

CAPITULO 9

Cinética química

9.1. VELOCIDAD DE REACCION

El que una reacción sea espontánea, $\Delta G < 0$, a una temperatura determinada, no indica nada sobre la velocidad a la que transcurre la reacción. Hay reacciones espontáneas que tardan mucho tiempo en completarse. Por ejemplo, el carbono y el oxígeno pueden estar en contacto a temperatura ambiente indefinidamente sin que reaccionen, a pesar de ser espontánea la reacción a esa temperatura. Es decir, son termodinámicamente espontáneas, pero cinéticamente muy lentas.

El objeto de la **Cinética química** es *el estudio de las velocidades de las reacciones químicas y de los factores de que dependen dichas velocidades*. De este estudio se pueden extraer conclusiones sobre el mecanismo íntimo de la reacción.

La **velocidad de reacción** es *la variación con el tiempo de la concentración de una de las sustancias que intervienen en dicha reacción*. Se suele medir en $\text{mol/l}\cdot\text{s}$.

Dada una reacción

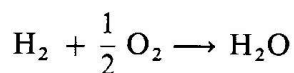


las distintas velocidades de reacción referidas a cada uno de los componentes son

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

Se introduce el signo menos en las velocidades referidas a reactivos para que la velocidad de reacción sea siempre una magnitud positiva. Las concentraciones en moles/litro se indican mediante corchetes, [].

En general, y dependiendo de la estequiometría de la reacción, las velocidades así definidas serán distintas. Por ejemplo, en la reacción



la velocidad de desaparición de hidrógeno es el doble que la de desaparición de oxígeno e igual a la formación de agua.

Se puede definir una única velocidad de reacción, dividiendo cada velocidad por el coeficiente estequiométrico correspondiente:

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

Según la teoría de colisiones, basada en la teoría cinética, para que se produzca la **reacción entre dos moléculas o reactantes**, éstas tienen que chocar con una *energía determinada* y la *orientación adecuada*. La velocidad de una reacción será mayor cuanto mayor sea el número de *choques eficaces*. Así, los factores que favorezcan el contacto íntimo entre los reactantes, aumenten la energía de los mismos y el número de choques, aumentarán la velocidad de la reacción.

En general, los factores que influyen en la velocidad de reacción son:

- Concentración de los reactivos.
- Estado físico de los reactivos.
- Catalizadores.
- Temperatura.

9.2. ECUACION CINETICA

La relación entre la velocidad de reacción y las concentraciones de los reactivos viene dada por la **ecuación cinética** o **ley diferencial de velocidad**, que se determina *experimentalmente* para cada reacción.

En general, las ecuaciones cinéticas son de la forma

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

aunque algunas presentan una mayor complejidad.

En la ecuación anterior, k es la **constante de velocidad** o **velocidad específica**, que depende de la naturaleza de la reacción y de la temperatura a la que se lleva a cabo; $[A]$, $[B]$... son las concentraciones de los reactantes; m , n son números que se determinan *experimentalmente*.

9.3. DETERMINACION DEL ORDEN DE REACCION

El **orden parcial** respecto a un componente particular viene dado por el exponente al que está elevada su concentración en la ecuación cinética. Se determina *experimentalmente*, y no es necesariamente igual a su coeficiente estequiométrico. En la ecuación anterior, m es el orden de la reacción respecto al reactante A y n es el orden de la reacción respecto al reactante B. Estos coeficientes no son necesariamente enteros.

Orden total de la reacción es la suma de los órdenes parciales: $m + n + \dots$.

La determinación del orden se realiza, bien por simple inspección visual de los datos experimentales, bien algebraicamente, probando distintas ecuaciones cinéticas.

9.4. REACCIONES QUIMICAS DE PRIMER ORDEN

La ecuación cinética de una reacción de primer orden tiene la forma

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad ; \quad \text{de donde} \quad -\frac{d[A]}{[A]} = k dt$$

La concentración de A después de un tiempo t está relacionada con la concentración inicial, $[A]_0$. Para conocer esta relación se integra la ecuación diferencial anterior:

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

Esta ecuación se puede modificar para obtener

$$\ln [A] = -kt + \ln [A]_0$$

La representación gráfica de $\ln [A]$ frente a t es una línea recta de pendiente $-k$ (Fig. 9.1). Las reacciones de descomposición de un producto y las de desintegración radiactiva son de primer orden.

La unidad en que se mide k es s^{-1} o min^{-1} o h^{-1} ; en general, k tiene las dimensiones de t^{-1} .

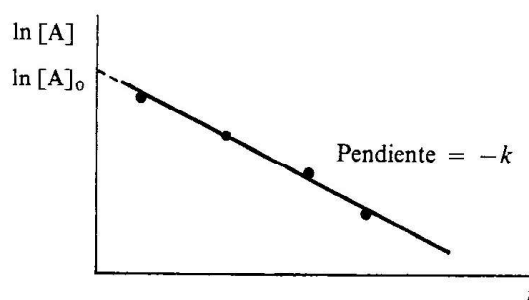


Figura 9.1. Representación de $\ln [A]$ frente a t , para una ecuación de primer orden.

9.5. REACCIONES QUIMICAS DE SEGUNDO ORDEN

La ecuación cinética de una reacción de segundo orden tiene la forma

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \text{o} \quad v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

para reacciones del tipo $A \rightarrow \text{productos}$ y $A + B \rightarrow \text{productos}$, respectivamente.

La concentración de A después de un tiempo t está relacionada con la concentración inicial, $[A]_0$. Para conocer esta relación se integra la ecuación diferencial anterior:

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

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

Esta ecuación se puede modificar para obtener

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

Esta ecuación es válida para la reacción $A + B \rightarrow$ productos sólo si $[A] = [B]$.

La representación gráfica de $1/[A]$ frente a t es una línea recta de pendiente k (Fig. 9.2). La unidad en que se mide k es $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ o $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ o $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; en general, k tiene las dimensiones $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{t}^{-1}$.

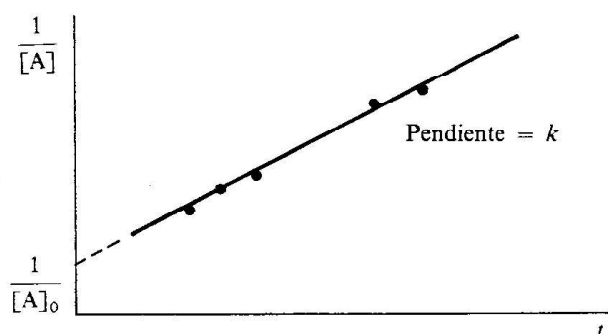


Figura 9.2. Representación de $1/[A]$ frente a t , para una reacción de segundo orden.

9.6. PERIODO DE SEMIRREACCION

El **período de semirreacción**, $t_{1/2}$, es el tiempo necesario para que reaccionen la mitad de las sustancias reaccionantes presentes, es decir, el tiempo necesario para que se reduzca a la mitad la concentración inicial de las sustancias reaccionantes.

Para una reacción de primer orden el período de semirreacción viene dado por

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

Para una reacción de segundo orden:

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

9.7. VELOCIDAD DE REACCION Y TEMPERATURA. LEY DE ARRHENIUS

A medida que transcurre la reacción (Fig. 9.3), la energía del sistema reaccionante aumenta y posteriormente disminuye, creándose una barrera de energía. Los reactivos se convierten en producto mediante la formación de un *estado de transición*, denominado *complejo activado*, que tiene

una energía superior a ambos. La diferencia entre la energía de los reactivos y la del complejo activado se denomina **energía de activación de la reacción**. La energía de activación es un factor determinante de la velocidad de la reacción, como se verá posteriormente.

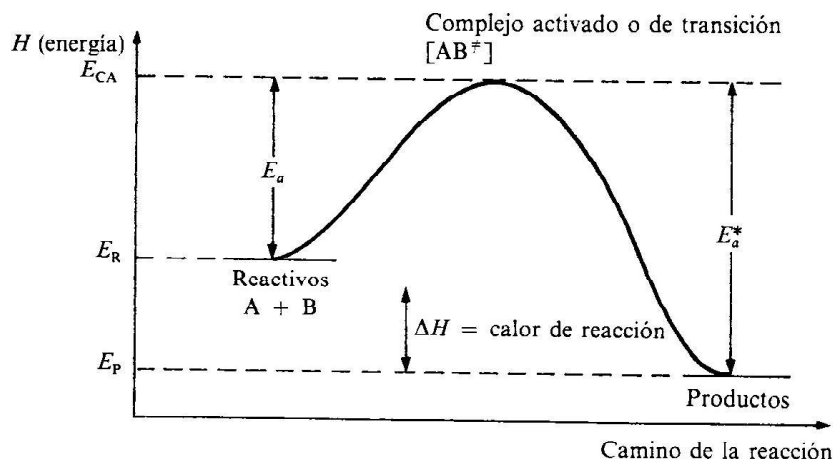


Figura 9.3. Diagrama de energía para una reacción elemental. E_a es la energía de activación de la reacción directa, $A + B \rightarrow$ Productos. E_a^* es la energía de activación de la reacción inversa, $\text{Productos} \rightarrow A + B$. $Q = -\Delta H = -(E_a^* - E_a) = E_a - E_a^*$ es el calor de reacción, desprendido en la reacción directa (absorbido en la inversa).

Para que se produzca una reacción, los átomos o moléculas tienen que chocar. La teoría de las colisiones supone que la constante de velocidad de la reacción depende del número de choques que se produzcan con la orientación adecuada y de la temperatura.

Esta dependencia viene expresada en la ecuación de Arrhenius:

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

El factor $e^{-E_a/RT}$ es siempre menor que 1, y representa la fracción de moléculas que tienen la energía mínima para reaccionar. Esta ecuación se puede utilizar para determinar la energía de activación, conociendo los valores de k a dos temperaturas distintas.

El *factor de frecuencia*, A , depende del número de colisiones que tienen lugar, y de la fracción de las mismas que tienen lugar con la orientación adecuada. La unidad en que se mide A es la misma que la de k .

Tomando logaritmos en la ecuación de Arrhenius,

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$

y haciendo la representación gráfica de $\ln k$ frente $1/T$, se obtiene una recta (Fig. 9.4) de cuya pendiente puede obtenerse el valor de la energía de activación de la reacción.

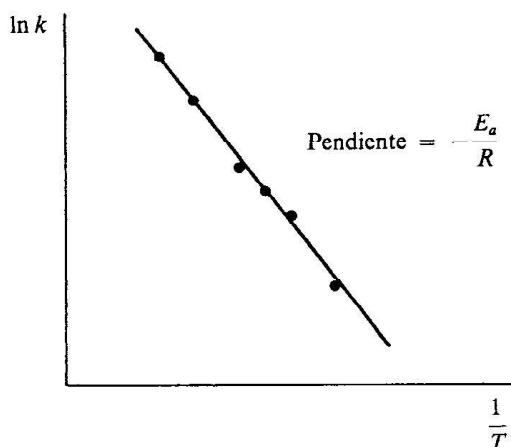


Figura 9.4. Representación de $\ln k$ frente a $\frac{1}{T}$. La energía de activación es $E_a = -\text{Pendiente} \cdot R$.

9.8. CATALIZADORES

Los **catalizadores** son sustancias que, actuando en pequeñas proporciones, *disminuyen la energía de activación de la reacción y/o provocan una correcta orientación al choque de las especies reactantes, de forma que éste sea eficaz*. Así pues, su efecto es aumentar la velocidad de reacción.

No obstante, también se pueden utilizar para conseguir el efecto contrario, es decir, inhibir determinadas reacciones no deseadas. El catalizador puede aparecer como reactante en la ecuación cinética, aunque no aparece nunca en la ecuación estequiométrica. En definitiva, un catalizador varía la velocidad de la reacción sin alterar la posición del equilibrio (Cap. 10) ni el calor de reacción (Fig. 9.5).

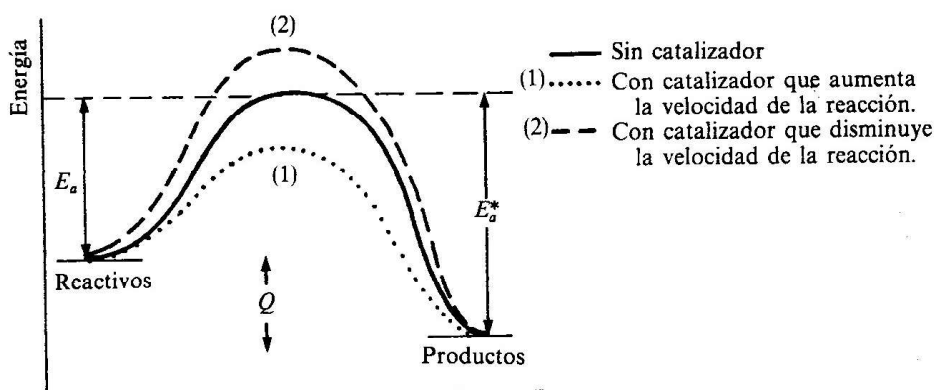


Figura 9.5. Efecto de un catalizador. El catalizador varía tanto la energía de activación de la reacción directa como la inversa.

9.9. MECANISMO DE UNA REACCION

Un **mecanismo de reacción** consiste en una *serie hipotética de pasos o etapas elementales que implican a una, dos o tres moléculas*. La coincidencia en un mismo punto de cuatro o más moléculas

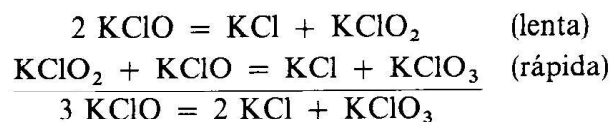
es muy poco probable. El número de moléculas implicadas en una etapa o reacción elemental se denomina **molecularidad**. La ecuación cinética de cada etapa elemental es el producto de las concentraciones de cada especie que intervienen en ella. La etapa más lenta se denomina etapa controlante de la velocidad de reacción.

Si la ecuación cinética obtenida experimentalmente es la misma que la deducida a través del mecanismo de reacción propuesto, significa que el mecanismo propuesto parece razonable; lo cual no implica que éste sea el proceso real que sigue la reacción.

La no coincidencia de los exponentes de la ecuación cinética con los coeficientes estequiométricos de una ecuación química requiere una breve explicación: la mayoría de las reacciones químicas son complejas y consisten en dos o más reacciones/procesos elementales cuya suma nos da la reacción global. El proceso o reacción más lenta es la que determina la velocidad global. Así, para la reacción

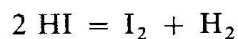


el orden de la reacción sería 3 según su estequiometría; pero, experimentalmente, se comprueba que es de orden 2; lo que parece sugerir un mecanismo de reacciones elementales tal como el siguiente:



siendo la primera etapa, lenta, la que determina la velocidad global de la reacción (teoría del cuello de botella).

Hay también reacciones en que coincide el orden de reacción experimental con el predicho por la estequiometría de su ecuación, tal como



que es de orden 2; lo cual es bastante general cuando son una o dos las moléculas reaccionantes.

PROBLEMAS RESUELTOS

9.1. Expresar la velocidad de las siguientes reacciones:

- a) $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$; b) $3 \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$
 c) $4 \text{PH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{P}_4(\text{g}) + 6 \text{H}_2(\text{g})$; d) $2 \text{NOCl}(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

Solución:

- a) La velocidad de desaparición de N_2O_4 es $\frac{d[\text{N}_2\text{O}_4]}{dt}$; la velocidad de formación de NO_2 es $\frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$. Según la estequiometría de la reacción, por cada mol de N_2O_4 que desaparece (reaccio-

na), se forman dos moles de NO_2 ; por tanto, la velocidad de formación de NO_2 será el doble que la de desaparición de N_2O_4 . Además, el signo de la primera será negativo por serlo su variación, y el de segunda positivo. Expresaremos una única velocidad de reacción de la forma

$$v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_4]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$$

$$\text{b) } v = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{C}_2\text{H}_2]}{dt} = \frac{d[\text{C}_6\text{H}_6]}{dt}$$

$$\text{c) } v = -\frac{1}{4} \frac{d[\text{PH}_3]}{dt} = \frac{d[\text{P}_4]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$$

$$\text{d) } v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NOCl}]}{dt} - \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} - \frac{d[\text{Cl}_2]}{dt}$$

- 9.2. En una reacción entre una sustancia sólida en forma de cubo de 1 cm de arista y una sustancia gaseosa, se divide el sólido en cubitos. ¿Cuánto aumentará la velocidad de reacción, si los cubitos tienen de arista: a) 1 mm, b) 1 micra?

Solución: La velocidad de reacción será mayor cuanto mayor sea la superficie de contacto entre el sólido y el gas: son directamente proporcionales. Por ello, los sólidos suelen utilizarse en forma de polvo, o bien, partículas muy pequeñas.

La superficie del cubo de 1 cm de arista es

$$6 \text{ caras} \cdot \frac{1 \text{ cm}^2}{\text{cara}} = 6 \text{ cm}^2$$

- a) Al trocear el cubo se convierte en 1.000 cubos. Cada cubo tiene

$$6 \text{ caras} \cdot 1 \frac{\text{mm}^2}{\text{cara}} = 6 \text{ mm}^2$$

Luego la superficie ahora vale

$$1.000 \text{ cubos} \cdot 6 \frac{\text{mm}^2}{\text{cubo}} = 6.000 \text{ mm}^2 = 60 \text{ cm}^2$$

Luego la velocidad aumentará en un factor de 10.

- b) Si se trocea en cubos de 1 micra, dado que

$$1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m} = 10^{-2} \text{ m} \cdot 10^6 \frac{\mu\text{m}}{\text{m}} = 10^4 \mu\text{m}$$

se obtendrán $(10^4)^3 = 10^{12}$ cubos de $6 \cdot (10^{-6} \cdot 10^{-6}) \text{ m}^2$ de superficie de cada cubo. La superficie total será

$$10^{12} \text{ cubos} \cdot 6 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{cubo}} = 6 \text{ m}^2 = 60.000 \text{ cm}^2$$

Por tanto, la velocidad aumentará en un factor de 10.000.

- 9.3. Se encontró que para la reacción $2 A + B \rightarrow C$, la velocidad de formación de C es $0,80 \text{ mol}/(\text{l} \cdot \text{h})$. ¿Cuál es la velocidad de desaparición de A y de B?

Solución: La estequiometría de la reacción dice que la velocidad de desaparición de B es igual a la de formación de C, y que la velocidad de desaparición de A es el doble que la de B.

$$v \text{ (desaparición de A)} = 2v \text{ (desaparición de B)} = 2v \text{ (formación de C)}$$

Por tanto:

$$v_A = 2 \cdot 0,80 \frac{\text{mol}}{(\text{l} \cdot \text{h})} = 1,60 \frac{\text{mol}}{(\text{l} \cdot \text{h})} ; v_B = 0,80 \frac{\text{mol}}{(\text{l} \cdot \text{h})}$$

- 9.4. Una reacción $A \rightarrow B$ pasó de ser $0,1 M$ en A a ser $0,01 M$ en 1 minuto y 40 segundos. Calcular la velocidad promedio de la reacción en este tiempo.

Solución:

$$v_A = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{0,01 - 0,1 M}{100 \text{ s}} = \frac{-0,09 M}{100 \text{ s}} = -9 \cdot 10^{-4} \frac{M}{\text{s}}$$

Se ha sustituido en la ecuación $v_A = \frac{dA}{dt}$ una variación finita Δt por una variación infinitesimal dt , a lo que corresponde una variación finita de A, ΔA .

- 9.5. El compuesto A se descompone espontáneamente, al dejarlo en un recipiente de vidrio, según la reacción $A \rightarrow 2 B$. Se han obtenido los siguientes datos para la velocidad de reacción, en función de la concentración inicial de A.

	$[A]_0 \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)$	$v_0 \left(\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} \right)$
• Experiencia 1	0,040	$1,02 \cdot 10^{-3}$
• Experiencia 2	0,050	$1,02 \cdot 10^{-3}$
• Experiencia 3	0,080	$1,02 \cdot 10^{-3}$

- a) ¿Cuál es la expresión de la velocidad? b) Determinar el orden de la reacción.

Solución:

- a) Se puede observar que la velocidad permanece constante al variar la concentración inicial de A. Luego la expresión de la velocidad es $v_0 = \text{constante}$.
b) El orden de la reacción es $n = 0$, ya que

$$v_0 = k([A]_0)^n \text{ y } v_0 = \text{constante} \text{ indican que } ([A]_0)^n = 1 ; \text{ luego } n = 0$$

La velocidad de esta reacción sólo se verá influida por los catalizadores o la temperatura.

9.6. De una reacción química entre dos reactivos A y B, se han obtenido los siguientes datos:

	$[A]_0 \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)$	$[B]_0 \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)$	$v_0 \left(\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} \right)$
• Experiencia 1	0,10	0,20	32
• Experiencia 2	0,10	0,10	8
• Experiencia 3	0,30	0,10	24

a) Escribir la ecuación de velocidad y determinar el orden respecto a cada reactante. b) Calcular la constante de velocidad. c) Averiguar la velocidad inicial de la reacción si $[A]_0 = 0,20$ y $[B]_0 = 0,20$. d) Hallar la concentración inicial de B necesaria para que la velocidad inicial sea $6 \cdot 10^2 \text{ mol}/(\text{l} \cdot \text{min})$ si $[A]_0 = 0,30 \text{ M}$.

Solución:

- a) Observando los datos de las Experiencias 1 y 2 se ve que, al duplicar la concentración inicial de B, manteniendo la de A constante, la velocidad se hace cuatro veces mayor; lo que indica que la velocidad varía con el cuadrado de la concentración de B. Comparando las Experiencias 2 y 3, se observa que al triplicar la concentración inicial de A, manteniendo la de B constante, se triplica la velocidad de reacción. Luego la ecuación de velocidad es $v = k[A][B]^2$. Otro método consiste en sustituir los valores experimentales en la ecuación cinética $v = k[A]^m[B]^n$:

$$32 = k(0,10)^m(0,20)^n$$

$$8 = k(0,10)^m(0,10)^n$$

Dividiendo una por otra:

$$\frac{32}{8} = \frac{k(0,10)^m(0,20)^n}{k(0,10)^m(0,10)^n} = \frac{(0,20)^n}{(0,10)^n} = \left(\frac{0,20}{0,10} \right)^n = (2)^n ; 4 = 2^n , \text{ de donde } n = 2$$

$$\frac{24}{8} = \frac{k(0,30)^m(0,10)^n}{k(0,10)^m(0,10)^n} = \frac{(0,30)^m}{(0,10)^m} = \left(\frac{0,30}{0,10} \right)^m = (3)^m ; 3 = 3^m , \text{ de donde } m = 1$$

Luego $v = k[A][B]^2$.

- b) Sustituimos los datos experimentales en la ecuación cinética

$$32 = k(0,10)(0,20)^2 ; k = \frac{32 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(0,10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})(0,20 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})^2} = 8 \cdot 10^3 \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$8 = k(0,10)(0,10)^2 ; k = \frac{8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(0,10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})(0,10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})^2} = 8 \cdot 10^3 \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$24 = k(0,30)(0,10)^2 ; k = \frac{24 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(0,30 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})(0,10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})^2} = 8 \cdot 10^3 \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

- c) $v_0 = 8 \cdot 10^3 \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (0,20 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})(0,20 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})^2 = 64 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

- d) Primero, indicaremos la velocidad en las unidades adecuadas:

$$v_0 = 6 \cdot 10^2 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{min}} = 6 \cdot 10^2 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{min} \cdot 60 \frac{\text{s}}{\text{min}}} = \frac{6 \cdot 10^2 \text{ mol}}{60 \text{ l} \cdot \text{s}} = 10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$