

Cinética Química

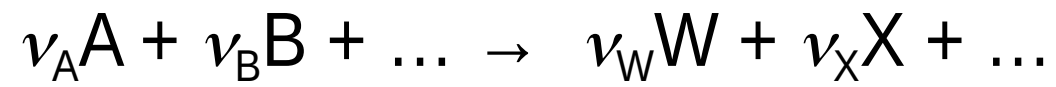
José Enrique Barquera Lozada

Lunes y Miércoles

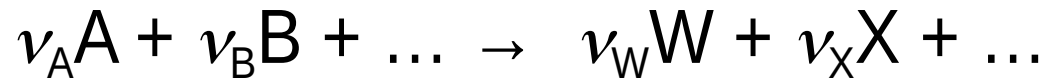
15:30 a 17:00

305

¿Qué estudia la cinética química?

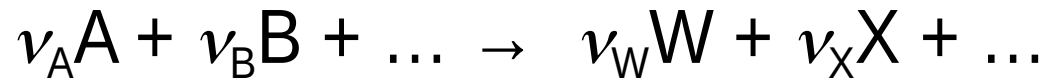


¿Qué estudia la cinética química?



- Reacciones fuera del equilibrio.
- El proceso de llegar de los reactivos a los productos.

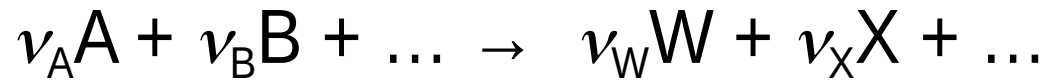
¿Qué estudia la cinética química?



- Reacciones fuera del equilibrio.
- El proceso de llegar de los reactivos a los productos.

¿Qué variable hay que tomar en cuenta?

¿Qué estudia la cinética química?

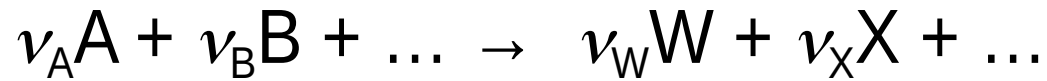


- Reacciones fuera del equilibrio.
- El proceso de llegar de los reactivos a los productos.

¿Qué variable hay que tomar en cuenta?

- Al tiempo

¿Qué estudia la cinética química?



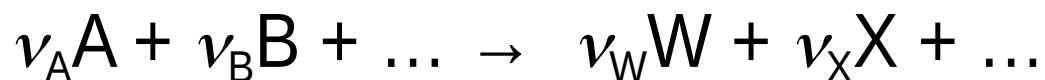
- Reacciones fuera del equilibrio.
- El proceso de llegar de los reactivos a los productos.

¿Qué variable hay que tomar en cuenta?

- Al tiempo

¿Porqué es importante estudiar la cinética si ya conocemos las constantes de equilibrio?

¿Qué estudia la cinética química?



- Reacciones fuera del equilibrio.
- El proceso de llegar de los reactivos a los productos.

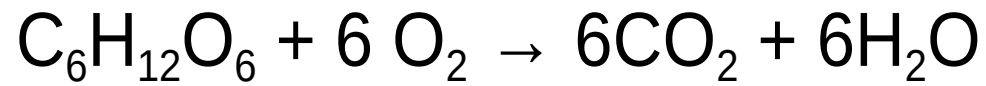
¿Qué variable hay que tomar en cuenta?

- Al tiempo

¿Porqué es importante estudiar la cinética si ya conocemos las constantes de equilibrio?

- La cinética nos dirá que tan rápido sucede una reacción.

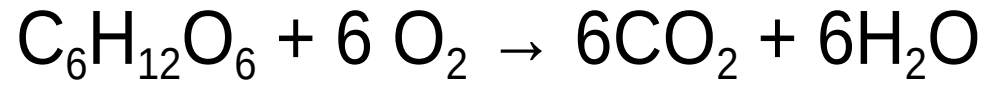
Por ejemplo:



Tiene un $\Delta G = -686$ kcal/mol

¿Por que $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ no arde espontaneamente ?

Por ejemplo:

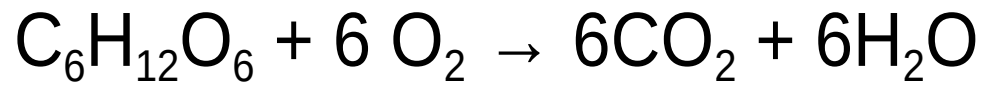


Tiene un $\Delta G = -686$ kcal/mol

¿Por que $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ no arde espontaneamente ?



Por ejemplo:

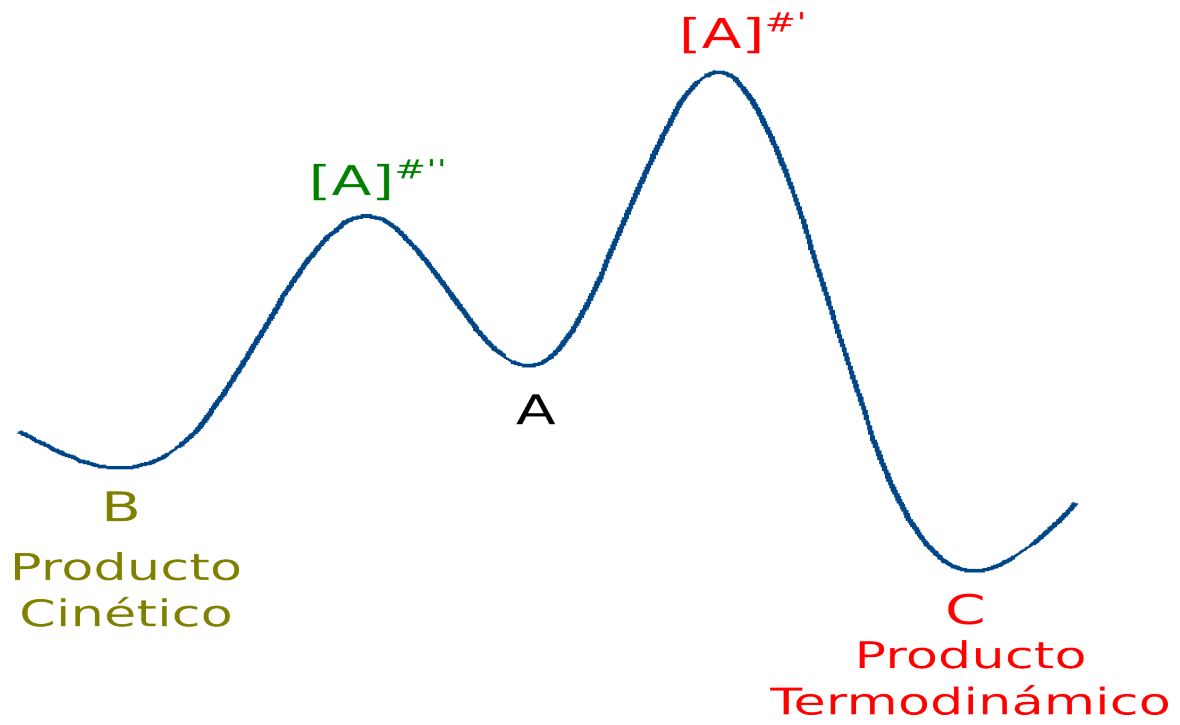


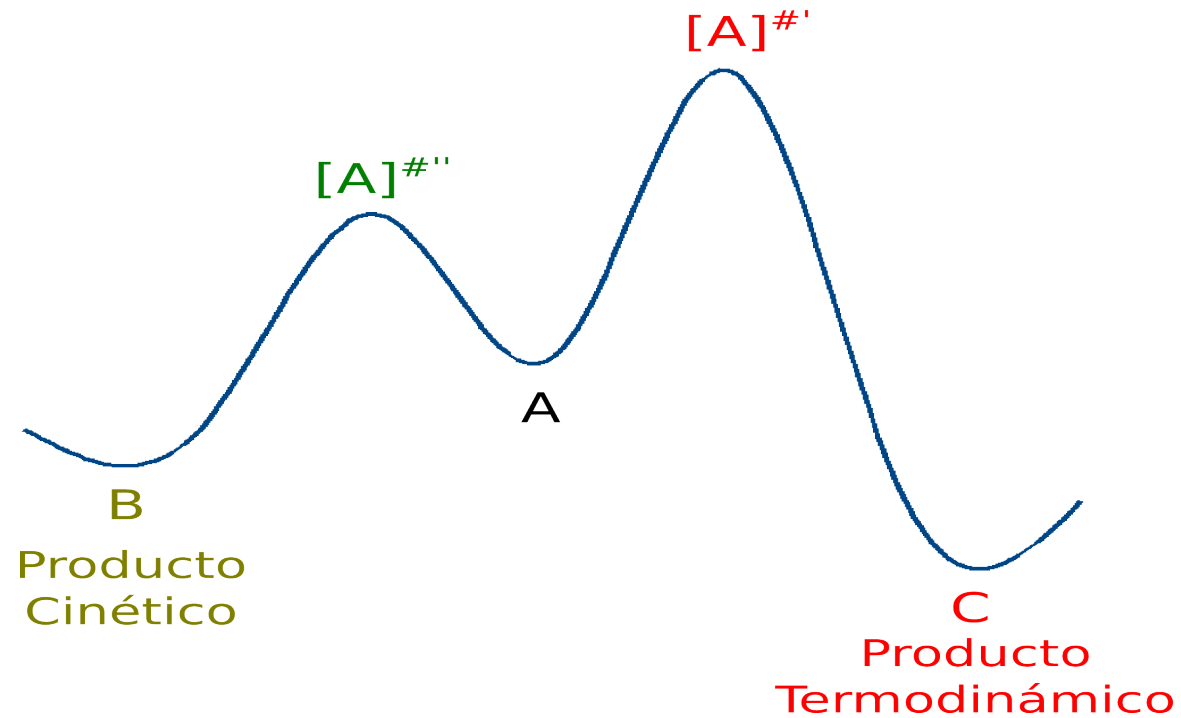
Tiene un $\Delta G = -686$ kcal/mol

¿Por que $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ no arde espontaneamente ?

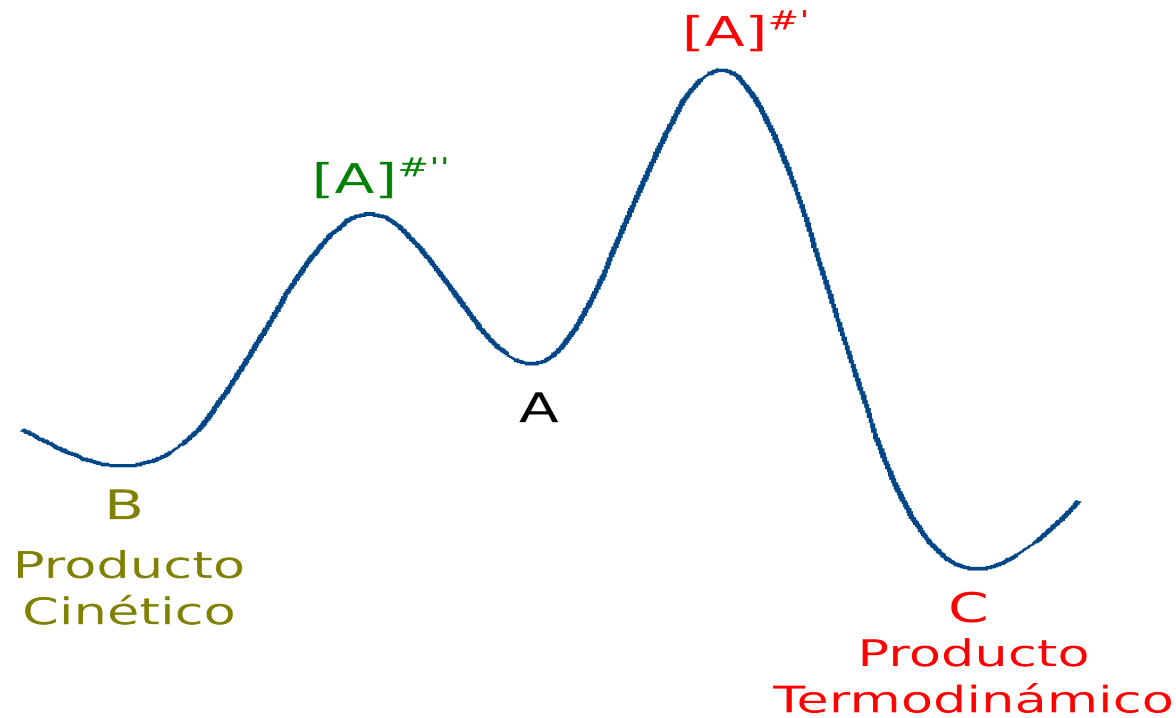


- Es una reacción muy lenta a temperatura ambiente



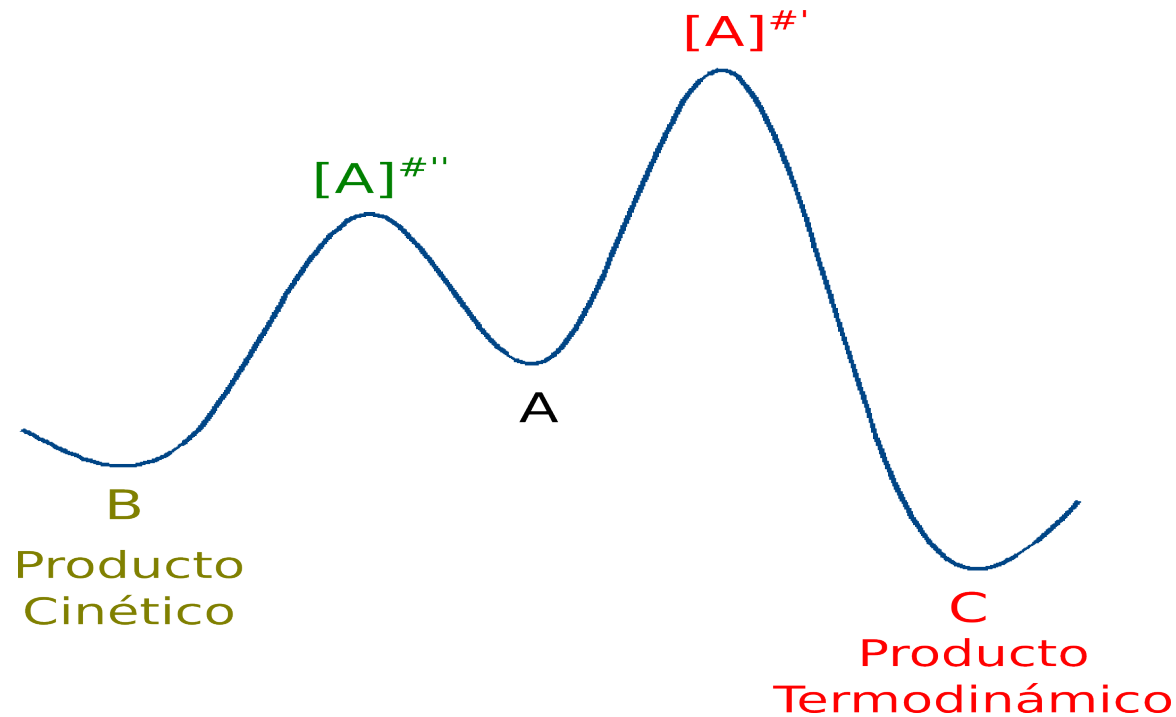


¿Que teoría se utiliza para describir a la cinética de una reacción?



¿Que teoría se utiliza para describir a la cinética de una reacción?

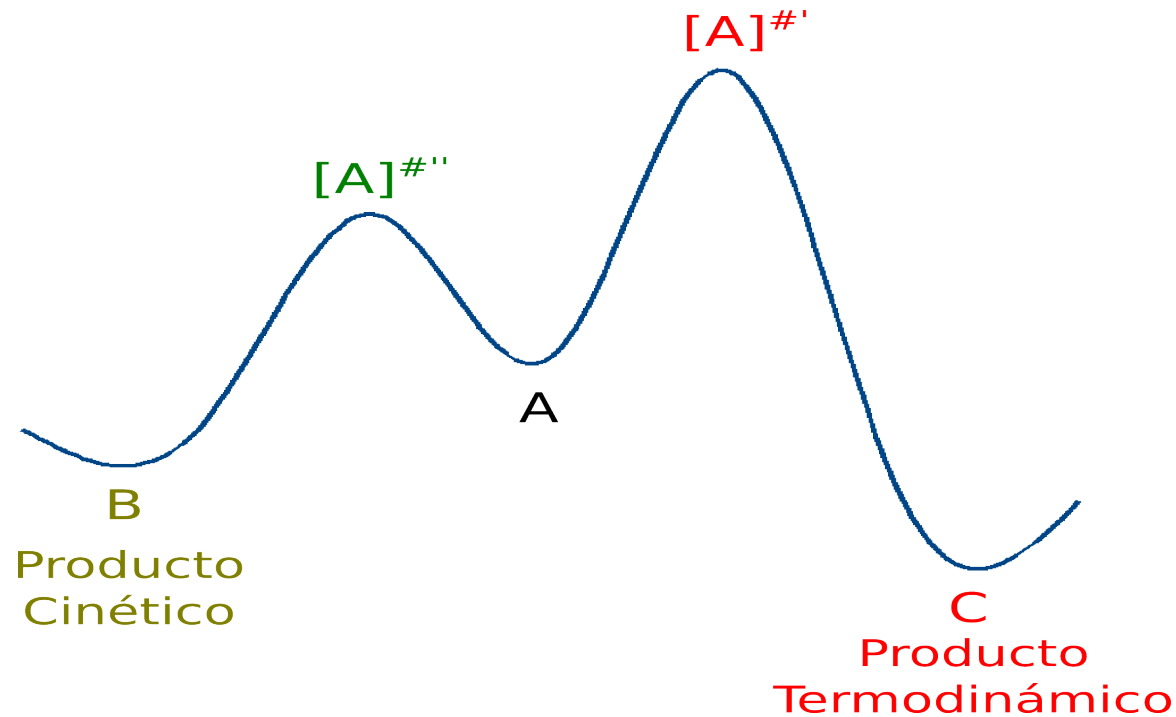
- Muchas, pero ninguna es perfecta



¿Que teoría se utiliza para describir a la cinética de una reacción?

- Muchas, pero ninguna es perfecta

¿Como son generadas las leyes que describen la cinética de una reacción?



¿Que teoría se utiliza para describir a la cinética de una reacción?

- Muchas, pero ninguna es perfecta

¿Como son generadas las leyes que describen la cinética de una reacción?

- De forma empírica

Algunos métodos para estudiar las reacciones son:

- Métodos Químicos (Análisis químico a distintos tiempos)
- Métodos Físicos (Medición de alguna propiedad física [p, V, v] a distintos tiempos)
- Métodos de Flujo

Algunos métodos para estudiar las reacciones son:

- Métodos Químicos (Análisis químico a distintos tiempos)
- Métodos Físicos (Medición de alguna propiedad física [p, V, v] a distintos tiempos)
- Métodos de Flujo

¿ Que es lo que se mide en todos estos métodos?

Algunos métodos para estudiar las reacciones son:

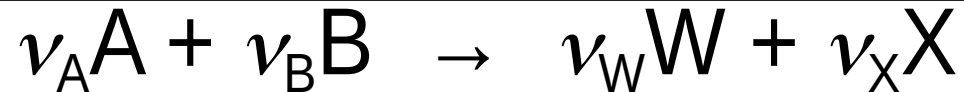
- Métodos Químicos (Análisis químico a distintos tiempos)
- Métodos Físicos (Medición de alguna propiedad física [p, V, ν] a distintos tiempos)
- Métodos de Flujo

¿ Que es lo que se mide en todos estos métodos?

- La concentración de los productos de forma directa o indirecta.

Medimos la concentración en función del tiempo o lo que es lo mismo la **Velocidad de reacción**

Velocidad de Reacción



A un tiempo t

$$n_A(t) = n_A(0) - \nu_A \xi(t) \quad n_W(t) = n_W(0) + \nu_W \xi(t)$$

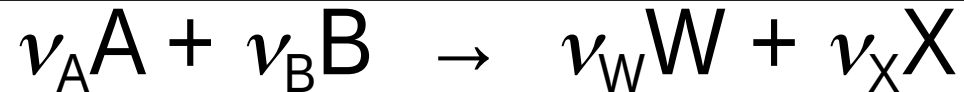
$$n_B(t) = n_B(0) - \nu_B \xi(t) \quad n_X(t) = n_X(0) + \nu_X \xi(t)$$

Como cambia n_j con respecto del tiempo

$$dn_A(t)/dt = -\nu_A d\xi(t)/dt \quad dn_W(t)/dt = \nu_W d\xi(t)/dt$$

$$dn_B(t)/dt = -\nu_B d\xi(t)/dt \quad dn_X(t)/dt = \nu_X d\xi(t)/dt$$

Velocidad de Reacción



A Volumen constante

$$d[A]/dt = - (\nu_A/V) d\xi(t)/dt$$

$$d[W]/dt = (\nu_W/V) d\xi(t)/dt$$

$$d[B]/dt = - (\nu_B/V) d\xi(t)/dt$$

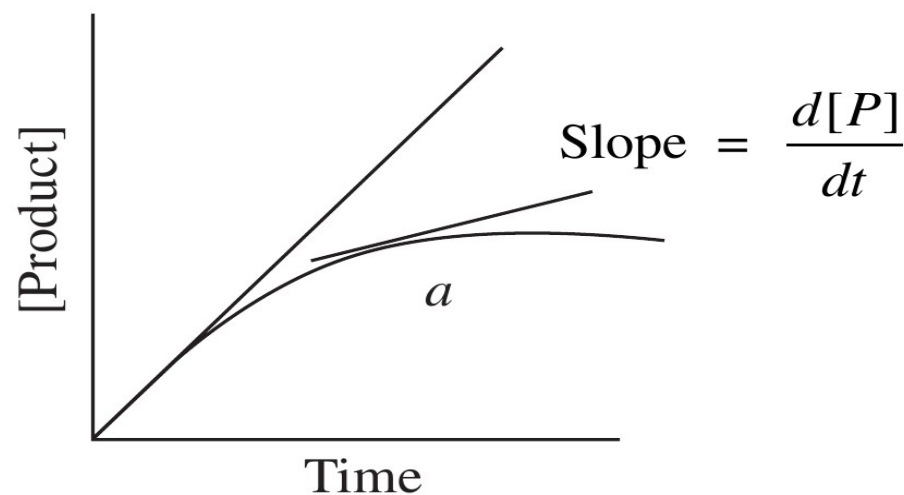
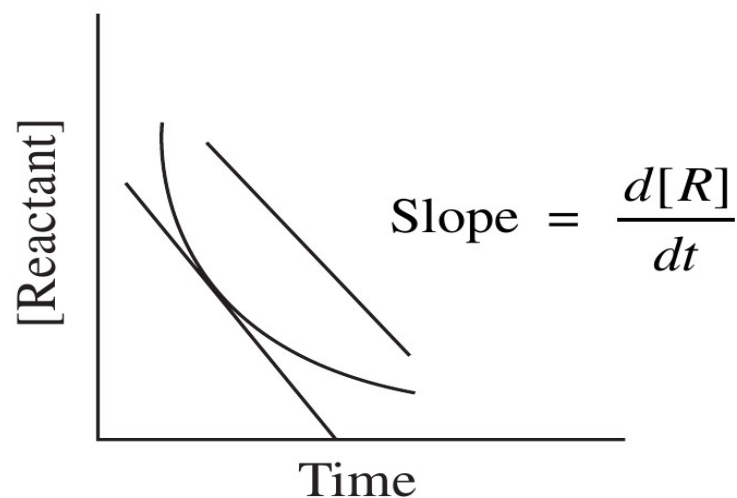
$$d[X]/dt = (\nu_X/V) d\xi(t)/dt$$

Entonces

$$\begin{aligned} v(t) = & - (1/\nu_A) d[A]/dt = - (1/\nu_B) d[B]/dt = \\ & (1/\nu_W) d[W]/dt = (1/\nu_X) d[X]/dt = (1/V) d\xi(t)/dt \end{aligned}$$

Velocidad de Reacción

Medimos la concentración en función del tiempo. La pendiente nos da la velocidad instantánea.



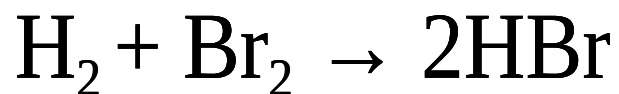
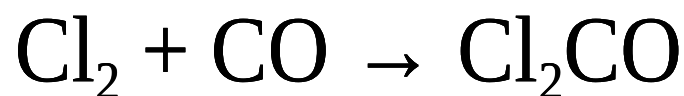
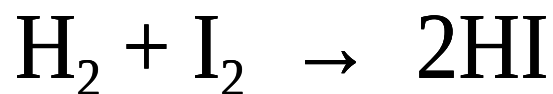
Ecuaciones cinéticas

Experimentalmente se ha encontrado que para una gran cantidad de reacciones:

$$v(t) = k [A]^{m_A} [B]^{m_B} \dots$$

Todos reactivos

Ejemplos:



$$v = k [\text{H}_2][\text{I}_2]$$

$$v = k [\text{Cl}_2]^{3/2} [\text{CO}]$$

$$v = \frac{k [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{(1 + j[\text{HBr}]/[\text{Br}_2])}$$

Orden de reacción

$$v(t) = k [A]^{m_A} [B]^{m_B} \dots$$

$$\text{Ord.Reac.} = m_A + m_B + \dots$$

Orden de reacción

$$v(t) = k [A]^{m_A} [B]^{m_B} \dots$$

$$\text{Ord.Reac.} = m_A + m_B + \dots$$

Orden	Unidades de k
0	$\text{dm}^{-3} \text{mol}^1 \text{s}^{-1}$
1	s^{-1}
2	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$

Molecularidad

$$v(t) = k [A]^{m_A} [B]^{m_B} \dots$$

$$\textit{molecularidad} = \nu_A + \nu_B + \dots$$

Todos reactivos

*No confundir molecularidad con
orden de reacción!*

Métodos para obtener la Ecuación cinética

$$v(t) = k [A]^{m_A} [B]^{m_B}$$

Si ponemos a A en exceso

$$v(t) = k' [B]^{m_B}$$

Se puede obtener m_B midiendo $v(t)$ en contra de [B]

Si se pone en exceso B se obtiene m_A .

A esto se le llama *método de aislamiento*

Métodos para obtener la Ecuación cinética

$$v(t) = k [A]^{m_A} [B]^{m_B} \quad \text{Orden } m_A + m_B$$

Si ponemos a A en exceso

$$v(t) = k' [B]^{m_B} \quad \text{pseudorden } m_B$$

Se puede obtener m_B midiendo $v(t)$ en contra de [B]

Si se pone en exceso B se obtiene m_A .

A esto se le llama *método de aislamiento*

Métodos para obtener la Ecuación cinética

Si uno de los reactivos no puede estar en exceso

$$- (1/\nu_A)d[A]/dt \approx - (1/\nu_A)\Delta[A]/\Delta t = k [A]^{m_A} [B]^{m_B}$$

Al inicio para dos experimentos (“j” y “k”) que solo se diferencian en $[B]_0$

$$v_j = - (1/\nu_A)(\Delta[A]/\Delta t)_j = k [A]_0^{m_A} [B]_{0j}^{m_B}$$

$$v_k = - (1/\nu_A)(\Delta[A]/\Delta t)_k = k [A]_0^{m_A} [B]_{0k}^{m_B}$$

Métodos para obtener la Ecuación cinética

Entonces

$$m_B = \ln(v_j/v_k)/\ln([B]_{0j}/[B]_{0k})$$

Ahora si el que es distinto en los dos experimentos es $[A]_0$ se obtiene m_A

A este se le llama *método de las rapideces iniciales*

Factores que afectan la medición de velocidades de reacción

Factores que afectan la medición de velocidades de reacción

- Reacciones laterales
- Impurezas
 - O_2 disuelto
 - Iones metálicos
 - Agua en disolventes no acuosos