

Unidad 4. Cinética Química

La Termodinámica nos informa en que condiciones se produce una reacción de forma espontánea; mientras que la cinética estudia la velocidad con que se produce un proceso químico y los factores que afectan al mismo.

Velocidad de la reacción

La velocidad de una reacción se define como la cantidad de reactivo que se transforma por unidad de tiempo; o bien la cantidad de producto que se forma por unidad de tiempo. Por tanto la velocidad se define como el cambio en la concentración de los reactivos o productos con respecto al tiempo en dicho proceso.

Sea la reacción: $a A + b B \rightarrow c C + d D$

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

Los reactivos llevan signo $-$ porque su concentración va disminuyendo a medida que transcurre la reacción; mientras que los productos llevan signo $+$, pues su concentración aumenta a medida que transcurre la reacción. La velocidad no depende de la especie que consideremos.

Ecuaciones cinéticas

Son las que relacionan la velocidad de una reacción, con las variables que influyen en ella. Esta ecuación relaciona la velocidad con las concentraciones de uno o varios de los reactivos, elevados a potencias distintas, e incluyendo una constante de velocidad específica.

Sea la reacción: $a A + b B \rightarrow$ Productos.

La ecuación cinética sería: $v = k[A]^m [B]^n$

donde k es la constante de velocidad y m y n son los órdenes parciales de la reacción; que no tienen por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos a y b .

- El orden total de la reacción es $m + n$, es decir la suma de los ordenes parciales.
- El cálculo del orden y la velocidad de una determinada reacción, se obtiene a partir de datos experimentales.

Para determinar el orden parcial respecto de un reactivo, se emplean métodos de tanteo, que consisten en mantener constante la concentración de uno de los reactivos, y estudiar como varía la velocidad si duplicamos la concentración del otro reactivo.

Así si al duplicar la concentración de dicho reactivo, la velocidad se duplica, el orden parcial sería 1; si se hace 4 veces mayor el orden es 2, etc.

Relación entre la concentración de los reactivos y el tiempo

- Supongamos que la **reacción** estudiada fuese de **orden 0**

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \quad ; \quad \int -d[A] = k \int dt \quad ; \quad [A]_f = [A]_0 - k \Delta t$$

Se llama periodo de semidesintegración al tiempo que ha transcurrido, hasta que la concentración de un reactivo se ha reducido a la mitad. Así

$$k t_{\frac{1}{2}} = [A]_0 - \frac{[A]_0}{2} \quad \text{con lo que} \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k} .$$

- Para **cinéticas de orden 1**

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad ; \quad \int_0^f -\frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt \quad ; \quad \ln \frac{[A]_0}{[A]_f} = k \Delta t$$

$$k t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{\frac{[A]_0}{2}} = \ln 2 \quad ; \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} .$$

Mecanismos de reacción y molecularidad

Cuando los órdenes parciales de una reacción coinciden con sus coeficientes estequiométricos, hablamos de **reacciones elementales**, y se producen en una sola etapa. En estas reacciones se llama **molecularidad** al número de moléculas que intervienen en el proceso.

Sea el proceso $A + B \rightarrow \text{Productos}$, la ecuación cinética es: $v = k[A][B]$,

el orden total de la reacción, al igual que la molecularidad es 2.

Cuando no coinciden los ordenes con los coeficientes estequiométricos, la reacción transcurre por medio de una serie de reacciones elementales, cuya secuencia explica el mecanismo de la reacción. Cuando una reacción transcurre a través de una serie de etapas, la etapa más lenta es la que determina la velocidad de la reacción, por lo que se llama etapa limitante, y en

ella coinciden los ordenes parciales con la estequiometria. El mecanismo de la reacción es la secuencia detallada, de las reacciones simples que se producen a través de moléculas, iones, o radicales. En el mecanismo pueden aparecer sustancias llamadas intermedios de reacción, que no son ni productos ni reactivos, por lo que no aparecen en la reacción global.

Teoría de las reacciones químicas

A. Teoría de las colisiones: una reacción química implica la ruptura de enlaces entre los reactivos y la formación de nuevos enlaces en los productos. Para que se produzca la reacción, deben chocar las moléculas de los reactivos con suficiente energía para romper sus enlaces, y con una orientación adecuada para que los choques sean efectivos y conduzcan a la formación de nuevos productos.

B. Teoría del estado de transición: complejo activado

La reacción transcurre cuando se aporta una determinada cantidad de energía, llamada energía de activación, y se forma un estado intermedio muy inestable, llamado complejo activado, donde aunque no se han roto los enlaces de los reactivos, ya se empiezan a formar nuevos enlaces con los productos. El complejo activado es inestable, ya que corresponde a una situación de elevada energía potencial, por lo que tiende a evolucionar a la formación de los productos, que corresponde a un mínimo de energía potencial.

$$\Delta H_{\text{reac}} = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}} = E_{\text{act inv}} - E_{\text{act dir}}$$

Se llama **energía de activación directa** a la diferencia de energía que existe entre la formación del complejo activado y la entalpía de los reactivos.

Factores que influyen en la velocidad de la reacción

A. Naturaleza y estado físico de los reactivos. Las reacciones entre gases suelen ser más rápidas, que entre líquidos y sólidos. Las condiciones mas favorables para las moléculas son sustancias gaseosas, o bien están disueltas en estado líquido, formando iones.

B. Concentración de los reactivos. Al aumentar la concentración de los reactivos aumenta el número de choques y la velocidad de reacción. La concentración de los reactivos, elevadas a los correspondientes órdenes parciales, interviene de una forma clara y explícita en las ecuaciones cinéticas.

C. Temperatura. Al aumentar la temperatura aumenta la constante de velocidad k . Según la ecuación de Arrhenius $k = A e^{-E_a/RT}$

donde A es el factor de frecuencia; E_a la energía de activación; R la constante de los gases ideales y T la temperatura en Kelvin.

D. Catalizadores: son sustancias que modifican la velocidad de una reacción, aunque se liberan al final del proceso. El catalizador disminuye la Energía de activación, con lo que facilita la formación del complejo activado, y en consecuencia aumenta la velocidad de la reacción. Los catalizadores no afectan en absoluto a las variables termodinámicas como la entalpía o la energía libre de Gibbs, por lo que no afecta al equilibrio. La catálisis puede ser homogénea o heterogénea. Catálisis heterogénea es cuando el catalizador es sólido, y absorbe los reactivos que son gases. Así en la hidrogenación de alquenos y alquinos, se emplean Ni, Pd o Pt. En la catálisis homogénea, el catalizador y los reactivos están en el mismo estado físico. Los catalizadores negativos o inhibidores son sustancias que aumentan la energía de activación del proceso, y en consecuencia disminuyen la velocidad de reacción.