

Cinética química

Velocidad de reacción

Tiempo de semivida

Factores que modifican la v

Relación con la temperatura, E_a

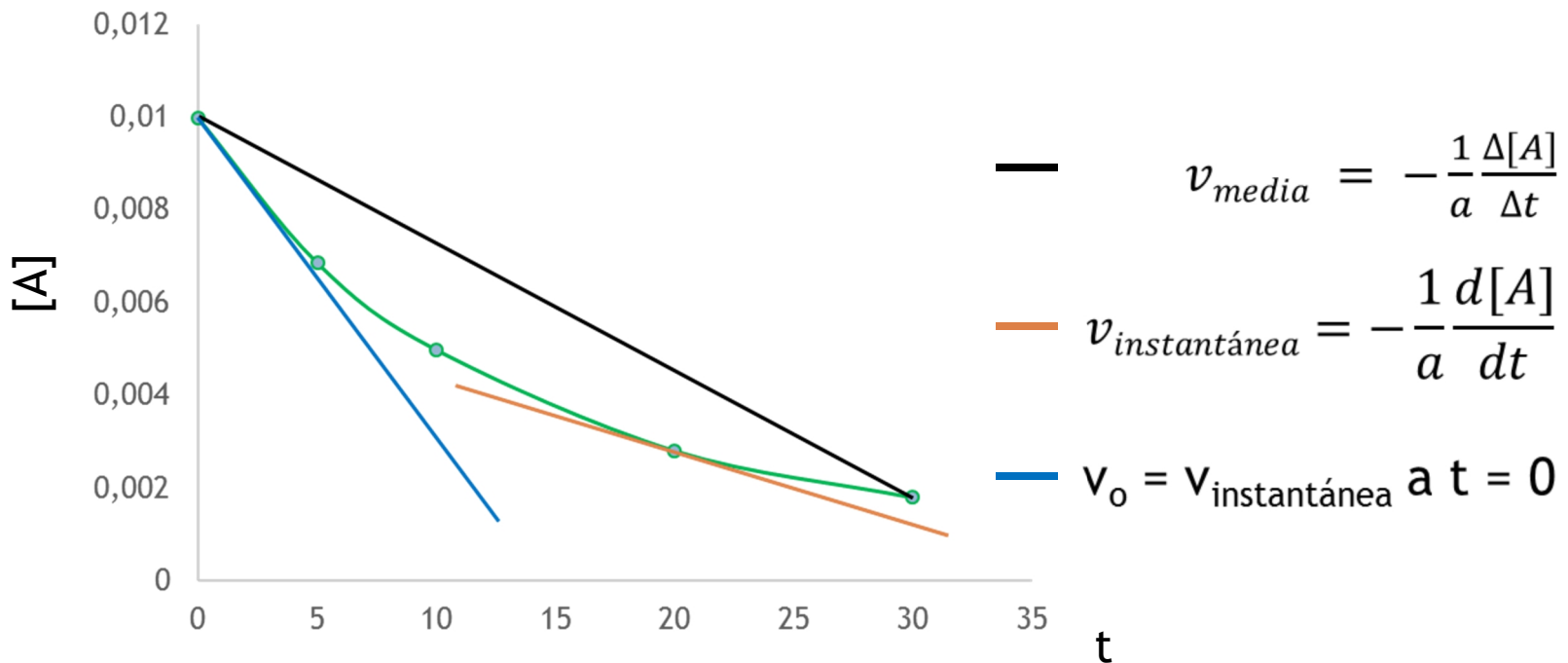
Diagramas de energía



Velocidad de reacción

Para la reacción $aA + bB \rightarrow cC + dD$

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



Ley general de velocidad

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

- k constante de velocidad
- m y n órdenes parciales de reacción (respecto a cada reactivo)
- m + n orden global de reacción
- m y n por lo general son números pequeños (-1, 0, ½, 1, 2, 3)

La k es propia de cada reacción a una T dada, y sus unidades dependen del orden global de reacción.

Linealización

$A \rightarrow B$

$$v = k[A]^m = -\frac{d[A]}{dt} \longrightarrow \frac{d[A]}{[A]^m} = -k \cdot dt \quad \text{se resuelve para cada } m$$

Ej.: para orden cero

$$d[A] = -k \cdot dt \longrightarrow \int_{[A]_o}^{[A]_t} d[A] = -k \int_{t=0}^t dt \longrightarrow [A]_t = -kt + [A]_o$$

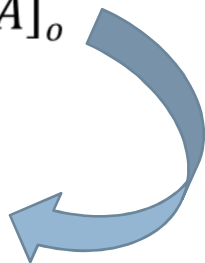
Tiempo de semivida ($t_{1/2}$)

Tiempo necesario para que la concentración de reactivo disminuya a la mitad: $[A]_t = [A]_o/2$

Ej.: para orden 1

$$\frac{[A]_o}{2} = -kt + [A]_o$$

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



Resumen

- Orden cero

$$[A] = -kt + [A]_o$$

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

- Orden 1

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_o$$

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

- Orden 2

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_o}$$

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

Factores que influyen en la velocidad de reacción

- Concentración de los reactivos
- Estado físico de los reactivos

Reactivos gaseosos o en solución dan mayores v . En reacciones heterogéneas, la v dependerá de la superficie de contacto (aumenta con ésta).

- Temperatura
- Catalizadores

Modifica la v llevando la reacción por un camino con menor E_a , se regenera (no es un reactivo)

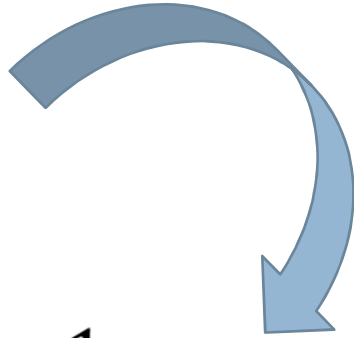
Teoría de las colisiones

Los reactivos deben colisionar en forma efectiva: con determinada **frecuencia**, un mínimo de **energía (energía de activación)** y cierta orientación espacial.

- El factor de frecuencia (A) es un número propio de cada reacción, prácticamente independiente de la temperatura, y que tiene en cuenta tanto la frecuencia de colisiones como la probabilidad de que las moléculas que chocan tengan una orientación favorable.
- La energía de activación (E_a) es la energía cinética mínima que deben de tener las partículas al chocar para permitir la rotura y/o creación de enlaces.

Dependencia de k con T

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

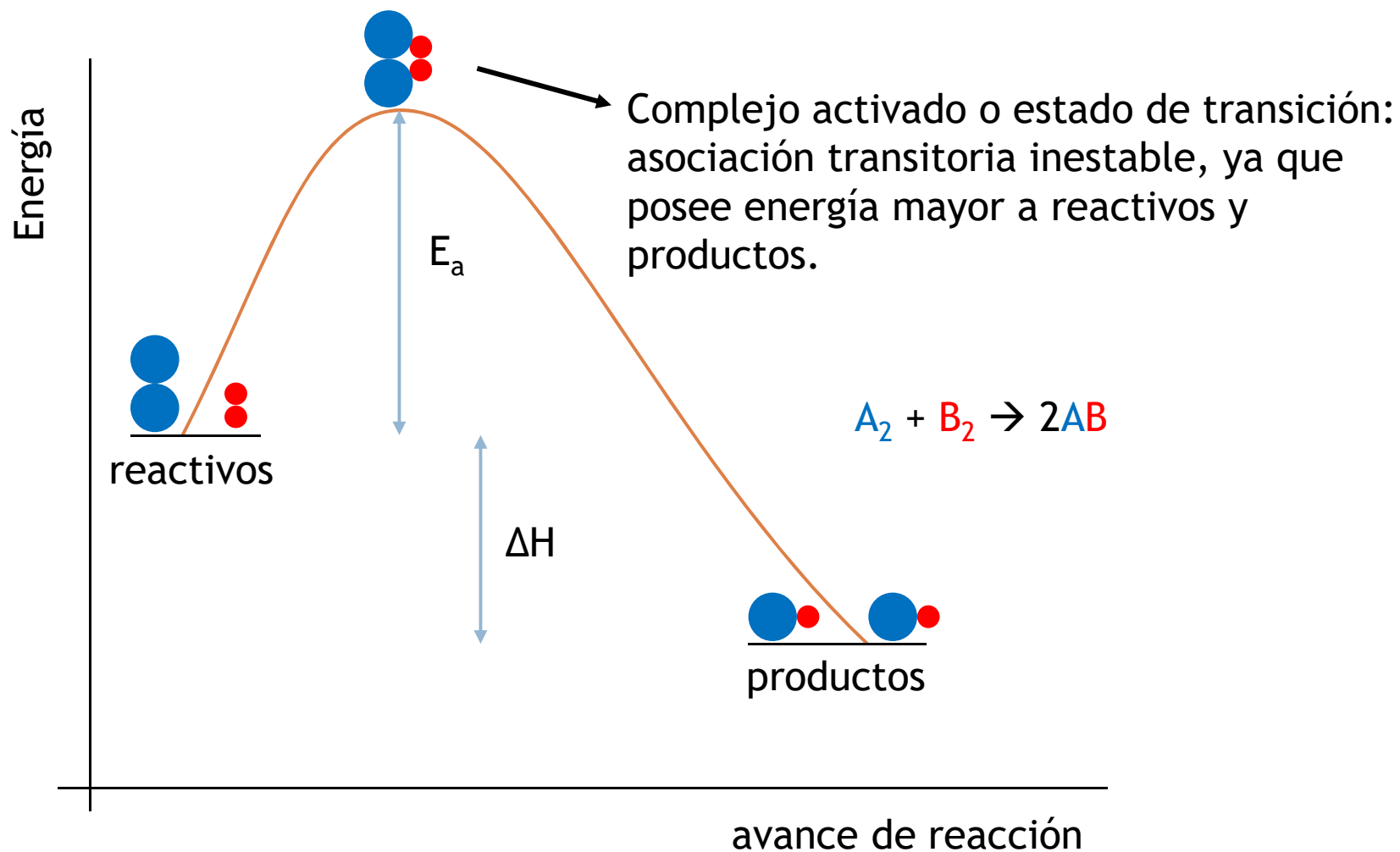


$$\ln k = \frac{-Ea}{R} \times \frac{1}{T} + \ln A$$

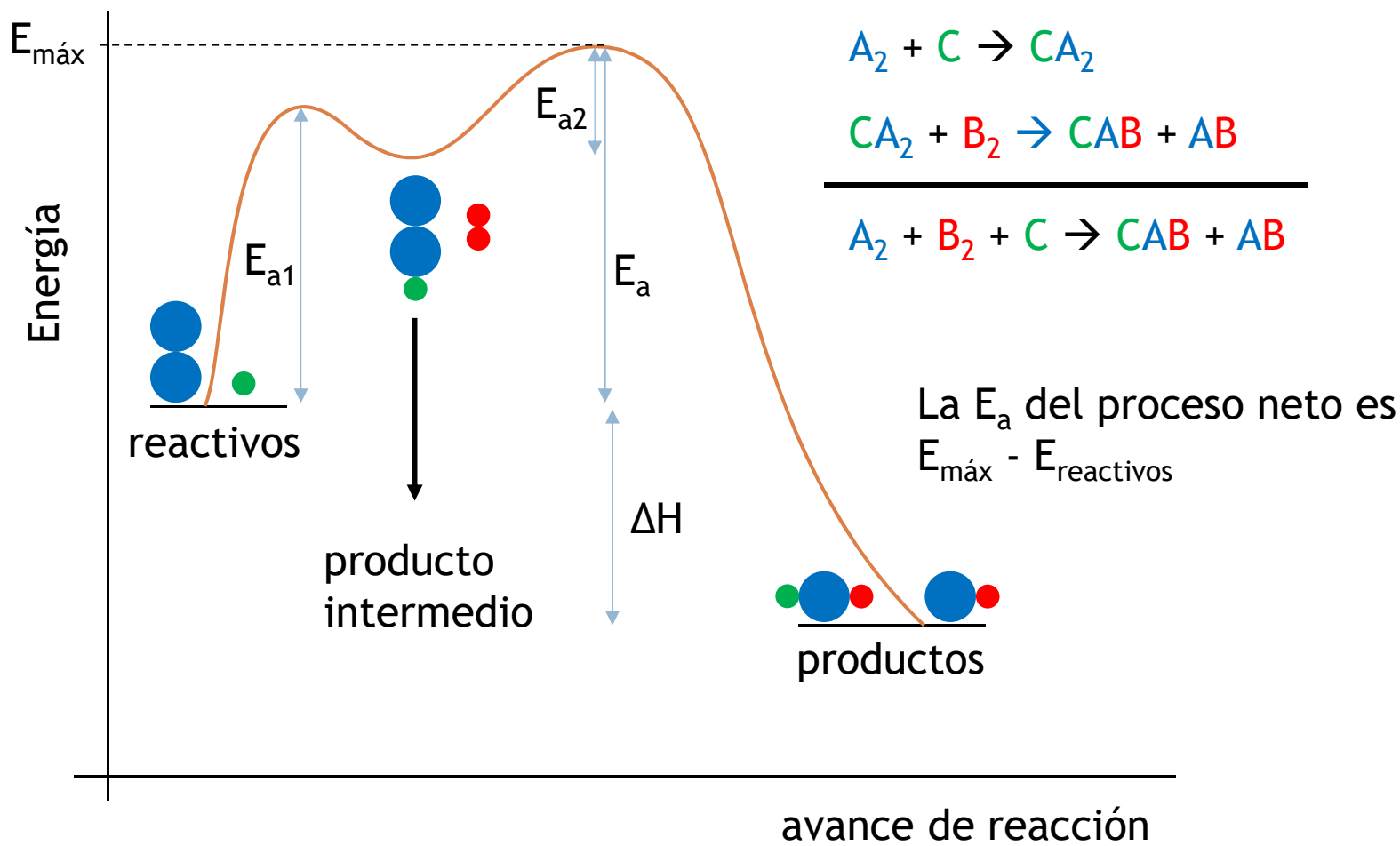


$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Diagrama de energía

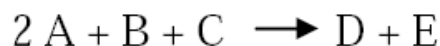


Mecanismo de reacción



Ejercicios de exámenes

7) (2,5 puntos) Usando los datos de la tabla que se muestra más abajo, para la siguiente reacción:



Experimento	[A] inicial	[B] inicial	[C] inicial	Velocidad inicial de formación de D
1	0.40 M	0.40 M	0.40 M	$4.8 \times 10^{-6} \text{ M}\cdot\text{min}^{-1}$
2	0.80 M	0.60 M	0.40 M	$19.2 \times 10^{-6} \text{ M}\cdot\text{min}^{-1}$
3	0.40 M	0.60 M	0.40 M	$4.8 \times 10^{-6} \text{ M}\cdot\text{min}^{-1}$
4	0.40 M	0.80 M	1.20 M	$14.4 \times 10^{-6} \text{ M}\cdot\text{min}^{-1}$

Determine el orden en cada uno de los reactivos, A, B y C, y el orden total de la reacción en la ecuación de velocidad.

Ejercicios de exámenes

7) (3 puntos) Se quiere determinar la cinética del siguiente proceso, que es dependiente, únicamente, del reactivo A y del reactivo B:

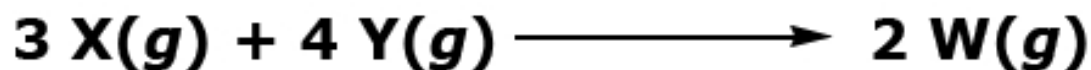


Para ello se realizan los siguientes experimentos:

Experimento	[A] (M)	[B] (M)	velocidad inicial de formación de C (M h ⁻¹)
1	1.0	1.0	0.8
2	3.0	1.0	2.4
3	1.0	2.0	3.2

- a) A partir de esos experimentos, indique la expresión de la ecuación de velocidad, incluyendo el:
- a.1) orden de cada uno de los reactantes; a.2) la constante de velocidad con sus unidades.
- b) Indique la concentración inicial de B, en M, necesaria para que el compuesto C se genere a una velocidad inicial de 6.4 M h⁻¹ cuando se trabaja con una concentración inicial de A de 0.10 M.

2) (1.5 puntos) La reacción



se analizó cinéticamente en cuatro condiciones y se obtuvieron los siguientes resultados:

Exp.	$[X]_{\text{inicial}} \text{ (M)}$	$[Y]_{\text{inicial}} \text{ (M)}$	$V_{\text{formación W}} \text{ (M s}^{-1}\text{)}$
1	0.02	0.01	0.01
2	0.08	0.02	0.16
3	0.10	0.01	0.25
4	0.08	0.08	0.16

Indique:

El orden respecto a X

El orden total de la reacción

La k de velocidad (con sus unidades)

Se obtuvieron los siguientes datos de la descomposición en fase gaseosa de dióxido de nitrógeno a 300°C, $\text{NO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$:

Tiempo (s)	$[\text{NO}_2]$ (M)
0.0	0.01000
50.0	0.00787
100.0	0.00649
200.0	0.00481
300.0	0.00380

¿De qué orden (primero o segundo) es la reacción respecto a NO_2 ?

La tabla siguiente muestra las constantes de velocidad del reacomodo del metil isonitrilo a diversas temperaturas (éstos son los datos de la figura 14.12):

Temperatura (°C)	k (s ⁻¹)
189.7	2.52×10^{-5}
198.9	5.25×10^{-5}
230.3	6.30×10^{-4}
251.2	3.16×10^{-3}

(a) Con base en estos datos, calcule la energía de activación de la reacción. (b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad a 430.0 K?