

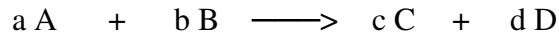
CINÉTICA QUÍMICA

Una reacción química se estudia en toda su extensión cuando se hace el ajuste estequiométrico de todas las sustancias que intervienen en ella, cuando se hace el balance energético y cuando se conoce la **velocidad de reacción**.

La **cinética química** estudia la velocidad de las reacciones químicas y los factores que la afectan. Relacionada con los mecanismos moleculares de ruptura y formación de enlaces, toma en consideración el factor **tiempo**. Es eminentemente experimental.

La **velocidad de un proceso químico** se define como el cambio en la concentración de reactivos o productos respecto al tiempo en dicho proceso.

Si tenemos una determinada cantidad de los reactivos A y B, que dan lugar a una reacción general del tipo:



Es evidente que por cada “a” moles de A que desaparecen, también desaparecen “b” moles de B y se forman “c” moles de C y “d” moles de D. Es decir:

$$\left. \begin{aligned} \frac{n_{A_0} - n_A}{a} = \frac{n_{B_0} - n_B}{b} = \frac{n_C}{c} = \frac{n_D}{d} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} n_{A_0} &= \text{moles iniciales de A} \\ n_{B_0} &= \text{moles iniciales de B} \\ n_{A_0} - n_A &= \text{moles consumidos} \end{aligned}$$

De este modo, conociendo la velocidad de desaparición de los reactivos A o B, o de aparición de los productos C o D, podríamos conocer la variación del resto de las especies químicas que intervienen en el proceso.

VELOCIDAD DE REACCIÓN

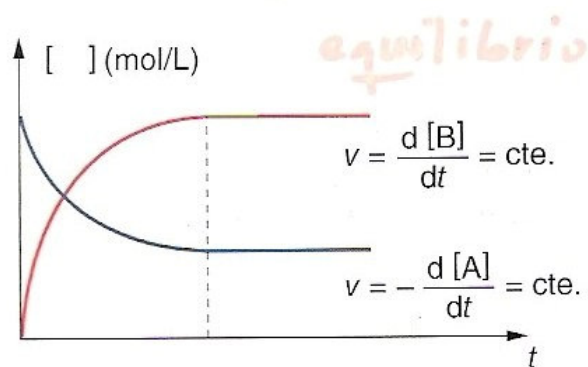
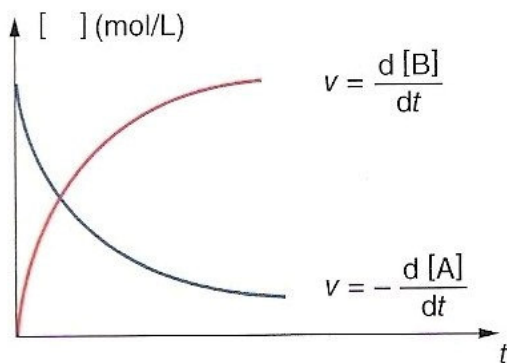
La velocidad de reacción es una magnitud específica de cada reacción y, por ello, intensiva (dependiente de la especie química que consideremos). Se define como:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Cuando la variación de las concentraciones con el tiempo es constante, la velocidad de la reacción no varía y nos encontramos en la etapa de **equilibrio**.

Si lo representamos gráficamente:

A (reactivos) → B (productos)



Las derivadas (pendientes) de las curvas de los reactivos son negativos porque sus concentraciones ($[]$) van disminuyendo con el tiempo, mientras que las de los productos son positivas, porque sus concentraciones van aumentando con el tiempo.

UNIDADES

Puesto que la velocidad es un cociente entre la $[]$ y el tiempo, la unidad en que se expresa normalmente es:

$$v = \frac{\text{mol/L}}{s} = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$$

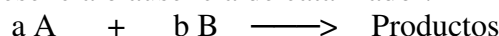
ECUACIONES CINÉTICAS

A la ecuación que relaciona la velocidad de reacción con las variables que influyen en ella se le denomina “**ecuación cinética**”. En el caso de las reacciones homogéneas:

$$v = f(\text{concentración, T, catalizador})$$

Experimentalmente se comprueba que la velocidad de reacción disminuye a medida que el tiempo aumenta, debido a la disminución de la $[]$ de los reactivos.

La ecuación cinética debe expresar la relación existente entre la velocidad, la $[]$ de los reactivos, la temperatura y la presencia o ausencia de catalizador.



Ecuación cinética:

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \left\{ \begin{array}{l} k = \text{cte de velocidad (depende sólo de T)} \\ \alpha = \text{orden de reacción respecto a A} \\ \beta = \text{orden de reacción respecto a B} \end{array} \right.$$

Se define “**orden global de reacción**” como la suma de los órdenes parciales respecto de cada uno de los reactivos. En este caso: orden de reacción = $\alpha + \beta$

Los órdenes parciales indican la dependencia de la velocidad de reacción respecto a la concentración de cada uno de los reactivos.

Para calcular el orden total basta con poder calcular los órdenes parciales $\alpha + \beta$ que “no tienen” por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos a y b.

TEORÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

En los procesos químicos suele producirse la rotura de enlaces en los reactivos y la formación de nuevos enlaces en los productos, por lo que el tipo de enlace va a ser un factor determinante a tener en cuenta en la velocidad de reacción.

Son dos las teorías que explican (cualitativamente) los mecanismos de las reacciones químicas: la **teoría de las colisiones** y la **teoría del estado de transición**.

1) Teoría de las colisiones.

Para que se produzca una reacción química es necesario que los átomos o moléculas reaccionantes choquen entre sí y, además, estos choques sean eficaces.

Las condiciones para que el choque sea eficaz son:

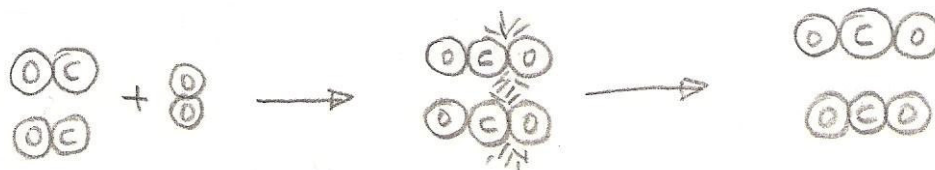
- 1.1) Que las moléculas reaccionantes choquen con **Energía suficiente** como para romper o debilitar suficientemente sus enlaces. Estas moléculas se llaman **moléculas activadas** y la energía necesaria se llama **energía de activación**.

1.2) Que las moléculas reaccionantes choquen con una orientación adecuada.

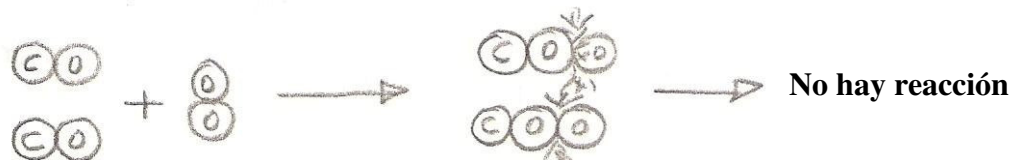
“Para que el choque sea eficaz deben verificarse las 2 condiciones, puesto que si la orientación es la adecuada y la energía no es suficiente, la reacción no se producirá.”



a) Choque eficaz.



b) Choque no eficaz.



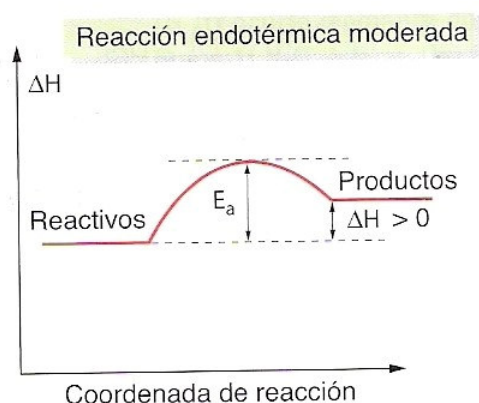
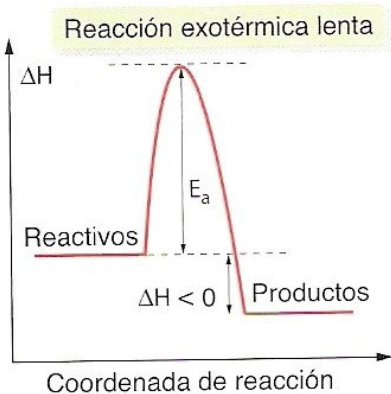
2) Teoría del estado de transición.

Esta teoría admite que la reacción transcurre con el paso previo de un complejo molecular, en el cual aún no se han roto los enlaces de la moléculas reaccionantes y tampoco se han formado los enlaces de los compuestos resultantes.

A este estado se le llama “**estado de transición**”, y al complejo molecular, “**complejo activado**”. Debido a su alta energía este estado transitorio es inestable, por lo que tiende a evolucionar a un estado energético más favorable, desprendiendo energía.

Lo que determina que una reacción sea rápida o lenta es el valor de la energía de activación, o energía necesaria para alcanzar el complejo activado, cuya formación no sólo necesita una determinada cantidad de energía, sino también de la orientación de las moléculas en el choque.

Según esto, puede darse el caso de procesos exotérmicos cuya reacción sea lenta, ya que el salto energético correspondiente a la energía de activación es muy elevado; y procesos endotérmicos con velocidad de reacción relativamente alta, si la energía de activación es fácil de conseguir por los reactivos.



ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

Las velocidades de las reacciones químicas casi siempre dependen fuertemente de la temperatura. En un gran número de reacciones la constante de velocidad depende casi linealmente de la temperatura. En otras la dependencia a partir de una temperatura es explosiva y las que dependen de algún enzima se desactivan a partir de una temperatura.

La dependencia de la temperatura de la constante de velocidad viene dada por la ecuación conocida de Arrhenius:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \left\{ \begin{array}{l} \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \\ k = Ae^{-E_a/RT} \end{array} \right.$$

El parámetro E_a tiene unidades de energía y consideramos que es independiente de la temperatura. La constante A se llama **factor de frecuencia** y E_a se llama **energía de activación**. Si representamos $\ln k$ frente a $1/T$ es una recta que corta al eje de ordenadas en $\ln A$ y de pendiente $-E_a/R$.

En 1880 Arrhenius encontró que la ecuación anterior describe la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura para muchas reacciones y la usó para desarrollar un modelo general para explicar cómo ocurren las reacciones. Arrhenius se percató de que el efecto de la temperatura sobre las velocidades de reacción era demasiado grande para que sólo afectase a la energía traslacional de los reactivos. Así para que **una reacción tenga lugar requiere más de una colisión entre los reactivos**.

Relación entre la energía de activación y la constante de velocidad:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \left\{ \begin{array}{l} \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \implies \ln A = \ln k_1 + \frac{E_a}{RT_1} \\ \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \implies \ln A = \ln k_2 + \frac{E_a}{RT_2} \end{array} \right\} \quad \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

La **energía de activación** es la energía que debe proporcionarse para permitir que los reactivos reaccionen, y podemos describir una reacción química en términos de un diagrama de energía (ver apartado anterior).

Decimos que la reacción química transcurre desde los reactivos a los productos a lo largo de una coordenada de reacción. La coordenada de reacción es generalmente multidimensional, representada por longitudes y ángulos de enlace asociados con el proceso químico.

FACTORES DE LOS QUE DEPENDE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

- 1) **Naturaleza de los reactivos.**
- 2) **Concentración de las sustancias reaccionantes.**
- 3) **Temperatura.**
- 4) **Catalizadores.**

1) Naturaleza de los reactivos.

En general, las condiciones más favorable para que se produzcan choques eficaces entre las sustancias reaccionantes son aquellas en las que las moléculas se encuentran en estado gaseoso, o bien, disueltas formando iones.

Las reacciones entre sólidos se darán más lentamente, pues la zona de contacto entre los reactivos sólo son las superficies externas de los mismos.

2) Concentración de las sustancias reaccionantes.



$$v = k [A] \cdot [B]$$

La ecuación de v indica claramente que al aumentar la $[]$ de las especies reaccionantes aumenta la velocidad de la reacción, ya que K es constante, dependiendo exclusivamente de la temperatura (T).

3) Temperatura.

Experimentalmente se observa que la velocidad de las reacciones químicas aumenta con la T , ya que se modifica la constante k .

Al aumentar la T , aumenta la energía cinética (E_c) de las moléculas, por lo que estas poseen mayor velocidad, aumentando el número de choques efectivos entre los reactivos. Gracias a este aumento de la energía de las moléculas, muchas de estas superarán la energía de activación, aumentando la velocidad de reacción.

4) Catalizadores.

Un catalizador es una sustancia que, aún en cantidades muy pequeñas, varía en gran medida la velocidad de un proceso químico, sin apreciar apenas ningún cambio en sí mismo.

Un catalizador modifica la energía de activación para que un mayor número de moléculas alcancen el estado de transición, sin afectar en absoluto al valor de las variables termodinámicas del proceso.

