

Cinética química

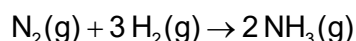
IES La Magdalena.
Avilés. Asturias

La cinética química estudia **la velocidad** a la que se producen las reacciones químicas, **los factores que la modifican y el mecanismo** (reacciones intermedias) a través del cual los reactivos se transforman en los productos.

El conocer la velocidad a la que se verifica una reacción química es de capital importancia, ya que puede ser termodinámicamente viable, esto es, espontánea a la temperatura considerada ($\Delta G < 0$), pero puede que la velocidad a la que tenga lugar sea muy pequeña (prácticamente nula) haciendo que, en la práctica, el proceso no tenga lugar.

Se denomina velocidad de reacción a la rapidez con la que varía la concentración de una sustancia con el tiempo.

Consideremos la siguiente reacción química para la que se han obtenido datos de concentración de las diversas especies a intervalos de 1 min:



t (s)	[N ₂]	[H ₂]	[NH ₃]
0	0,50	0,50	0,00
60	0,40	0,20	0,20

Calcularíamos las velocidades de las diferentes especies de la siguiente manera:

$$v_{\text{N}_2} = \frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = \frac{(0,40 - 0,50) \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{60 \text{ s}} = -1,67 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

$$v_{\text{H}_2} = \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{(0,20 - 0,50) \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{60 \text{ s}} = -5,00 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

$$v_{\text{NH}_3} = \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = \frac{(0,20 - 0,00) \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{60 \text{ s}} = 3,33 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

Observamos que:

- La velocidad es negativa para los reactivos (desaparecen) y positiva para los productos (se forman).
- Su valor es diferente para cada una de las especies, ya que la estequiometría de la reacción determina que un mol de nitrógeno reacciona con tres de hidrógeno y se forman dos de amoníaco.
- Se ha obtenido una velocidad media en el intervalo de tiempo considerado (60 s), pero la concentración de las sustancias varía con el tiempo y lo más corriente es que la velocidad sea también variable con el tiempo.

Por ello, a la hora de expresar la velocidad de una reacción química, se adoptan los siguientes convenios:

1. **La velocidad es siempre positiva.** Por tanto, si se calcula a partir de datos de los reactivos se afecta de un signo negativo, y positivo si los datos se refieren a los productos:

$$V_A = \pm \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

Concentración (mol/L) de A

Velocidad de reacción especie A

Signo + para productos
Signo - para reactivos

2. **Se divide por el coeficiente estequiométrico de la reacción ajustada** para garantizar que su valor sea el mismo, con independencia de cuál sea la especie química utilizada para su determinación.

$$V_A = \pm \frac{1}{\nu} \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

Coeficiente estequiométrico de A en la ecuación ajustada

3. **Se define la velocidad en un instante** como la derivada, con signo positivo, de la concentración respecto del tiempo dividida por su coeficiente estequiométrico.

$$V_A = \pm \frac{1}{\nu} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \right) = \pm \frac{1}{\nu} \frac{d[A]}{dt}$$

Ecuación de velocidad

La velocidad de una reacción química homogénea depende de la concentración de las especies que reaccionan y de la temperatura. La ecuación que nos relaciona la velocidad con las concentraciones de las sustancias que intervienen se denomina **ecuación de velocidad** para la reacción dada.

Para una reacción general: $A + B \rightarrow C + D$ la ecuación de la velocidad puede escribirse:

Exponentes deducidos **experimentalmente**, no tienen que ver con los coeficientes de la ecuación ajustada.

Se dice que la reacción es de **orden α respecto de A** y de **orden β respecto de B**.

El orden global de la reacción es $\alpha + \beta$

El orden de reacción no tiene por qué coincidir con el número de moléculas que tomen parte en el proceso (lo que se denomina **molecularidad**), ya que este es un concepto teórico, mientras que el orden de reacción es algo que se determina de forma experimental.

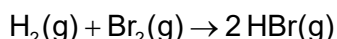
$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

Velocidad de reacción en (mol/L)/s

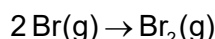
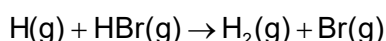
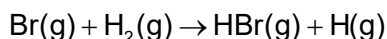
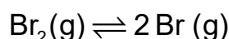
Constante de velocidad.
Es independiente de las concentraciones.
Fuerte dependencia respecto de la temperatura.
Sus unidades dependen del orden de reacción.

Una reacción, en general, puede que ocurra de forma muy diferente a lo que indica la ecuación (global) ajustada, ya que puede tener lugar a través de una secuencia de pasos elementales a los que se les denomina **mecanismo de la reacción**.

Por ejemplo, la reacción, aparentemente sencilla, de síntesis del bromuro de hidrógeno:



Realmente transcurre a través de los siguientes pasos elementales (mecanismo)



Para este caso la ecuación de velocidad viene dada por la expresión:

$$v = \frac{k [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' [\text{HBr}] [\text{Br}_2]}$$

Por tanto los coeficientes α y β están ligados al mecanismo (etapas elementales). Solamente si la reacción considerada es elemental (transcurre, realmente, tal como está escrita) los exponentes α y β coinciden con los coeficientes de la ecuación ajustada.

Ejemplo 1.

Para una reacción general: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ se han obtenido los siguientes datos:

Experiencia	[A]	[B]	v (mol/L/s)
1	0,010	0,010	$1,8 \cdot 10^{-4}$
2	0,010	0,020	$7,2 \cdot 10^{-4}$
3	0,020	0,010	$1,8 \cdot 10^{-4}$

Determinar:

- Ordenes de la reacción respecto de los reactivos A y B y el orden global de la reacción.
- La ecuación de velocidad para el proceso.
- El valor de la constante de velocidad.

Solución:

- Comparando las experiencias 1 y 2 vemos que [A] permanece constante, mientras [B] se dobla y la velocidad se multiplica por cuatro. Deducimos que **la velocidad es de orden 2 respecto de B**.

Comparando las experiencias 1 y 3 vemos que [B] permanece constante, mientras [A] se dobla y la velocidad permanece inalterada. Deducimos que **la velocidad es de orden 0 respecto de A**.

El orden global de la reacción será, por tanto: $2 + 0 = 2$.

- La ecuación de velocidad vendrá dada entonces por la expresión: $v = k [\text{A}]^0 [\text{B}]^2 = k [\text{B}]^2$
- Utilizando los datos de cualquiera de las experiencias podemos obtener el valor de k:

$$v = k [\text{B}]^2; \quad k = \frac{v}{[\text{B}]^2} = \frac{1,8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{(0,010)^2 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2} = 1,8 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Cuando una reacción transcurre en varias etapas (ver más arriba la reacción de formación del HBr) habría que determinar la ecuación de velocidad para cada una de las etapas (cada una tendrá su ecuación de velocidad) y **la velocidad del proceso global vendrá determinada por la velocidad de la etapa más lenta**. Para la formación del HBr(g), por ejemplo, la etapa lenta es la que está escrita en tercer lugar.

La velocidad de las reacciones químicas aumenta considerablemente cuando lo hace la temperatura. (aproximadamente, y con carácter general, un aumento de diez grados implica doblar la velocidad). Se debe a **Arrhenius** (1899) la primera formulación cuantitativa de la influencia de la temperatura en la velocidad de la reacción. Experimentalmente observó que la constante de velocidad variaba al hacerlo la temperatura de acuerdo con la ecuación (ecuación de Arrhenius):

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Factor preexponencial o de frecuencia.
Sus unidades son las de k y dependen del orden de reacción.

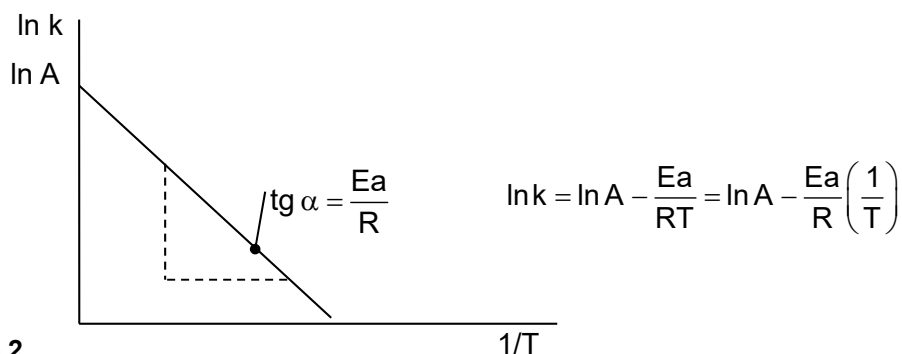
Energía de activación (J),
es siempre positiva, por tanto, k aumenta con T.

Constante de los gases
 $R = 8,31 \text{ J/mol K}$

A y E_a son constantes características de cada proceso (ver significado físico de ambas más adelante).

La constante de velocidad, y por tanto la velocidad de la reacción, aumentará cuando lo hagan A y T y cuanto menor sea la energía de activación (E_a).

Tanto el factor de frecuencia como la energía de activación se pueden calcular a partir de datos experimentales de valores de k con la temperatura, pues si representamos $\ln k$ frente a $1/T$ obtendremos una recta de pendiente (negativa) igual a E_a/R y ordenada en el origen $\ln A$:



Ejemplo 2.

¿Cuál es la energía de activación de una reacción cuya velocidad se duplica al pasar de 40 °C a 50 °C?

Solución:

La ecuación general para la velocidad de reacción en función de las concentraciones de los reactivos (que aquí se supone que son A y B), viene dada por: $v = k [A]^\alpha [B]^\beta$ como las concentraciones de los reactivos no varían, lo único que variará al elevar la T será la constante de velocidad, k. Del enunciado se deduce que $k_{(323 \text{ K})} = 2 k_{(313 \text{ K})}$. Por tanto, podemos escribir:

$$\begin{aligned} k_1 &= A e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \\ k_2 &= A e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \end{aligned} \quad \left\{ \begin{aligned} k_1 &= \cancel{A} e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \\ k_2 &= \cancel{A} e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \end{aligned} \right. = e^{\left(\frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1} \right)}$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$E_a = \frac{R \ln \frac{k_1}{k_2}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = \frac{8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \ln(0,5)}{\left(\frac{1}{323} - \frac{1}{313} \right) \frac{1}{\text{K}}} = 58\,240,65 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 58,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Cinética molecular

La cinética molecular trata de interpretar las leyes obtenidas empíricamente (ver apartado anterior) a partir de las propiedades de las moléculas que toman parte en la reacción.

Según Arrhenius las reacciones se producen debido a los choques entre las moléculas, aunque no todas las colisiones conducen a los productos, sino solo una fracción de ellos.

Las ideas de Arrhenius fueron desarrolladas y perfeccionadas posteriormente por Lewis y Eyring en la llamada **Teoría de las colisiones** y por Eyring y col. en la **Teoría del estado de transición**.

Teoría de las colisiones (Lewis y Eyring, 1920)

Es solo aplicable a reacciones bimoleculares y en fase gaseosa. Se basa en las siguientes suposiciones:

1. **La reacción se produce por choque entre las moléculas.**
2. **No todos los choques son eficaces (no todos los choques conducen a los productos), sino tan solo aquellos en los que las moléculas poseen una energía superior a cierto valor mínimo, E_a (energía de activación), y una orientación adecuada (factor estérico).**

Por ejemplo, para la reacción $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ se ha calculado que se dan 10^{31} choques/ $\text{cm}^3 \cdot \text{s}$ y solo son eficaces 10^{14} choques/ $\text{cm}^3 \cdot \text{s}$. Esto es, solo uno de cada 10^{17} es eficaz.

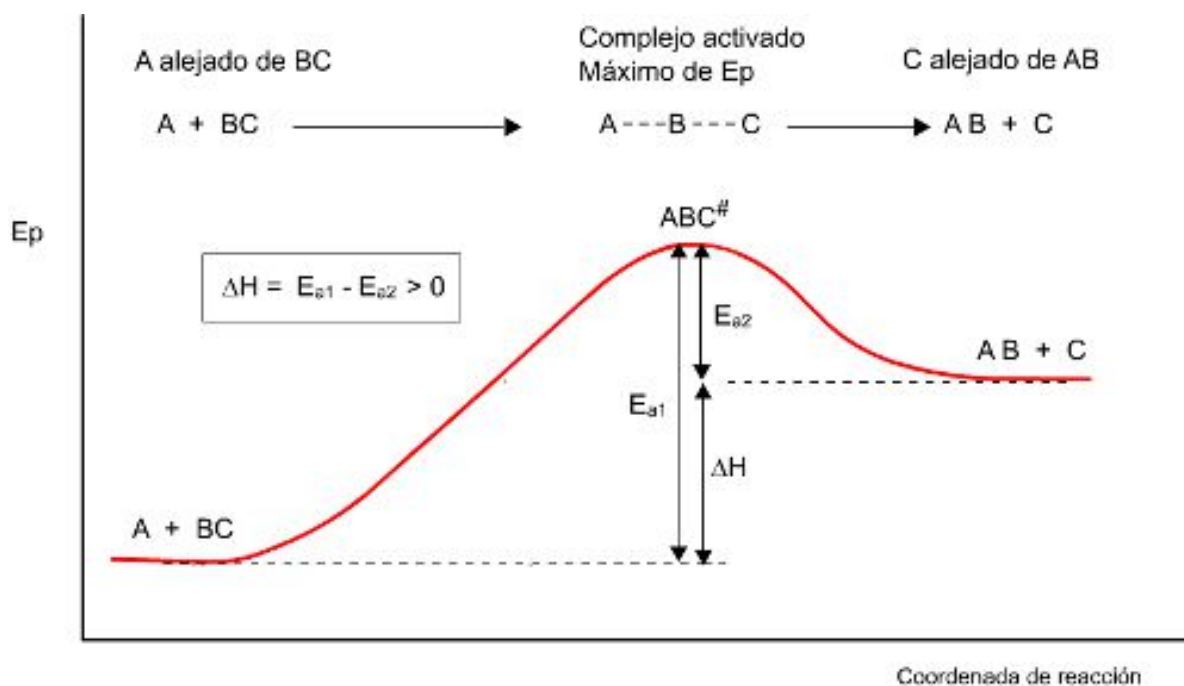
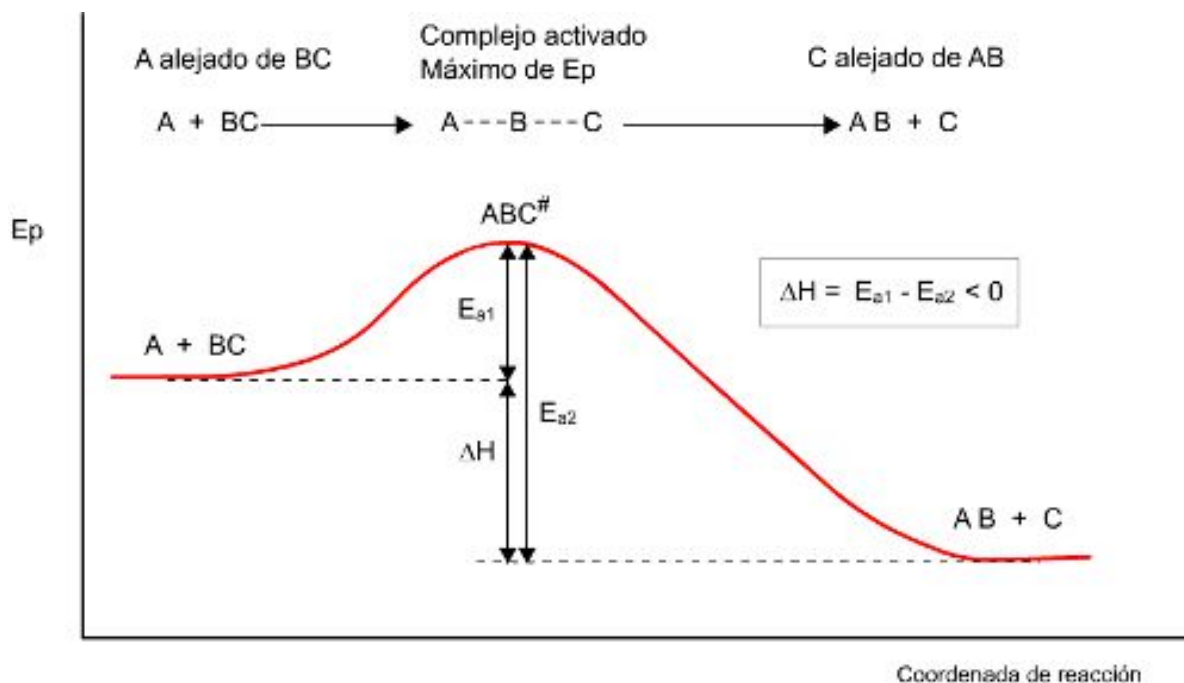
Además de la restricción de ser aplicable solo a reacciones bimoleculares (las más sencillas) y en fase gaseosa, el punto débil de la teoría está en la dificultad de evaluar el factor estérico.

Teoría del complejo activado (Eyring y col., 1935)

- En lugar de considerar los detalles del proceso de colisión, **se intenta seguir la reacción en función de la variación de la energía potencial** desde que los reactivos se aproximan hasta que se separan en forma de productos.
- Presta gran atención al **complejo activado**, compuesto intermedio entre los reactivos y los productos, de gran inestabilidad.
- **La reacción transcurre por el camino que requiere menor energía** (coordenada de reacción). El punto de máxima energía define el complejo activado.

La teoría del complejo activado, como la de colisiones, supone que existe una activación de las moléculas para poder formar el complejo activado, que se puede considerar como un estado intermedio en equilibrio entre reactivos y productos.

Para que se forme el complejo activado también se deben de cumplir las condiciones comentadas en la teoría de colisiones: el choque ha de ser eficaz, para lo que deberá de producirse con una determinada orientación, y con un valor de energía mínimo (energía de activación).



La entalpía de reacción se puede calcular restando la energía de activación de la reacción directa (E_{a1}) de la de la inversa (E_{a2}). Si la energía de la reacción directa es menor que la de la inversa el proceso es exotérmico y, en caso contrario, endotérmico.

Como puede observarse en los esquemas, incluso en los procesos exotérmicos el paso de los reactivos a los productos requiere una energía de activación. Si es muy elevada la velocidad será muy lenta (llegando a ser inapreciable en la práctica), por lo que **es necesario aplicar energía inicialmente para que la reacción se inicie** (por ejemplo, una combustión). Una vez iniciada la reacción, la energía desprendida es suficiente para mantenerla sin necesidad de aportar energía desde el exterior.

Factores que influyen en la velocidad de reacción

Resumiendo lo dicho podremos decir que la velocidad de reacción depende:

- **De la temperatura**, ya que podemos pensar que, al aumentarla, aumenta la velocidad media de las moléculas y aumentarán el número de choques eficaces.
- **De la concentración de los reactivos**. Como esta decrece a medida que va progresando la reacción (se consumen) la velocidad de la reacción directa disminuirá con el tiempo, mientras que la de la reacción inversa (si se produce), aumentará.

En el caso de las reacciones en fase gaseosa los cambios de presión y volumen van a tener mucha influencia en la velocidad de reacción ya que una disminución del volumen (o un aumento de presión) provocará un aumento de la concentración.

- **De la naturaleza de los reactivos**, ya que las energías de activación dependen mucho del tipo de enlace entre los átomos.
- **Del grado de división de los reactivos**. Si los reactivos son sólidos y están finamente divididos se aumenta la superficie de contacto, favoreciendo la reacción. Por esta razón las reacciones en fase gaseosa suelen tener una velocidad considerable y las reacciones se realizan, normalmente, con los reactivos en disolución, no en fase sólida.

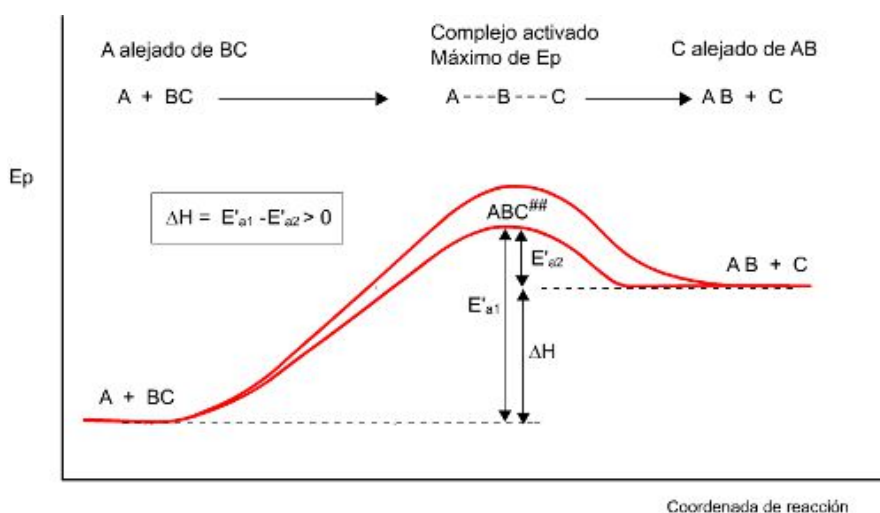
Catálisis

Los catalizadores son sustancias que, incluso en cantidades muy pequeñas, modifican la velocidad de una reacción química sin sufrir ellas mismas ninguna alteración química permanente.

Los catalizadores positivos, o activadores, aumentan la velocidad de la reacción, mientras que los catalizadores negativos, o inhibidores, la disminuyen.

Si la agregación de un catalizador supone la aparición de una nueva fase (como cuando, por ejemplo, se emplea un catalizador sólido para catalizar una reacción entre gases) se habla de **catálisis heterogénea**. Si tanto catalizador como reactivos están en la misma fase (generalmente en estado líquido) hablaremos de **catálisis homogénea**.

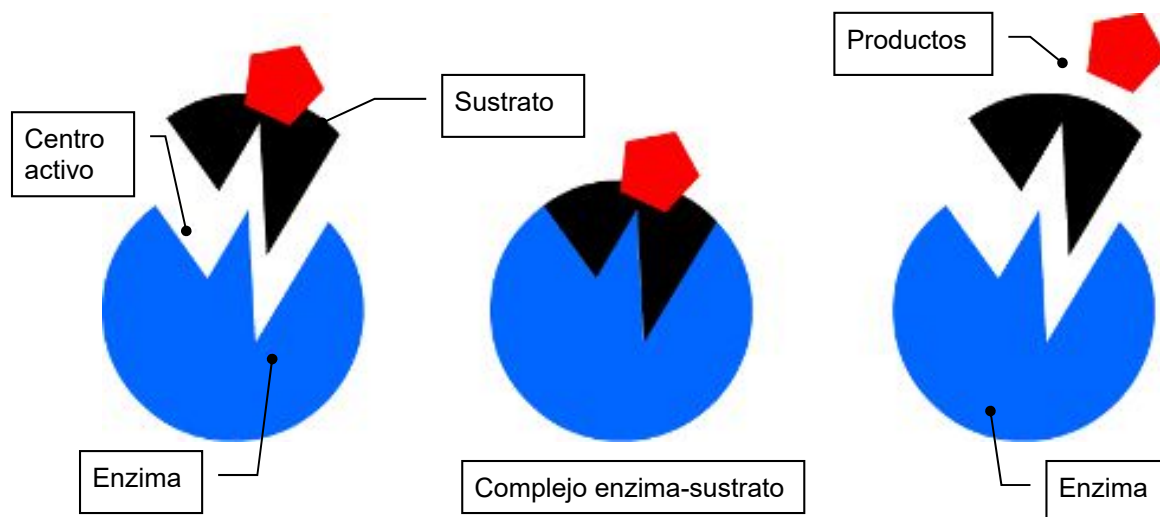
Los catalizadores positivos suministran un camino de reacción alternativo al facilitar la formación de un complejo activado con menor energía de activación. Los catalizadores negativos actúan bloqueando los centros activos de los reactivos.



Nótese que lo que hace un catalizador es suministrar un camino de reacción alternativo, con la formación de un complejo activado que tiene una energía de activación menor, por lo que se modifican las energías de activación directa e inversa, pero la variación de entalpía permanece inalterada.

En las reacciones químicas de sistemas biológicos los catalizadores se denominan **enzimas**, y el proceso, **catálisis enzimática**. La catálisis enzimática se caracteriza por la alta especificidad, ya que cada enzima actúa sobre un único sustrato.

Las enzimas son, en su mayor parte, proteínas, y el sustrato (o molécula que va a ser modificada) se une a ellas en el centro activo, formándose el llamado complejo enzima-sustrato, o compuesto intermedio, que conduce a la formación de los productos.



Ejemplo 3.

Sabiendo que la energía de activación para determinado proceso vale 35,5 kJ/mol a 25 °C y que su constante de velocidad a dicha temperatura es $5,5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ ¿cuánto valdrá su constante de velocidad a una temperatura de -50 °C ?

Solución:

$$\begin{aligned}
 k_1 &= A e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \\
 k_2 &= A e^{-\frac{E_a}{RT_2}}
 \end{aligned}
 \left\{ \begin{aligned}
 k_1 &= \cancel{A} e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \\
 k_2 &= \cancel{A} e^{-\frac{E_a}{RT_2}}
 \end{aligned} \right. = e^{\left(\frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1} \right)} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

$$k_2 = \frac{k_1}{e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}} = \frac{5,5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}}{e^{\left(\frac{35\,500 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,31 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}} \right) \left(\frac{1}{223} - \frac{1}{298} \right) \text{ K}^{-1}}} = 4,5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$$