

# Cinética Química

## Capítulo 1

A los químicos les interesa conocer qué nuevas sustancias se forman a partir de un determinado conjunto de reactivos iniciales. No obstante, es igualmente importante conocer la rapidez con que se realizan estos cambios y comprender los factores que regulan sus velocidades.

Hay muchas razones para estudiar la velocidad de las reacciones químicas. Para comenzar, existe una curiosidad natural por saber por qué algunas reacciones ocurren a velocidades tan diferentes. Algunos procesos, tales como las etapas iniciales de las reacciones nucleares en cadena ocurren en un rango de tiempo que va desde  $10^{-12}$  s a  $10^{-6}$  s. Otras reacciones, como la conversión de grafito en diamante toman años o millones de años en ocurrir.

En un nivel práctico, el conocimiento de las velocidades de reacción es útil en áreas tan diversas como el diseño de drogas, control de polución y procesamiento de alimentos. En general, los químicos industriales a menudo ponen más énfasis en acelerar las reacciones que en aumentar el rendimiento de un proceso químico.

*La cinética química es el área de la química que estudia las velocidades de las reacciones químicas y los posibles mecanismos que expliquen en forma detallada como ocurren las reacciones*

### 1.1. VELOCIDAD DE REACCIÓN

La **velocidad de reacción** puede definirse como la velocidad con que aparece uno de los productos o bien, como la velocidad con que desaparece uno de los reactantes, pero como veremos más adelante, estas dos velocidades no son necesariamente iguales en todos los casos.

Para una reacción general:  $A \rightarrow B$ , las moléculas de A desaparecen dando lugar a la formación de moléculas de B. Si se ha de definir la velocidad de reacción como la velocidad con que va apareciendo el producto, entonces para poderla determinar se tiene que establecer la concentración del producto a intervalos definidos. Tendremos entonces que la concentración de producto es  $[B]_1$  a un tiempo  $t_1$  y será  $[B]_2$  a un tiempo  $t_2$ .

La velocidad de reacción será entonces:

$$\text{velocidad} = \frac{[B]_2 - [B]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

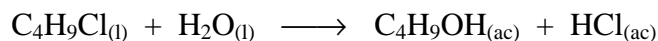
Si, en cambio, la velocidad de reacción se expresa en términos de la desaparición de A, entonces:

$$\text{velocidad} = \frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1} = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

El signo negativo se incluye para que la velocidad resulte una cantidad positiva ya que la concentración de A disminuye con el tiempo y por lo tanto,  $[A]_2$  es menor que  $[A]_1$ .

Es importante tener presente que la velocidad de una reacción sólo puede determinarse experimentalmente.

Para la reacción



La velocidad de reacción se puede expresar en términos de la desaparición de  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ :

$$\text{velocidad promedio} = - \frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]}{\Delta t}$$

que se consume durante la reacción con agua, como muestra la Tabla 1.1:

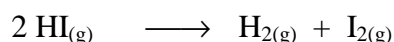
**Tabla 1.1:** Datos experimentales de la velocidad de reacción del  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  con agua.

Tiempo (s)	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$	Veloc.Promedio $-\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]/\Delta t$
0	0,1000	$1,90 \times 10^{-4}$
50	0,0905	
100	0,0820	$1,70 \times 10^{-4}$
150	0,0741	$1,58 \times 10^{-4}$
200	0,0671	$1,40 \times 10^{-4}$
300	0,0549	$1,22 \times 10^{-4}$
400	0,0448	$1,01 \times 10^{-4}$
500	0,0368	$0,80 \times 10^{-4}$
800	0,0200	$0,56 \times 10^{-4}$

La velocidad de reacción en los diferentes intervalos de una reacción química se denomina **velocidad promedio**, y va disminuyendo a medida que transcurre la reacción.

Esta disminución de la velocidad también se puede observar a partir de un gráfico concentración de reactante versus tiempo. A partir de esta curva se puede determinar la **velocidad instantánea**, que corresponde a la velocidad de la reacción en un instante ( $t_2 - t_1$  es infinitamente pequeño) y se determina calculando la pendiente de la línea tangente a la curva en el punto de interés. Usualmente se denomina velocidad a la velocidad instantánea.

Siempre se puede expresar la velocidad de reacción en términos de la desaparición de reactivos o de la aparición de productos. La estequiometría de la reacción nos indica la relación entre éstas. Por ejemplo, en la reacción:



la velocidad de desaparición de HI es el doble de la aparición de  $\text{H}_2$  o de  $\text{I}_2$ , debido a que desaparecen 2 moles de HI por cada mol de  $\text{H}_2$  formado. Las velocidades en este caso se pueden expresar como:

$$-\frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} = 2 \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = 2 \frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t}$$

## 1.2. FACTORES QUE AFECTAN LA VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN QUÍMICA

La velocidad de reacción depende de una serie de variables, entre las que se puede mencionar:

- ◆ Naturaleza de los reactantes.
- ◆ Concentración de los reactantes.
- ◆ Temperatura
- ◆ Presencia de Catalizadores

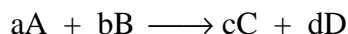
### 1.2.1. Naturaleza de los Reactantes.

La velocidad de una reacción química depende en forma muy significativa de la naturaleza de los reactivos. Es así como existen en la naturaleza reacciones químicas que transcurren en fracciones de segundo, otras se llevan a cabo en períodos mucho más largos.

Este factor influye directamente sobre el resto de las variables que afectan la velocidad de reacción.

### 1.2.2. Concentración de los reactantes

La velocidad de una reacción química es directamente proporcional a la concentración de los reactantes. Para una reacción general:



la velocidad de la reacción se puede expresar a través de la ley de velocidad:

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k [A]^x [B]^y$$

donde x e y representan el orden de reacción con respecto a los reactivos A y B respectivamente y k corresponde a una constante de proporcionalidad, denominada constante específica de velocidad.

La suma de los exponentes de los términos de concentración determina el **orden total de reacción**:

$$\text{orden de reacción} = x + y$$

La ley de velocidad de cada reacción química debe determinarse experimentalmente. No puede deducirse de la ecuación equilibrada. Los valores de los exponentes pueden ser cero, enteros positivos o negativos o números fraccionarios.

- **Reacciones de Orden Cero**

Para una reacción química: A  $\longrightarrow$  Productos

La ley de velocidad para una reacción de orden cero será:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^0$$

pero  $[A]^0 = 1$ , entonces

$$-\frac{d[A]}{dt} = k$$

es decir, la velocidad de reacción es independiente de la concentración de reactante. Separando variables e integrando, se tiene que:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = - \int_0^t dt$$

de donde 
$$\boxed{[A] = [A]_0 - kt}$$

Se trata de la ecuación de una recta. Al graficar  $[A]$  versus  $t$  se obtiene una recta de pendiente  $-k$ .

- **Reacciones de Primer Orden**

La ecuación de velocidad para una reacción de primer orden es:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]$$

separando variables:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt$$

integrando:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

que expresada en forma lineal queda:

$$\boxed{\ln [A] = \ln [A]_0 - kt}$$

El gráfico  $\ln [A]$  versus  $t$  da una recta de pendiente  $-k$ .

- **Reacciones de segundo orden**

La ecuación de velocidad de una reacción de segundo orden tiene las siguientes expresiones:

Para una reacción  $A + B \rightarrow \text{Productos}$

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

Para una reacción  $A \rightarrow \text{Productos}$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^2$$

En este último caso, integrando la ecuación de velocidad tenemos:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$$\boxed{\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt}$$

Por lo tanto un gráfico de  $1/[A]$  versus  $t$  da una recta de pendiente  $k$ .

Esta ecuación integrada es válida también para la reacción de tipo  $v = k [A] [B]$ , sólo si  $[A] = [B]$ .

#### ♦ Vida Media

Se define como el tiempo necesario para reducir la concentración de un reactante a la mitad. Este concepto se usa a menudo para los elementos radiactivos. Para obtener la expresión para la vida media ( $t_{1/2}$ ), se reemplaza en la ecuación integrada  $[A]$  por  $[A]_0/2$ , obteniéndose:

Reacción de Orden Cero:

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}}$$

Reacciones de Primer Orden:

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}}$$

Reacciones de Segundo Orden:

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{1}{k [A]_0}}$$

## ◆ **Molecularidad**

El número de especies participantes en una determinada etapa de una reacción o en la reacción total equilibrada se conoce como molecularidad. El orden de reacción y la molecularidad no deben coincidir necesariamente.

### **1.2.3. Temperatura**

La velocidad de una reacción química es drásticamente afectada por un aumento o disminución de la temperatura. Existen muchos sistemas que no presentan cambio alguno mensurable a temperatura ambiente, pero que reaccionan rápidamente a temperaturas más elevadas.

El efecto de la temperatura sobre la velocidad de las reacciones varía mucho, pero es apreciable en todos los casos, aún cuando el cambio en la temperatura sea pequeño. Una regla general aproximada establece que por cada 10 grados que se aumenta la temperatura, la constante de velocidad aproximadamente se duplica.

Arrhenius descubrió en 1889 que la constante de velocidad  $k$  está relacionada con la temperatura absoluta  $T$  por medio de una ecuación relativamente sencilla:

$$k = A \times e^{-B/T}$$

que expresada en forma logarítmica queda:

$$\ln k = -\frac{B}{T} + \ln A$$

$B$  y  $A$  tienen valores específicos para cada reacción química y podrán determinarse a partir de las constantes de velocidad a dos temperaturas diferentes. Una vez determinados estos parámetros, se podrá calcular el valor de  $k$  a otras temperaturas.

### **1.2.4. Catálisis**

Cuando una sustancia que no se incluye entre los reactantes en la ecuación equilibrada ejerce una influencia en la velocidad de reacción, o cuando uno de los reaccionantes o productos aparece en la expresión de la ley de velocidad elevada a una potencia mayor que su coeficiente en la ecuación balanceada, esta sustancia se denomina **catalizador**.

Los fenómenos de catálisis son de fundamental importancia en muchos procesos biológicos (enzimas) y en la industria química (catalizadores e inhibidores). Sin embargo, este es un fenómeno que no está bien aclarado, aunque se pueden sacar algunas conclusiones generales y para algunos procesos se han formulado mecanismos aceptables.

Un catalizador actúa cambiando el mecanismo de una reacción química. En presencia de un catalizador, la reacción avanza a través de etapas sucesivas más rápidas y la constante de velocidad adquiere un valor más alto.

En base a la ecuación de Arrhenius, se puede establecer que el aumento de  $k$  se debe necesariamente a una disminución de la energía de activación, ya que a temperatura constante  $R$ ,  $T$  y  $A$  no cambian.

En los casos de catálisis negativa, el catalizador de alguna forma altera la naturaleza del complejo activado y obliga a la reacción a seguir por un camino menos favorable.

Los catalizadores pueden ser:

- ◆ **homogéneos** : cuando actúan en la misma fase que el reactivo. Ejemplo: El  $\text{NO}_{2(g)}$  cataliza el paso de  $\text{SO}_{2(g)}$  a  $\text{SO}_{3(g)}$  por reacción con  $\text{O}_{2(g)}$ .
- ◆ **heterogéneos**: cuando el catalizador se presenta en una fase distinta a la de los reactivos. Ejemplo: El Ni metálico cataliza la formación de amoníaco gaseoso a partir de nitrógeno e hidrógeno gaseosos.

## 1.3. TEORÍAS SOBRE LA REACCIÓN QUÍMICA

### 1.3.1. Teoría de las Colisiones

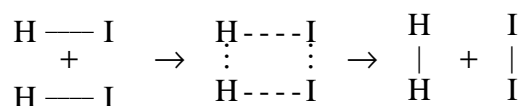
La teoría de las colisiones establece que para que se produzca una reacción química se deben cumplir las siguientes condiciones:

- ◆ Las moléculas deben chocar
- ◆ Los choques deben ser eficaces, lo cual implica que:
  - » Los reactivos deben tener la energía suficiente. La energía mínima necesaria para que se produzca la reacción se denomina energía de activación ( $E_a$ )
  - » Los choques deben ocurrir con una adecuada orientación de las moléculas.

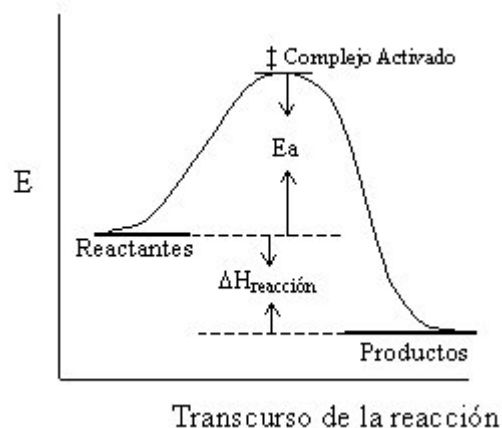
### 1.3.2. Teoría del Complejo Activado o del Estado de Transición

Cuando se produce un choque entre las moléculas de los reactantes, con la energía y la orientación adecuadas, se forma un complejo activado. En este estado intermedio se están rompiendo unos enlaces mientras se están formando otros, de manera que el complejo activado es muy inestable, por lo que genera rápidamente los productos.

Por ejemplo, para la disociación del HI:



El proceso general puede observarse en el siguiente diagrama



- **Ecuación de Arrhenius**

El parámetro B de la ecuación de Arrhenius representa la energía de activación dividida por la constante R, por lo tanto la ecuación de Arrhenius queda:

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

que expresada logarítmicamente:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

donde R es la constante de los gases y  $E_a$  es la energía de activación. A se denomina el factor de frecuencia.

Si escribimos la ecuación de Arrhenius para dos temperaturas distintas  $T_1$  y  $T_2$  y las dividimos entre sí, se obtiene la ecuación:

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

#### 1.4. MECANISMOS DE REACCIÓN

El mecanismo de reacción se puede definir como una secuencia de etapas de reacción probables, que permiten interpretar el cómo una reacción puede ocurrir.

Si los exponentes en la ley de velocidad son iguales a los coeficientes en la ecuación equilibrada, es decir, el orden de reacción es igual a la molecularidad, la reacción puede ocurrir en una sola etapa, pero si no es así, la reacción debe ocurrir en varias etapas.

La suma algebraica de las diversas etapas de reacción (reacciones elementales) es igual a la reacción total. Cada una de estas etapas ocurre a una cierta velocidad. La más lenta de las etapas determina la velocidad total de la reacción.

La ley de velocidad por lo tanto no puede predecirse a partir de la ecuación total equilibrada, sino que tiene que determinarse experimentalmente y una vez establecida, ella permite proponer un posible mecanismo de reacción.

Es importante considerar que a partir de la ley de velocidad solamente no es posible determinar el mecanismo de reacción, ya que se requiere información física y química adicional. Aún así, no hay garantías de que el mecanismo propuesto en base a la evidencia experimental sea el correcto y cualquier mecanismo propuesto debe ser modificado o desechado cuando aparece nueva información que contradice lo propuesto.