

## 2

# Cinética química

Cinética es el estudio de la *velocidad* a la que tienen lugar las reacciones químicas. Los resultados sólo pueden obtenerse por vía *experimental* y de ellos puede predecirse el camino por el que transcurren dichas reacciones, esto es, el *mecanismo*.

La velocidad de una reacción representa la cantidad de uno de los reactivos que desaparece por unidad de tiempo, o bien la cantidad de uno de los productos que aparece por unidad de tiempo.

Como cantidad suele utilizarse concentración.

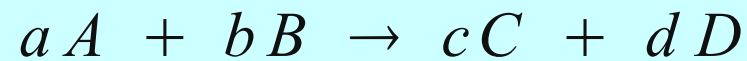
Como unidad de tiempo el segundo.

*Velocidad* es la variación de la concentración de una de las sustancias de la reacción con el tiempo. Su unidad es:  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

## 2

# Cinética química

La velocidad de una reacción varía bastante con el tiempo. Definimos por ello velocidad instantánea de reacción a la derivada de la concentración de una de las sustancias con respecto al tiempo.



$$v_1 = \frac{d[A]}{dt}$$

$$v_2 = \frac{d[B]}{dt}$$

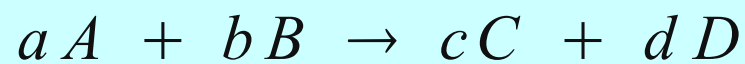
$$v_3 = \frac{d[C]}{dt}$$

$$v_4 = \frac{d[D]}{dt}$$

## 2

# Cinética química

La velocidad de una reacción varía bastante con el tiempo. Definimos por ello velocidad instantánea de reacción a la derivada de la concentración de una de las sustancias con respecto al tiempo.



$$v_1 = \frac{d[A]}{dt}$$

$$v_2 = \frac{d[B]}{dt}$$

$$v_3 = \frac{d[C]}{dt}$$

$$v_4 = \frac{d[D]}{dt}$$

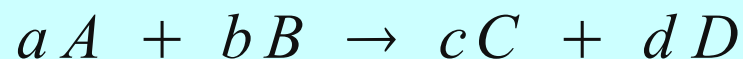
$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

## 2

# Cinética química

La velocidad de una reacción depende de la concentración de los reactivos y se determina de forma experimental.

Se puede obtener una ecuación matemática que relacione la velocidad con la concentración de reactivos: esta es la *ecuación de velocidad*.



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

$\alpha$  es el *orden parcial* de la reacción con respecto al reactivo A.

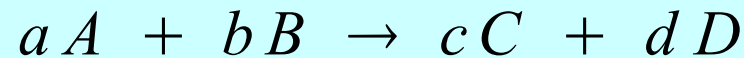
$\beta$  es el *orden parcial* de la reacción con respecto al reactivo B.

$\alpha + \beta$  es el *orden global* o total de la reacción.

$k$  es la *constante de velocidad*.

## 2

# Cinética química



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

$\alpha$  y  $\beta$  no tienen por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos  $a$  y  $b$ . Pueden ser enteros o fraccionarios.

$k$

- Es característico de cada reacción química.
- No depende de las concentraciones de reactivos.
- Varía mucho con la temperatura.
- Sus unidades dependen del orden global de la reacción.

## 2

# Cinética química

## Teoría de las colisiones

Propuesta hacia 1920 por Lewis y otros químicos, afirma que para que ocurra un cambio químico es necesario que las moléculas de la sustancia o sustancias iniciales entren en contacto mediante una *colisión* o *choque*.

Pero no todos los choques son iguales. El choque que provoca la reacción se denomina *choque eficaz* y debe cumplir estos dos requisitos:

- Que la energía cinética del choque sea la suficiente para romper los enlaces entre los átomos. A la energía mínima se le llama *energía de activación* ( $E_a$ ).
- Que el choque se realice con la orientación adecuada para formar la nueva molécula.

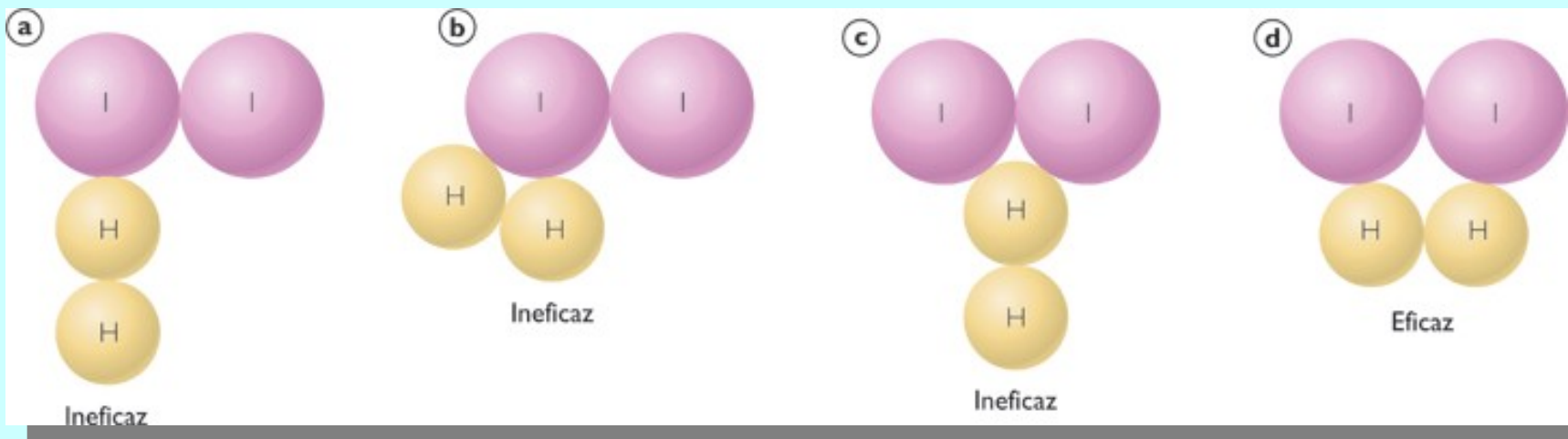
Para que se produzca una reacción es preciso que choquen las especies reaccionantes y que lo hagan con la orientación adecuada y la energía suficiente.

## 2

# Cinética química

## Teoría de las colisiones

### Orientaciones



**Orientación**

Inadecuada

Inadecuada

Adecuada

Adecuada

**Energía**

< Activación

>= Activación

< Activación

>= Activación

**Choque**

Ineficaz

Ineficaz

Ineficaz

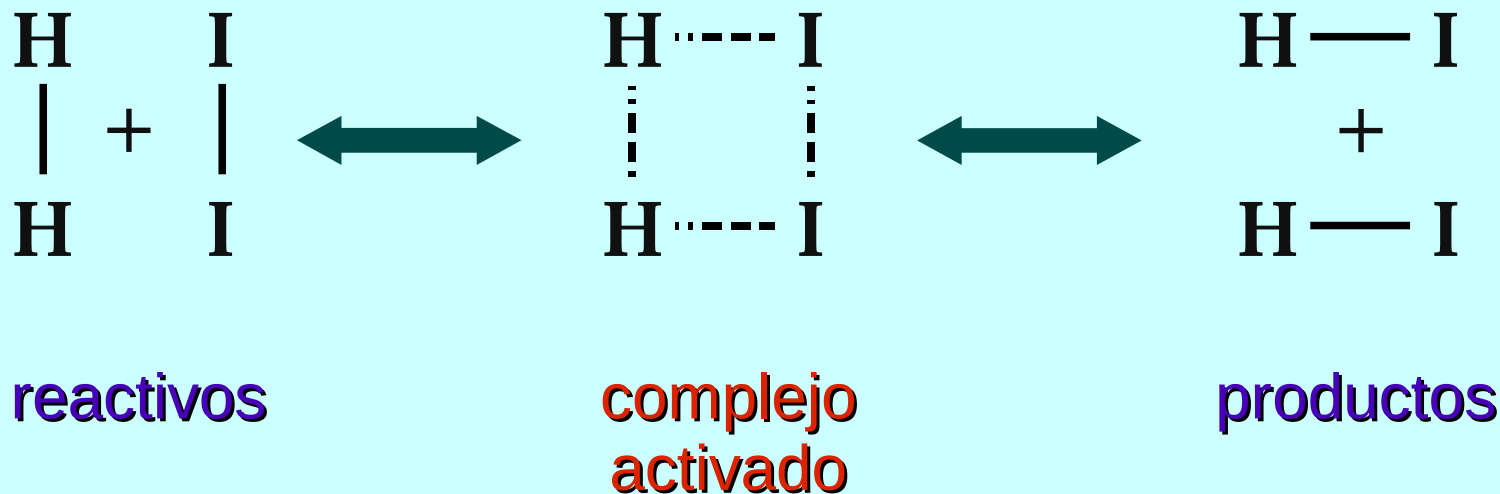
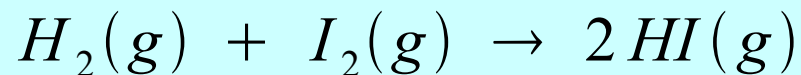
Eficaz

## 2

# Cinética química

## Teoría del complejo activado o del estado de transición

Tras el choque se llega a un *estado de transición* con la formación de un *complejo activado* (un agregado químico inestable\* en el que unos enlaces se están rompiendo y otros se están formando).

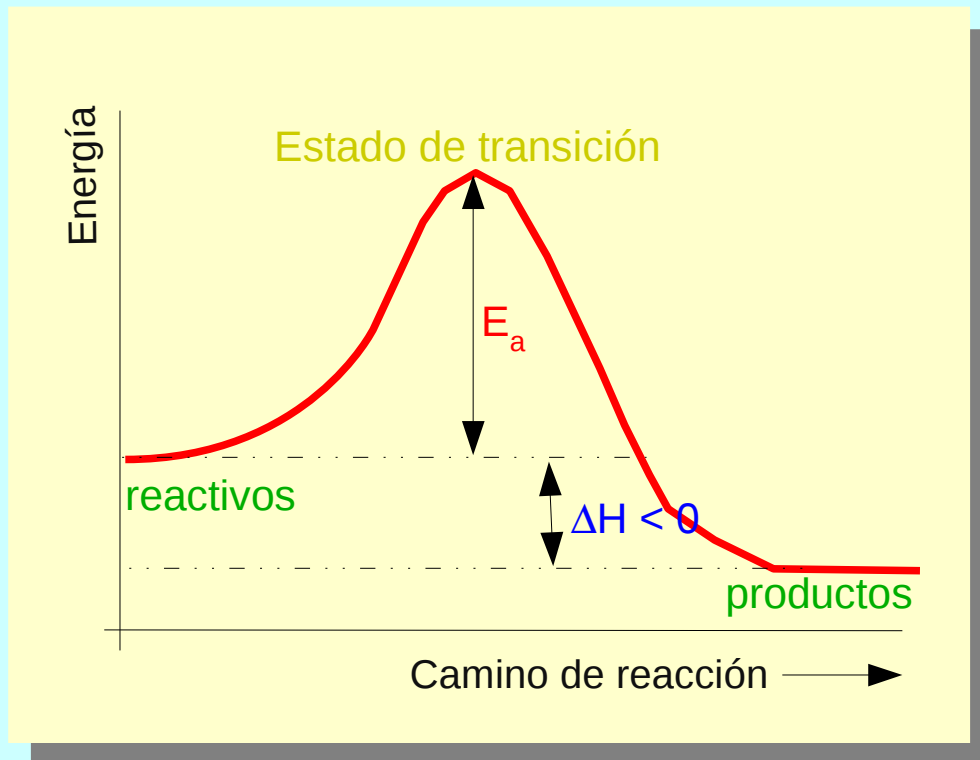




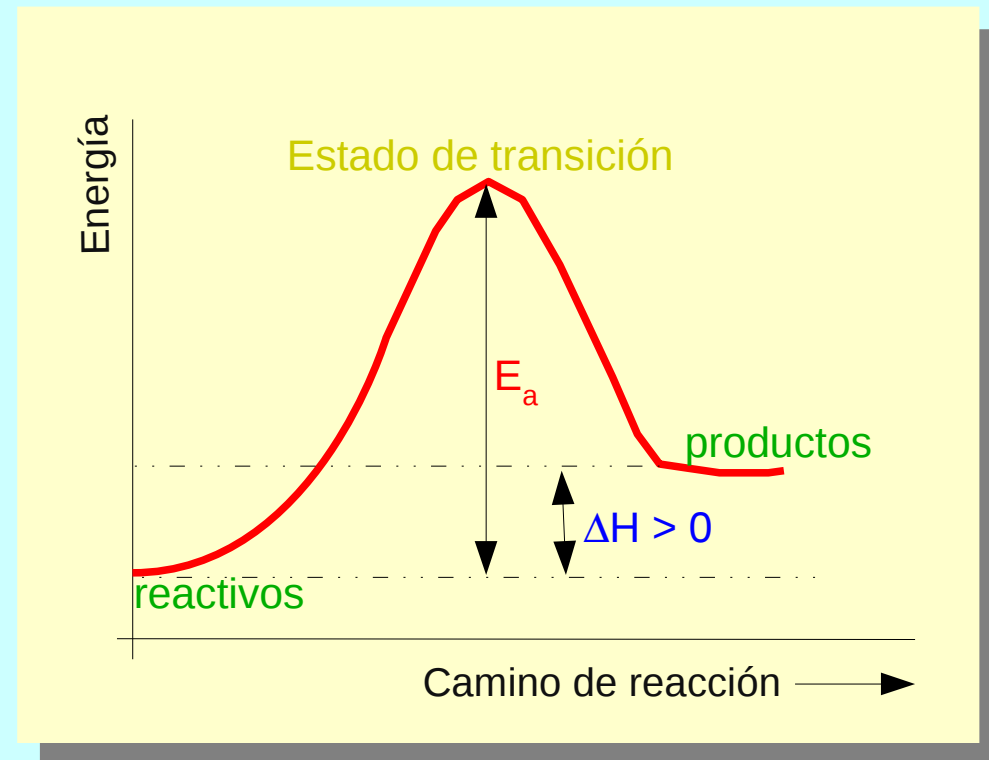
## 2

# Cinética química

## Teoría del complejo activado o del estado de transición



**Reacción exotérmica**



**Reacción endotérmica**

## 2

# Cinética química

## Factores que influyen en la velocidad de una reacción

La velocidad de una reacción depende de:

- Número de choques totales → *concentración* y *estado físico* de reactivos.
- Eficacia de los choques → número de moléculas activadas → *temperatura*.
- Energía de activación → *naturaleza* de los reactivos y presencia de *catalizadores*.

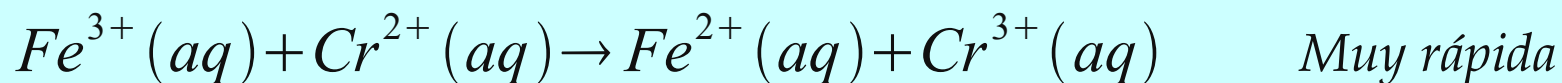
## 2

# Cinética química

Factores que influyen en la velocidad de una reacción:

## 1. Naturaleza de los reactivos.

Una reacción supone la ruptura y formación de enlaces; la naturaleza de los reactivos determina el tipo de enlaces que deben romperse, y de ella depende la energía de activación y por tanto la constante de velocidad.



## 2

# Cinética química

Factores que influyen en la velocidad de una reacción:

## 2. Concentración de reactivos.

La ecuación de velocidad de una reacción  $A + B \rightarrow \text{productos}$  es:

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

que muestra la dependencia de la velocidad con la concentración de reactivos. El modo en que la concentración determina la velocidad de la reacción depende del orden parcial de la reacción respecto a dicho reactivo.

Si intervienen gases, como la concentración es directamente proporcional a la presión, un aumento de presión (o una disminución de volumen) tiene el mismo efecto que un aumento de la concentración.

# 2

# Cinética química

Factores que influyen en la velocidad de una reacción:

## 3. Estado físico de los reactivos.

Los choques entre reactivos implica contacto entre ellos, cuanto mayor sea la superficie de contacto entre las sustancias reaccionantes mayor será la velocidad.

Las sustancias sólidas finamente divididas o líquidas pulverizadas reaccionan mucho más rápidamente.

Las condiciones más propicias para que una reacción sea rápida es que se verifique entre gases o en disolución, ya que así la división alcanza su grado máximo: molecular e iónica, respectivamente.

## 2

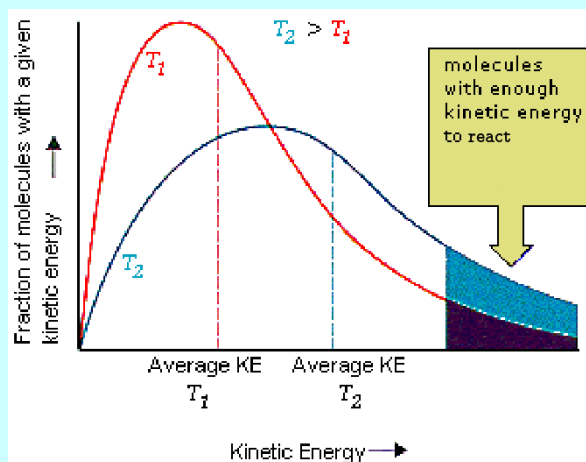
# Cinética química

Factores que influyen en la velocidad de una reacción:

## 4. Temperatura.

Según la teoría cinética, al aumentar la temperatura, → aumenta la velocidad de las moléculas, → aumenta el número de choques, → aumenta la velocidad de la reacción, pero muy poco.

Experimentalmente este aumento de la velocidad es mucho mayor: → aumenta el porcentaje de moléculas activadas.



La dependencia de la constante de velocidad con la temperatura fue establecida por S. Arrhenius:

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

$A$  es el factor de frecuencia

## 2

# Cinética química

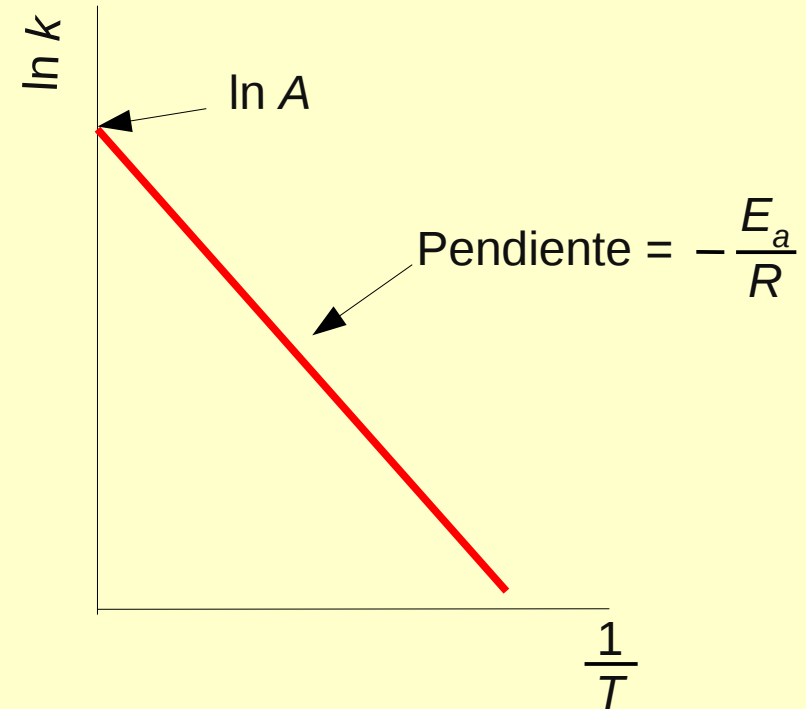
Factores que influyen en la velocidad de una reacción:

## 4. Temperatura.

Ecuación de Arrhenius:

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

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



## 2

# Cinética química

Factores que influyen en la velocidad de una reacción:

## 5. Catalizadores.

Son especies químicas que alteran la velocidad de una reacción actuando en cantidades muy pequeñas, sin formar parte de reactivos ni productos, y sin experimentar cambios químicos permanentes, recuperándose al final de la reacción. El proceso se llama *catálisis*.

El catalizador cambia el curso ordinario de la reacción, haciendo que ésta transcurra por un camino distinto, donde la energía de activación es diferente:

- Catalizadores *positivos*: reducen la energía de activación → aumentan la velocidad de la reacción.
- Catalizadores *negativos* o inhibidores: aumentan la energía de activación → disminuyen la velocidad de la reacción.



## 2

# Cinética química

Factores que influyen en la velocidad de una reacción:

## 5. Catalizadores. Tipos de catálisis.

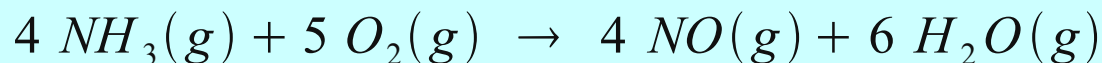
- Catálisis *homogénea*: reactivos y catalizador se encuentran en la misma fase (generalmente líquida). Ejemplo: la descomposición del peróxido de hidrógeno, catalizada por iones bromuro.
- Catálisis *heterogénea*: los reactivos se encuentran en una fase (generalmente gaseosa o líquida) y el catalizador en otra (sólida). Ejemplo: hidrogenación de alquenos, catalizada por metales de transición, o sus óxidos, finamente divididos.
- Catálisis *enzimática*: a los catalizadores se les denomina biocatalizadores o enzimas y son muy específicos. Están constituidos por proteínas que catalizan las reacciones que se llevan a cabo en los organismos vivos.

## 2

# Cinética química

## Mecanismos de reacción

Una ecuación química representa una reacción química global, pero nada dice acerca del modo en que dicha reacción se lleva a cabo.



La probabilidad de que de que se encuentren 9 moléculas (4 de  $\text{NH}_3$  y 5 de  $\text{O}_2$ ) con la energía y orientación adecuadas en un lugar y tiempo determinados es casi nula.

Las reacciones transcurren a través de un *mecanismo de reacción*, que es un conjunto de reacciones sencillas, llamadas etapas elementales, que representan el avance de la reacción a escala molecular o iónica, y en las que intervienen una, dos o tres moléculas o iones de forma simultánea.

- *Proceso elemental*: se lleva a cabo en una sola etapa.
- *Proceso no elemental*: se lleva a cabo en varias etapas elementales.

La velocidad de reacción en un proceso no elemental está determinada por la velocidad de la etapa más lenta (etapa determinante).