

# RESUMEN CHANG - CAPÍTULO 13

## CINÉTICA QUÍMICA

### VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN

→ cinética química: área de la química que tiene relación con la rapidez, o velocidad con que ocurre una reacción química.

→ cambio en la  $[ ]$  de un reactivo o de un producto con respecto del tiempo (M/s)

→ Para una reacción  $A \rightarrow B$ , la velocidad es:

$$\text{velocidad} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} \quad \text{velocidades promedio (en } \Delta t \text{)}$$

Hay  $\neq$  formas de medir la velocidad de una reacción en forma experimental:

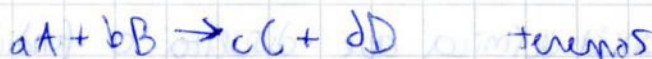
→ espectroscópicos: uno de los componentes de la reacción tiene un color determinado, y se puede medir con el espectrofotómetro

→ presión: cuando uno de los componentes es gaseoso, se usa el manómetro para medir la presión de este, y mediante la ecuación de los gases  $PV = nRT$  se calcula la  $[ ]$ .

$$P = \frac{n}{V} RT = [ \text{gas} ] RT$$

→ conductividad eléctrica: en disoluciones iónicas

RESUMEN: Para la reacción



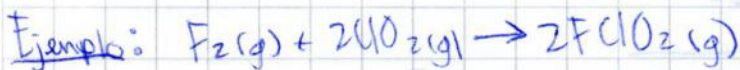
$$\text{velocidad} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

## LEY DE LA VELOCIDAD

→ expresa la relación de la velocidad de una reacción con la  $k$  de velocidad y la  $[ ]$  de los reactivos, elevados a una potencia.

$$\text{velocidad} = k [A]^x [B]^y$$

- $x$  e  $y$  se determinan experimentalmente
- $(x+y)$  corresponde al orden de reacción global
- para determinar  $x$  e  $y$ , se ve la dependencia de la velocidad inicial con las  $[ ]$ 's iniciales



Se tienen los sigtes. datos:

$[F_2]$ (M)	$[ClO_2]$ (M)	velocidad inicial (M/S)
0,10	0,010	$1,2 \cdot 10^{-3}$
0,10	0,040	$4,8 \cdot 10^{-3}$
0,20	0,010	$2,4 \cdot 10^{-3}$

donde la ley de velocidad está expresada como:

$$\text{velocidad} = k [F_2]^1 [ClO_2]^1, \text{ porque}$$

→ a  $[ClO_2]$  cte, si  $[F_2]$  aumenta al doble, la velocidad también

→ a  $[F_2]$  cte, si  $[ClO_2]$  aumenta al doble, la velocidad también

→ cuando una "semireacción" es de orden cero, es porque la reacción es independiente de la  $[ ]$  de esta.



## RELACIÓN ENTRE LA CONCENTRACIÓN DE REACTIVOS Y EL TIEMPO

→ Reacciones de primer orden: reacción cuya velocidad depende de la  $[A]$  de los reactivos elevada a la 1era potencia.

Téngase  $A \rightarrow B$ , donde la velocidad se puede expresar como:

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{y} \quad v = k[A] \rightarrow k = \frac{v}{[A]} = \frac{M/S}{M} = S^{-1}$$

entonces como  $-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]$  (\*), tenemos que

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

- (1)  $[A]$  en el tiempo  $t$   
 (2)  $[A]$  en el tiempo "cero"



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

$$y = mx + b$$

$$(*) \frac{d[A]}{dt} = -k[A]$$

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

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

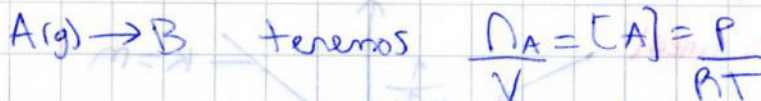
$$\ln [A]_t - \ln [A]_0 = -kt$$



× velocidad instantánea al tiempo  $t$  se obtiene con la  $m$

Para gases  $\ln P_t = -kt + \ln P_0$

porque  $PV = nRT$  y para una reacción



y luego  $\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = \ln \frac{P_t/RT}{P_0/RT} = \ln \frac{P_t}{P_0} = -kt$

### VIDA MEDIA DE REACCIÓN

$\rightarrow t_{1/2}$ : tiempo requerido para que la  $[ ]$  de uno de los reactivos disminuya a la mitad de su  $[ ]_i$ .

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

$\rightarrow$  NOTA: en una reacción de 1<sup>er</sup> orden, la vida media es independiente de la  $[ ]_i$ , y cte a cualquier  $T^0$

porque  $t = \ln \frac{[A]_0}{[A]_t} \cdot \frac{1}{k}$  y por definición de  $t_{1/2}$   $[A]_t = [A]_0 / 2$

$\rightarrow$  a menor vida media, mayor  $k$

$\rightarrow$  Reacciones de segundo orden: reacc. cuya velocidad depende de la  $[ ]$  de uno de los reactivos, elevada a la 2da potencia, o de la  $[ ]$  de 2 reactivos  $\neq$ , c/u elevado a la 1era potencia.

Para una reacción  $A \rightarrow \text{pcto}$  se tiene

$$k[A]^2 = \text{velocidad} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \cdot \text{donde } k \text{ tendrá unidades de } \frac{1}{M \cdot s}$$

y para una reacción  $A + B \rightarrow \text{pcto}$  tenemos

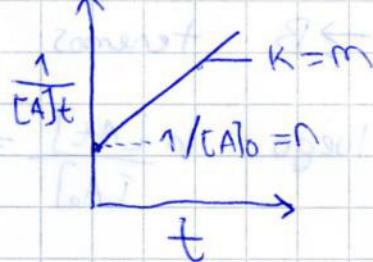
$$\text{velocidad} = k[A][B]$$



x que  $\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0} \Rightarrow \frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -k dt \int_0^t = \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

ecuación lineal



El  $t_{1/2}$ , aplicando su definición a la mencionada fórmula, ~~no~~ ~~siempre~~ podemos calcularlo como

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

→ Realizar medidas de  $t_{1/2}$  a  $\neq [ ]$  iniciales es una forma de distinguir entre una reacción de 1<sup>er</sup> y 2<sup>do</sup> orden

→ Reacciones de orden cero:

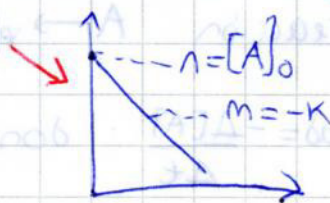
Para una reacción del tipo  $A \rightarrow$  pto de este orden, tenemos

$$velocidad = k[A]^0 = k$$

→ k independiente de la [ ] de los reactivos

A demás  $[A]_t = -kt + [A]_0$

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



## CONSTANTES DE VELOCIDAD Y SU DEPENDENCIA DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN Y DE LA TEMPERATURA

### Teoría de las colisiones en la cinética química:

Por esta teoría (básica, que cada colisión corresponde a una reacción a nivel molecular) se supone que

velocidad  $\propto$  número de colisiones  $\rightarrow$  porque en teoría siempre hay una reacción cuando chocan 2 moléculas  $\neq$

Si esto fuera cierto, la mayoría de las reacciones serían completadas casi instantáneamente.

Cuando <sup>parte de</sup> dos moléculas chocan, la  $E_c$  se convierte en  $E$  vibracional, la cual romperá los enlaces químicos, permitiendo la formación de p.dcto. Así, se requiere una cierta cantidad de  $E_c$  para que el choque sea efectivo. Esta se conoce como energía de activación

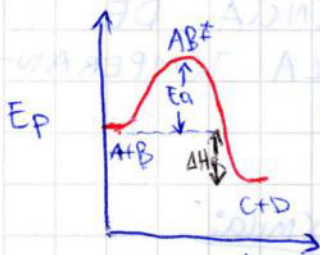
$\rightarrow (E_a)$ : cant. mínima de  $E$  que se requiere para iniciar una reacción química

Al chocar las moléculas forman un complejo activado. Este se simboliza como  $AB^\ddagger$



$\rightarrow$  (o estado de transición): especie formada temporalmente a partir de las moléculas reactivas, como resultado de la colisión, antes de formar el p.dcto.



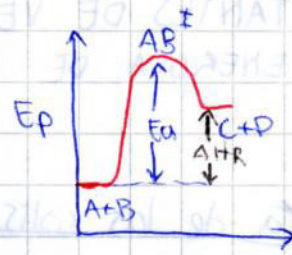


avance de la reacción

exotérmica

Si los p̄ctos son + estables, la reacción será exotérmica, mientras que si los reactivos son + estables, será endotérmica

$$\Delta E = E_{\text{p̄cto}} - E_{\text{reacción}}$$



avance de la reacción

endotérmica

→ Ecuación de Arrhenius: Expresa la dependencia que tiene

k con la T°

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

KJ/mol

8,314 J/K·mol

factor de frecuencia: representa la f de las colisiones

Se puede tratar como cte en un sist. de reaccs determinado en un amplio intervalo de T°

Si aplicamos ln a la ecuación

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

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

forma lineal

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$$

$$y = m \cdot x + n$$

NOTA: La velocidad de una reacción aumenta en un factor de  $\approx 2$ , o 3 veces por cada  $10^\circ\text{C}$

en gráfica de  $\ln k$  vs  $1/T$

Trabajando la mencionada ecuación para dos "reacciones"  $\neq$ , tenemos:

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \quad \text{y} \quad \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

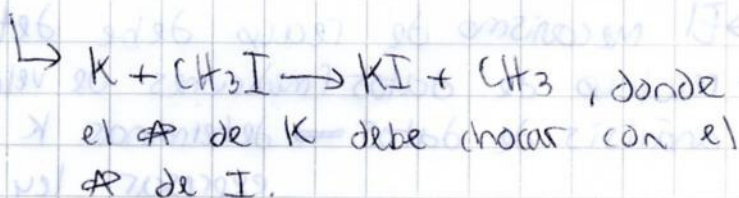
restando  $\ln k_2$  de  $\ln k_1$

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

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

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

→ En reacciones + complejas también debe considerarse para la efectividad de una reacción, el factor de orientación, esto es, como se orientan unas con otras moléculas reactivas. (Por ejemplo, que el  $A$  de una especie choque directo con el de otra)



## MECANISMOS DE REACCIÓN

- Pasos elementales: o reacciones elementales, son una serie de reacciones sencillas que representan el avance de la reacción global a nivel molecular. Se simbolizan con números romanos
- mecanismo de reacción: secuencia de pasos elementales que conducen a la formación del producto
- intermediarios: ~~etapas~~ compuestos que aparecen en el mecanismo de reacción, pero no en la ecuación global balanceada
- molecularidad de una reacción: n° de moléculas que reaccionan en un paso elemental.



- reacción bimolecular: paso elemental que implica dos moléculas.
- reacción unimolecular: paso elemental en el que sólo participa una molécula reaccionante
- reacciones termoleculares: reacciones donde participan 3 moléculas en un paso elemental. Son muy pocos probables.

### → Las leyes de velocidad y los pasos elementales:

→ En una reacción elemental (reacción de un solo paso elemental), el orden de la reacción corresponde al coeficiente estequiométrico de la ecuación.

→ En reacciones con + de un paso, la <sup>ley de</sup> velocidad se determina con el paso determinante de la velocidad  
 ↳ paso + lento de la secuencia de pasos que conducen a la formación del producto.

→ El mecanismo de reacción debe determinarse experimentalmente:

- recolección de datos (mediciones de velocidad)
- análisis de datos ⇒ determinar  $k$  y orden reacción, expresar ley de velocidad
- sugerir posible mecanismo, cuyos requisitos serán:
  - ~~medición de la velocidad de~~
  - la suma de los pasos elementales debe dar la ecuación global balanceada para la reacción
  - el paso determinante de la velocidad debe predecir la misma ley de velocidad que la determinada experimentalmente

### Ejemplos:

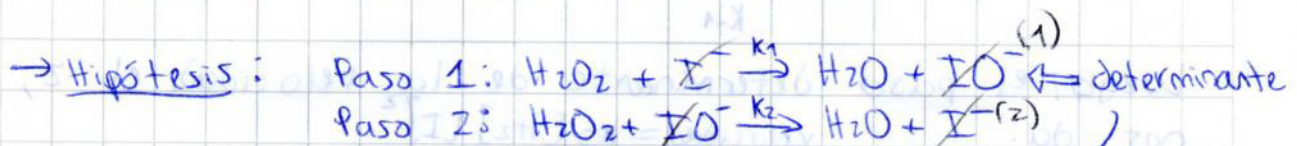
→ Descomposición del peróxido de hidrógeno:  
 reacción global:  $2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$

$$[v] \text{ velocidad (experimental)} = k [H_2O_2] [I^-]$$

→ Si la descomposición proviniera exclusivamente del  $H_2O_2$ , la reacción del  $H_2O_2$  sería de 2do orden (2 moléculas tienen que chocar)

→ Hay un  $I^-$  que sobra

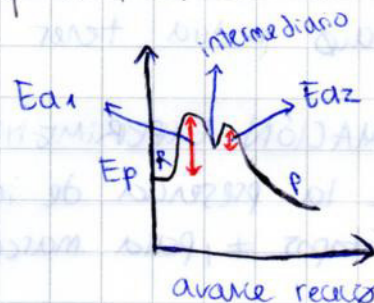
→ ¡La reacción debe llevarse a cabo en más de un paso elemental!



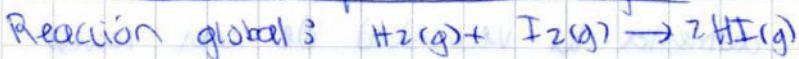
$$\text{velocidad} = k_1 [H_2O_2] [I^-] \quad (k_1 = k)$$

(1) intermediario: reacciona rápidamente formando los p.dtos.

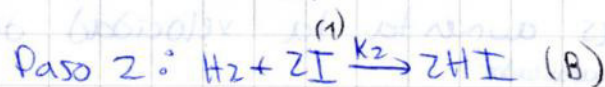
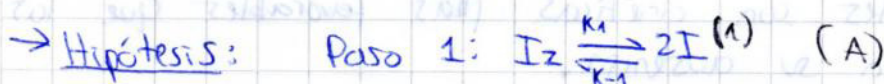
(2) catalizador: presente al inicio y al final de la reacción



→ Reacción del yoduro de hidrógeno:



$$\text{velocidad (experimental)} = k [H_2] [I_2]$$



(1) intermediarios



(A): Al inicio hay pocos I, luego va aumentando su [I] y disminuyendo la de I<sub>2</sub>, hasta alcanzar el equilibrio. Esto hace que la velocidad directa disminuya y que la inversa aumente, hasta que se igualen.

(B): Determinante; ~~se~~ persiste a través de la reacción. En equilibrio del paso 1, tenemos

$$k_1 [I_2] = k_{-1} [I]^2$$

$$[I]^2 = \frac{k_1}{k_{-1}} [I_2]$$

Luego, el paso determinante de la velocidad es el 2, nos da:

$$\text{velocidad} = k_2 [H_2] [I]^2$$

$$\text{velocidad} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}} [H_2] [I_2]$$

$$\text{velocidad} = k [H_2] [I_2] \rightarrow \text{calza con la ley de velocidad}$$

→ Una reacción podría tener más de un paso determinante

### CONFIRMACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS MECANISMOS DE REACCIÓN

→ Mediante la presencia de intermedios en la reacción

→ Con isótopos  $\neq$ , para marcar las moléculas

### CATÁLISIS

→ catalizador: sust. que aumenta la velocidad de una reacción química sin consumirse, puede recuperarse formando un intermediario, pero luego se regenera. Proporciona una serie de pasos elementales con cinéticas más favorables que las que existen en su ausencia.

→ Muchas veces aumenta la velocidad disminuyendo la E<sub>a</sub>

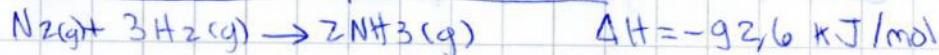




→ Catálisis heterogénea: reactivos y catalizador están en fases  $\neq$ , generalmente el catalizador es sólido y los reactivos gaseosos o líquidos.

Ejemplos:

→ Síntesis de Haber para el  $\text{NH}_3$ :



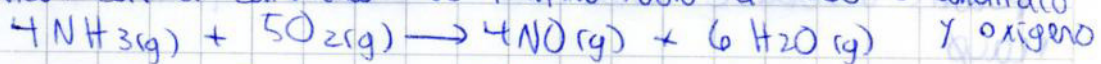
El catalizador corresponde a un sólido formado por hierro, con un pequeño % de  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con la reacción a  $500^\circ\text{C}$

↳  $T^\circ$  a la que se disocia el  $\text{N}_2$

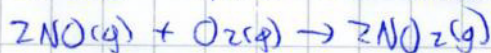
Cuando el  $\text{N}_2$  y el  $\text{H}_2$  se unen a la superficie del metal, sus enlaces covalentes se debilitan, generando moléculas atómicas. A estos  $500^\circ\text{C}$  el  $\text{H}$  y  $\text{N}$  son altamente reactivos, y se unen para formar  $\text{NH}_3$ .

→ proceso Ostwald para fabricar ácido nítrico:

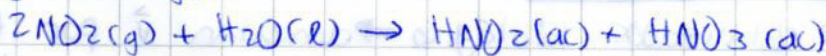
Se calientan con el catalizador de platino-rodio a  $900^\circ\text{C}$  amoníaco y oxígeno



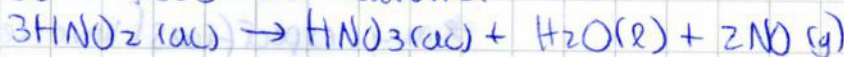
Luego el óxido nítrico se oxida (sin catálisis)



Se disuelve en agua



El ácido nítrico se calienta



↓  
reciclable

→ Convertidores catalíticos:

Los autos liberan gases como  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$  y otros hidrocarburos no quemados. El convertidor oxida el  $\text{CO}$  y los  $\text{HC}$  hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  y reduce el  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  a  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ . Esto se hace en 2 cámaras  $\neq$  debido a que en altas  $T^\circ$  aumenta la  $\text{p}(\text{CO}_2)$  de  $\text{NO}$ .

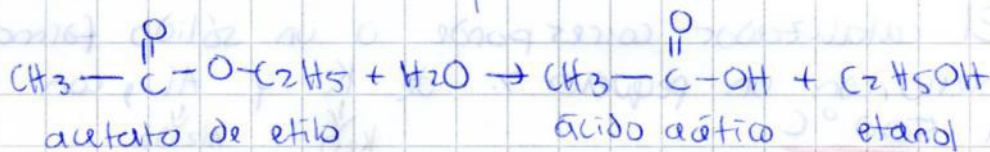


El catalizador de la 1era cámara es de Pt, Pd y Rhodio, mientras que el de la cámara que disocia el NO tiene un catalizador de metal de transición u óxido de este.

→ Catálisis homogénea: reactivos y catalizadores dispersos en una sola fase, gaseosa o líquida.

→ Destaca la catálisis ácida y básica.

Ejemplo:



sin catalizador

$$\text{velocidad} = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$$

con catalizador

$$\text{velocidad} = k_c [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] [\text{H}^+]$$

(ácido clorhídrico)

→ Ventajas:

- ° pueden llevarse a cabo en condiciones atmosféricas
- ° pueden diseñarse catalizadores selectivos para un tipo de reacción
- ° son + baratos los catalizadores

→ catálisis enzimática:

enzima ⇒ catalizador biológico ⇒ aumentan  $\bar{v}$  por factores de  $10^6 - 10^{10}$

⇒ muy específicas (llave-cerradura)

→ la enzima actúa solo en las moléculas sustratos (reactivos), dejando el resto del sist. inalterado.

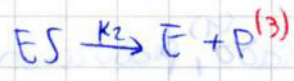
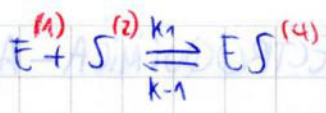
→ es homogénea (ambos en medio acuoso)

→ la enzima es una macromolécula proteica con 1 o + sitios activos, donde se efectúan las interacciones con los sustratos.

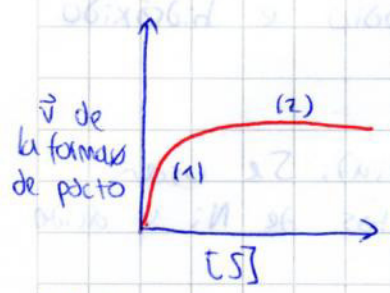
→ Una célula viva puede contener un promedio de 300 enzimas



→ Matemáticas



- (1) enzima
- (2) sustrato
- (3) p.c.f.d.
- (4) intermediario enzima-sustrato

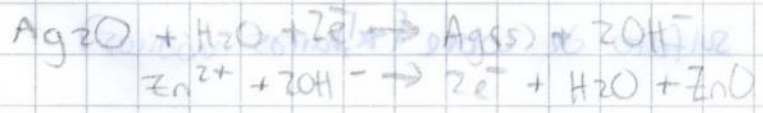
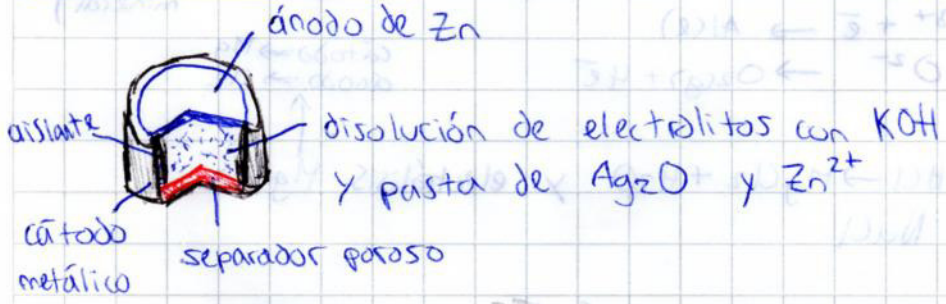


$$\text{velocidad} = \frac{\Delta [P]}{\Delta t} = k_2 [ES]$$

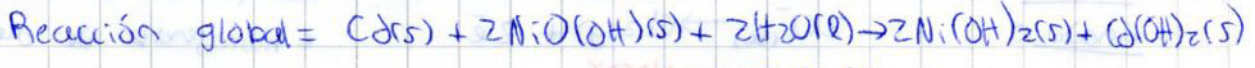
- (1) La  $v$  aumenta rápidamente al incrementarse la  $[S]$  del sustrato
- (2) todos los sitios activos están ocupados y la reacción se vuelve de orden cero respecto al sustrato

### ANEXO: ELECTROQUÍMICA - Baterías

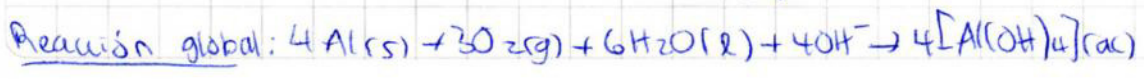
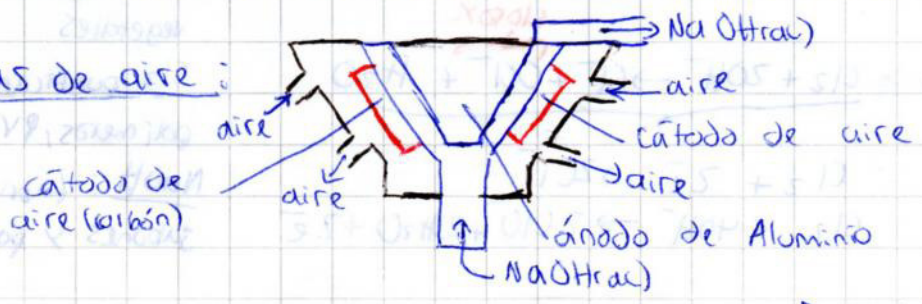
Pila de Plata-Zinc: similares a las de mercurio, pero contienen menos.



Pila de Níquel-Cadmio: recargables, de uso doméstico e industrial



### Baterías de aire:





## ANEXO 2: ELECTROQUÍMICA - Aplicaciones electrólisis

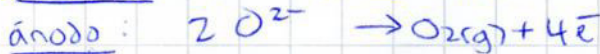
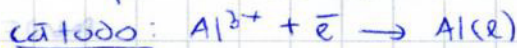
Industria: electro-platinado<sup>(1)</sup>, producción de metales<sup>(2)</sup>, refinamiento de cobre<sup>(3)</sup>, síntesis de hipoclorito de sodio e hidróxido de sodio<sup>(4)</sup>

(1): cromo (autos), Ag y Au (joyas y platería). Se usan principalmente cianuros de Au y Cd, sulfatos de Ni y ácido crómico

(2): como Na<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup> y Aluminio



Hall (1886) desarrolló un proceso electroquímico para obtener Al a partir de óxido de aluminio y criolite (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, mineral)



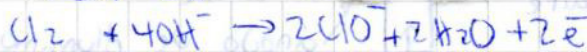
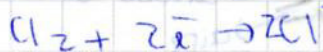
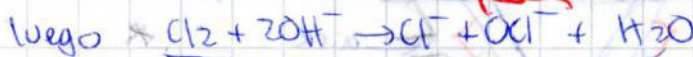
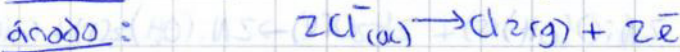
cátodo → Mg  
ánodo → Cl<sub>2</sub>

\*  $Mg(OH)_2 + HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O$  y electrólisis MgCl<sub>2</sub>

\* electrólisis NaCl

(3) A partir de sulfato de cobre (\*barras anódicas)

(4) A partir de salmueras. ⇒ NaOH y NaClO



H<sub>2</sub>: fabricación de NH<sub>3</sub>

e hidrogenar de dietos vegetales

Cl<sub>2</sub>: purificación de agua, polímeros, PVC, solventes

NaOH: fabricación de jabones y papel