

## **OBJETIVO DE LA CINÉTICA QUÍMICA**

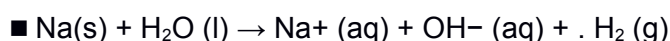
A la hora de llevar a cabo una reacción en el laboratorio o industrialmente, no llega con saber que el proceso está favorecido, esto es, que es un proceso posible. Además debemos conocer la velocidad con la que transcurrirá, ya que podemos encontrar reacciones muy rápidas, incluso explosivas, o reacciones tan lentas que tardan años en producirse y no son económicamente rentables.

La **Cinetoquímica** es la parte de la Química que estudia la velocidad de las reacciones, los factores que afectan a esta velocidad y establece los mecanismos, esto es, los pasos por los que transcurre la reacción.

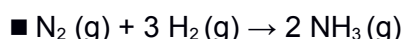
En esta definición vemos que su objetivo es doble:

- Estudiar la velocidad de reacción y los factores que la modifican con el fin de poder acelerar las favorables y retardar las indeseables ( como, por ejemplo, la putrefacción de alimentos, oxidación del hierro etc ).
- Acumular resultados experimentales que permitan proponer el mecanismo por el que ocurre la reacción, para comprender mejor cómo se producen las reacciones y poder controlarlas de un modo más eficaz.

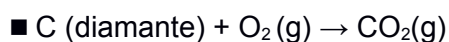
Observa las diferencias entre espontaneidad y velocidad en las siguientes reacciones:



Es posible y ocurre de forma violenta sin necesidad de intervención de ningún tipo.



Es posible a menos de 460 K (186 °C), pero a temperaturas bajas la reacción es muy lenta.



Es posible a temperatura estándar, pero no se observa ni siquiera a muy altas temperaturas.

Es muy importante conocer como ocurren las reacciones químicas y los factores que afectan a la velocidad de reacción. En la mayoría de los casos interesa acelerar las reacciones químicas, como ocurre en la fabricación industrial de productos, en la curación de una herida o una enfermedad, o en el crecimiento de las plantas y la maduración de frutos. Pero hay también casos en los que lo que interesa es retardar una reacción perjudicial, como, por ejemplo, la corrosión del hierro y otros metales, la putrefacción de alimentos etc.

**CONCEPTO DE VELOCIDAD DE REACCIÓN**

En una reacción química, los reactivos se transforman en productos a medida que pasa el tiempo, por lo que la velocidad de la reacción medirá la rapidez con que se produce esta transformación.

**Velocidad media de reacción:** mide la variación de la concentración de los reactivos o productos en un intervalo de tiempo. La concentración se medirá en moles/litro, por lo que la unidad de velocidad será:

$$V_m = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Siendo C= molaridad y t el tiempo en segundos  $v \equiv \frac{mol}{l.s} \equiv mol.l^{-1}.s^{-1}$

La velocidad de una reacción puede expresarse en función de la concentración de cualquiera de los reactivos o productos, por lo que para que este valor sea siempre positivo se antepone un signo menos cuando se expresa en función de los reactivos, pues su variación de concentración es negativa al desaparecer con el paso del tiempo.

Por ejemplo, para la reacción:  $A + B \rightarrow C$

$$V_m = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = - \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$

La velocidad no suele ser constante, generalmente es mayor al comienzo y va disminuyendo a medida que pasa el tiempo, por lo que es más útil el concepto de

**Velocidad de reacción instantánea:** es la variación de la concentración de un reactivo o de un producto en un instante determinado. Matemáticamente es el límite de la velocidad media cuando el intervalo de tiempo tiende a cero. O lo que es lo mismo, la derivada de la concentración respecto al tiempo:

$$V = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta t} ; v = \frac{dc}{dt}$$

Por ejemplo, para la reacción:  $A + B \rightarrow C$  la velocidad instantánea será:

$$V = - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

Si observamos, por ejemplo, la reacción :  $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$

Como por cada mol de nitrógeno se consumen tres de hidrógeno y se forman dos de amoníaco, la velocidad con la que se consume el hidrógeno es tres veces mayor que la velocidad con la que se consume el nitrógeno, por lo que, con el fin de evitar que el valor de la velocidad dependa del reactivo o del producto elegido para calcularla y tenga un valor único, se divide cada derivada por el coeficiente estequiométrico que le corresponda a esa sustancia:



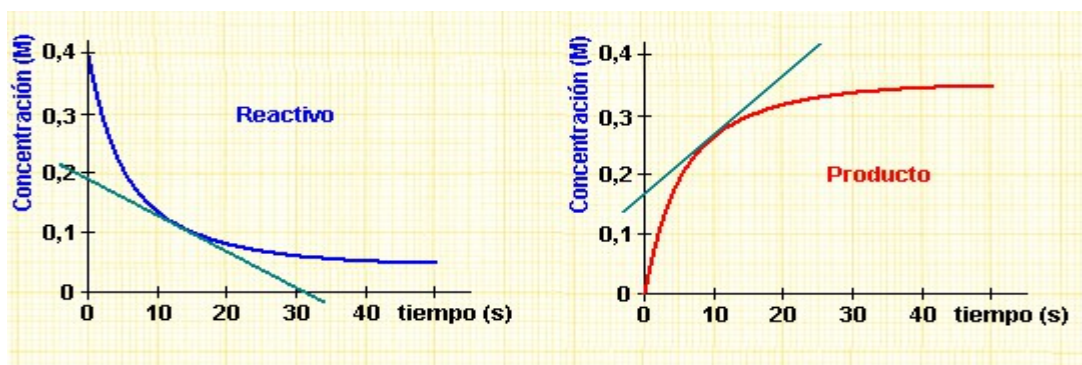
$V = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{-1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[AB_2]}{dt}$	<b>Ecuación diferencial de velocidad</b>
--	--

Esta expresión que nos dice cómo varía la concentración con el tiempo se denomina ecuación diferencial de velocidad.

En el caso de la reacción de síntesis del amoníaco anterior tendríamos:

$$V = \frac{-d[N_2]}{dt} = \frac{-1}{3} \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{dt}$$

La velocidad de reacción se calcula experimentalmente. Para eso se miden las concentraciones de reactivo o producto a intervalos de tiempo, se representa gráficamente en unos ejes la concentración / tiempo y , **la pendiente de la recta tangente a la curva en cada punto** , que es la definición matemática de derivada, **permite calcular la velocidad**.



Para hacer este seguimiento de la concentración, se acostumbra a elegir la especie más fácil de analizar, es decir aquella que tenga una propiedad que pueda relacionarse con la concentración :presión ,pH ,color, conductividad eléctrica ..etc.

En resumen  $a A + b B \rightarrow c C$

Velocidad media	$V_m = \frac{-1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{-1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t}$
Velocidad	$V = \frac{-1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{-1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt}$
Unidades	$\text{Mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

### ECUACIÓN DE VELOCIDAD.ORDEN DE REACCIÓN

En muchos casos se puede expresar la velocidad de una reacción en función de las concentraciones de sus reactivos, mediante la llamada **ecuación de velocidad** , que se determina experimentalmente.

Para una reacción del tipo :  $A+B \rightarrow C$ , la ecuación de velocidad será:

$$V = K \cdot [A]^m \cdot [B]^n \quad \text{Ecuación experimental de velocidad}$$

Al exponente “m” se le llama **orden parcial** de la reacción **respecto del reactivo A** y al “n” es el **orden parcial** de la reacción **respecto del reactivo B**.

**m** : orden parcial respecto a A

**n** : orden parcial respecto de B

Se llama **orden de la reacción**, llamado orden total, a **la suma de los órdenes parciales**:

$$\text{orden de reacción} = m + n$$

El valor de m y n se obtiene a partir de datos experimentales y es importante advertir que estos exponentes NO tienen por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos y tampoco tienen por qué ser necesariamente números enteros.

**K** : es la constante de velocidad. No depende de las concentraciones de los reactivos, pero sí de la temperatura. Valores de **K grandes** implican reacciones **rápidas** y valores **pequeños** indican procesos **lentos**. Sus unidades dependen de los órdenes parciales.

Ejemplo: para la reacción  $A \rightarrow B$

$$\begin{aligned} \text{a) Reacción de orden 1 : } v &= k [A] & \mathbf{K} &= \frac{v}{[A]} \equiv \frac{\frac{\text{mol}}{\text{l.s.}}}{\frac{\text{mol}}{\text{l}}} \equiv \frac{1}{\text{s}} \\ & \equiv \mathbf{s^{-1}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b) Reacción de orden 2 } v &= K [A]^2 & \mathbf{K} &\equiv \frac{v}{[A]^2} \equiv \frac{\frac{\text{mol}}{\text{l.s.}}}{\frac{\text{mol}^2}{\text{l.l}}} \\ & \equiv \frac{\text{l}}{\text{mol.s}} \equiv \mathbf{L.mol^{-1}.s^{-1}} \end{aligned}$$

## TEORIA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

Tenemos que conocer los modelos teóricos que explican a escala molecular lo que ocurre al producirse una reacción química e interpretar la rapidez o lentitud de esa reacción.

Se utilizan dos teorías , de forma que la primera es muy sencilla e intuitiva, y la segunda complementa sus aspectos energéticos:

■ **Teoría de las colisiones** Una reacción química, como ya sabemos, supone una ruptura de ciertos enlaces de las moléculas y la formación de otros nuevos. Para que esto ocurra es preciso que las moléculas entren en contacto, esto es **CHOQUEN**. Esta idea constituye el punto de partida de esta teoría, basada en la teoría cinética de la materia.

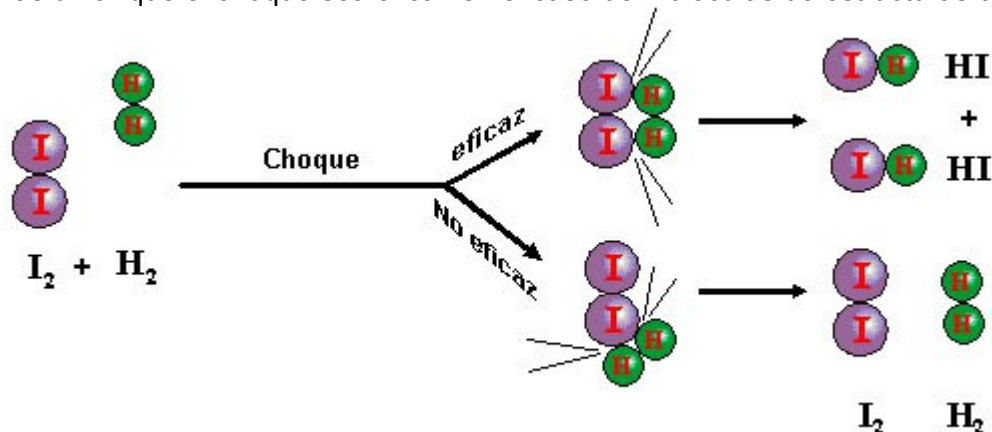
■ **Teoría del estado de transición**, que se centra en la formación de un complejo activado o complejo de transición.

### Teoría de las colisiones

Ideada por Lewis en 1920, propone que para que una reacción ocurra es necesario que los átomos, moléculas o iones reaccionantes choquen entre sí, esto es, debe producirse una colisión entre partículas. Ahora bien, puede producirse un choque y no producirse reacción. Para que un **choque sea eficaz**, esto es, se produzca reacción, hacen falta al menos dos condiciones:

- Que las moléculas reaccionantes tengan **suficiente energía** , para que al chocar puedan romperse o debilitarse los enlaces. **Esta energía mínima requerida se llama energía de activación  $E_a$** .

- Que el choque se verifique con una **orientación adecuada**. Aunque las moléculas tengan la suficiente energía, puede suceder que el choque no sea eficaz, por tener lugar con una orientación desfavorable, como puedes ver en la imagen. Por eso es más difícil que el choque sea eficaz en el caso de moléculas de estructuras complejas.

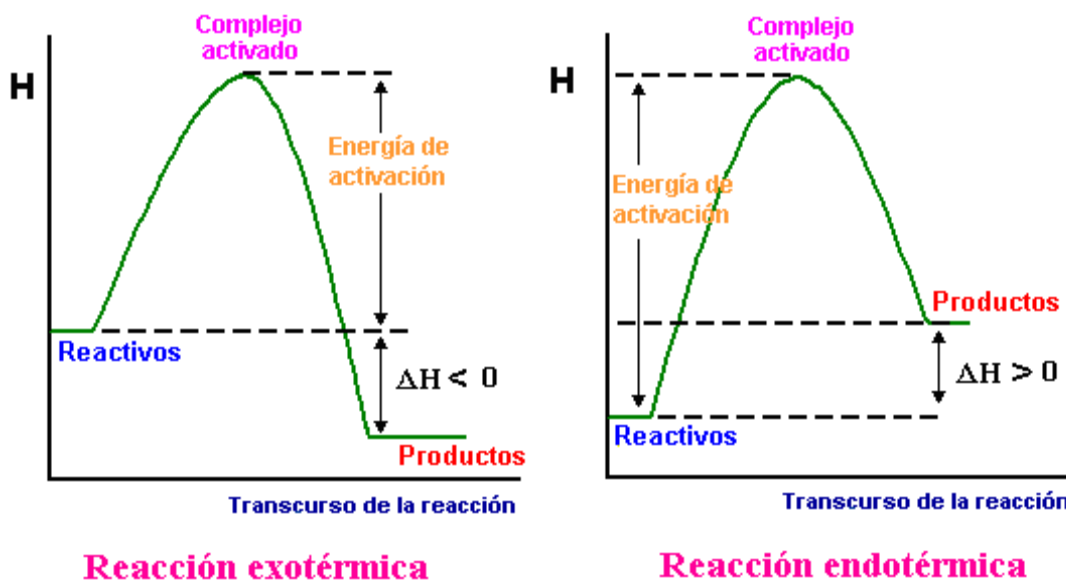


*Sólo una pequeña fracción de las colisiones totales (una de cada  $10^{15}$ ) es eficaz.*

### El estado de transición

La teoría de las colisiones se completa con la teoría del estado de transición ( Eyring , 1935), en la que se supone que los reactivos antes de pasar a productos han de pasar por un estado intermedio de alta energía, llamado estado de transición, en el que se forma un agregado, llamado **complejo activado**. En este complejo, algunos de los enlaces primitivos se están rompiendo y los nuevos formando. Este complejo es muy inestable e se descompone rápidamente formando los productos.

La formación del complejo activado supone que hay que remontar **una barrera** energética, cuya altura es la energía de activación, **Ea** , para que la reacción pueda producirse. Es evidente que si esta energía de activación es pequeña, habrá muchas moléculas con energía suficiente para remontarla, por lo que muchos choques serán eficaces y será grande la velocidad de reacción. En cambio, si Ea es grande, muy pocas moléculas tendrán suficiente energía para remontar la barrera, con lo que casi todos los choques serán ineficaces y la velocidad de reacción muy pequeña.



Es importante NO asociar la velocidad de reacción rápida con procesos exotérmicos y la velocidad de la reacción lenta con procesos endotérmicos, pues lo que determina la velocidad de la reacción es la energía de activación.

## **FACTORES DE LOS QUE DEPENDE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN**

Como la velocidad de una reacción depende del número de choques eficaces de las moléculas reaccionantes, para hacerla más rápida hay que aumentar ese número, por lo que todo factor que aumente el número de choques eficaces aumentará la velocidad de la reacción. Los factores son :

- Naturaleza de los reactivos, estado físico.
  
- Concentración de los reactivos.
  
- Presión
  
- Temperatura.
  
- Catalizadores.

### **Naturaleza y estado físico de los reactivos**

De modo aproximado se puede decir que las reacciones que exigen la ruptura de enlaces fuertes o de muchos enlaces suelen ser lentas y las que suponen la ruptura de enlaces débiles o pocos enlaces son rápidas. Por otro lado, cuanto mayor sea el contacto entre reactivos , mayor será la posibilidad de choque entre las moléculas , aumentando la velocidad. Por eso los gases y líquidos suelen reaccionar más rápido que los sólidos. Esta es la razón de que muchas reacciones se lleven a cabo en estado gaseoso o en disolución y si es necesario usar sólidos , suelen usarse molidos.

### **Concentración de los reactivos**

Según la ecuación de velocidad, vemos que la velocidad es mayor cuanto mayor sea la concentración de los reactivos. Concentraciones altas, aumentan el número de colisiones y por lo tanto de choques eficaces, aumentando la velocidad. La velocidad de reacción será proporcional a la concentración de cada uno de los reactivos. Reflexionemos el papel que juega el **exceso** de una de las sustancias **reaccionantes**: la cantidad de sustancia de producto formado dependerá sólo del reactivo limitante, por lo que no es posible **aumentar** la cantidad de producto formado pero si la **velocidad** de la reacción.





Fíjate en la diferente velocidad de la reacción de disolución del cinc por acción del HCl, en la que se forman burbujas de gas hidrógeno. En el tubo de la izquierda hay granalla de cinc, como la de la imagen, mientras que en el de la derecha hay polvo de cinc. En este último la reacción es mucho más rápida.

**Presión**

En reacciones entre gases, un aumento de presión implica un aumento de la concentración y por lo tanto un aumento de velocidad.

**Temperatura**

El dato experimental más inmediato que se conoce sobre las reacciones químicas es que la velocidad de reacción aumenta con la temperatura, con muy pocas

excepciones. En general, al aumentar la temperatura unos 10 °C, la velocidad suele duplicarse.

Al aumentar la temperatura, aumentará la energía cinética de las moléculas reaccionantes por lo que se dan más choques porque se mueven más rápido, y también habrá más moléculas con energía suficiente para superar la barrera de la energía de activación, por lo que aumenta la velocidad de reacción.

La relación entre la constante de velocidad K y la temperatura se descubrió por procedimientos experimentales (Arrhenius, 1899). Esta relación se conoce con el nombre de ley de Arrhenius y su expresión matemática es:

$$\log K = \log A - \frac{E_a}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T}$$

A: constante, llamada factor de frecuencia

K: constante de velocidad

R: constante de los gases

Ea: energía de activación

T: temperatura absoluta

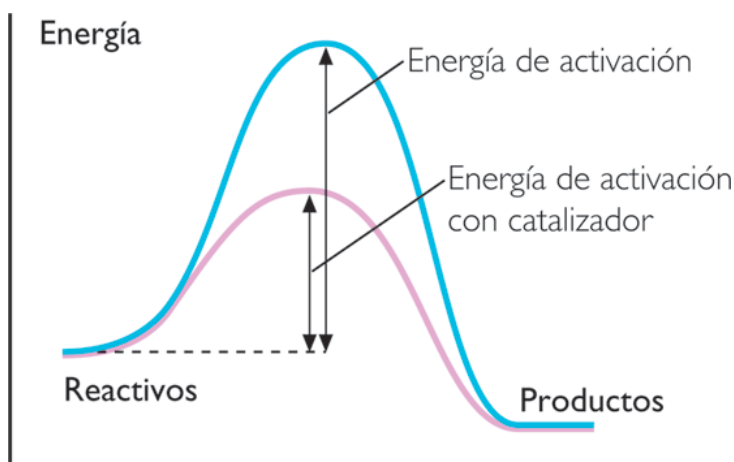
Esta ecuación permite el cálculo de la energía de activación.

### Catalizadores

Los catalizadores son sustancias que modifican la velocidad de una reacción química sin cambiar el producto final de la misma. Habitualmente los catalizadores se recogen al final de la reacción sin que hayan cambiado, por lo que se necesitan cantidades muy pequeñas, pero con el tiempo experimentan un proceso de desgaste o incluso "envenenamiento" que les hace inservibles, sobre todo cuando trabajan a alta temperatura, ya que se volatilizan lentamente.

Un catalizador no puede provocar una reacción que no se pueda realizar por sí misma. Prácticamente hay un catalizador para cada reacción: son específicos de cada una, haciendo que la energía de activación sea menor.

**La forma de actuar los catalizadores** consiste en **cambiar el** mecanismo de la reacción, proporcionando un **camino** más simple. Toman parte activa en la reacción, formando compuestos intermedios que se descomponen rápidamente regenerando el catalizador, por lo que este no se consume. De esta forma, el catalizador cambia el mecanismo de la reacción y hace que esta transcurra por un camino diferente **de menor energía de activación**.



Los catalizadores que ralentizan las reacciones, aumentando la altura de la barrera de energía, se llaman inhibidores.

Características de los catalizadores

- Los catalizadores aparecen químicamente inalterados al final de la reacción.
- Una pequeña cantidad de catalizador es suficiente para producir una reacción considerable.
- Los catalizadores no inician la reacción: solo aceleran una reacción que se producía lentamente, aumentando la velocidad de reacción.

#### **Lo que cambia y lo que no cambia en la catálisis**

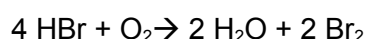
Los catalizadores afectan a la cinética de la reacción pero no a su termodinámica: cambian la constante de velocidad y la energía de activación.

En muchas ocasiones el catalizador se encuentra en una fase distinta de los reactivos, por lo que se habla de catálisis heterogénea. Son ejemplo:

- Hierro, usado en la síntesis del amoníaco.
- Platino, se emplea en los catalizadores de los automóviles para catalizar la reacción por la que los gases más contaminantes (CO, NO etc) se transforman en no contaminantes que se eliminan por los tubos de escape (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> etc)  
Dentro de tubo de escape hay catalizadores que aceleran la reacción  $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$ , con lo que se eliminan ambos gases al transformarse en productos inertes.
- Níquel, empleado en la reacción de hidrogenación de las grasas, proceso importante en la industria alimentaria.

#### **MECANISMO DE REACCIÓN. MOLECULARIDAD**

Cuando escribimos una reacción química, por ejemplo:



Esto no quiere decir que cuatro moléculas de bromuro de hidrógeno choquen con una molécula de oxígeno para dar los productos, cosa por otro lado prácticamente imposible. Hoy sabemos que muchas reacciones transcurren a través de varias etapas o reacciones elementales. Esta secuencia de etapas que explican la forma en que los reactivos se transforman en productos se llama **mecanismo de la reacción**.

Una vez obtenido el orden de la reacción y obtenida la ecuación de velocidad podemos tratar de obtener el mecanismo de la reacción.

En estas reacciones elementales se suele hablar de molecularidad : Número de moléculas o átomos que se unen entre sí en un proceso elemental; es el número de moléculas precisas para que una colisión sea eficaz y de lugar a reacción.

La experiencia ha demostrado que

- los choques eficaces entre dos moléculas (bimolecularidad) son los más frecuentes.
- los choques eficaces de tres moléculas (trimolecularidad) son poco frecuentes
- Los choques simultáneos entre cuatro moléculas son prácticamente imposibles.

Sin embargo hay muchas reacciones cuya molecularidad aparente es mayor de cuatro y son posibles e incluso rápidas.

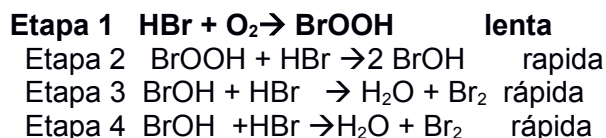
Si se conoce la molecularidad de una reacción elemental, es fácil expresar su ecuación de velocidad , ya que el orden de cada reactivo va a coincidir con su coeficiente estequiométrico.

Cuando se propone un mecanismo con varias etapas , de entre ellas existe una que será la más lenta y esa será la determinante de la velocidad de la reacción, y su ecuación de velocidad va a coincidir con la determinada experimentalmente. Siempre que el orden de reacción no coincida con la suma de los coeficientes estequiométricos , podemos asegurar que los reactivos se transforman en productos en más de una etapa y que el proceso es complejo.

Para la reacción anterior

$$V = K [\text{HBr}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

El orden de la reacción es 2, mientras que la suma de los coeficientes estequiométricos es 5, por lo que el proceso no ocurre en una etapa.



La primera etapa es la lenta, por lo que será la que determina la velocidad del proceso global.