	$3.0 \times 10^{-6} \text{ M.s}^{-1}$
3	$2 \times 10^{-2} \text{ M}$	$1 \times 10^{-2} \text{ M}$	$6.0 \times 10^{-6} \text{ M.s}^{-1}$

$$\textit{velocidad} = k [A]^x [B]^y$$

$$\text{Relación Velocidad} = (\text{Relación B})^y$$

$$\frac{2.0 \times 10^{-2}}{1.0 \times 10^{-2}} = 2.0 = [\text{B}] \text{ relación}$$

$$\frac{3.0 \times 10^{-6}}{1.5 \times 10^{-6}} = 2.0 = \text{Relación velocidad}$$

$$2.0 = (2.0)^y \quad y = 1$$

$$\frac{2.0 \times 10^{-2}}{1.0 \times 10^{-2}} = 2.0 = [\text{A}] \text{ relación}$$

$$\frac{6.0 \times 10^{-6}}{1.5 \times 10^{-6}} = 4.0 = \text{Relación velocidad}$$

$$4.0 = (2.0)^x \quad x = 2$$

$$\textit{velocidad} = K [A]^2 [B]$$

$$\text{orden general} = x + y = 3$$

2.2. CONCENTRACIÓN DE LOS REACTIVOS

¿Qué cantidad de reactivo existe después de un determinado tiempo?

CONCENTRACIÓN VERSUS TIEMPO

Ecuación integrada de la velocidad y el tiempo de vida media.

2.2. CONCENTRACIÓN DE LOS REACTIVOS

$aA \longrightarrow$ **Productos**

orden cero en A

ORDEN CERO

**Expresión de la ley de
velocidad**

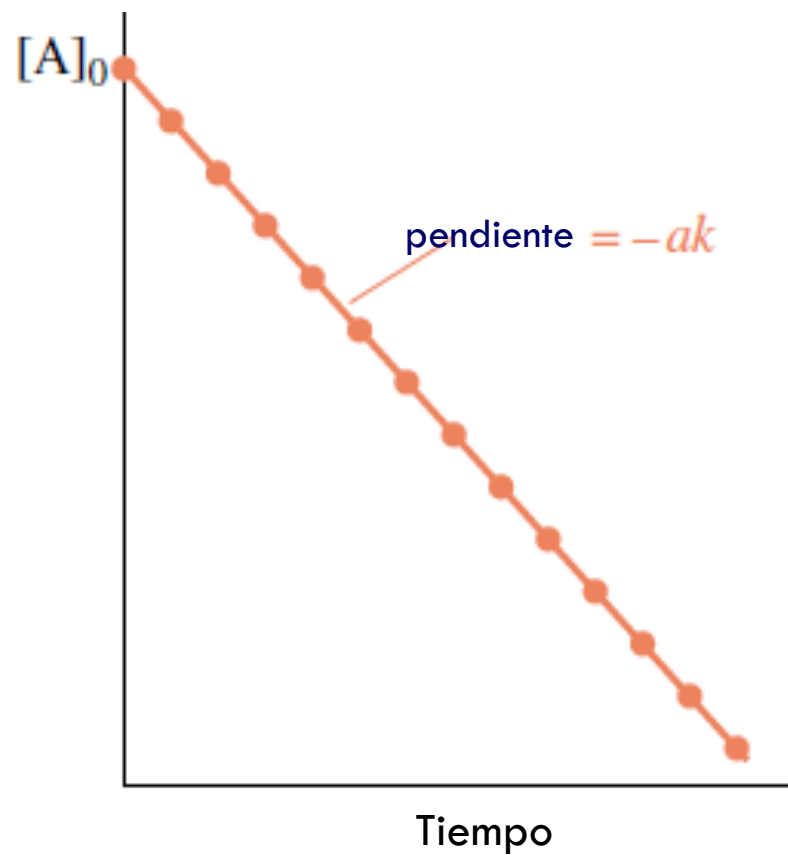
$$V = k \quad k = M. \text{ tiempo}^{-1}$$

**Ecuación de velocidad
integrada**

$$[A] = [A]_0 - akt$$

Tiempo de vida media

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



2.2. CONCENTRACIÓN DE LOS REACTIVOS



PRIMER ORDEN

Expresión de la ley de velocidad

$$v = k[A] \quad k = \text{tiempo}_{-1}$$

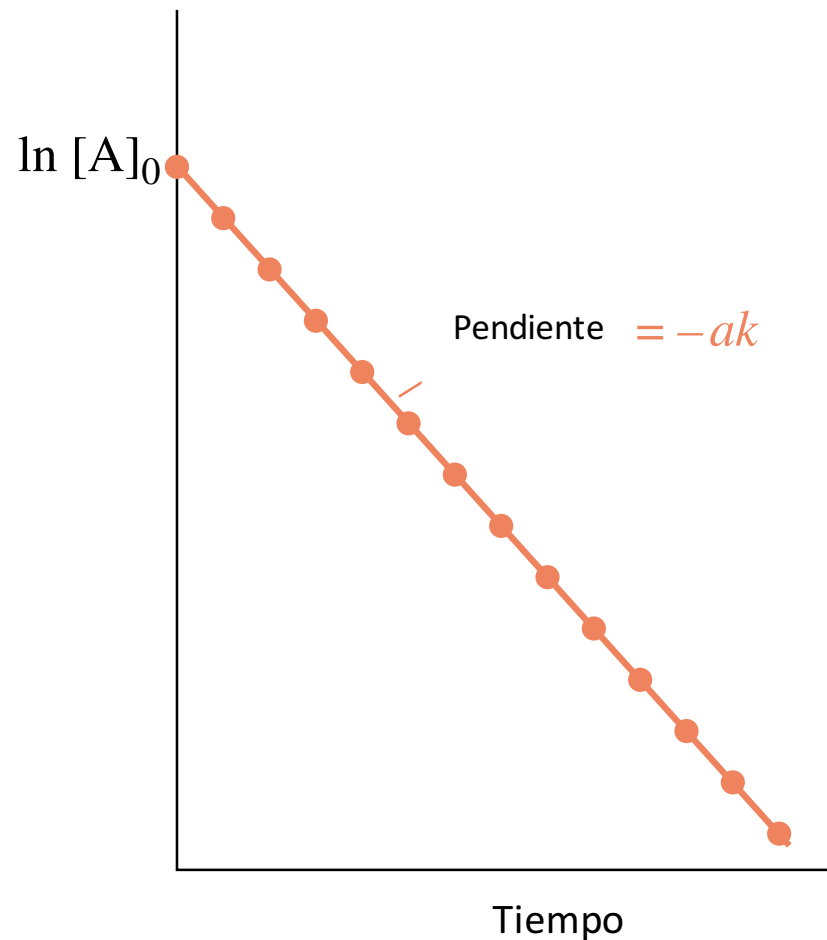
Ecuación de velocidad integrada

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = akt \quad \text{ó} \quad \log \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{akt}{2.303}$$

Tiempo de vida media

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak} = \frac{0.693}{ak}$$

Características Primer orden en A



2.2. CONCENTRACIÓN DE LOS REACTIVOS



Segundo orden en A

SEGUNDO ORDEN

Expresión de la ley de velocidad

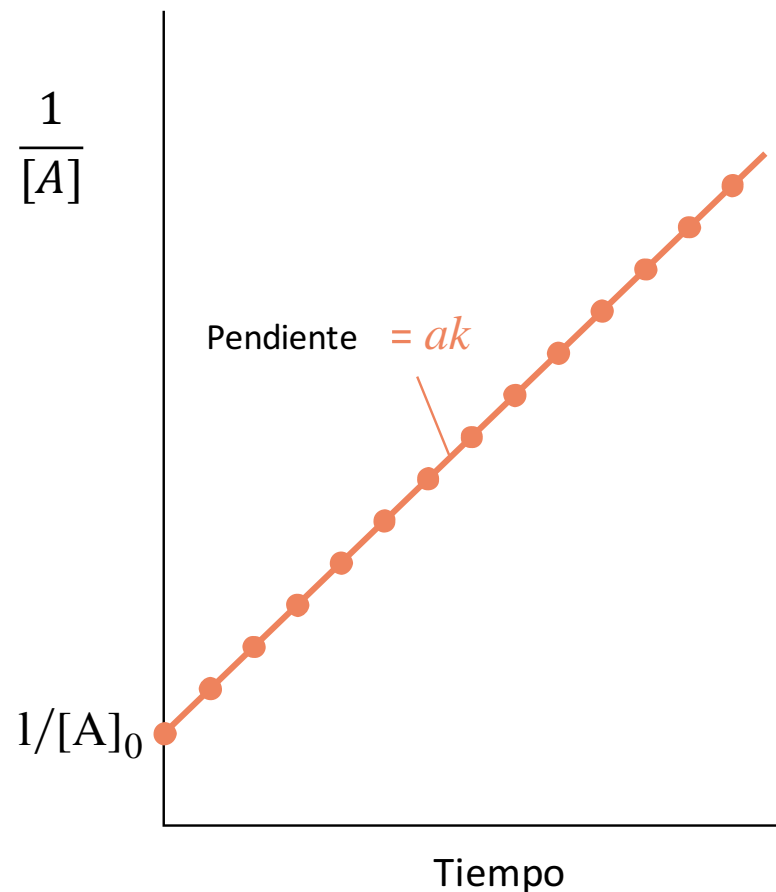
$$v = k[A]^2 \quad k = \text{M}^{-1} \cdot \text{tiempo}^{-1}$$

Ecuación de velocidad integrada

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = akt$$

Tiempo de vida media

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



2.2. EJEMPLO CONCENTRACIÓN DE LOS REACTIVOS

A partir de los siguientes datos determine el orden de la reacción y escriba la expresión de la ley de velocidad. $A \longrightarrow B + C$

Tiempo (min)	[A] mol/L
0	2.000
2	1.107
4	0.612
6	0.338
8	0.187
10	0.103

Ln [A]	1/[A]
0.693	0.5000
0.102	0.9033
-0.491	1.60
-1.085	2.95
-1.677	5.35
-2.273	9.71

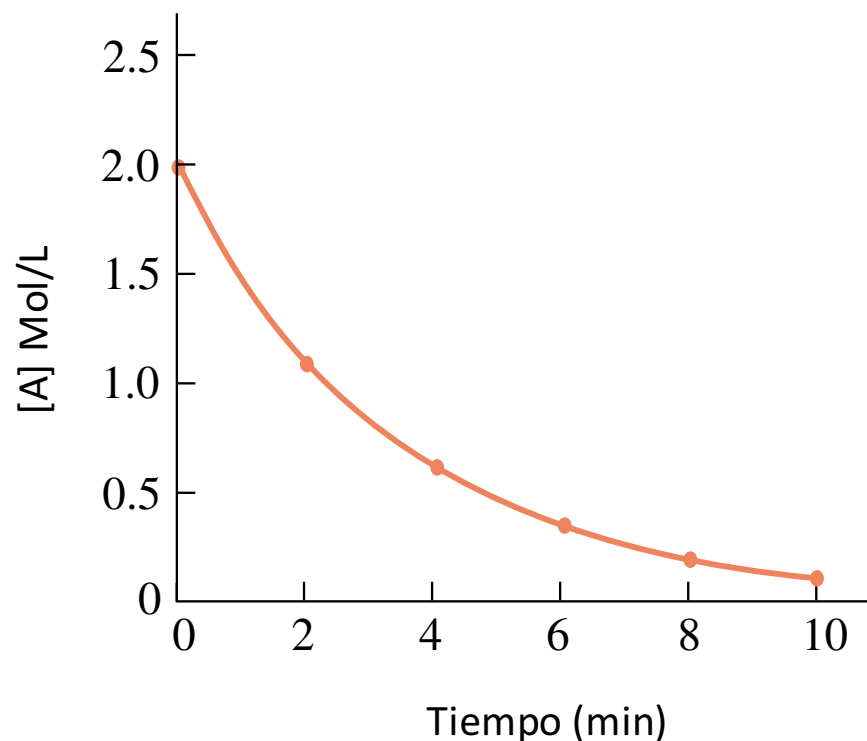
2.2. EJEMPLO CONCENTRACIÓN DE LOS REACTIVOS

CONCENTRACIÓN VERSUS TIEMPO

A partir de los siguientes datos determine el orden de la reacción y escriba la expresión de la ley de velocidad. $A \longrightarrow B + C$

ORDEN CERO

Tiempo (min)	[A] mol/L
0	2.000
2	1.107
4	0.612
6	0.338
8	0.187
10	0.103



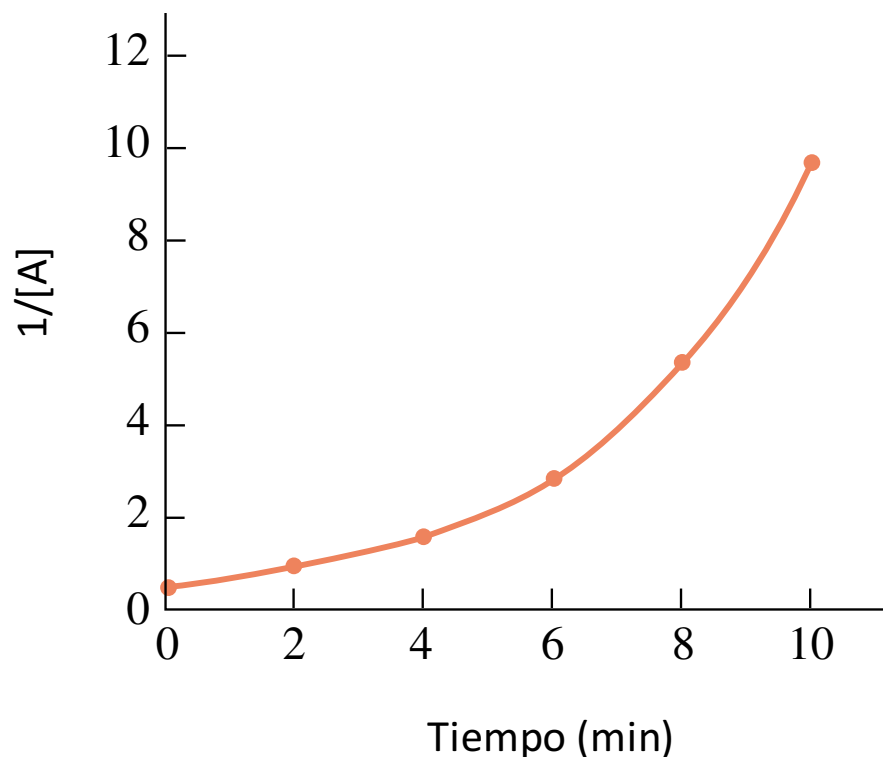
2.2. EJEMPLO CONCENTRACIÓN DE LOS REACTIVOS

CONCENTRACIÓN VERSUS TIEMPO

A partir de los siguientes datos determine el orden de la reacción y escriba la expresión de la ley de velocidad. $A \longrightarrow B + C$

SEGUNDO ORDEN

Tiempo (min)	$1/[A]$
0	0.5000
2	0.9033
4	1.60
6	2.95
8	5.35
10	9.71



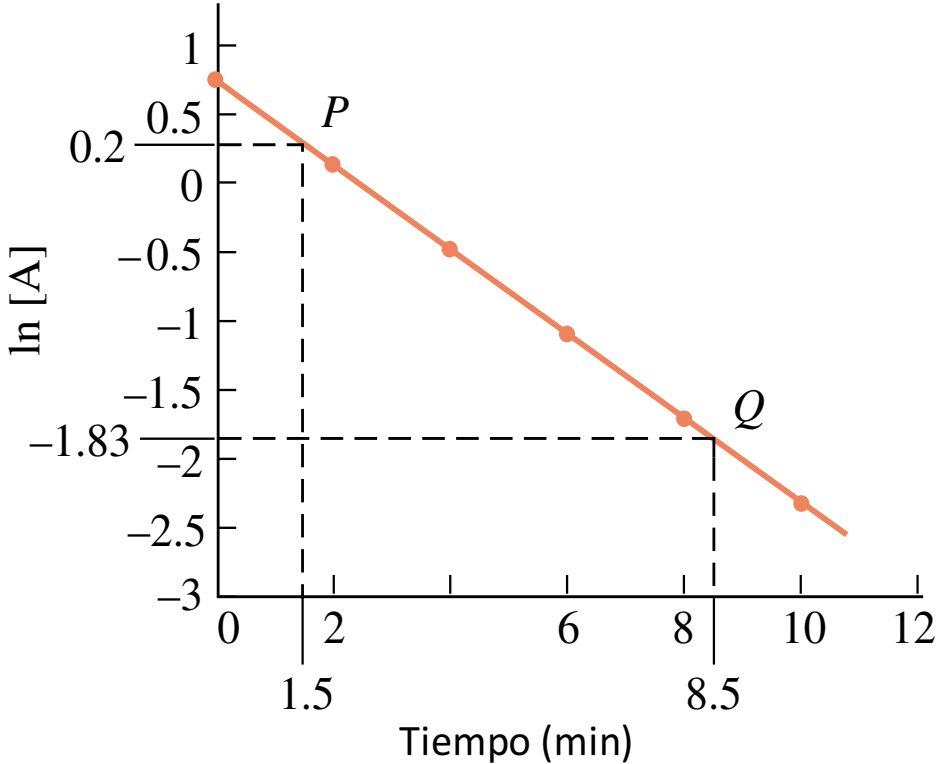
2.2. EJEMPLO CONCENTRACIÓN DE LOS REACTIVOS

CONCENTRACIÓN VERSUS TIEMPO

A partir de los siguientes datos determine el orden de la reacción y escriba la expresión de la ley de velocidad. $A \longrightarrow B + C$

PRIMER ORDEN

Tiempo (min)	Ln [A]
0	0.693
2	0.102
4	-0.491
6	-1.085
8	-1.677
10	-2.273



$$velocidad = k [A]$$

2.2. CONCENTRACIÓN DE LOS REACTIVOS

TEORIA DE LAS COLISIONES

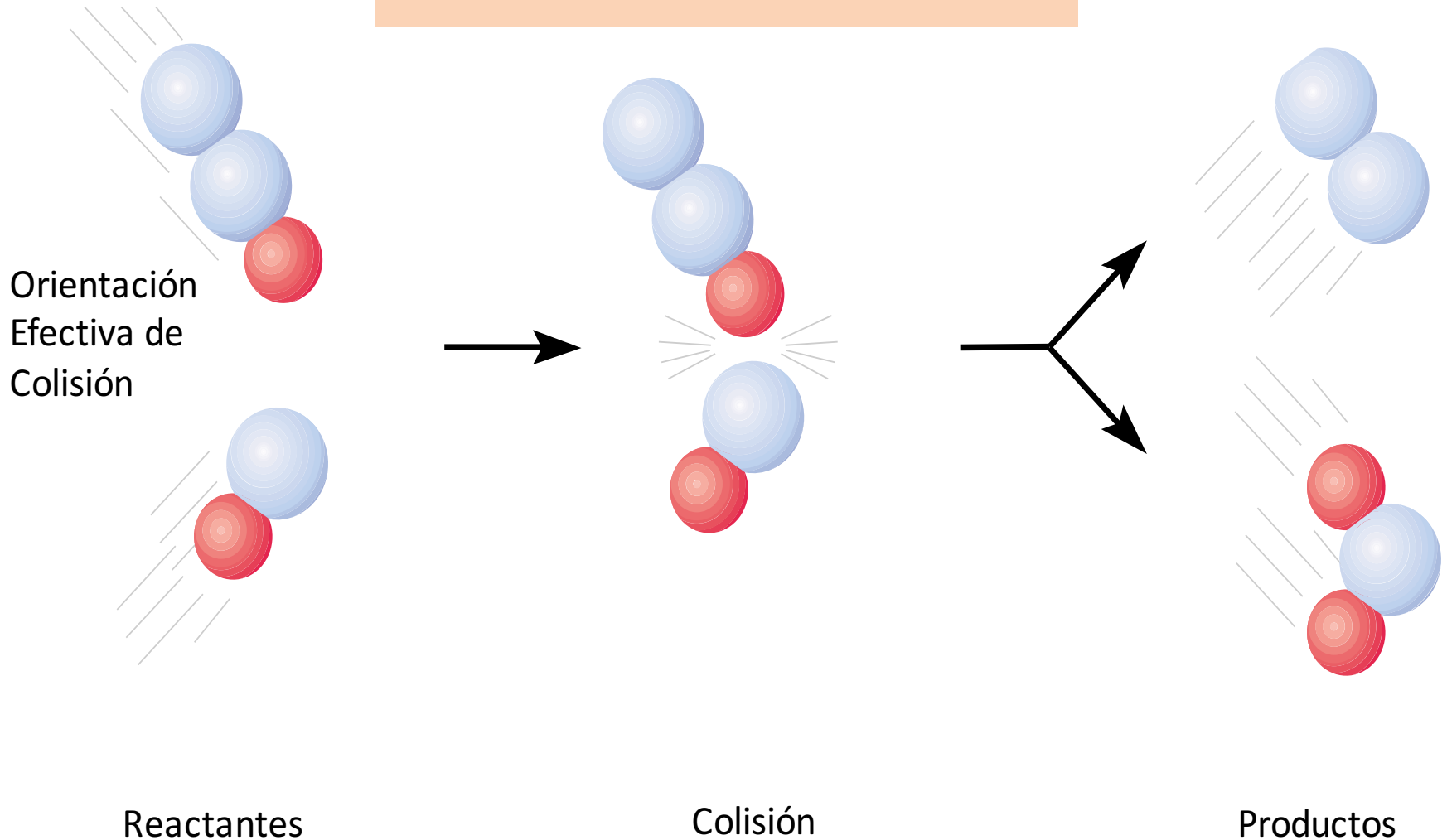
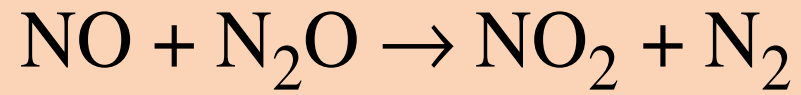
Para que una reacción ocurra, las moléculas deben **colisionar**

Al aumentar la **concentración** de los reactivos se favorecen las colisiones. Sin embargo no todas dan lugar a reacción.

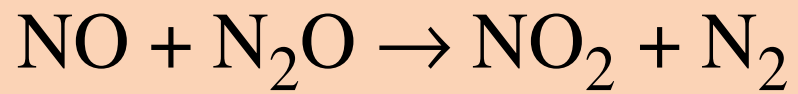
Para que una colisión sea efectiva, las especies deben:

1. **Poseer la energía mínima necesaria para romper y formar enlaces nuevos**
2. **Tener la orientación adecuada en el momento de la colisión.**

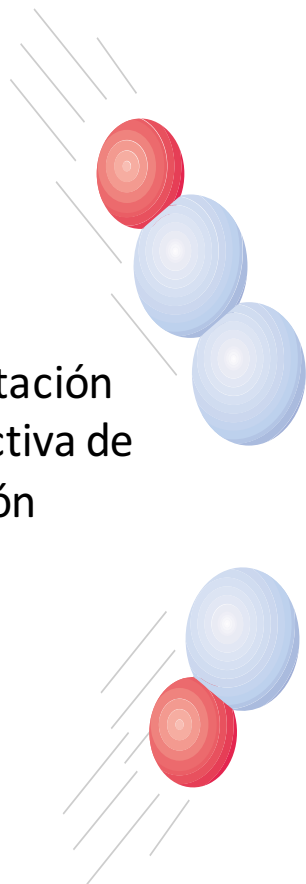
2.2. CONCENTRACIÓN DE LOS REACTIVOS



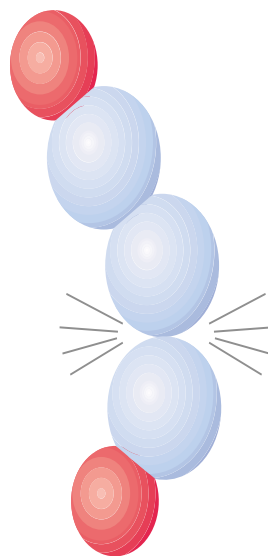
2.2. CONCENTRACIÓN DE LOS REACTIVOS



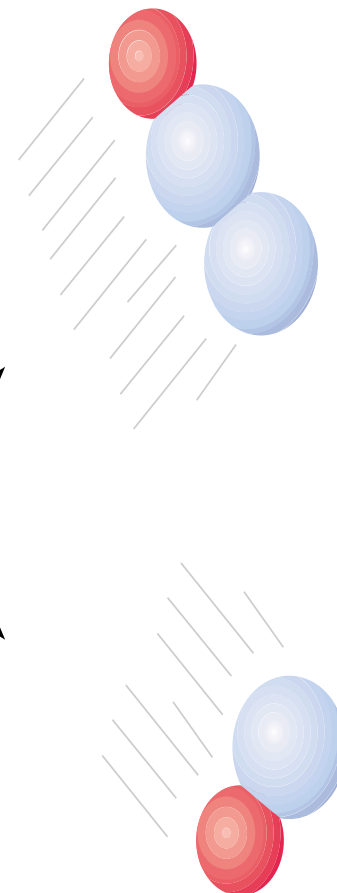
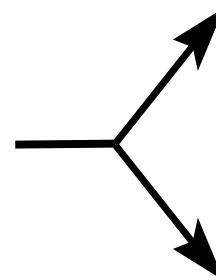
Orientación
Inefectiva de
Colisión



Reactantes



Colisión



Reactantes

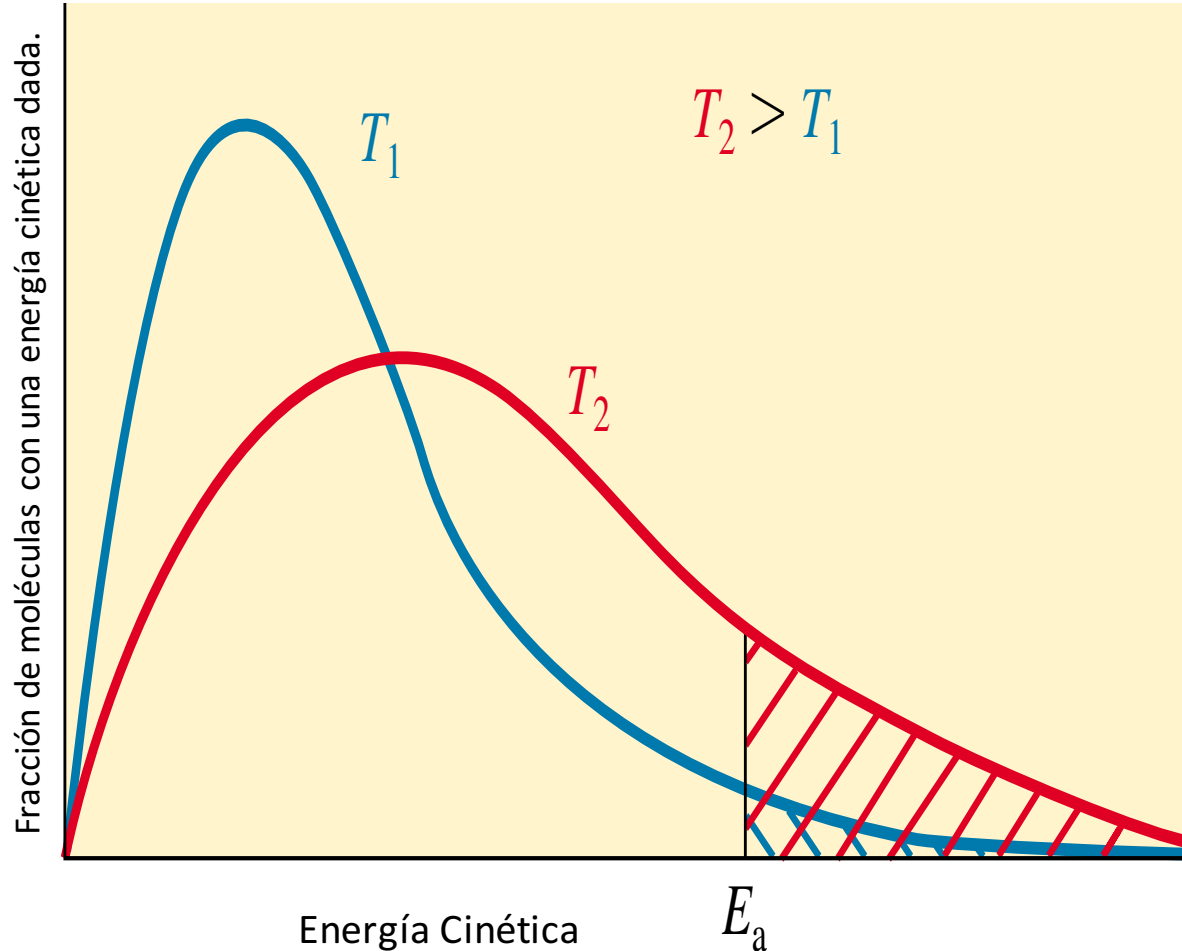
2.3. TEMPERATURA



El antimonio reacciona con Bromo más fuertemente a 75 °C (Izquierda) que a 25 °C (Derecha)

2.3. TEMPERATURA

ARRHENIUS



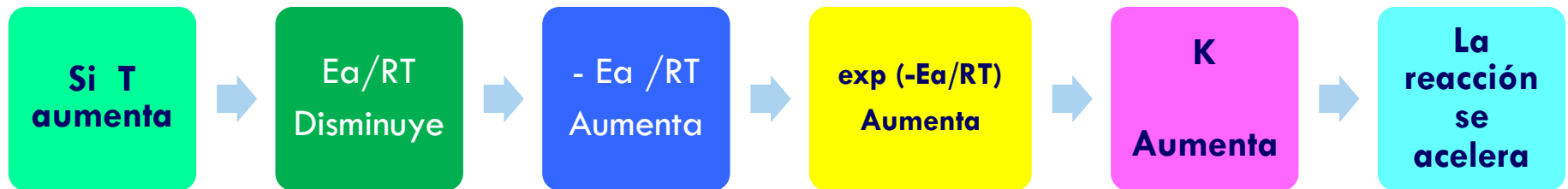
A **mayor temperatura** (T_2) habrá una mayor fracción de moléculas que tenga la energía de activación necesaria (E_a), para que la reacción proceda, a comparación de una temperatura mas baja.

2.3. TEMPERATURA

La ecuación de Arrhenius relaciona la velocidad de reacción (mediante su k) con una temperatura (T) para una misma energía de activación (E_a).

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

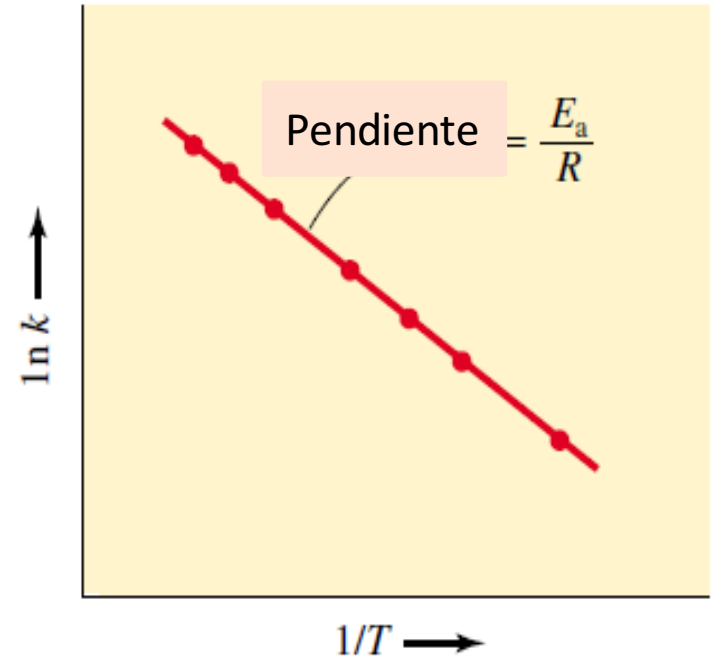
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$



2.3. TEMPERATURA

La ecuación de Arrhenius relaciona la velocidad de reacción (mediante su k) con una temperatura (T) para una misma energía de activación (E_a).

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

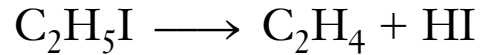


La ecuación de Arrhenius para dos diferentes temperaturas.

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

2.3. EJEMPLO CON ECUACIÓN DE ARRHENIUS

La descomposición en fase gaseosa del yoduro de etilo para producir etileno y yoduro de hidrógeno, se comporta como una reacción de primer orden.



A 600 K el valor de la constante $k = 1.6 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$. Cuando la temperatura alcanza los 700 K, el valor de la k se incrementa a $6.36 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$. ¿Cuál es la energía de activación de la reacción?

$$k_1 = 1.60 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ at } T_1 = 600. \text{ K} \quad k_2 = 6.36 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ at } T_2 = 700. \text{ K}$$

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

$$E_a = \underline{\quad ? \quad}$$

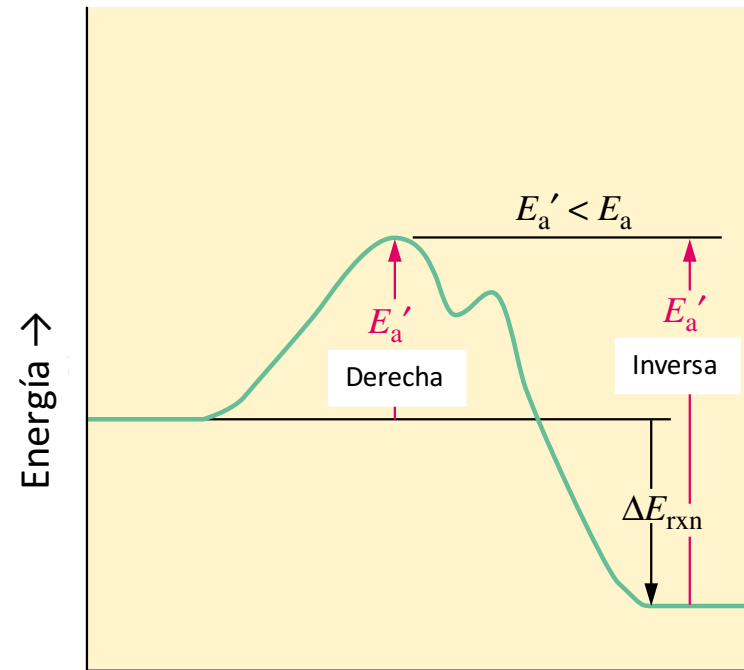
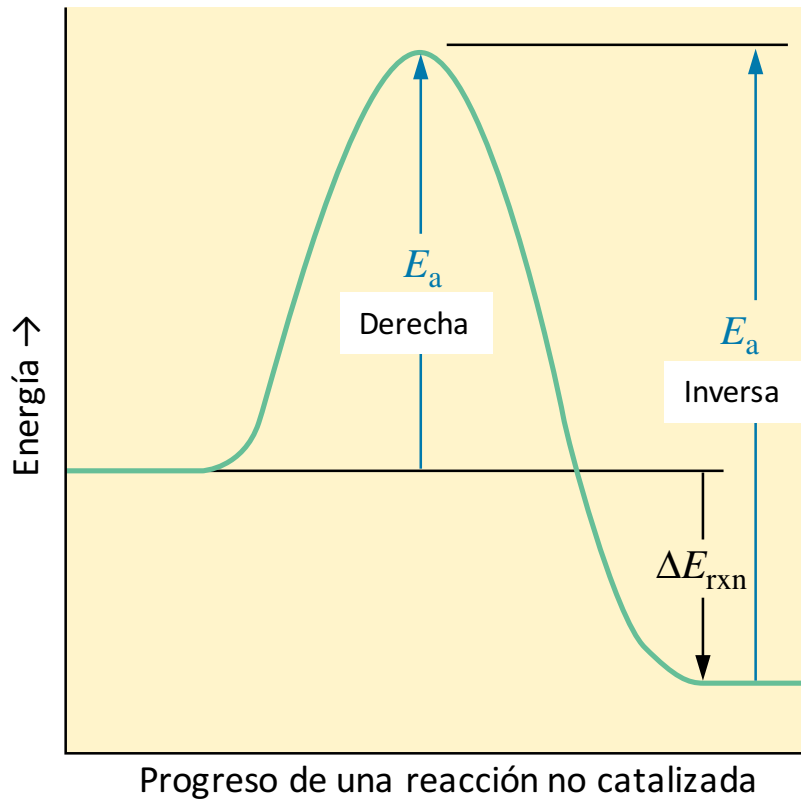
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Despejando E_a y sustituyendo valores

$$E_a = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = \frac{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (5.98)}{(2.38 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} - 1)} = 2.09 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

2.4. PRESENCIA DE CATALIZADOR

Los catalizadores abaten la E_a permitiendo que la reacción se lleve a cabo más rápido.

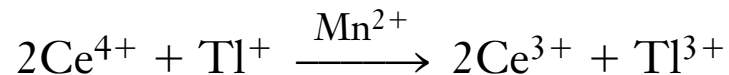


Progreso de una reacción catalizada

No toma parte en la reacción, por lo que no aparece en la ecuación balanceada.

2.4. PRESENCIA DE CATALIZADOR

Un catalizador homogéneo existe en la misma fase que los reactivos.



Etapa 1



Etapa 2



Etapa 3



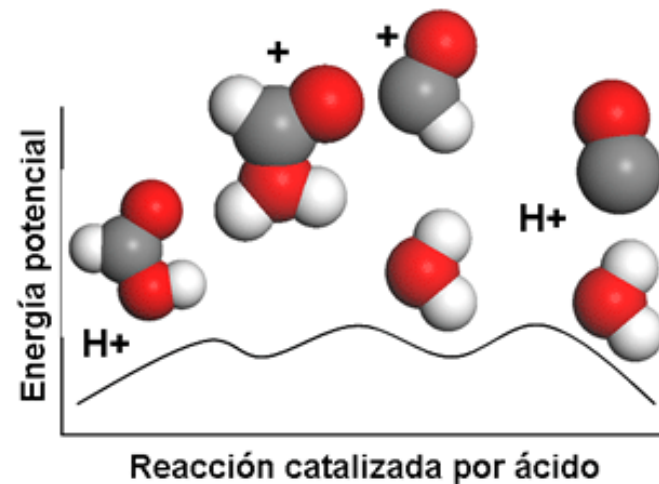
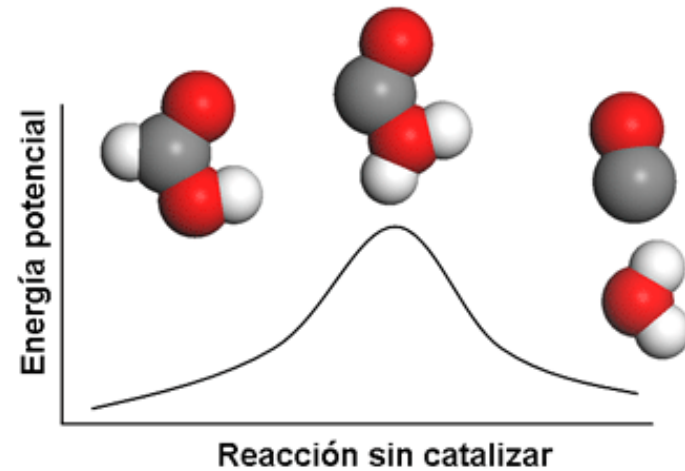
Global

2.4. PRESENCIA DE CATALIZADOR

Un catalizador heterogéneo esta presente en una fase distinta a la de los reactivos.

Etapas de proceso:

- 1.- Adsorción
- 2.- Activación del reactivo adsorbido
- 3.- Reacción
- 4.- Desorción



3. RESUMEN

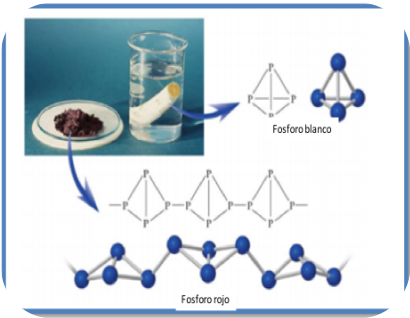
Velocidad de reacción

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

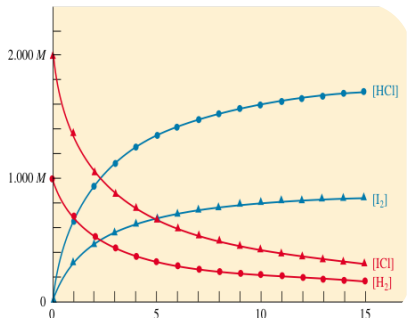
Expresión de la ley de Velocidad de reacción

$$velocidad = K [A]^x [B]^y$$

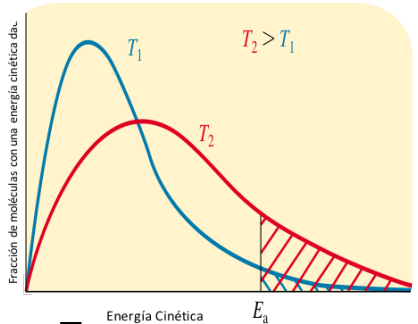
Factores que influyen en la Velocidad de reacción



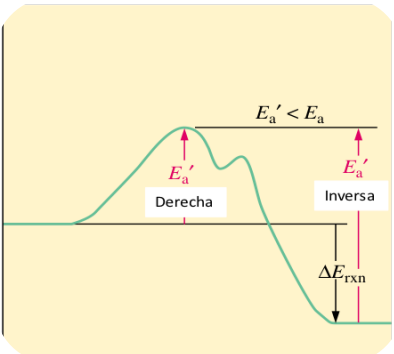
Naturaleza de los reactivos



Concentración de los reactivos



Temperatura



Catalizadores

3. RESUMEN

Ecuaciones integradas

ORDEN CERO

Expresión de la ley de velocidad

$$v = k \quad k = M \cdot \text{tiempo}^{-1}$$

Ecuación de velocidad integrada

$$[A] = [A]_0 - akt$$

Tiempo de vida media

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

PRIMER ORDEN

Expresión de la ley de velocidad

$$v = k[A] \quad k = \text{tiempo}^{-1}$$

Ecuación de velocidad integrada

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = akt$$

$$\log \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{akt}{2.303}$$

Tiempo de vida media

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak} = \frac{0.693}{ak}$$

SEGUNDO ORDEN

Expresión de la ley de velocidad

$$v = k[A]^2 \quad k = M^{-1} \cdot \text{tiempo}^{-1}$$

Ecuación de velocidad integrada

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = akt$$

Tiempo de vida media

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

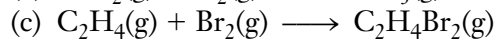
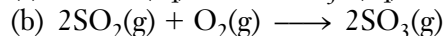
Ecuación de Arrhenius

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

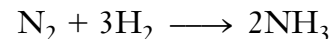
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

4. SERIE DE EJERCICIOS

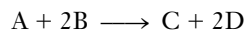
1.- Expresar la velocidad de reacción en términos del cambio de cada reactivo y producto para cada una de las siguientes reacciones.



2.- A un tiempo dado, N_2 reacciona con H_2 a una razón de 0.25 M/min para producir NH_3 . Al mismo tiempo, ¿Cuál es la razón de cambio a la cual los reactivos y producto están cambiando?

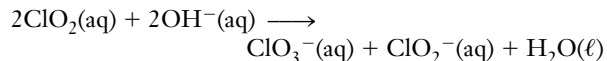


3.- Los datos para la siguiente reacción fueron obtenidos a 25 °C, ¿Cuál es la expresión de la ley de velocidad la reacción?



Expt.	[A] [mol/L]	[B] [mol/L]	Vel. Inicial de Formación de C
1	0.10	0.10	$3.0 \times 10^{-4} \text{ M}\cdot\text{min}^{-1}$
2	0.30	0.30	$9.0 \times 10^{-4} \text{ M}\cdot\text{min}^{-1}$
3	0.30	0.10	$3.0 \times 10^{-4} \text{ M}\cdot\text{min}^{-1}$
4	0.40	0.20	$6.0 \times 10^{-4} \text{ M}\cdot\text{min}^{-1}$

4.- Los siguientes datos fueron recolectados para la siguiente reacción a una temperatura en particular.



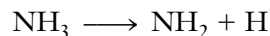
Expt.	$[\text{ClO}_2]_0$ (mol/L)	$[\text{OH}^-]_0$ (mol/L)	Vel. Inicial de reacción
1	0.012	0.012	$2.07 \times 10^{-4} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$
2	0.024	0.012	$8.28 \times 10^{-4} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$
3	0.012	0.024	$4.14 \times 10^{-4} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$
4	0.024	0.024	$1.66 \times 10^{-3} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$

a) ¿Cuál es la expresión de la ley de velocidad para esta reacción?

b) Describe el orden respecto de cada uno de los reactivos y el orden general de la reacción.

4. SERIE DE EJERCICIOS

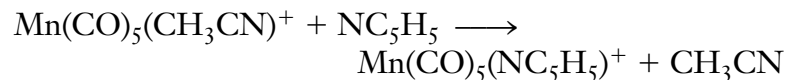
5.- La descomposición térmica del amoníaco a altas temperaturas fue estudiado en presencia de un gas inerte. Los datos de un solo experimento a 2000K son:



t (horas)	[NH ₃] (mol/L)
0	8.000×10^{-7}
25	6.75×10^{-7}
50	5.84×10^{-7}
75	5.15×10^{-7}

a) Traza la gráfica de la expresión de concentración apropiada en función del tiempo para obtener el orden de la reacción. b) Determina la constante de velocidad de la reacción a partir de la pendiente de la línea y utiliza los datos que se dan y la ecuación integrada de velocidad para verificar tu respuesta.

6.- Los datos de la constante de velocidad en función de la temperatura de la reacción de intercambio son:



T (K)	k (min ⁻¹)
298	0.0409
308	0.0818
318	0.157

- Calcule la E_a a partir del gráfico del $\log K$ Vs $1/T$
- Use el gráfico para predecir el valor de K a 311 K.
- ¿Cuál es el valor numérico del factor de frecuencia de colisión (A) en la ecuación de Arrhenius?

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1.- Química. Raymond Chang. Ed. Mc Graw Hill. 11ª edición. México (2013).

2.- Química General. Kenneth W. Whitten. Ed. Cengage Learning. 8ª edición. México (2008).

3.- Química. Jerome L. Rosenberg, Lawrence M. Epstein y Peter J. Krieger. Ed. Mc Graw Hill. 9ª edición. México (2009).

4.- Problemas de Química y Como Resolverlos. Paul Frey. Ed. CECSA. México (2000).