

CINETICA QUIMICA

Rosa Devés
Programa de Fisiología y Biofísica
2007

Átomos y sus propiedades

Enlaces e interacciones

Intercambios de energía y dirección de los procesos

REACCION QUIMICA

REACCION QUIMICA

Es una transformación en la cual sustancias se convierten en otras sustancias de propiedades diferentes.

Reaccionantes \longrightarrow Productos

Los cambios químicos implican ruptura y formación de enlaces.

El hidrógeno y el oxígeno reaccionan
formando agua

PREGUNTAS

Reacción química: formación de agua



1. Estequiometría

¿Cuál es la relación de masas de reaccionantes y productos?

2. Cinética

¿Qué factores determinan la velocidad de reacción?

¿Cuál es el mecanismo de reacción?

3. Equilibrio

¿Hasta donde procede la reacción?

CINETICA QUIMICA

El estudio de la velocidad de la reacciones químicas

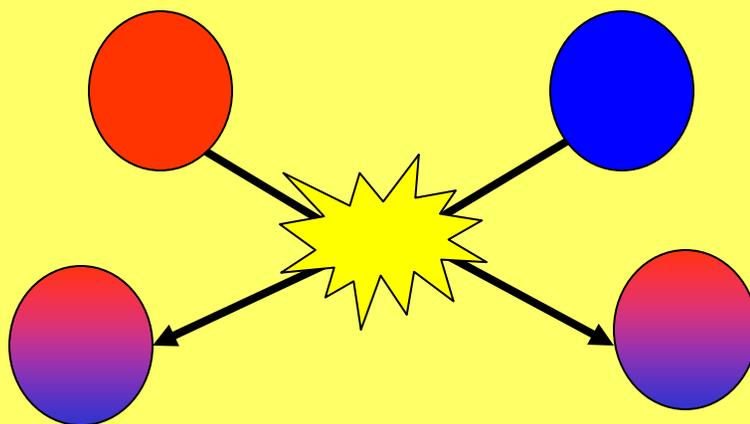
- ¿Cuán rápido desaparecen los reaccionantes y se forman los productos?
- ¿Cómo responde la reacción a cambios en las condiciones ambientales?
- ¿Cuál es el mecanismo de la reacción?

¿Qué eventos deben ocurrir para que proceda una reacción química ?

EVENTOS

Para que ocurra una reacción química se requiere que las moléculas colisionen:

- *con energía suficiente*
- *en orientación favorable*



Teoría Cinética de Colisiones. Lewis, 1918

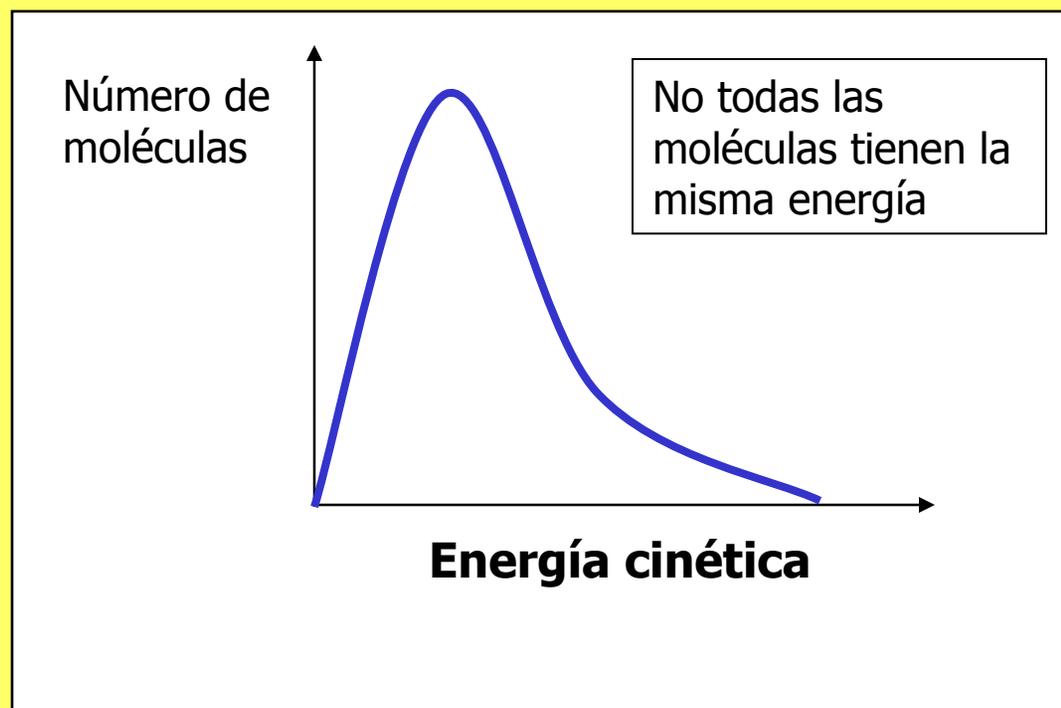
Mientras mayor es la temperatura, mayor es el número de moléculas que alcanza la energía suficiente.

La energía requerida es **característica** de cada reacción y se conoce como:

ENERGIA DE ACTIVACION

Eventos iniciales en una reacción

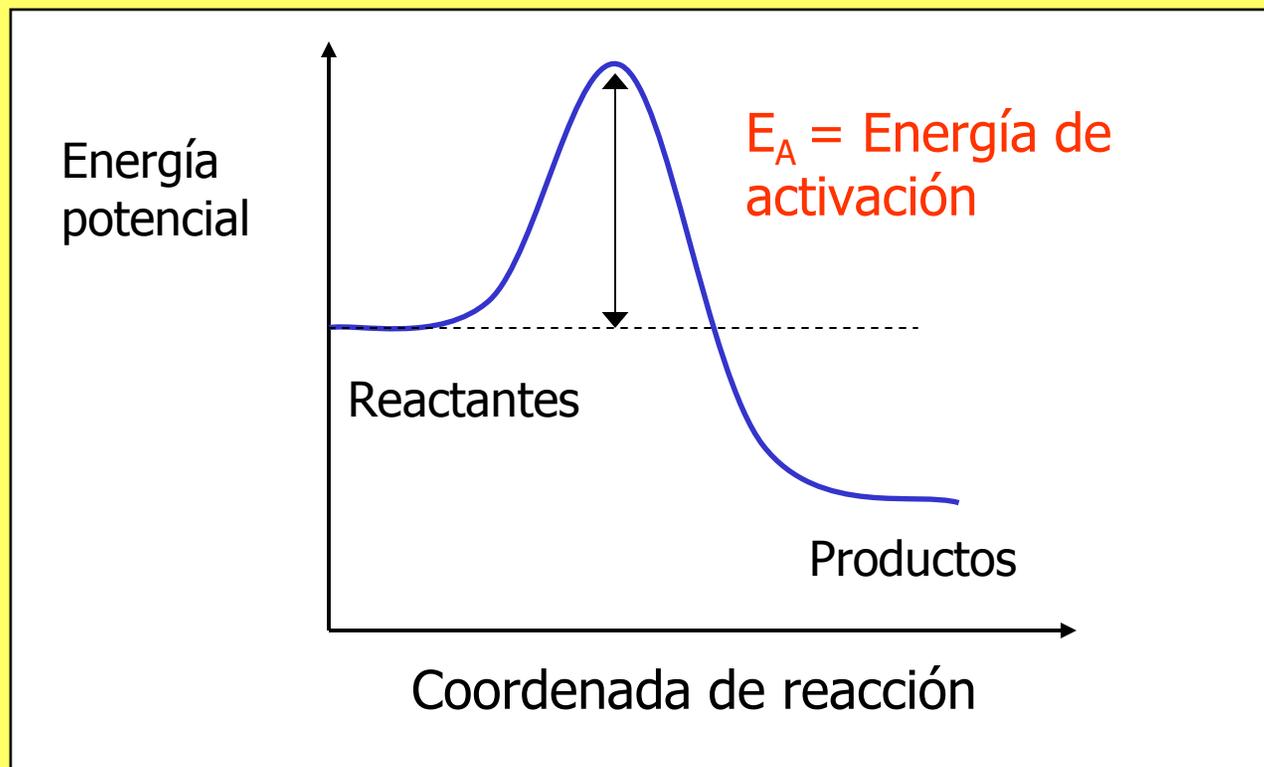
1. Los reactantes deben colisionar con una *orientación precisa*.
2. Las moléculas que colisionan deben poseer *energía suficiente* para que se inicie la ruptura de los enlaces.



ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

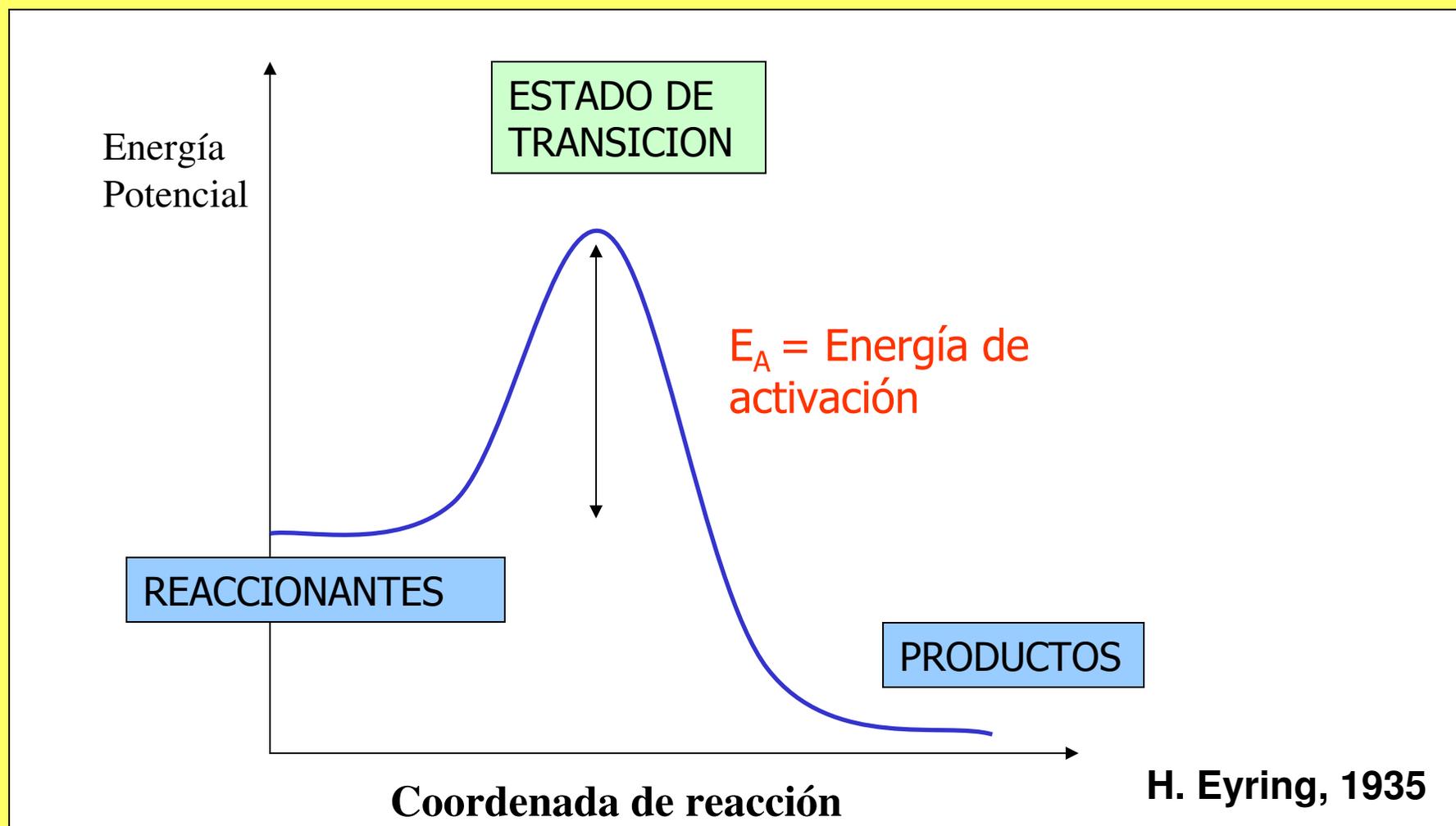
Es la *barrera energética* que debe superarse antes que los reaccionantes se conviertan en productos

El diagrama representa la energía potencial de dos moléculas en estado gaseoso que entran en reacción

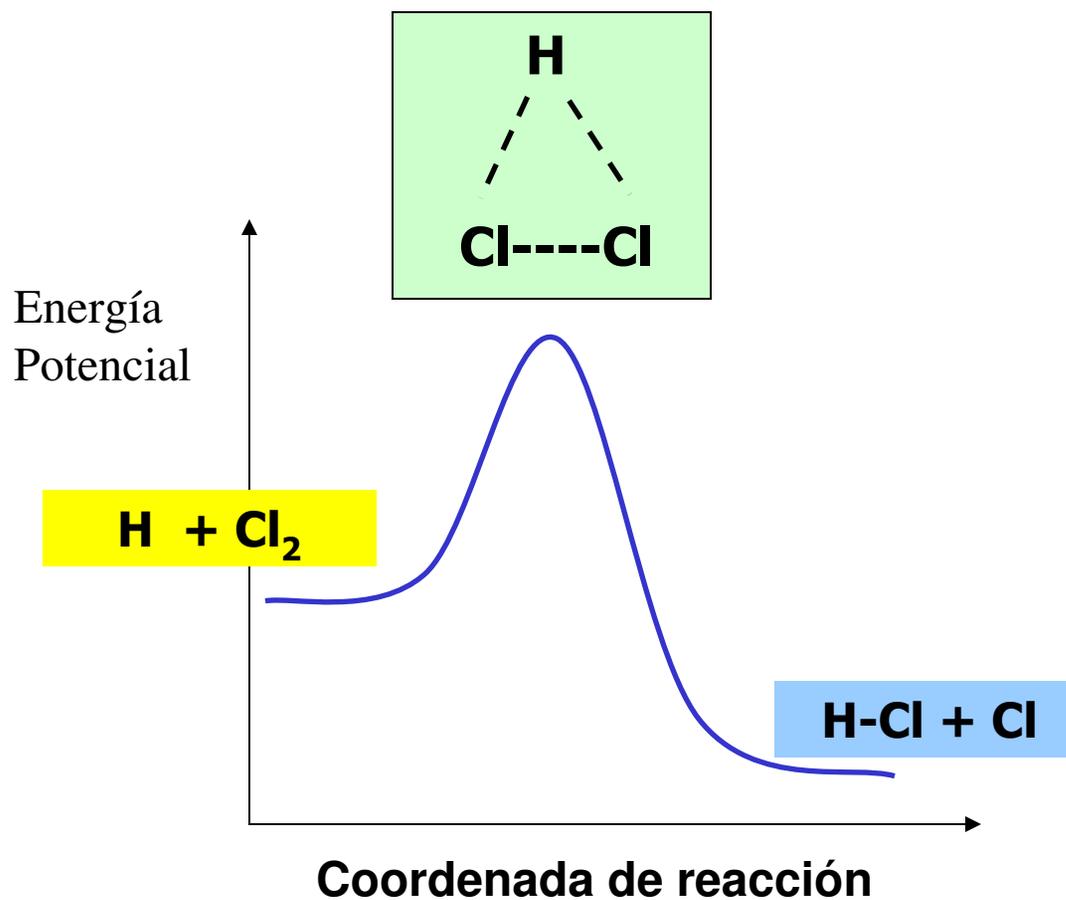


Estado de Transición

El estado de transición es una estructura intermedia entre reaccionantes y productos que tiene una vida extremadamente corta.



Estado de Transición



VELOCIDAD DE REACCION

- ¿Cuán rápido desaparecen los reaccionantes y se forman los productos?
- ¿Cómo responde la reacción a cambios en las condiciones ambientales?
- ¿Cuál es el mecanismo de la reacción?

VELOCIDAD DE REACCION

La velocidad de reacción describe la velocidad a la cual los reaccionantes se transforman en productos.

Se expresa como *el cambio de concentración por unidad de tiempo.*

$$\text{Velocidad de reacción} = \Delta c / \Delta t$$



La velocidad de formación de NH_3 (amoníaco) se medirá en :

moles/litros seg

La velocidad relativa de aparición de productos y reactantes depende de la estequiometría.

El NH_3 se forma **al doble** de la velocidad con que el N_2 desaparece .

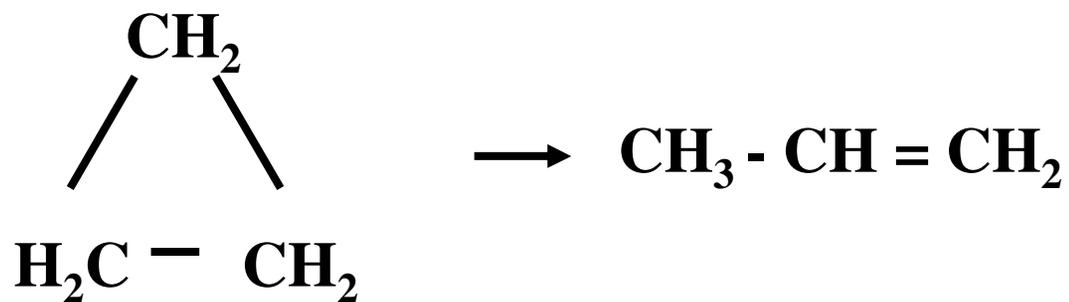
¿Qué factores afectan o determinan la velocidad de reacción ?

- La concentración de los reaccionantes
- La temperatura
- El mecanismo

RELACION ENTRE LA VELOCIDAD Y LA
CONCENTRACION



LEY DE VELOCIDAD



La velocidad de reacción es proporcional a la concentración de ciclopropano

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

Orden de reacción

Se llama **orden de una reacción con respecto a un determinado reactante la potencia** a la que hay que elevar la concentración de reactante en la ley de velocidad

Por ejemplo en la ley de velocidad

$v = k [\text{ciclopropano}]$ el orden de reacción respecto al ciclopropano es 1 (exponente al cual está elevado la concentración del ciclopropano).

En general **el orden de reacción no corresponde a los coeficientes estequiométricos** de la reacción. Es decir, para la reacción $aA + bB \rightarrow cC + dD$, la ley de velocidad podría ser

$v = k[A]^m[B]^n$ donde m y n no tienen relación con a o b

El orden de reacción se determina experimentalmente.

Tipicamente, las reacciones pueden ser de orden cero, uno o dos para un reaccionante. Si

$v = k$ orden cero respecto al reaccionante

$v = k[R]$ orden uno respecto al reaccionante R

$v = k[R]^2$ orden dos respecto al reaccionante R

El orden de reacción total es la suma de los ordenes de cada reaccionante. Por ejemplo para la reacción

$2\text{NO}_2 + \text{F}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2\text{F}$ la ley de velocidad experimental es:

$v = k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$ o sea la reacción es de orden 1 respecto al NO_2 y al F_2 , y 2 total

Determinación del orden de reacción

Se mide la velocidad a concentraciones diferentes de los reactantes. Se determina qué exponente se ajusta mejor a los datos. Por ejemplo, para una reacción $A + B \rightarrow \text{productos}$ se encuentran las velocidades a las concentraciones indicadas en la tabla siguiente

| Ensayo | [A] | [B] | v |
|--------|-----|-----|--------------------|
| 1 | .1 | .1 | 1×10^{-4} |
| 2 | .1 | .2 | 1×10^{-4} |
| 3 | .3 | .1 | 3×10^{-4} |
| orden | 1 | 0 | |

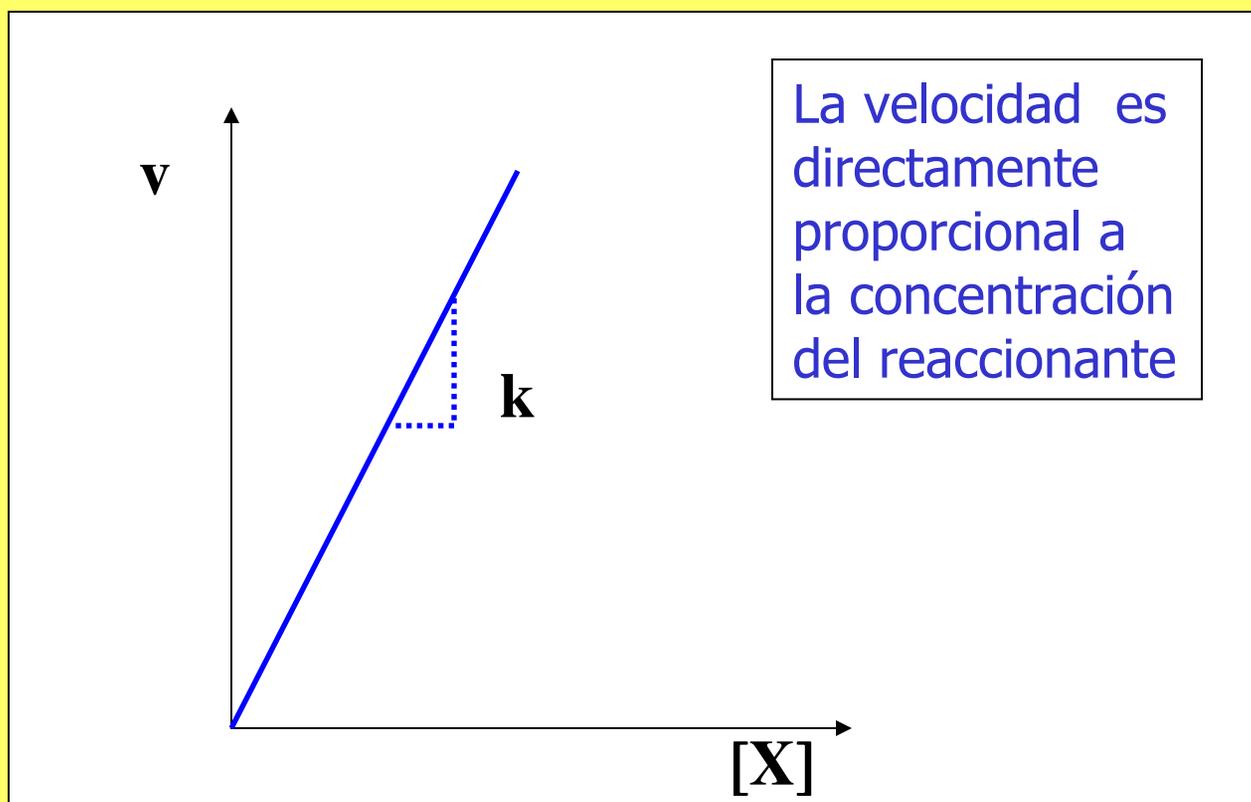
Al triplicar la [A] (ensayo 3 vs 1) la velocidad aumento 3x
 Al duplicar la [B] (ensayo 2 vs 1) la velocidad no cambio

Por lo tanto el orden es 1 respecto a A y 0 respecto a B. El orden total es 1. La ley de velocidad es $v = k [A]$

RELACION ENTRE LA VELOCIDAD Y LA CONCENTRACION

REACCION DE PRIMER ORDEN

$$v = k [X]$$

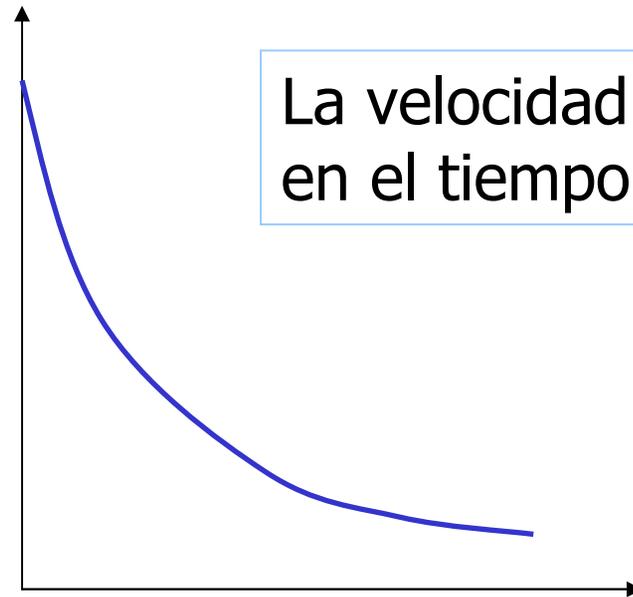


RELACION ENTRE LA VELOCIDAD Y LA CONCENTRACION

REACCION DE PRIMER ORDEN

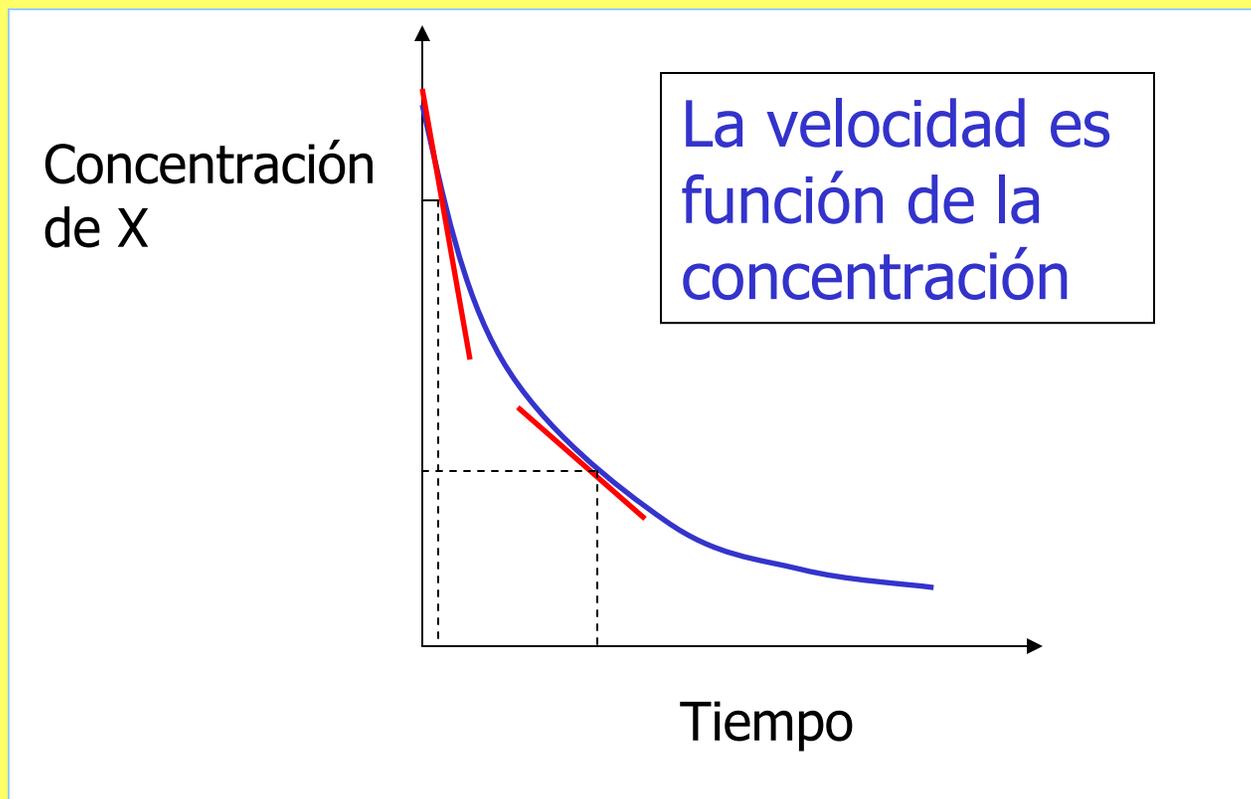
$$v = k [X]$$

Concentración
X



La velocidad varía
en el tiempo

Tiempo



La velocidad es máxima al inicio

Reacción de Primer Orden:

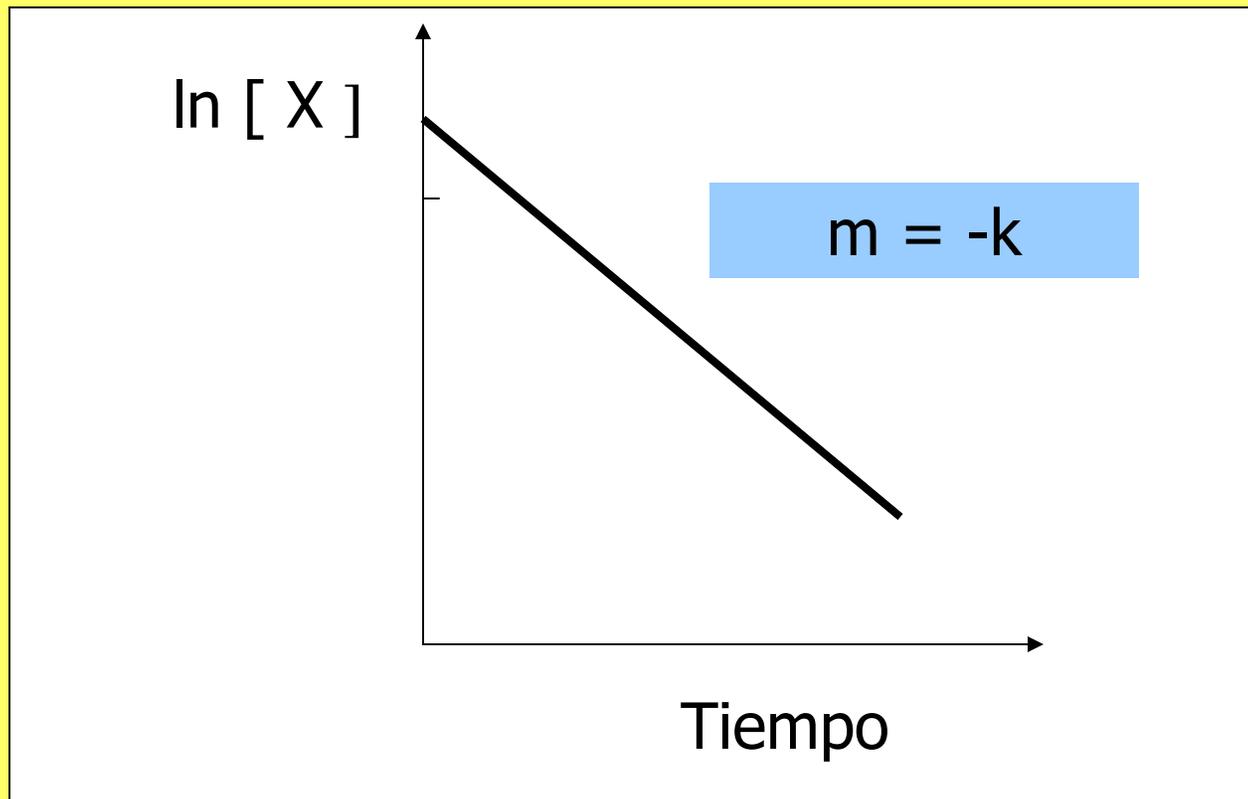
$$\text{velocidad} = k [X]$$

Velocidad: moles/L seg

$[X] = \text{moles} / \text{L}$

$k = \text{seg}^{-1}$

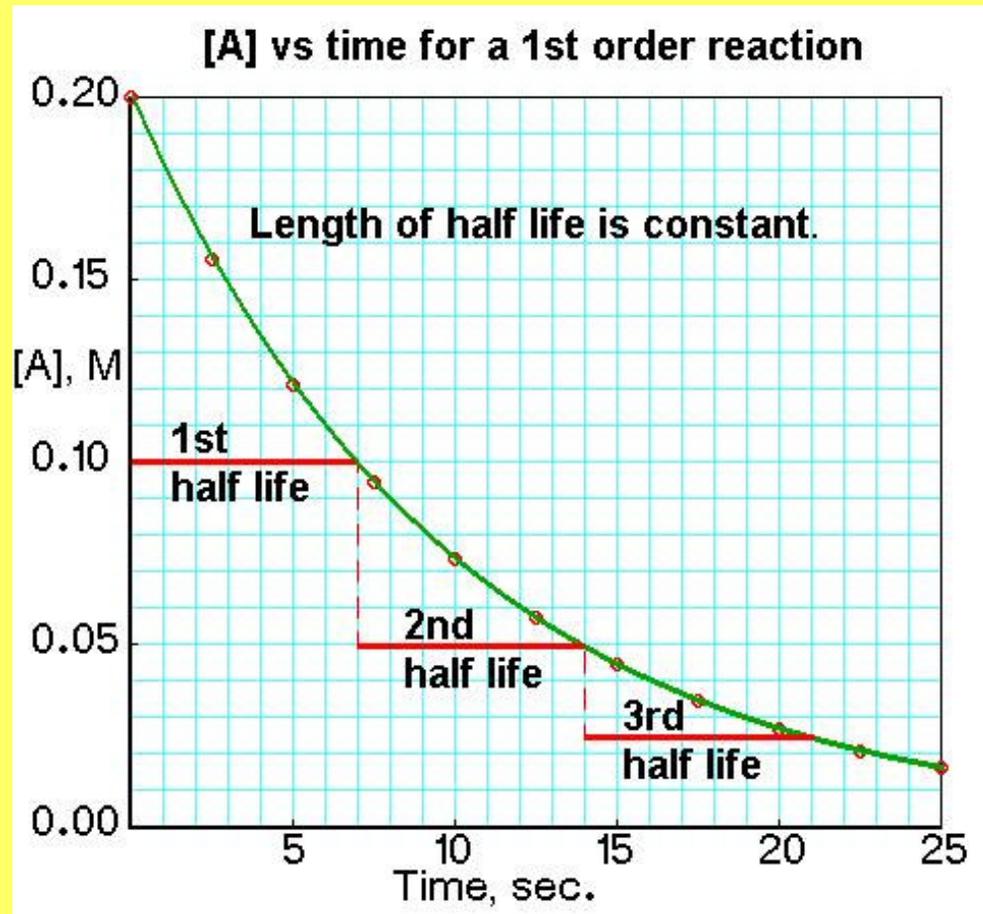
CINETICA DE PRIMER ORDEN



$$\ln [X] = - kt \quad + \quad \ln [X_0]$$

VIDA MEDIA

$$\ln [0,5] = - kt_{1/2} + \ln[1]$$



$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

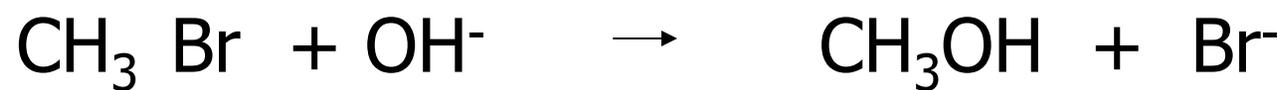
LEY DE VELOCIDAD

RELACION ENTRE LA VELOCIDAD Y LA CONCENTRACION

La relación entre la concentración y la velocidad debe determinarse experimentalmente y es característica de cada reacción:

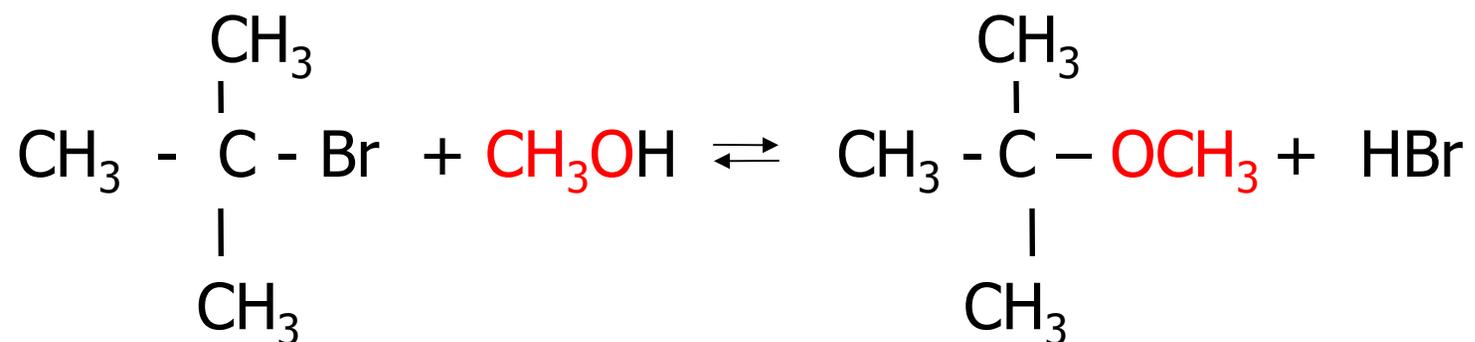
La ley de velocidad de una reacción **NO puede predecirse de la estequiometría** de la reacción, se debe determinar **EXPERIMENTALMENTE**.

Reacción de Segundo Orden



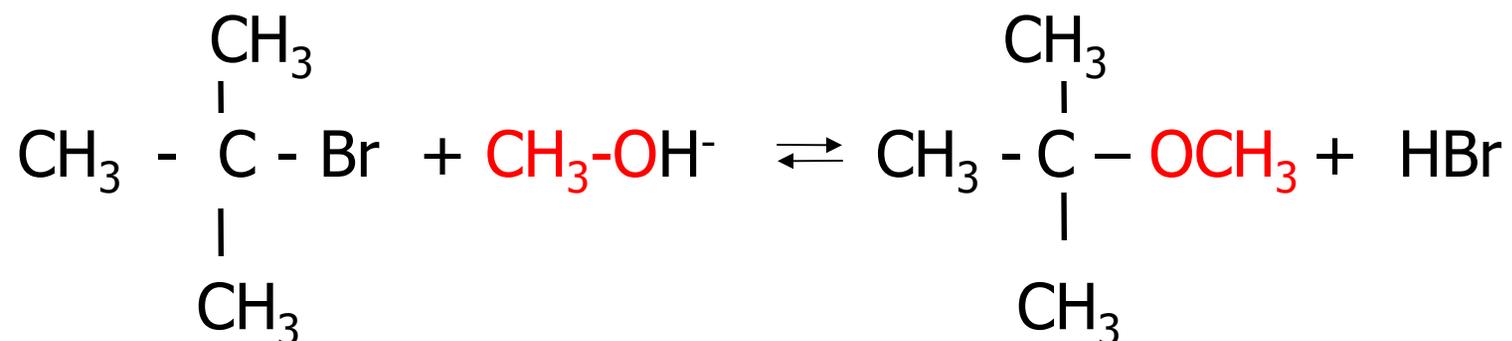
$$\text{Velocidad} = k [\text{CH}_3\text{Br}] [\text{OH}^-]$$

Reacción de Primer Orden



$$\text{Velocidad} = k [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

Mecanismo de reacción



La reacción ocurre en tres etapas:

La primera etapa es la **etapa más lenta**.

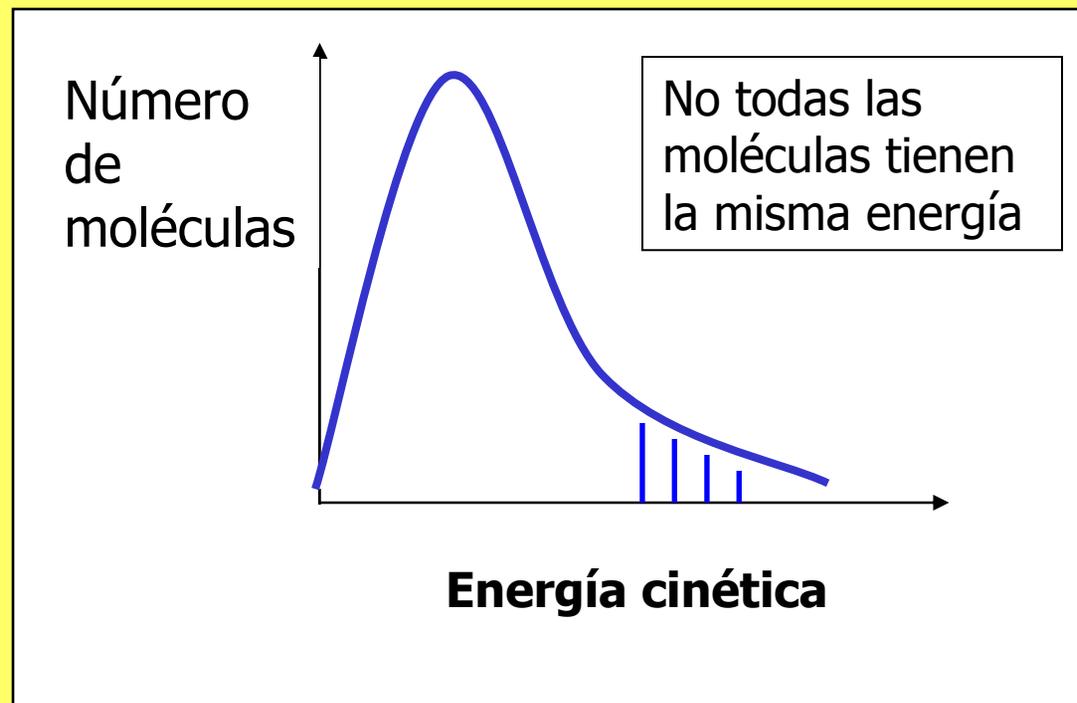


La velocidad está determinada por la etapa más lenta o ETAPA LIMITANTE y la ley de velocidad depende del MECANISMO DE REACCION

Efecto de la temperatura en las reacciones químicas

La temperatura **está relacionada a la energía cinética de las moléculas** y por lo tanto afecta el valor de la constante de velocidad.

A MAYOR TEMPERATURA MAYOR VELOCIDAD DE REACCION.



Efecto de la temperatura en las reacciones químicas

La constante de reacción depende de la temperatura.

Ecuación de Arrhenius (1889)

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

k = constante de reacción

A = constante de proporcionalidad (factor de frecuencia)

E_A = energía de activación

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

Si la temperatura es suficientemente alta de modo que todas las moléculas tienen energía suficiente para reaccionar:

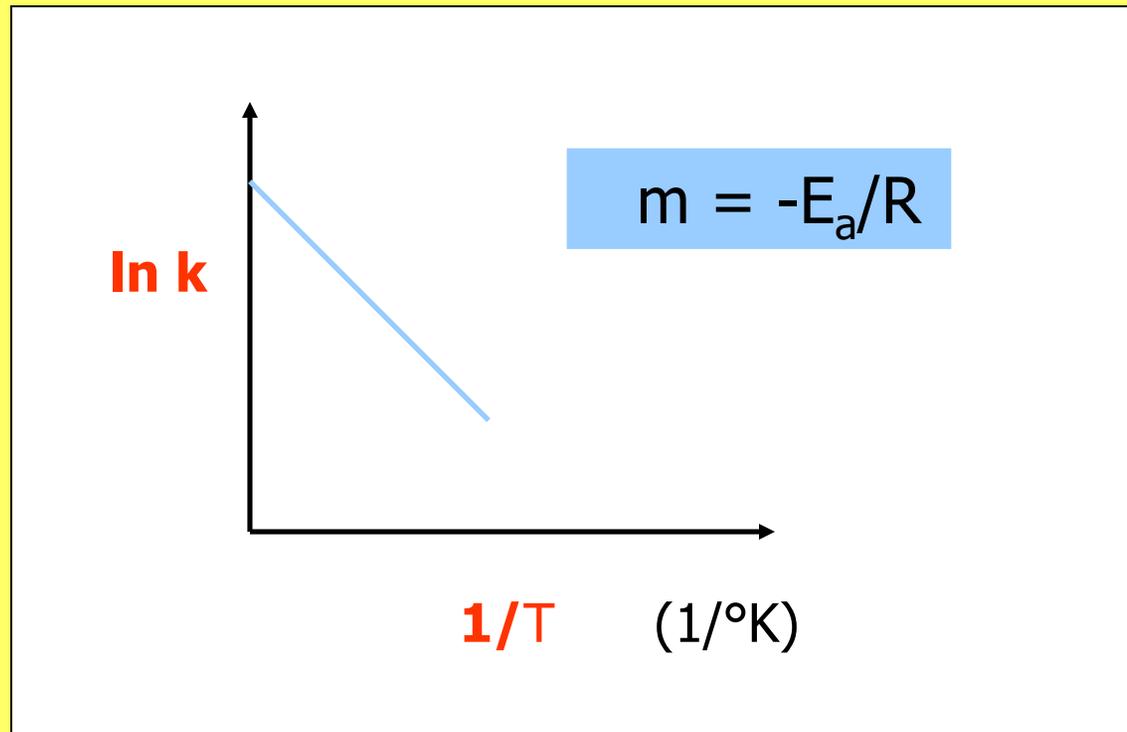
$$k = A$$

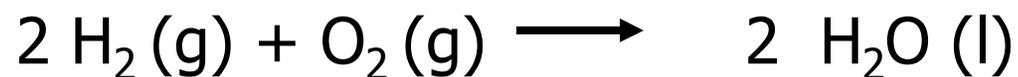
Determinación de la energía de activación

$$\ln k = \ln A - E_a / RT$$

$$\ln k = - E_a / RT + \ln A$$

$$y = m x + n$$





A temperatura ambiente es una reacción MUY LENTA tiene una vida media de 10^{25} años.

**Sin embargo, a temperaturas altas procede muy rápidamente
→ Posee una alta energía de activación.**

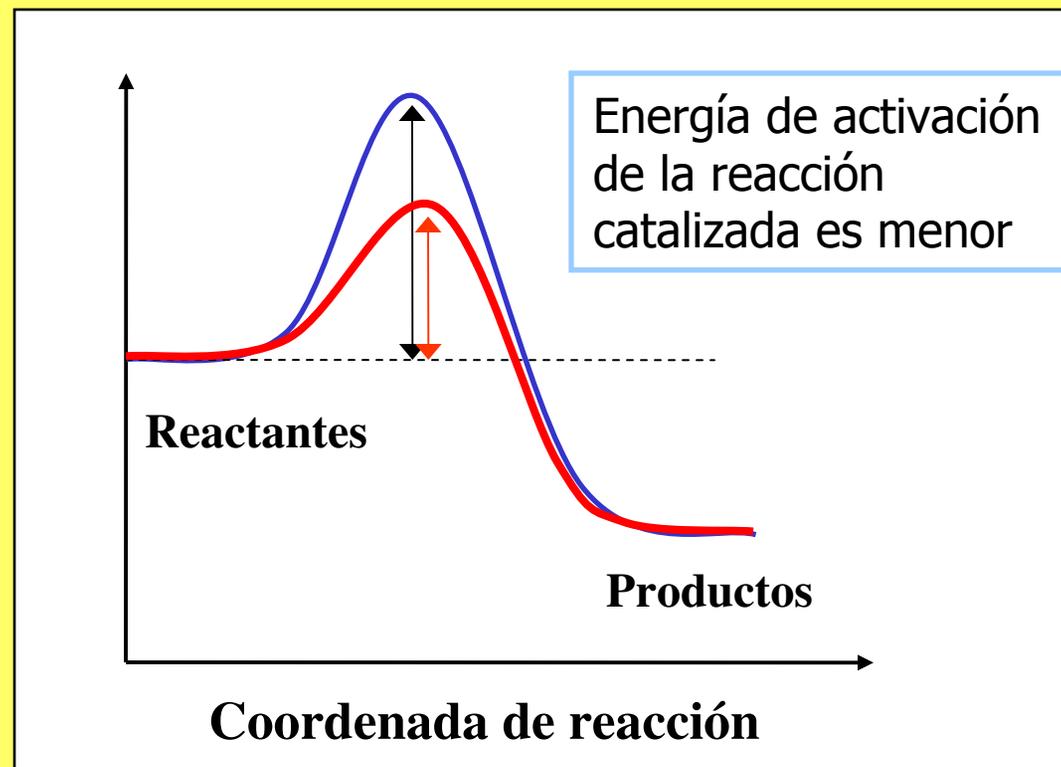
Mecanismo.

Reacción en cadena que incluye la formación de radicales libres.

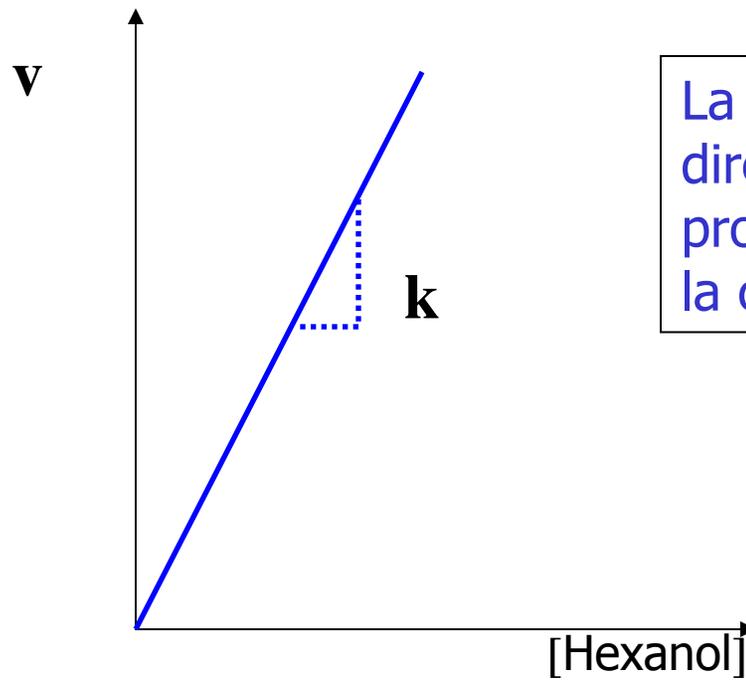
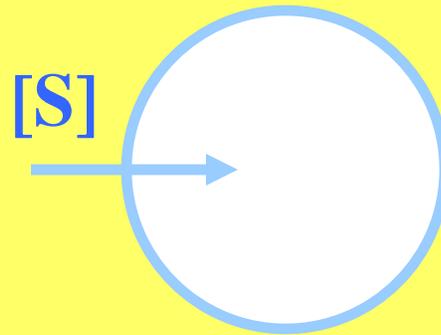
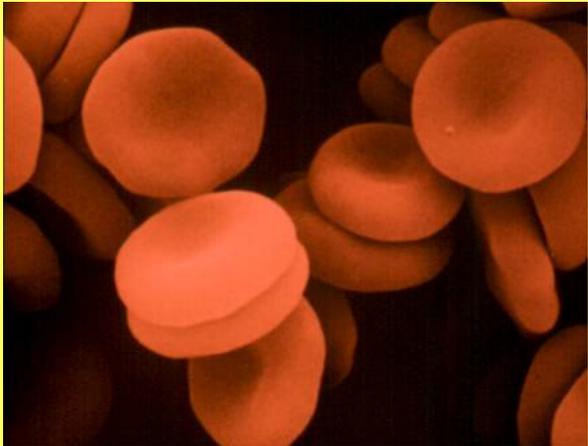
Puesto que es una reacción exotérmica, el aumento de la temperatura puede resultar en una explosión.

CATALIZADORES

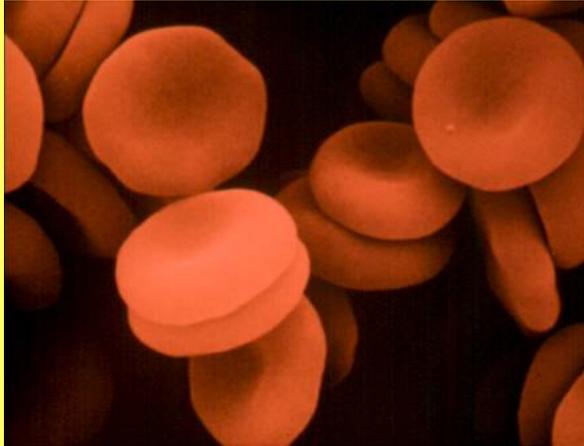
- Son reaccionantes y productos y por lo tanto, no se consumen.
- Aceleran la velocidad de una reacción
- Una pequeña cantidad es suficiente para acelerar en magnitud importante
- No afectan el equilibrio.



CINETICA DE DIFUSION

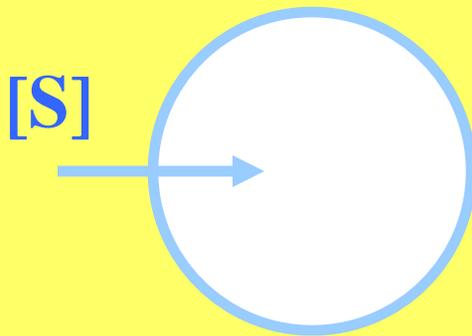


La velocidad es directamente proporcional a la concentración



CINETICA DE TRANSPORTE

El movimiento de soluto depende de transportadores



v

La velocidad **NO** es directamente proporcional a la concentración

[Glucosa]

