

BLOQUE VI.- CINÉTICA QUÍMICA.- VELOCIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

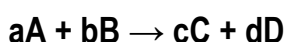
1. INTRODUCCIÓN

Cuando se desea utilizar una reacción química para producir nuevas sustancias o energía, es necesario conocer, además de las consideraciones energéticas que implica, el grado de realización de la reacción, es decir, lo que sucede en el equilibrio y también **cuál es la velocidad a la que se produce entendida como la variación a lo largo del tiempo de las concentraciones de los reactivos y productos que intervienen en la misma**. De este último aspecto se ocupa una parte de la Química denominada **Cinética Química**. Por ejemplo, la oxidación del hierro en condiciones estándar es un proceso favorable termodinámicamente, desplazado hacia la formación del óxido férrico, pero la reacción transcurre a una velocidad muy lenta (un objeto de hierro tarda bastante tiempo en oxidarse).

2. VELOCIDAD DE REACCIÓN

Para medir el grado de avance de una reacción química, se define la **velocidad de reacción**, como **la derivada respecto al tiempo de la concentración de alguno de los reactivos o productos que intervienen en la misma**.

Así, para una reacción general:



la velocidad de la reacción puede expresarse respecto a cada reactivo o producto de la siguiente forma de cualquiera de las siguientes formas:

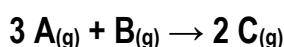
$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} \quad v_B = -\frac{d[B]}{dt} \quad v_C = \frac{d[C]}{dt} \quad v_D = \frac{d[D]}{dt}$$

y se cumple por tanto que:

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

Como vemos **las velocidades respecto a los reactivos son negativas** puesto que la concentración de estas sustancias disminuye con el tiempo (están desapareciendo), mientras que **las de los productos son positivas** puesto que están formándose.

Para comprender esto mejor, consideremos una reacción en fase gaseosa tal como la siguiente:



que se desarrolla en un recipiente de 5 litros de capacidad. Antes de comenzar la reacción, las concentraciones iniciales de A, B y C pueden ser cuales quiera. Supongamos que son las siguientes:

$$[A]_0 = 3 \text{ M} \quad [B]_0 = 1 \text{ M} \quad \text{y} \quad [C]_0 = 0 \text{ M}$$

Al cabo de un pequeño intervalo de tiempo Δt , la reacción habrá evolucionado hacia los productos, y las concentraciones de A, B y C ya no serán las mismas que inicialmente. Las variaciones de la concentración de cada especie serán:

$$\Delta A = [A] - [A]_0 \quad \Delta B = [B] - [B]_0 \quad \Delta C = [C]_0 + [C]$$

siendo [A], [B], y [C], las concentraciones de A, B, y C al cabo del pequeño intervalo de tiempo, Δt .

Dividiendo los $\Delta[]$ por Δt , y considerando Δt muy pequeños, los límites de estos cocientes $\Delta[]/\Delta t$, representan la velocidad de reacción:

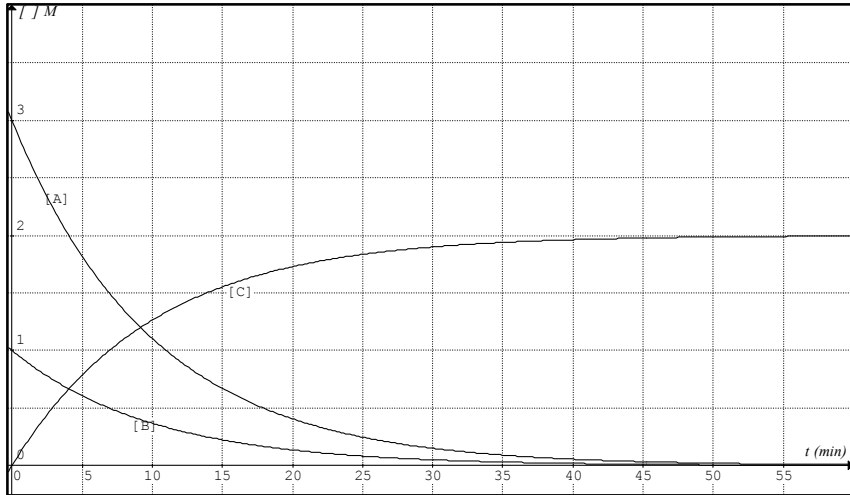
$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(-\frac{1}{3} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \right) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(-\frac{\Delta[B]}{\Delta t} \right) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{1}{2} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} \right)$$

Supongamos para nuestra reacción ($3 A_{(g)} + B_{(g)} \rightarrow 2 C_{(g)}$) que hemos medido las concentraciones de los reactivos y productos a lo largo del tiempo, y que hemos obtenido los siguientes resultados:

t (min)	0	10	20	30	90
[A]	3,000	1,104	0,406	0,149	0,004
[B]	1,000	0,368	0,135	0,050	0,000
[C]	0,000	1,264	1,729	1,901	1,999
$\Delta[A]$	-	-1,896	-0,698	-0,257	-0,149
$\Delta[B]$	-	-0,632	-0,233	-0,085	-0,049
$\Delta[C]$	-	+1,264	+0,465	+0,172	+0,099

Si nos fijamos en los incrementos de las concentraciones, vemos que no varían linealmente con el tiempo (a **iguales** Δt le corresponden **distintos** $\Delta[]$).

Representando gráficamente las concentraciones de cada especie en función del tiempo, **vemos que se trata de variaciones exponenciales**, tales como las que aparecen en la figura. Esta variación

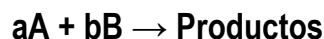


exponencial de la concentración de los reactivos y productos es típica en la mayoría de las reacciones químicas.

3. ECUACIONES DE VELOCIDAD (ECUACIONES CINÉTICAS)

La **velocidad de una reacción química depende de varios factores**. Si la reacción es **homogénea** (la reacción tiene lugar en una sola fase), las variables que influyen en la velocidad de reacción son la **concentración de los reactivos**, la **temperatura** y la **presencia de catalizadores**.

Experimentalmente se observa que **la velocidad de una reacción va disminuyendo a medida que pasa el tiempo**, ya que la concentración de los reactivos va disminuyendo. Además la velocidad es distinta para cada temperatura. La ecuación que nos relaciona estos factores, para una reacción:



tiene la siguiente forma:

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

donde:

k es la constante de velocidad de la reacción (depende de T y de la **energía de activación E_a de la reacción**)

m es el orden de reacción respecto al reactivo A

n es el orden de reacción respecto al reactivo B

[A] y **[B]** son las concentraciones de los reactivos A y B en cada instante

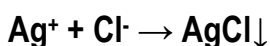
Se llama **orden global de la reacción** a la suma de los órdenes parciales respecto a cada reactivo, es decir (para el caso anterior):

$$\text{orden global de reacción} = n + m$$

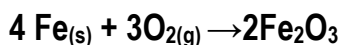
Los órdenes de reacción no suelen coincidir con los coeficientes estequiométricos a y b, y se obtienen a partir de datos experimentales obtenidos del estudio de la reacción en el laboratorio, como veremos más adelante en los problemas.

4. TEORÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

Sabemos que existen reacciones que se producen con gran rapidez, tales como las que ocurren entre sustancias disueltas en un mismo disolvente:

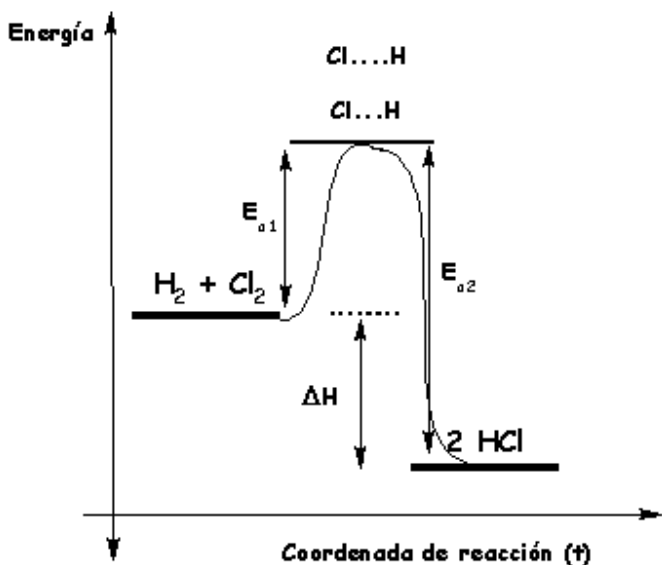


mientras que otras son mucho más lentas y poco apreciables en periodos cortos de tiempo, como la oxidación del hierro:

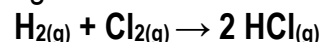


Existen dos teorías capaces de explicar estos hechos, llamadas teoría de colisiones y teoría del complejo activado.

Según estas teorías, para que se produzca una reacción química es preciso que las moléculas de los reactivos choquen entre sí con velocidad suficiente y con una orientación adecuada. Para ello, las moléculas de los reactivos deben alcanzar un nivel de energía, llamado **energía de activación E_a** . Cuando las moléculas de los reactivos chocan eficazmente, se forma un complejo molecular llamado **complejo activado**, especie no aislable en la cual los enlaces existentes en los reactivos no se han roto definitivamente, ni los enlaces presentes en los productos se han formado totalmente. El complejo activado tiene una energía de activación más alta que la que tenía el sistema formado por los reactivos antes de chocar eficazmente. **Este complejo activado es, por lo tanto, poco estable y rápidamente evoluciona hacia la formación de productos, desprendiendo energía.**



Si la energía desprendida es mayor que la energía de activación, la reacción es exotérmica y si es menor, la reacción es endotérmica. En la figura aparece representado el proceso para la reacción entre el cloro y el hidrógeno para formar cloruro de hidrógeno.



En este caso la energía de activación necesaria para la formación del complejo activado es E_{a1} , mientras que la energía desprendida al romperse este complejo y formar el producto es E_{a2} . Puesto que E_{a2} es mayor que la variación de entalpía de la

reacción, el proceso es exotérmico.

Si una reacción química presenta una energía de activación baja la reacción será más rápida que si su energía de activación es elevada, independientemente de si es exotérmica o endotérmica.

5. FACTORES QUE AFECTAN A LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

Como hemos dicho antes, los principales factores que afectan a la velocidad de una reacción química son los siguientes:

5.1.- Concentración de los reactivos

Cuanto más alta sea la concentración de los reactivos más posibilidades hay de que sus moléculas choquen entre sí eficazmente y por lo tanto más alta será la velocidad de la reacción. Es por eso que en la ecuación cinética (ecuación de velocidad) que hemos visto, suelen aparecer las concentraciones de uno o de varios reactivos: $v = k[A][B]...$

5.2.- Temperatura

Experimentalmente se ha observado que la velocidad de las reacciones químicas aumenta con la temperatura, ya que afecta al valor de la constante de velocidad k .

Ahrrenius descubrió experimentalmente que esta dependencia puede expresarse mediante una función de la siguiente forma:

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

donde **A** es el factor preexponencial, **E_a** es la energía de activación en J/mol, **R** es la cte de los gases ideales en J/molK y **T** es la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción en K.

5.3.- Estado físico de los reactivos

Los reactivos que están disueltos reaccionan más rápidamente que los que reaccionan en fase gaseosa, o sólida. La razón hay que buscarla en que las reacciones en disolución transcurren frecuentemente entre iones, por lo que no es necesario romper enlaces en los reactivos (energía de activación muy baja), y por lo tanto presentan velocidades de reacción elevadas. Después en orden de velocidad vendrían las reacciones en fase gaseosa (las moléculas tienen gran libertad de movimiento y pueden efectuar un gran número de choques). En último lugar quedan las reacciones entre líquidos y gases, entre sólidos y gases y finalmente entre sólidos.

5.4.- Influencia de los catalizadores

Se llama **catalizador** a cualquier sustancia que, presente en pequeñas cantidades, aumenta o disminuye notablemente la velocidad de una reacción química, sin consumirse en la reacción.

Los catalizadores **actúan disminuyendo o elevando el valor de la energía de activación necesaria para formar el complejo activado**, con lo cual **aumentan o disminuyen considerablemente el número de moléculas de reactivos capaces de chocar eficazmente para formar dicho complejo**.

- Los **catalizadores positivos** son aquellos que aumentan la velocidad del proceso. Por ejemplo, los metales de transición tales como el paladio y el platino presentes en los **catalizadores de los vehículos** modernos son capaces de transformar los óxidos de nitrógeno de carácter tóxico procedentes de la combustión en nitrógeno molecular, y también oxida los hidrocarburos no quemados a CO₂ y H₂O. En los animales muchas de las reacciones metabólicas están catalizadas por las **enzimas**, moléculas de gran complejidad sin las cuales muchos de los procesos biológicos no podrían desarrollarse a una velocidad adecuada.
- Los **catalizadores negativos** disminuyen la velocidad de la reacción en la que intervienen. A este grupo pertenecen los **conservantes** empleados en los alimentos con el fin de alargar su vida.

Los catalizadores no se consumen en la reacción química. Permanecen intactos.

6. DETERMINACIÓN DEL ORDEN DE REACCIÓN

Para conocer la velocidad de una reacción y las concentraciones de las especies que intervienen en la misma, es preciso conocer su **ecuación de velocidad**, que como hemos visto tiene la forma:

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

donde **m** y **n** eran los **órdenes parciales respecto a cada reactivo A y B** y que no tienen por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos de la reacción.

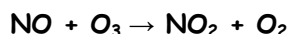
Para obtener el valor de los órdenes parciales respecto a uno de los reactivos, se mide la velocidad de la reacción normalmente al comienzo de la misma (velocidad inicial), para una concentración inicial determinada de los reactivos A y B. Después se repite el proceso, **modificando solamente la concentración del reactivo del que queremos obtener el orden de reacción** y se mide la nueva velocidad de reacción. De este modo, tomando logaritmos, obtenemos la ecuación de una recta cuya pendiente es precisamente el orden parcial de reacción que andamos buscando.

Los valores de los órdenes parciales y del orden global de la reacción dependen en gran medida del **mecanismo de la reacción**. Este mecanismo está formado por reacciones elementales que son como etapas rápidas y lentas consecutivas que determinan la velocidad del proceso, siendo las etapas lentas las

que determinan finalmente la velocidad de reacción. El estudio de los mecanismos de reacción es complejo, pero a partir de él pueden explicarse los órdenes parciales que en una reacción se obtienen para su ecuación de velocidad.

Ejemplo:

Una de las posibles reacciones responsables de la destrucción de la capa de ozono es la siguiente:



Se ha estudiado en el laboratorio esta reacción a 25°C, obteniéndose los siguientes datos:

Experimento	Concentración inicial (mol/L)		Velocidad inicial (mol.l ⁻¹ .s ⁻¹)
	[NO]	[O ₃]	
1º	1,0×10 ⁻⁶	3,0×10 ⁻⁶	0,66×10 ⁻⁴
2º	1,0×10 ⁻⁶	9,0×10 ⁻⁶	1,98×10 ⁻⁴
3º	3,0×10 ⁻⁶	9,0×10 ⁻⁶	5,94×10 ⁻⁶

Calcular a partir de estos datos la ecuación de velocidad y calcular el valor de la constante k de velocidad.

7. TIPOS DE CATÁLISIS Y APLICACIÓN DE LOS CATALIZADORES EN PROCESOS DE IMPORTANCIA INDUSTRIAL Y BIOLÓGICA

Según la fase en la que actúa el catalizador, la catálisis puede ser homogénea o heterogénea.

La **catálisis homogénea**, se produce **cuando el catalizador se encuentra en el mismo estado físico que los reactivos**: Si se tenemos una reacción entre gases, el catalizador será también un gas; si la reacción es entre líquidos, el catalizador es un líquido o se encuentra en disolución.

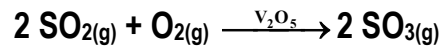
La **catálisis heterogénea**, se produce por tanto, **cuando los reactivos y el catalizador están en estados físicos distintos**.

Es muy frecuente que catalizadores sólidos intervengan en reacciones entre gases o líquidos. **La acción del catalizador depende de su capacidad para adsorber en su superficie los reactivos. Esta adsorción produce el debilitamiento de los enlaces presentes en ellos, de forma que se facilita la formación de nuevos enlaces químicos y la aparición de los productos.** Estos catalizadores reciben el nombre de catalizadores de contacto y suelen ser metales u óxidos metálicos finamente divididos. El proceso físico de adsorción se desarrolla más cuanto mayor sea la superficie que el catalizador ofrezca a los reactivos.

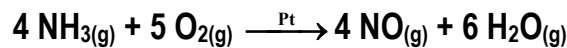
Los catalizadores pueden ser envenenados por impurezas presentes en los reactivos, que actúan uniéndose irreversiblemente a su superficie.

Cuando en una reacción química se emplean catalizadores se suele indicar poniendo su fórmula sobre la flecha de la ecuación química.

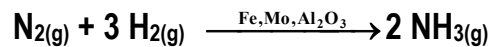
El pentaóxido de divanadio V_2O_5 se usa en una etapa del **proceso de obtención del ácido sulfúrico** por el método de contacto. Este fue el primer proceso catalítico heterogéneo de importancia que se empleó en la industria química:



También se emplea en el proceso de **producción del ácido nítrico HNO_3** un catalizador de platino que facilita la reducción del nitrógeno desde -3 hasta $+2$:



Otros procesos importantes son el **proceso Haber de síntesis del amoníaco**, en el que se emplean catalizadores como el Fe, Mo, Fe_3O_4 y Al_2O_3 , que permiten realizar la síntesis a temperaturas más bajas lo cual desplaza el equilibrio hacia la derecha al ser un proceso exotérmico y se obtiene mayor rendimiento en NH_3 :



También son importantes los procesos catalíticos empleados para la **hidrogenación de compuestos orgánicos insaturados**, tales como los ácidos grasos presentes en los aceites, que se transforman en saturados mediante hidrogenación catalítica con Pd, Pt o Ni, produciendo las margarinas vegetales.

Ultimamente se emplean **catalizadores en los automóviles** que oxidan el CO a CO_2 y reducen los óxidos de nitrógeno (NO_x) hasta nitrógeno molecular (N_2), lo cual reduce la polución atmosférica y contribuye a preservar la capa de ozono.

Los enzimas presentes en los organismos vivos posibilitan muchas **reacciones metabólicas** que de otro modo no tendrían lugar. Catalizan miles de procesos distintos.

1º.- Deducir las unidades de la constante de velocidad para una reacción de orden total uno y para otra de orden total dos.

SOL: a) **unidad de tiempo⁻¹, por ejemplo: s⁻¹** b) **mol⁻¹L unidad tiempo⁻¹**

2º.- Razonar las siguientes propuestas:

- Una reacción química fuertemente exotérmica se realiza a gran velocidad.
- Cuando a una reacción química se le añade un catalizador disminuye el calor de reacción.
- Si se añade un catalizador a una reacción química aumentan en la misma proporción las velocidades directa e inversa y se alcanza antes el estado de equilibrio.

SOL: a y b falsas, c cierta.

3º.- Completar la siguiente tabla de valores correspondientes a una reacción: **A + B → C** la cual es de primer orden respecto a A y respecto a B.

	[A] mol/L	[B] mol/L	V molL ⁻¹ s ⁻¹
Experimento 1	0,10	0,20	5,8x10 ⁻⁵
Experimento 2		0,30	2,17x10 ⁻⁴
Experimento 3	0,40		1,16x10 ⁻⁴

SOL: 0,25 mol/L; 0,10 mol/L

4º.- El estudio experimental de una reacción entre los reactivos A y B ha dado los siguientes resultados:

	[A] mol/L	[B] mol/L	V molL ⁻¹ s ⁻¹
Experimento 1	0,05	0,05	1,27x10 ⁻⁴
Experimento 2	0,10	0,05	2,54x10 ⁻⁴
Experimento 3	0,10	0,10	2,02x10 ⁻³

Determinar: a) La ecuación de velocidad, b) El valor de la constante de velocidad.

SOL: a) orden 1 respecto a A y 3 respecto a B (orden global o total = 4), b) **k = 5,08 mol⁻³L³s⁻¹**

5º.- Para una reacción **A → Productos**, se han obtenido los siguientes datos:

	[A] mol/L	V molL ⁻¹ s ⁻¹
Experimento 1	0,02	4,8x10 ⁻⁶
Experimento 2	0,03	1,08x10 ⁻⁵
Experimento 3	0,05	3,0x10 ⁻⁵

Calcular el orden de reacción y el valor de la constante de velocidad.

SOL: a) orden 2, b) $k = 0,012 \text{ mol}^{-1}\text{Ls}^{-1}$

6°.- A 20°C, la constante de velocidad para la reacción de descomposición de una sustancia es $3,2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ y su valor a 50°C es $7,4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Calcular la energía de activación de la reacción. Dato: $R = 8,31 \text{ J/molK}$

SOL: 21.970 J/mol