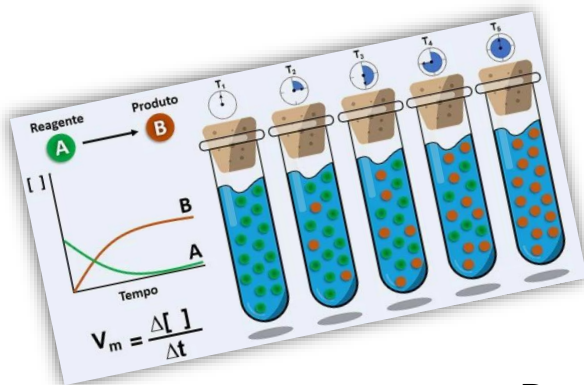


Cinética Química



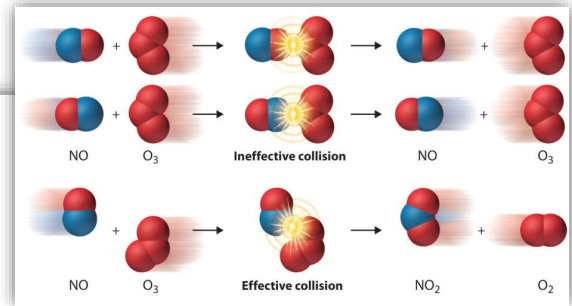
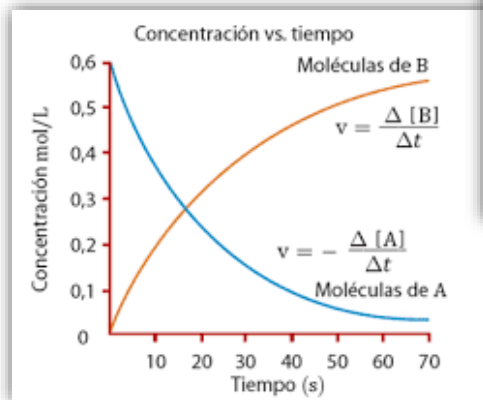
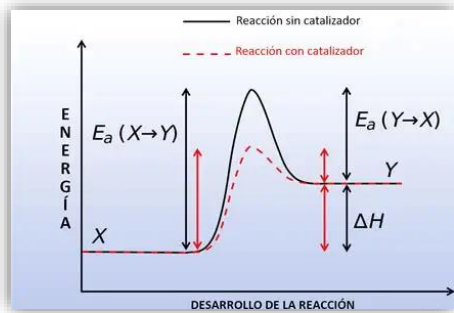
**Profesora
Dra. Florencia Mangiameli**

Ejemplos de Cinética Química

- ✓ Reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno.
- ✓ En las reacciones de autoclave durante la esterilización médica o de utensilios de laboratorio.
- ✓ La velocidad a la que un medicamento se descompone o se metaboliza en el cuerpo afecta la efectividad y la duración del tratamiento.
- ✓ El endurecimiento de resinas y cementos en la construcción se controla a través de la cinética química.
- ✓ La producción de productos químicos a gran escala depende en gran medida de la cinética química.
- ✓ La cocción, la fermentación y la conservación de alimentos involucran reacciones que ocurren a diferentes velocidades.
- ✓ Degradación de contaminantes en el suelo y el agua subterránea.
- ✓ La producción de medicamentos implica reacciones químicas que deben controlarse de cerca.

¿Por qué es importante estudiar la cinética química?

Porque nos permite comprender y controlar las reacciones químicas y optimizar sus aplicaciones en la industria, la medicina, la energía y la investigación.



3

Empecemos con algunas preguntas....

¿Por qué ocurren las reacciones químicas?

Porque las moléculas están en movimiento y cuando chocan con energía unas contra otras, los enlaces se rompen y los átomos se intercambian para formar nuevas moléculas.

Cuando las moléculas de los reactivos colisionan entre sí con suficiente energía para romper los enlaces químicos existentes y formar nuevos enlaces

¿Cómo ocurren las reacciones químicas?

¿A qué velocidad ocurren las reacciones químicas?

4

Hablamos de...

- ✓ Movimiento de las moléculas → Teoría cinético molecular
- ✓ Choque de moléculas → Teoría de las colisiones
- ✓ Energía de las moléculas → Energía de activación
- ✓ Ruptura de enlaces
- ✓ Formación de enlaces
- ✓ Velocidad de reacción → **Cinética química**

Para entender la cinética química, veamos algunos conceptos nuevos (y no tanto...)

5

Comencemos con los modelos teóricos de la cinética química

Teoría de las colisiones

Explica *cómo* ocurren las reacciones químicas y *por qué* las velocidades de reacción difieren entre distintas reacciones.

Teoría del complejo activado

Explica la *velocidad* de reacción de las reacciones químicas elementales. Asume la existencia de un tipo especial de equilibrio químico entre los reactivos y una estructura intermedia de alta energía (y por esta razón, inestable) denominada complejo activado o estado de transición.

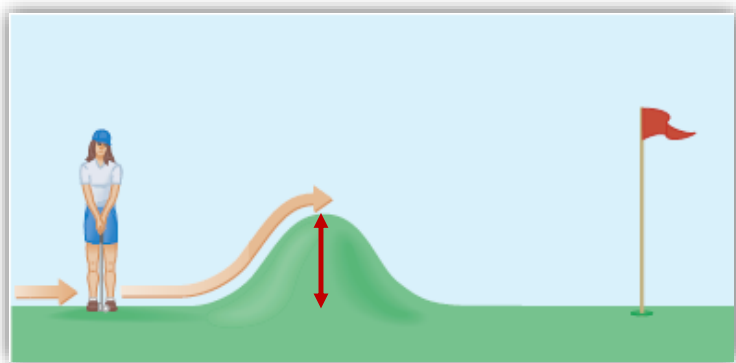
La teoría de las colisiones y la teoría del complejo activado, partiendo de supuestos distintos, conducen a expresiones similares entre sí y a la obtenida empíricamente por la ecuación de Arrhenius.

Teoría de las colisiones

- ✓ Propuesta por Max Trautz en 1916 y por William Lewis en 1918.
- ✓ Para que una reacción ocurra, las partículas reaccionantes deben colisionar, pero solo una dada fracción de las colisiones totales (llamadas colisiones exitosas) causa un cambio químico.
- ✓ Las colisiones exitosas deben cumplir con dos características:
 - Una orientación apropiada → en casi todos los casos es necesario que las moléculas estén orientadas de cierta forma durante las colisiones para que ocurra una reacción → las orientaciones relativas de las moléculas durante sus colisiones determinan si los átomos tienen las posiciones idóneas para formar enlaces nuevos.
 - Tener suficiente energía (de activación) al momento del impacto para romper los enlaces existentes y formar nuevos enlaces y así originar los productos de la reacción.
- ✓ El incremento en la concentración de los reactivos y/o la temperatura lleva a más colisiones y por tanto a más colisiones exitosas, aumentando la velocidad de la reacción

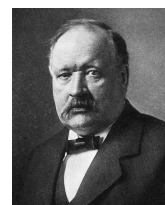
7

Energía de activación



De forma análoga, las moléculas necesitan cierta energía mínima para romper enlaces existentes durante una reacción química.

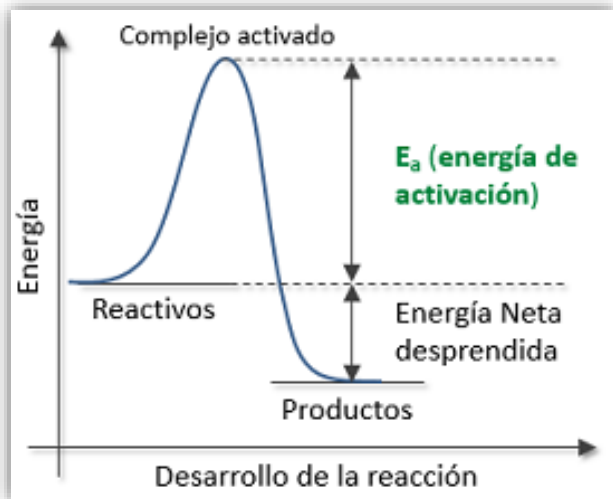
En 1888, Arrhenius sugirió que, para reaccionar, las moléculas deben poseer una cantidad mínima de energía.



Svante August Arrhenius
1859 - 1927

La jugadora de golf necesita deslizar su pelota sobre el promontorio hasta los alrededores de la bandera → debe entregar energía con el palo, suficiente para llevar la pelota hasta la cima del promontorio. Si la energía no es suficiente, la pelota subirá rodando parte del promontorio y luego retrocederá.

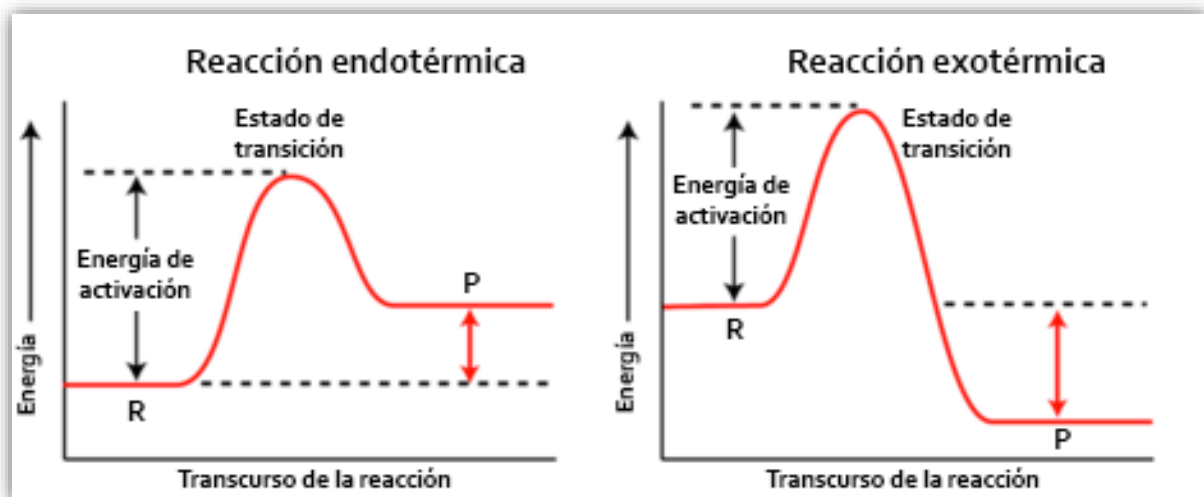
- ✓ Esta energía proviene de la energía cinética (E_c) de las moléculas que chocan (modelo de colisiones).
- ✓ Durante la colisión, la E_c se aprovecha para alargar, doblar y, en último término, romper enlaces, provocando las reacciones químicas.
- ✓ Si se mueven demasiado despacio $\rightarrow E_c$ insuficiente $\rightarrow$ rebotan unas con otras sin cambiar.



- ✓ Para que reaccionen, las moléculas que chocan deben tener una E_c total igual o mayor, que cierto valor mínimo.
- ✓ La energía mínima necesaria para iniciar una reacción química se denomina **energía de activación**, E_a .

9

- ✓ E_a varía de una reacción a otra
- ✓ La E_0 (reactivos) y la E_f (productos) varían de una reacción a otra.
- ✓ La diferencia de E entre reactivos y productos, $\Delta E = E_f - E_0$, puede ser positiva o negativa, indicando que el proceso es endo o exotérmico, respectivamente.



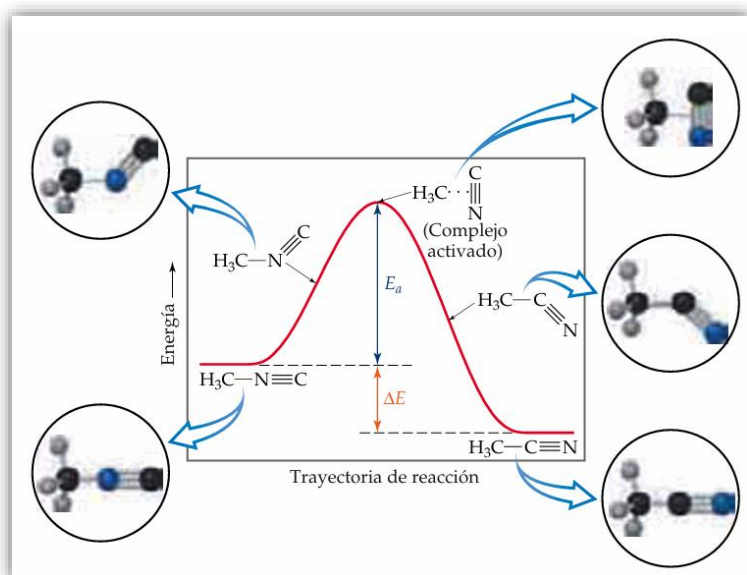
10

Teoría del estado de transición

- ✓ Desarrollada en 1935 por Henry Eyring, Meredith Gwynne Evans y Michael Polanyi.
- ✓ Supone que las moléculas de reactivos con suficiente energía y bien orientadas chocan generando un estado intermedio (complejo activado) en el que se rompen los viejos enlaces y se forman los nuevos.
- ✓ El complejo activado puede posteriormente dar productos o regenerar reactivos.
- ✓ La diferencia de energía potencial entre el complejo activado y los reactivos coincide con la energía de activación (E_a).

11

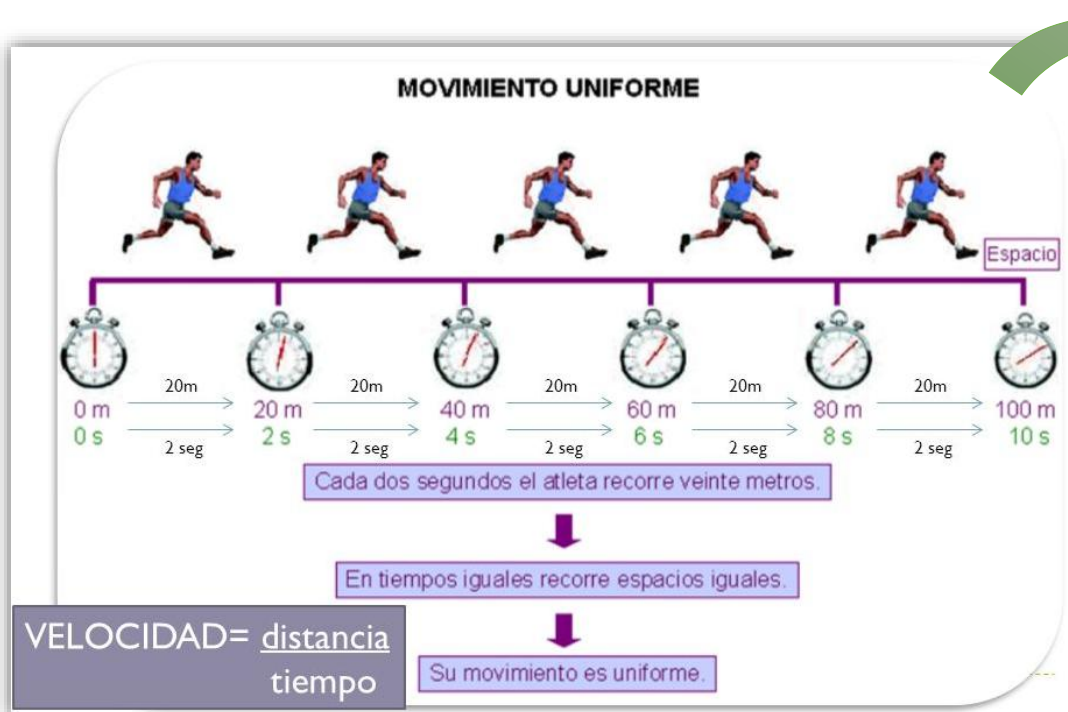
Estado de transición → configuración particular a lo largo de la coordenada de reacción, corresponde a la energía potencial más alta, un estado inestable y de corta duración, donde se forma el complejo activado.



Complejo activado → especie química que se forma en el estado de transición, para lo que se necesita una cantidad específica de energía → energía de activación

Energía de activación → energía mínima requerida para que los reactivos alcancen el estado de transición y se conviertan en productos. A menor E_a → más rápida la reacción química

Volvamos al concepto de velocidad ...



Velocidad (v)

$$v = \frac{\Delta \text{distancia}}{\Delta t}$$

13

¿Qué pasa en los procesos químicos?

Dada una reacción, en la que el reactivo A se transforma en producto B

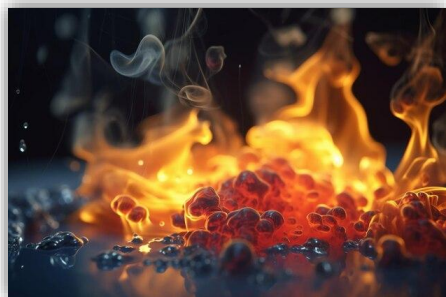


Podemos preguntarnos ¿tiene lugar una reacción? ¿qué tan rápido ocurre?

La *termodinámica* predice la cantidad de energía involucrada en esa reacción química y si se produce espontáneamente (en ciertas condiciones), pero no informa sobre la rapidez con la que ocurre... Mientras que la *velocidad* nos habla sobre la rapidez con la que ocurre la reacción química.

Velocidad de reacción son diversas...

Rápidos



Combustión

Intermedios



Oxidación frutas y verduras

Lentos



Oxidación de metales

Velocidad de Reacción son relativas según la escala de tiempo.

15

Entonces, si la velocidad de un suceso representa el cambio que tiene lugar en un intervalo de tiempo...

Químicamente ¿cómo lo representamos? ¿a qué nos referimos?

¿cómo lo estudiamos?

Si lo que estudiamos son las transformaciones de reactivos a productos ¿qué ocurre con los reactivos conforme avanza la reacción? ¿y con los productos?

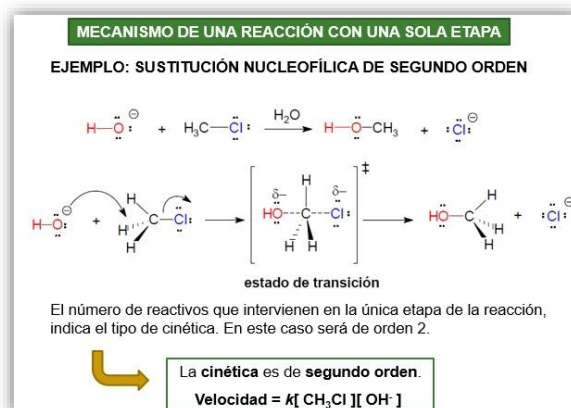


Cinética química

16

Cinética química es el área de la química cuyo objetivo es:

Medir las velocidades de las
reacciones químicas



Hallar ecuaciones que relacionen la
velocidad de una reacción con variables
experimentales.

17

¿Qué nos dice el estudio cinético de una reacción?

- ✓ Cuanto tiempo toma que se complete el proceso/reacción química
- ✓ Qué factores lo controlan o afectan
- ✓ Que tipo de comportamiento sigue (a que ecuación matemática se ajusta y nos permite predecir su comportamiento)
- ✓ A través de qué mecanismo ocurre en esa reacción

Experimentalmente se busca una descripción fenomenológica, para proponer una expresión matemática, que permita determinar la velocidad en diferentes condiciones.

Teóricamente se busca una descripción a nivel molecular, para comprender el porqué del efecto observado para las diferentes variables y proponer un mecanismo de reacción.

Para estudiar las velocidades de reacción, debemos:

- ✓ Identificar los reactivos y productos.
- ✓ Llevar a cabo la reacción en condiciones conocidas.
- ✓ Medir la concentración de uno de los reactivos o productos en intervalos de tiempo conocidos.

Debemos procurar medir las variaciones de al menos una de las especies involucradas.

19

Seguimiento de la reacción

a) Métodos químicos: Se estudia una reacción química midiendo la concentración de uno de sus componentes.

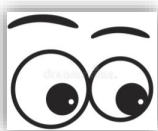
- ✓ Requiere tomar una muestra y luego “detener” la reacción, para medir.
- ✓ Limitados al caso de reacciones relativamente lentas.

b) Métodos físicos: Se monitorea la variación de una propiedad física (presión, color, absorbancia, polarización de la luz, etc.).

Siempre que sea posible, emplear métodos de control continuos.

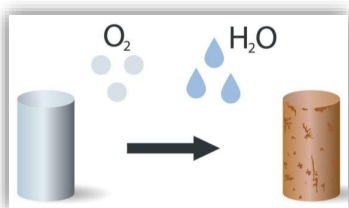
20

¿Cómo podemos evaluar los cambios de concentraciones de reactivos o productos?



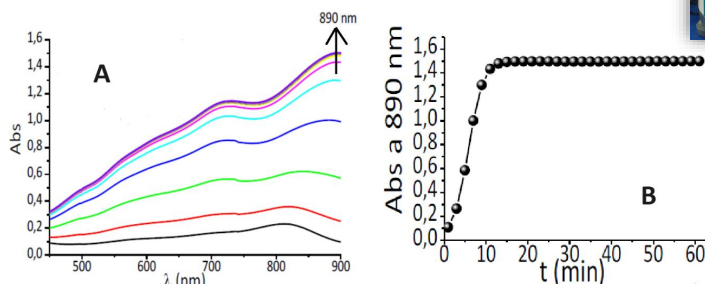
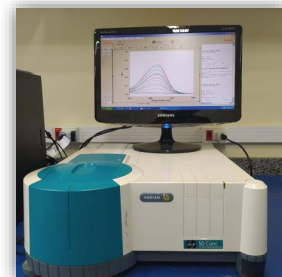
Visualmente → cualitativo

- ✓ Cambios de color
- ✓ Formación de gas
- ✓ Combustión



Mediante equipos de detección → cuantitativo

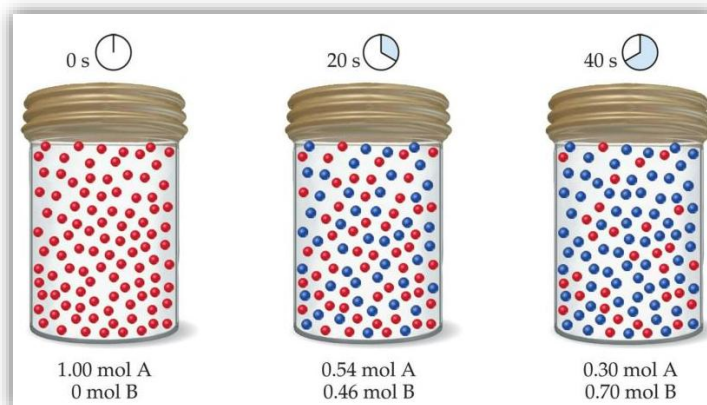
- ✓ Técnicas espectroscópicas: UV-vis, EPR, RMN, etc.
- ✓ pH
- ✓ Cambios de presión cuando hay un gas
- ✓ Cualquier propiedad que sea fácil de medir



a) Espectros secuenciales, b) seguimiento cinético

21

Consideraciones experimentales



22

- ✓ Los ensayos cinéticos se realizan a una temperatura fija (estudios isotérmicos)
- ✓ Los reactivos y productos pueden formar fases homogéneas o heterogéneas
- ✓ Generalmente trabajamos con soluciones
- ✓ Trabajos en condiciones de “no equilibrio” (¿por qué?)
- ✓ Nunca debe faltar un cronómetro o un sistema preciso para medir el tiempo.

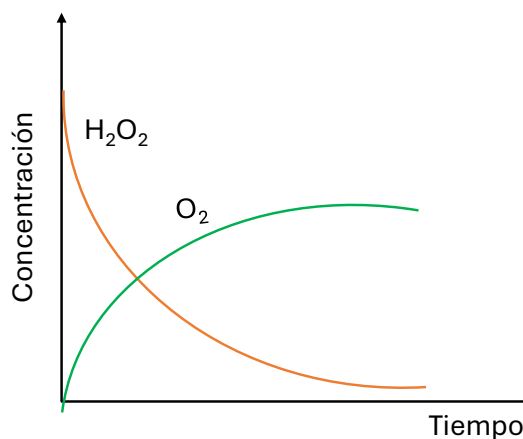
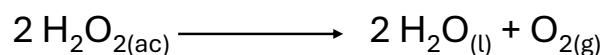
En un estudio cinético, nunca aproximamos porque el tiempo exacto es importante.

Dada una reacción, en la que el reactivo A se transforma en producto B



Podemos representar el comportamiento de ambos compuestos en función del tiempo, para evaluarlos.

Ejemplo: la descomposición del peróxido de hidrógeno



23

Retomando nuestra situación general, en la que el reactivo A se transforma en producto B



y la expresión matemática de velocidad

$$v = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

Para una reacción química, la variación de x (variable a evaluar), se puede pensar como el cambio en las concentraciones.

$$v = \frac{\Delta \text{Concentración}}{\Delta t}$$

Unidades son expresadas como: **mol L⁻¹ (unidad de tiempo)⁻¹**

24

La velocidad de una reacción química se determina experimentalmente, por ejemplo, midiendo la concentración a intervalos de tiempo conocidos.

Podemos proponer la velocidad como función de

y también,

la desaparición de reactivo A

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

la aparición de producto B

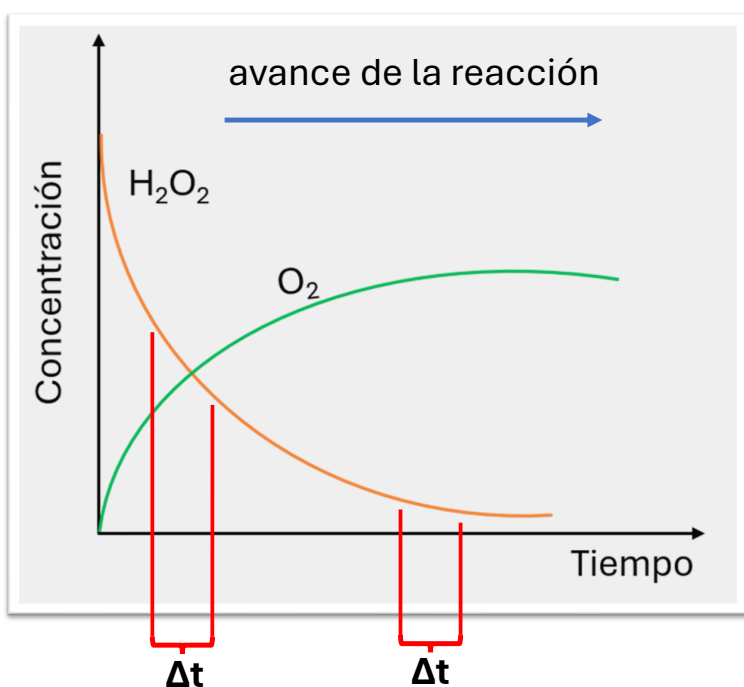
$$v = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

El signo *negativo* indica que el *reactivo A se consume*.

Como la variación ($[A]_f - [A]_i$) es *negativa*, la combinación de ambos signos vuelve el *valor de la velocidad positivo*, lo cual tiene sentido fisicoquímicamente, pues una **velocidad nunca es negativa**.

25

Si analizamos el avance de la reacción en el gráfico C vs t, ¿qué observamos?



La velocidad de una reacción química no es constante a medida que transcurre, ya que la concentración de los reactivos disminuye y la de los productos aumenta.

Para un mismo intervalo de tiempo (Δt) considerado, la velocidad de la reacción disminuye y se aproxima a 0 (valor que alcanzará cuando la reacción se haya completado).

26

Entonces... ¿hay distintas velocidades?

No hay distintas velocidades, sino distintas formas de expresarla o calcularla, y hablamos de:



- ✓ Velocidad media (promedio entre dos puntos), v_m
- ✓ Velocidad instantánea (velocidad para un momento específico), v
- ✓ Velocidad media general o simplemente, velocidad de la reacción

27

Velocidad media (v_m):

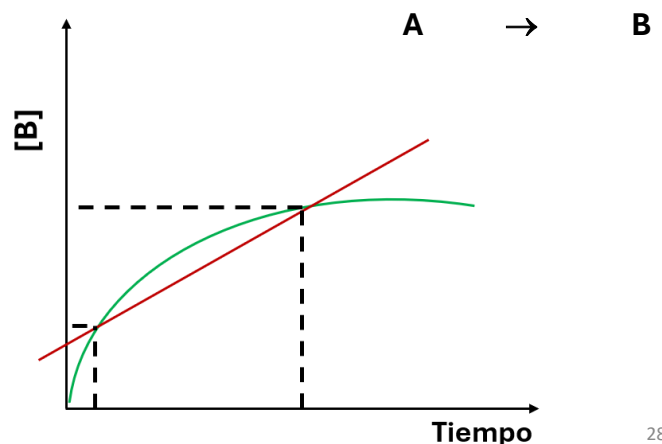
La velocidad media de aparición de B en cierto intervalo de tiempo está dada por el cambio de concentración de B dividido entre el cambio de tiempo

Se calcula gráficamente como la *pendiente de la recta secante entre dos tiempos* considerados; y matemáticamente, para la reacción propuesta:

$$v_m = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{[B]_f - [B]_i}{t_f - t_i}$$

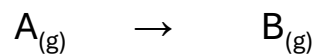
$$v_m = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{[A]_f - [A]_i}{t_f - t_i}$$

$[A]_f < [A]_i \Rightarrow \Delta[A] < 0$ y una **velocidad nunca es negativa** $\Rightarrow$ el signo negativo la vuelve positiva



28

Ejercicio 1: Para la reacción



la concentración de A desciende desde 4,0 a 2,5 mol L⁻¹ en 10 s. Calcule la velocidad media de desaparición de A.

$$v_m = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{[A]_f - [A]_i}{t_f - t_i}$$

$$v_m = -\frac{2,5 \text{ mol L}^{-1} - 4,0 \text{ mol L}^{-1}}{10 \text{ s}}$$

$$v_m = -\frac{2,5 \text{ M} - 4,0 \text{ M}}{10 \text{ s}} = \mathbf{0,15 \text{ M s}^{-1}}$$

29

Velocidad instantánea (v):

La velocidad de una reacción química en un tiempo determinado.

Se calcula como la derivada de la concentración de una de las sustancias respecto del tiempo. Para una reacción general



la velocidad instantánea, puede expresarse, en función de cada reactivo o producto, como

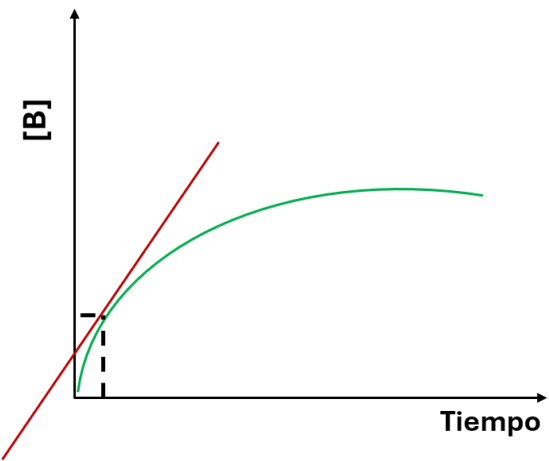
$$v = \ominus \frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \ominus \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \ominus \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t} = \frac{1}{e} \frac{\Delta[E]}{\Delta t}$$

¿Por qué el signo negativo? Dado que los reactivos se consumen y la **velocidad nunca es negativa**
⇒ El signo negativo la vuelve positiva

30

Cuando el intervalo de tiempo considerado, Δt , es prácticamente 0, la velocidad instantánea puede expresarse matemáticamente como un límite, para la reacción propuesta:

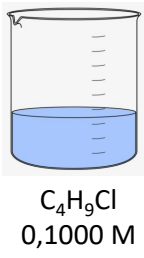
$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$



Se calcula gráficamente como la pendiente de la recta tangente en el instante considerado.

Cambio de la velocidad con el tiempo

Veamos un ejemplo real, que ocurre cuando se pone cloruro de butilo (C_4H_9Cl) en agua. Los productos que se forman son alcohol butílico (C_4H_9OH) y ácido clorhídrico:

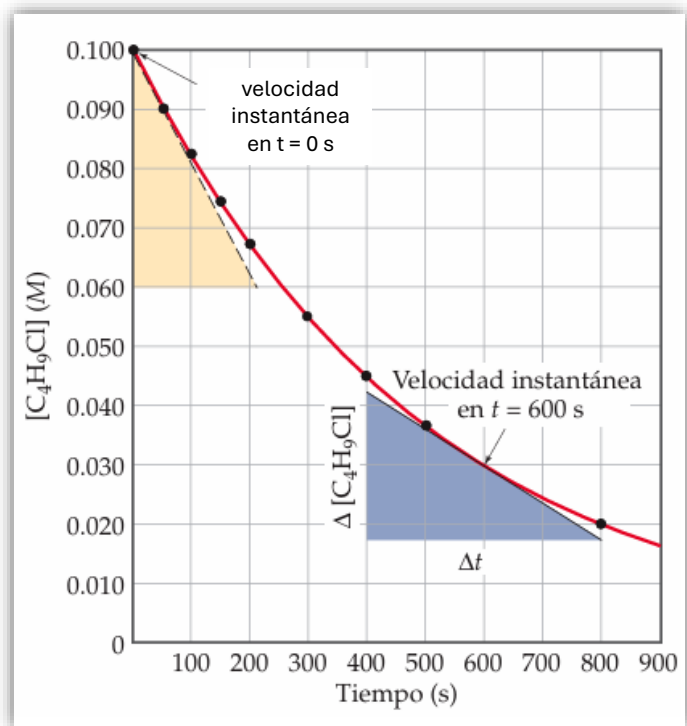


Podemos calcular la velocidad media de desaparición del C_4H_9Cl en los intervalos entre mediciones

TABLA 14.1 Datos de velocidad de la reacción de C_4H_9 con agua		
Tiempo, t (s)	$[C_4H_9Cl]$ (M)	Velocidad Media (M/s)
0.0	0.1000	
50.0	0.0905	1.9×10^{-4}
100.0	0.0820	1.7×10^{-4}
150.0	0.0741	1.6×10^{-4}
200.0	0.0671	1.4×10^{-4}
300.0	0.0549	1.22×10^{-4}
400.0	0.0448	1.01×10^{-4}
500.0	0.0368	0.80×10^{-4}
800.0	0.0200	0.560×10^{-4}
10,000	0	

La velocidad media disminuye cada 50 s, siendo mas lenta al avanzar la reacción porque la concentración de los reactivos disminuye.

El cambio de velocidad al avanzar la reacción se puede analizar gráficamente, al representar los datos de concentración vs tiempo. Es particularmente útil porque permite evaluar la velocidad instantánea → la velocidad en un momento específico de la reacción.



El término “velocidad” significa “velocidad instantánea”.

La velocidad instantánea en $t = 0$ se denomina *velocidad inicial* de la reacción.

33

Velocidad de la reacción

Se calcula con la *ecuación o Ley de velocidad cinética*, una ecuación matemática que *relaciona la velocidad de reacción con las variables de que depende* (moles, concentraciones, etc). Pueden aparecer variables relacionadas con cualquier especie química presente en el sistema durante la reacción: reactivos, productos, disolvente, etc.

Para una reacción general



la ecuación cinética adopta la forma:

$$v = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta} [C]^{\gamma} \dots$$

La ley de velocidad de una reacción química expresa la dependencia de la velocidad respecto de la concentración de cada reactivo.

En ella, la *concentración de cada reactivo* se encuentra elevada a un exponente denominado **orden de reacción para cada reactivo** ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$) y se determinan en forma experimental.

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \dots$$

La **suma** de estos exponentes es el **orden total de la reacción**. Pueden ser números naturales o fraccionarios, incluso negativos. *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.

35

En la ley de velocidad también aparece la **constante de velocidad, k** , que sólo depende de la *reacción* y de la *temperatura* (en general, a mayor T mayor k , mayor velocidad de reacción). *Siempre es positiva*.

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \dots$$

Las *unidades*, dependen del orden total de reacción en la ley de velocidad, en el caso de ecuaciones en términos de concentraciones molares, son:

(tiempo: h, min, s) $^{-1}$ mol $^{1-n}$ L $^{n-1}$ (n es el orden total)

36

Surgen algunas preguntas

- ✓ ¿Porqué en la definición de v multiplicamos cada cociente por $(1/\text{coef. esteq. respectivo})$? (transparencia 25)
- ✓ En el cálculo de velocidad de reacción, ¿es lo mismo si mido la desaparición del reactivo o la aparición del producto?

Ambas preguntas están relacionadas, veamos como...

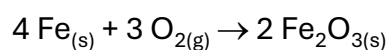
37

Dada la reacción:



Es cierto que la rapidez con que se consumen los reactivos es igual a la rapidez con que se forman los productos. Pero, los coeficientes estequiométricos pueden (y en general es lo que ocurre) no ser los mismos.

Por ejemplo:



Si escribo la velocidad con cada compuesto resultan:

Fe: 4 mol/ s

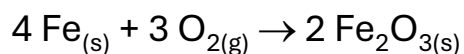
O₂: 3 mol/s

Fe₂O₃: 2 mol/s

!!!Son todas diferentes!!!

¿ Cual es la correcta?

¿Representa alguno la v ?



Desaparecen 4 mol de Fe y 3 moles de O₂ por cada mol de Fe₂O₃ que se forma, según la estequiometría de la reacción.

⇒ la rapidez con que desaparece el reactivo Fe es el doble de la rapidez con la que aparece el producto Fe₂O₃.

Todas estas relaciones nos hablan de la variación de concentración en función del tiempo. Pero cuando buscamos la velocidad de una reacción, debemos trabajar con un único valor.

39

La estrategia es *igualar las velocidades (pues se trata de la misma reacción) dividiendo cada cociente por su respectivo coeficiente estequiométrico*. De esta forma, la *velocidad se independiza de cada compuesto y se vuelve única para ese proceso en particular*.

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

El factor (1/coef esteq) que multiplica cada término, refleja la relación entre las especies (reactivos y productos) en la reacción en estudio.

Orden de reacción

¿Cómo calcularlo?

¿Qué información me brinda?

¿Qué casos puedo encontrar?



Conociendo el orden de reacción puedo determinar la ecuación o ley de velocidad integrada y de vida media.

Veamos unos ejemplos...

Hay varias posibilidades y combinaciones para el orden de reacción parcial y total de una reacción. Determinar su valor nos permite poder escribir la *Ley de velocidad* en forma completa.

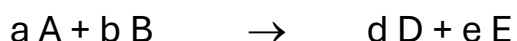
La ley de la velocidad expresa la relación entre, la velocidad de una reacción, la constante de velocidad y la concentración de los reactivos, elevados a alguna potencia.

Recordar que:

- ✓ La Ley de velocidad siempre se determinan experimentalmente.
- ✓ El orden de la reacción siempre se define en términos de las concentraciones de los reactivos (no de los productos).
- ✓ El orden de un reactivo en la ley de velocidad no está relacionado con el coeficiente estequiométrico del reactivo en la ecuación química balanceada.

43

Dada una reacción general



Su velocidad queda expresada como:

$$v = k [A]^n [B]^m$$

orden **n** en A

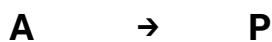
orden **m** en B

En base a esta ecuación, podemos decir que la reacción es:

orden global (**n + m**)

44

Entonces, para determinar la ley de velocidad de una reacción, considerando un solo reactivo



sabiendo que su Ley de velocidad *genérica* es

$$v = k [\text{A}]^n$$

- 1) Se obtienen datos de concentración en función del tiempo de reacción para distintas concentraciones iniciales de A.
- 2) Se hace la representación gráfica de $[\text{A}]$ vs *tiempo* para *distintas concentraciones iniciales de A* y se determina en *cada caso la velocidad inicial*, tangente a tiempo 0 (reacción lejos del equilibrio).
- 3) Analizando cómo varía v al variar la $[\text{A}]$ se calcula n y se determina la Ley de velocidad.

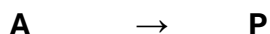
45

Si bien existen diferentes valores para el orden de una reacción (incluso fraccionarios, o incluso negativos...), en este curso veremos los más sencillos y frecuentes:

- ✓ orden cero
- ✓ orden uno
- ✓ orden dos

Veamos unos ejemplos y la derivación de sus leyes de velocidad.

Dada la reacción



Su velocidad puede describirse como

$$v = - \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = - \frac{d[\text{A}]}{dt}$$

¿Cuál es su ley de velocidad?

La velocidad de reacción no depende de la concentración de reactivo (a T constante), entonces resulta cierto que:

$$v = k[\text{A}]^n \Rightarrow v = k$$

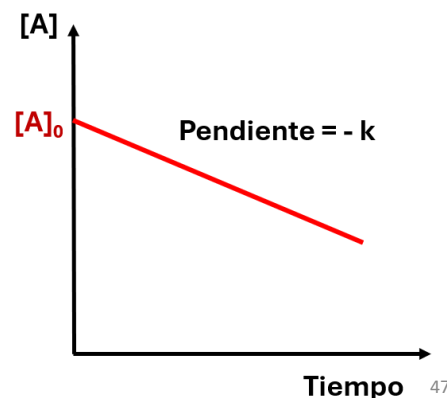
entonces $k = - \frac{d[\text{A}]}{dt}$

1) Se realiza un experimento, a T constante, midiendo la velocidad inicial a distintas $[\text{A}]_0$ y se obtienen los siguientes datos:

$[\text{A}]_0$ (M)	Velocidad (M/s)
0,1	2×10^{-3}
0,2	2×10^{-3}
0,3	2×10^{-3}
0,4	2×10^{-3}
0,5	2×10^{-3}

¡v es constante!

2) Al graficar $[\text{A}]$ vs tiempo de reacción para distintas $[\text{A}]_0$ siempre se obtiene



Integrando t entre t = 0 y t ; $[\text{A}]$ entre $[\text{A}]_0$ y $[\text{A}]_t$,

$$- \int_0^t k dt = \int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]_t} d[\text{A}] \rightarrow -k t = [\text{A}]_t - [\text{A}]_0$$

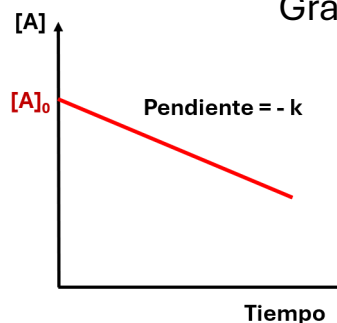
y reordenando los términos la expresión de la Ley de velocidad resulta

$$[\text{A}]_t = [\text{A}]_0 - k t$$

- ✓ $[\text{A}]$ es la concentración de A en algún tiempo t
- ✓ $[\text{A}]_0$ es la concentración de A en el tiempo t = 0
- ✓ Las unidades de k resultan, de la ecuación ($v = k$)

$$k = v = \left[\frac{\text{M}}{\text{s}} \right] = \text{M s}^{-1}$$

Gráficamente

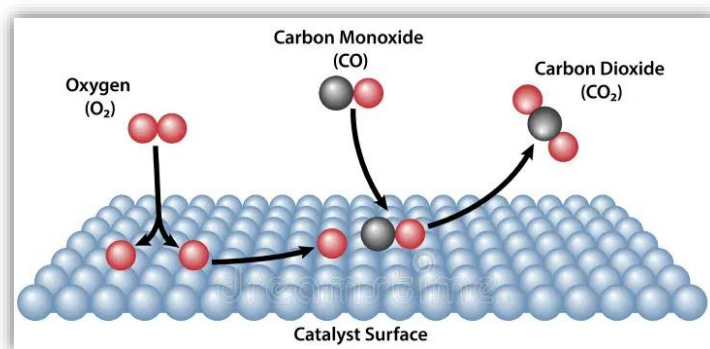


Ecuación de velocidad integrada para reacciones de orden cero

Una cinética de orden cero refiere a reacciones químicas cuya velocidad de reacción, a temperatura constante, no depende de la concentración del reactivo → la velocidad de reacción es constante.

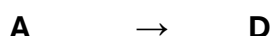
Las reacciones de orden cero son poco comunes, pero son importantes en aplicaciones industriales y en la fabricación de productos químicos, como las **reacciones que ocurren en superficies catalíticas**, donde la cantidad de reactivo disponible no limita la velocidad de la reacción. La capacidad de mantener una velocidad constante en estas reacciones permite un control más fácil sobre los procesos de producción.

Ejemplo: la oxidación de monóxido de carbono sobre un catalizador.



49

Dada la reacción



Su velocidad puede describirse como

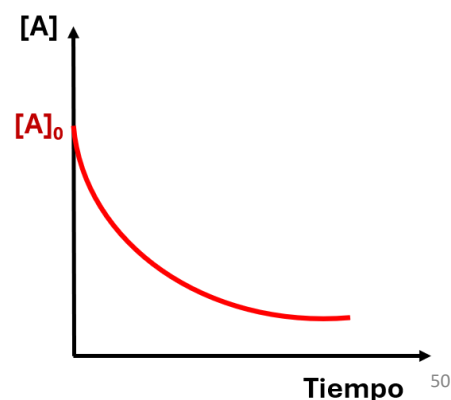
$$v = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = - \frac{d[A]}{dt}$$

¿Cuál es su ley de velocidad?

1) Se realiza un experimento, a T constante, midiendo la velocidad inicial a distintas $[A]_0$ y se obtienen los siguientes datos:

$[A]_0$ (M)	Velocidad ([]/tiempo)
0,1	2×10^{-3}
0,2	4×10^{-3}
0,4	8×10^{-3}
0,8	$1,6 \times 10^{-2}$

2) Al graficar $[A]$ vs tiempo de reacción para distintas $[A]_0$ siempre se obtiene



¡v se duplica al duplicarse $[A]_0$!

La velocidad de reacción es proporcional a la primera potencia del reactivo. Entonces puede describirse como

$$v = k [A]^1$$

resulta $k[A] = - \frac{d[A]}{dt}$

Reordenando e integrando t entre $t = 0$ y t ; $[A]$ entre $[A]_0$ y $[A]_t$,

$$-\int_0^t k dt = \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]}$$

$$\rightarrow -k t = \ln [A]_t - \ln [A]_0$$

y reordenando los términos la expresión de velocidad resulta

$$\ln [A]_t = \ln [A]_0 - k t \quad \text{forma lineal}$$

$$[A]_t = [A]_0 e^{-k t} \quad \text{forma exponencial}$$

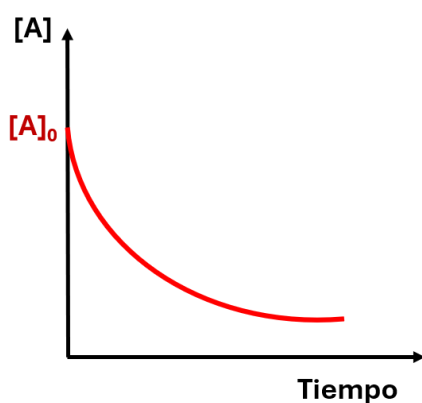
- ✓ $[A]$ es la concentración de A en algún tiempo t
- ✓ $[A]_0$ es la concentración de A en el tiempo $t = 0$
- ✓ Las unidades de k resultan, de la ecuación ($v = k [A]$)

$$k = \frac{v}{[A]} \rightarrow \frac{M/\text{tiempo}}{M}$$

$$= \frac{1}{\text{tiempo}} = \text{tiempo}^{-1}$$

Ecuación de velocidad integrada para reacciones de orden uno

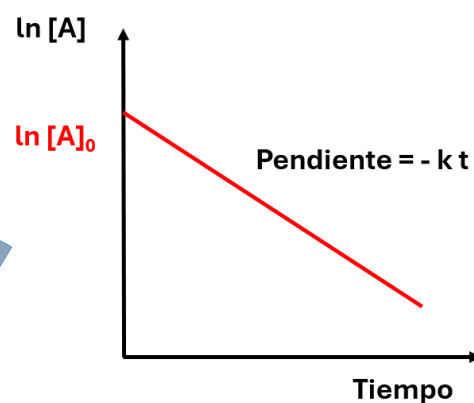
51



$$[A]_t = [A]_0 e^{-k t}$$

forma exponencial

Gráficamente



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

forma lineal

Linealiza

→ indica orden 1

52

Una cinética de orden uno refiere a reacciones químicas cuya velocidad de reacción, a temperatura constante, depende de forma exponencial de la concentración del reactivo → la velocidad de reacción se duplica al hacerlo la concentración de reactivo.

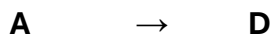
✓ **Descomposición Radiactiva:** el decaimiento de isótopos como el Carbono-14 y el Uranio-238.

✓ **Farmacocinética:** La eliminación de muchos fármacos del cuerpo humano a través del metabolismo o la excreción sigue un modelo de primer orden. La velocidad a la que el cuerpo elimina el fármaco es proporcional a su concentración en el plasma sanguíneo. Esto permite a los médicos calcular dosis y frecuencias para mantener un nivel terapéutico efectivo.

✓ **Reacciones Químicas Comunes:** La descomposición del peróxido de hidrógeno ($2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$) o la hidrólisis del fármaco anticancerígeno cisplatino son ejemplos clásicos estudiados.

53

Dada la reacción



Su velocidad puede describirse como

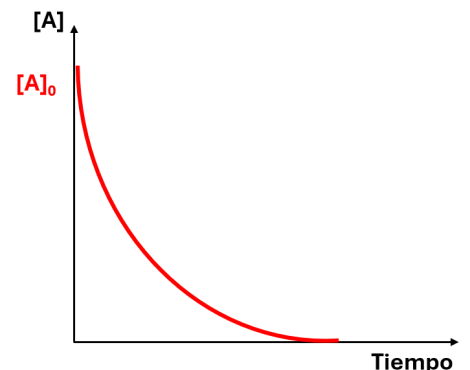
$$v = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = - \frac{d[A]}{dt}$$

¿Cuál es su ley de velocidad?

1) Se realiza un experimento, a T constante, midiendo la velocidad inicial a distintas $[A]_0$ y se obtienen los siguientes datos:

$[A]_0$ (M)	Velocidad ([]/tiempo)
0,1	1×10^{-3}
0,2	4×10^{-3}
0,4	$1,6 \times 10^{-2}$
0,8	$3,2 \times 10^{-2}$

2) Al graficar $[A]$ vs tiempo de reacción para distintas $[A]_0$ siempre se obtiene



¡v se cuadruplica al duplicarse $[A]_0$!

La velocidad de reacción es proporcional a la segunda potencia del reactivo. Entonces puede describirse como

$$v = k [A]^2$$

resulta $k[A]^2 = - \frac{d[A]}{dt}$

54

Reordenando e integrando t entre t = 0 y t ; [A] entre [A]₀ y [A]_t,

$$-\int_0^t k dt = \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2}$$

$$\rightarrow -k t = \frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0}$$

y reordenando los términos la expresión de velocidad resulta

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k t \quad \text{forma lineal}$$

$$[A]_t = \frac{1}{k t + \frac{1}{[A]_0}} = \frac{[A]_0}{[A]_0 k t + 1_0} \quad \text{forma no lineal (hipérbola)}$$

- ✓ [A] es la concentración de A en algún tiempo t
- ✓ [A]₀ es la concentración de A en el tiempo t = 0
- ✓ Las unidades de k resultan, de la ecuación (v = k [A])

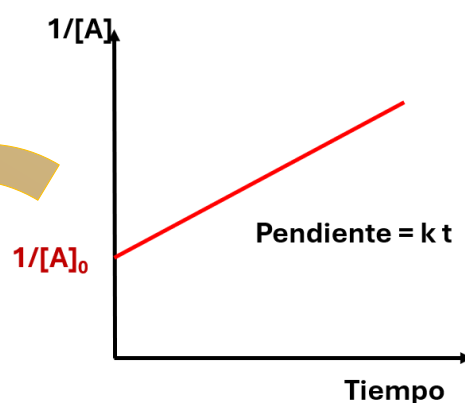
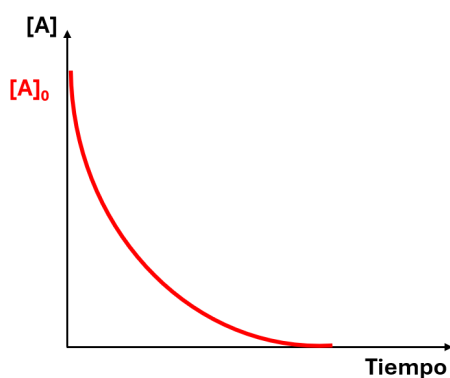
$$k = \frac{v}{[A]^2} \rightarrow \frac{M/\text{tiempo}}{M^2}$$

$$= \frac{1}{M \text{ tiempo}} = M^{-1} \text{ tiempo}^{-1}$$

Ecuación de velocidad integrada para reacciones de orden dos

55

Gráficamente



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

forma no lineal (hipérbola)

Linealiza

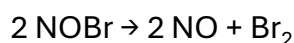
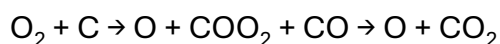
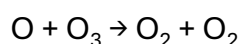
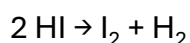
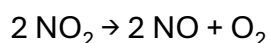
→ indica orden 2

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

forma lineal

56

Una cinética de orden dos refiere a reacciones químicas cuya velocidad de reacción, a temperatura constante, depende de forma cuadrática con la concentración del reactivo → la velocidad de reacción se cuadruplica al duplicarse la concentración de reactivo.



57

Otro concepto importante en cinética química

→ **Vida media de una reacción**

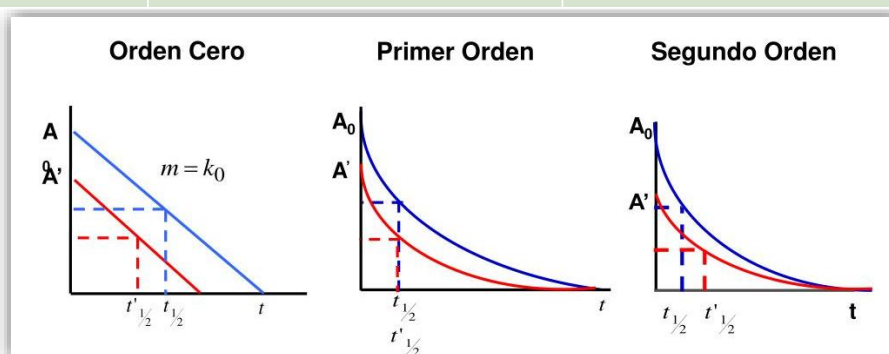
El tiempo que debe transcurrir para que la concentración de un reactivo se reduzca a la mitad

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


Cada orden de reacción tiene un $t_{1/2}$ característico y una expresión matemática que permite calcularlo, la cual se puede deducir a partir de las correspondientes ecuaciones de velocidad.

58

Orden	Ley de velocidad	Ley de v para $t_{1/2}$	Despeje en función de $t_{1/2}$	Ecuación de $t_{1/2}$
Cero	$[A]_t = [A]_0 - k t$	$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - k t$	$k t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2}$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 k}$
Uno	$\ln [A]_t = \ln [A]_0 - k t$	$\ln \left(\frac{[A]_0}{2} \right) = \ln [A]_0 - k t$	$k t_{1/2} = \ln 2$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$
Dos	$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k t$	$\frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + k t$	$k t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$



59

Resumen de la cinética para las reacciones con un solo componente cinéticamente activo

Característica	Orden cero	Orden uno	Orden dos
Dependencia con $[A]$	v es independiente de $[A]$	v es directamente proporcional a $[A]$	v es proporcional a $[A]^2$
Ecuación de v	$v = k$	$v = k [A]$	$v = k [A]^2$
Unidad de k	$\text{Mol L}^{-1} (\text{unidad t})^{-1}$	$(\text{unidad t})^{-1}$	$\text{L mol}^{-1} (\text{unidad t})^{-1}$
Ley de v	$[A]_t = [A]_0 - k t$	$\ln [A]_t = \ln [A]_0 - k t$	$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k t$
Ecuación de $t_{1/2}$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 k}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$
Efecto de duplicar la v	v no cambia	v se duplica	v se cuadruplica

60

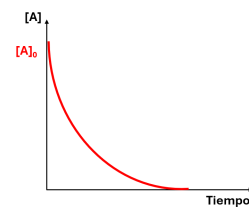
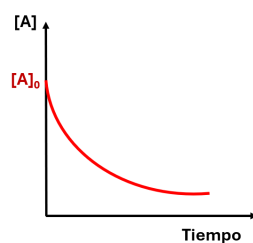
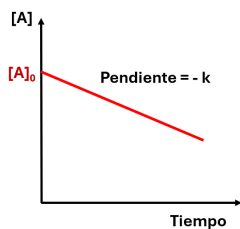
Gráficamente

Orden cero

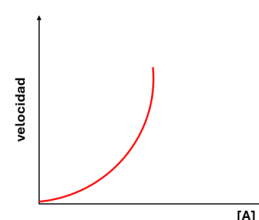
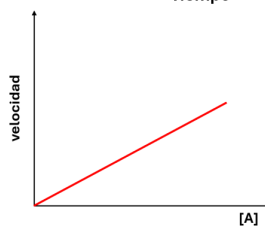
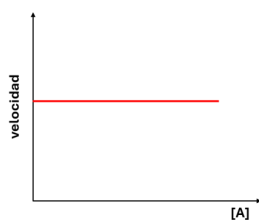
Orden uno

Orden dos

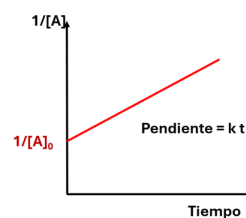
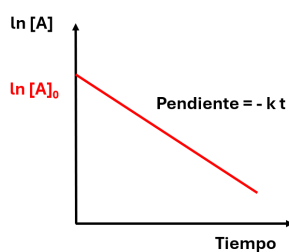
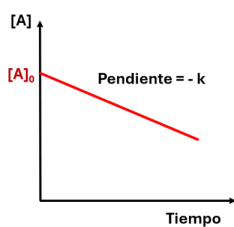
[A] vs t



v vs [A]



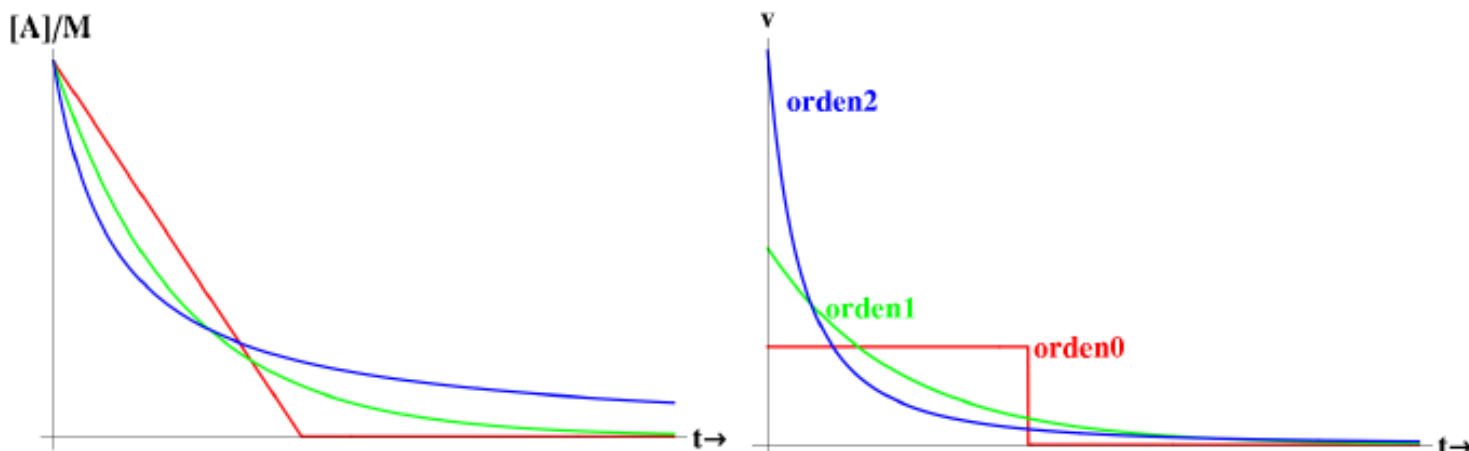
Forma
Lineal



Comparación gráfica de las reacciones de distintos órdenes

Concentraciones

Velocidades



Orden de reacción

¿Qué pasa cuando la reacción cursa con dos o más componentes?

¿Cómo se determina?

Para determinar el **orden total de una reacción** debo **conocer primero los órdenes parciales de cada compuesto**. Para ello, una opción es realizar pares de experimentos a la misma temperatura, en los que se varía la concentración de uno de los reactivos, manteniendo constantes las concentraciones de los demás. Se determinan las velocidades en cada caso y luego se pueden determinar los órdenes de reacción dividiendo las velocidades de a pares, de forma tal que permita obtener el orden parcial de cada reactivo.

63

Para una reacción general



la ecuación cinética adopta la forma

$$v = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta} [C]^{\gamma}$$

Se realizan varios experimentos a la misma temperatura, en los que las concentraciones de la especie A sean $[A]_1$ y $[A]_2$, y todas las demás concentraciones constantes ($[B]_1 = [B]_2 = [B]$, $[C]_1 = [C]_2 = [C]$). Luego se hace el cociente entre ambos experimentos:

$$\frac{v_1 = \cancel{k} [A]_1^{\alpha} \cancel{[B]_1^{\beta}} \cancel{[C]_1^{\gamma}}}{v_2 = \cancel{k} [A]_2^{\alpha} \cancel{[B]_2^{\beta}} \cancel{[C]_2^{\gamma}}} \longrightarrow \frac{v_1 = [A]_1^{\alpha}}{v_2 = [A]_2^{\alpha}} \longrightarrow \frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{[A]_1}{[A]_2} \right)^{\alpha}$$

64

Se calcula el valor de α , por ejemplo,
aplicando log en ambos miembros

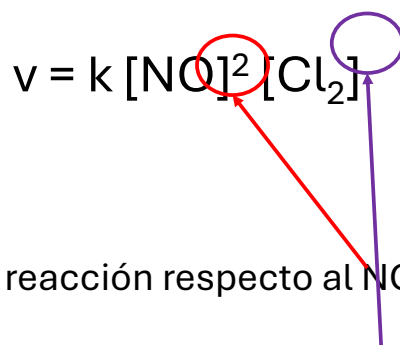
$$\log\left(\frac{v_1}{v_2}\right) = \log\left(\frac{[A]_1}{[A]_2}\right)^\alpha$$

o por simple despeje matemático

El orden para el resto de los reactivos se determina de la misma forma, pero variando la concentración de cada uno de ellos por separado, mientras se mantiene constantes las otras.

65

Ejercicio 2: La siguiente reacción $2 \text{NO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{NOCl}_{(g)}$
presenta una expresión de ley de velocidad experimental



(a) ¿Cuál es el valor de orden de reacción respecto al $\text{NO}_{(g)}$? Orden 2

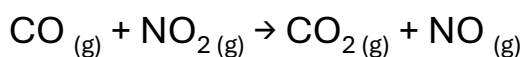
(b) ¿Cuál es el valor de orden de reacción respecto al $\text{Cl}_{2(g)}$? Orden 1

(c) ¿Cuál es el valor de orden de reacción total? Orden: $\text{NO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)} = 2 + 1 = 3$

¡Atención!

Coinciden con los coeficientes estequiométricos, porque es una reacción en una etapa.

Ejercicio 3 : La reacción



se estudió a 540 K, empleándose diferentes concentraciones iniciales de ambos reactivos. Determine la ley de velocidad a partir de los datos y calcule el valor de la constante de velocidad.

$$\text{Ley de velocidad} \Rightarrow v = k [\text{CO}]^m [\text{NO}_2]^n$$

¿Cuánto valen n y m? ¿cómo los calculo?

Hay varias formas...

67

Opción 1: comparo los datos de v y [reactivo] de dos experimentos diferentes

Experimento	Concentraciones iniciales (M)		Velocidad inicial (M h ⁻¹)
	[CO]	[NO ₂]	
1	5,10 x 10 ⁻⁴	0,350 x 10 ⁻⁴	3,4 x 10 ⁻⁸
2	5,10 x 10 ⁻⁴	0,700 x 10 ⁻⁴	6,8 x 10 ⁻⁸
3	5,10 x 10 ⁻⁴	0,175 x 10 ⁻⁴	1,7x 10 ⁻⁸
4	1,02 x 10 ⁻³	0,350 x 10 ⁻⁴	6,8 x 10 ⁻⁸
5	1,53 x 10 ⁻³	0,350 x 10 ⁻⁴	10,2 x 10 ⁻⁸

[CO] Es constante
⇒ Considero el proceso independiente de este reactivo

[NO₂]
Se duplica

v inicial
Se duplica

La reacción es de orden 1 para NO₂

Opción 2: hago el cociente entre los datos de v y $[\text{reactivo}]$ de dos experimentos diferentes

Experimento	Concentraciones iniciales (M)		Velocidad inicial (M h ⁻¹)
	[CO]	[NO ₂]	
1	5,10 x 10 ⁻⁴	0,350 x 10 ⁻⁴	3,4 x 10 ⁻⁸
2	5,10 x 10 ⁻⁴	0,700 x 10 ⁻⁴	6,8 x 10 ⁻⁸
3	5,10 x 10 ⁻⁴	0,175 x 10 ⁻⁴	1,7 x 10 ⁻⁸
4	1,02 x 10 ⁻³	0,350 x 10 ⁻⁴	6,8 x 10 ⁻⁸
5	1,53 x 10 ⁻³	0,350 x 10 ⁻⁴	10,2 x 10 ⁻⁸

$$\frac{v_1 = k[\text{CO}]_1^n [\text{NO}_2]_1^m}{v_2 = k[\text{CO}]_2^n [\text{NO}_2]_2^m} \longrightarrow \frac{v_1 = [\text{NO}_2]_1^m}{v_2 = [\text{NO}_2]_2^m} \longrightarrow \frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{[\text{NO}_2]_1}{[\text{NO}_2]_2} \right)^m$$

¿Cómo obtengo m ?

Opción 2a: Reemplazamos los valores de los datos y despejamos m

$$\frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{[\text{NO}_2]_1}{[\text{NO}_2]_2} \right)^m$$

$$\frac{3,4 \times 10^{-8} \text{ M h}^{-1}}{6,8 \times 10^{-8} \text{ M h}^{-1}} = \left(\frac{[0,350 \times 10^{-7} \text{ M}]_1}{[0,700 \times 10^{-7} \text{ M}]_2} \right)^m$$

$$0,5 = (0,5)^m$$

La reacción es de orden 1
para NO₂

$$m = 1$$

Opción 2b: Aplicando logaritmo y sus propiedades

$$\frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{[NO_2]_1}{[NO_2]_2} \right)^m \quad \longrightarrow \quad \log \left(\frac{v_1}{v_2} \right) = \log \left(\frac{[NO_2]_1}{[NO_2]_2} \right)^m$$

$$\longrightarrow \log \left(\frac{v_1}{v_2} \right) = m \log \left(\frac{[NO_2]_1}{[NO_2]_2} \right)$$

$$\longrightarrow \log \left(\frac{3,4 \times 10^{-8} \text{ M h}^{-1}}{6,8 \times 10^{-8} \text{ M h}^{-1}} \right) = m \log \left(\frac{[0,350 \times 10^{-7} \text{ M}]_1}{[0,700 \times 10^{-7} \text{ M}]_2} \right)$$

$$\longrightarrow \log \left(\frac{3,4}{6,8} \right) = m \log \left(\frac{0,350}{0,700} \right) \quad \longrightarrow \quad \log(0,5) = m \log(0,5)$$

La reacción es de orden 1 para NO_2

$$m = 1$$

71

Todas las estrategias de cálculo nos llevan al mismo valor de m

El mismo procedimiento se repite para
obtener n, el orden parcial de CO

72

Opción 1: comparo los datos de v y [reactivo] de dos experimentos diferentes

Experimento	Concentraciones iniciales (M)		Velocidad inicial (M h ⁻¹)
	[CO]	[NO ₂]	
1	5,10 x 10 ⁻⁴	0,350 x 10 ⁻⁴	3,4 x 10 ⁻⁸
2	5,10 x 10 ⁻⁴	0,700 x 10 ⁻⁴	6,8 x 10 ⁻⁸
3	5,10 x 10 ⁻⁴	0,175 x 10 ⁻⁴	1,7x 10 ⁻⁸
4	1,02 x 10 ⁻³	0,350 x 10 ⁻⁴	6,8 x 10 ⁻⁸
5	1,53 x 10 ⁻³	0,350 x 10 ⁻⁴	10,2 x 10 ⁻⁸

[CO] → Aumenta ¿cuanto? [NO₂] → Es constante ⇒ Considero el proceso independiente de este reactivo v inicial aumenta ¿cuanto?

La relación no es tan sencilla de obtener y podría llevar a error ⇒ es mejor el método matemático

73

Opción 2: hago el cociente entre los datos de v y [reactivo] de dos experimentos diferentes

Experimento	Concentraciones iniciales (M)		Velocidad inicial (M h ⁻¹)
	[CO]	[NO ₂]	
1	5,10 x 10 ⁻⁴	0,350 x 10 ⁻⁴	3,4 x 10 ⁻⁸
2	5,10 x 10 ⁻⁴	0,700 x 10 ⁻⁴	6,8 x 10 ⁻⁸
3	5,10 x 10 ⁻⁴	0,175 x 10 ⁻⁴	1,7x 10 ⁻⁸
4	1,02 x 10 ⁻³	0,350 x 10 ⁻⁴	6,8 x 10 ⁻⁸
5	1,53 x 10 ⁻³	0,350 x 10 ⁻⁴	10,2 x 10 ⁻⁸

$$\frac{v_4 = k[CO]_4^n [NO_2]_5^m}{v_5 = k[CO]_4^n [NO_2]_5^m}$$

$$\frac{v_4 = [CO]_4^n}{v_5 = [CO]_5^n}$$

$$\frac{v_4}{v_5} = \left(\frac{[CO]_4}{[CO]_5} \right)^n$$

74

74

Opción 1a: Reemplazamos los valores de los datos y despejamos m

$$\frac{6,8 \times 10^{-8} \cancel{Mh^{-1}}}{10,2 \times 10^{-8} \cancel{Mh^{-1}}} = \left(\frac{[1,02 \times 10^{-3} \cancel{M}]_1}{[1,53 \times 10^{-3} \cancel{M}]_2} \right)^n$$

$$0,67 = (0,67)^n$$

La reacción es de orden 1 para CO

$$m = 1$$

75

Opción 1b: Aplicando logaritmo y sus propiedades

$$\frac{v_4}{v_5} = \left(\frac{[CO]_4}{[CO]_5} \right)^n \quad \longrightarrow \quad \log \left(\frac{v_4}{v_5} \right) = \log \left(\frac{[CO]_4}{[CO]_5} \right)^n$$

$$\longrightarrow \quad \log \left(\frac{v_4}{v_5} \right) = m \log \left(\frac{[CO]_4}{[CO]_5} \right)$$

$$\longrightarrow \quad \log \left(\frac{6,8 \times 10^{-8} \cancel{Mh^{-1}}}{10,2 \times 10^{-8} \cancel{Mh^{-1}}} \right) = m \log \left(\frac{[1,02 \times 10^{-3} \cancel{M}]}{[1,53 \times 10^{-3} \cancel{M}]} \right)$$

$$\longrightarrow \quad \log \left(\frac{6,8}{10,2} \right) = m \log \left(\frac{1,02}{1,53} \right)$$

$$\longrightarrow \quad \log(0,67) = m \log(0,67)$$

La reacción es de orden 1 para CO

$$m = 1$$

76

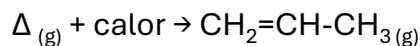
$$\text{Ley de velocidad} \Rightarrow v = k [\text{CO}] [\text{NO}_2]$$

Para calcular el valor de la constante de velocidad reemplazo con cualquier conjunto de datos las tres variables de la ecuación y resuelvo para obtener el valor de k.

$$k = \frac{v}{[\text{CO}] [\text{NO}_2]}$$

Experimento		k (M ⁻¹ h ⁻¹)
1	$3,4 \times 10^{-8} \text{ M h}^{-1} = k [5,10 \times 10^{-4} \text{ M}] [0,350 \times 10^{-4} \text{ M}]$	1,9048
3	$1,7 \times 10^{-8} \text{ M h}^{-1} = k [5,10 \times 10^{-4} \text{ M}] [0,175 \times 10^{-4} \text{ M}]$	1,9047
5	$10,2 \times 10^{-8} \text{ M h}^{-1} = k [1,53 \times 10^{-3} \text{ M}] [0,350 \times 10^{-4} \text{ M}]$	1,9048

Ejercicio 3: El ciclopropano (C₃H₆ representado como Δ), antiguamente usado como anestésico en mezcla con oxígeno, es un compuesto muy inflamable. Cuando se calienta, este compuesto se reordena a propeno:



Sabiendo que $v = k [\text{ciclopropano}]$ y $k = 5,4 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$, cuando la concentración inicial del ciclopropano vale 0,050 M, ¿cuántas horas deben transcurrir para que la concentración del compuesto disminuya a 0,010 M?

Orden 1 (ver tabla transparencia pagina 60)

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

$$v = k [\text{ciclopropano}]$$

$$k = 5,4 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$$

$$[\text{ciclopropano}]_0 = 0,050 \text{ M}$$

¿cuántas horas deben transcurrir para que la concentración del compuesto disminuya a 0,010 M?

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

Datos

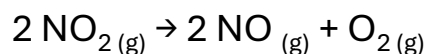
Incógnita

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

$$t = - \frac{\ln 0,010 - \ln 0,050}{5,4 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}} = \mathbf{29,8 \text{ h}}$$

79

Ejercicio 4: El dióxido de nitrógeno (g) se descompone cuando se calienta



presentando la reacción química una **dependencia de primer orden respecto al reactivo**, con una **constante de velocidad = $3,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$** (300 °C).

Una muestra de $\text{NO}_{2(g)}$ se coloca en un matraz y se calienta a 300 °C durante 150 s.

- ¿Qué fracción de la muestra inicial se encuentra presente después de transcurrido este tiempo?
- ¿Cuánto tiempo se debe calentar una muestra de modo tal que el 99 % de la muestra se descomponga?

80

(a) ¿Qué fracción de la muestra inicial se encuentra presente después de transcurrido este tiempo?

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

↑
Incógnitas

↓
Datos

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

$$\left(\frac{[A]_t}{[A]_0} \right) = e^{-(k t)}$$

$$\ln \left(\frac{[A]_t}{[A]_0} \right) = -k t$$

$$\left(\frac{[A]_t}{[A]_0} \right) = e^{-(3,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1})(150 \text{ s})}$$

$$\left(\frac{[A]_t}{[A]_0} \right) = \mathbf{0,58}$$

81

b) ¿Cuánto tiempo se debe calentar una muestra de modo tal que el 99 % de la muestra se descomponga?

↓
Dice que solo queda 1 % de $[A]_0$

$$\Rightarrow [A]_t = 0,01 [A]_0$$

$$t = - \frac{\ln \left(\frac{0,01[A]_0}{[A]_0} \right)}{k}$$

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

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

$$t = - \frac{\ln (0,01[A]_0) - \ln [A]_0}{k}$$

$$t = - \frac{\ln (0,01)}{k} = - \frac{\ln (0,01)}{(3,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1})} = \mathbf{1279 \text{ s}}$$

82

Para que ocurra una reacción química, se deben romper enlaces de los reactivos y formar nuevos para dar los productos. Entonces, su rapidez depende de la naturaleza de los reactivos. Pero, hay cuatro factores que permiten modificar la rapidez con la que ocurren reacciones específicas.

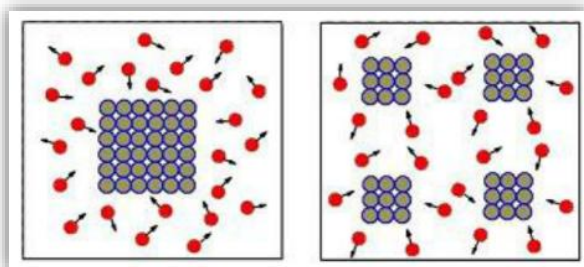
Factores que afectan a la velocidad

- ✓ Superficie de contacto de los reactivos
 - ✓ Concentración de los reactivos
- ✓ Temperatura a la que ocurre la reacción
 - ✓ Presencia de un catalizador

83

Estado físico de los reactivos y superficie de contacto de los reactivos

Para que reaccionen, es necesario que las moléculas de los reactivos choquen entre sí → a mayor cantidad de choques → mayor rapidez con la que reaccionan.



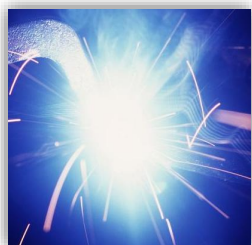
La mayoría de las reacciones estudiadas son homogéneas → participan gases o soluciones líquidas. Pero, cuando los reactivos están en fases diferentes (un gas y un sólido), su área de contacto limita la reacción. Por tanto, las reacciones en las que intervienen sólidos tienden a avanzar más aprisa si se aumenta su área superficial.

84

Concentración de los reactivos

Casi todas las reacciones químicas transcurren más rápido si se aumenta la concentración de uno o más de sus reactivos.

Por ejemplo, la lana de acero arde con dificultad en aire (20 % de O_2),



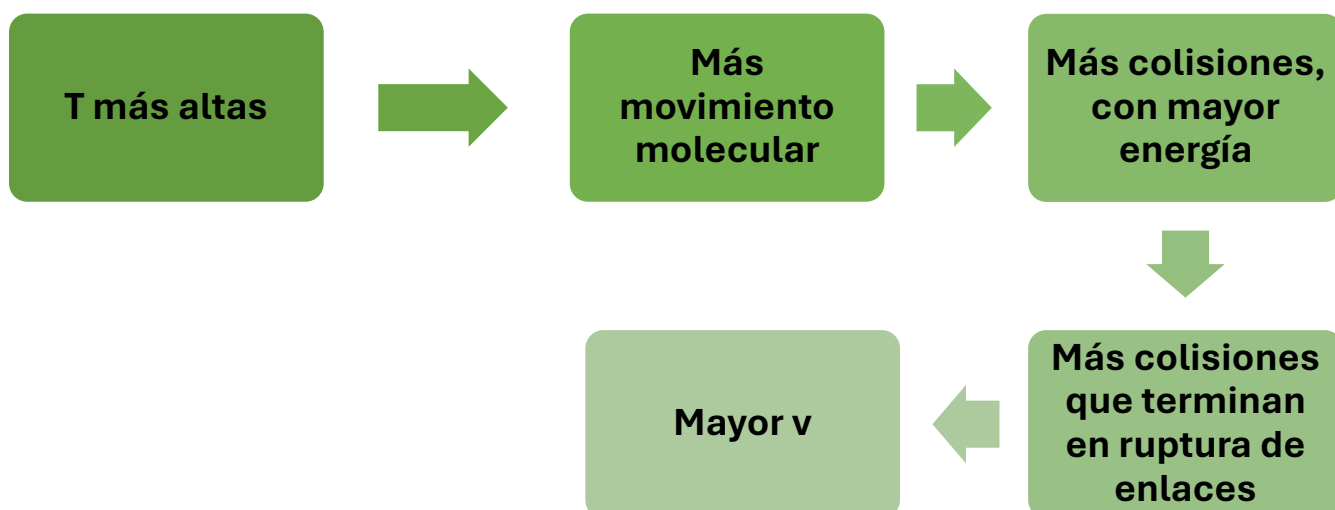
pero se enciende con llama blanca y brillante en oxígeno puro.

Al aumentar la concentración → aumenta la frecuencia de colisión entre las moléculas → origina velocidades mayores

85

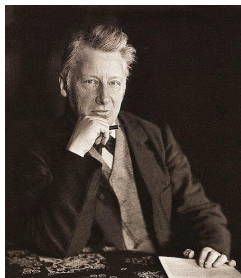
Temperatura a la que ocurre
la reacción

La velocidad de casi todas las reacciones aumenta al elevar la temperatura. Un aumento de 10 °C hace que se duplique la velocidad de la reacción.

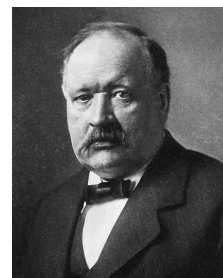


86

La ecuación de Arrhenius muestra la influencia de la temperatura sobre la constante de velocidad de la reacción.



Jacobus Van 't Hoff
1852 - 1911

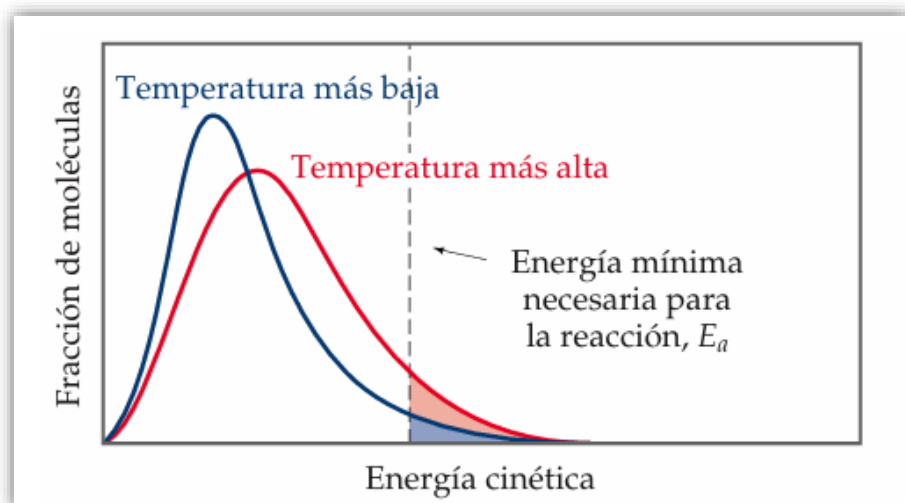


Svante August Arrhenius
1859 - 1927

Fue propuesta primeramente por el químico neerlandés Jacobus Henricus van 't Hoff en 1884; cinco años después en 1889 el químico sueco Svante August Arrhenius dio una justificación física y una interpretación para la ecuación.

87

Dado que el movimiento de las moléculas, y por ende, su E_c , depende de la temperatura a la que se encuentran $\rightarrow$ a mayor $T \rightarrow$ más movimiento de las moléculas $\rightarrow$ mayor $E_c \rightarrow$ mayor cantidad de moléculas con energía suficiente para alcanzar la E_a



La fracción del número total de moléculas que colisionan con una energía cinética superior a la energía de activación E_a se muestra en las regiones sombreadas debajo de las curvas. Esta fracción aumenta rápidamente al aumentar la temperatura.

88

Forma exponencial

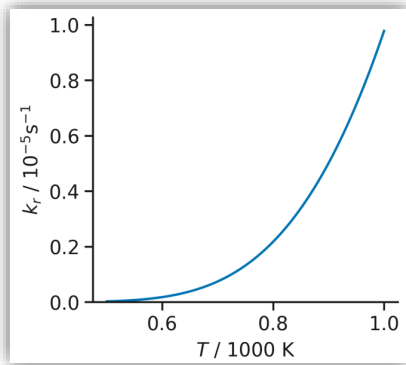
$$k = A e^{-\left(E_a/RT\right)}$$

T es la temperatura absoluta

A es el factor de frecuencia

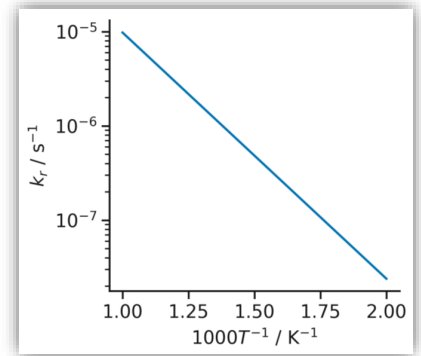
E_a es la energía de activación
(J/mol)

R es la constante de los gases
(8,314 J/K mol)



Forma logarítmica

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$



89

La ecuación de Arrhenius nos permite calcular alguna de las variables que contiene, conociendo las demás, por ejemplo:

- ✓ Conociendo los valores de k a dos T distintas, calculamos la E_a
- ✓ Conociendo la E_a y el valor de k a una dada T , calculamos el valor de k a otra T
- ✓ Conociendo la E_a y el valor de k a una dada T y otro valor de k a una T desconocida, calculamos esa T
- ✓ Conociendo los valores de k a dos T y el valor de E_a , podemos calcular A

Veamos unos ejemplos...

Ejercicio 5: Calcular la energía de activación (E_a) de una reacción cuya constante de velocidad vale $k_{298} = 3,46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a 298 K y $k_{305} = 9,63 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a 305 K.

Diagrama de la ecuación de Arrhenius:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$

Donde:

- $\ln k$: Datos
- E_a : Incógnita
- R : Datos
- T : Datos
- $\ln A$: Desconocido

Para calcular E_a sin conocer A , divido miembro a miembro ambas ecuaciones:

$$\frac{\ln k_{305}}{\ln k_{298}} = \frac{-\frac{E_a}{R} \frac{1}{305 \text{ K}} + \ln A}{-\frac{E_a}{R} \frac{1}{298 \text{ K}} + \ln A}$$

91

$$\ln k_{305} = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{305 \text{ K}} + \ln A$$

$$\ln k_{298} = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{298 \text{ K}} + \ln A$$

Aplicando propiedades de log y factor común
 R y E_a , y reemplazando k y T



$$\ln \frac{9,63 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}}{3,46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{305 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right)$$

Despejamos E_a

¡Misma unidad!
 Se simplifica

$$E_a = -\frac{R \left(\ln \frac{9,63 \times 10^{-5}}{3,46 \times 10^{-5}} \right)}{\left(\frac{1}{305 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right)}$$

92

$$E_a = - \frac{R \left(\ln \frac{9,63 \times 10^{-5}}{3,46 \times 10^{-5}} \right)}{\left(\frac{1}{305 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right)} = - \frac{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \left(\ln \frac{9,63 \times 10^{-5}}{3,46 \times 10^{-5}} \right)}{\left(\frac{1}{305} - \frac{1}{298} \right) \text{ K}^{-1}}$$



$$E_a = 111 \text{ kJ mol}^{-1} = 111 \text{ kJ/mol}$$

93

Ejercicio 6: Calcular la constante de velocidad (k) de una reacción a 305 K, si su valor a 298 K es $k_{298} = 3,46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y su energía de activación es de 111 kJ/mol.

Desconocido

Incógnita

$$\ln k = - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$

$\ln k_{305}$

$$\ln k_{298} = - \frac{E_a}{R} \frac{1}{298 \text{ K}} + \ln A$$

Datos

Para calcular k sin conocer A, divido miembro a miembro ambas ecuaciones

94

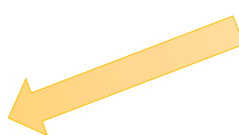
$$\ln k_{305} = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{305 K} + \ln A$$

$$\ln k_{298} = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{298 K} + \ln A$$

Aplicando propiedades de log y factor común
R y E_a , y reemplazando T



$$\ln \frac{k_{305}}{k_{298}} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{305 K} - \frac{1}{298 K} \right)$$

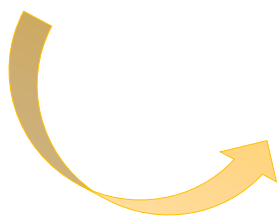


Despejamos k_{305} aplicando inversa de ln a ambos miembros

$$\frac{k_{305}}{k_{298}} = e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{305 K} - \frac{1}{298 K} \right)}$$

95

$$\frac{k_{305}}{k_{298}} = e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{305 K} - \frac{1}{298 K} \right)}$$



$$k_{305} = k_{298} e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{305 K} - \frac{1}{298 K} \right)}$$



$$k_{305} = (3,46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}) e^{-\left(\frac{111 \text{ kJ mol}^{-1}}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{305} - \frac{1}{298} \right) \text{ K}^{-1} \right)}$$

96

$$k_{305} = (3,46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}) e^{-\left(\frac{111 \text{ kJ mol}^{-1}}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{305} - \frac{1}{298} \right) \text{ K}^{-1} \right)}$$

¡Misma unidad!
Se simplifica

¡Distinta unidad!
No se simplifica
¡Hay que usar la misma unidad!

¡Misma unidad!
Se simplifica

$$k_{305} = (3,46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}) e^{-\frac{111 \text{ kJ}}{8,314 \text{ J}} \left(\frac{1}{305} - \frac{1}{298} \right)}$$

97

$$k_{305} = (3,46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}) e^{-\frac{111 \times 10^3 \text{ J}}{8,314 \text{ J}} \left(\frac{1}{305} - \frac{1}{298} \right)}$$

¡Solo queda la unidad de k!

¡Misma unidad!
Se simplifica



$$k_{305} = 9,67 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

98

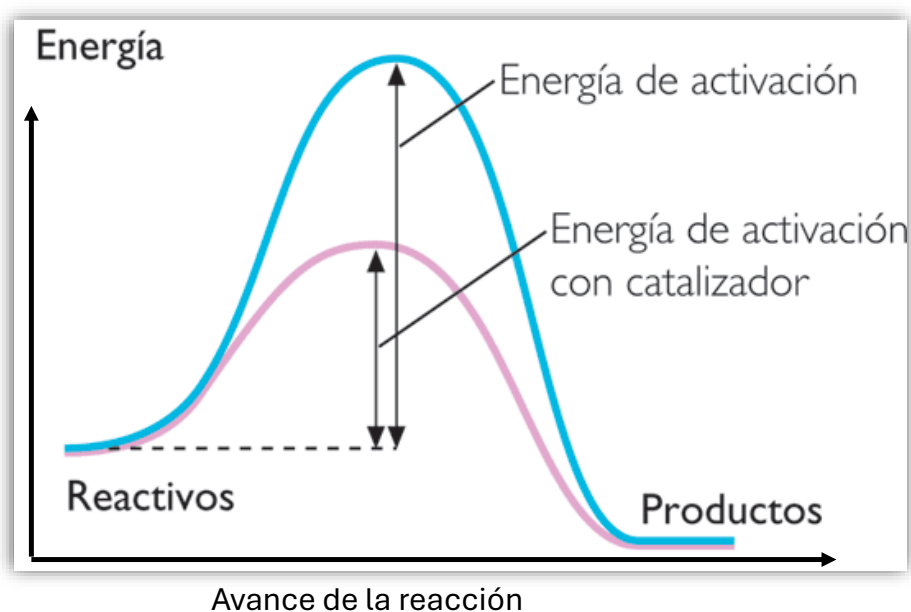
Presencia de un catalizador

- ✓ Existen sustancias que, aun agregadas en pequeñas proporciones, aumentan la velocidad de la reacción. Estas sustancias son llamadas catalizadores.
- ✓ De acuerdo con que actúen en la misma u otra fase que los reactivos, se denominan catalizadores homogéneos o heterogéneos, respectivamente.
- ✓ En ambos casos proporcionan un mecanismo de reacción distinto con una energía de activación menor que la del proceso no catalizado.
- ✓ Al final de la reacción, los catalizadores aparecen íntegros, aunque a veces en distinto estado de agregación.

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química sin consumirse.

99

En presencia del catalizador, disminuye la E_a



v con catalizador $>$ v sin catalizador