

Instituto Politécnico

Universidad Nacional de Rosario Universidad Nacional de

Cinética Química

Química General
e Inorgánica

Masterización: RECURSOS PEDAGÓGICOS



4º Año

Cód. 22402

Camila de la Horra



Dpto. de Tecnología de los Alimentos



Índice

1. Introducción: Cinética Química y Velocidad de reacción	2
2. Teoría de las colisiones.....	5
3. Factores fundamentales que influyen en la velocidad de las reacciones..	9
3.1. El estado físico de los reactivos:	9
3.2. La concentración de los reactivos:	9
3.3. Temperatura:	10
3.4. Catalizadores:	11
4. Cambio de la concentración con el tiempo.....	12
5. Determinación de los órdenes de reacción y la constante cinética:	
Método de las velocidades iniciales.	14
6. Actividades:.....	17
7. Referencias Bibliográficas.....	24

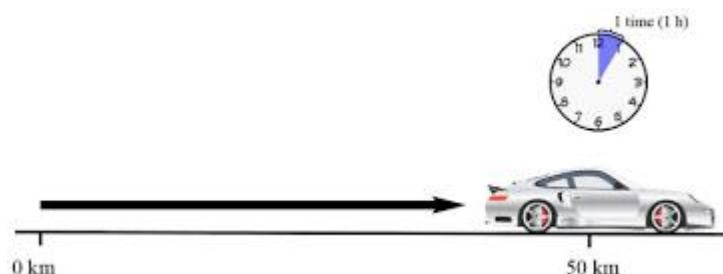
1. Introducción: Cinética Química y Velocidad de reacción

El estudio de las reacciones químicas se relaciona con la formación de sustancias nuevas a partir de un conjunto de reactivos. Es muy importante comprender la rapidez con la que ocurren estas reacciones. La velocidad con la que una reacción puede ocurrir va desde fracciones de segundo, como en algunas explosiones, a millones de años, como es el caso de la formación de diamantes.

Cuando hablamos de **cinética química** nos estamos refiriendo al estudio de las velocidades de reacción y a los factores que influyen en ellas. Es una rama de la química que estudia la velocidad a la que se produce una transformación química de sustancias. A su vez, identifica los factores que la modifican y determinan, provee fundamentos para explicar las observaciones y propone ecuaciones que permiten predecir la velocidad de ciertas reacciones específicas.

En los procesos de elaboración de alimentos es de fundamental importancia estudiar en profundidad la cinética química dado que resulta de gran utilidad para comprender y controlar los factores que determinan los tiempos de procesado, su velocidad de deterioro, las condiciones óptimas para su conservación y los tiempos de vida útil que pueden presentar una vez expendidos. También el estudio de las velocidades de reacción es de suma importancia para comprender el metabolismo, proceso que usan los organismos vivos para obtener o producir energía por medio de los alimentos que ingieren.

A continuación, definiremos el concepto de velocidad de una reacción química. La rapidez de un suceso se define como el cambio que ocurre en un determinado intervalo de tiempo. Por ejemplo: la rapidez de un auto se expresa como el cambio en la posición del auto a lo largo de cierto período de tiempo definido. Las unidades de esta magnitud, por lo tanto serán distancia/tiempo, por ejemplo km/h.





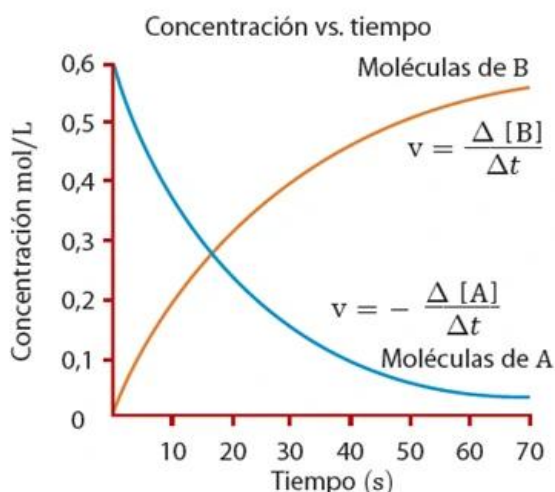
De modo análogo, **la rapidez de una reacción química, su velocidad de reacción, es el cambio de concentración de los reactivos o de los productos en un tiempo determinado, y las unidades correspondientes serán unidades de concentración sobre unidades de tiempo: por ejemplo, M/s (Molaridad/segundo).**

A medida que una reacción química se lleva a cabo, y conforme avanza el tiempo, la concentración de los reactivos disminuye y la de los productos aumenta. La velocidad de reacción se puede expresar como la aparición del producto B o la desaparición del reactivo A en función del tiempo. Puede representarse gráficamente de la siguiente manera:

Dada una reacción química genérica:



donde a y b son los respectivos coeficientes estequiométricos del reactivo A y del producto B.



La **velocidad media** se establece como la diferencia de concentraciones en un determinado tiempo, sobre la diferencia de esos tiempos.

$$\text{Velocidad media respecto de A: } - \frac{([A]_{t2} - [A]_{t1})}{t2 - t1}$$

$$\text{Velocidad media respecto de B: } \frac{([B]_{t2} - [B]_{t1})}{t2 - t1}$$

Para que ambos valores de velocidad resulten positivos, es necesario introducir el signo menos en la expresión de la velocidad media para el reactivo, ya que su concentración disminuye con el tiempo.

La determinación de la velocidad de una reacción se hace de manera empírica. Para conocer entonces la velocidad de la reacción es necesario llevar a cabo un experimento controlando el tiempo, con el fin de evaluar cómo varía la concentración de los reactivos o productos.

Como se puede notar en la gráfica anterior, la velocidad de reacción no es necesariamente constante, y la variación de la concentración no es obligatoriamente lineal. Es decir, en estos casos, la velocidad va a variar en cada uno de los distintos puntos de la reacción. La **velocidad instantánea**, medida en un momento específico, se determina a partir de la pendiente de la recta tangente de la curva en el punto que analicemos. Cuando nos referimos a la velocidad instantánea en el tiempo cero ($t=0$) estamos haciendo referencia a la **velocidad inicial** de la reacción.

El tiempo de **vida media** de una reacción ($t_{1/2}$) es el tiempo necesario para que la concentración de un reactivo descienda a la mitad de su valor inicial.

$$[A]_{t_{1/2}} = 0,5 \cdot [A]_0$$

El parámetro $t_{1/2}$ suele emplearse como una manera de describir la rapidez de una reacción y compararlo con la velocidad de otras reacciones. Cuando el tiempo de vida media es breve, la reacción es rápida.

¿Cómo influye la estequiometría en las velocidades de reacción? En la reacción hipotética $aA \rightarrow bB$, cuando los coeficientes estequiométricos a y b no equivalen a 1, en la fórmula de la velocidad de reacción debemos considerar estos coeficientes estequiométricos, resultando:

$$\text{Velocidad} = - \frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$



2. Teoría de las colisiones

La teoría de las colisiones es una teoría propuesta por Max Trautz y Gilbert N. Lewis en 1916 y 1918, respectivamente. Establece que, para que las especies químicas puedan reaccionar, es necesario en primer lugar que se produzca un encuentro entre ellas, es decir, que choquen. En segundo lugar, deben hacerlo en la orientación apropiada. Por último, esa colisión debe aportar una cierta energía mínima, denominada energía de activación.

Frecuencia de colisión:

A mayor concentración de los reactivos, mayor será la frecuencia con la que choquen las moléculas, porque hay más moléculas en el mismo volumen. Por otra parte, si se aumenta la temperatura, las partículas se desplazan con mayor rapidez, y por ello chocan con mayor frecuencia.

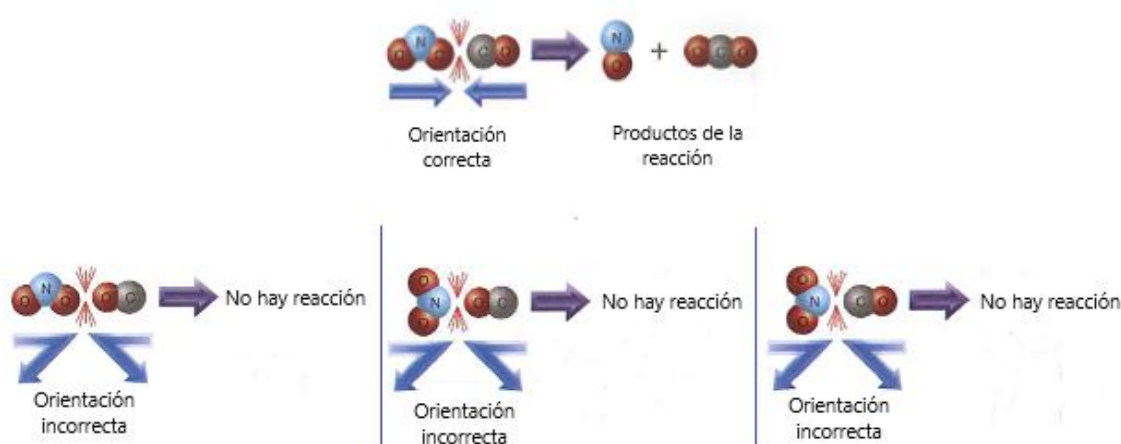
Orientación:

Al decir que la orientación influye en que las partículas reaccionen, nos referimos a que deben colisionar en una determinada posición relativa una a la otra para que la reacción efectivamente se produzca.

Ejemplificamos la condición de orientación con la siguiente reacción:



En esta reacción ocurre una transferencia de oxígeno del dióxido de nitrógeno al monóxido de carbono. Para que esta reacción se lleve a cabo es necesario que el átomo de oxígeno enlazado al nitrógeno choque con el átomo de carbono del CO. La imagen representa posibles choques y cuál es la orientación correcta para que la reacción sea efectiva.



Energía de activación:

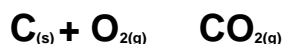
También es necesario que las moléculas choquen con una determinada energía. Es decir, deben poseer una cantidad específica de energía cinética mínima (de colisión) llamada **energía de activación** (E_a). El valor de esta energía depende específicamente de las moléculas participantes, y se usa para alargar, doblar o romper enlaces. Si la reacción no tiene energía suficiente, no va a ocurrir.

Cuando las reacciones tienen energías de activación pequeñas, suelen ocurrir instantáneamente. A medida que aumenta la energía de activación, aumenta el tiempo que tardan en iniciarse.

Usemos ahora como ejemplo otra reacción química que produce dióxido de carbono. En este caso analizamos el perfil de energía para la combustión de carbón vegetal.

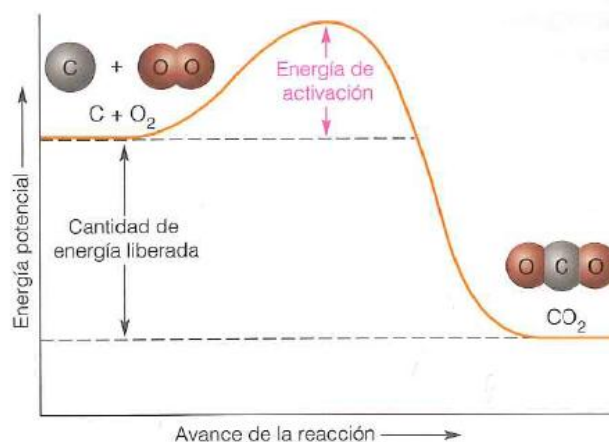


La reacción es la siguiente:



El carbono reacciona con el oxígeno y forma dióxido de carbono, provocando un desprendimiento de energía térmica. Si analizamos esta situación, vemos que el carbón no reacciona con rapidez a temperaturas ordinarias, sino que es necesario que su energía sea elevada hasta un valor específico que corresponde a la energía de activación. Una vez alcanzado este nivel, la energía liberada por la reacción hará que continúe.

Analizaremos entonces el perfil energético de la reacción.





En este caso, la diferencia energética entre los productos y los reactivos es menor a cero, negativa, por lo que hablaremos de energía liberada por la reacción. Cuando las reacciones liberan energía se denominan **exotérmicas**.

Si se nos presentase un caso en el que la diferencia de energía entre los productos y los reactivos es mayor a cero, es decir positiva, los productos se situarán energéticamente más arriba que los reactivos, y la reacción será **endotérmica**.

La barrera representa la energía necesaria para forzar a la molécula a pasar por el estado intermedio, relativamente inestable, hasta el producto final. La diferencia entre la energía de la molécula inicial y la máxima energía a lo largo de la trayectoria de reacción es la energía de activación (E_a). La disposición particular de los átomos en la cima de la barrera se conoce como el **complejo activado**, o estado de transición.

La velocidad de la reacción depende de la magnitud de la E_a ; en general, cuanto más pequeña es la E_a , tanto más rápida es la reacción. Adviértase que la reacción inversa será endotérmica. La barrera de activación de la reacción inversa es igual a la suma de E y E_a de la reacción directa.

¿Cómo adquiere una molécula en particular la energía suficiente para vencer la barrera de activación? Pues, chocando con otras moléculas. Según la teoría cinética de los gases, en un instante dado cualquiera, la energía de las moléculas está distribuida en un intervalo amplio de valores, esto es que algunas poseen valores de energía cinética más elevados que otras. Por su parte, a una temperatura más alta, una fracción mucho mayor de las moléculas tiene una energía cinética mayor que E_a , lo que origina una velocidad de reacción mucho más grande dado que son más las moléculas que dan choques efectivos. La fracción de moléculas que tiene una energía igual o mayor que E_a está dada por la expresión

$$f = e^{-E_a/RT}$$

Svante August Arrhenius observó que, en casi todas las reacciones, el aumento de velocidad con la temperatura no es lineal. Descubrió que, en su mayor parte, los datos de reacción obedecían una ecuación basada en tres factores:

-) La fracción de moléculas con energía igual a E_a o mayor
-) El número de colisiones que ocurren por segundo
-) La fracción de las colisiones con la orientación apropiada

Estos tres factores se encuentran incorporados en la **ecuación de Arrhenius**:

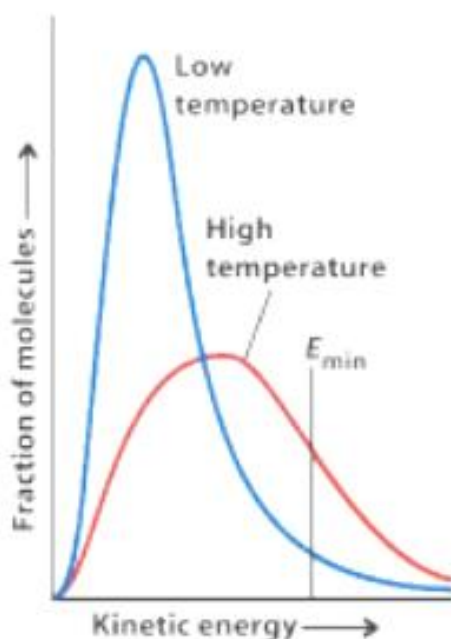
$$k = A e^{-E_a/RT}$$

En esta ecuación k es la constante de velocidad; E_a , la energía de activación; R , la constante de los gases (8.314 J/mol-K) y T , la temperatura absoluta. El factor de frecuencia, A , se mantiene casi constante al variar la temperatura: está relacionado con la frecuencia de colisión y con la probabilidad de que las colisiones tengan una orientación favorable para reaccionar. Conforme la magnitud de E_a aumenta, k disminuye porque la fracción de moléculas con la energía necesaria es más pequeña. De este modo, la velocidad de reacción disminuye conforme E_a aumenta.

La ecuación de Arrhenius es de suma importancia porque permite predecir de manera clara y sencilla el **efecto de la temperatura sobre la constante de velocidad**, y por lo tanto sobre la velocidad de reacción.

Esta es la gráfica de **distribución de velocidades moleculares de Maxwell-Boltzmann**.

Muestra que, para un gas a una temperatura dada:



- Son muy bajos los porcentajes de moléculas que poseen velocidades o energías cinéticas cercanas a cero,



- Son muy bajos los porcentajes de moléculas que poseen valores de velocidades cercanos al máximo valor

- El mayor porcentaje de moléculas tiene valores de velocidades cercanos al valor más probable, el que, a su vez, sin ser la media, es un valor intermedio entre cero y el valor máximo

- Al aumentar la temperatura de la sustancia, la distribución de velocidades se modifica: en el gráfico puede apreciarse cómo el máximo se presenta más a la derecha y tiene menor altura.

Siendo así, este condicionamiento impone la siguiente restricción: solamente podrá reaccionar un cierto porcentaje de las partículas de reactivos. Resumiendo, no reaccionan todas las partículas de reactivos que chocan sino una fracción de ellas, esto es, las que tienen la energía cinética requerida.

3. Factores fundamentales que influyen en la velocidad de las reacciones

Debido a que en las reacciones se rompen y se forman enlaces, su rapidez depende de la naturaleza de los reactivos mismos. Existen cuatro factores que influyen en la determinación de la velocidad de reacción:

3.1. El estado físico de los reactivos:

Para que una reacción ocurra es necesario, como vimos anteriormente, que las moléculas de los reactivos se encuentren con la orientación correcta y con la energía mínima necesaria. Si las moléculas chocan con mayor facilidad, la reacción ocurre con mayor rapidez. Cuando los reactivos se encuentran en fases diferentes, es decir, en un sistema heterogéneo (por ejemplo, si uno es un gas y otro un sólido), la velocidad de reacción se ve determinada por la superficie de contacto. Por lo tanto, las reacciones en las que intervienen sólidos tienden a avanzar más rápido si se aumenta el área superficial del sólido. Por ejemplo, un medicamento en forma de tableta se disuelve en el estómago y entra en el torrente sanguíneo con más lentitud que el mismo medicamento en forma de polvo fino.

3.2. La concentración de los reactivos:

Casi todas las reacciones químicas se llevan a cabo con más rapidez si se aumenta la concentración de uno o más de los reactivos. Cuando se aumenta la concentración, se aumenta la cantidad de partículas, por lo tanto aumenta la frecuencia de colisión, implicando un aumento de la velocidad de reacción. Por ejemplo, la lana de acero arde con dificultad en el aire, que contiene 20% de O₂, pero se enciende con llama blanca y brillante en oxígeno puro. A medida

que la concentración aumenta, la frecuencia de colisión de las moléculas también, lo que origina velocidades mayores.

La ecuación que muestra el efecto de la concentración de los reactivos en la velocidad de reacción se denomina **ecuación de velocidad**. Analicemos la reacción genérica:



La ecuación de velocidad tendrá la siguiente expresión:

$$\text{Velocidad} = k [A]^m [B]^n$$

La constante k en la ecuación de velocidad recibe el nombre de constante de velocidad, y su magnitud depende de la temperatura. Los exponentes m y n reciben el nombre de **órdenes de reacción**, y suelen ser números enteros y pequeños. El **orden general de reacción** es la suma de los órdenes respecto a cada reactivo de la ecuación de velocidad. Los valores de los órdenes se determinan experimentalmente.

Veamos un ejemplo:

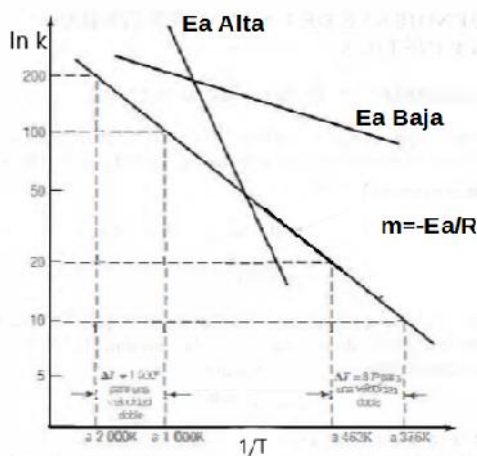
Consideremos la reacción entre el catión amonio y el anión nitrito. Dicha reacción tendrá la siguiente expresión de velocidad:

$$\text{Velocidad} = k [\text{NH}_4^+] [\text{NO}_2^-]$$

Los exponentes de $[\text{NH}_4^+]$ y de $[\text{NO}_2^-]$ son uno para ambas especies, por lo tanto la velocidad es de primer orden con respecto a ambos reactivos, mientras que el orden global de la reacción, la suma de los órdenes de los reactivos ($1+1=2$), es dos. La reacción es de segundo orden global.

3.3. Temperatura:

La velocidad de las reacciones químicas también aumenta con la temperatura. Al aumentar la temperatura de las partículas, les entregamos energía en forma de calor que estas transforman en energía cinética. Al moverse con mayor rapidez, los choques ocurrirán con mayor frecuencia. Cuando refrigeramos perecederos, por ejemplo, estamos disminuyendo la temperatura en la que se encuentran para así disminuir las velocidades de las reacciones de descomposición. Las reacciones bacterianas que originan la descomposición de la leche se llevan a cabo con rapidez mucho mayor a temperatura ambiente que dentro de una heladera.



En la ecuación de velocidad, la influencia de la temperatura se ve reflejada en el valor de la constante de velocidad (k), como vimos anteriormente al estudiar la ecuación de Arrhenius. Es posible observar cómo al aumentar la energía de activación de una reacción se hace más notable el efecto de la temperatura. En la imagen a la derecha se puede notar esta característica representada gráficamente.

3.4. Catalizadores:

Los catalizadores son agentes que aumentan las velocidades de reacción sin transformarse, influyendo en el mecanismo que da lugar a la reacción. Los catalizadores desempeñan un papel crucial en nuestra vida. La fisiología de casi todas las especies vivientes depende de las enzimas, una clase de proteínas (macromoléculas con un peso molecular muy grande) que actúan como catalizadores e incrementan la velocidad de ciertas reacciones bioquímicas. Son catalizadores biológicos de extrema eficiencia, y algunas suelen tener funciones muy específicas. La presencia de un catalizador reduce la energía de activación de una reacción química. Modifica la rapidez sin introducir un cambio químico permanente en el proceso.



Existen distintos tipos de catalizadores. Una clasificación distingue las catálisis homogéneas (en una sola fase) de las heterogéneas (al menos dos fases distintas). No todos los catalizadores afectan a la energía de activación de la misma manera. En todos, sin embargo, se propone un mecanismo de reacción diferente, con un complejo activado también distinto, a los propuestos en la reacción original.

Por otra parte, así como existen los catalizadores, existen los inhibidores: se trata de sustancias que aumentan la energía de activación y, por lo tanto, disminuyen la velocidad de las reacciones químicas.

4. Cambio de la concentración con el tiempo

Las ecuaciones de velocidad nos pueden brindar información sobre cuáles son las concentraciones de los reactivos y productos en cualquier momento del curso de la reacción. Lo importante es comprender y aplicar las ecuaciones pertinentes. Analizaremos ecuaciones de orden general cero, uno y dos de un solo reactivo.

En una reacción de **orden cero** ($v = k [A]^0$), la velocidad de reacción es constante, porque todo valor elevado a la cero es uno, razón por la cual la velocidad de reacción es completamente independiente de la variación de la concentración del reactivo. Empleando cálculos matemáticos resulta:

$$[A]_t = -k \cdot t + [A]_0$$



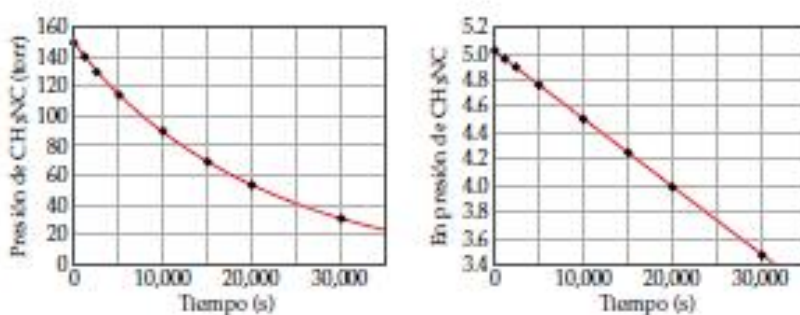
En esta ecuación, $[A]_t$ es la concentración de A en un tiempo t y $[A]_0$, la concentración inicial de A. Si graficamos la concentración de A contra el tiempo, obtendremos una recta de pendiente (-k). La vida media, en el caso de reacciones de orden cero, depende directamente de la concentración inicial del reactivo A:

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

Para las reacciones de **primer orden**, la velocidad de reacción depende de la concentración de un solo reactivo elevada a la primera potencia. Mediante una operación matemática llamada integración podemos relacionar la concentración de A al comienzo de la reacción ($[A]_0$) con la concentración de A en cualquier tiempo t ($[A]_t$).

$$\ln [A]_t - \ln [A]_0 = -k.t$$

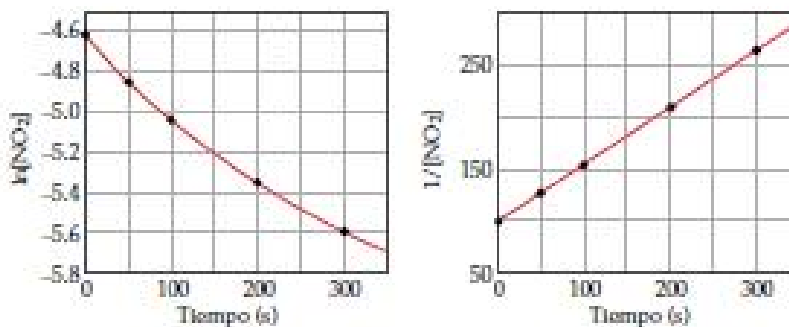
A diferencia de las reacciones de orden cero, cuando graficamos en la reacción de primer orden $[A]_t$ versus tiempo, no obtendremos una línea recta. En la siguiente figura veremos la forma que adopta el gráfico de $\ln [A]_t$ contra t.



Para reacciones de **segundo orden**, considerando que se tiene un único reactivo, resulta la siguiente ecuación:

$$1/[A]_t = k.t + 1/[A]_0$$

Cuando graficamos $1/[A]$ contra tiempo, obtenemos una línea recta con pendiente positiva k y ordenada al origen $1/[A]_0$. Por ejemplo:



Los gráficos son una manera sencilla y rápida de identificar el orden de reacción y son sumamente útiles para calcular tiempos de vida media.

5. Determinación de los órdenes de reacción y la constante cinética: Método de las velocidades iniciales.

La ecuación de velocidad de cualquier reacción química debe determinarse experimentalmente. Un método muy empleado es observar el efecto de modificar las concentraciones iniciales de los reactivos sobre la velocidad inicial de la reacción. Recordando el significado de los órdenes de reacción sabemos que si una reacción es de orden cero con respecto a un reactivo, los cambios de su concentración no afectan a la velocidad (en tanto haya reactivo presente). Por otra parte, cuando una reacción es de primer orden con respecto a un reactivo, los cambios en la concentración de ese reactivo producen cambios directamente proporcionales en la velocidad, por lo que si se duplica la concentración de reactivo, se duplica la velocidad. Por último, cuando la ecuación de velocidad es de segundo orden respecto a un reactivo en particular, multiplicar la concentración por el número n , multiplica la velocidad por el factor n^2 . Por ejemplo, si duplico la concentración de un reactivo de segundo orden, $2^2=4$, se cuadruplica la velocidad. Por lo tanto, experimentalmente se deben medir las velocidades iniciales de la misma reacción a una determinada temperatura, y luego variar las concentraciones iniciales de los reactivos.

Veamos un caso específico. Imaginemos que se obtuvieron los siguientes resultados al medir la velocidad inicial de la reacción $A + B \rightarrow C$ con diversas concentraciones iniciales.



Número del experimento	[A] (M)	[B] (M)	Velocidad inicial (M/s)
1	0,100	0,100	$4,0 \cdot 10^{-5}$
2	0,100	0,200	$4,0 \cdot 10^{-5}$
3	0,200	0,100	$16,0 \cdot 10^{-5}$

¿Cómo determinamos la ecuación de velocidad de la reacción?

Se supone que la ecuación de velocidad tiene la siguiente forma:

$$\text{Velocidad} = k [A]^n [B]^m$$

Al pasar del experimento 1 al experimento 2, [A] se mantiene constante y [B] se duplica. Por lo tanto este par de experimentos muestra cómo influye [B] en la velocidad. Como la velocidad no cambia cuando se duplica [B], [B] no influye en la velocidad y podemos concluir que la ecuación de velocidad es de orden cero respecto de B (es decir, $m = 0$)

En los experimentos 1 y 3, por otro lado, [B] se mantiene constante y [A] se duplica. Es decir que en este caso analizaremos el efecto de la variación de [A] sobre la velocidad. Cuando la concentración de [A] se duplica, la velocidad se cuadruplica. Es decir, la reacción es de segundo orden respecto de A.

Matemáticamente se puede calcular:

$$4 = \frac{\text{velocidad 3}}{\text{velocidad 1}} = \frac{k \cdot [0,200M]^m \cdot [0,100M]^n}{k \cdot [0,100M]^m \cdot [0,100M]^n} = \frac{[0,200M]^m}{[0,100M]^m} = 2^m$$

Quedando $4 = 2^m$ $m = 2$.

¿Cómo calculamos la magnitud de la constante de velocidad?

Tomamos un experimento y reemplazamos en la ecuación de velocidad por los valores empíricos y los órdenes calculados para despejar la constante.

Experimento 1:

$$\begin{aligned} \text{Velocidad} &= k \cdot [A]^n \cdot [B]^m \\ 4,0 \cdot 10^{-5} &= k [0,100]^2 \cdot [0,100]^0 \\ \mathbf{k} &= \mathbf{4,0 \cdot 10^{-3}} \end{aligned}$$

Las unidades de las constantes de velocidad dependen del orden general de la ecuación de velocidad. Las unidades de la constante de velocidad deben satisfacer la ecuación:

$$\text{Unidades de la constante de velocidad} = \frac{\text{unidades de la velocidad}}{(\text{unidades de la concentración})^g}$$

Siendo g el orden global de la reacción.

Por lo tanto en las unidades más usadas de concentración y tiempo para una reacción de orden tres la unidad de la constante de velocidad es la siguiente:

$$\text{Unidades de la constante de velocidad} = \frac{\text{unidades de la velocidad}}{(\text{unidades de la concentración})^3} = \frac{M/s}{M^3} = M^{-2} s^{-1}$$

¿Cómo calculamos la velocidad de la reacción cuando las concentraciones de los reactivos son 0,05 M?

Ahora que se conoce tanto la constante de velocidad como los órdenes de reacción, se puede calcular la velocidad con base en la ecuación de velocidad y las concentraciones dadas como dato del problema.

$$\text{Velocidad} = 4,0 \cdot 10^{-3} [0,05]^2 [0,05]^0 = 1,0 \cdot 10^{-5} M s^{-1}$$



6. Actividades:

Actividad 1:

- ¿Qué significa *velocidad de reacción*?
- ¿Qué factores influyen en la velocidad de una reacción?
- ¿Cuál es la expresión de la velocidad de una reacción? Indique qué representa cada término.
- ¿Cuál es la diferencia entre velocidad media y velocidad instantánea?

Actividad 2:

Una reacción $A+B \rightarrow C$ obedece la siguiente ecuación de velocidad:

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

- Si se duplica $[A]$, ¿cómo cambia la velocidad? ¿Cambia la constante de velocidad? Justifique su respuesta.
- ¿Cuáles son los órdenes de reacción de A y B? ¿Cuál es el orden de reacción global?
- ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad?

Actividad 3:

Una reacción $A+B \rightarrow C$ obedece la siguiente ecuación de velocidad:

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

- Si se duplica $[A]$, ¿cómo cambia la velocidad? ¿Cambia la constante de velocidad? Explique su respuesta.
- ¿Cuáles son los órdenes de reacción de A y B? ¿Cuál es el orden de reacción global?
- ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad?

Actividad 4:

- La cocción de los alimentos involucra una serie de reacciones químicas. Cuando se aumenta la temperatura, el proceso de cocción es más rápido. Explique por qué.

b. Los catalizadores son sustancias que aceleran las reacciones químicas, pero en sí mismos no se ven involucrados en ningún tipo de transformación química. Justifique.
Dé ejemplos de catalizadores a niveles industriales y biológicos.

Actividad 5:

Explique cómo afectan a la velocidad de reacción los siguientes cambios:

- La reducción del volumen del recipiente en una reacción en fase gaseosa.
- La adición de un inhibidor.
- La adición de una enzima específica.
- La disminución de la temperatura.

Actividad 6:

¿De cuál de las siguientes propiedades depende la constante de velocidad de una reacción química? Justifique.

- Concentración de reactivos.
- Naturaleza de los reactivos.
- Temperatura.

Actividad 7:

- ¿Qué propone el modelo de colisiones?
- ¿Qué factores determinan si una colisión entre dos moléculas desemboca en reacción química?
- Según el modelo de colisiones, ¿por qué influye la temperatura en el valor de la constante de velocidad?

Actividad 8:

- ¿En qué parte del perfil de energía de una reacción influye un catalizador?
- ¿Cuál es la diferencia entre un catalizador homogéneo y uno heterogéneo? Mencione ejemplos

Actividad 9:

Defina tiempo de vida media.



Actividad 10:

La descomposición de N_2O_5 ocurre como sigue:

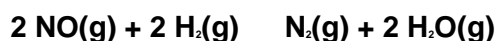


La ecuación de velocidad es de primer orden respecto a N_2O_5 . A 64°C la constante de velocidad es de $4,82 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

- Escriba la ecuación de velocidad de la reacción.
- ¿Cuál es la velocidad de reacción cuando $[\text{N}_2\text{O}_5] = 0,0240 \text{ M}$?
- ¿Qué le ocurre a la velocidad cuando se duplica la concentración de N_2O_5 a $0,0480 \text{ M}$?

Actividad 11:

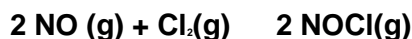
Considere la reacción siguiente:



- La ecuación de velocidad de esta reacción es de primer orden respecto a H_2 y de segundo orden respecto a NO . Escriba la ecuación de velocidad.
- Si la constante de velocidad de esta reacción a 1000 K es de $6.0 \times 10^{-4} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$, ¿cuál es la velocidad de reacción cuando $[\text{NO}] = 0.050 \text{ M}$ y $[\text{H}_2] = 0.010 \text{ M}$?
- ¿Cuál es la velocidad de reacción a 1000 K cuando se duplica la concentración de NO , a 0.10 M , en tanto la concentración de H_2 se mantiene en 0.010 M ?

Actividad 12:

La siguiente reacción:



presenta una expresión de ley de velocidad experimental:

$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$$

- ¿Cuál es el valor de orden de reacción respecto al NO(g)?
- ¿Cuál es el valor de orden de reacción respecto al Cl₂(g)?
- ¿Cuál es el valor de orden de reacción total?

Actividad 13:

La descomposición del amoníaco gaseoso sobre una superficie de Pt a 856 °C se expresa mediante la siguiente ecuación química:



Los estudios cinéticos arrojaron una ley de velocidad experimental del tipo:

$$v = k \cdot [\text{NH}_3]^0$$

- ¿Cuál es el valor del orden de reacción respecto al reactivo amoníaco (g)?
- ¿Cuál es el significado químico-físico de un orden de reacción cero respecto a un reactivo?

Actividad 14:

La siguiente es la reacción química de hidrólisis de acetato de metilo en medio alcalino:



De acuerdo a condiciones experimentales predeterminadas (concentración, fuerza iónica, etc.) se obtuvieron los siguientes datos cinéticos, trabajando a T = 25°C:

Experimento	Concentraciones iniciales (M)		Velocidad inicial (M s ⁻¹)
	[CH ₃ CO ₂ CH ₃]	[OH ⁻]	
1	0,050	0,050	0,00034
2	0,050	0,10	0,00069
3	0,10	0,10	0,00137

- Indique cómo varían los valores de velocidad de reacción con la modificación de la concentración de los reactivos (considerando que uno de ellos se mantiene constante).



- b. Exprese la ley de velocidad experimental.
- c. ¿En qué factor se ve afectado el valor de la velocidad cuando se duplican simultáneamente ambas concentraciones de reactivos?.
- d. ¿Cómo se modifica el valor de la velocidad, si la concentración de uno de los reactivos se duplica y el otro se reduce a la mitad?
- e. ¿Cuál es el valor de k?

Actividad 15:

La reacción:



se estudió a 540 K, empleándose diferentes concentraciones iniciales de ambos reactivos:

Experimento	Concentraciones iniciales (M)		Velocidad inicial (M h ⁻¹)
	[CO]	[NO ₂]	
1	5,10 x 10 ⁻⁴	0,350 x 10 ⁻⁴	3,4 x 10 ⁻⁸
2	5,10 x 10 ⁻⁴	0,700 x 10 ⁻⁴	6,8 x 10 ⁻⁸
3	5,10 x 10 ⁻⁴	0,175 x 10 ⁻⁴	1,7x 10 ⁻⁸
4	1,02 x 10 ⁻³	0,350 x 10 ⁻⁴	6,8 x 10 ⁻⁸
5	1,53 x 10 ⁻³	0,350 x 10 ⁻⁴	10,2 x 10 ⁻⁸

- a. Determine la ley de velocidad a partir de los datos y calcule el valor de la constante de velocidad.
- b. Determine el valor de la velocidad inicial cuando: [CO] = 3,8 x 10⁻⁴M y [NO₂] = 0,650 x 10⁻⁴ M.

Actividad 16:

En una reacción del tipo A(g) + B(g) se evaluó la velocidad de reacción para concentraciones de A de 0,10 M y 0,040 M, en experimentos por separado.

¿Cuál será el orden de reacción si la relación entre la primera y segunda velocidad de reacción vale 6,25?

Actividad 17:

La velocidad de la siguiente reacción $A \rightarrow B$ vale $1,6 \times 10^{-2} \text{ M/s}$, para un valor de concentración de $A = 0,35 \text{ M}$. Calcule la constante de velocidad si la reacción es:

- de primer orden respecto al reactivo A.
- de segundo orden respecto al reactivo A.

Actividad 18:

Con respecto al proceso elemental:



La energía de activación (E_a) y la E global son de 154 kJ/mol y 136 kJ/mol , respectivamente.

- Bosqueje el perfil de energía de esta reacción e identifique E_a y E .
- ¿Cuál es la energía de activación de la reacción inversa?

Actividad 19:

La reacción en fase gaseosa



tiene una variación de entalpía global de 66 kJ . La energía de activación de la reacción es de 7 kJ .

- Bosqueje el perfil de energía de la reacción e identifique E_a y E .
- ¿Cuál es la energía de activación de la reacción inversa?

Actividad 20:

Cierta reacción de primer orden tiene una constante de velocidad de $2,75 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 20°C . ¿Cuál es el valor de k a 60°C si

- $E_a = 75,5 \text{ kJ/mol}$;
- $E_a = 105 \text{ kJ/mol}$?



Actividad 21:

La energía de activación de cierta reacción no catalizada es de 95 kJ/mol. La adición de un catalizador reduce la energía de activación a 55 kJ/mol. Suponiendo que el factor de colisiones no cambia, ¿por qué factor aumentará el catalizador la velocidad de la reacción a (a) 25 °C; (b) 125 °C?

Actividad 22:

El pentóxido de dinitrógeno (N_2O_5) se descompone en cloroformo como disolvente con formación de NO_2 y O_2 . La descomposición es de primer orden, con una constante de velocidad de $1,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a 45°C. Calcule la presión parcial de O_2 que se genera a partir de 1,00 L de disolución de N_2O_5 0,600 M durante un periodo de 20,0 horas, si se recoge el gas en un recipiente de 10.0 L (suponga que los productos no se disuelven en cloroformo).

Actividad 23:

El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) se descompone en agua líquida y oxígeno gaseoso. La reacción posee una dependencia de primer orden y el valor de la constante de velocidad, determinado por el método de velocidades iniciales, es de $1,06 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y la concentración de agua oxigenada vale 0,020 M.

- Calcule el valor de $t_{1/2}$.
- ¿Cuál es la concentración de peróxido luego de transcurrida una hora y media de reacción?

7. Referencias Bibliográficas

- J Brown, T.L.; LeMay, H.E., Bursten, B.E., Burdge, J.R. (2004) "Química. La ciencia central". México, Pearson educación, novena edición.
- J Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas. "Guía de Coloquios y Problemas" Área Inorgánica (2021) U.N.R.
- J Burns, R.A. (2011) "Fundamentos de la Química". México, Pearson educación, quinta edición.