Cinética Química

- Generalidades y el Concepto de Velocidad de Reacción
- Ley de Velocidad en Reacciones Químicas
- Método de las Velocidades Iniciales
- El Concepto de Orden de Reacción

Generalidades

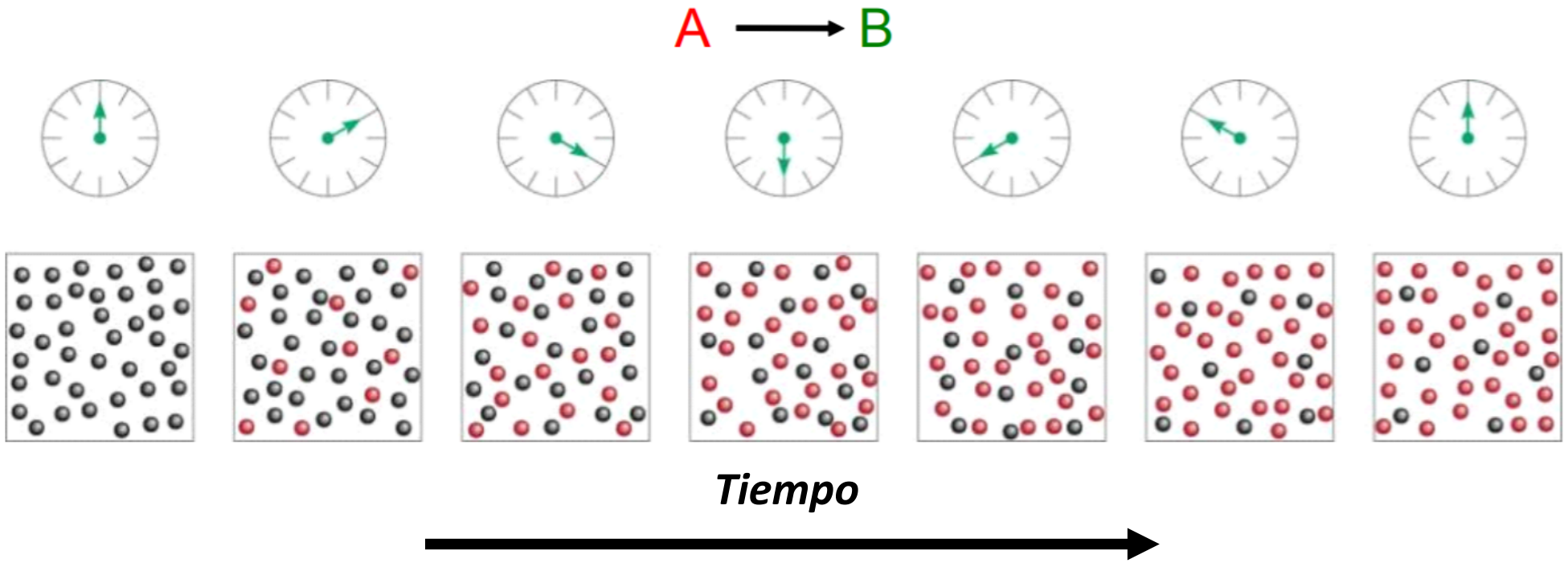
- La factibilidad de una reacción química no depende solamente de su estequiometría y de factores energéticos/termodinámicos tales como ΔH, ΔS y ΔG

- De hecho, “espontáneo” *no es sinónimo de rápido*. Esto solo nos dice la tendencia de que un proceso ocurra. Para que un proceso sea de utilidad, este debe ocurrir a una velocidad razonable

- El área de la química que estudia la velocidad y mecanismos de una reacción es la cinética química

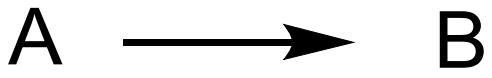
Velocidad de Reacción

- La velocidad de un proceso químico se define como el cambio en concentración de una sustancia sobre un período de tiempo determinado



Velocidad de Reacción

- Para una reacción A transformándose en B:



$$Velocidad\ (v) = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{[A]_{t_2} - [A]_{t_1}}{t_2 - t_1}$$

Dónde:

[*A*] = concentración de *A* (mol/L)

t = *tiempo* (s)

Velocidad de Reacción

- Consideremos la descomposición del dióxido de nitrógeno:



$2\ NO_2(g) \rightarrow 2\ NO(g) + O_2(g)$			
Time (s)	$[NO_2]$ mol/L	[NO] mol/L	$[O_2]$ mol/L
0	0.0100	0	0
50	0.0079	0.0021	0.0011
100	0.0065	0.0035	0.0018
150	0.0055	0.0045	0.0023
200	0.0048	0.0052	0.0026
250	0.0043	0.0057	0.0029
300	0.0038	0.0062	0.0031
350	0.0034	0.0066	0.0033
400	0.0031	0.0069	0.0035

Resultados:

1. **La concentración de NO_2 disminuye con el tiempo**
2. **The concentration of NO and O_2 se incrementa con el tiempo**

$2\ NO_2(g) \rightarrow 2\ NO(g) + O_2(g)$			
Time (s)	$[NO_2]$ mol/L	[NO] mol/L	$[O_2]$ mol/L
0	0.0100	0	0
50	0.0079	0.0021	0.0011
100	0.0065	0.0035	0.0018
150	0.0055	0.0045	0.0023
200	0.0048	0.0052	0.0026
250	0.0043	0.0057	0.0029
300	0.0038	0.0062	0.0031
350	0.0034	0.0066	0.0033
400	0.0031	0.0069	0.0035

Para NO_2 en los primeros 50 s:

$$v = \frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = \frac{[NO_2]_{t=50} - [NO_2]_{t=0}}{50\ s - 0\ s}$$

$$= \frac{0.0079\ \frac{mol}{L} - 0.0100\ \frac{mol}{L}}{50\ s}$$

$$= -4.2 \times 10^{-5}\ \frac{mol}{L}$$

- Debido a que la concentración de NO_2 decrece con el tiempo, obtenemos una cantidad negativa

- Sin embargo, la convención es trabajar con velocidades de reacción positivas, por lo que definimos:

Implica velocidad de desaparición de NO_2

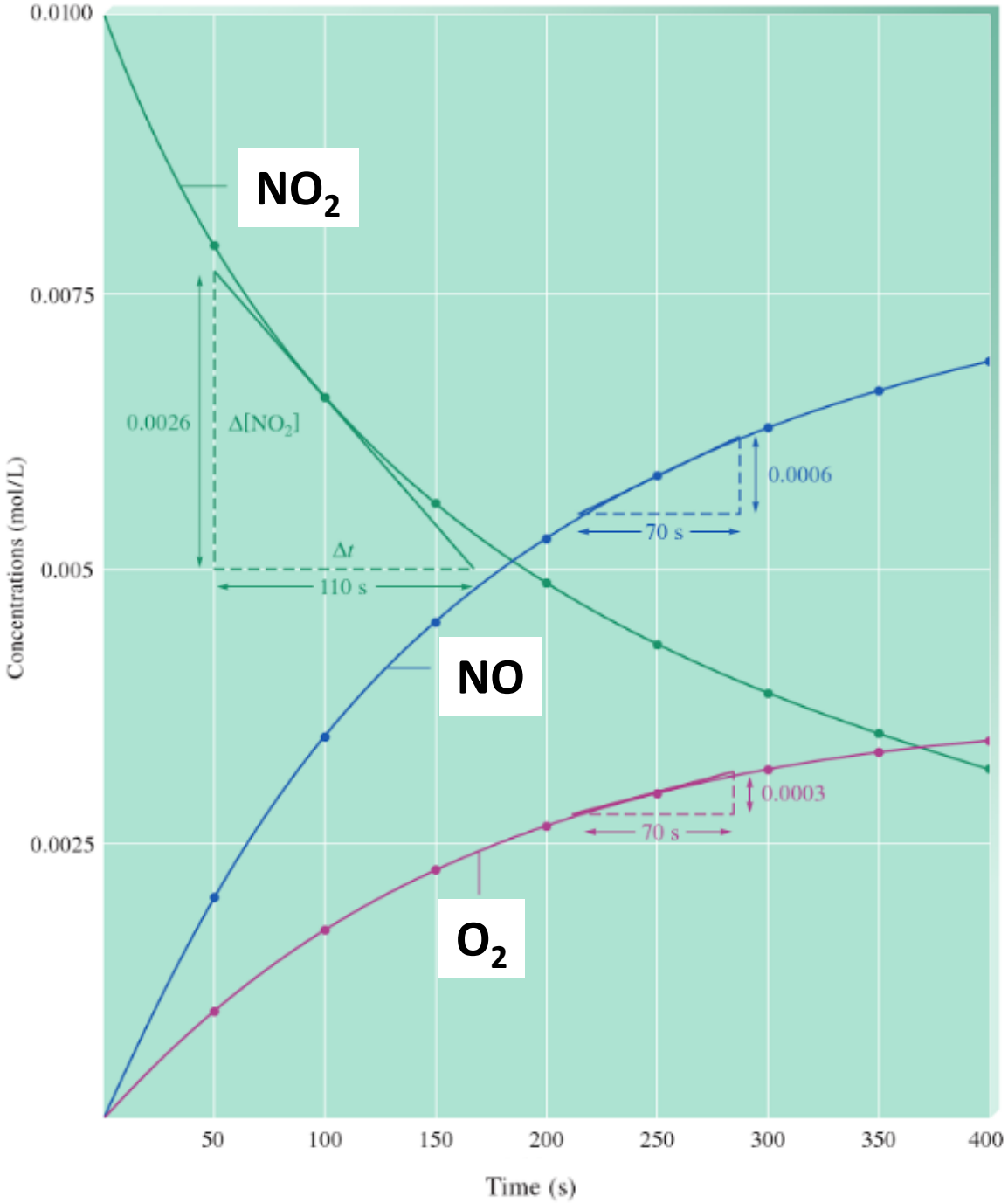
$$v = -\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} \longrightarrow v = -\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = 4.2\times10^{-5}\ \frac{mol}{L}$$

Velocidad promedio (mol/L·s) de Descomposición of NO_2 como función de Tiempo

$-\Delta[NO_2]/\Delta t$	Período de Tiempo (s)
4.2×10^{-5}	0 → 50
2.8×10^{-5}	50 → 100
2.0×10^{-5}	100 → 150
1.4×10^{-5}	150 → 200
1.0×10^{-5}	200 → 250

Observaciones:

- Los valores son dados para velocidades promedio en intervalos de 50 s
- La velocidad de desaparición no es constante sino que decrece con el tiempo

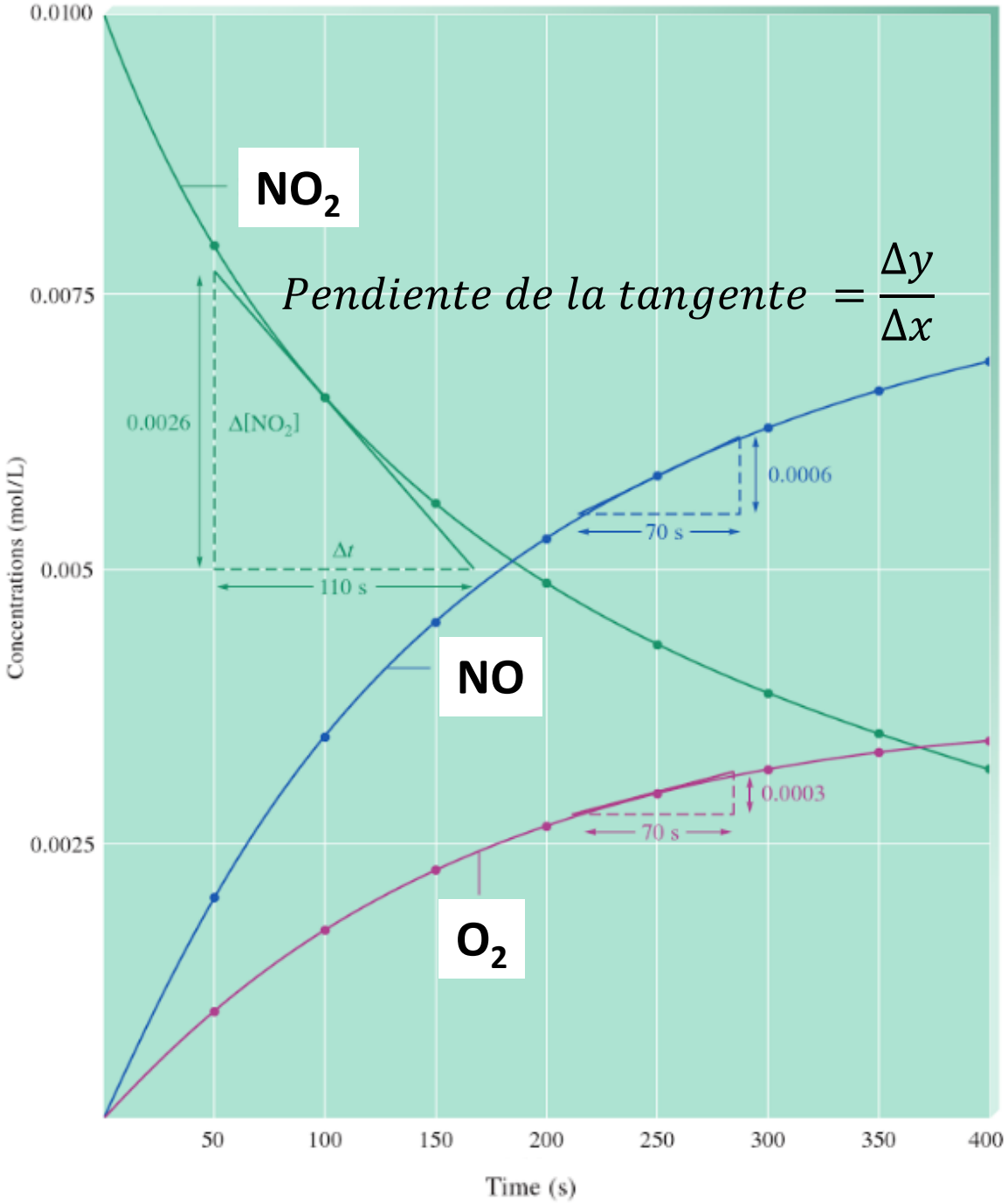


$$2\,NO_2\,(g) \longrightarrow 2\,NO\,(g) + O_2\,(g)$$

- Para la reacción anterior, se puede generar un diagrama de especiación como se muestra en la figura

- La forma de las curvas refleja el decrecimiento en velocidad a medida que avanza la reacción

- El valor de la velocidad a un tiempo específico, es conocido como la *velocidad instantánea* y puede obtenerse generando la línea tangente en ese punto específico



$$2\ NO_2\ (g) \longrightarrow 2\ NO\ (g) + O_2\ (g)$$

- La curva de NO es la misma que la de NO_2, pero invertida

- O_2 es producido a la mitad de la velocidad que NO (ver estequiometría)

- *Pendiente para NO* $= \frac{6.0\times10^{-4}}{70} = 8.6\times10^{-6}\,\frac{mol}{L\cdot s}$

- *Pendiente para* $O_2 = \frac{3.0\times10^{-4}}{70} = 4.3\times10^{-6}\,\frac{mol}{L\cdot s}$

- La información anterior puede ser resumida de la siguiente forma:

$$2\ NO_2\ (g) \longrightarrow 2\ NO\ (g) + O_2\ (g)$$

$$v = -\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = 2\left(\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}\right) \quad \textit{ó} \quad v = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = \left(\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}\right)$$

- Esto nos lleva a una importante conclusión respecto a la velocidad de una reacción: Para una reacción con múltiples especies y coeficientes, definimos una velocidad de reacción general para simplificar el análisis:

$$A + 3\ B \longrightarrow 2\ C + 4\ D$$

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{3}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{4}\frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

(Variación de velocidad divida por sus coeficientes estequiométricos)

Ley de Velocidad

- La ley de velocidad es una igualdad matemática que expresa la relación entre la velocidad de reacción y la concentración de los reactantes:



k = Constante de proporcionalidad denominada ***Constante de Velocidad***

x,y = Orden de reacción. Puede ser un entero (incluso cero) o una fracción

Consideraciones Acerca de La Ley de Velocidad

- Aunque las reacciones químicas son reversibles, para los efectos de esta clase consideraremos solo reacciones irreversibles



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

- ∴ Las concentraciones de productos no aparecen en la ley de velocidad porque escogemos condiciones donde la reacción reversa no contribuye a la velocidad general

- La ley de velocidad y el valor de los exponentes ***x,y*** (órdenes de reacción) debe ser determinado experimentalmente

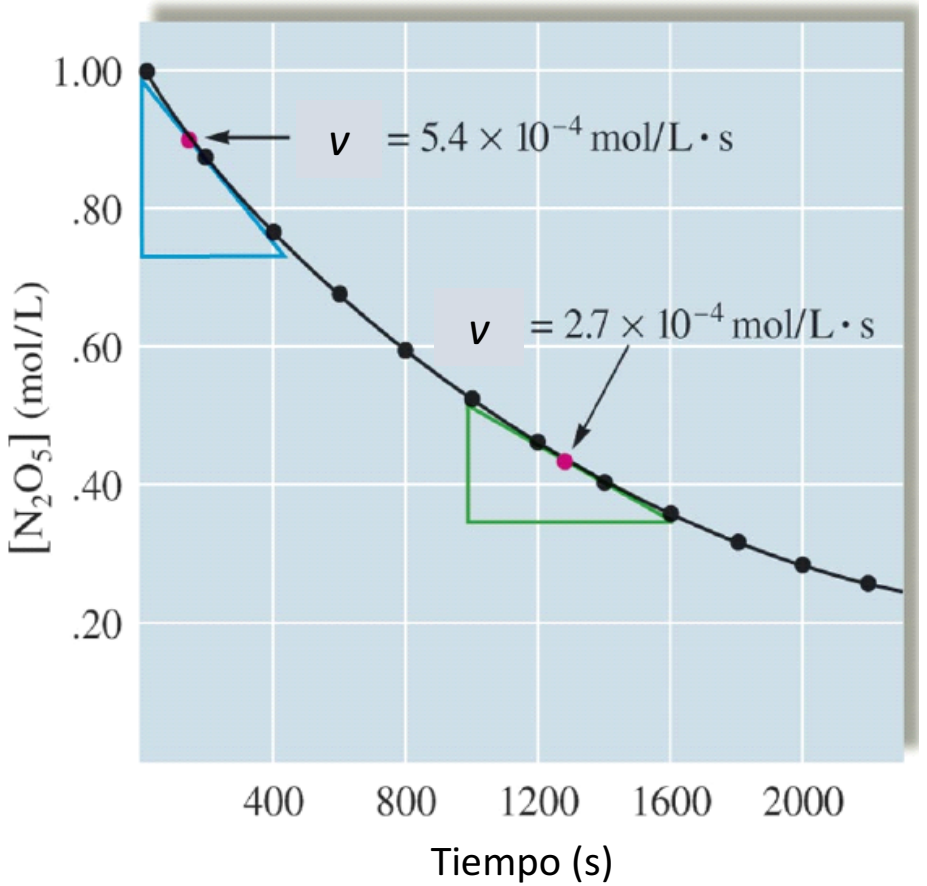
- ***x,y NO CORRESPONDEN A LOS COEFICIENTES ESTEQUIOMÉTRICOS DE LA ECUACIÓN GENERAL***

Determinación de La Ley de Velocidad: Ejemplo Simple

- El primer paso para entender como una reacción química ocurre es determinar su ley de velocidad, vale decir, el orden de reacción de cada reactante

- Considere la siguiente reacción: $2\ N_2O_5\ (aq) \longrightarrow 4\ NO_2\ (aq) + O_2\ (g)$

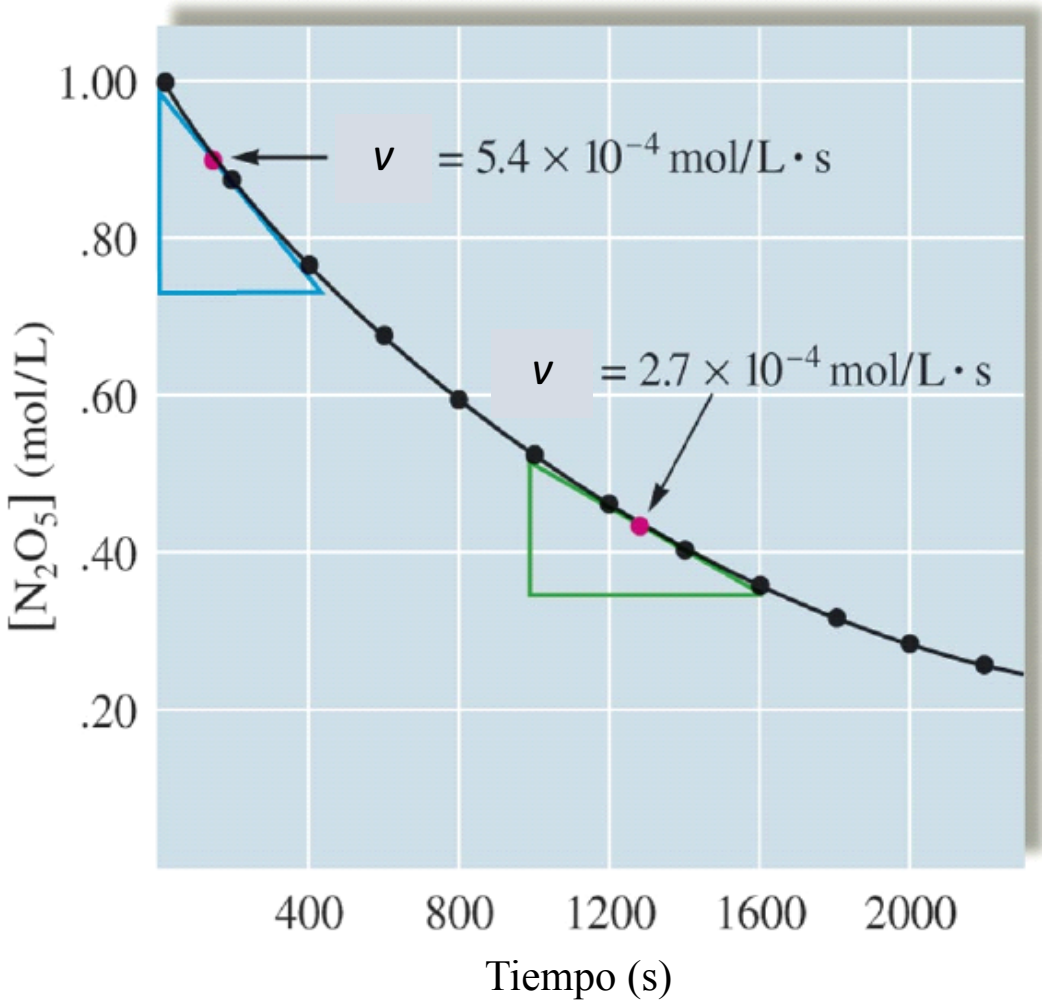
Tiempo (s)	$[N_2O_5]$ (mol/L)
0	1.00
200	0.88
400	0.78
600	0.69
800	0.61
1000	0.54
1200	0.48
1400	0.43
1600	0.38
1800	0.34
2000	0.30



$[N_2O_5]$	v (mol/L·s)
0.90	5.4×10^{-4}
0.45	2.7×10^{-4}

$2\ N_2O_5\ (aq) \longrightarrow 4\ NO_2\ (aq) + O_2\ (g)$

$[N_2O_5]$	v (mol/L·s)
0.90	5.4×10^{-4}
0.45	2.7×10^{-4}



$$v = -\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = k[N_2O_5]^x$$

- Cual es el valor de *x*? Cuando $[N_2O_5]$ disminuye a la mitad, la velocidad también lo hace, ∴

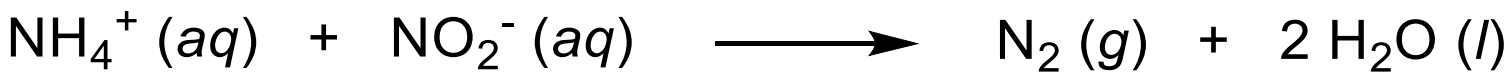
$$v = k[N_2O_5]^1 = k[N_2O_5]$$

- Dicho de otra forma, al doblar $[N_2O_5]$, se dobla velocidad, ∴ $x = 1$

Método de las Velocidades Iniciales

- Método rápido y común para determinar ley de velocidad

- Implica determinar la velocidad instantánea al inicio de la reacción, antes de que las concentraciones varíen sustancialmente (justo después de t = 0). Ejemplo:



Experimento	[ ] Inicial de NH_4^+	[ ] Inicial de NO_2^-	*v* inicial (mol/L·s)
1	0.100	0.0050	1.35×10^{-7}
2	0.100	0.010	2.70×10^{-7}
3	0.200	0.010	5.40×10^{-7}

Solución:

$$v = -\frac{\Delta[NH_4{}^+]}{\Delta t} = k[NH_4{}^+]^n[NO_2{}^-]^m$$

Debemos determinar *m* y *n*

Experimento	[ ] Inicial de NH_4^+	[ ] Inicial de NO_2^-	*v* inicial (mol/L·s)
1	0.100	0.0050	1.35×10^{-7}
2	0.100	0.010	2.70×10^{-7}
3	0.200	0.010	5.40×10^{-7}

De Experimento 1 ⟹ $$v_1 = 1.35 \times 10^{-7} \frac{mol}{L \cdot s} = k\left[0.100 \frac{mol}{L}\right]^n \left[0.005 \frac{mol}{L}\right]^m$$

De Experimento 2 ⟹ $$v_2 = 2.70 \times 10^{-7} \frac{mol}{L \cdot s} = k\left[0.100 \frac{mol}{L}\right]^n \left[0.010 \frac{mol}{L}\right]^m$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{2.70 \times 10^{-7}\,\frac{mol}{L \cdot s}}{1.35 \times 10^{-7}\,\frac{mol}{L \cdot s}} = \frac{k\left[0.100\,\frac{mol}{L}\right]^n \left[0.010\,\frac{mol}{L}\right]^m}{k\left[0.100\,\frac{mol}{L}\right]^n \left[0.005\,\frac{mol}{L}\right]^m}$$

2.00

$$\frac{v_2}{v_1} = 2.0 = \frac{\left[0.010\,\frac{mol}{L}\right]^m}{\left[0.005\,\frac{mol}{L}\right]^m} \quad \Rightarrow \quad \frac{v_2}{v_1} = 2.0 = [2.0]^m$$

$\therefore$ ***m = 1***

- Un análisis similar revela que ***n*** también es 1 (comprobar). $\therefore$ La ley de velocidad toma la forma

$$v = k[NH_4{}^+]^n[NO_2{}^-]^m$$

$$v = k[NH_4{}^+]^1[NO_2{}^-]^1$$

- O Simplemente

$$v = k[NH_4{}^+][NO_2{}^-]$$

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

- El orden total de una reacción es la suma de x + y

$v = k[A]$ ⟶ Reacción es de 1er orden total y 1er orden en **A**

$v = k[A]^2$ ⟶ Reacción es de 2do orden total y 2do orden en **A**

$v = k[A][B]$ ⟶ Reacción es de 2do orden total, 1er orden en **A** y 1er orden en **B**

$v = k[A][B]^2$ ⟶ Reacción es de 3er orden total, 1er orden en **A** y 2do orden en **B**

$v = k$ ⟶ Reacción es de orden cero

Bibliografía

- Petrucci, R. Química general: principios y aplicaciones modernas. (2011) 8ª Ed. Capitulo 15. “Cinética Química”