



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"ARAGÓN"



QUÍMICA

TEMA VI. "CINÉTICA QUÍMICA"

María Alejandra Morales Ayala
alejandramoralesr0@aragon.unam.mx

TEMA VI. "CINÉTICA QUÍMICA"

Indicé

INTRODUCCIÓN	3
VI.1 LA VELOCIDAD DE LAS REACCIONES; CONCENTRACIÓN Y VELOCIDAD.	4
VI.2 LA ECUACIÓN DE VELOCIDAD DE REACCIÓN PARA REACCIONES DE UNA ETAPA.	9
VI.3 LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.	12
VI.4 EL EQUILIBRIO QUÍMICO COMO EQUILIBRIO DINÁMICO. LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO.	17
EJERCICIOS PROPUESTOS	19
BIBLIOGRAFÍA	20

TEMA VI. "CINÉTICA QUÍMICA"

INTRODUCCIÓN

La curiosidad del ser humano por saber por qué las reacciones químicas ocurren a diferentes rapidezces, ha llevado a la observación y el estudio de la cinética química, lo que ha permitido determinar, las características por las cuales se realizan unas más rápidamente que otras, por ejemplo, las reacciones de TNT y las reacciones nucleares en cadena, ocurren a una rapidez muy corta, del orden de 10^{-12} segundos. Otras, como la polimerización de cemento y la conversión de grafito a diamante, necesitan millones de años para completarse.

La velocidad de una reacción química, los factores que la afectan, así como el mecanismo constituyen su cinética, cuyo conocimiento y criterios de aplicación son de importancia en los procesos industriales y bioquímicos, como el diseño de fármacos, el control de la contaminación y el procesamiento de alimentos.

Por lo anterior, el presente trabajo tiene como objetivo *"Identificar la influencia de la concentración y de la temperatura en la rapidez de una reacción química, así como asociar un carácter dinámico al concepto de equilibrio"*. El manuscrito se estructura de la siguiente manera:

VI.1 LA VELOCIDAD DE LAS REACCIONES; CONCENTRACIÓN Y VELOCIDAD.

VI.2 LA ECUACIÓN DE VELOCIDAD DE REACCIÓN PARA REACCIONES DE UNA ETAPA.

VI.3 LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.

VI.4 EL EQUILIBRIO QUÍMICO COMO EQUILIBRIO DINÁMICO. LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO.

TEMA VI. "CINÉTICA QUÍMICA"

VI.1 LA VELOCIDAD DE LAS REACCIONES; CONCENTRACIÓN Y VELOCIDAD.

La **cinética química** es el área de la química que estudia *la velocidad, o rapidez*, con que ocurre una reacción química, es decir, al cambio en la concentración de un reactivo o de un producto con respecto del tiempo (M/s). Pero, además, estudia y desarrolla modelos de los mecanismos de dichas reacciones para poder explicar los resultados experimentales de las mediciones de dichas velocidades.

reactivos $\longrightarrow$ productos

Se puede seguir el progreso de una reacción, al medir, ya sea la disminución en la concentración de los reactivos, o el aumento en la concentración de los productos.

En la figura VI.1 y VI.2 se muestra la disminución del número de moléculas de A y el incremento en el número de moléculas de B con respecto del tiempo.

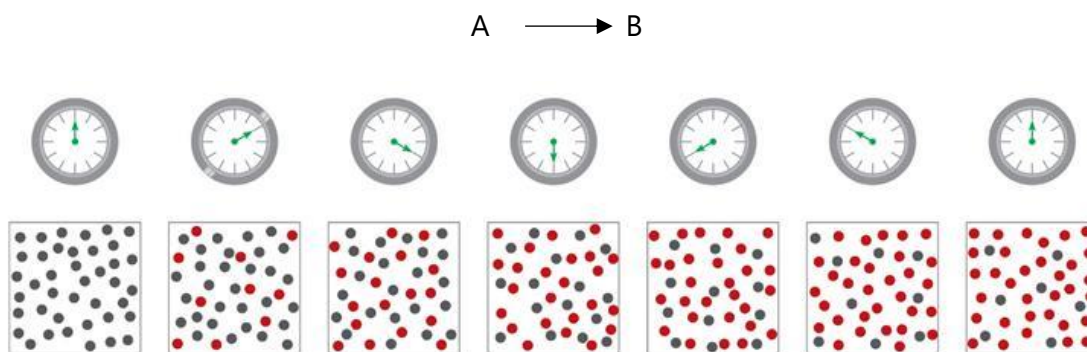


Figura VI.1 Avance de la reacción de A $\longrightarrow$ B a intervalos de 10 s, durante un periodo de 60 s. Inicialmente sólo están presentes las moléculas de A (esferas grises). Al avanzar el tiempo, se forman las moléculas de B (esferas rojas) (Chang, 2010).

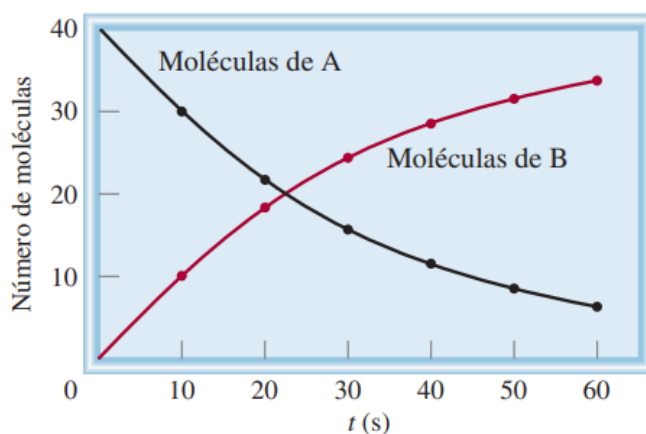


Figura VI.2 Rapidez de la reacción A $\longrightarrow$ B representada como la disminución de las moléculas de A con el tiempo y como el incremento de las moléculas de B con el tiempo (Chang, 2010).

TEMA VI. "CINÉTICA QUÍMICA"

La rapidez de reacción en términos del cambio en la concentración en cuanto al tiempo se expresa para la reacción $A \longrightarrow B$, como:

$$\text{rapidez} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \text{ o } \text{rapidez} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

donde $\Delta[A]$ y $\Delta[B]$ son los cambios en la concentración (molaridad) en determinado periodo Δt . Las unidades del cociente entre concentración y tiempo: $[(\text{Cantidad de materia})(\text{Volumen})^{-1}][\text{Tiempo}]^{-1}$, en el sistema internacional son: $\text{mol m}^{-3}\text{s}^{-1}$ y $\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$

El signo negativo, de la expresión de rapidez, indica que la concentración de $[A]$ disminuye a medida que aumenta el tiempo de la reacción. De manera alternativa, la rapidez puede describirse en términos $[B]$, en donde el signo positivo indica que la concentración del producto aumenta, al aumentar el tiempo de la reacción. Estas velocidades *son velocidades promedio porque representan el promedio durante cierto periodo Δt .*

Para determinar la rapidez de una reacción se mide la concentración del reactivo (o del producto) como una función del tiempo. En caso de las reacciones en disolución, la concentración de algunas especies se puede medir por métodos espectroscópicos. Las reacciones con gases el cambio de concentración puede determinarse por el cambio de presión obtenido por medio de un manómetro sujeto al recipiente en donde se efectuó la reacción.

En el caso, que experimentalmente, la rapidez sea proporcional a la concentración de $[A]$, e independiente de otras concentraciones de reactantes o productos. Entonces, la rapidez puede escribirse como:

$$\text{rapidez} \propto [A]$$

es decir,

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

donde el término ***k*** se conoce como constante de rapidez, una constante de la proporcionalidad entre la rapidez de la reacción y la concentración del reactivo.

Ejemplo 1:

En disoluciones acuosas, el bromo molecular reacciona con ácido fórmico (HCOOH):

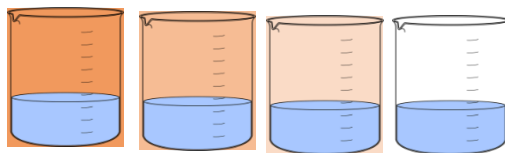
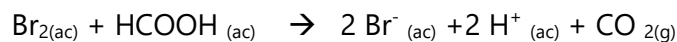


Figura V1.3 El bromo molecular tiene un color rojizo. La disminución en la concentración de bromo en el transcurso del tiempo está asociada a una pérdida de color.

TEMA VI. "CINÉTICA QUÍMICA"

La concentración de Br_2 disminuye con rapidez, y su color se desvanece (*Figura V1.3*). Esta pérdida de color y concentración se mide fácilmente con un espectrómetro, que registra la cantidad de luz visible que absorbe el bromo. Considerando que experimentalmente la rapidez es proporcional a la primera potencia de la concentración de Br_2 . Calcular la constante de rapidez para la reacción, a partir de los datos mostrados en la tabla para cada intervalo de tiempo.

Tiempo (s)	$[\text{Br}_2]$	Rapidez (M/s)
0	0.0120	4.2×10^{-5}
50	0.101	3.52×10^{-5}
100	0.00846	2.96×10^{-5}
200	0.00710	2.49×10^{-5}
250	0.00500	2.09×10^{-5}
300	0.00420	1.75×10^{-5}
350	0.00353	1.23×10^{-5}

Solución:

Calculando la constante de rapidez para cada intervalo, a partir de la ecuación siguiente

$$k = \frac{\text{rapidez}}{[\text{Br}_2]}$$

para $t=0$

$$k = \frac{4.2 \times 10^{-5} \text{ M}}{0.0120 \text{ M/s}} = 3.5 \times 10^{-3} \frac{1}{\text{s}}$$

para $t=50$

$$k = \frac{3.52 \times 10^{-5} \text{ M}}{0.101 \text{ M/s}} = 3.48 \times 10^{-3} \frac{1}{\text{s}}$$

para $t=100$

$$k = \frac{2.96 \times 10^{-5} \text{ M}}{0.00846 \text{ M/s}} = 3.49 \times 10^{-3} \frac{1}{\text{s}}$$

para $t=200$

$$k = \frac{2.49 \times 10^{-5} \text{ M}}{0.00710 \text{ M/s}} = 3.51 \times 10^{-3} \frac{1}{\text{s}}$$

para $t=300$

$$k = \frac{1.75 \times 10^{-5} \text{ M}}{0.00420 \text{ M/s}} = 4.17 \times 10^{-3} \frac{1}{\text{s}}$$

TEMA VI. "CINÉTICA QUÍMICA"

Es importante notar que k no se ve afectada por la concentración de Br_2 . La rapidez será mayor cuando la concentración sea mayor, y será menor a menores concentraciones de Br_2 , pero la relación rapidez/ $[\text{Br}_2]$ permanece igual mientras no cambie la temperatura.

Se puede utilizar los datos de cualquier valor de t para calcular k . Las pequeñas variaciones en los valores de k , se deben a desviaciones experimentales en las mediciones de rapidez.

Ejemplo 2:

Si uno de los productos o reactivos es un gas, se puede utilizar el manómetro para encontrar la rapidez de la reacción. Determinar la expresión de la rapidez de la descomposición del peróxido de hidrógeno a 20°C:



Solución

La rapidez de descomposición se determina midiendo la rapidez de formación de oxígeno mediante un manómetro. La presión de oxígeno puede convertirse fácilmente en concentración utilizando la ecuación de los gases ideales:

$$PV = nRT$$

Despejando P ,

$$P = \frac{n}{V}RT = [\text{O}_2]RT$$

donde n/V da la molaridad del oxígeno gaseoso. Al reacomodar la ecuación, obtenemos

$$[\text{O}_2] = \frac{1}{RT}P$$

Por lo tanto, la rapidez de la reacción, que está dada por la rapidez de producción de oxígeno, puede escribirse como:

$$\text{rapidez} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{RT} \frac{\Delta P}{\Delta t}$$

Rapidez de reacción y estequiometría

Las reacciones con estequiometría sencilla del tipo $\text{A} \rightarrow \text{B}$, la rapidez se expresa ya sea en términos de disminución de la concentración del reactivo con el tiempo, $-\Delta[\text{A}]/\Delta t$, o bien como el aumento de la concentración del producto con el tiempo, $\Delta[\text{B}]/\Delta t$. Para reacciones más complejas, se debe tener cuidado para escribir la expresión de la rapidez. Por ejemplo, la reacción:



TEMA VI. "CINÉTICA QUÍMICA"

En ella desaparecen dos moles de A por cada mol de B que se forma; esto es, la rapidez con la cual se forma B es la mitad de la rapidez con la cual A desaparece. De esta manera, la rapidez puede expresarse como:

$$rapidez = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \text{ o } rapidez = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

En general, para la reacción:

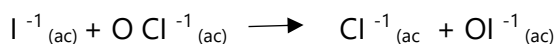


La rapidez está dada por:

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

Ejemplo 3:

Escribir a la expresión de rapidez para la siguiente reacción en función de la desaparición de los reactivos y de la aparición de los productos:



Solución

Para expresar la rapidez de la reacción en función del cambio en la concentración de un reactivo un producto con el tiempo, se necesita utilizar el signo adecuado (menos o más) y el recíproco del coeficiente estequiométrico.

Debido a que todos los coeficientes estequiométricos son iguales a uno la rapidez queda de la siguiente manera:

$$rapidez = -\frac{\Delta[I^{-1}]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[OCl^{-1}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[Cl^{-1}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[OI^{-1}]}{\Delta t}$$

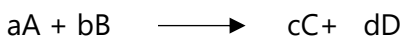
Ley de velocidades

Al expresar la rapidez de una reacción como función de las concentraciones de reactivos y productos, es preciso determinar cuál de los reactivos y los productos se encuentran incluidos en estos datos. No siempre resulta evidente, a partir de la ecuación balanceada, cuál de las especies afecta a la rapidez de la reacción. La expresión que da la rapidez de reacción como función de la concentración de cada una de las sustancias que influyen en la rapidez, se llama **ley de velocidades** de la reacción. Esta ley de velocidades debe determinarse experimentalmente, puesto que por lo común no puede deducirse de la ecuación estequiométrica (Ander, 1985).

TEMA VI. "CINÉTICA QUÍMICA"

VI.2 LA ECUACIÓN DE VELOCIDAD DE REACCIÓN PARA REACCIONES DE UNA ETAPA.

La ley de la rapidez expresa la relación de la rapidez de una reacción con la constante de rapidez y la concentración de los reactivos, elevados a alguna potencia



La ley de rapidez tiene la forma

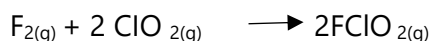
$$\text{rapidez} = k[A]^x [B]^y$$

Donde "x" y "y" son números que se determinan experimentalmente. Observar que, en general, "x" y "y" no son iguales a los coeficientes estequiométricos a y b.

Los exponentes, "x" y "y" especifican las relaciones entre las concentraciones de los reactivos A y B y la rapidez de la reacción. Al sumarlos, obtenemos **el orden de reacción** global, que se define como la suma de los exponentes a los que se elevan todas las concentraciones de reactivos que aparecen en la ley de rapidez.

Ejemplo 4:

Considerar la siguiente reacción entre el Flúor y el dióxido de cloro:



A partir de los datos de la rapidez para la formación de $FCLO_2$ (clorito de flúor), mostrados en la tabla, medidos a cierta temperatura, determine:

- La ley de rapidez
- El orden de la reacción y,
- La constante de rapidez

Datos de rapidez para la reacción F_2 y ClO_2			
Experimento	$[F_2](M)$	$[ClO_2](M)$	Rapidez inicial (M/s)
1	0.10	0.010	1.2×10^{-3}
2	0.10	0.040	4.8×10^{-3}
3	0.20	0.010	2.4×10^{-3}

Solución:

- Se plantea la ecuación de rapidez, para determinar el valor de los exponentes, "x" y "y".

$$\text{rapidez} = k[F_2]^x [ClO_2]^y$$

TEMA VI. "CINÉTICA QUÍMICA"

Al observar los valores del experimento 1 y 3, notar que, al duplicarse $[F_2]$ mientras se mantiene constante $[ClO_2]$, la rapidez de la reacción se duplica. Así, la rapidez es directamente proporcional a $[F_2]$. Lo cual se demuestra a continuación.

Analizando el experimento 1 y 3:

Se calcula el cociente de la rapidez del experimento 1 y 3:

$$\frac{\text{rapidez experimento 3}}{\text{rapidez experimento 2}} = \frac{0.2}{0.1} = 2$$

Por otra parte, como $[ClO_2]$ y k son constantes, se tiene que:

$$\frac{\text{rapidez experimento 3}}{\text{rapidez experimento 2}} = \frac{k[F_2]^x [ClO_2]^y}{k[F_2]^x [ClO_2]^y} = \frac{[F_2]^x}{[F_2]^x} = \left(\frac{0.2}{0.1}\right)^x$$

Entonces:

$$2 = 2^x$$

Despejando

$$x = 1$$

De forma semejante, los datos del experimento 1 y 2 muestran que al cuadruplicar $[ClO_2]$, manteniendo $[F_2]$ constante, la rapidez aumenta cuatro veces.

Analizando el experimento 1 y 2:

Se calcula el cociente de la rapidez del experimento 1 y 3:

$$\frac{\text{rapidez experimento 2}}{\text{rapidez experimento 1}} = \frac{0.4}{0.1} = 4$$

Por otra parte, como $[F_2]$ y k son constantes, se tiene que:

$$\frac{\text{rapidez experimento 2}}{\text{rapidez experimento 1}} = \frac{k[F_2]^x [ClO_2]^y}{k[F_2]^x [ClO_2]^y} = \frac{[ClO_2]^y}{[ClO_2]^y} = \left(\frac{0.4}{0.1}\right)^y$$

Entonces:

$$4 = 4^y$$

Despejando

$$y = 1$$

Estos resultados se resumen escribiendo la ley de rapidez como:

$$\text{rapidez} = k[F_2] [ClO_2]$$

- b) Debido a que tanto $[F_2]$ como $[ClO_2]$ están elevados a la primera potencia, la reacción es de primer orden respecto de F_2 , de primer orden respecto a ClO_2 y de segundo orden global. Observar que $[ClO_2]$ está elevado a la potencia 1 a

TEMA VI. "CINÉTICA QUÍMICA"

pesar de que su coeficiente estequiométrico en la ecuación global es 2. La igualdad entre el orden de reacción (primero) y el coeficiente estequiométrico (1) respecto de F_2 en este caso es una coincidencia.

- c) A partir de las concentraciones de los reactivos y de la rapidez inicial, también podemos calcular la constante de rapidez. Utilizando los primeros datos de la tabla, se escribe.

$$k = \frac{\text{rapidez}}{[F_2] [ClO_2]} = \frac{\text{rapidez}}{[F_2] [ClO_2]} = \frac{1.2 \times 10^{-3} M/s}{(0.1M)(0.010M)} = 1.2 \frac{1}{M \cdot s}$$

Orden de reacción

El orden de reacción permite comprender la dependencia de la reacción con las concentraciones de los reactivos. Suponer $x=1$ y $y=2$. La ley de rapidez para la reacción es:



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

Esta reacción es de primer orden en A, de segundo orden en B y de tercer orden global.

Si, para una cierta reacción, $x=0$ y $y=1$, la ecuación de la rapidez será

$$\text{rapidez} = k[A]^0 [B] = k[B]$$

Los siguientes puntos resumen el estudio de la ley de rapidez:

1. Las leyes de la rapidez siempre se determinan en forma experimental. A partir de las concentraciones de los reactivos y de la rapidez inicial es posible determinar el orden de una reacción y, por lo tanto, la constante de rapidez de la reacción.
2. El orden de una reacción siempre se define en términos de las concentraciones de los reactivos (no de los productos).
3. El orden de un reactivo no está relacionado con el coeficiente estequiométrico del reactivo en la reacción global balanceada.

Vida media de una reacción

La vida media de una reacción, $t_{1/2}$, es el tiempo requerido para que la concentración de un reactivo disminuya a la mitad de su valor inicial, la cual depende del orden de la reacción. En la tabla V1.1 se muestra para cada orden de reacción, la ley rapidez, la vida media, la relación entre la concentración de reactivos y el tiempo.

TEMA VI. "CINÉTICA QUÍMICA"

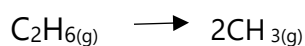
Orden	Ley de rapidez	Ecuación de tiempo vs concentración	Vida media
0	$\text{rapidez} = k$	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$
1	$\text{rapidez} = k[A]$	$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$	$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$
2	$\text{rapidez} = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

Tabla VI.1. Resumen de la cinética de las reacciones (Chang, 2010)

Donde $\ln$ es logaritmo natural, y $[A]_0$ y $[A]_t$ son las concentraciones de A, a los tiempos $t = 0$ y $t = t$, respectivamente. Debe aclararse que $t = 0$ no corresponde forzosamente al inicio del experimento; puede seleccionarse cualquier tiempo para empezar a medir el cambio en la concentración de A.

Ejemplo 5:

La descomposición del etano (C_2H_6) en radicales metilo es una reacción de primer orden, cuya constante de rapidez es de $5.36 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a 700°C . Calcule la vida media de la reacción en minutos.



Solución

Sabiendo que es una reacción de primer orden de la tabla VI.1 la vida media se calcula:

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

Sustituyendo valores,

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{5.36 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} = 1292.91 \text{ s} = 21.51 \text{ min}$$

VI.3 LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.

Factores que modifican la velocidad de una reacción química

Existen varios factores que afectan la velocidad de una reacción química, estos son: *la concentración de reactivos y productos, el estado físico de las especies que reacciona, la temperatura, tamaño de partículas y la presencia o ausencia de un catalizador*. Generalmente, resulta cierto que el aumento de la cantidad de reactivos y la temperatura, así como la adición de un catalizador apropiado, hacen aumentar la velocidad de la reacción (Bravo Trejo, 2009).

TEMA VI. "CINÉTICA QUÍMICA"

Naturaleza de los reactivos

Experimentalmente se ha comprobado que las reacciones en que se realizan en solución generalmente son instantáneas por los iones presentes. Por lo tanto, la energía de activación requerida, E_a , la formación de iones, la presencia de moléculas neutras y tipo de enlace, son algunas de las características de la naturaleza interna de los reactivos.

Tamaño de las partículas en reacciones heterogénea (superficie de contacto).

Las reacciones que se realicen en más de una fase se denominan procesos de reacción heterogéneas; en estos la reacción ocurre en la superficie de contacto entre las fases reaccionantes, por lo que la velocidad en ellas es proporcional a esta.

Sí una cierta masa se subdivide en partículas menores, el área de contacto aumenta por consiguiente a medida que el tamaño de la partícula disminuye, la velocidad de reacción aumenta pues el tamaño de las partículas es inversamente proporcionará la superficie de contacto. por ejemplo, la combustión de 1 kg de carbón vegetal en trozo durará más que 1 kg de este subdividido en tamaños más pequeños en cuyo caso será más rápido o incluso instantánea.

Catalizadores

Los catalizadores modifican la velocidad de las reacciones químicas, la adición de pequeñas cantidades de catalizador aumenta la velocidad. La elección del catalizador es a través de la experimentación y por lo general es específico de cada reacción, su empleo a escala industrial permite abatir costos y consumo de energía. El catalizador es una sustancia que se utiliza durante una reacción química, pero que se recupera químicamente sin cambios, al finalizar la reacción. (Ander, 1985).

Concentración

De forma experimental se ha encontrado que, en la mayoría de las reacciones químicas, un aumento en la concentración de, por lo menos, alguno de los reactivos, aumenta la velocidad de reacción, dado que, al aumentar el número de partículas reaccionantes, la posibilidad del número de choques entre estas será mayor y, por lo tanto, la velocidad también será mayor.

Temperatura

Cuando se aumenta la temperatura de un sistema de reacción, las partículas que integran los reactivos aumentan su energía cinética, lo que conlleva un aumento de probabilidad de choques y, en consecuencia, aquí un mayor número de partículas tenga la suficiente energía de activación para moverse con mayor rapidez chocando entre sí con más frecuencia en forma violenta y adecuada para producir una reacción química, aumentando su velocidad. Por lo anterior la velocidad de las reacciones químicas que no percibe a temperaturas normales aumenta notablemente, Pudiendo incluso llegar a ser explosivas a temperaturas elevadas. en términos generales, se ha observado que, por cada 10 °C de temperatura, la

TEMA VI. "CINÉTICA QUÍMICA"

velocidad se duplica. Mas adelante se presenta la ecuación que modela la dependencia de la rapidez con la temperatura.

Teoría de las colisiones en la cinética química

Las reacciones químicas son procesos en los cuales los átomos, las moléculas o los iones que constituyen a los reactivos se reacomodan al realizarse choques o colisiones entre dichas partículas, de esta consideración se deriva la teoría de colisiones, la cual permite entender un proceso químico a nivel microscópico (Bravo Trejo, 2009).

En términos de la teoría de las colisiones de la cinética química, la rapidez de una reacción es directamente proporcional al número de colisiones moleculares por segundo o a la frecuencia de las colisiones moleculares:

$$\text{rapidez} \propto \frac{\text{colisiones}}{s}$$

Esta relación explica la dependencia de la rapidez de reacción con la concentración. La teoría de las colisiones es intuitiva, pero la relación entre la rapidez y las colisiones moleculares es más complicada de lo que podría esperarse.

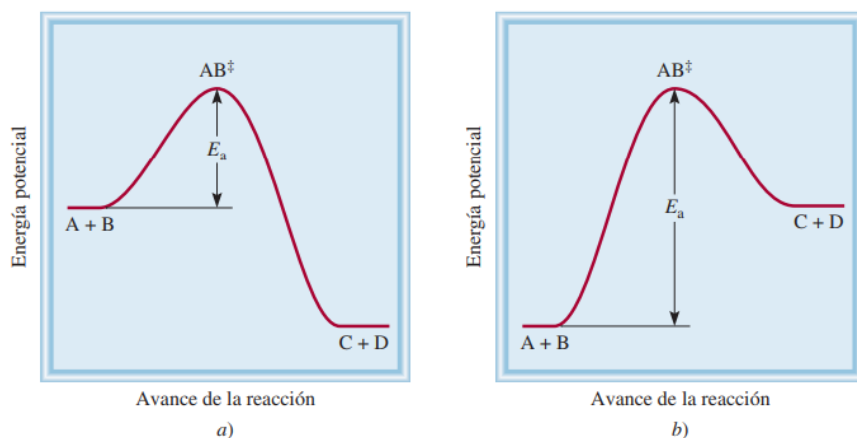


Figura VI.4 Perfiles de energía potencial para reacciones a) exotérmicas y b) endotérmicas. Estas gráficas muestran el cambio de energía potencial conforme los reactivos A y B se convierten en los productos C y D. El complejo activado (AB[‡]) es una especie altamente inestable con alta energía potencial. La energía de activación está definida por la reacción en el sentido de izquierda a derecha, tanto en a) como en b). Observe que los productos C y D son más estables que los reactivos en a) y menos estables que los reactivos en b) (Chang, 2010).

De acuerdo con esta teoría, para que dos sustancias reaccionen, es necesario que sus partículas choquen entre sí, aunque no todos los choques producen reacción, ya que sólo aquellas colisiones que se realizan con la orientación apropiada y con la energía mínima necesaria para el que el choque sea efectivo producirán reacción química, dicha energía se conoce como energía de activación, **E_a**. Cuando las moléculas chocan, forman un complejo

TEMA VI. "CINÉTICA QUÍMICA"

activado, también denominado estado de transición, que es una especie transitoria formada por las moléculas de los reactivos como resultado de una colisión, antes de que formen el producto.

Regularmente, una transformación química puede estar constituida de varias reacciones consecutivas donde cada una es un paso hacia la formación de los productos finales. Estos pasos para una reacción se conocen, como mecanismo de la reacción.

Influencia de la temperatura

La dependencia de la constante de rapidez de una reacción con respecto de la temperatura se expresa mediante la siguiente ecuación, conocida como la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

o

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

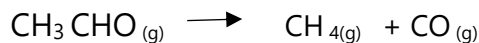
donde E_a es la energía de activación de la reacción (en kJ/mol), R es la constante de los gases (8.314 J/°K mol), T es la temperatura absoluta y e es la base de la escala de los logaritmos naturales. La cantidad A representa la frecuencia de las colisiones y se llama factor de frecuencia.

La ecuación de Arrhenius en forma logarítmica se ordena como la ecuación de una recta: Así pues, una gráfica de $\ln k$ contra $1/T$ da una línea recta cuya pendiente m es igual a E_a/R y cuya intersección b con la ordenada (el eje y) es $\ln A$.

$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$$
$$y = m x + b$$

Ejemplo 6:

Las constantes de rapidez para la descomposición del acetaldehído



Se midieron a cinco temperaturas diferentes. Los datos se presentan en la tabla. Trace una gráfica de $\ln k$ contra $1/T$ y determine la energía de activación (en kJ/mol) para la reacción. La reacción es de orden "3/2" en relación con CH_3CHO , por lo que k tiene como unidades $1/\text{M}^{-1/2} \text{ s}$.

TEMA VI. "CINÉTICA QUÍMICA"

k ($1/M^{1/2}.s$)	$T(^{\circ}K)$
0.011	700
0.035	730
0.105	760
0.343	790
0.789	810

Solución

De la ecuación de Arrhenius se calcula $\ln k$ y $1/T$ y se grafica.

$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$$

k ($1/M^{1/2}.s$)	$T(^{\circ}K)$	$\ln k$	$1/T$
0.011	700	-4.51	0.00143
0.035	730	-3.35	0.00137
0.105	760	-2.25	0.00132
0.343	790	-1.07	0.00127
0.789	810	-0.237	0.00123

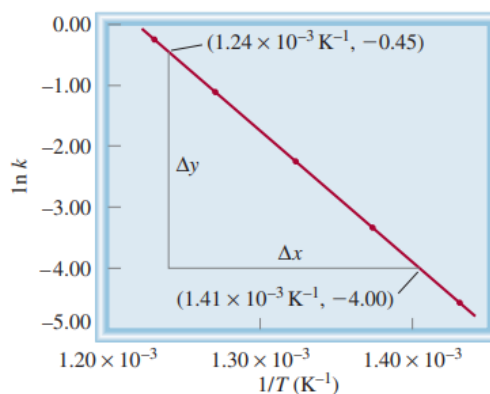


Figura VI.4 Diagrama de $\ln k$ contra $1/T$. La pendiente de la recta es igual a $-E_a/R$ (Chang, 2010)

Cálculo de la pendiente:

$$\text{pendiente} = \frac{-4 - (-0.45)}{(0.00141 - 0.00124)K^{-1}} = -2.09 \times 10^4 K$$

$$E_a = (8.314 \frac{J}{^{\circ}Kmol})(2.09 \times 10^4 K) = 1.74 \times 10^5 J/mol$$

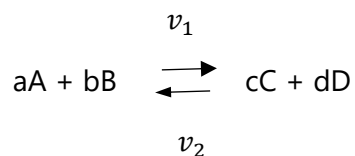
TEMA VI. "CINÉTICA QUÍMICA"

VI.4 EL EQUILIBRIO QUÍMICO COMO EQUILIBRIO DINÁMICO. LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO.

El equilibrio es un estado en el que no se observan cambios conforme el tiempo transcurre. Cuando una reacción química llega al estado de equilibrio, las concentraciones de reactivos y productos permanecen constantes en el tiempo, sin que se produzcan cambios visibles en el sistema. Sin embargo, a nivel molecular existe una gran actividad debido a que las moléculas de reactivos siguen formando moléculas de productos, y éstas a su vez reaccionan para formar moléculas de reactivos.

Pocas reacciones químicas se dan en una sola dirección (reacciones irreversibles). La mayoría son reversibles, al menos en cierto grado. Al inicio de un proceso reversible, la reacción lleva a la formación de productos. Tan pronto como se forman algunas moléculas de producto, comienza el proceso inverso: estas moléculas reaccionan y forman moléculas de reactivo. El equilibrio químico se alcanza cuando las rapidezces de las reacciones en un sentido y en otro se igualan, y las concentraciones de los reactivos y productos permanecen constantes.

La condición anterior fue concebida como **un equilibrio químico**. Supóngase que A y B pueden reaccionar para formar C y D, y así mismo C y D pueden hacerlo para formar A y B. Este fenómeno puede ser generalizado con la siguiente reacción de equilibrio:



donde a, b, c y d son coeficientes estequiométricos de las especies reactivas A, B, C y D. El punto de equilibrio depende de la velocidad a la que reaccionan A y B (velocidad 1) comparada con la velocidad a la que reaccionan C y D (velocidad 2). Para la reacción a una temperatura dada:

$$v_1 = k_1[A]^a [B]^b$$

$$v_2 = k_2[C]^c [D]^d$$

Considerando k_1/k_2 se tiene,

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1[A]^a [B]^b}{k_2[C]^c [D]^d} = K \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d}$$

Entonces,

$$K = \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d}$$

Donde K es la constante de equilibrio. El equilibrio químico, ocurre cuando dos reacciones reversibles tienen la misma velocidad, en ambos sentidos, manteniéndose la concentración

TEMA VI. "CINÉTICA QUÍMICA"

de reactivos y productos, constante en el tiempo. El equilibrio químico *es un proceso dinámico*.

La ecuación anterior es la expresión matemática de *la ley de acción de masas*, propuesta por los químicos noruegos Cato Guldberg y Peter Waage en 1864. Esta ley establece que *para una reacción reversible en equilibrio y a una temperatura constante, una relación determinada de concentraciones de reactivos y productos tiene un valor constante K (la constante de equilibrio)*.

La magnitud de la constante de equilibrio indica si una reacción en equilibrio es favorable a los productos o a los reactivos. Si K es mucho mayor que 1 (es decir, **$K \gg 1$**), el equilibrio se desplazará hacia la derecha y *favorecerá a los productos*. Por el contrario, si la constante de equilibrio es mucho menor que 1 (es decir, **$K \ll 1$**), el equilibrio se desplazará a la izquierda y *favorecerá a los reactivos*. En este contexto, cualquier número superior a 10 se considera que es mucho mayor a 1, y un número menor a 0.1 significa que es mucho menor que 1.

El término *equilibrio homogéneo* se aplica a las reacciones en las que todas las especies reactivas se encuentran en la misma fase y *equilibrio heterogéneo* cuando los reactivos y productos están en fases distintas.

Ejemplo 7:

La reacción reversible entre el dióxido de nitrógeno (NO_2) y el tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4). La disociación del N_2O_4 es un ejemplo de equilibrio homogéneo en fase gaseosa. Escribir la constante de equilibrio en términos de concentración y de presiones parciales:



Solución

Usando la expresión de la constante de equilibrio,

$$K = \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d}$$

El subíndice en K_c indica que las concentraciones de las especies reactivas se expresan en molaridad o moles por litro.

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

Las concentraciones de reactivos y productos en las reacciones de gases también se pueden expresar en términos de sus presiones parciales.

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

TEMA VI. "CINÉTICA QUÍMICA"

Ejemplo 8:

Como es de esperar, una reacción reversible en la que intervienen reactivos y productos en distintas fases conduce a un equilibrio heterogéneo. Escribir la constante de equilibrio.



Solución

Observas que se trata de equilibrio heterogéneo. Sin embargo, la "concentración" de un sólido, al igual que su densidad, es una propiedad intensiva y no depende de la cantidad de sustancia presente. Por ejemplo, la "concentración molar" del cobre (densidad 58.96 g/cm³) a 20°C es la misma, ya sea para 1 gramo o 1 tonelada del metal.

Por lo anterior, al usar la expresión de la constante de equilibrio, sólo se toma en cuenta las especies gaseosas.

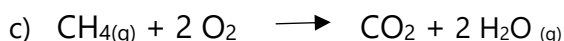
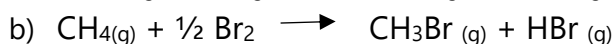
$$K = \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d}$$

Entonces,

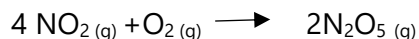
$$K = [\text{CO}_2]$$

EJERCICIOS PROPUESTOS

1. Escriba las expresiones de la rapidez para las siguientes reacciones en función de la desaparición de los reactivos y de la aparición de los productos:



2. Considere la siguiente reacción:

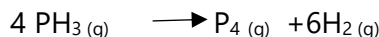


Suponga que, en un momento determinado durante la reacción, el oxígeno molecular está reaccionando con una rapidez de 0.024 M/s.

a) ¿Con qué rapidez se está formando el N₂O₅?

b) ¿Con qué rapidez está reaccionando el NO₂?

3. Considere la reacción



Suponga que, en un momento determinado durante la reacción, se está formando el hidrógeno molecular con una rapidez de 0.078 M/s.

TEMA VI. "CINÉTICA QUÍMICA"

- a) ¿A qué rapidez se está formando el P_4 ?
- b) ¿Con qué rapidez está reaccionando el PH_3 ?
4. La reacción del ion peroxodisulfato ($S_2O_8^{+2}$) con el ion yoduro (I^-) es:
- $$S_2O_8^{2-}{}_{(ac)} + 3I^-{}_{(ac)} \longrightarrow 2SO_4^{2-}{}_{(ac)} + I_3^-{}_{(ac)}$$

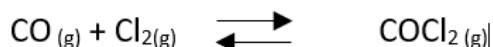
A partir de los siguientes valores medidos a cierta temperatura, determine la ley de rapidez y calcule su constante de rapidez.

Experimento	$[S_2O_8^{2-}](M)$	$[I^-](M)$	Rapidez inicial (M/s)
1	0.080	0.034	2.2×10^{-4}
2	0.080	0.017	1.1×10^{-4}
3	0.16	0.017	2.2×10^{-4}

5. Calcule la vida media de la descomposición de N_2O_5 , reacción de primer orden y $k = 5.7 \times 10^{-4} s^{-1}$.
6. La constante de rapidez de segundo orden de la descomposición del óxido nitroso (N_2O) en una molécula de nitrógeno y un átomo de oxígeno se ha medido a diferentes temperaturas:

$k (1/M.s)$	$T(^{\circ}C)$
0.00187	600
0.0113	650
0.0569	700
0.244	750

7. Para el siguiente sistema en equilibrio:



Se efectúa a $25^{\circ}C$ con una concentración molar de las sustancias presentes en la mezcla, con los siguientes valores: $[CO_{(g)}] = 0.05 \frac{mol}{L}$; $[Cl_{2(g)}] = 0.035 \frac{mol}{L}$ y $[COCl_{2(g)}] = 0.018 \frac{mol}{L}$. ¿Cuál es el valor de K a esta temperatura?

BIBLIOGRAFÍA

1. Ander, P. (1985). *Principios de Química*. CDMX: Limusa.
2. Chang, R. (2010). *Química*. México, D.F.: McGraw Hill, Décima edición.
3. Mariano, B. T. (2009). *Química I*. México, D.F.: Exodo.
4. Mortimer, C. E. (1983). *Química*. México: Grupo Editorial Iberoamérica.
5. Pérez, J. G. (2000). *Química, teoría y problemas*. México, D.F.: Alfaomega.