

CINÉTICA QUÍMICA

“Área de la química que estudia la velocidad o rapidez con que transcurren las reacciones químicas”





$$\Delta G = -47,3 \text{ Kcal}$$

A partir de la información mostrada se puede afirmar que esta es una reacción espontánea (exergónica). Sin embargo, con estos datos no se puede afirmar nada sobre la **velocidad de esta reacción química**.



$$\Delta G = - 397 \text{ Kcal}$$

Esta es una reacción espontánea (exergónica).



Existen procesos químicos y físicos con diversos rangos de duración:

- **Reac. Nucleares**
- **Fotosíntesis**
- **Visión**



10^{-12} a 10^{-6} s

- **Corrosión**
- **Fraguado del cemento**
- **Conversión del diamante en grafito**



Horas-días-años

Importancia del estudio de la velocidad de las reacciones:

¿Cuánto dura un fármaco en el torrente sanguíneo?

¿Qué factores determinan la rapidez con que se degrada un alimento almacenado?

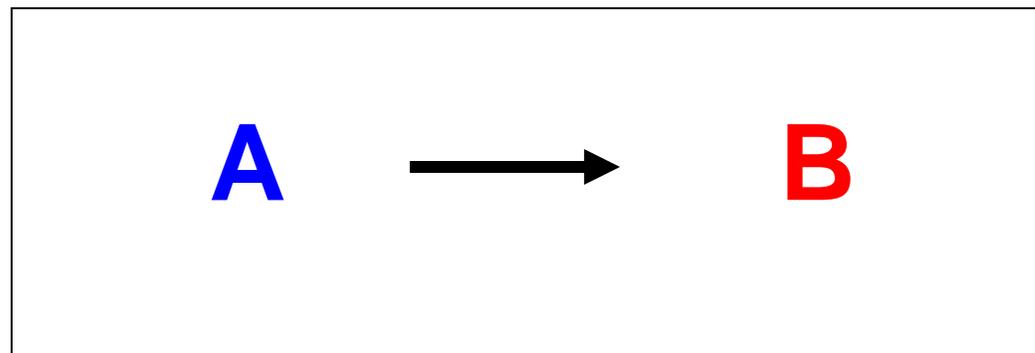
¿Cuánto tiempo demora un contaminante ambiental en degradarse en la atmósfera o en el mar?

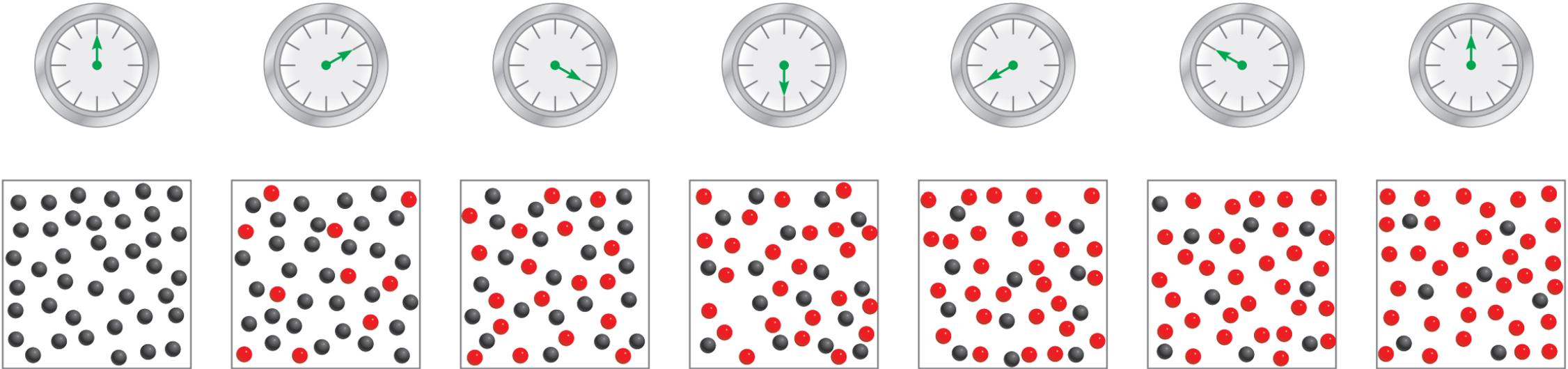
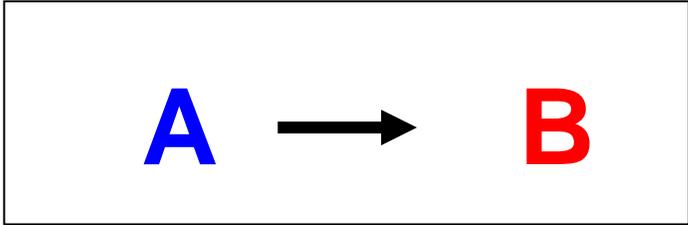
¿Qué controla la rapidez con que ocurre la corrosión?

FACTORES QUE AFECTAN LA VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN:

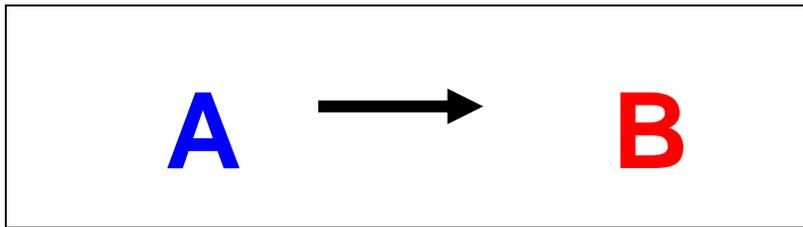
- Naturaleza de los reaccionantes**
- La concentración de los reactantes**
- La temperatura**
- La presencia de un CATALIZADOR**
- Área superficial de los reactivos. A mayor superficie de contacto mayor velocidad de reacción.**

Supongamos una reacción química sencilla:

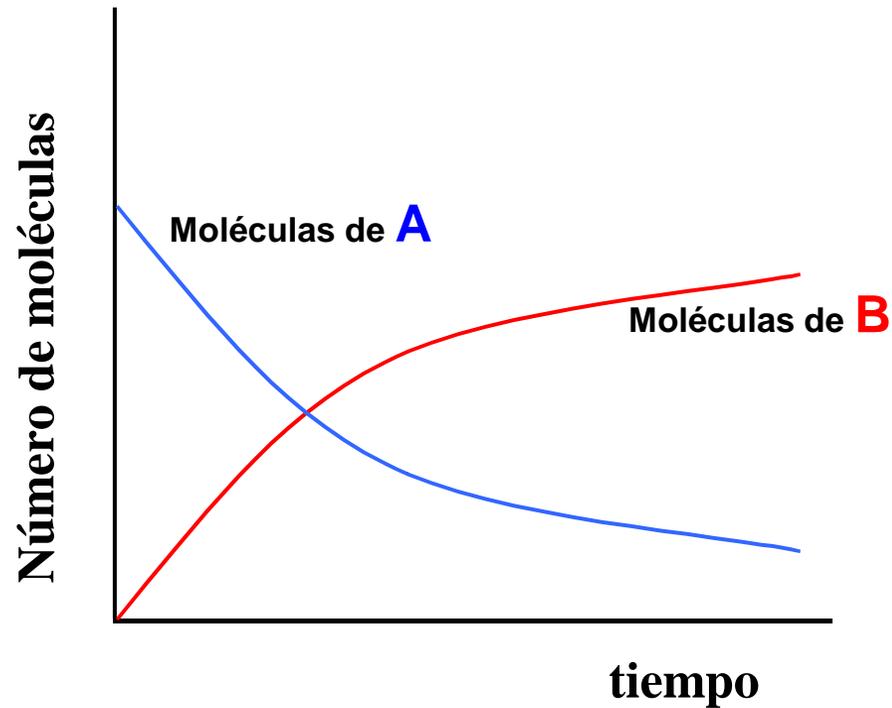




Avance de la reacción $A \rightarrow B$ a intervalos de 10 s, durante un tiempo de reacción de 60 s.



Progreso de la reacción en el tiempo



La **pendiente** de estas curvas corresponde a la **velocidad de la reacción**. Esta velocidad se puede expresar como la desaparición de **A** (pendiente negativa) o como la velocidad de aparición de **B** (pendiente positiva). Esta curva se denomina como **“curva de progreso de la reacción”**

Velocidad de reacción:

Cambio en la concentración de reactivos o productos con respecto al tiempo

Br

35

79.904



Br₂

Bromo

Reacción de bromo molecular con ácido fórmico:



Tiempo

Se puede seguir el curso de la reacción midiendo el cambio de la concentración de Br_2 en el tiempo con un instrumento denominado espectrofotómetro. El ácido fórmico se mantiene a una concentración inicial constante. El resto de los reaccionantes y productos son incoloros.



Video que muestra
la reacción anterior

Curso de la reacción de Br₂ con ácido fórmico a 25 °C

Tiempo (s)	Br ₂ (M)	Velocidad promedio (M/s)
0	0,0120	3.80 x 10 ⁻⁵
50	0,0101	3.28 x 10 ⁻⁵
100	0,00846	2.72 x 10 ⁻⁵
150	0,00710	2.28 x 10 ⁻⁵
200	0,00596	1.92 x 10 ⁻⁵
250	0,00500	1.64 x 10 ⁻⁵
300	0,00420	1.34 x 10 ⁻⁵
350	0,00353	1.14 x 10 ⁻⁵
400	0,00296	

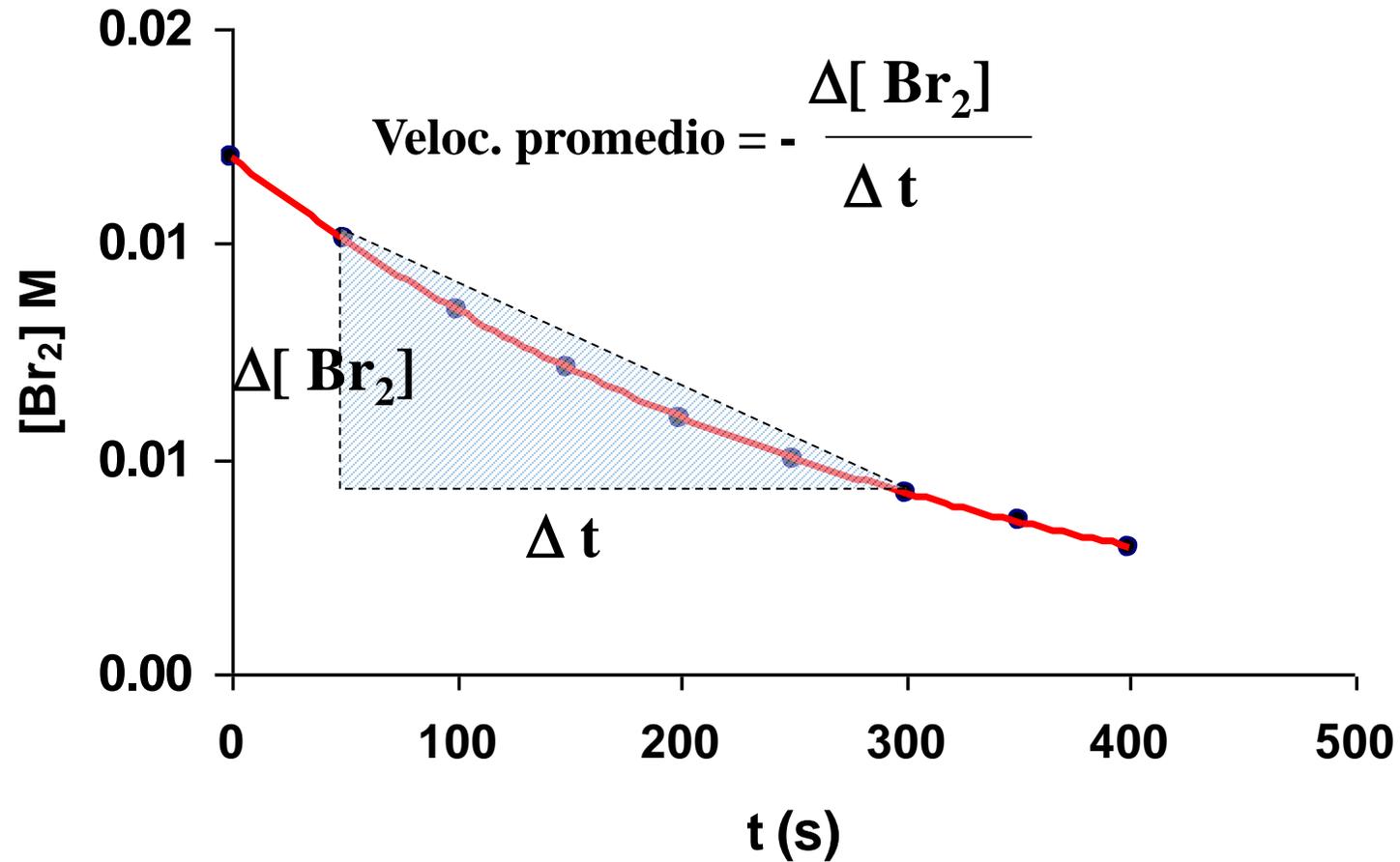
$$\text{Veloc. promedio} = \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t}$$

$$\Delta[\text{Br}_2] = [\text{Br}_2]_f - [\text{Br}_2]_i$$

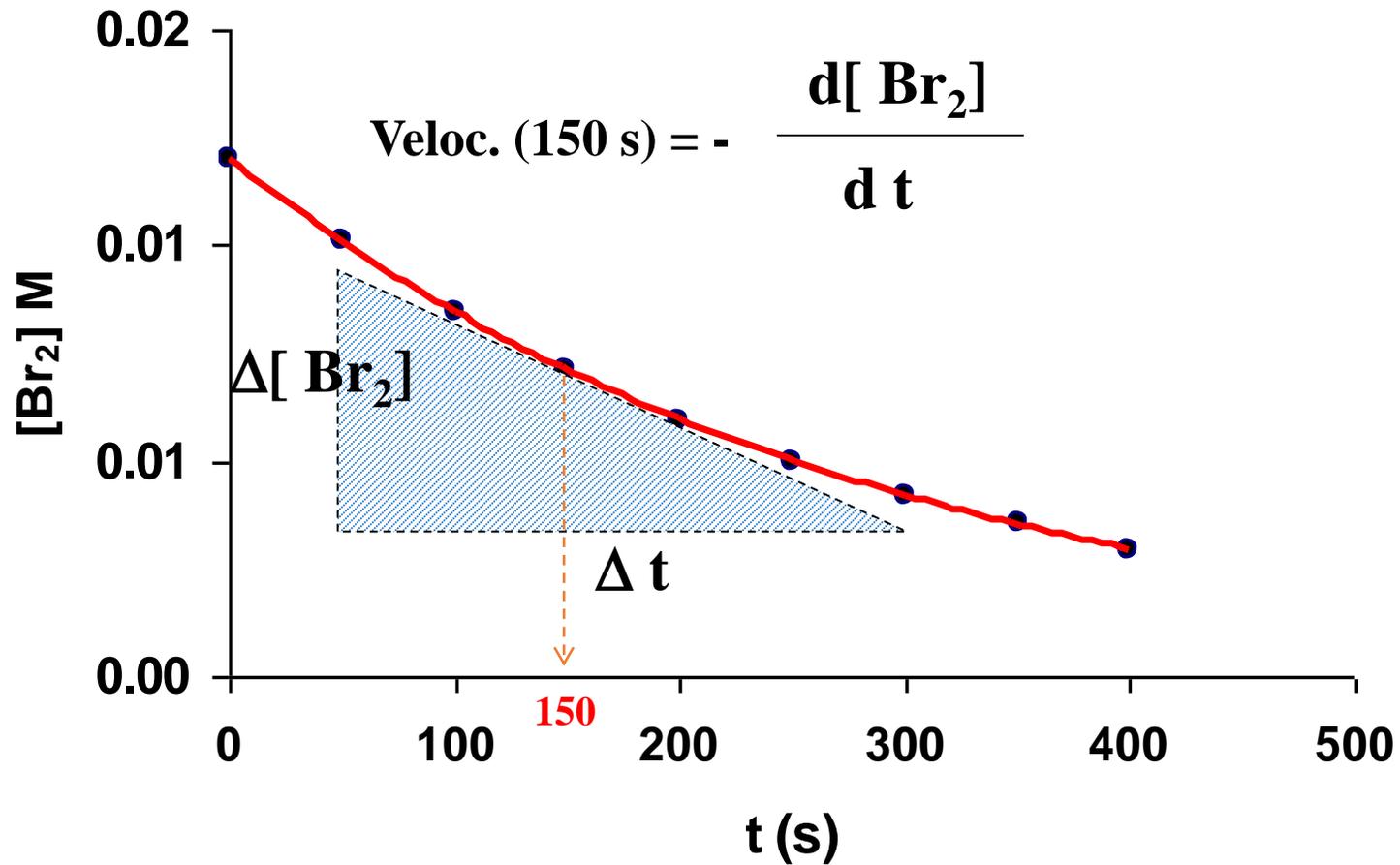
$$\Delta t = t_f - t_i$$

$$v = - \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t}$$

Cambio de la $[Br_2]$ (M) en función del t (s)

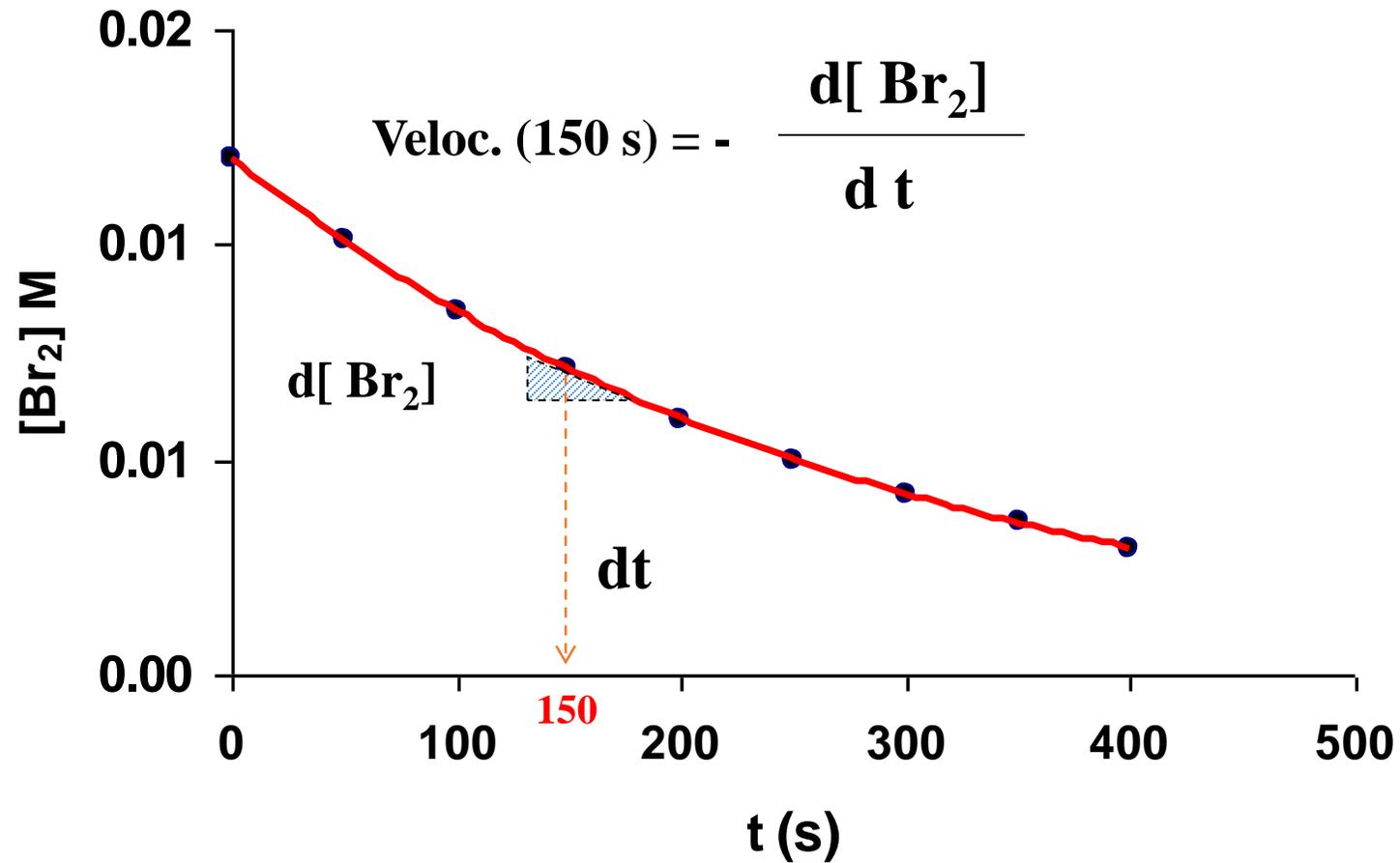


Cambio de la $[\text{Br}_2]$ (M) en función del t (s)

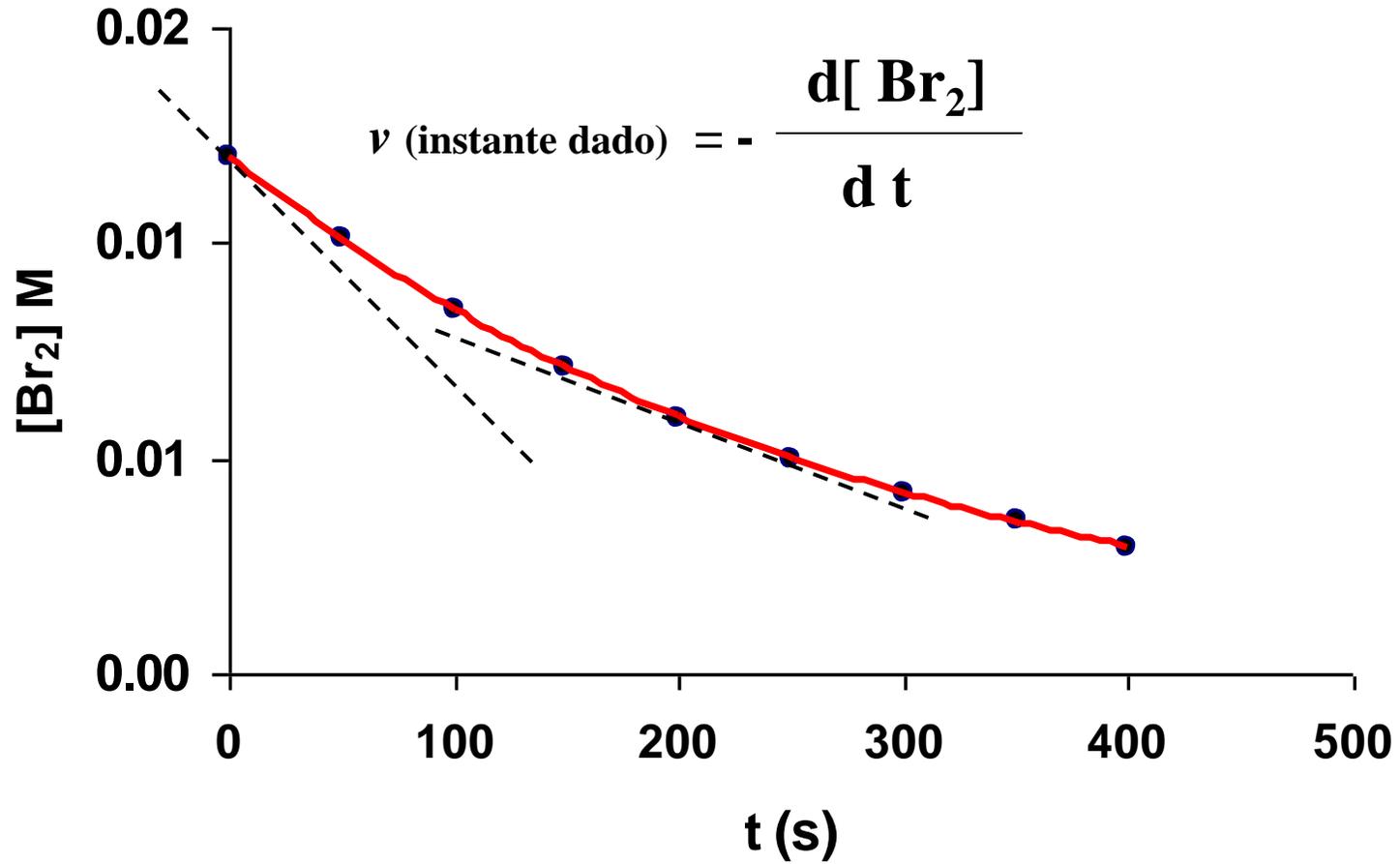


La velocidad en un instante dado (por ejemplo a 150 segundos).

Cambio de la $[Br_2]$ (M) en función del t (s)



Cambio de la $[\text{Br}_2]$ (M) en función del t (s)

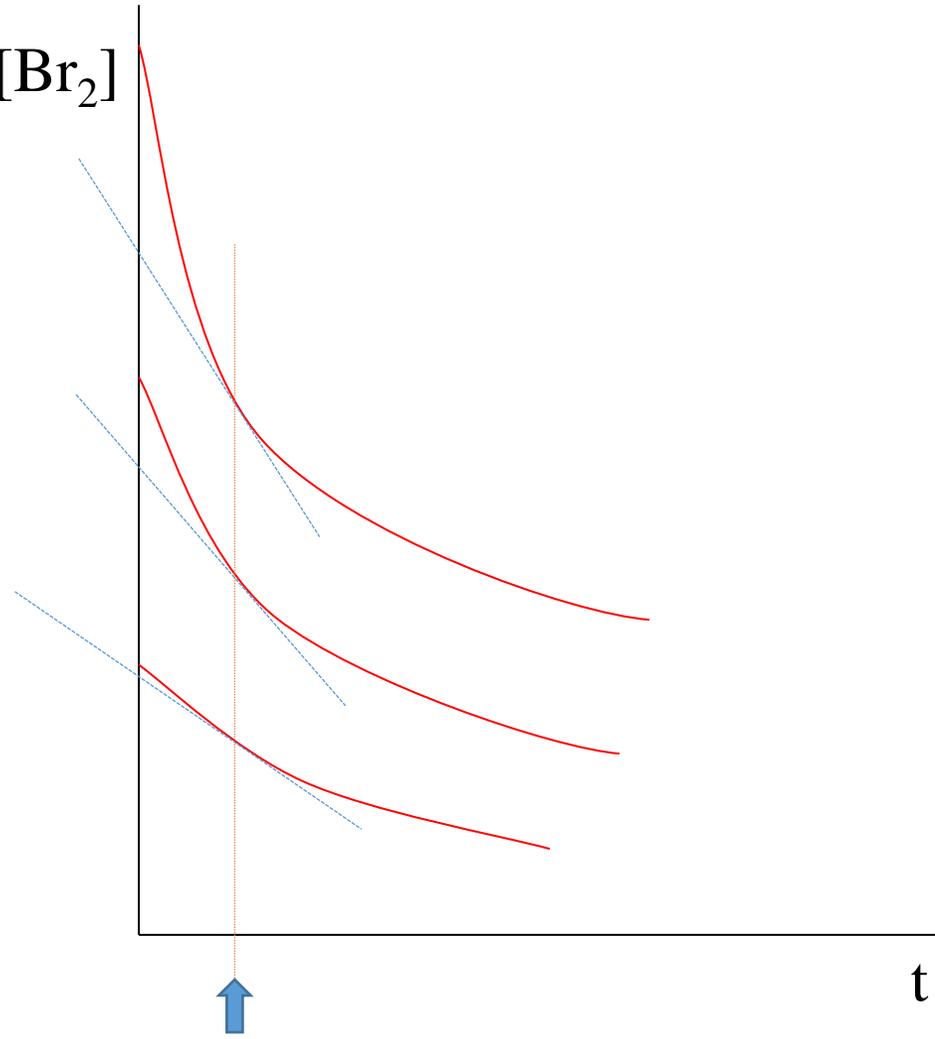


Tiempo (s)	Br₂ (M)	Velocidad (M/s)	
0	0.0120	4.20 x 10⁻⁵	
50	0.0101	3.52 x 10⁻⁵	
100	0.00846	2.96 x 10⁻⁵	
150	0.00710	2.49 x 10⁻⁵	
200	0.00596	2.09 x 10⁻⁵	
250	0.00500	1.75 x 10⁻⁵	
300	0.00420	1.48 x 10⁻⁵	
350	0.00353	1.23 x 10⁻⁵	
400	0.00296	1.04 x 10⁻⁵	

Tiempo (s)	Br₂ (M)	Velocidad (M/s)	k=v/[Br₂] (s⁻¹)
0	0.0120	4.20 x 10⁻⁵	3.50 x 10⁻³
50	0.0101	3.52 x 10⁻⁵	
100	0.00846	2.96 x 10⁻⁵	
150	0.00710	2.49 x 10⁻⁵	
200	0.00596	2.09 x 10⁻⁵	
250	0.00500	1.75 x 10⁻⁵	
300	0.00420	1.48 x 10⁻⁵	
350	0.00353	1.23 x 10⁻⁵	
400	0.00296	1.04 x 10⁻⁵	

Tiempo (s)	Br₂ (M)	Velocidad (M/s)	k=v/[Br₂] (s⁻¹)
0	0.0120	4.20 x 10⁻⁵	3.50 x 10⁻³
50	0.0101	3.52 x 10⁻⁵	3.49 x 10⁻³
100	0.00846	2.96 x 10⁻⁵	3.50 x 10⁻³
150	0.00710	2.49 x 10⁻⁵	3.51 x 10⁻³
200	0.00596	2.09 x 10⁻⁵	3.51 x 10⁻³
250	0.00500	1.75 x 10⁻⁵	3.50 x 10⁻³
300	0.00420	1.48 x 10⁻⁵	3.52 x 10⁻³
350	0.00353	1.23 x 10⁻⁵	3.48 x 10⁻³
400	0.00296	1.04 x 10⁻⁵	3.51 x 10⁻³

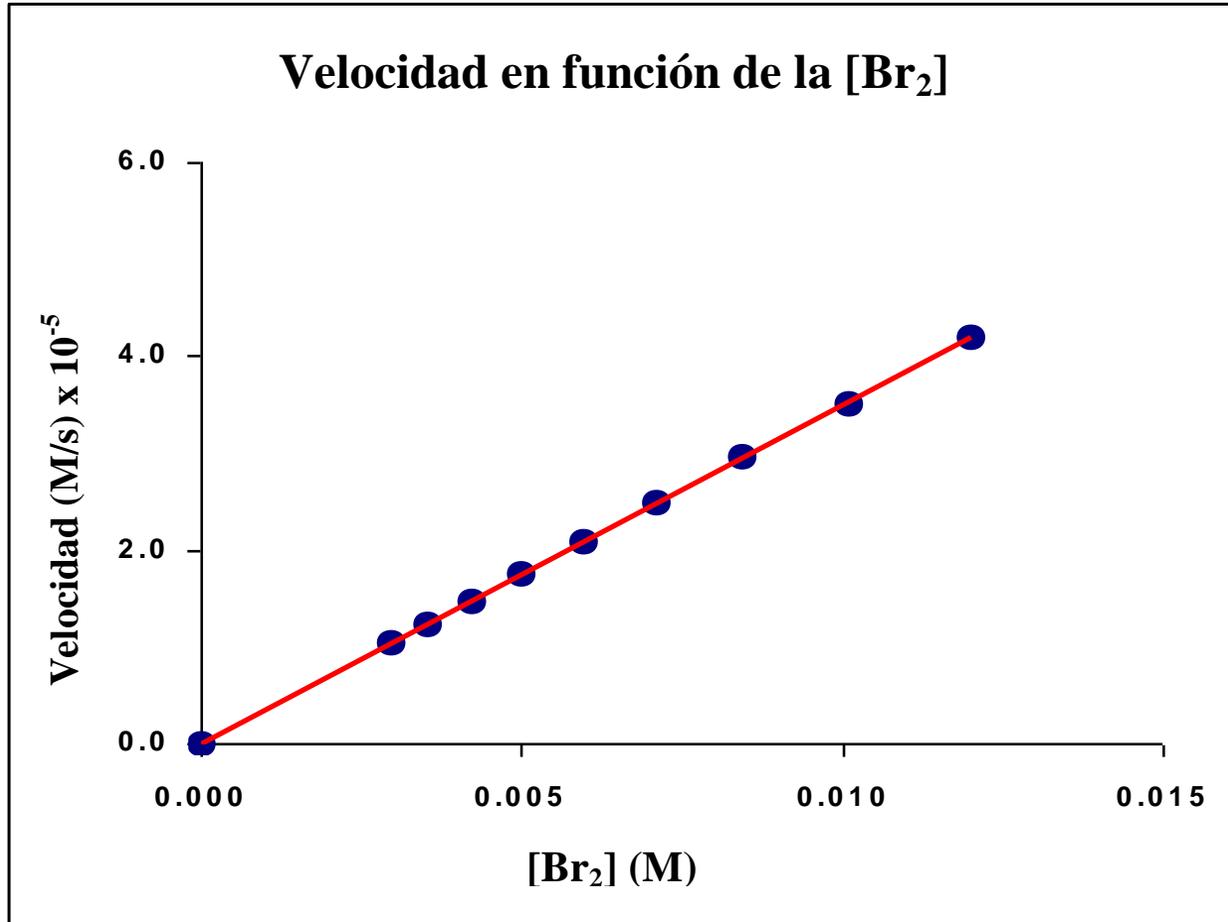
$[\text{Br}_2]$



Tres experimentos en un tiempo t inicial

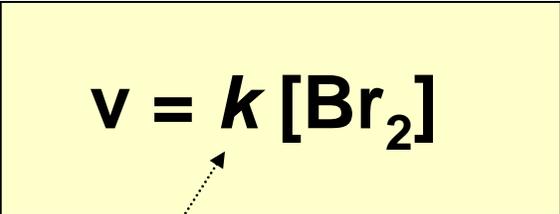
Al graficar la velocidad (v) en función de la concentración de Br_2 , se obtiene una relación lineal.

Velocidad en función de la $[\text{Br}_2]$



La velocidad es directamente proporcional a la concentración de Br₂

$$v \propto [\text{Br}_2]$$


$$v = k [\text{Br}_2]$$

Constante de velocidad

A una Temperatura constante

Velocidades de reacción y estequiometría:



$$v = - \frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

Supongamos una reacción en una solución en la cual el reactante **A** se transforma en el producto **B**. La velocidad con que desaparece **A** es el doble de la velocidad con que aparece **B**. El signo negativo se pone debido a que el $\Delta[\mathbf{A}]$ da un valor negativo (el reactante va disminuyendo su concentración en el tiempo. La velocidad tiene que tener un valor positivo.

Velocidades de reacción y estequiometría:



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

Ley de velocidad

Expresión matemática que relaciona la velocidad de una reacción con la constante de velocidad y las concentraciones de los reactantes.



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

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

x e y se determinan experimentalmente

x + y corresponden al ORDEN DE REACCIÓN

Se midió la velocidad inicial de la reacción $A + B \rightarrow C$ con diversas concentraciones iniciales de A y B

Número de experimento	[A] (M)	[B] (M)	v inicial (M/s)
1	0,1	0,1	4×10^{-5}
2	0,1	0,2	4×10^{-5}
3	0,2	0,1	16×10^{-5}

- i) Determinar la ley de velocidad
- ii) constante de velocidad (k)
- iii) velocidad de la reacción cuando $[A]=0,05 \text{ M}$ y $[B]=0,1 \text{ M}$

i) Ley de velocidad. Siguiendo un camino formal:

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

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k(0,1)^x(0,2)^y}{k(0,1)^x(0,1)^y} = \frac{4,0 \times 10^{-5}}{4,0 \times 10^{-5}}$$

$$2^y = 1$$

$$y = 0$$

**Reacción de
orden cero
respecto de B**

i) Ley de velocidad. Siguiendo un camino formal:

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

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{k(0,2)^x(0,1)^y}{k(0,1)^x(0,1)^y} = \frac{16 \times 10^{-5}}{4,0 \times 10^{-5}}$$

$$2^x = 4$$

$$x = 2$$

Reacción de
orden dos
respecto de A

i) Ley de velocidad:

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

**Reacción de
orden total 2**

Esto indica que el reactante B incide en la velocidad de la reacción estando en concentraciones superiores a la concentración limitante de la reacción

ii) constante de velocidad:

$$v = k[A]^2 \quad \Rightarrow \quad k = \frac{v}{[A]^2} = \frac{4 \times 10^{-5} \text{ M/s}}{(0,1 \text{ M})^2}$$

$$k = 4 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

iii) velocidad de la reacción cuando $[A]=0,05 \text{ M}$ y $[B]=0,1 \text{ M}$

$$v = k[A]^2 \quad \Rightarrow \quad v = 4 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} (0,05 \text{ M})^2$$

$$v = 1 \times 10^{-5} \text{ M/s}$$

El reactante B está en exceso no es limitante de la reacción

Ejemplos para la ley de velocidad:

Orden general o total de reacción

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

Orden general 3

$$v = k [A] [B]$$

Orden general 2

$$v = k [A]$$

Orden general 1

$$v = k$$

Orden general cero

La constante de velocidad (k) tiene unidades según el orden de la reacción

$$v = k$$

Orden cero

$$k = \text{M s}^{-1}$$

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

Orden uno

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

$$v = k [\text{A}]^2$$

Orden dos

$$k = \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$$

Ejemplos de ecuaciones de velocidad (ley de velocidad) para algunas reacciones:



Ley de velocidad:

$$v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

Reacción de primer orden



Ley de velocidad:

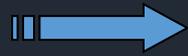
$$v = k$$

Reacción de orden cero

Relación entre concentración y tiempo de reacción

Ley de velocidad

$$v = k[A]$$

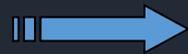


Ley integrada de velocidad

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

Reacción de orden uno

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



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

Reacción de orden dos

La ley integrada de velocidad se puede obtener a partir de la ley de velocidad aplicando cálculo diferencial

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

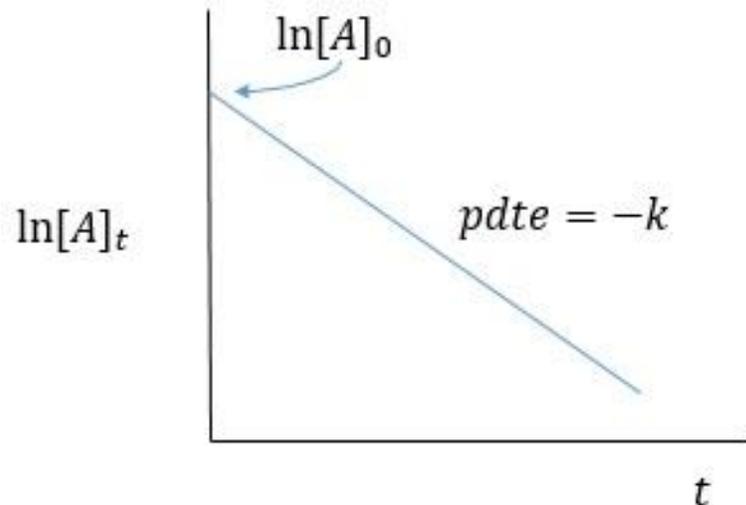
← Ecuación diferencial

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

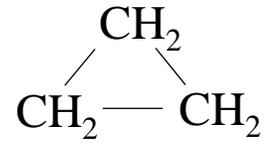
$$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = -kt$$

$$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$$

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



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

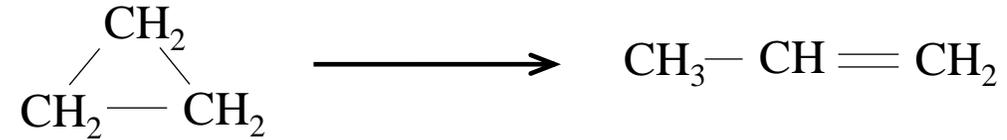


Ciclopropano

propeno



La conversión de ciclopropano en propeno en fase gaseosa es una reacción de primer orden, con una **constante de velocidad de $6,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$** a $500 \text{ }^\circ\text{C}$.



-Si la concentración inicial de ciclopropano fue $0,25 \text{ M}$, ¿cuál será su concentración después de $8,8$ minutos?

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

$$\ln \frac{0,25 \text{ M}}{[A]} = (6,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})(8,8 \text{ min} \times 60 \text{ s/mim})$$

$$[A] = 0,18 \text{ M}$$

-¿Cuánto tiempo tendrá que transcurrir para que la concentración de ciclopropano disminuya desde 0,25 M hasta 0,15 M?

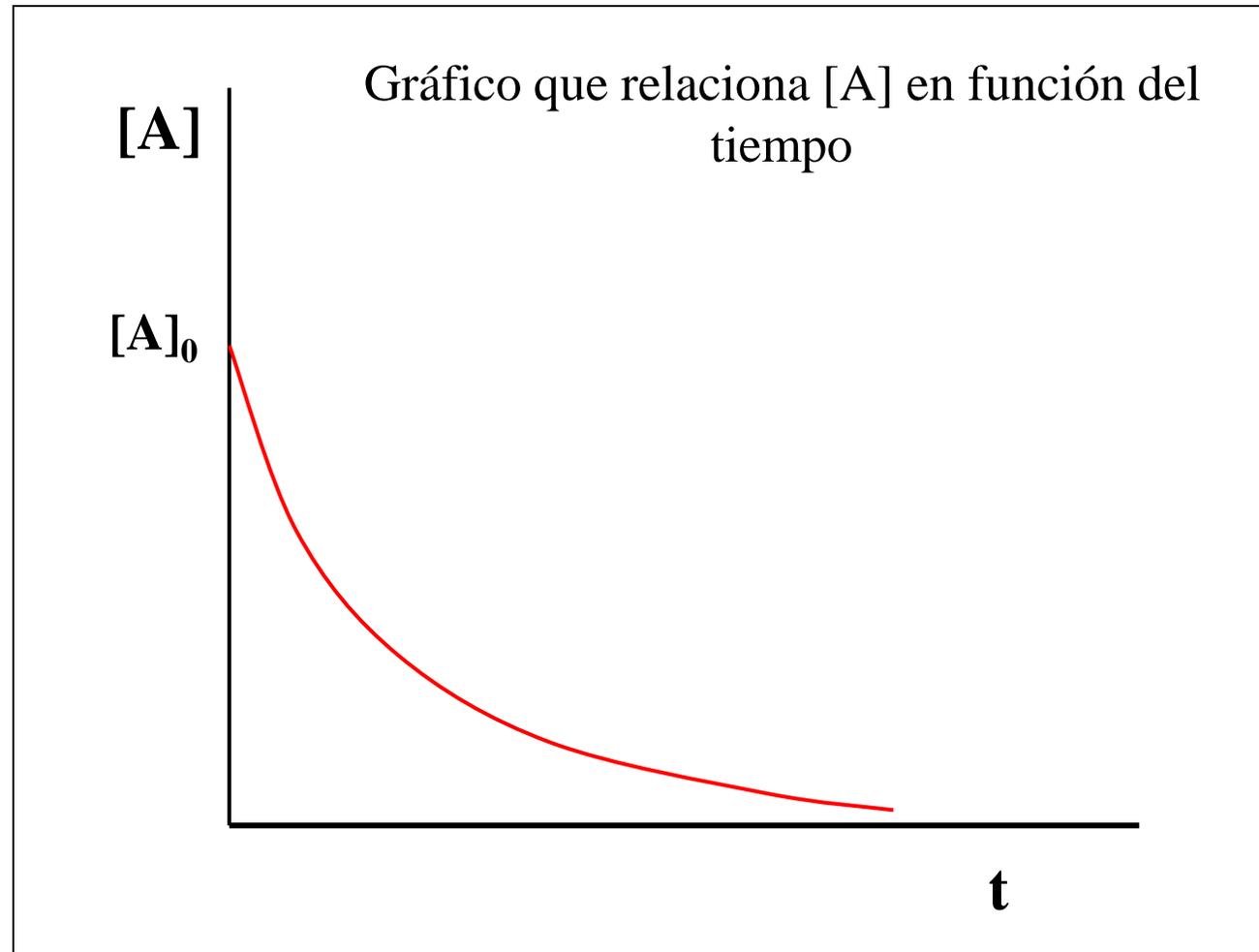
$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k t$$

$$\ln \frac{0,25 \text{ M}}{0,15 \text{ M}} = (6,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}) t$$

$$t = 7,6 \times 10^2 \text{ segundos}$$

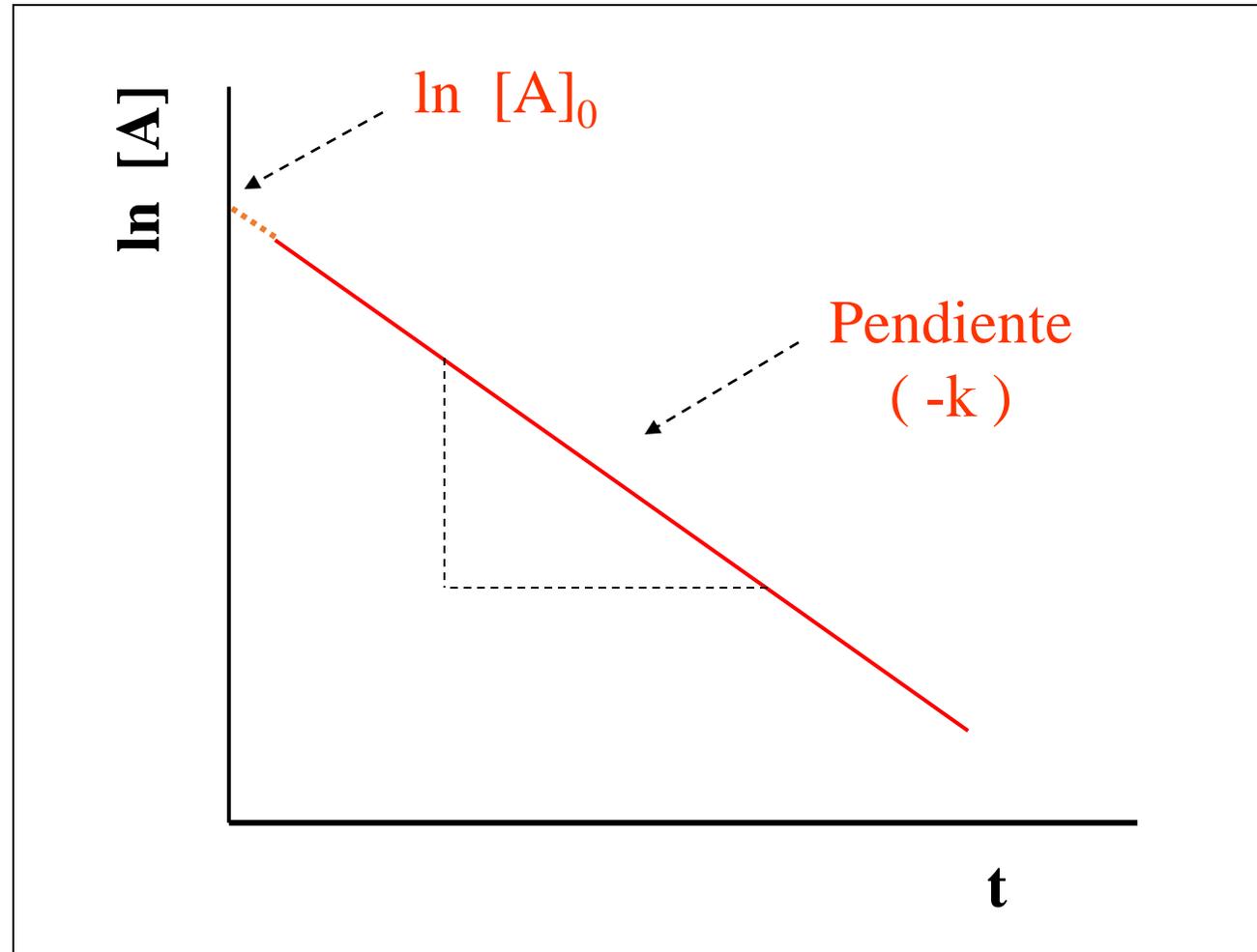
Reordenando la ecuación

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k t \quad \Rightarrow \quad [A] = [A]_0 e^{-k t}$$



Reordendo la ecuación

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k t \quad \Rightarrow \quad \ln [A] = -k t + \ln [A]_0$$



Vida media $t_{1/2}$ ó τ

Tiempo transcurrido para alcanzar la mitad de la concentración inicial de reaccionante

Deducción de la expresión matemática correspondiente a la vida media de un proceso de orden uno:

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

Sea la concentración de “A” la mitad de la concentración inicial $[A] = 1/2 [A]_0$

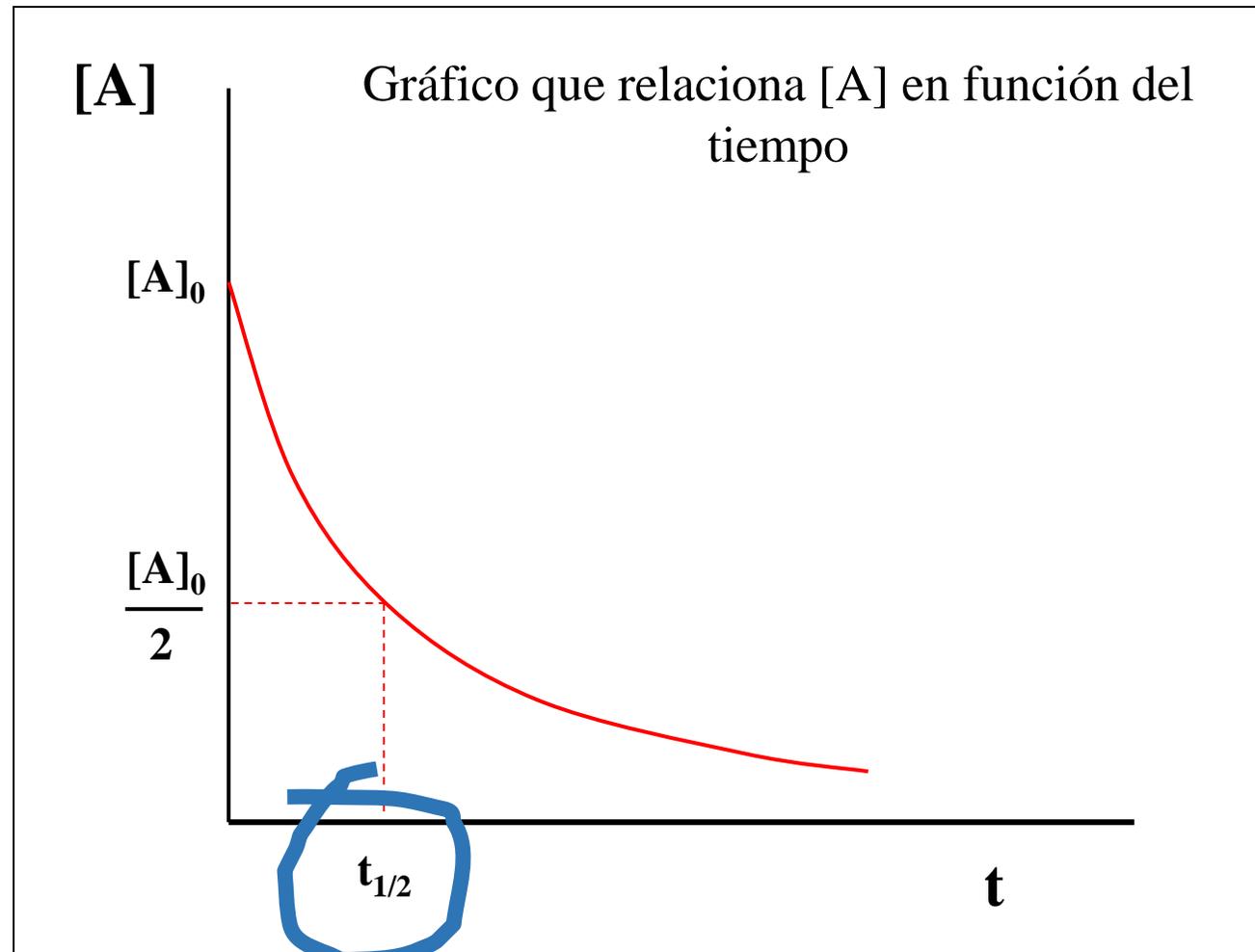
Reemplazando

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_0/2} = k t$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_0/2} = k t \quad \Rightarrow \quad \ln 2 = k t$$

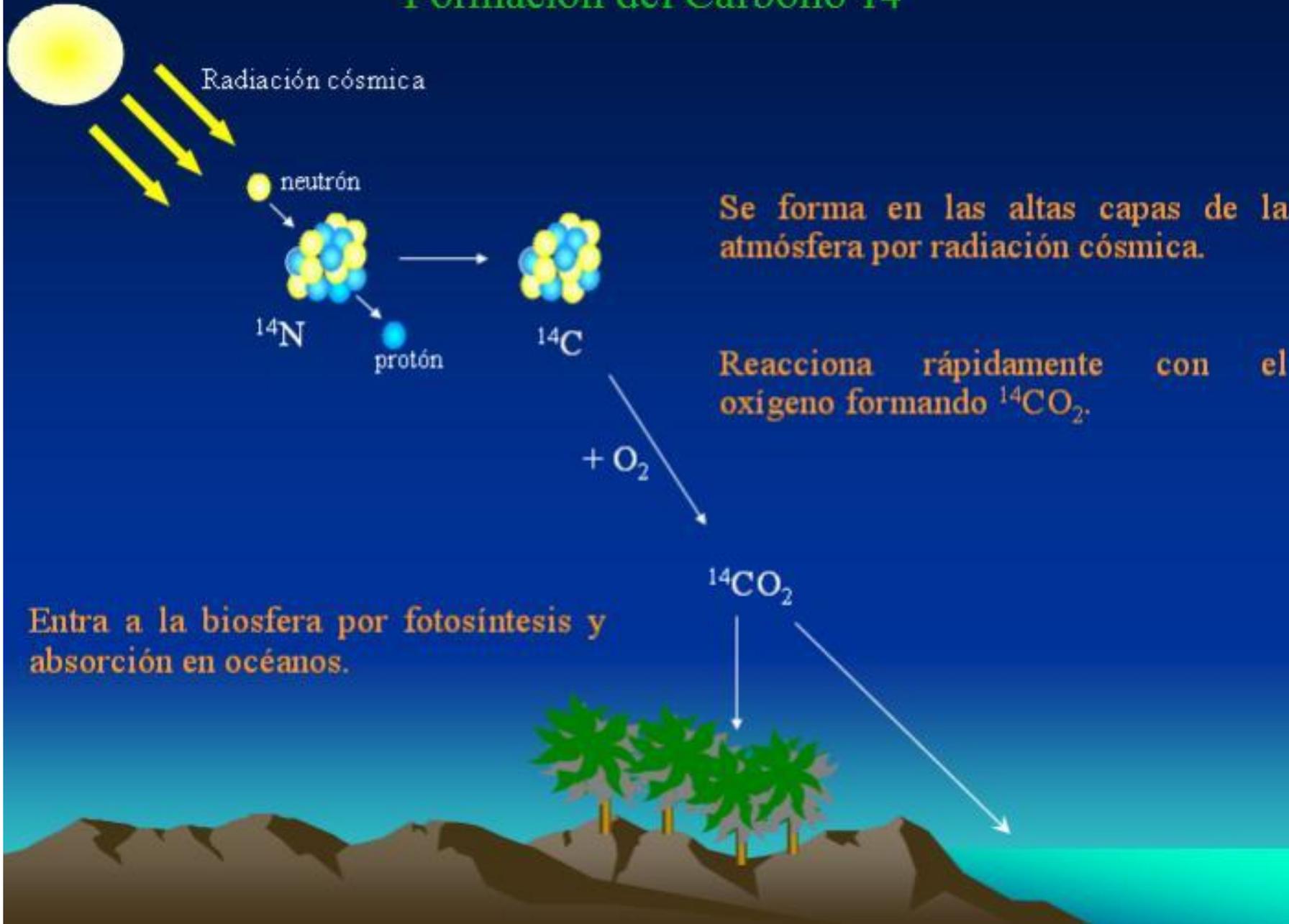
Esta ecuación matemática es válida para cualquier proceso cinético de primer orden

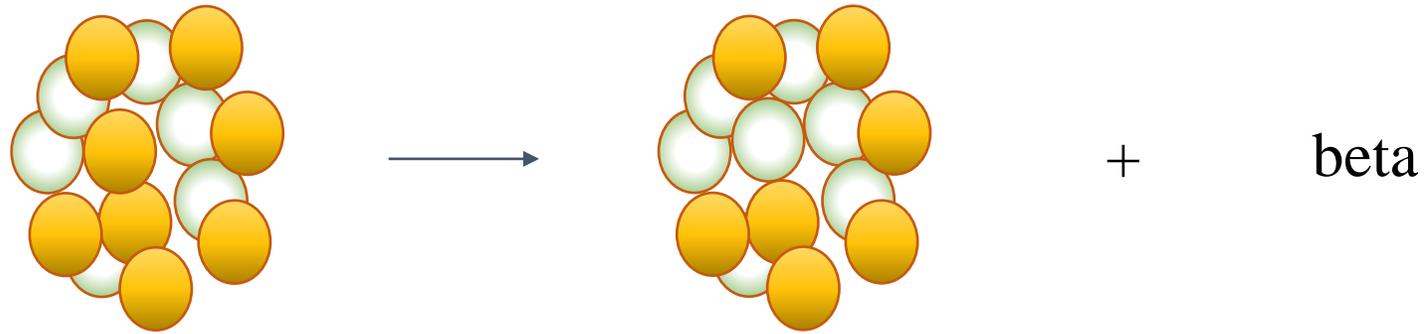
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$



Vida media

Formación del Carbono 14



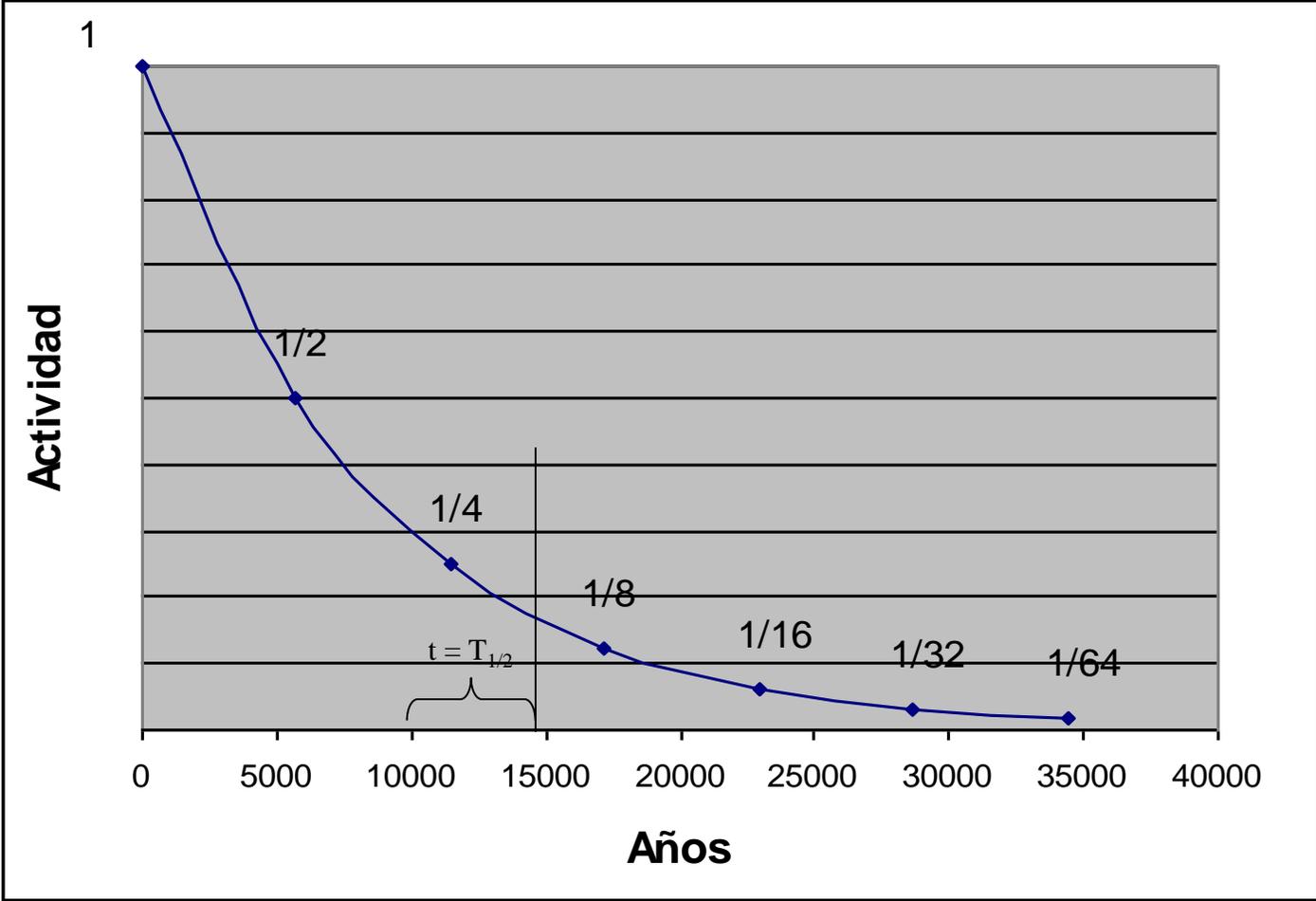


 Neutrón

 Protón

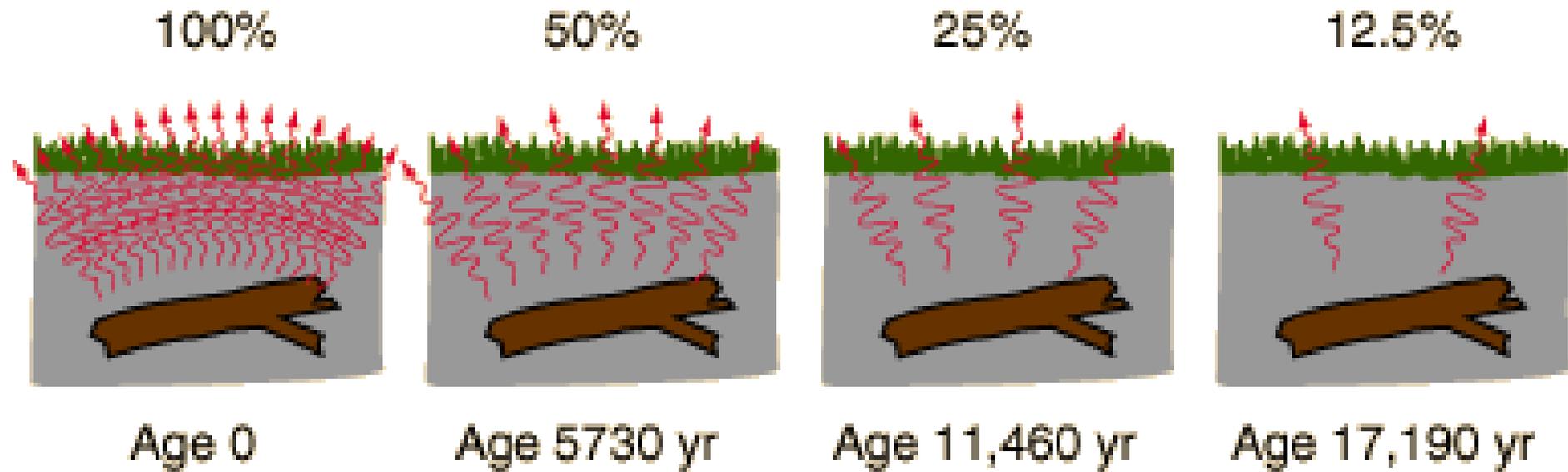
Reacción de decaimiento radiactivo del carbono 14 (isótopo de C)

Curva de desintegración de ^{14}C



Tiempo (años)	Porcion de C14 restante
0	1
5730	1/2
11460	1/4
17190	1/8
22920	1/16
28650	1/32
34380	1/64

Measurement of the beta decay activity of a buried piece of wood provides a measurement of the time elapsed since it was living and in equilibrium with the atmosphere.



^{14}C is produced in the atmosphere.

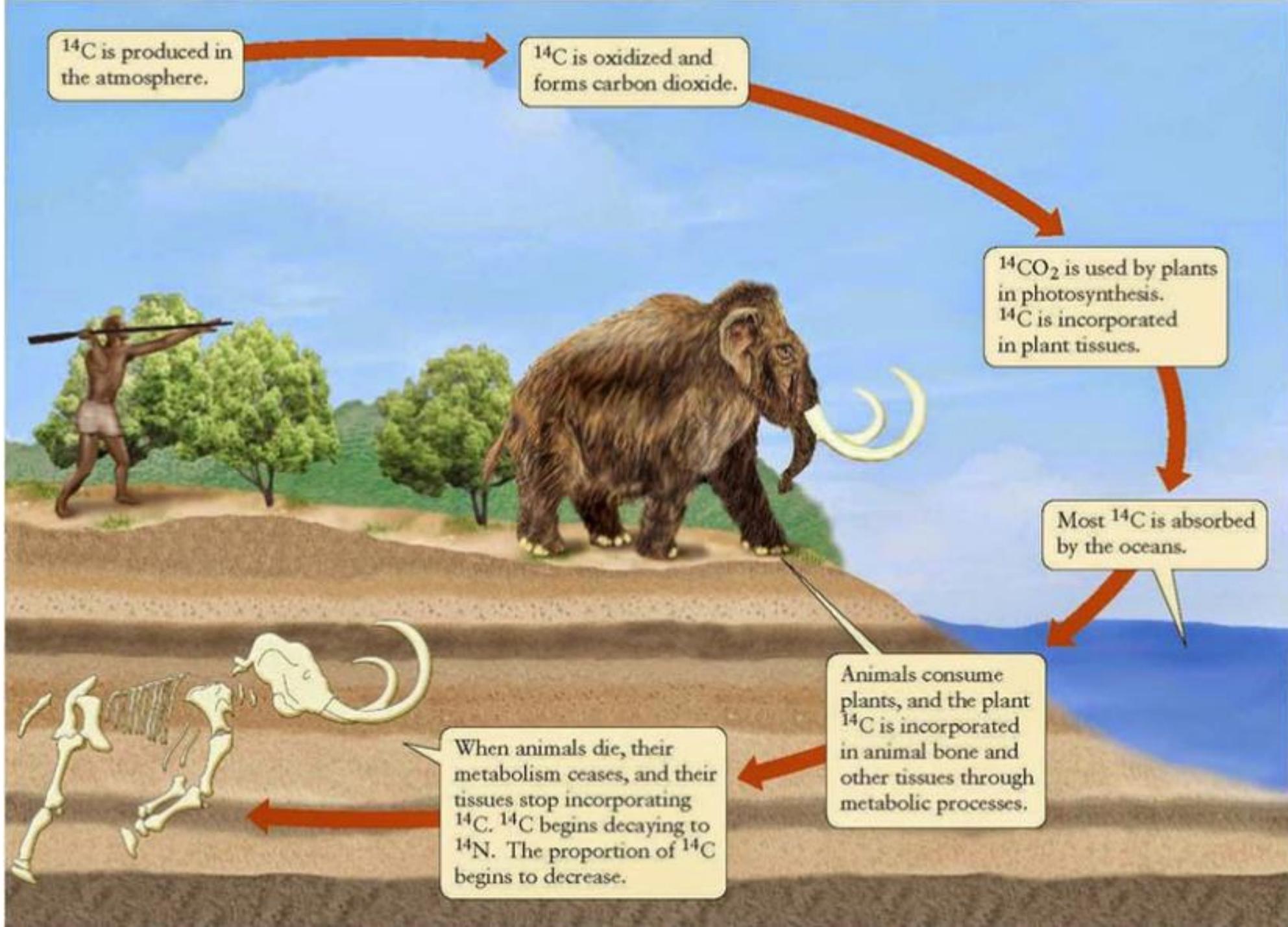
^{14}C is oxidized and forms carbon dioxide.

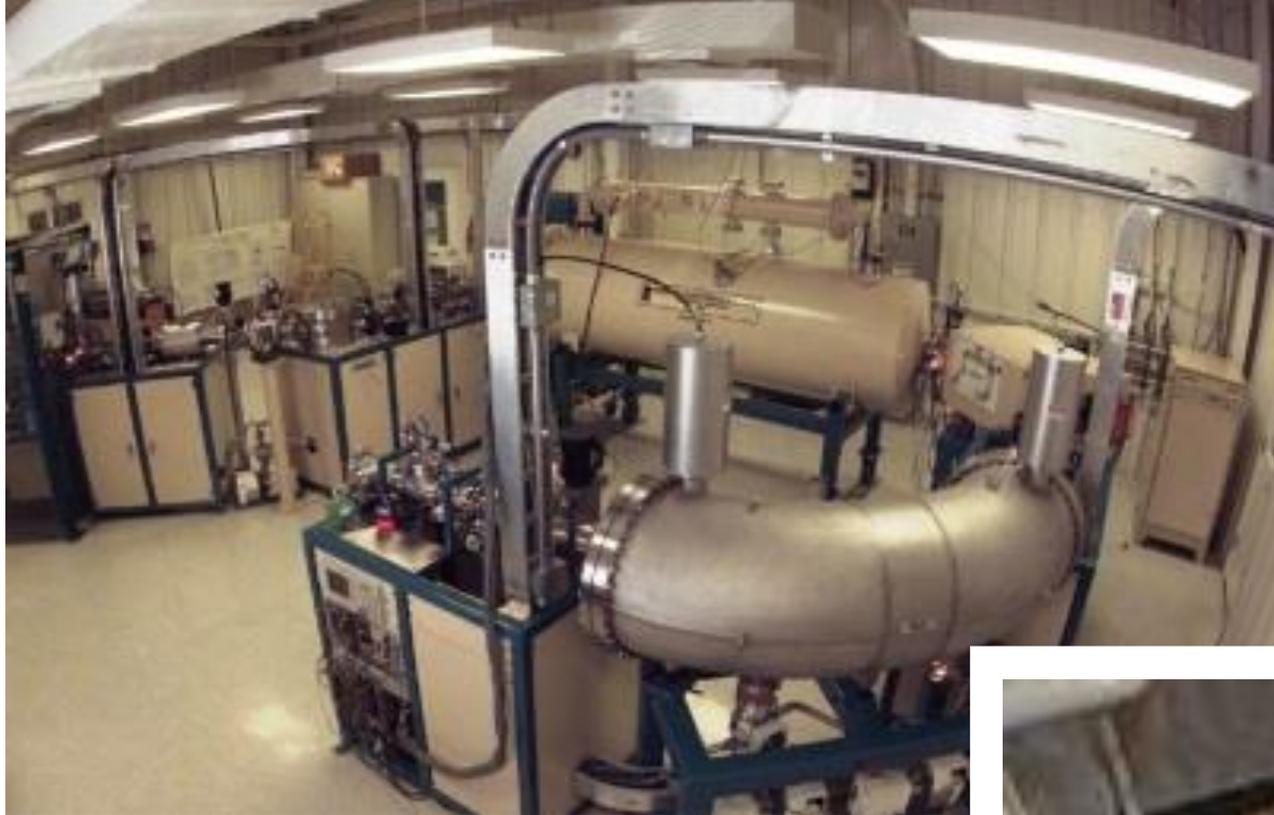
$^{14}\text{CO}_2$ is used by plants in photosynthesis. ^{14}C is incorporated in plant tissues.

Most ^{14}C is absorbed by the oceans.

Animals consume plants, and the plant ^{14}C is incorporated in animal bone and other tissues through metabolic processes.

When animals die, their metabolism ceases, and their tissues stop incorporating ^{14}C . ^{14}C begins decaying to ^{14}N . The proportion of ^{14}C begins to decrease.





Se encontró que los huesos de un bisonte prehistórico tenían una actividad de carbono 14 de 2,8 dpm/g ¿hace cuántos años vivió el bisonte?

Datos: la vida media ^{14}C es 5730 años. La actividad de ^{14}C de un bisonte actual es 15,3 dpm/g

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

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{5730 \text{ años}} = 1,21 \times 10^{-4} \text{ años}^{-1}$$

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

$$\ln \frac{15,3 \text{ dpm/g}}{2,8 \text{ dpm/g}} = (1,21 \times 10^{-4} \text{ años}^{-1}) t$$

$$t = 14035 \text{ años}$$

REACCIÓN DE ORDEN UNO

Ley de velocidad

$$v = k[A]$$



[A] en función de t

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

Vida media

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

REACCIÓN DE ORDEN DOS

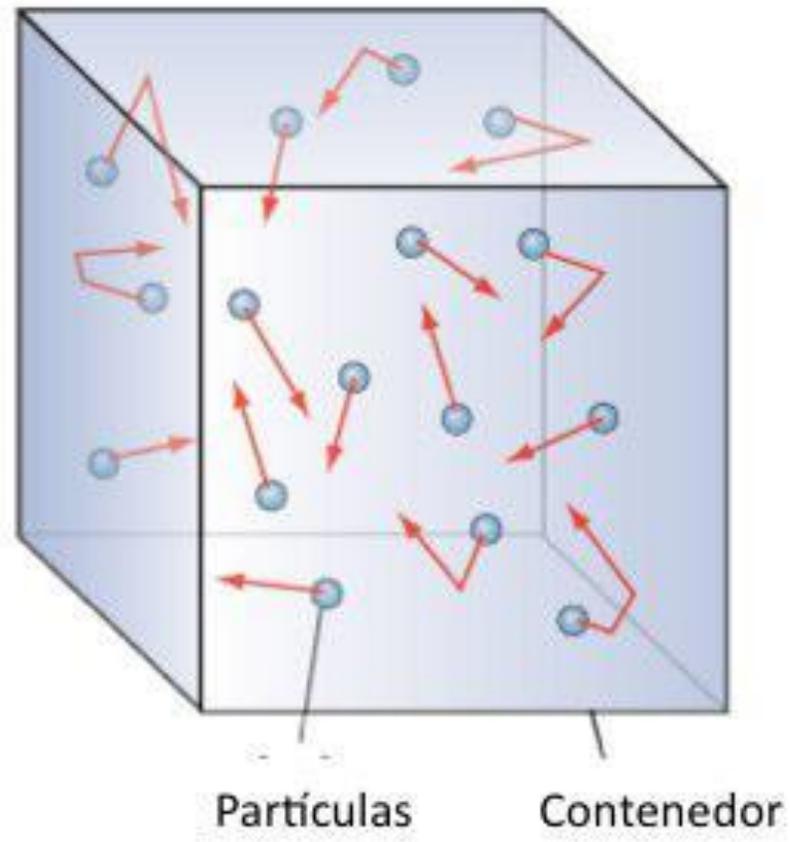
$$v = k[A]^2$$



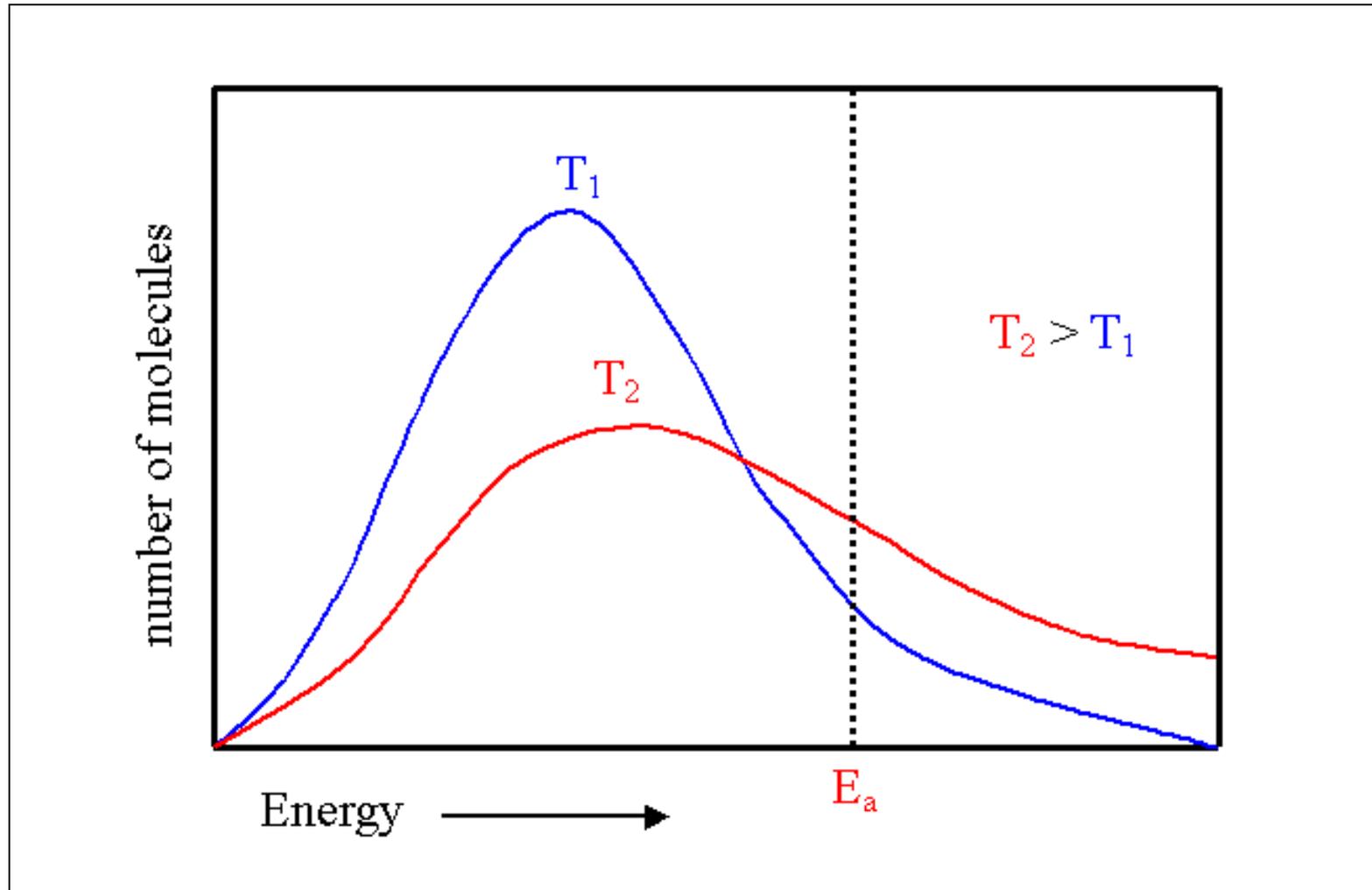
$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k t$$

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

Relación entre temperatura y velocidad de reacción



El sistema a mayor temperatura tiene un mayor numero de moléculas con mayor energía

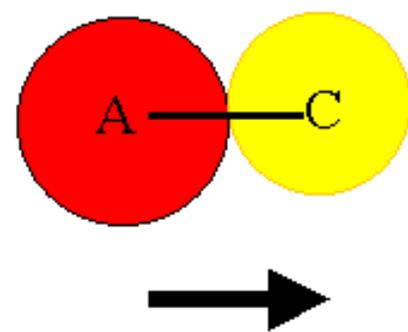
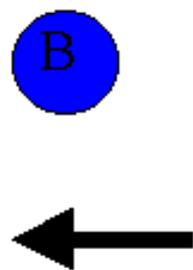
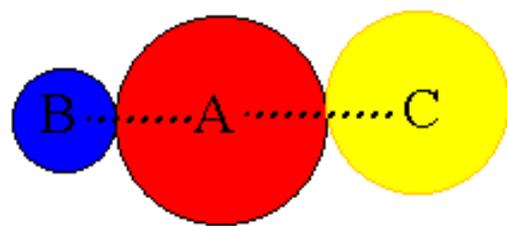
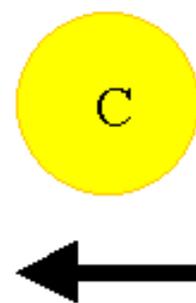
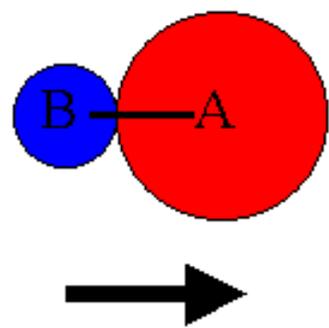


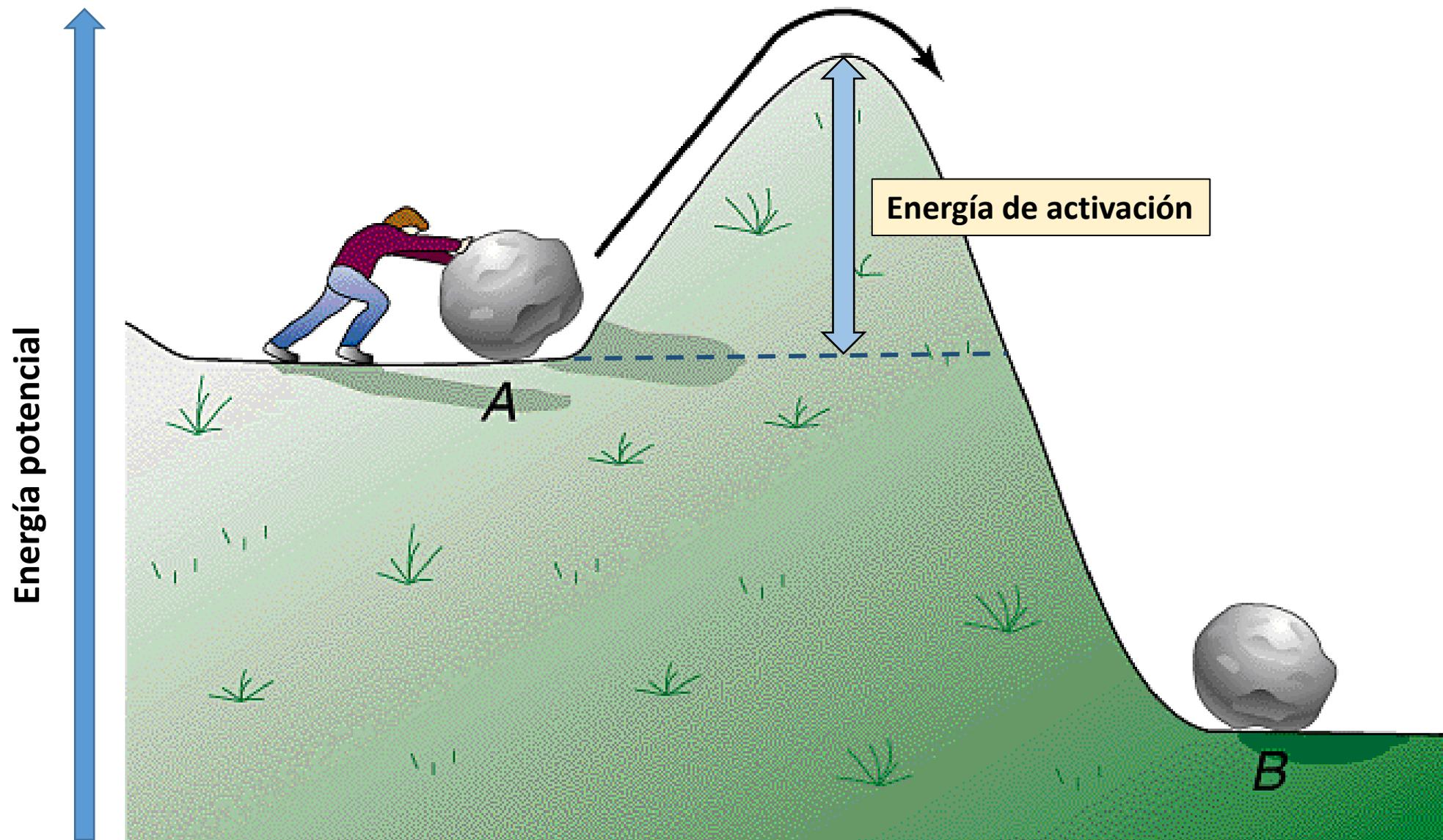
Ea: Energía de activación

Dos reaccionantes deben colisionar con la energía suficiente para generar producto

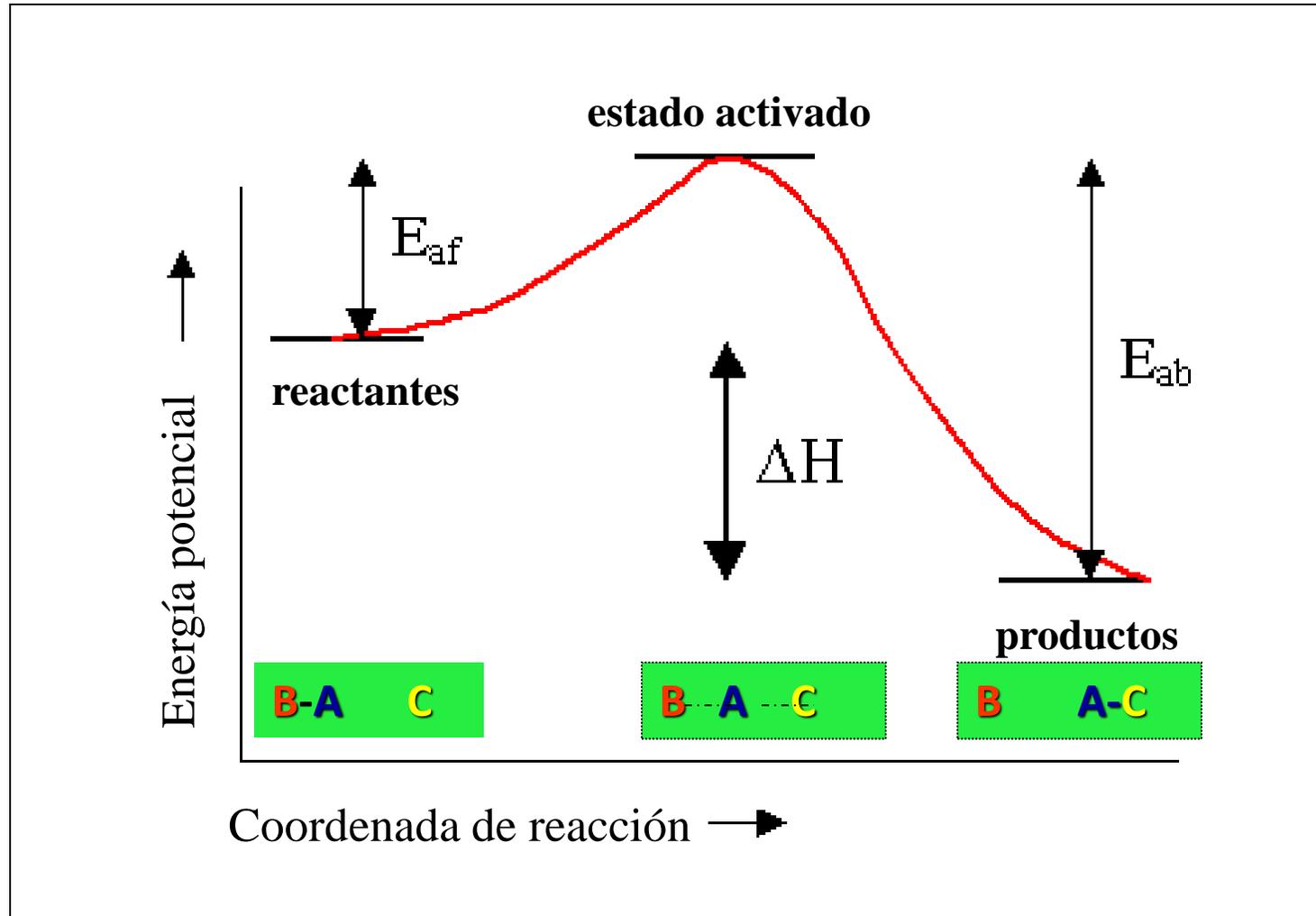


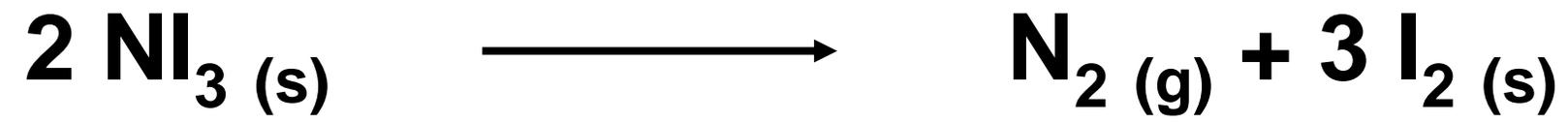
Choque efectivo





Energía de activación



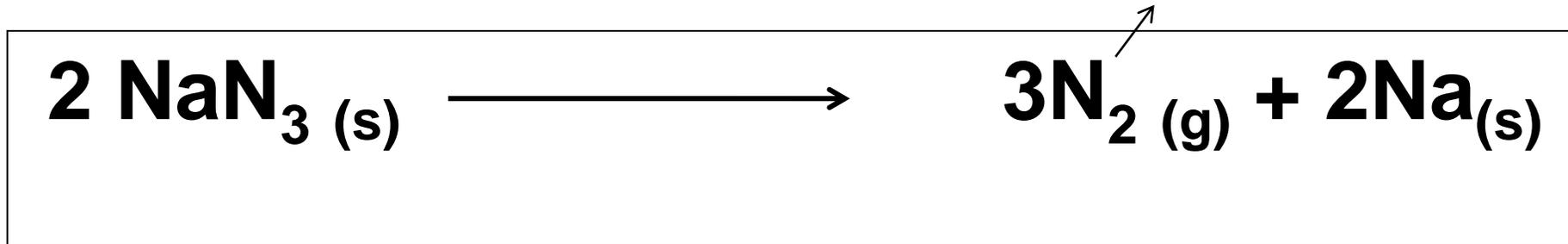


$$\Delta H = - 24,7 \text{ Kcal}$$

Nitrogen Triiodide



Una aplicación tecnológica que salva vidas: “el sistema de bolsas de aire de los automóviles”



130 g de azida de sodio producen 67 L de N₂

Un sensor detecta la colisión y se activa la reacción que en 0,03 segundos se desencadena la reacción. En 0,05 segundos después el ocupante del auto se golpea con la bolsa de aire.

Química del “Air-bag”

Gas-Generator Reaction	Reactants	Products
Initial Reaction Triggered by Sensor.	NaN_3	Na N_2 (g)
Second Reaction.	Na KNO_3	K_2O Na_2O N_2 (g)
Final Reaction.	K_2O Na_2O SiO_2	alkaline silicate (glass)

Table 1

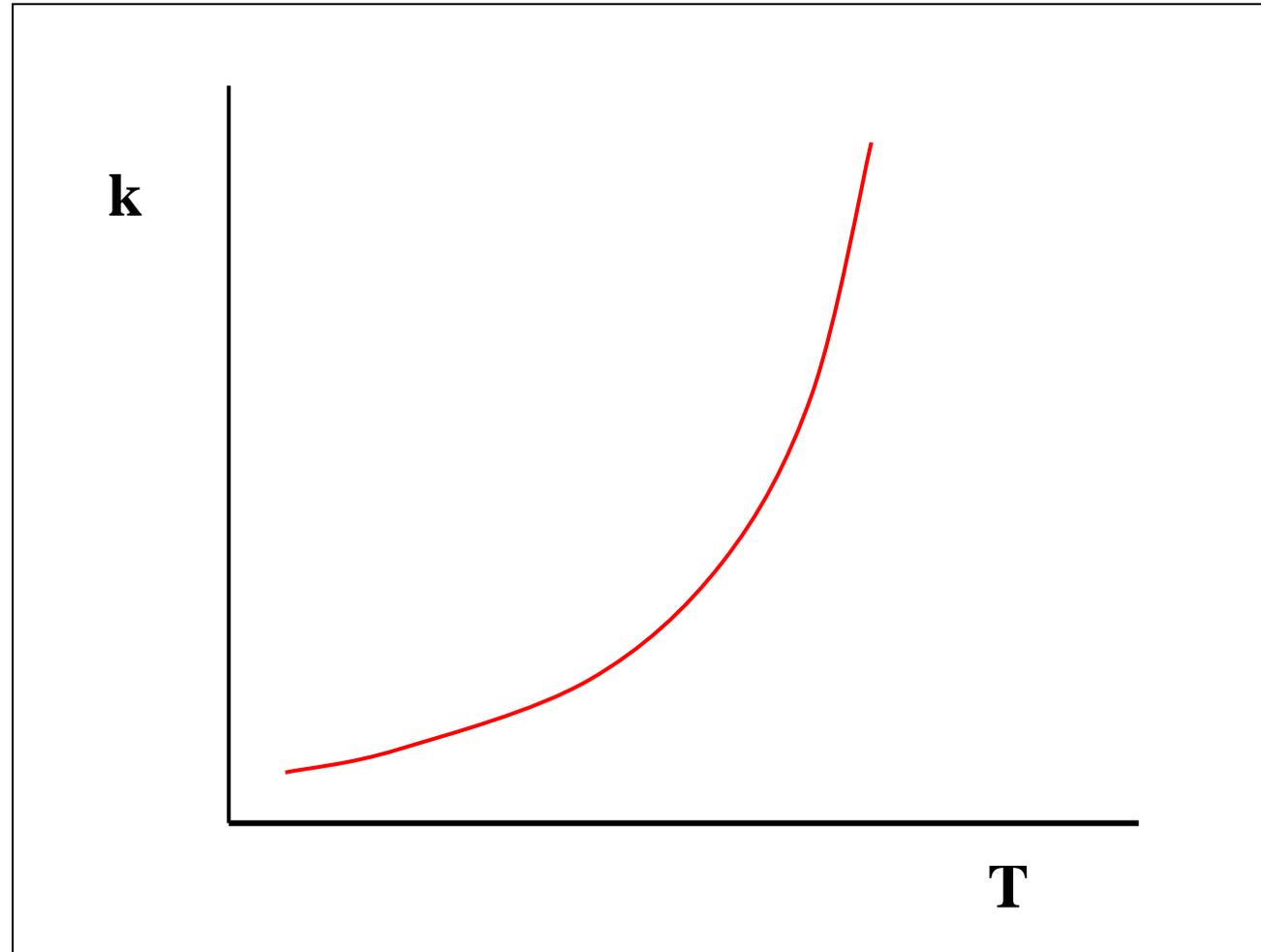
This table summarizes the species involved in the chemical reactions in the gas generator of an airbag.

Note: Stoichiometric quantities are not shown.

Existe una relación matemática
entre la **T** y la **k**...



La velocidad de las reacciones aumenta de forma exponencial con la T



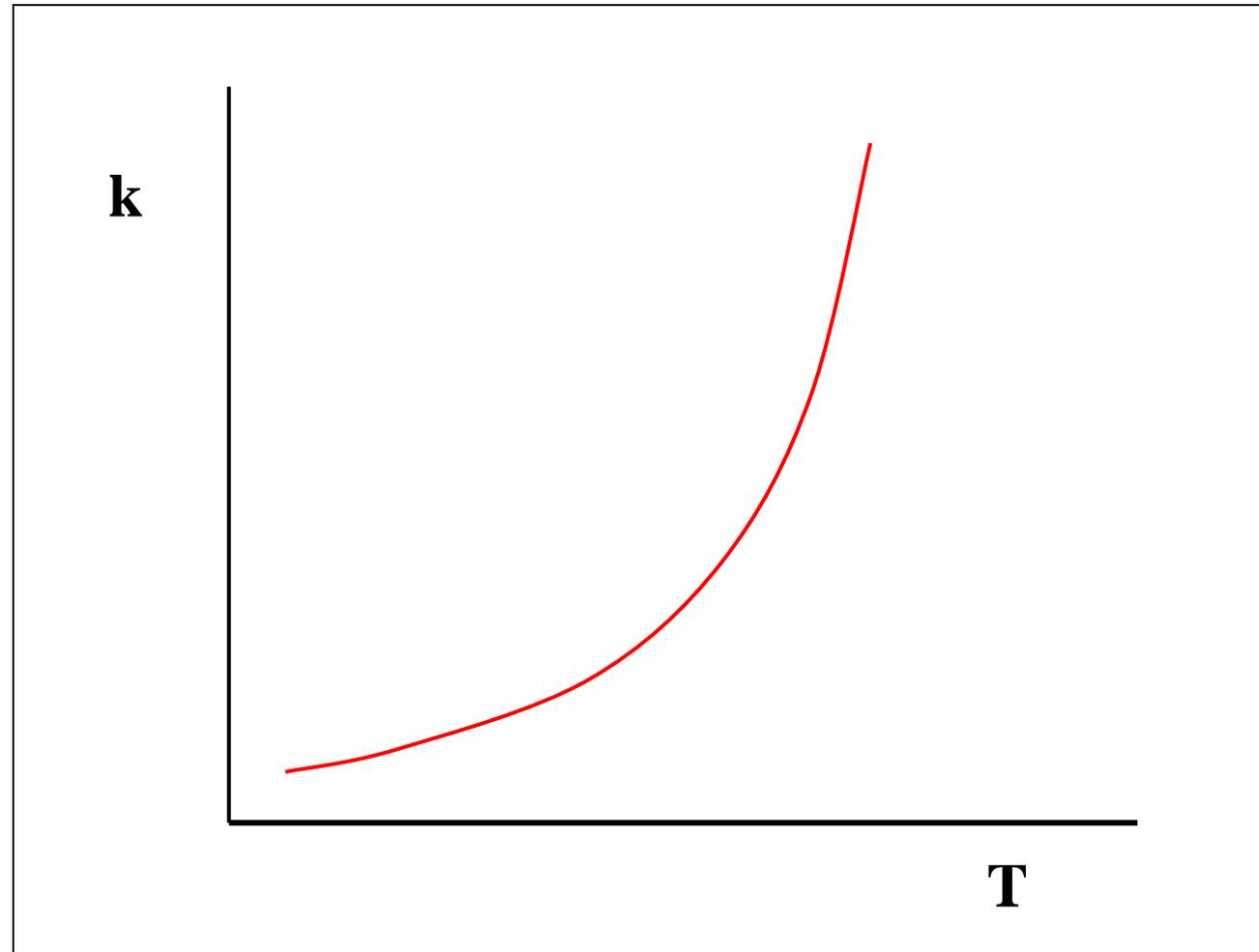
Ecuación de Arrhenius

$$k = A e^{-E_a / R T}$$

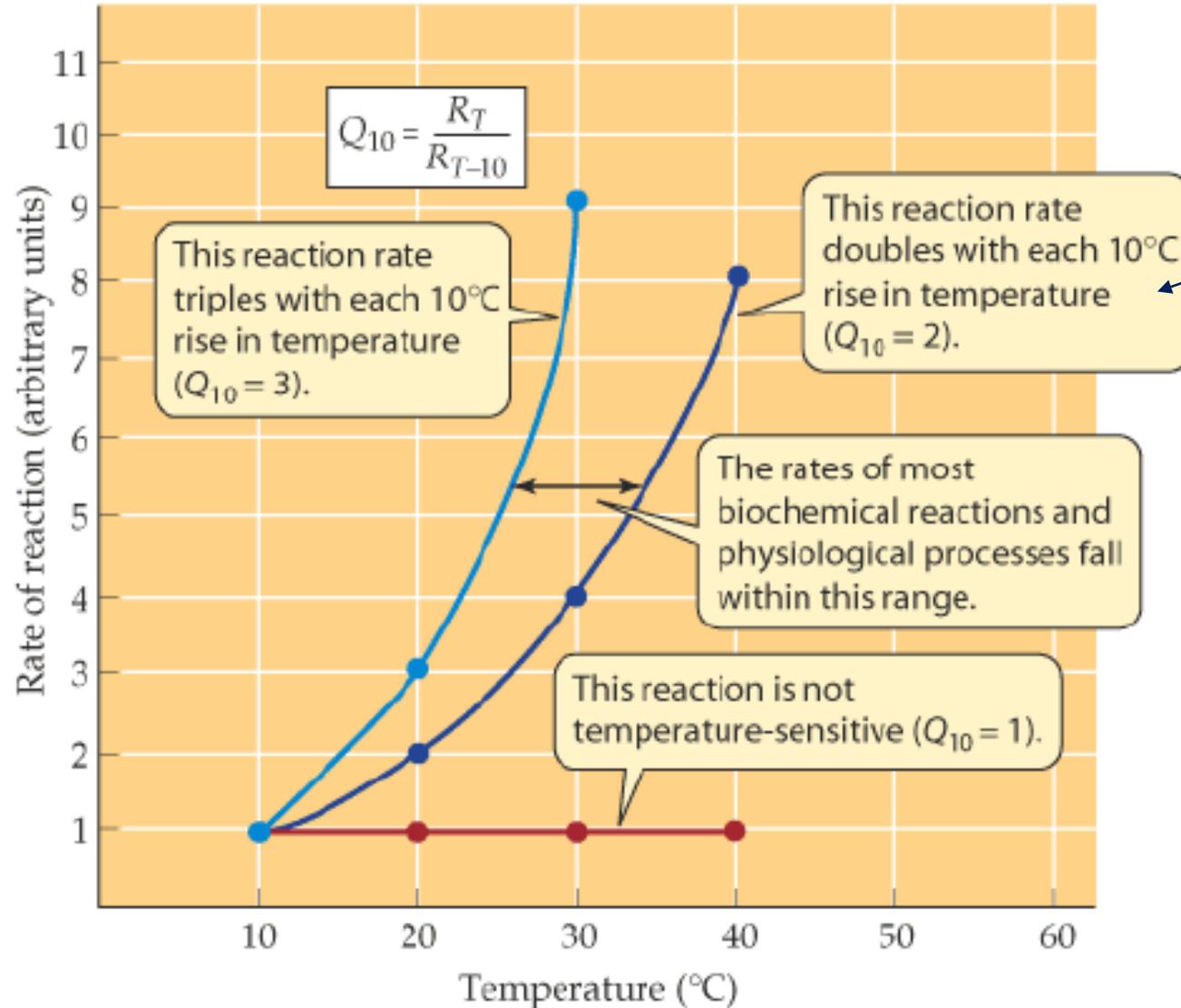
k = Constante de velocidad
E_a = Energía de activación
R = Constante de los gases
T = Temperatura absoluta
A = Factor de frecuencia (de colisiones)



$$k = A e^{-E_a / R T}$$



El Q_{10} es una medida de la sensibilidad a la temperatura de una reacción enzimática o proceso fisiológico debido al incremento en $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. La mayoría de los valores del Q_{10} están entre 2 y 3 en sistemas fisiológicos.

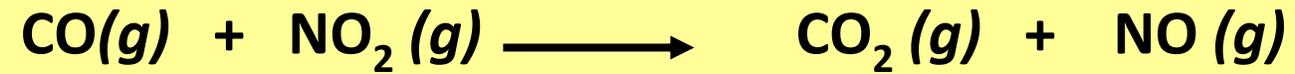


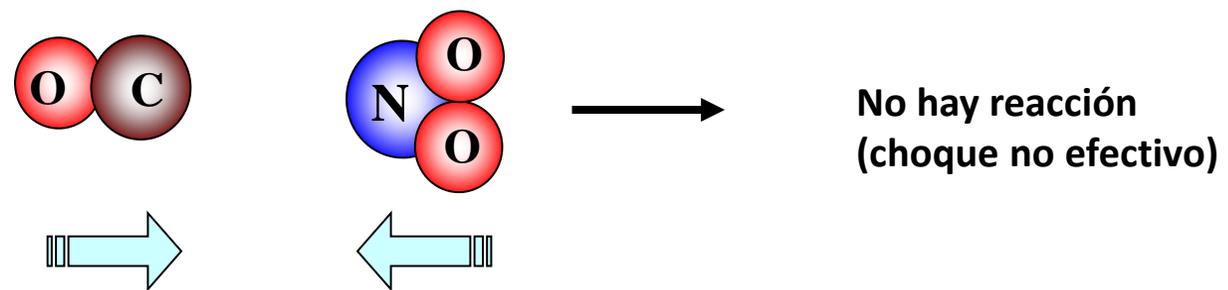
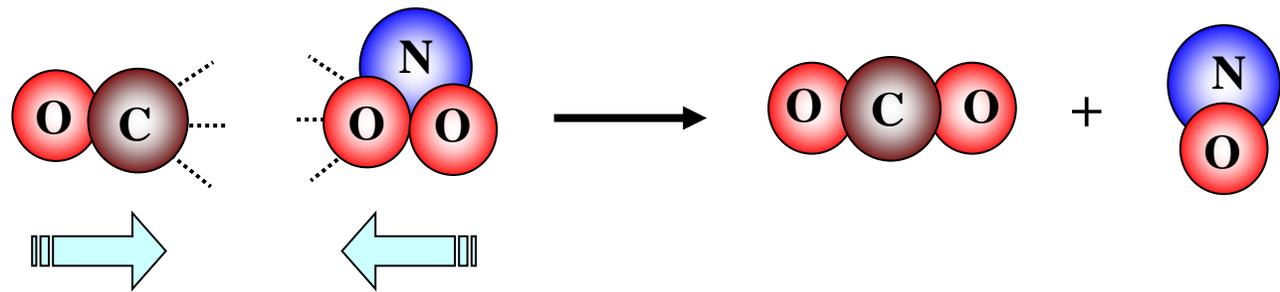
La velocidad se duplica cada $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (aproximadamente)

The rates of most biochemical reactions and physiological processes fall within this range.

This reaction is not temperature-sensitive ($Q_{10} = 1$).

Orientación relativa de las moléculas reaccionantes influye en la velocidad de una reacción.





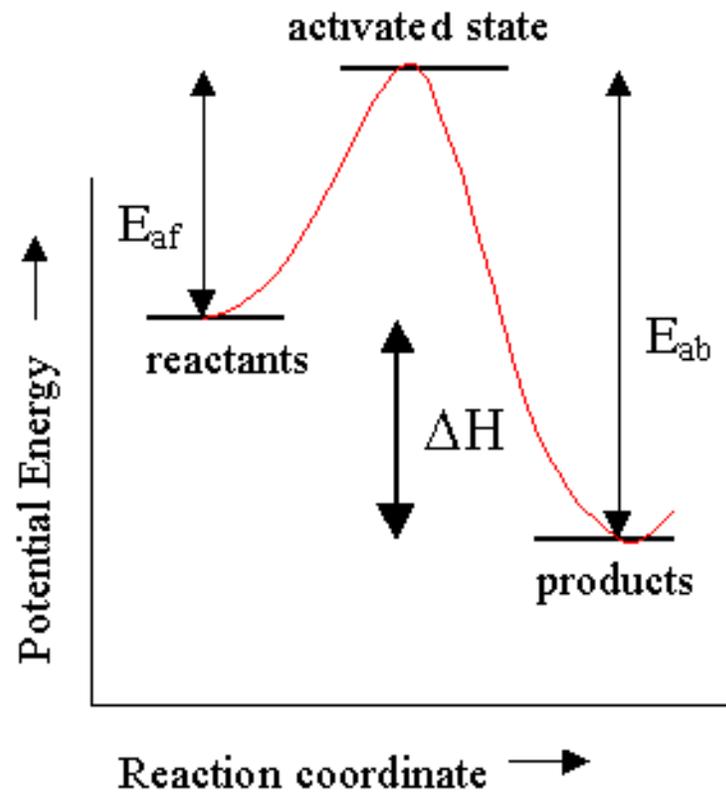
Se requiere que los reactantes interactúen con la energía suficiente para que se produzca una reacción, es decir debe haber un “choque efectivo”.

Catalizador

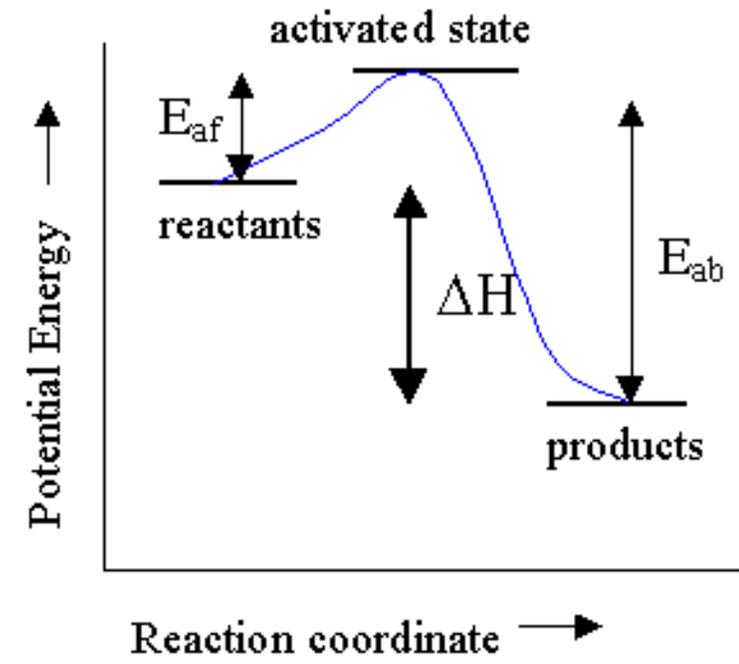
“Sustancia que aumenta la velocidad de una reacción sin ser consumida ella misma”

**Un catalizador baja la energía de
activación**

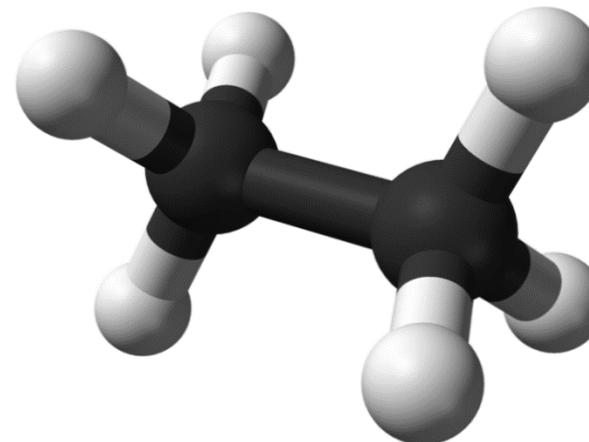
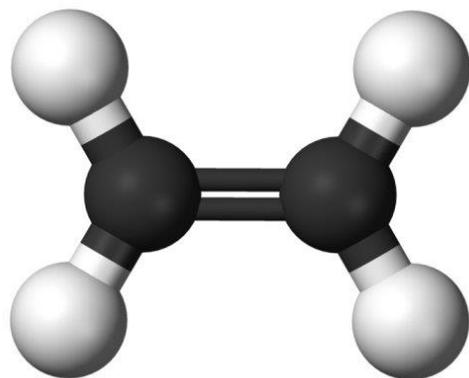
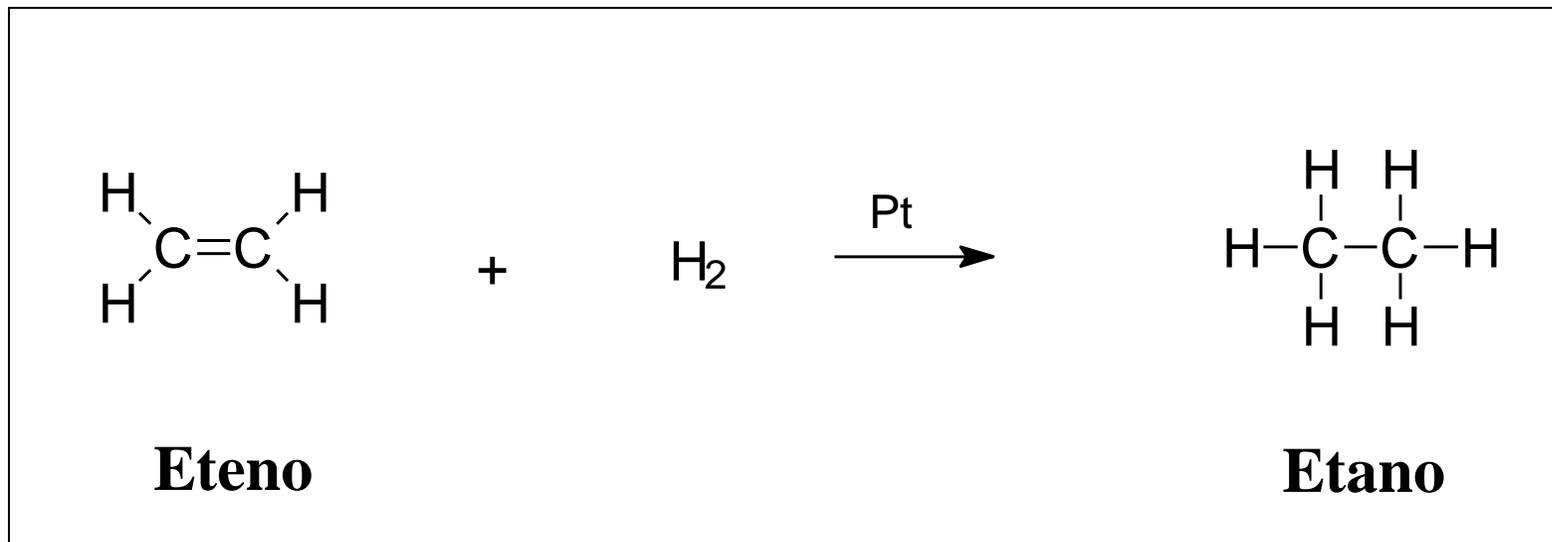
Reacción no catalizada



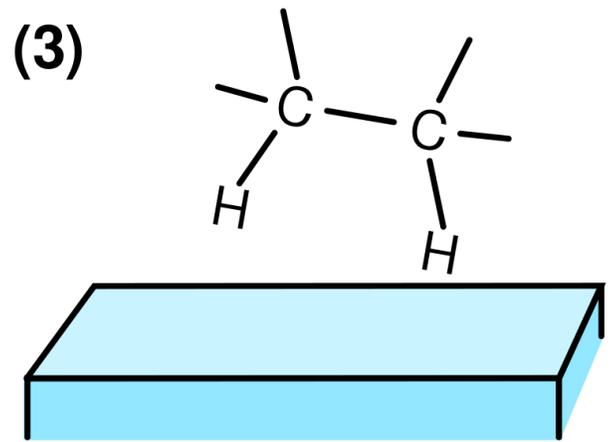
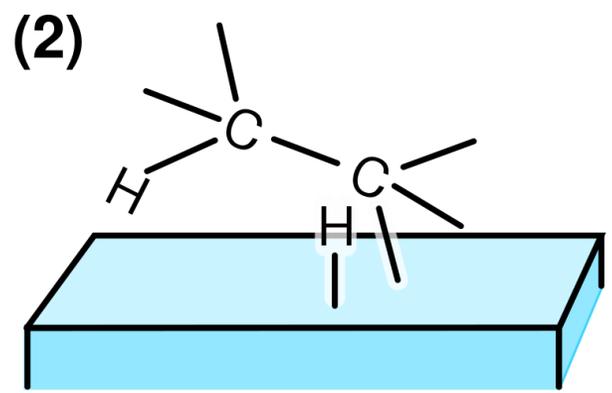
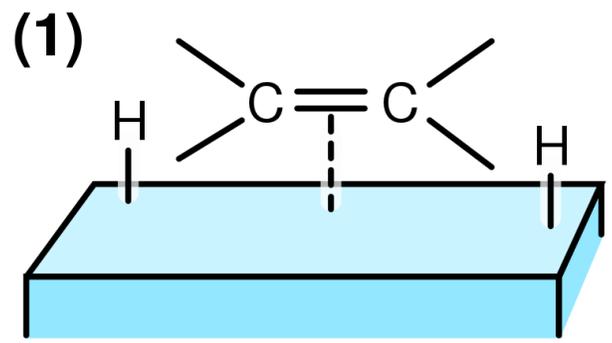
Reacción catalizada

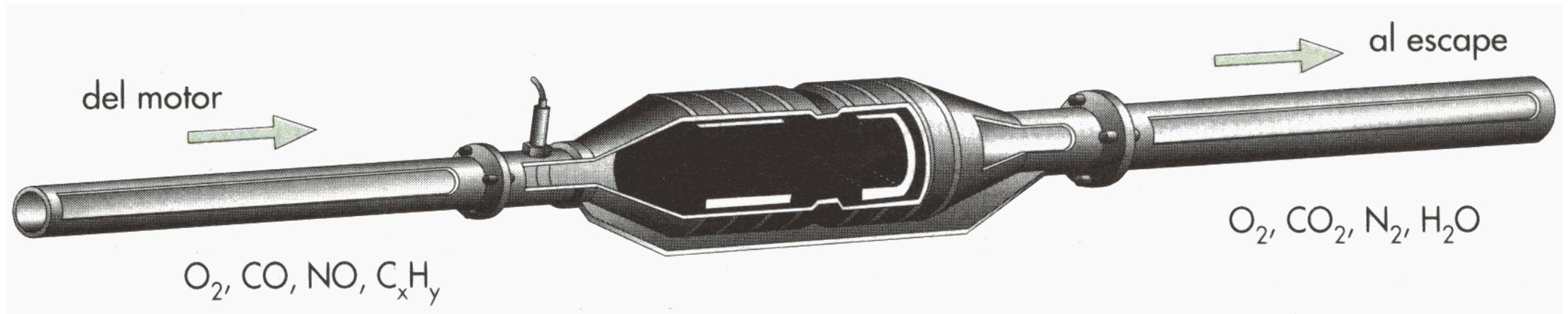


Catálisis heterogénea: los reaccionantes catalizados
están en distinta fase que el catalizador



Surface Reaction- Hydrogenation

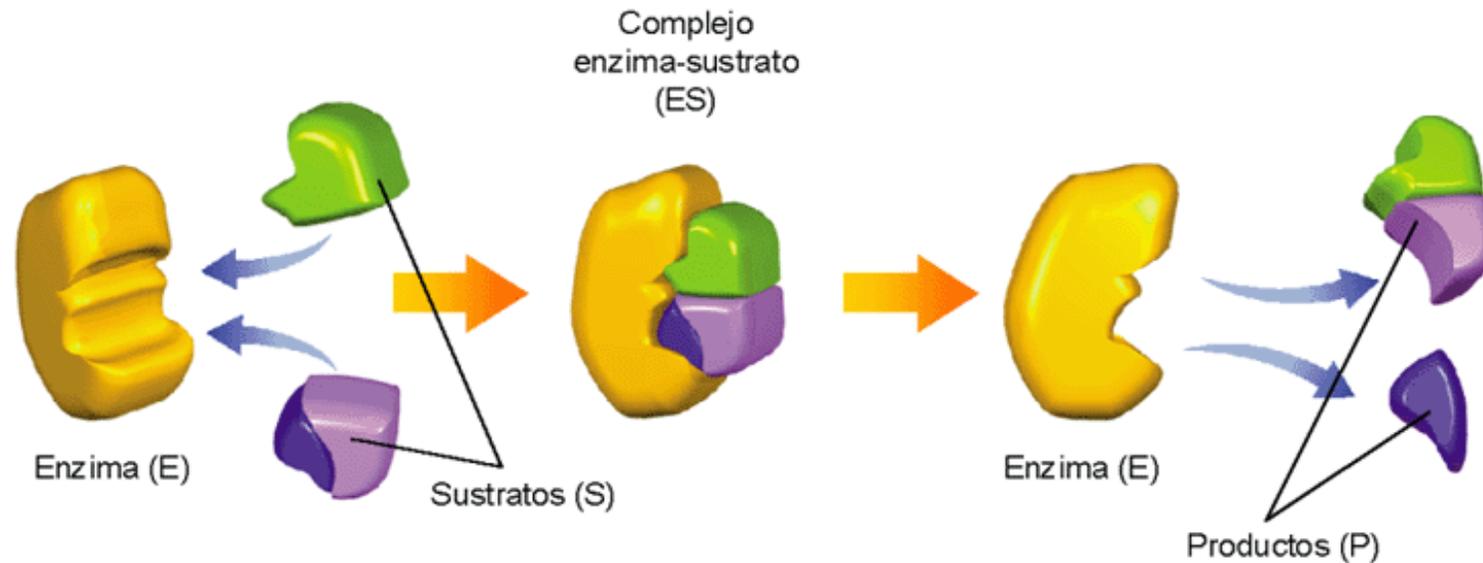


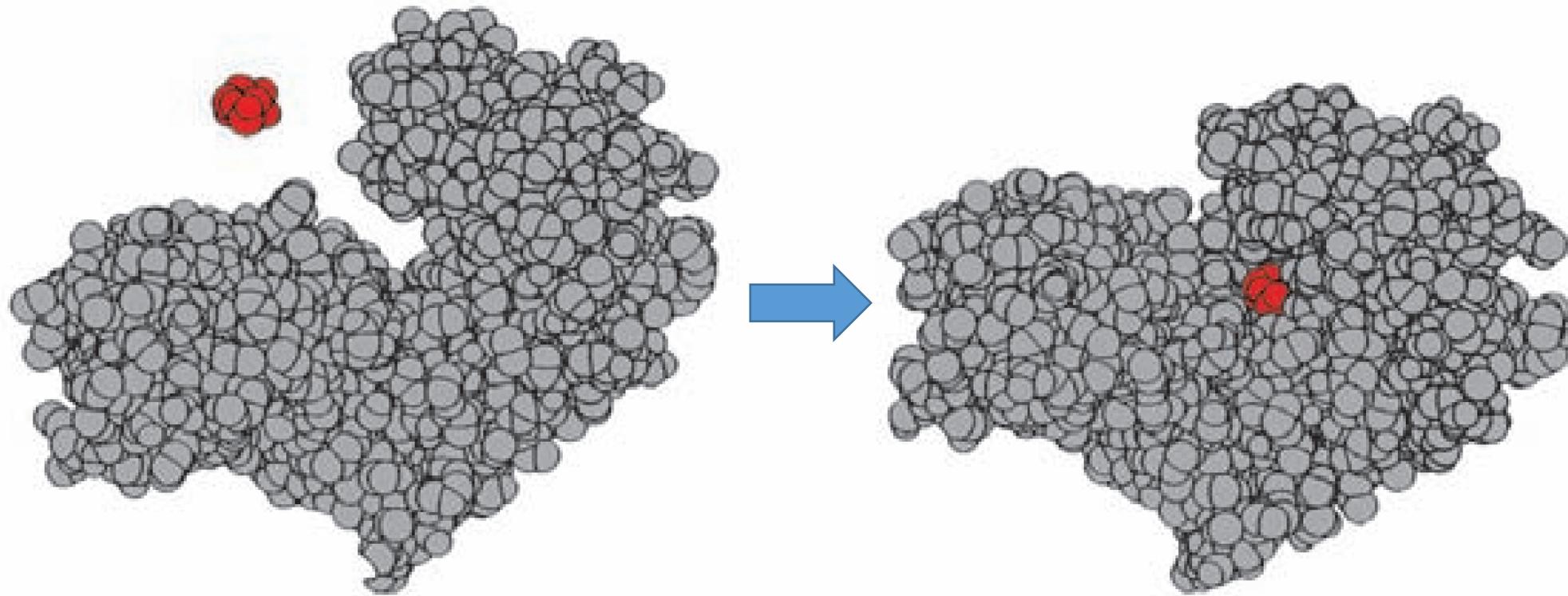




Catálisis homogénea: los reaccionantes catalizados están la misma fase que el catalizador

La catálisis enzimática permite aumentar la velocidad de una reacción en un factor de 10^6 a 10^{12}





La unión de una molécula de glucosa (rojo) con la hexoquinasa una enzima de una ruta metabólica (glucólisis)