

CINÉTICA QUÍMICA

2025



QUÍMICA GENERAL

FCEN - UNCuyo

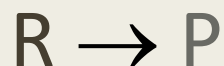
Cinética química

Es la rama de la química que proporciona las herramientas que se pueden utilizar para estudiar las velocidades de las reacciones químicas en los niveles tanto macroscópico como atómico. En este último nivel la información suministrada permite establecer los mecanismos por los cuales ocurren las reacciones, posibilitando intervenir sobre la velocidad de reacción y optimizar procesos.

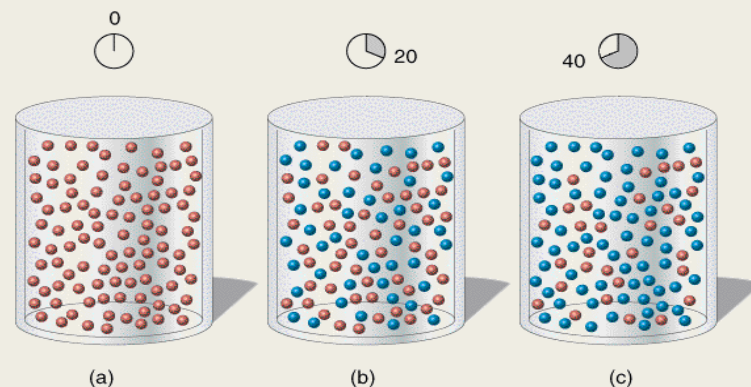
La cinética química
es de crucial
importancia en
ámbitos científicos
y tecnológicos con
implicaciones
económicas,
industriales y
medioambientales.



REACTIVOS → PRODUCTOS

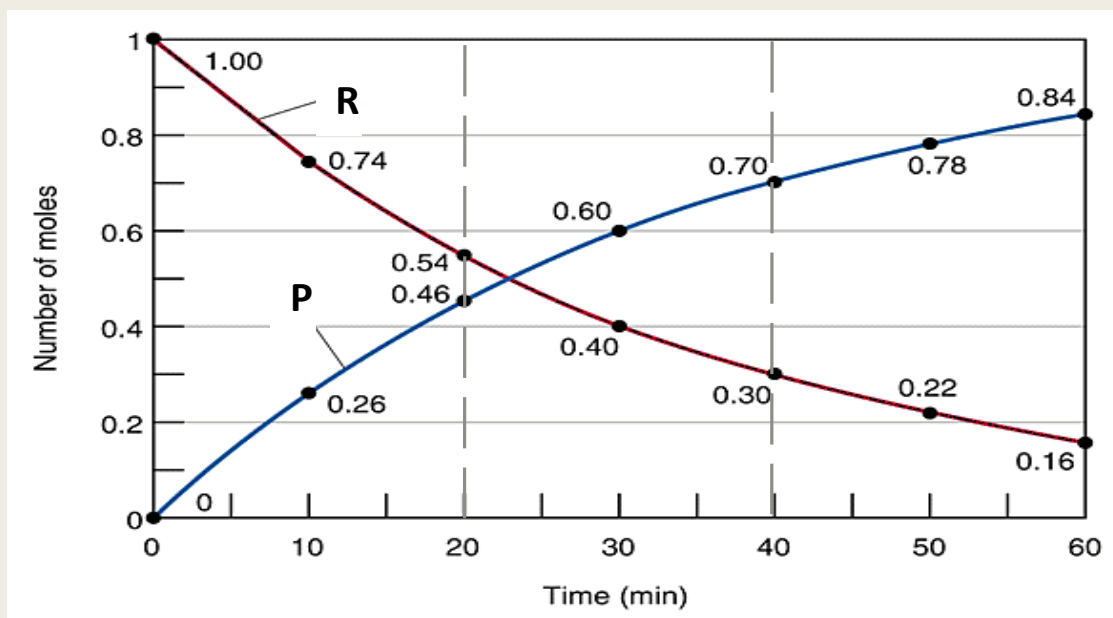


Velocidad de reacción: Cambio en la concentración de los reactivos y/o productos por unidad de tiempo.



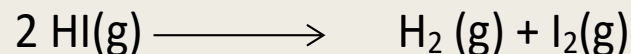
$$\text{Velocidad media R} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} = -\frac{[R] \text{ en } t_2 - [R] \text{ en } t_1}{t_2 - t_1}$$

$$\text{Velocidad media P} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = \frac{[P] \text{ en } t_2 - [P] \text{ en } t_1}{t_2 - t_1}$$



$$-\frac{\Delta[R]}{\Delta t} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t}$$

VELOCIDAD DE REACCIÓN Y ESTEQUIOMETRÍA



$$\text{Velocidad} = - \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t}$$

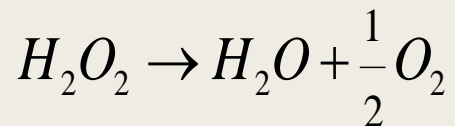
En general, para una reacción:



La velocidad está dada por:

$$\text{Velocidad única promedio de la reacción} = - \frac{1}{a} \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = - \frac{1}{b} \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[\text{D}]}{\Delta t}$$

EJEMPLO: Descomposición del H_2O_2



En ese intervalo de tiempo:	tiempo (s)	$[H_2O_2]$ (M)	$[H_2O]$ (M)	$[O_2]$ (M)
Velocidad única de Reacción promedio:	0	2,32	0	0
	400	1,72	0,60	0,30

Velocidad de desaparición de H_2O_2 : $-\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = -\frac{(1,72 - 2,32) \text{ M}}{400 \text{ s}} = 0,0015 \text{ M/s}$

(cada segundo que pasa, su concentración disminuye 0,0015 mol/L)

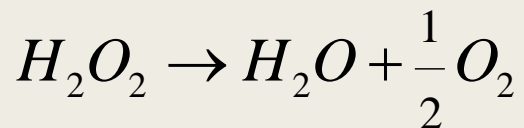
Velocidad de formación de H_2O : $\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t} = \frac{(0,60 - 0) \text{ M}}{400 \text{ s}} = 0,0015 \text{ M/s}$

(cada segundo que pasa, su concentración aumenta 0,0015 mol/L)

Velocidad de formación de O_2 : $\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{(0,30 - 0) \text{ M}}{400 \text{ s}} = 0,00075 \text{ M/s}$

(cada segundo que pasa, su concentración aumenta 0,00075 mol/L)

EJEMPLO: Descomposición del H_2O_2



	tiempo (s)	$[H_2O_2]$ (M)	$[H_2O]$ (M)	$[O_2]$ (M)
En ese intervalo de tiempo	0	78,88 g 2,32	0	0
	400	1,72	0,60	0,30
		78,88 g = 58,4 g + 10,8 g + 9,6 g		

Velocidad de reacción:

$$-\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t} = \frac{1}{1/2} \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

$$-\frac{(1,72 - 2,32) \text{ M}}{400 \text{ s}} = \frac{(0,60 - 0) \text{ M}}{400 \text{ s}} = \frac{1}{1/2} \frac{(0,30 - 0) \text{ M}}{400 \text{ s}}$$

$$0,0015 \text{ M/s} = 0,0015 \text{ M/s} = 0,0015 \text{ M/s}$$

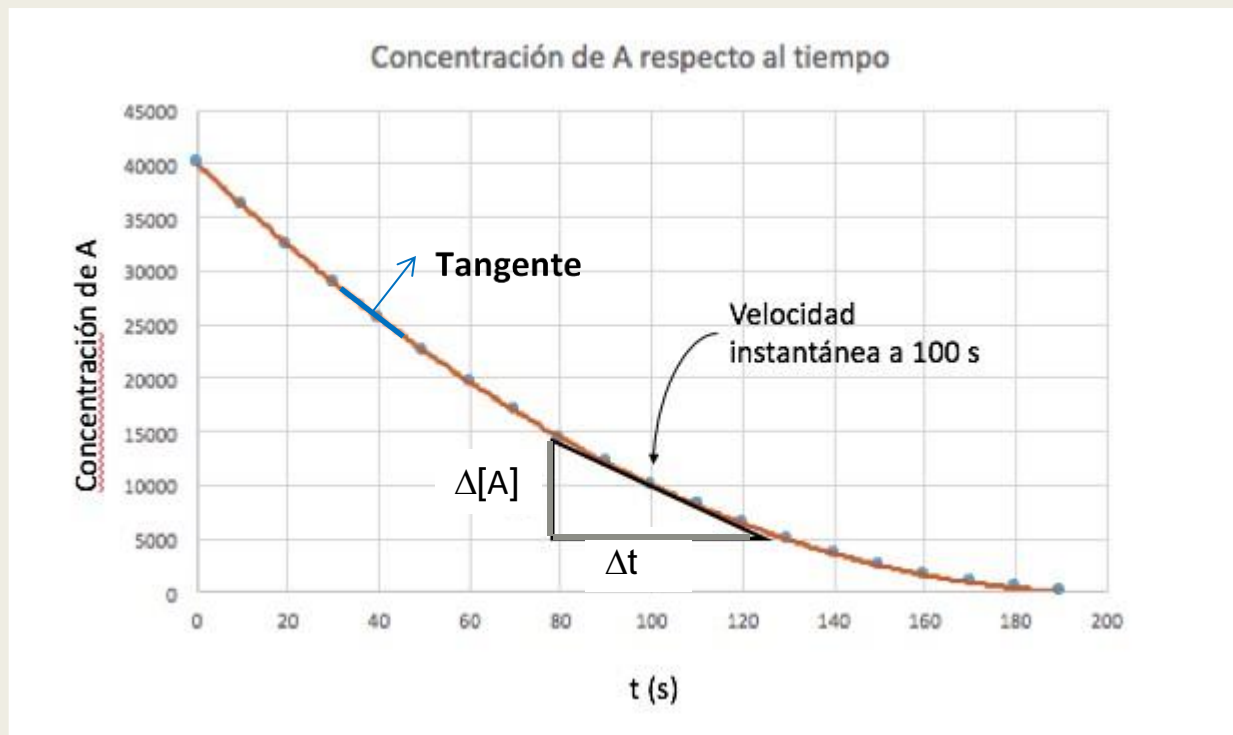
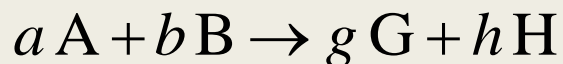
Cada segundo que pasa:

la concentración de H_2O_2 **disminuye** 1 x 0,0015 mol/l

la concentración de H_2O **aumenta** 1 x 0,0015 mol/l

la concentración de O_2 **aumenta** 1/2 x 0,0015 mol/l

Velocidad Instantánea de reacción



$$\Delta t \rightarrow 0$$

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{g} \frac{d[G]}{dt} = \frac{1}{h} \frac{d[H]}{dt}$$

En general:



En un intervalo de tiempo:

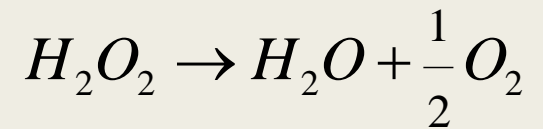
$$\text{Velocidad de reacción} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

Instantánea:

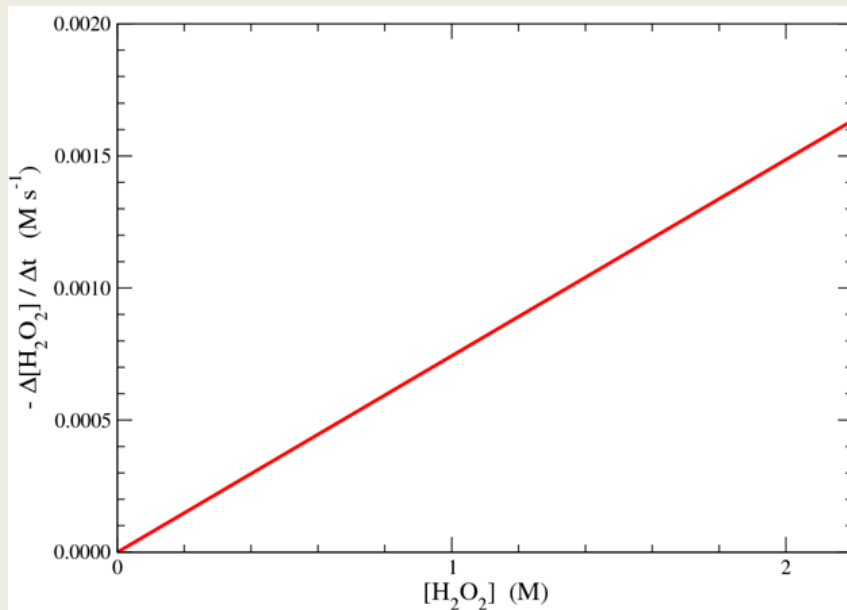
$$\Delta t \rightarrow 0$$

$$\text{Velocidad de reacción} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

EJEMPLO: Descomposición del H_2O_2



tiempo (s)	$[H_2O_2]$ (M)	Δt (s)	$\Delta[H_2O_2]$ (M)	v (M/s)
0	2,32	400	-0,60	0,0015
400	1,72	400	-0,42	0,0011
800	1,30	400	-0,32	0,00080
1200	0,98	400	-0,25	0,00063
1600	0,73	400	-0,19	0,00048
2000	0,54	400	-0,15	0,00038
2400	0,39	400	-0,11	0,00028
2800	0,28			



Se relacionan a través de una pendiente

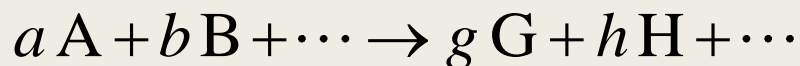
Ecuación cinética

$$v = k[H_2O_2]$$

ECUACIÓN DE VELOCIDAD

Ecuación de velocidad o ecuación cinética

Ecuación empírica que relaciona la velocidad de reacción con las concentraciones molares de los compuestos que participan en la reacción.



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

Orden de reacción

- ***m, n, ...***: orden de reacción con respecto a A, B, ...
 - Generalmente, son números enteros positivos pequeños: 0, 1, 2.
 - Ocasionalmente, pueden ser números fraccionarios y/o negativos.
 - NO están relacionados con los coeficientes estequiométricos de la reacción global:
*Tanto m y a como n y b NO tienen por qué coincidir. Solo concuerdan en reacciones que transcurren en un solo paso denominadas **reacciones elementales**.*
- ***m+n+...***: **orden de reacción total, u orden global de reacción.**

Constante de velocidad o constante cinética: k

- Depende de la reacción, de la temperatura y de los catalizadores si los hubiera.
- Su valor indica si la reacción es rápida o lenta.
- Sus unidades dependen del orden de la reacción.

$$k [=] \text{M}^{1-(m+n+\dots)}/\text{t} \Rightarrow [=] \text{M}^{1-(\text{orden total})}/\text{t}$$

Factores que influyen en las velocidades de reacción



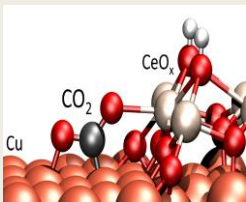
- ***La naturaleza misma de los reactivos:*** Afecta la ruptura y formación de nuevos enlaces que se dan lugar durante la reacción.



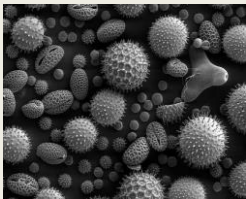
- ***La concentración de los reactivos:*** La mayoría de las reacciones químicas avanzan con más rapidez si se aumenta la concentración de uno o más de los reactivos.



- ***La temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción:*** La rapidez de las reacciones químicas aumenta conforme se eleva la temperatura.



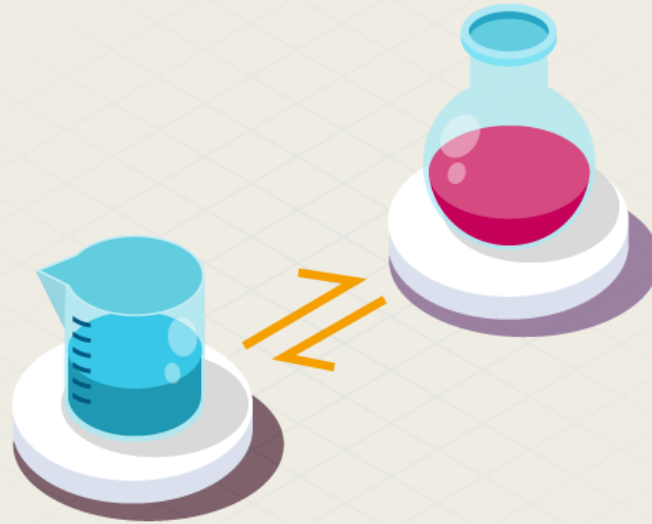
- ***La presencia de un catalizador:*** Un *catalizador* aumenta la velocidad de una reacción sin ser consumido en la misma. La fisiología de casi todas las especies vivas depende de manera crucial de las *enzimas*, que actúan como *catalizadores* biológicos aumentando la velocidad de reacciones bioquímicas específicas.



- ***El área superficial de los reactivos y/o catalizadores:*** Las reacciones en las que participan sólidos suelen avanzar más rápidamente conforme se aumenta el área superficial del sólido.

EQUILIBRIO QUÍMICO

2025

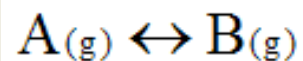


QUÍMICA GENERAL
FCEN - UNCuyo

Equilibrio químico

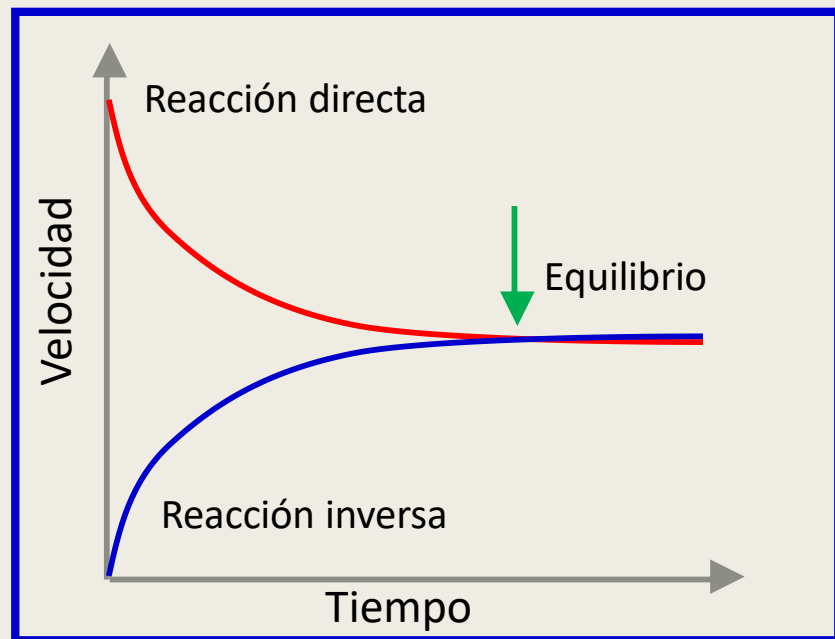
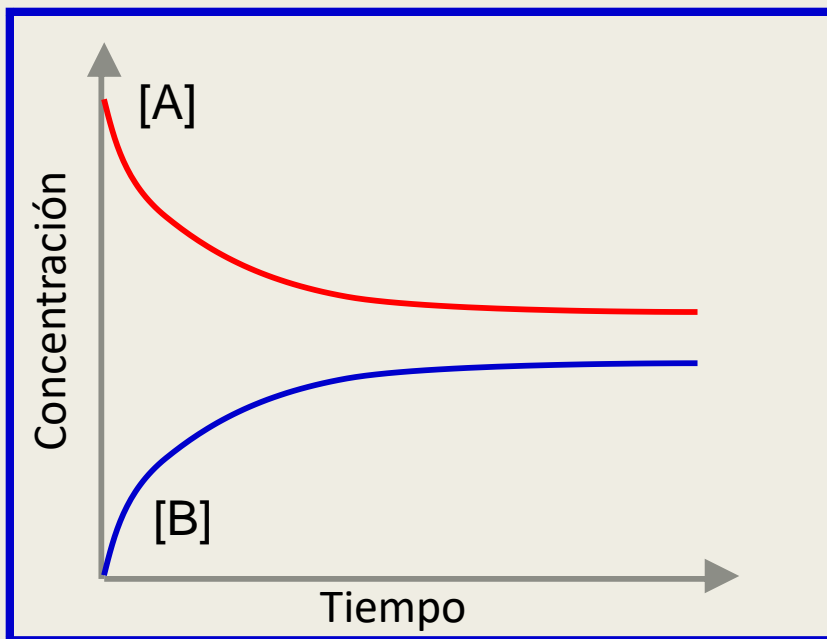
Se establece cuando las concentraciones de reactivos y productos, en un sistema cerrado, se mantienen **constantes** con el tiempo, sin cambio visible del sistema y por lo tanto las velocidades directa e inversa son iguales.

Considerando reacciones reversibles y elementales, es posible plantear:



Reacción directa: $A \rightarrow B$ $V = K_d[A]$

Reacción inversa: $B \rightarrow A$ $V = K_i[B]$



- Partiendo del compuesto A puro, a medida que reacciona formando B, la **[A] disminuye al mismo tiempo que [B] aumenta.**
- Conforme **[A]** disminuye y **[B]** se incrementa, la velocidad de la reacción directa decae y la de la reacción inversa crece.
- Con el tiempo la reacción alcanza un punto donde $V_d = V_i$ **A y B están en equilibrio.**

$$v = k_d \cdot [A]$$

$$v = k_i \cdot [B]$$

$$k_d \cdot [A] = k_i \cdot [B]$$

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[B]}{[A]}$$

$$K = \frac{[B]}{[A]}$$

CONSTANTES DE EQUILIBRIO Kp y Kc

Ecuación general de equilibrio



Guldberg y Waage (1864)
Ley de acción de masas
(Expresión de equilibrio)

$$K_{eq} = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

Condición de equilibrio:
reactivos y productos en
fase gaseosa

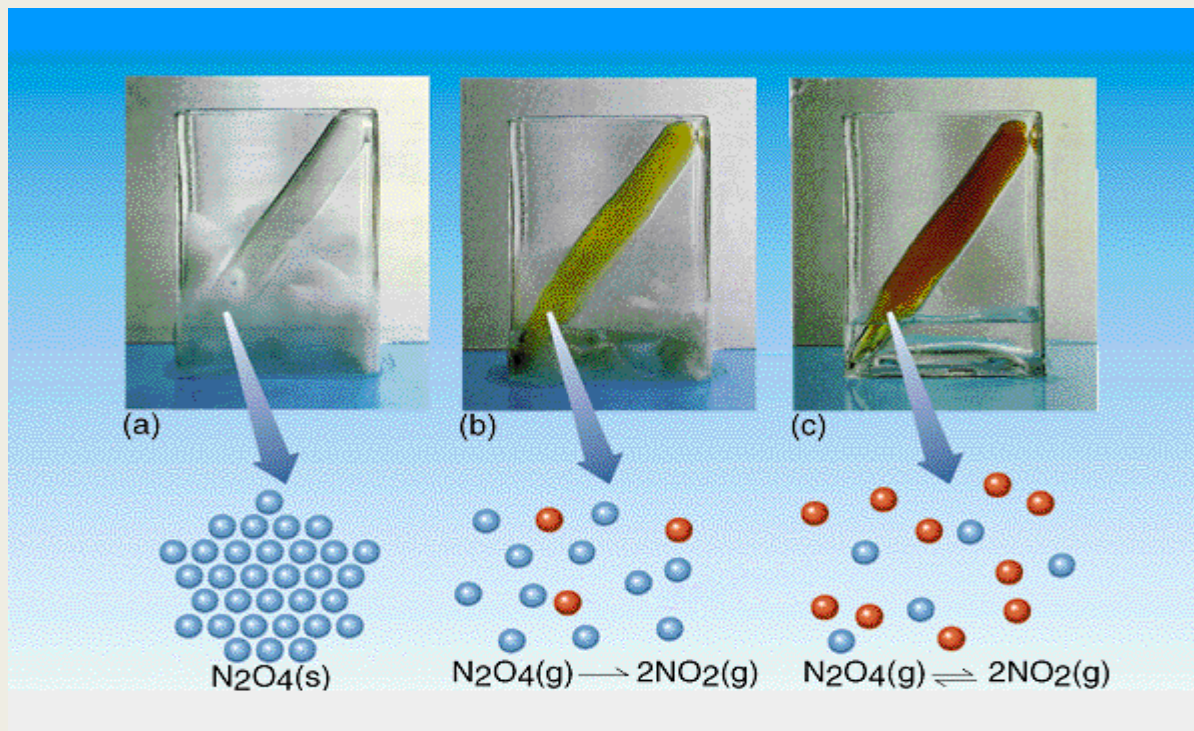
$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Condición de equilibrio:
reactivos y productos en
disolución

- La expresión de la constante de equilibrio sólo depende de la estequiometría de la reacción, no así de su mecanismo, por lo tanto es una función de estado.
- Las concentraciones y/o las presiones se normalizan contra sus valores unitarios correspondientes y por lo tanto sus unidades se cancelan resultando que la K es adimensional.
- **El valor de K_{eq} varía únicamente con la temperatura.**

Ejemplo de equilibrio químico

El equilibrio del sistema $\text{N}_2\text{O}_4\text{-NO}_2$

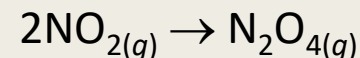
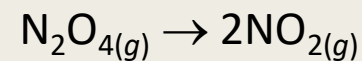


N_2O_4 congelado
es incoloro

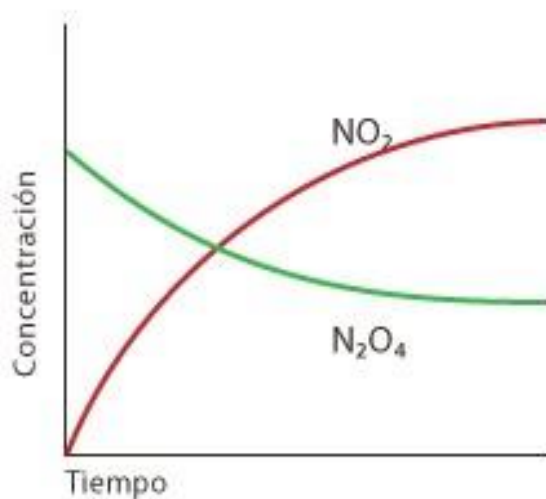
A temperatura
ambiente el N_2O_4
se descompone
en NO_2 (marrón)

El equilibrio químico
es el punto donde las
concentraciones de
todas las especies son
constantes

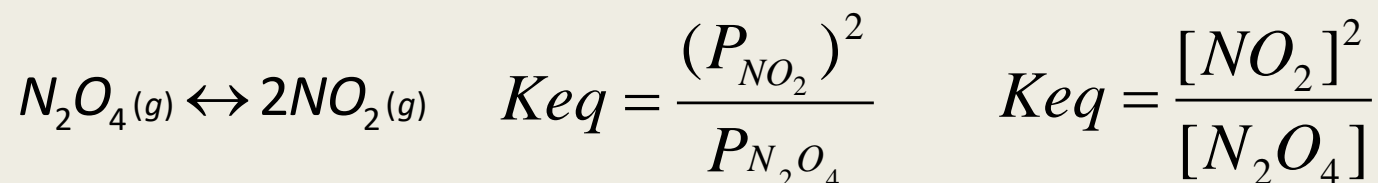
El punto en el cual la velocidad directa:
es igual a la velocidad inversa:
constituye un *EQUILIBRIO DINÁMICO*.



- Dado que NO_2 es color pardo oscuro y el N_2O_4 es incoloro, se verifica la reversibilidad de la reacción, con el cambio de color en uno y otro sentido de reacción.
- Se puede reconocer el equilibrio cuando ya no hay un cambio visible de color.
- Se puede conocer la cantidad de NO_2 a través de la intensidad del color en la mezcla gaseosa.



DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

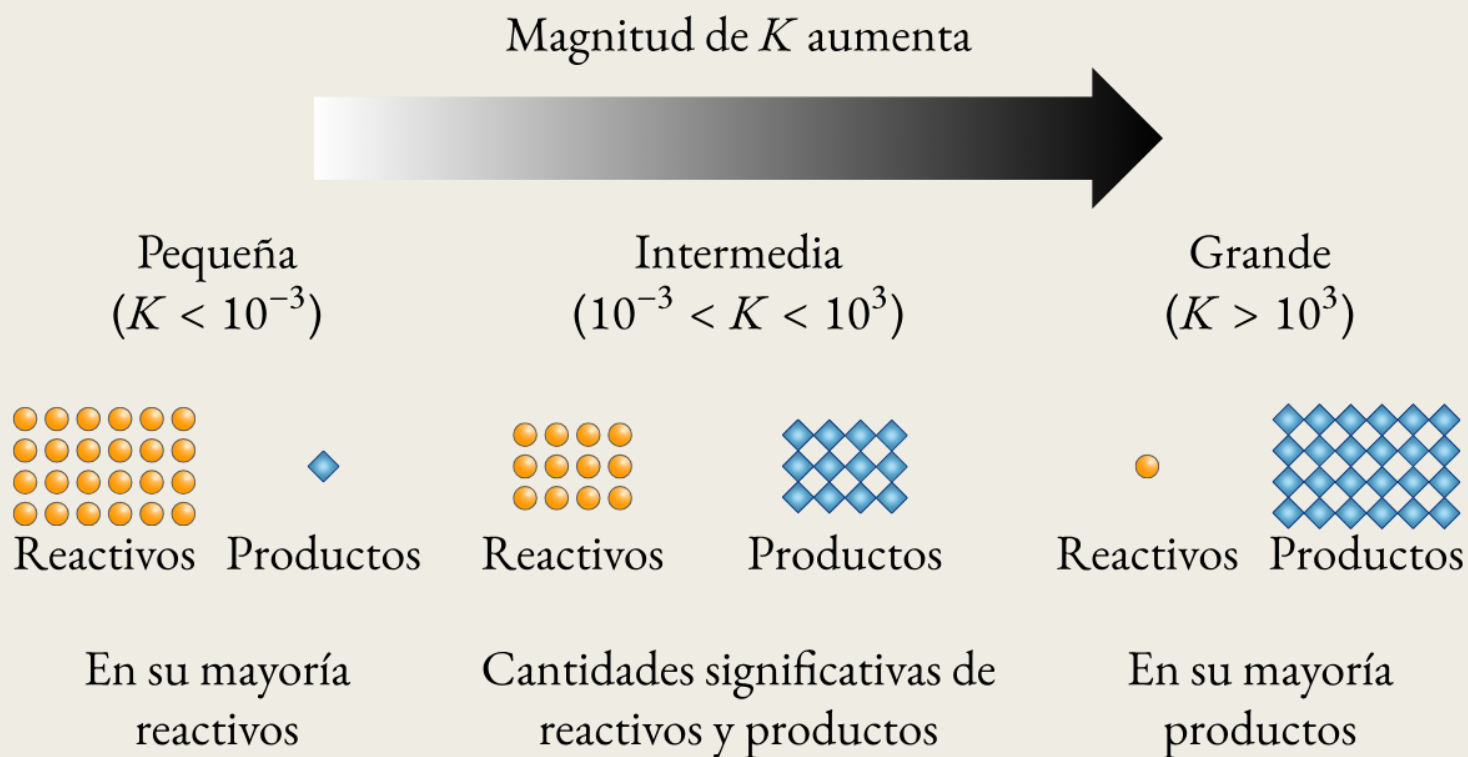


El sistema NO₂-N₂O₄ a 25°C

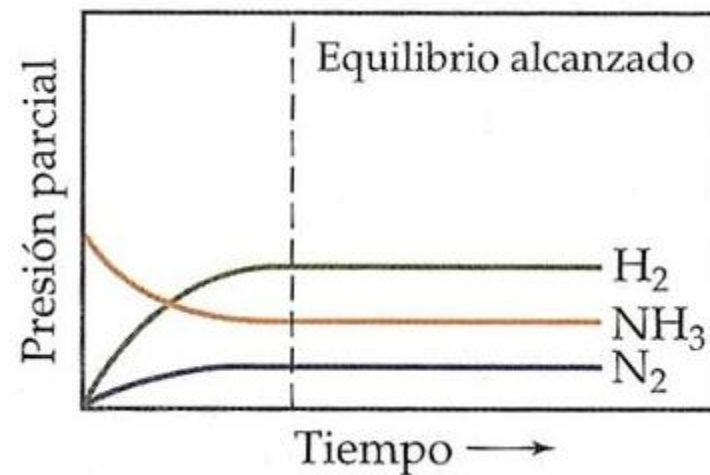
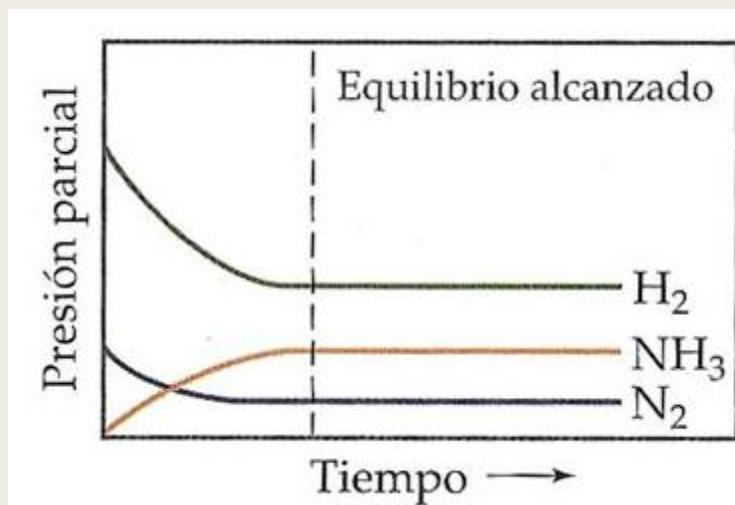
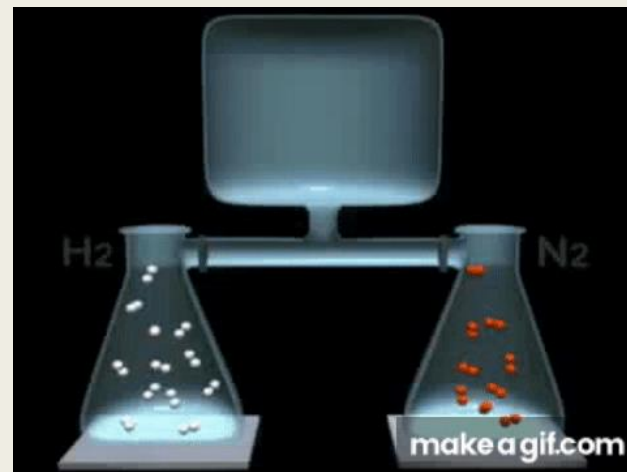
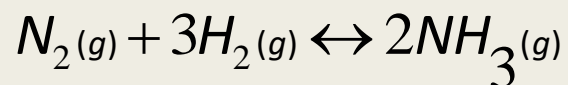
Concentraciones iniciales (M)		Concentraciones en el equilibrio (M)		Relación de concentraciones en el equilibrio	
[NO ₂]	[N ₂ O ₄]	[NO ₂]	[N ₂ O ₄]	$\frac{[NO_2]}{[N_2O_4]}$	$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$
0.000	0.670	0.0547	0.643	0.0851	4.65×10^{-3}
0.0500	0.446	0.0457	0.448	0.102	4.66×10^{-3}
0.0300	0.500	0.0475	0.491	0.0967	4.60×10^{-3}
0.0400	0.600	0.0523	0.594	0.0880	4.60×10^{-3}
0.200	0.000	0.0204	0.0898	0.227	4.63×10^{-3}

Magnitud de la K_{eq} :

Información, composición de una mezcla en equilibrio.

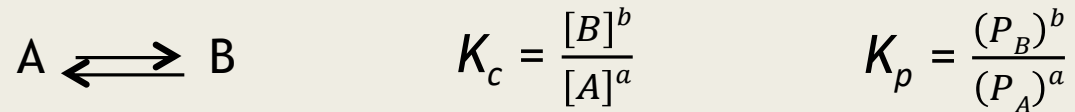


EJEMPLO



El equilibrio se alcanza tanto en un sentido de reacción como en otro.

Cómo relacionar K_c y K_p



suponiendo comportamiento de gas ideal

$$PV = nRT \qquad \text{Por lo tanto: } P = \frac{n}{V} RT = MRT$$

M

$$P_A = [A]RT \quad \text{y} \quad P_B = [B]RT$$

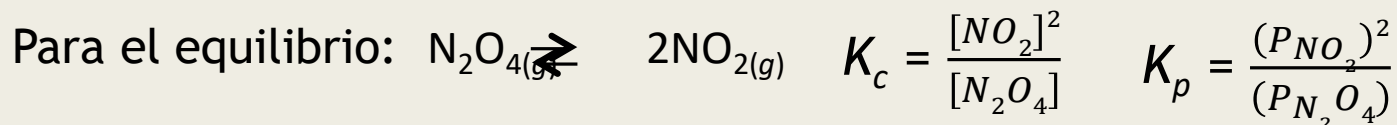
Sustituyendo: $K_p = \frac{[B]RT^b}{[A]RT^a}$ Reordenando : $K_p = \frac{[B]^b}{[A]^a} (RT)^{b-a}$

K_c

$$K_p = \frac{[B]^b}{[A]^a} (RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad \text{donde } \Delta n = b - a$$

Equilibrios homogéneos

Se aplica al caso donde **todas las especies químicas están en la misma fase.**



Equilibrios heterogéneos

Las sustancias en equilibrio **están en fases distintas** y dan origen a equilibrios heterogéneos.



En este sistema interviene un gas en equilibrio con dos sólidos. Su expresión de equilibrio:

$$K_c = \frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_3]}$$

La concentración efectiva de un sólido o líquido puro es una constante y no se modifica por lo tanto se considera igual a la unidad y no se consigna en la expresión de K.

$$K_c = \frac{\text{constante 1}[CO_2]}{\text{constante 2}} \quad K_c \frac{\text{constante 2}}{\text{constante 1}} = [CO_2]$$

$$K_c = [CO_2]$$

Esta afirmación no significa que los sólidos o los líquidos puros no intervengan en el equilibrio. Para que se alcance el equilibrio es necesario que el sistema contenga todas las especies que intervienen en el mismo. Sin embargo, ni los sólidos ni los líquidos puros modifican sus concentraciones significativamente, por tanto, no afectan a la constante de equilibrio. Se podría entender que sus concentraciones (no variables) se multiplican por la constante de equilibrio dando lugar a una nueva constante.

*Si un sólido puro o un líquido puro participa en un equilibrio heterogéneo, su concentración **no** se incluye en la expresión de equilibrio para la reacción*

Equilibrios heterogéneos



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

$$K = (P_{\text{CO}_2})$$



$$K_c = \frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$$

$$K = \frac{(P_{\text{CO}})}{(P_{\text{CO}_2})(P_{\text{H}_2})}$$

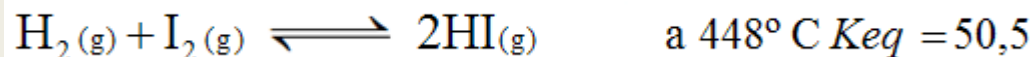


$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2}$$

$$K = \frac{(P_{\text{CO}_2})^2}{(P_{\text{CO}})^2}$$

Aplicaciones

- Predicción del sentido de la reacción hasta alcanzar el equilibrio.



0,02 mol de HI; 0,01 mol de H_2 y 0,03 mol de I_2
a 448°C en recipiente de 2L

$$P_{\text{HI}} = \frac{n_{\text{HI}}RT}{V} = 0,592 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}RT}{V} = 0,296 \text{ atm}$$

$$P_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{I}_2}RT}{V} = 0,888 \text{ atm}$$

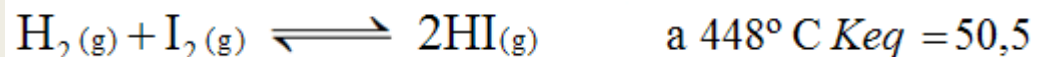
$$Q = \frac{(P_{\text{HI}})^2}{(P_{\text{H}_2})(P_{\text{I}_2})} = \frac{(0,592)^2}{(0,296)(0,888)} = 1,3$$

$$Q < K_{eq} \Rightarrow \text{formación de HI}$$



Aplicaciones

- Calculo de concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio.



$$P_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}RT}{V} = 59,19 \text{ atm}$$

$$P_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{I}_2}RT}{V} = 118,4 \text{ atm}$$

matraz de 1L: 1 mol de H_2 y 2 mol de I_2 a 448°C

Condiciones	P $\text{H}_{2(g)}$ atm	$\text{I}_{2(g)}$ atm	$\text{HI}_{(g)}$ atm
Inicial	59,19	118,4	0
Cambio	-x	-x	+2x
Equilibrio	59,19 - x	118,4 - x	2x

$$K_{eq} = \frac{(P_{\text{HI}})^2}{(P_{\text{H}_2})(P_{\text{I}_2})} = \frac{(2x)^2}{(59,19 - x)(118,4 - x)} = 50,5$$

$$\left. \vphantom{\frac{(2x)^2}{(59,19 - x)(118,4 - x)}} \right\} x = 137,6 \text{ o } 55,3$$

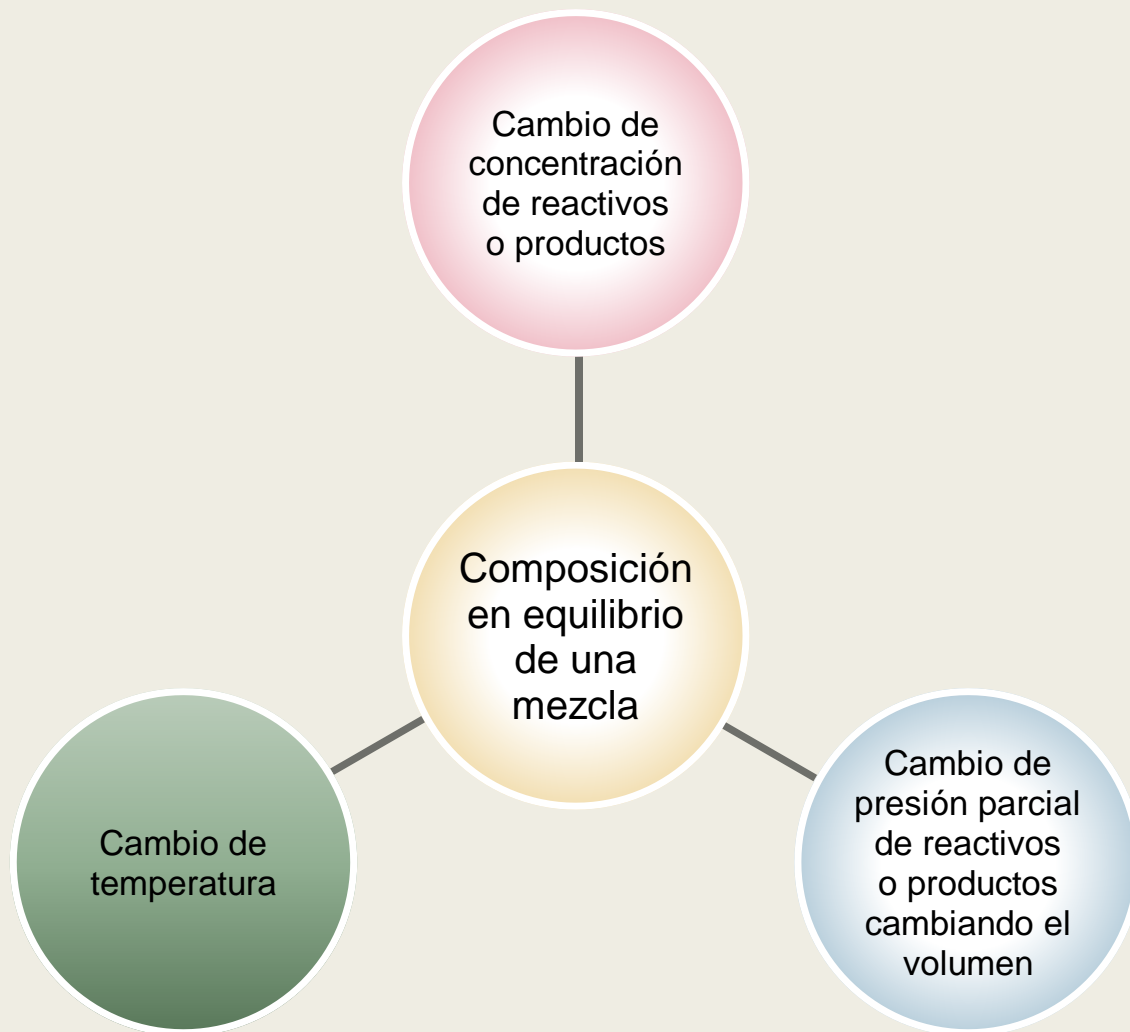
$$P_{\text{HI}} = 2x = 110,6 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = (59,19 - x) = 3,85 \text{ atm}$$

$$P_{\text{I}_2} = (118,4 - x) = 63,1 \text{ atm}$$

Principio de Le Châtelier

*Si un sistema en equilibrio es perturbado por un cambio externo de temperatura, presión, volumen o concentración de uno de los componentes, el sistema **desplazará** su posición de equilibrio de modo que se contrarreste el efecto de la perturbación.*

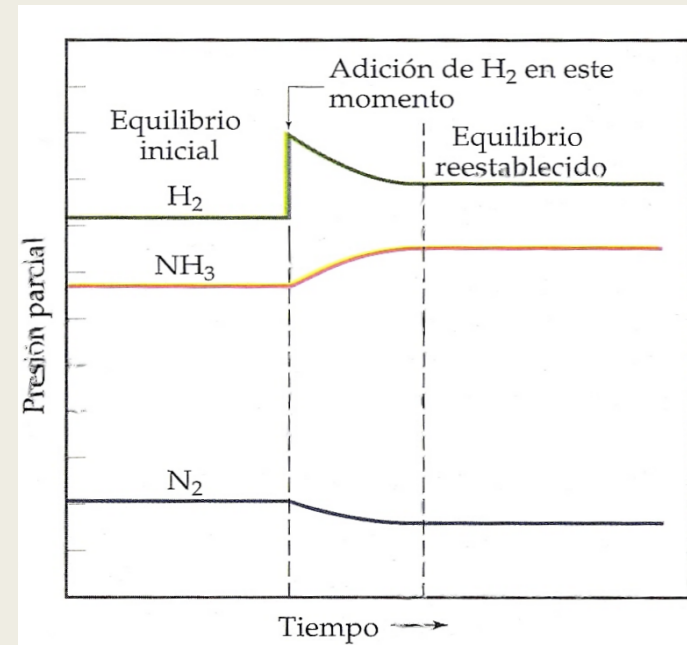
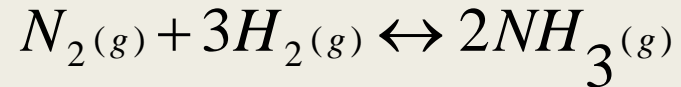


Principio de Le Châtelier

- **Efecto de cambios de concentración de reactivos o productos**

Si un sistema químico está en equilibrio y se agrega una sustancia, la reacción se desplazará de modo que se restablezca el equilibrio consumiendo parte de la sustancia agregada.

Si se elimina una sustancia, la reacción se desplazará en el sentido que se forme más de esa sustancia



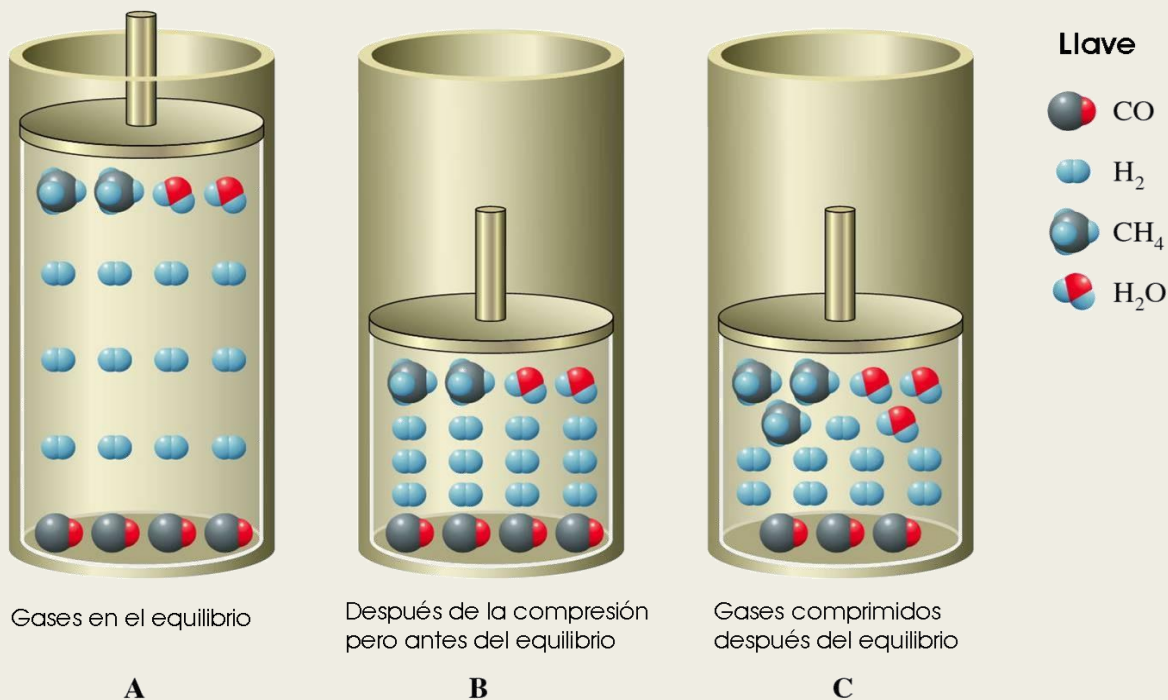
- **Cambios de volumen y de presión**

- Si se **↓ el volumen** de un sistema gaseoso en equilibrio, **↑ la presión total**, el sistema buscará reducir la presión según predice el principio de Le Châtelier.

- Cambio de presión sin variar el volumen: por ejemplo si se adiciona un gas inerte al sistema en equilibrio en un recipiente rígido, **↑ la presión total**, **↓ las fracciones molares de reactivos y productos** y como las presiones parciales se determinan como el producto entre las fracciones molares y la presión total del gas, **el equilibrio no se afecta** y permanece invariable.

- Cambio de la presión externa con cambio de volumen

Ejemplo de un aumento de la presión:



- Un aumento en la presión externa hace evolucionar al sistema en la dirección del menor número de moles de gas y viceversa.

- **Efecto de los cambios de temperatura**

La **temperatura cambia el valor de K_{eq}** de casi todas las reacciones a diferencia de los cambios de P, V y C que sólo *desplazan* el equilibrio.

Las velocidades de reacción normalmente se incrementan al aumentar la temperatura, consecuentemente, se alcanza más rápidamente el equilibrio.

Una manera sencilla de analizar el efecto de la temperatura aplicando el Principio de Le Châtelier consiste en tratar el calor como si fuera una especie química:

- En una reacción endotérmica, podemos considerar al calor como un reactivo.

Endotérmica: Reactivos + calor \rightleftharpoons Productos **Mayor T Mayor K**

- En una reacción exotérmica, podemos considerar al calor como un producto.

Exotérmica: Reactivos \rightleftharpoons Productos + calor **Mayor T Menor K**

Cuando la temperatura aumenta, el equilibrio se desplaza en el sentido que absorbe calor

- **Efecto de catalizadores**

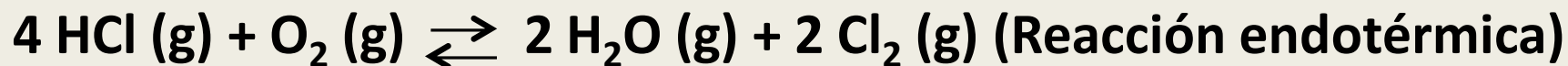
Un catalizador incrementa la rapidez con la que se alcanza el equilibrio, pero no modifica la composición de la mezcla en equilibrio.

No provocan cambios ni efectos sobre las concentraciones de equilibrio.

No afectan ni cambian la constante de equilibrio sólo establecen más rápido o más lento dicho equilibrio.

EJEMPLO

Para la siguiente reacción en equilibrio:



Justifica cuál es el efecto sobre la concentración del HCl en el equilibrio en los siguientes casos:

- a. Aumentar $[\text{O}_2]$
- b. Disminuir $[\text{H}_2\text{O}]$
- c. Aumentar el volumen
- d. Reducir la temperatura
- e. Añadir un gas inerte como He
- f. Introducir un catalizador

BIBLIOGRAFÍA

PRINCIPIOS DE QUÍMICA. Atkins y Jones

QUÍMICA. LA CIENCIA CENTRAL. Brown, LeMay, Burstein, Murphy y Woodward

QUÍMICA GENERAL. Whitten, Davis y Peck.

QUÍMICA. Raymond Chang.

