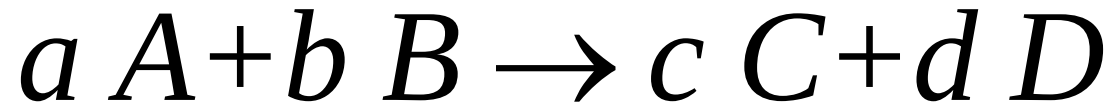


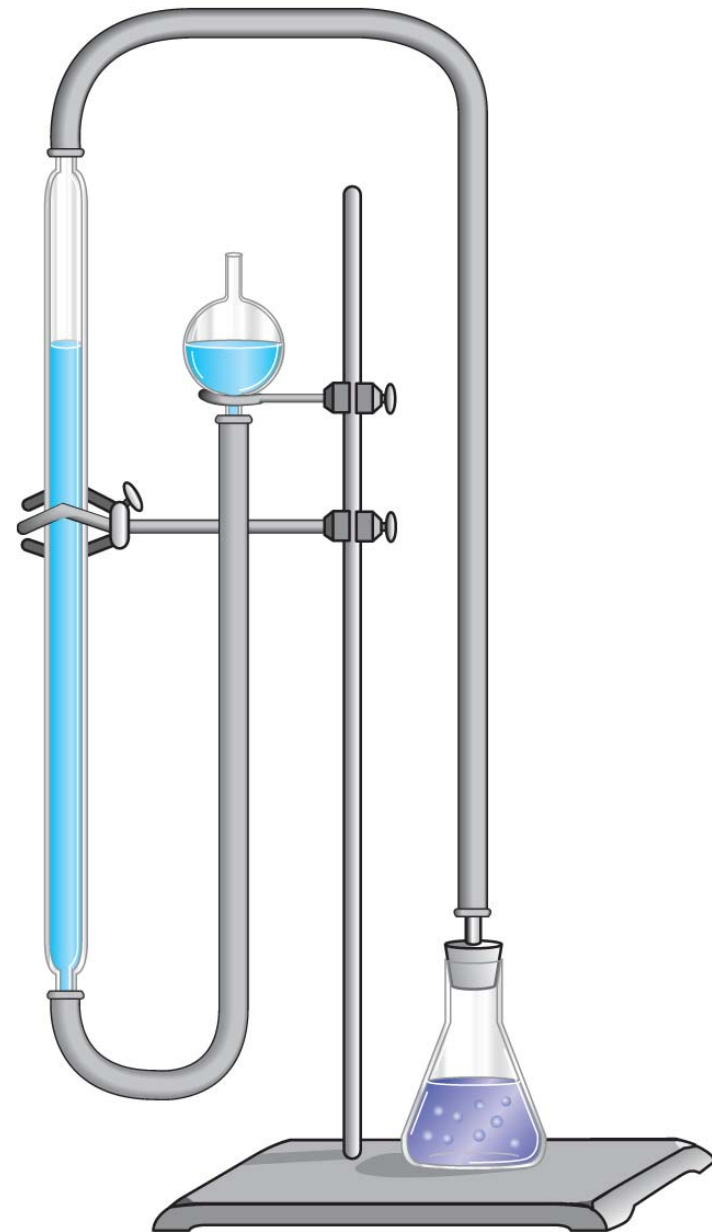
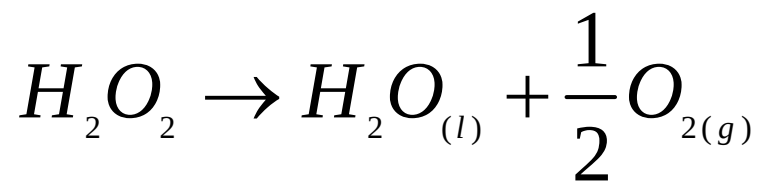
Cinética

Ésta depende del mecanismo de reacción, es decir de la etapas moleculares involucradas en la transformación de reactivos a productos.

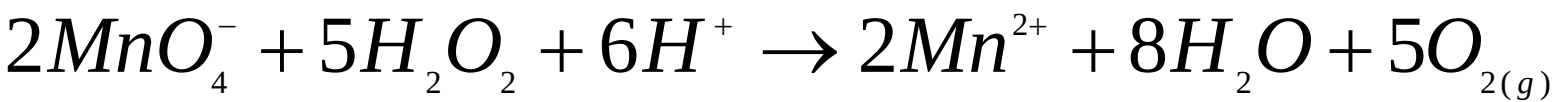


velocidad de reacción:

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



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

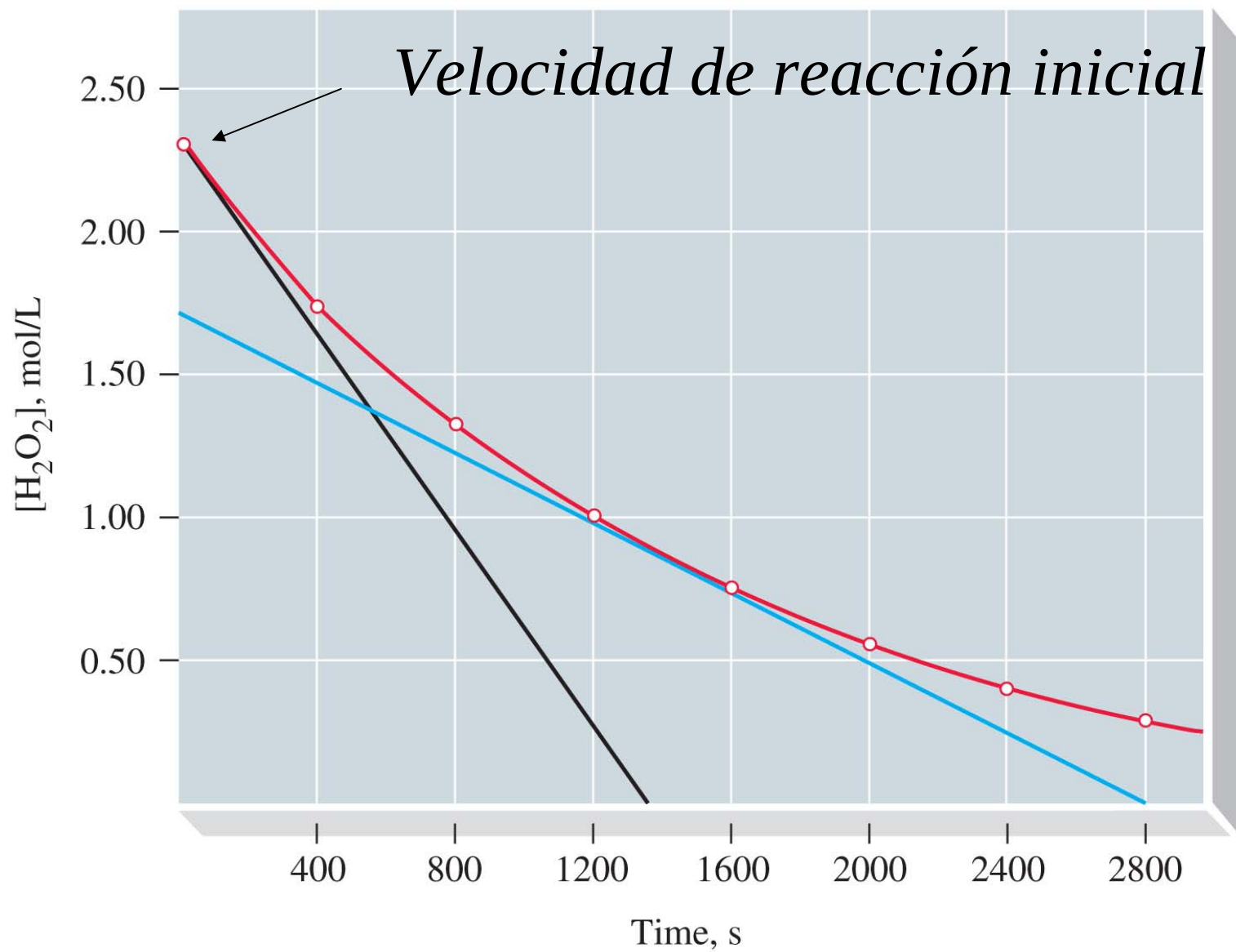


Descomposición del H_2O_2

TABLE 14.2 Decomposition of H_2O_2 —Derived Rate Data				
I	II	III	IV	V
Time, s	Δt , s	$[\text{H}_2\text{O}_2]$, M	$\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]$, M	Reaction Rate $-\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]/\Delta t$, M s^{-1}
0	400	2.32	-0.60	15.0×10^{-4}
400	400	1.72	-0.42	10.5×10^{-4}
800	400	1.30	-0.32	8.0×10^{-4}
1200	400	0.98	-0.25	6.3×10^{-4}
1600	400	0.73	-0.19	4.8×10^{-4}
2000	400	0.54	-0.15	3.8×10^{-4}
2400	400	0.39	-0.11	2.8×10^{-4}
2800		0.28		

Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

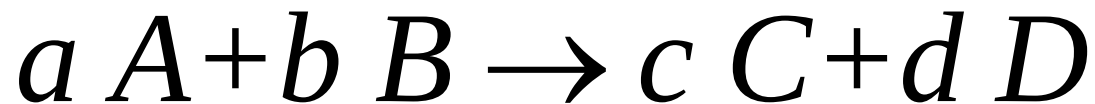
Velocidad media en el periodo



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

Velocidad instantánea

Ecuación de velocidad



$$\text{velocidad de reacción} = k [A]^m [B]^n$$

k = constante cinética

m, n = orden de reacción

$m + n$ = orden de reacción total

Método de las velocidades iniciales



$$v = k [HgCl_2]^m [C_2O_4^{2-}]^n$$

Método de las velocidades iniciales

Exp.	[HgCl ₂]	[C ₂ O ₄ ²⁻]	Vel. inicial
1	0,105	0,15	1,8*10 ⁻⁵
2	0,105	0,30	7,1*10 ⁻⁵
3	0,052	0,30	3,5*10 ⁻⁵

Ordenes de reacción

Considere que se duplica la concentración de un reactivo. Si el orden de reacción con respecto a ese reaccionante es de:

1. Orden cero, la velocidad de reacción inicial no cambia.
2. De primer orden, la velocidad de reacción se duplica.
3. De segundo orden, la velocidad de reacción se multiplica por cuatro.
4. De tercer orden, la velocidad de reacción se multiplica por ocho.

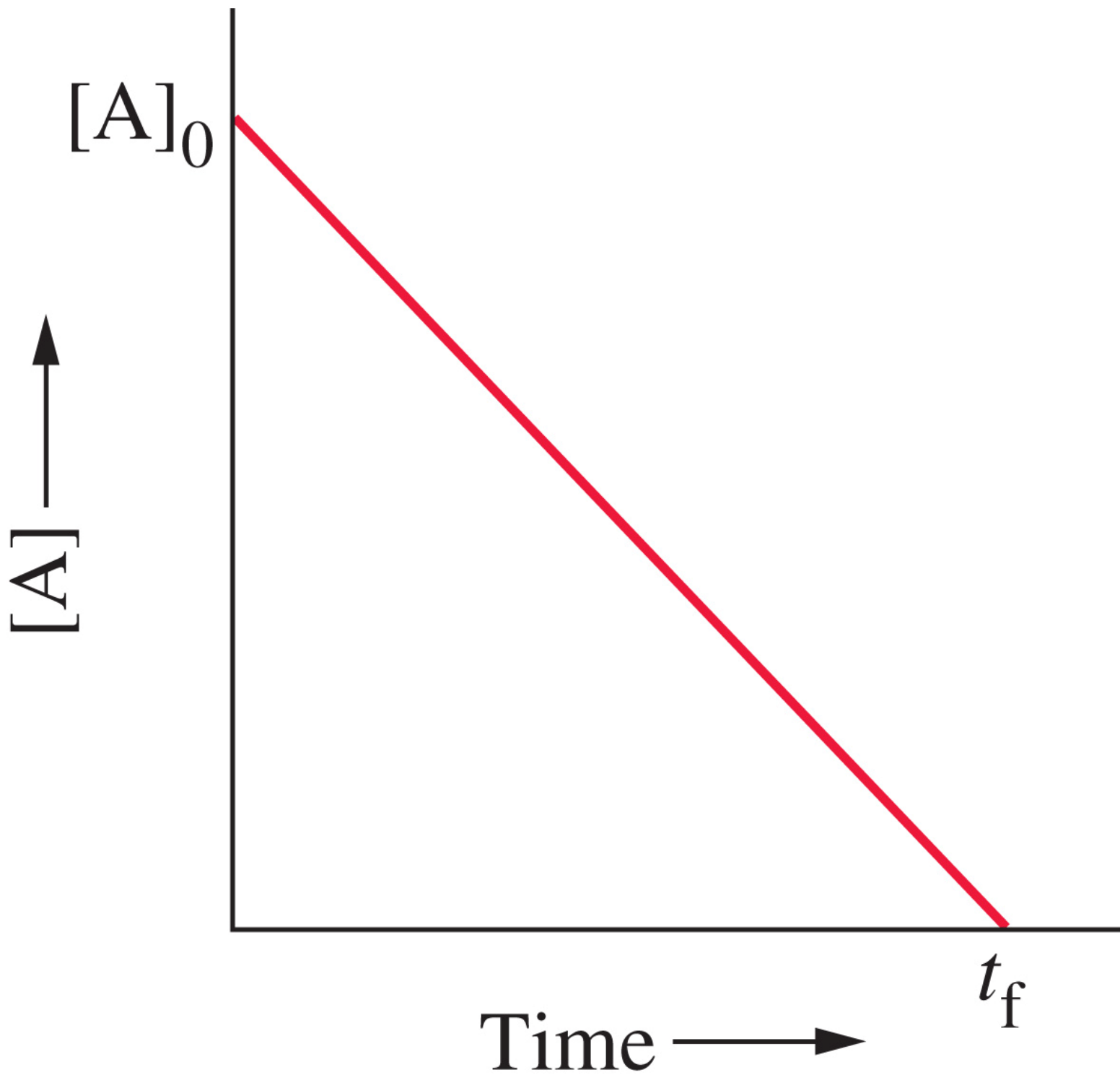
Reacción de orden cero



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0$$

$$-\int_{A_0}^{A_t} d[A] = \int_{t=0}^{t=t} k dt \Rightarrow [A]_t - [A]_0 = -kt$$

$$\underbrace{[A]_t}_{y(x)} = \underbrace{-k * t}_{m * x} + \underbrace{[A]_0}_{b}$$



Reacciones de primer orden

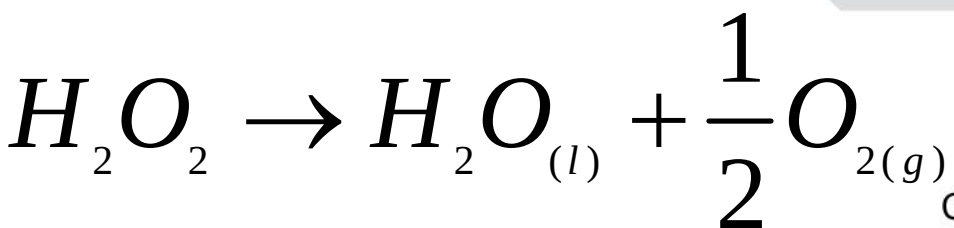
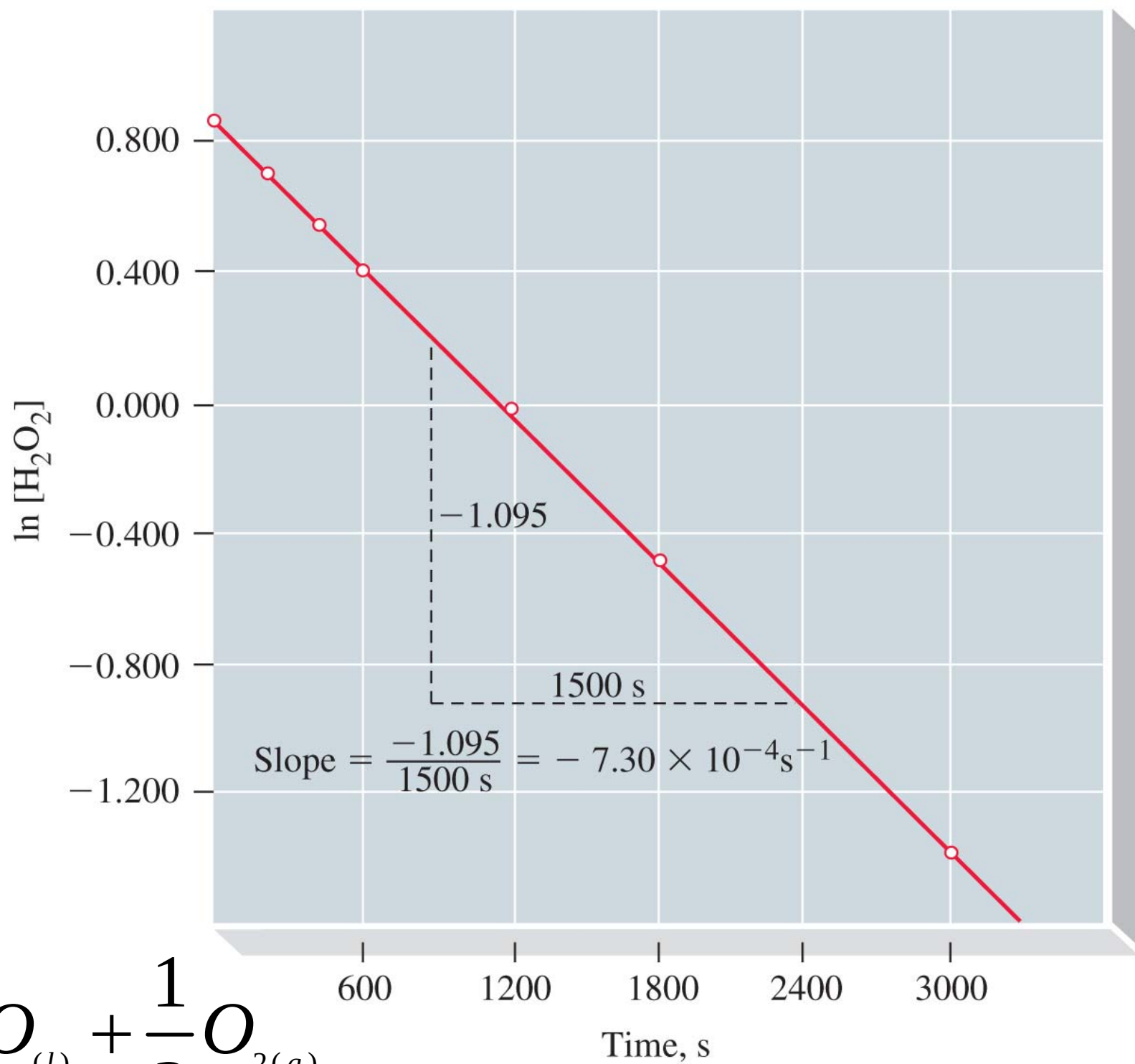


$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$-\int_{A_0}^{A_t} \frac{d[A]}{[A]} = \int_{t=0}^{t=t} k dt \Rightarrow \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln [A]_t - \ln [A]_0 = -kt \Rightarrow \ln [A]_t = -k * t + \ln [A]_0$$

$$\overbrace{y(x)} \quad = \quad \overbrace{m * x} + \overbrace{b}$$



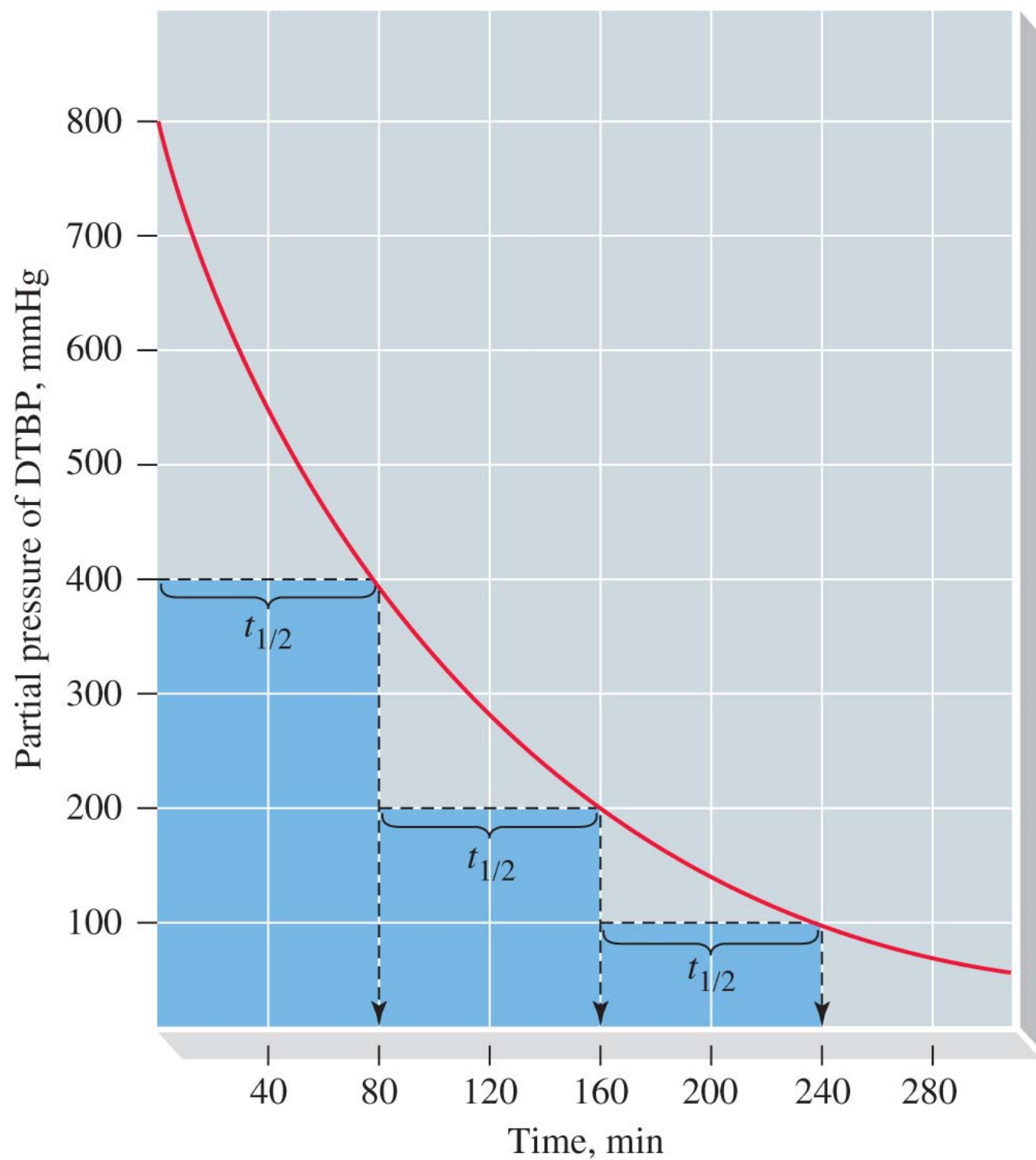
Tiempo de vida media para una reacción de primer orden

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

$$t_{\frac{1}{2}} \Rightarrow [A]_t = \frac{1}{2}[A]_0$$

$$\ln \frac{\frac{1}{2}[A]_0}{[A]_0} = -kt_{\frac{1}{2}} \Rightarrow -\ln 2 = -kt_{\frac{1}{2}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0,693}{k}$$



Reacciones de segundo orden



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

$$-\int_{A_0}^{A_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_{t=0}^{t=t} k dt \Rightarrow \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$-\frac{1}{[A]_t} + \frac{1}{[A]_0} = -kt \Rightarrow \frac{1}{[A]_t} = k^*t + \frac{1}{[A]_0}$$

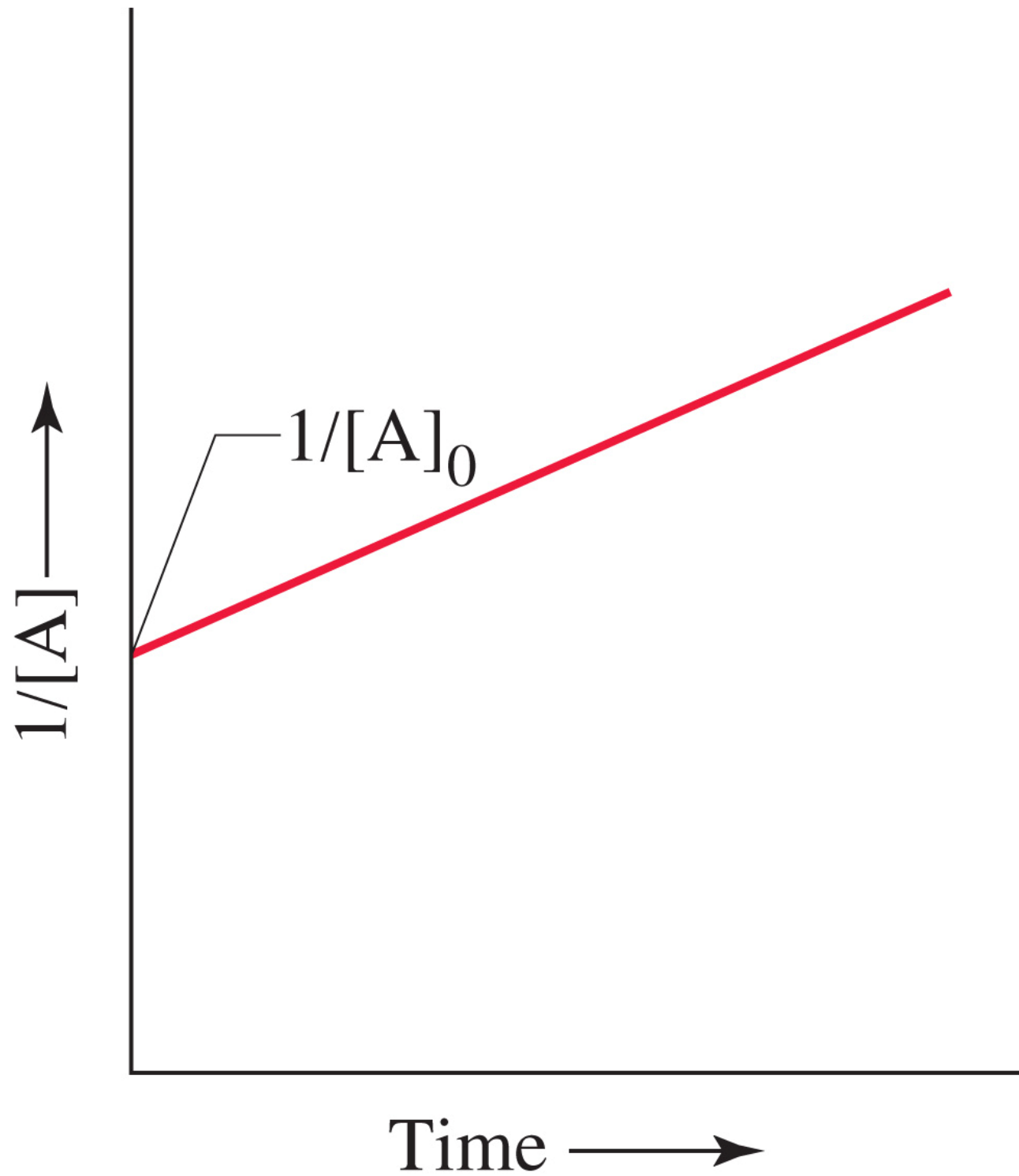
$$\underbrace{\frac{1}{[A]_t}}_{y(x)} = \underbrace{k^*t}_{m^*x} + \underbrace{\frac{1}{[A]_0}}_b$$

Tiempo de vida media para una reacción de segundo orden

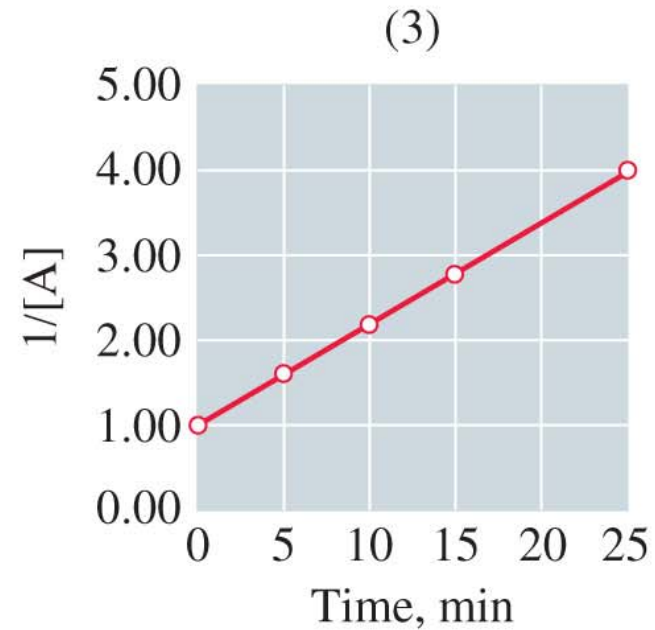
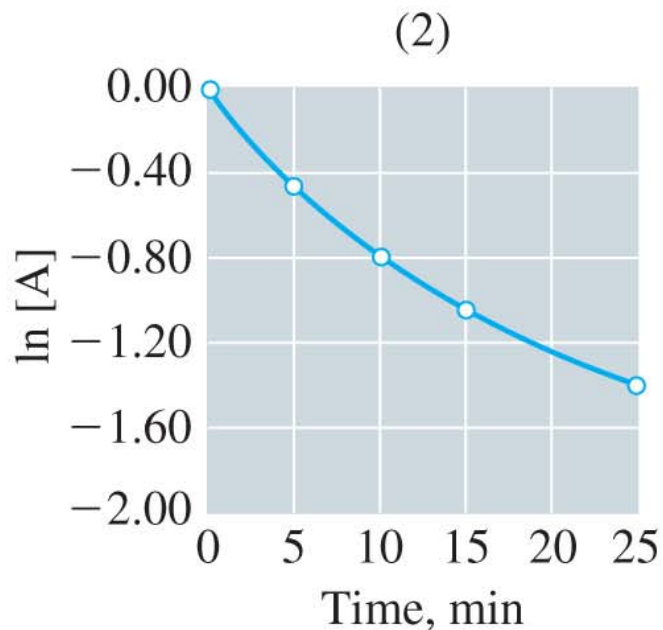
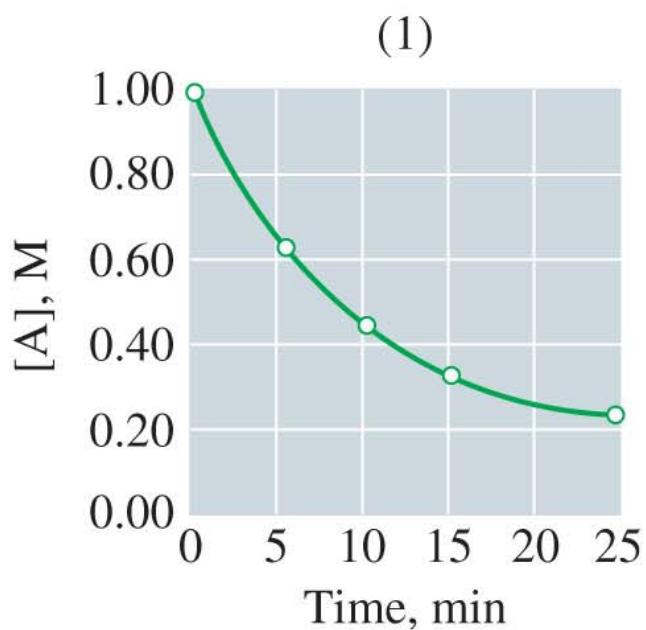
$$t_{\frac{1}{2}} \Rightarrow [A]_t = \frac{1}{2}[A]_0$$

$$\frac{1}{[A]_t} = k*t + \frac{1}{[A]_0} \Rightarrow \frac{1}{\frac{1}{2}[A]_0} = k*t_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{[A]_0}$$

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



$\text{Time} \cdot \text{min}^{-1}$	$[\text{A}] \cdot \text{L/mol}$	$\ln[\text{A}]$	$1/[\text{A}]$
0	1,00	0,00	1,00
5	0,63	-0,46	1,60
10	0,46	-0,78	2,20
15	0,36	-1,02	2,80
25	0,25	1,39	4,00



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

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

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

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

TABLE 14.5 Reaction Kinetics: A Summary for the Hypothetical Reaction $A \longrightarrow \text{Products}$

Order	Rate Law	Integrated Rate Equation	Straight Line	$k =$	Units of k	Half-life
0	$\text{Rate} = k$	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$[A]$ v. time	−slope	$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$	$[A]_0/2k$
1	$\text{Rate} = k[A]$	$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$	$\ln [A]$ v. time	−slope	s^{-1}	$0.693/k$
2	$\text{Rate} = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{[A]}$. time	slope	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\frac{1}{k[A]_0}$

TABLE 14.4 Some Typical First-Order Processes

Process	Half-Life, $t_{1/2}$	Rate Constant k , s^{-1}
Radioactive decay of $^{238}_{92}\text{U}$	4.51×10^9 yr	4.87×10^{-18}
Radioactive decay of $^{14}_6\text{C}$	5.73×10^3 yr	3.83×10^{-12}
Radioactive decay of $^{32}_{15}\text{P}$	14.3 d	5.61×10^{-7}
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \xrightarrow{15\text{ }^\circ\text{C}} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq}) + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq})$ sucrose glucose fructose	8.4 h	2.3×10^{-5}
$(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{415\text{ }^\circ\text{C}} \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ ethylene oxide 	56.3 min	2.05×10^{-4}
$2 \text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \xrightarrow[45\text{ }^\circ\text{C}]{\text{in CCl}_4} 2 \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	18.6 min	6.21×10^{-4}
$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-(\text{aq})$	8.9×10^{-7} s	7.8×10^5

Teorías de las colisiones

Intuitivamente, la velocidad de reacción está relacionada con la frecuencia de las colisiones entre los reaccionantes. Para que se produzcan productos, en cada colisión debe haber una redistribución de energía, de manera que haya energía suficiente para que ciertos enlaces se rompan. Por lo que no es condición suficiente la colisión entre reaccionantes para que se formen productos.

Teoría de las colisiones

La energía de activación E_a , es la energía mínima, superior a la energía cinética media, que deben tener las moléculas cuando chocan para que tenga lugar la reacción química. Hay, entonces, sólo una fracción de moléculas que tienen una energía cinética que cumple con la condición.

Teoría de la colisiones

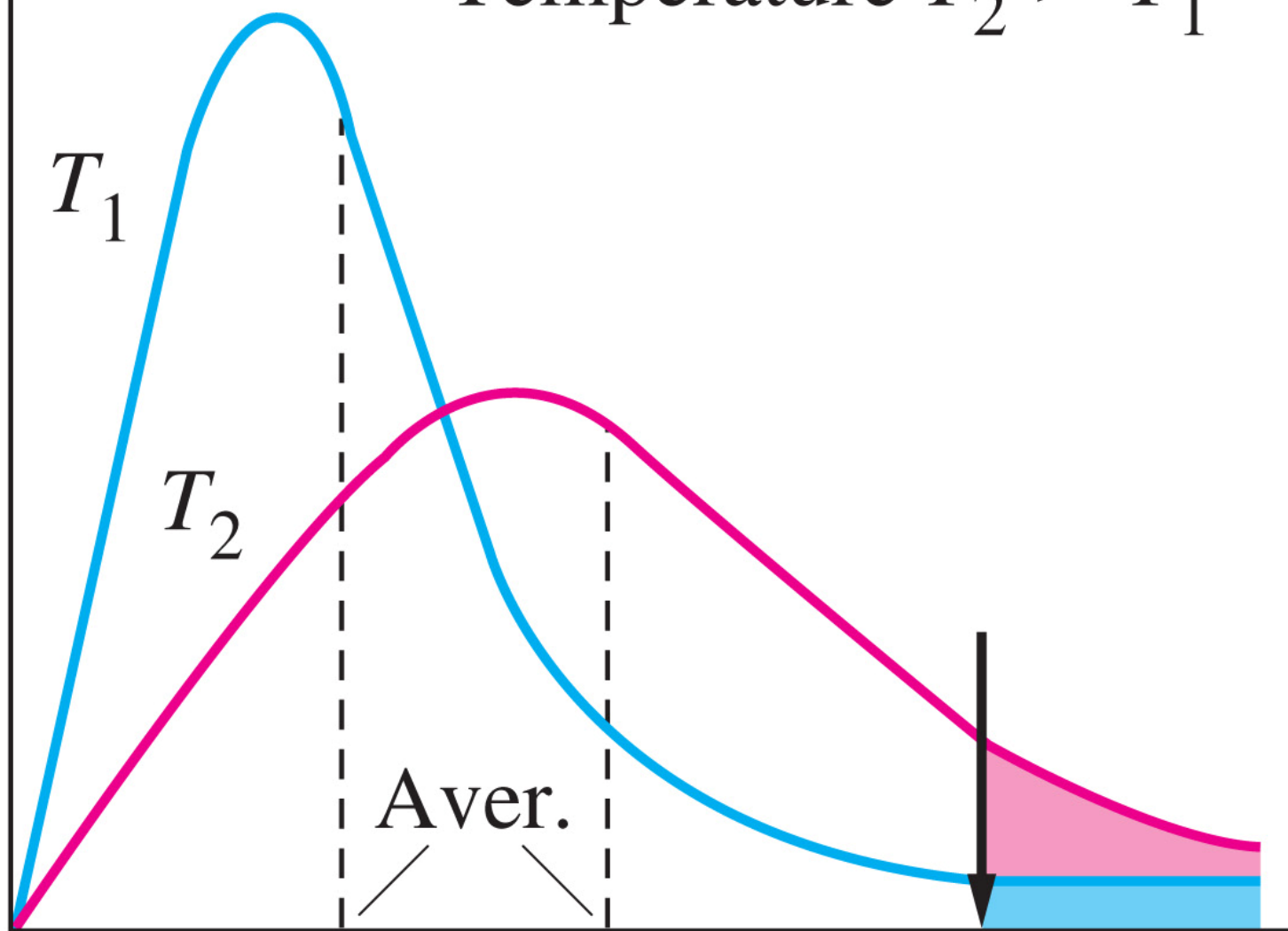
La velocidad de una reacción depende de la frecuencia de choque y de la fracción de moléculas “activadas”.

De otra manera, depende de la probabilidad de choque entre moléculas con energía cinética suficiente para reaccionar.

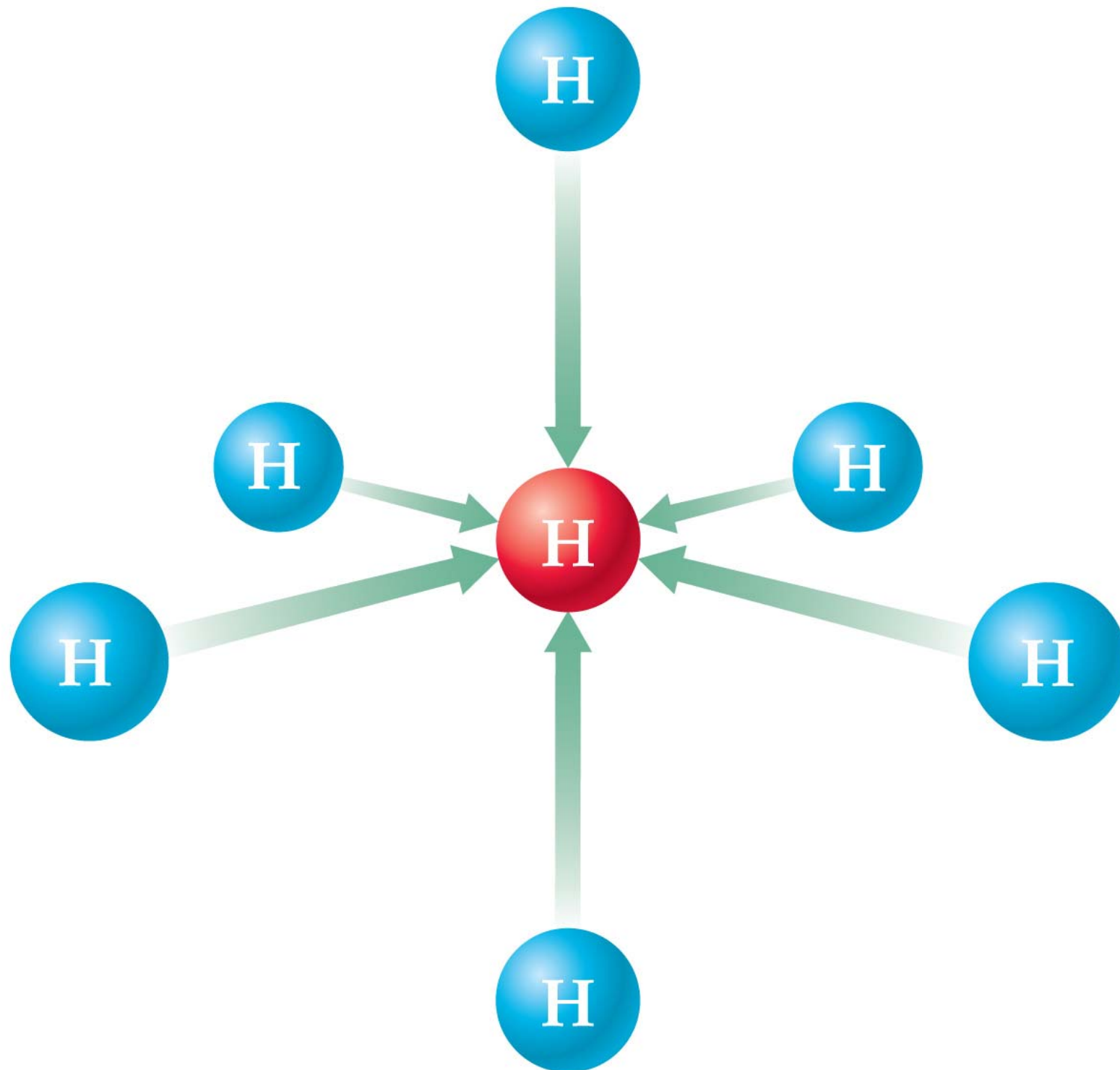
Otro factor es la orientación de las entidades elementales al momento del choque.

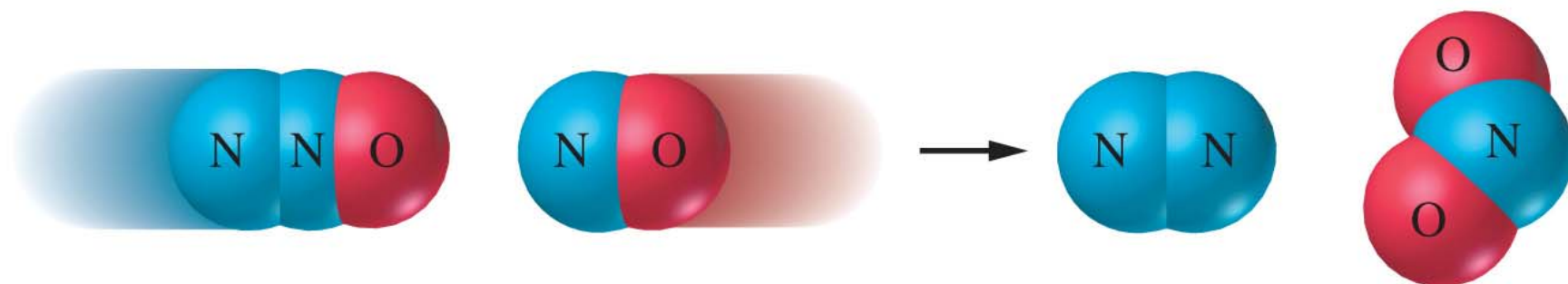
Fraction of molecules
having a certain KE

Temperature $T_2 > T_1$

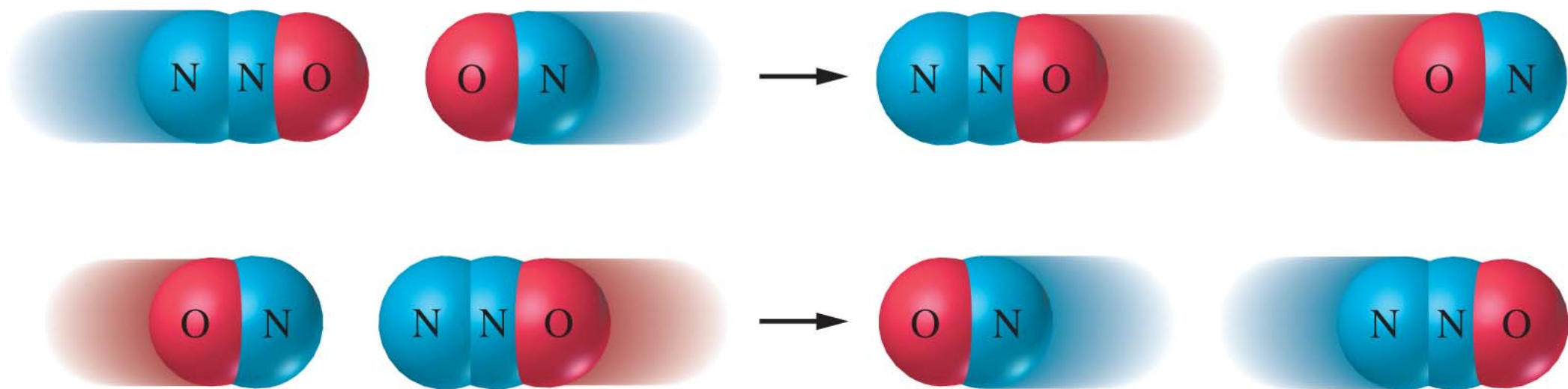


Kinetic energy





(a) Favorable collision



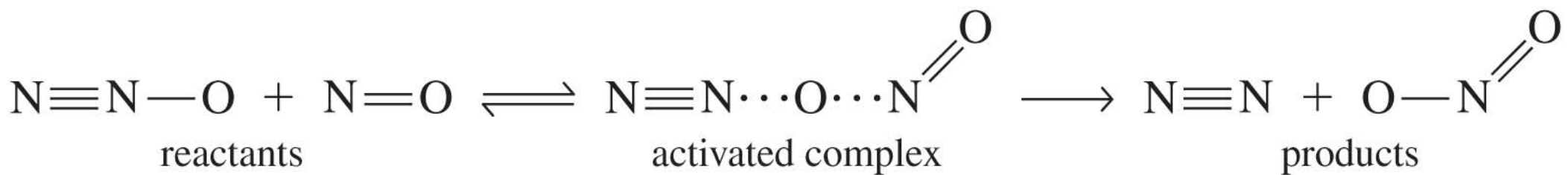
(b) Unfavorable collisions

Teoría del estado de transición

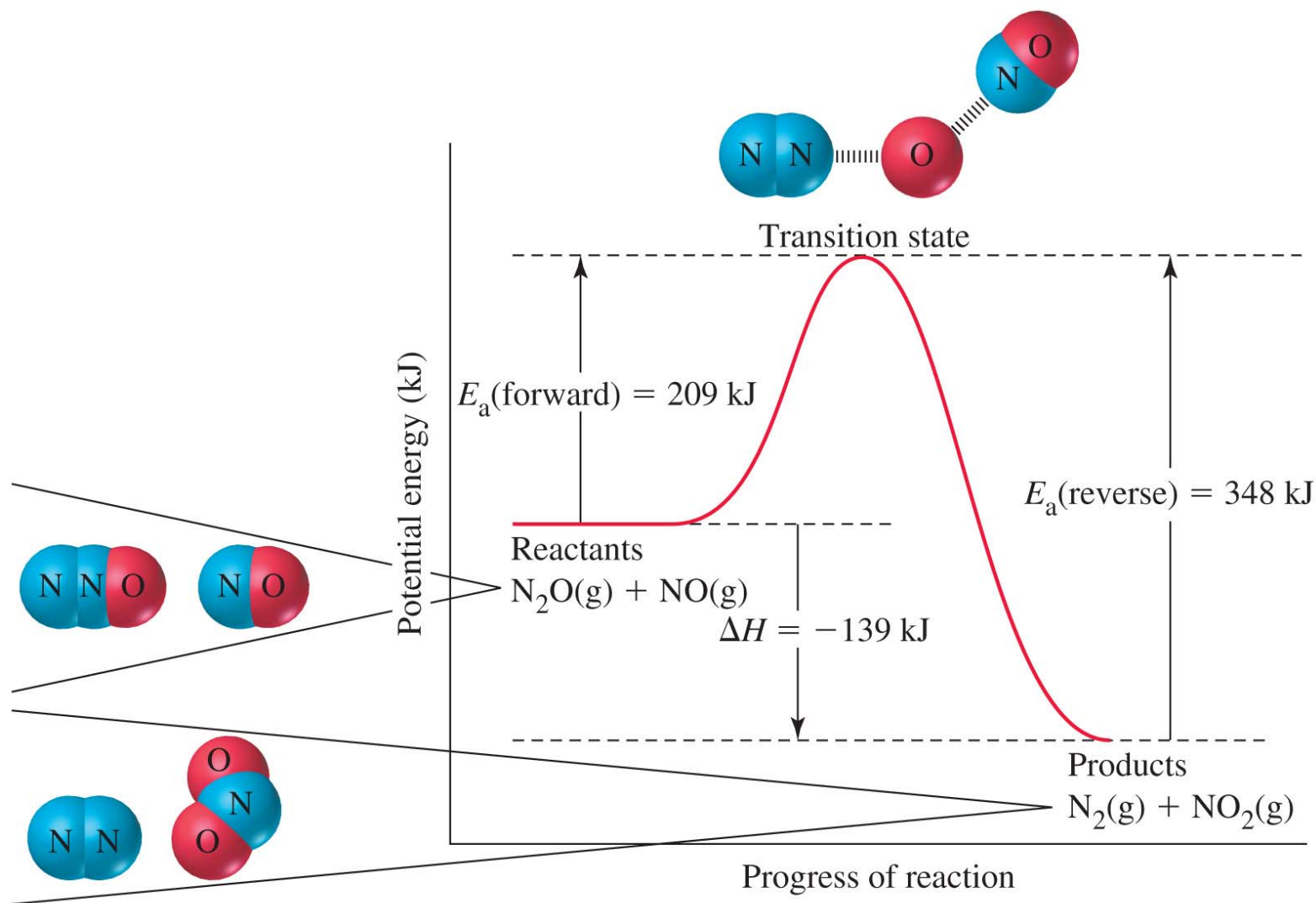
Supone la formación de una especie intermedia transitoria (hipotética) entre el estado de los reactivos y de los productos.

A este estado intermedio se le llama: estado de transición.

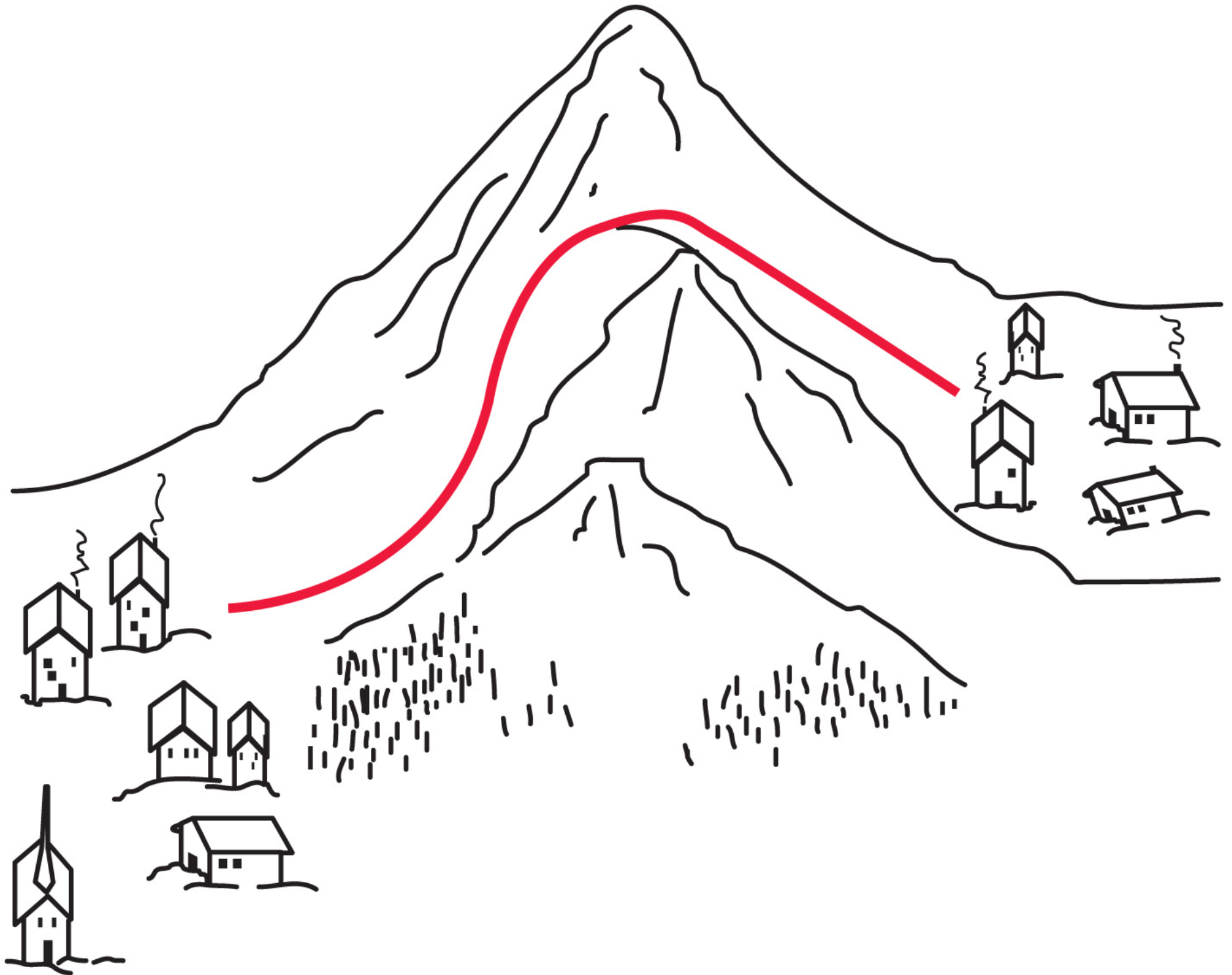
Y a la especie hipotética se le llama: complejo activado



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.



Efecto de la temperatura en la velocidad de reacción

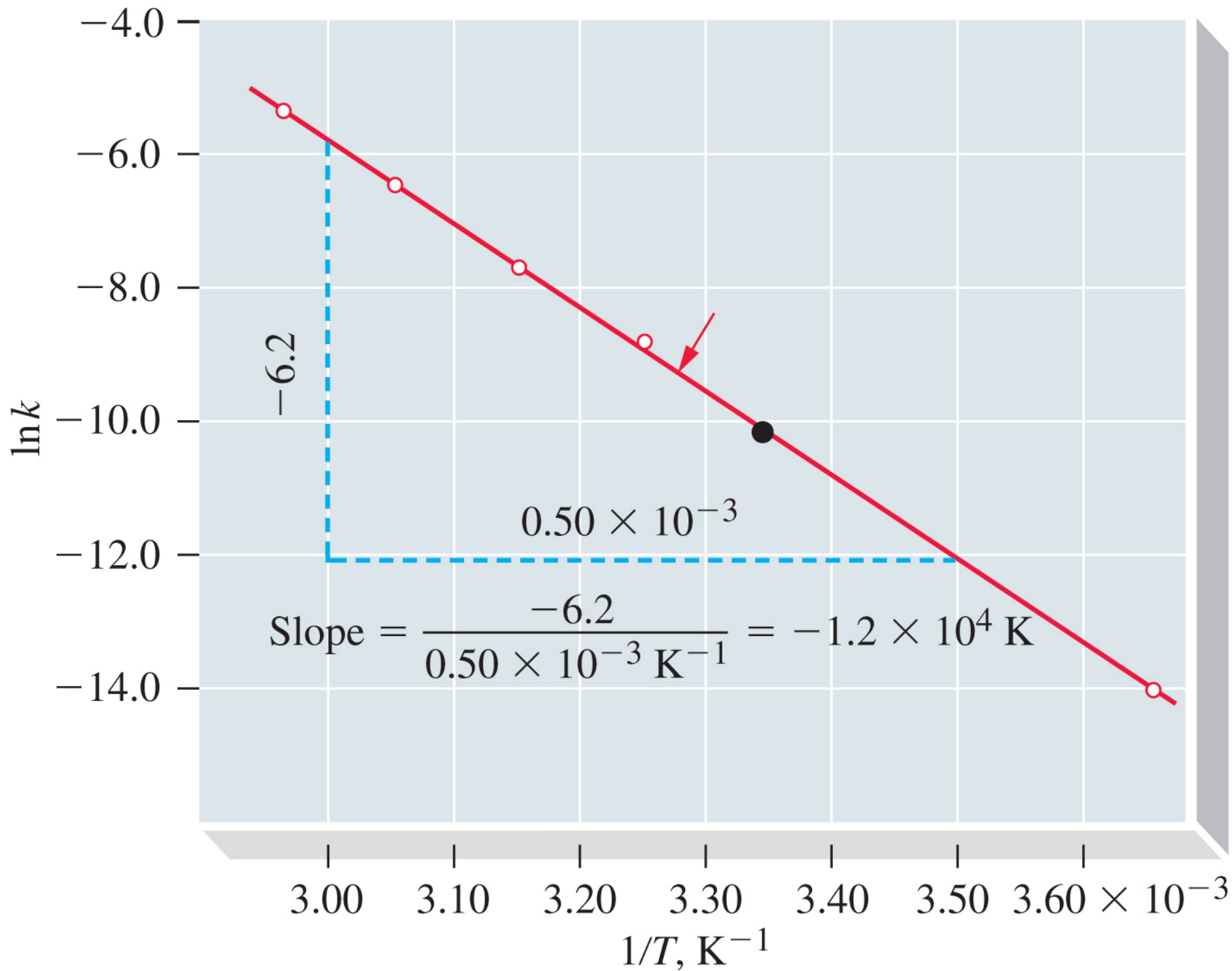
Arrhenius demostró, empíricamente, que la constante de velocidad de muchas reacciones varían con la temperatura:

A representa la frecuencia de choque y la probabilidad de orientaciones favorables

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\underbrace{\ln k}_{y(x)} = \underbrace{-\frac{E_a}{RT}}_{m*x} + \underbrace{\ln A}_{b}$$

$$y(x) = m*x + b$$



A dos temperaturas

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

$$Ea \rightarrow \frac{J}{mol}$$

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

$$R = 8,314 \frac{J}{mol * K}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{Ea}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)}$$