

CINÉTICA QUÍMICA

Estudio de la velocidad de las reacciones químicas y de los factores que la afectan.

Relacionada con los mecanismos moleculares de ruptura y formación de enlaces, tomando en consideración el factor tiempo.



Diferencia entre *espontaneidad* y *rapidez*

La velocidad de reacción es la rapidez con la que se produce una reacción, la rapidez con la que los reactivos se convierten en productos
¿Cómo se podría medir esa rapidez?



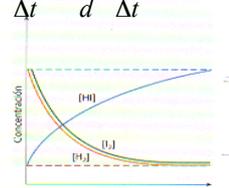
La velocidad de reacción es la cantidad de sustancia transformada por unidad de tiempo.



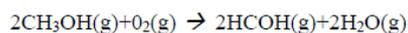
$$v_m = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

Durante el cambio, la concentración de los reactivos disminuye, mientras que la concentración de los productos aumenta.

La unidad de velocidad de reacción es mol/(L · s).



1. Para la reacción:

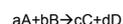


Expresa la velocidad de reacción, indicando sus unidades, en función de cada reactivo y cada producto.

Ecuación de velocidad

La **ecuación de velocidad** es una ecuación que facilita la velocidad de una reacción en un determinado instante en función de las concentraciones de sustancias presentes en ese momento.

Para una reacción como:



$$\text{Será: } v = k [\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta$$

La constante **k** se denomina constante de velocidad.

Los exponentes α , β a los que están elevadas las concentraciones son los órdenes parciales de la reacción respecto a cada sustancia.

Su suma ($\alpha + \beta$) se denomina orden global de la reacción.

Determinación de la ecuación de velocidad (solo para entenderlo)

Consiste en medir la velocidad inicial manteniendo las concentraciones de todos los reactivos constantes excepto la de uno y ver cómo afecta la variación de éste al valor de la velocidad.

Por ejemplo: $\text{CH}_3\text{-Cl}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{-OH}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$

Experiencia	$[\text{CH}_3\text{-Cl}]$ (mol/l)	$[\text{H}_2\text{O}]$ (mol/l)	v (mol·l ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,25	0,25	2,83
2	0,50	0,25	5,67
3	0,25	0,5	11,35

Experiencia	$[\text{CH}_3\text{-Cl}]$ (mol/l)	$[\text{H}_2\text{O}]$ (mol/l)	v (mol·l ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,25	0,25	2,83
2	0,50	0,25	5,67
3	0,25	0,5	11,35

En las experiencias 1 y 2 vemos que no cambia $[\text{H}_2\text{O}]$
Como al doblar $[\text{CH}_3\text{-Cl}]$ se dobla la velocidad
se deduce que el orden de reacción respecto del $\text{CH}_3\text{-Cl}$ es "1".

En las experiencias 1 y 3 vemos que no cambia $[\text{CH}_3\text{-Cl}]$
Como al doblar $[\text{H}_2\text{O}]$ se cuadruplica la velocidad
se deduce que el orden de reacción respecto del H_2O es "2".

Por tanto, la ecuación de velocidad en este caso se expresará:

$$V = k \times [\text{CH}_3\text{-Cl}] \times [\text{H}_2\text{O}]^2$$

Y el orden total de la reacción es "3".

El valor de "k" se calcula a partir de cualquier experiencia

$$K = 181,4 \text{ mol}^2 \text{ L}^2\text{s}^{-1}$$

2. Sea la reacción $2A + B = 3C$

a. La ecuación cinética de esa reacción es $v = K [A] [B]$. Indique el orden total de la reacción, así como las unidades de la constante cinética K.

b. ¿Es la reacción del enunciado una reacción elemental?

c. Razona cómo variaría su velocidad si la concentración de A se duplicara.

3. La reacción $A(g) + B(g) \rightarrow C(g)$

es de orden 1 respecto a A y de orden 2 respecto a B.

¿Verdadero o falso?

a. Si la [B] se triplica, la velocidad se hace 9 veces mayor.

b. Si la [B] se triplica, la velocidad se hace 8 veces mayor

d. Si la [A] se duplica, la velocidad se duplica

4. La velocidad de la reacción $A + 2 B \rightarrow C$ en fase gaseosa solo depende de la temperatura y de la concentración de A, de tal manera que si se duplica la concentración de A la velocidad de reacción también se duplica.

a) Indique los órdenes parciales respecto de A y B y escriba la ecuación cinética.

b) Indique las unidades de la velocidad de reacción.

c) Indique las unidades de la constante de velocidad.

Teorías sobre la reacción química

Teorías que:

Describen el mecanismo por el que transcurre una reacción, y
Explican la influencia de distintos factores sobre la velocidad de las reacciones.

A. Teoría de colisiones

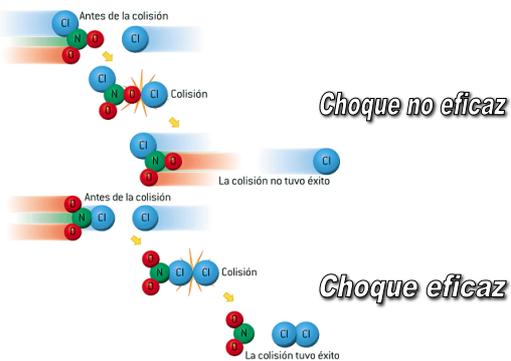
La teoría de colisiones fue establecida por Lewis en 1918.

Esta teoría propone que las reacciones químicas se producen simplemente a partir de choques entre las moléculas, los átomos o los iones de los reactivos.

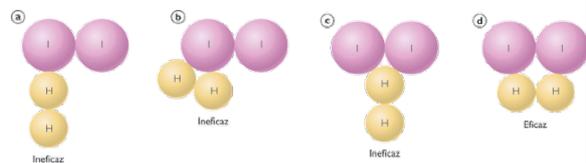
Choque eficaz:

- Con orientación adecuada
- Con energía suficiente para romper y formar enlaces

Para la reacción: $\text{NO}_2\text{Cl}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$



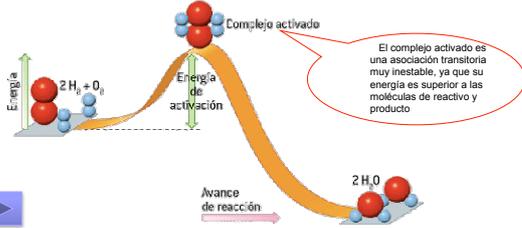
Para la reacción
 $\text{I}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$



Teoría del Estado de Transición (Complejo Activado)

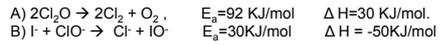
La energía mínima que deben tener las moléculas para que el choque sea efectivo se conoce como la **Energía De Activación** de reacción.

ENERGÍA DE ACTIVACIÓN Y FORMACIÓN DE PRODUCTOS DE REACCIÓN



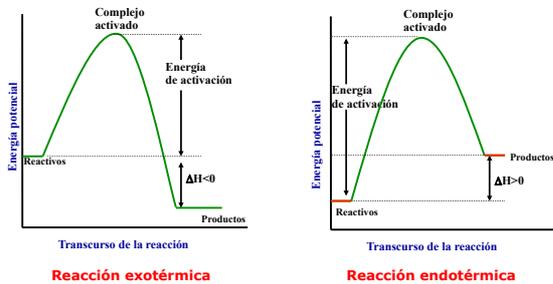
Ejecutable

5. Conocidas las energías de activación y las entalpías para las siguientes reacciones elementales:



Dibuja los diagramas entálpicos para ambas reacciones y calcula los valores de las E_a de las reacciones inversas

Un **diagrama energético** muestra la representación de la entalpía de los reactivos, de los productos, del complejo activado y de todos los pasos entre unos y otros en función del avance de la reacción o de la coordenada de reacción.

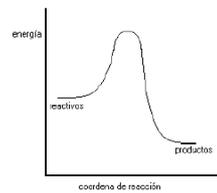


6. Para la reacción hipotética $A + B = C + D$ en condiciones también hipotéticas, la energía de activación es de 32 KJ/mol . Para la reacción inversa, esa energía es de 58 KJ/mol . Razone si la reacción es exotérmica o endotérmica.

7. En la figura se muestra el diagrama de energía para una hipotética reacción química.

Razone si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- La reacción directa es exotérmica.
- La reacción directa es más rápida que la inversa.
- La energía de la reacción química es igual a la diferencia entre las energías de activación de la reacción inversa y directa.



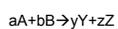
Factores que influyen en la velocidad de reacción



1. Temperatura

Un **aumento de la temperatura** produce un aumento general de la energía cinética de las moléculas, lo cual indica un **mayor número de choques** entre ellas.

Para una reacción como:



Será: $v = k [A]^x [B]^y$

Ecuación de Arrhenius

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

2. Estado físico y grado de división de los reactivos

Estado físico: Todas las sustancias son gases → Modificar volumen y presión

En las *reacciones heterogéneas* (con sólidos, líquidos, gases), la reacción se desenvuelve sólo en la superficie de contacto entre un sólido y un líquido o un gas. En consecuencia, la velocidad de reacción crece considerablemente si aumenta dicha superficie.

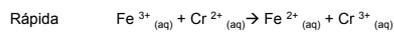
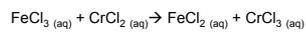


Video

3. Naturaleza de la reacción.

Una reacción es básicamente un proceso de **ruptura y formación de enlaces**.

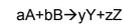
Por tanto, su **velocidad depende de la facilidad con que se rompan unos y se formen otros**.



4. Concentración de los reactivos

El número de choques entre moléculas, átomos o iones reaccionantes es proporcional a la concentración de cada uno de los reactivos.

Para una reacción como:



$$\text{Será: } v = k [\text{A}]^x [\text{B}]^y$$

5. Catalizadores

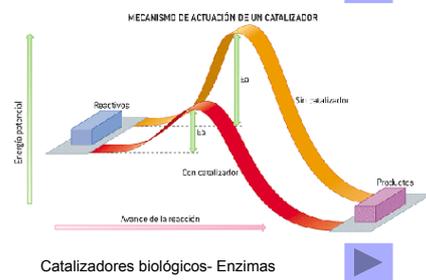
$$k = A e^{-E_a/RT}$$

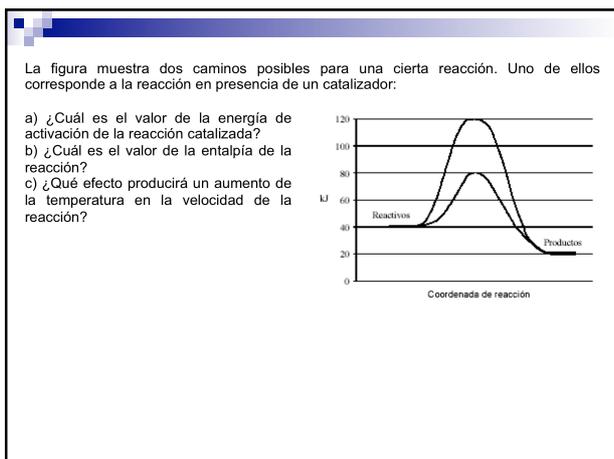
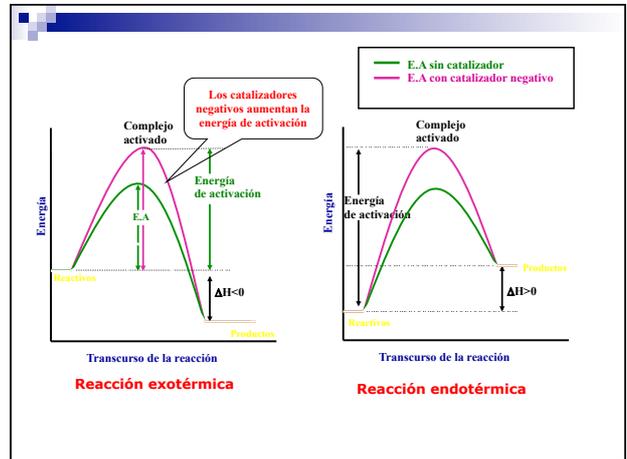
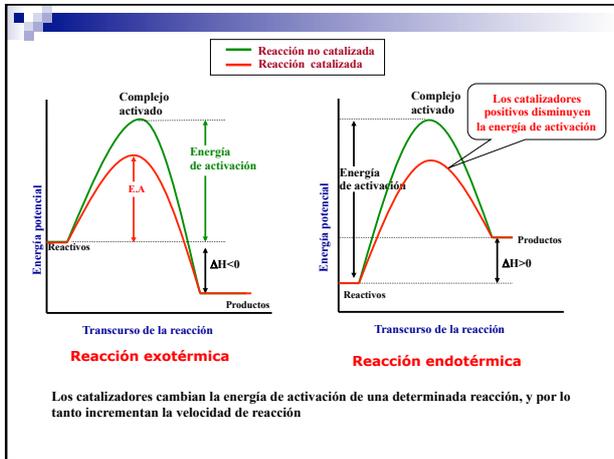
Los **catalizadores** son sustancias que:

- Alteran la velocidad de una reacción.
- Actúan en muy pequeñas cantidades.
- No experimentan cambios químicos permanentes, de modo que pueden recuperarse al final de la reacción.
- Alteran el mecanismo de la reacción cambiando el tipo de complejo activado y la energía de activación necesaria para llegar a él

Como actúa un catalizador

Como funciona un catalizador





Mecanismos de reacción

Si la 1ª etapa es lenta será la limitante de la velocidad, y por lo tanto:

$$V_{\text{global}} = v_1 = k_1 [\text{NO}_2]^2$$

Sera:

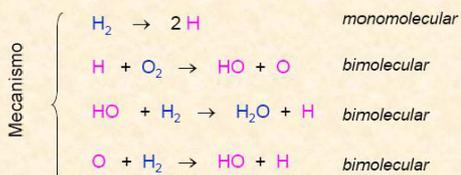
- De **orden dos** respecto del NO_2
- De **orden cero** respecto del CO
- De **orden total dos**



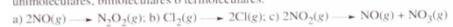
Video a otro mecanismo

Molecularidad

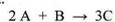
- La **molecularidad** es el número de moléculas que forman parte como reactivos en un proceso elemental, es decir, la suma de las moléculas de cada reactivo antes de formar el complejo activado para convertirse en los productos.
- En los **procesos (pasos) elementales** del mecanismo de reacción coinciden orden y molecularidad.
 - Proceso unimolecular
 - Proceso bimolecular
 - Proceso trimolecular
- No puede haber reacciones elementales con molecularidad superior a 3.



Escribe una ley de velocidad para cada una de las siguientes reacciones elementales, y clasifícalas como unimoleculares, bimoleculares o trimoleculares:



La reacción en fase gaseosa:



es una reacción elemental y, por tanto, de orden dos respecto de A y de orden uno respecto de B.

Justifique cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento de la temperatura a volumen constante.
Justifique cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento del volumen a temperatura constante.

La reacción en fase gaseosa:



es endotérmica y su ecuación cinética es: $v = k[A]^2$. Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- El reactivo A se consume más deprisa que el B.
- Un aumento de la presión total produce un aumento de la velocidad de la reacción.
- Una vez iniciada la reacción, la velocidad de reacción es constante si la temperatura no varía.
- Por ser endotérmica, un aumento de temperatura disminuye la velocidad de reacción.

Para la reacción en fase gaseosa:



la ecuación de velocidad es: $v = k[NO_2]^2$. Justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- La velocidad de desaparición del CO es igual que la velocidad de desaparición del NO_2 .
- La constante de velocidad no depende de la temperatura porque la reacción se supone en fase gaseosa.
- El orden total de la reacción es dos.
- Las unidades de la constante de velocidad serán: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Una reacción química del tipo: $A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$ tiene a 25°C una constante cinética: $k = 5 \times 10^{12} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Conteste razonadamente a las siguientes preguntas:

- ¿Cuál es el orden de la reacción anterior?
- ¿Cómo se modifica el valor de la constante "k" si la reacción tiene lugar a una temperatura inferior?
- ¿Por qué no coincide el orden de reacción con la estequiometría de la reacción?
- ¿Qué unidades tendría la constante cinética si la reacción fuera de orden 1?