

## 2º de Bachillerato. Cinética química.



## Introducción

Para que una reacción química tenga lugar no sólo es necesario que esté favorecida termodinámicamente, sino que además, es necesario que se de a una velocidad suficiente.



La combustión del fósforo de una cerilla es un fenómeno rápido, pero el fósforo permanece en contacto con el oxígeno del aire sin alterarse, a menos que el calor del roce inicie el proceso.

En algunos casos interesa acelerar las reacciones químicas, como en los procesos industriales de fabricación de productos. En otras ocasiones interesa retardar los procesos, como en la conservación de alimentos.

La cinética química estudia la velocidad a la que ocurren las reacciones químicas, los factores que la determinan, las leyes y teorías que la determinan.

En este tema estudiaremos la velocidad en la que ocurren las reacciones, los factores que modifican dicha velocidad y las teorías que permiten explicar dichos factores. Veremos los distintos tipos de catalizadores y su mecanismo de actuación, así como algunas de sus aplicaciones industriales.

## Objetivos



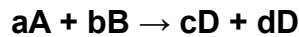
- Conocer el significado de la velocidad de una reacción.
  - Idear y valorar experiencias que permita obtener la ecuación de velocidad de una reacción.
  - Comprender el significado del mecanismo de una reacción.
  - Conocer las teorías que explican cómo transcurren las reacciones químicas, es decir, la evolución de la energía del sistema a medida que se produce la reacción.
- Entender los factores que influyen en la velocidad de una reacción y aprender a modificarlos en el sentido que permitan acelerar o retardar los procesos químicos según nos convengan.
  - Valorar la importancia de los catalizadores como modificadores de la velocidad de una reacción.

## Concepto de velocidad

En una reacción química los reactivos desaparecen progresivamente en el transcurso de la reacción, mientras los productos aparecen. La velocidad de reacción permite medir cómo varían las cantidades de reactivos y productos a lo largo del tiempo.

Utilizando la concentración como medida de la cantidad de sustancia se define la **velocidad de reacción como la variación de concentración de reactivo o producto por unidad de tiempo**.

Para una reacción genérica expresada por:

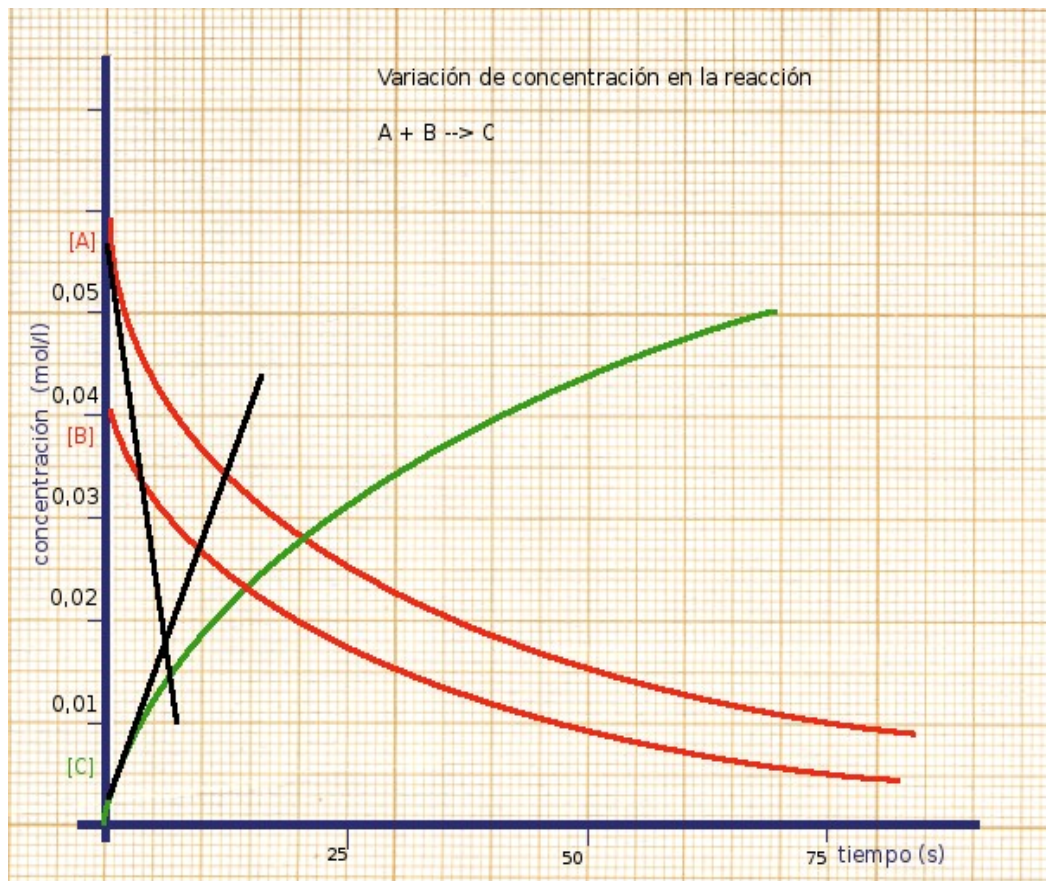


definimos la velocidad de reacción como:

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

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

Puesto que los reactivos desaparecen será negativa y por tanto la definición implica un valor positivo de la velocidad de reacción.



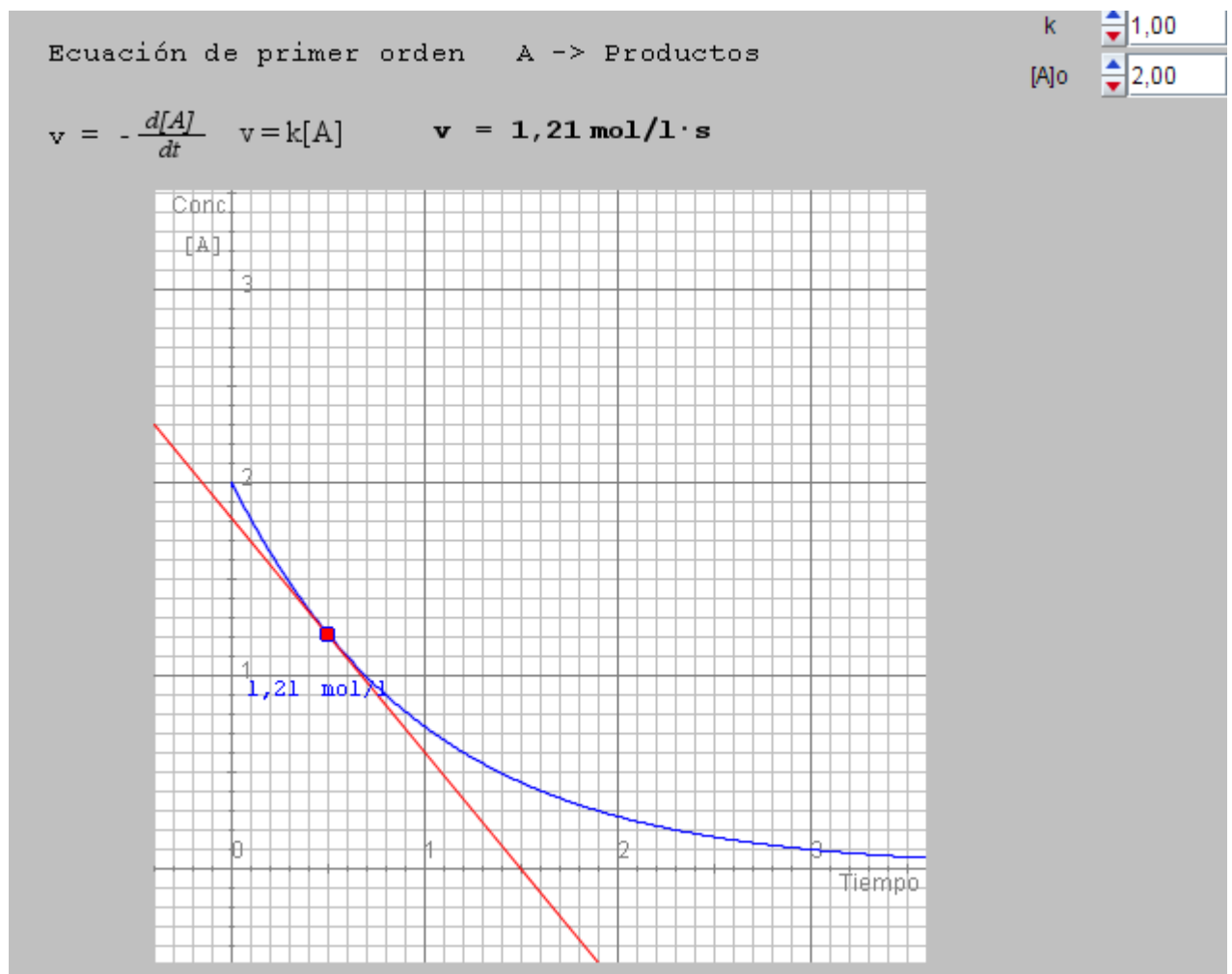
En las curvas de la figura se observa cómo la pendiente de la recta tangente a la curva correspondiente al reactivo A es negativa, mientras la pendiente de la curva del producto C es positiva.

La velocidad de una reacción en un instante dado es igual a la **pendiente de la recta tangente** a la curva concentración-tiempo, en el punto correspondiente a ese instante.

Las unidades de la velocidad de reacción son  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

Definida de esta manera, y dado el ajuste de la reacción, se hace evidente que estas velocidades no son iguales, dado que dependen del coeficiente estequiométrico, pudiendo afirmarse:

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



## Ecuación de velocidad

La velocidad de reacción se obtiene experimentalmente. A partir de las velocidades iniciales de reacción para los reactivos y variando sus concentraciones iniciales, se puede determinar la expresión matemática que relaciona la velocidad con las concentraciones. A esta expresión se le conoce como **ley diferencial** de velocidad o **ecuación de velocidad**.

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

Los exponentes  $\alpha$  y  $\beta$  se denominan órdenes parciales de reacción. La suma  $\alpha + \beta$  se llama orden total de reacción.

Aunque en algunas reacciones simples  $\alpha$  y  $\beta$  podrían coincidir con los coeficientes estequiométricos, en general no es así, y deben determinarse experimentalmente.

La constante  $k$  se denomina **constante de velocidad**. Su valor es característico de cada reacción y depende de la temperatura de reacción. Las unidades de la constante deben deducirse de la expresión experimental obtenida para la velocidad de reacción.

## Ejemplo

Para la reacción  $A \rightarrow B$  se han obtenido los siguientes datos experimentales:

Concentración inicial de A (mol/l)	Velocidad inicial (mol/l·s)
0,05	$2 \cdot 10^{-4}$
0,10	$8 \cdot 10^{-4}$
0,20	$32 \cdot 10^{-4}$

Determina la ecuación de velocidad y la constante de velocidad.

### Solución:

La ecuación de velocidad será de la forma  $v = k[A]^{\alpha}$ .

Para comprobarlo observamos que al duplicar la concentración del reactivo la velocidad se cuadruplica. Esto indica que el coeficiente  $\alpha$  debe valer 2. Podemos comprobarlo si dividimos la expresión de la velocidad para una pareja de datos.

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{[A]_2^{\alpha}}{[A]_1^{\alpha}}$$

Tomando logaritmos

$$\log\left(\frac{v_2}{v_1}\right) = \alpha \log\left(\frac{[A]_2}{[A]_1}\right)$$

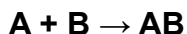
$$\log\left(\frac{8 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-4}}\right) = \alpha \log\left(\frac{0,10}{0,05}\right)$$

$$\alpha = \frac{\log(4)}{\log(2)} = 2$$

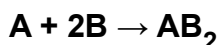
## Mecanismo de reacción

Se llama mecanismo de reacción al proceso a través del cual transcurre una reacción.

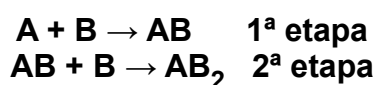
Una reacción es simple cuando el transcurso de la misma puede representarse mediante una sola ecuación estequiométrica, es decir, se realiza en una sola etapa.



Una reacción es compleja cuando el transcurso de la misma se representa por varias ecuaciones estequiométricas, las cuales representan varias etapas. Así, por ejemplo, para la reacción global



Si transcurre en dos etapas, que podrían estar representadas por:



La ecuación de velocidad depende de las etapas que intervienen en el proceso.

Se denomina molecularidad al número de moléculas que intervienen en una etapa de reacción.

## Reacciones con una etapa

Estas reacciones transcurren en una sola etapa.

Sea la reacción:  $A + B \rightarrow AB$

Esta reacción se produce por el choque de una molécula de A con una molécula de B. Esta reacción tiene una molecularidad de 2. Para estas reacciones simples el orden de reacción suele coincidir con la molecularidad y los órdenes parciales de reacción  $\alpha$  y  $\beta$  con los coeficientes estequiométricos.

En este caso la ecuación de velocidad toma la expresión:  $v = k[A][B]$



## Reacciones con varias etapas

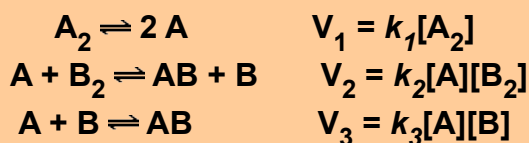
Cuando una reacción transcurre en varias etapas se presenta la dificultad de no poder observar fácilmente los productos intermedios, para estudiar su cinética.

Por otra parte la velocidad vendrá determinada por aquella etapa que presente menor velocidad, la cual limita las concentraciones de reactivos y productos.

En estos casos la ecuación de velocidad tiene una expresión compleja y los órdenes de reacción son diferentes a los coeficientes estequiométricos, e incluso, pueden ser

fraccionarios.

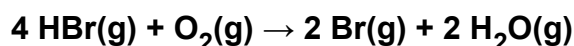
Así por ejemplo, para la reacción  $A_2 + B_2 \rightarrow 2 AB$  podemos suponer que transcurre en las siguientes etapas:



Si la primera reacción es lenta y las otras dos muy rápidas, experimentalmente, se observará que la velocidad de reacción es de orden 1 respecto de  $A_2$  y de orden 0 respecto de  $B$ . Si por el contrario la reacción es rápida y las otras dos lentas, la velocidad no va a depender de la concentración de  $A_2$ .

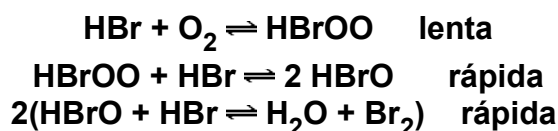
## Ejemplo

Para la reacción de oxidación del bromuro de hidrógeno, si el proceso se verificara en una sola etapa, la velocidad vendría dada por la expresión  $v = k[HBr]^4[O_2]$ .



Sin embargo, se ha obtenido experimentalmente un orden de reacción dos para la velocidad,  $v = k[HBr][O_2]$

Si el proceso se realizara según la ecuación de reacción sería necesario el choque simultáneo de cuatro moléculas de HBr y una de  $O_2$ , cosa prácticamente imposible. Por eso se ha propuesto un mecanismo en varias etapas:



Se observa que en todos los procesos son necesarios dos moléculas para verificarse y que la primera reacción de la cadena es lenta, determinando por tanto la velocidad global de la reacción.

## Teoría de colisiones

En una reacción química se rompen enlaces de las moléculas de reactivos y se forman nuevos enlaces, dando lugar a las moléculas de los productos. Este proceso implica que las moléculas reaccionantes entren en contacto, es decir, choquen. Esta idea constituye la base de las distintas teorías de las reacciones químicas.

La teoría de colisiones fue enunciada por Lewis en 1918.

Según esta teoría para que las moléculas de dos reactivos reaccionen se debe producir un choque entre ellas. Ahora bien, dos moléculas pueden chocar entre si y no dar lugar a reacción alguna. Para que esto ocurra, el choque se eficaz, debe cumplirse además:



1. Que las moléculas posean suficiente energía cinética, para que al chocar puedan romperse algunos enlaces. Las moléculas que cumplen esta condición se dice que están activadas y la energía mínima requerida se denomina energía de activación.
2. Que el choque se verifique en una orientación adecuada, para que sea eficaz.

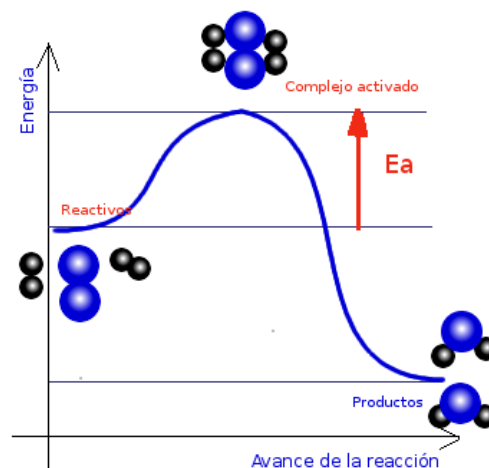
## Teoría del complejo activado

Una modificación de la teoría de colisiones fue enunciada por H. Eyring en 1935, que completa la anterior teoría. Esta modificación se conoce como teoría del estado de transición o del complejo activado.

Según esta teoría la reacción transcurre a través de un intermedio, complejo activado, formado por moléculas que han chocado y en el que algunos enlaces se han relajado y se han empezado a formar otros. En este estado la energía del complejo es elevada, por lo que es inestable, y rápidamente se descompone formando los productos de reacción.

La formación del complejo activado supone que hay que remontar una barrera energética, la energía de activación, para que la reacción transcurra. La energía necesaria para pasar desde los reactivos al estado de transición se llama **energía de activación**. Si la energía de activación es baja habrá muchas moléculas que superen esta barrera y la reacción será rápida.

Por otra parte, aunque la reacción sea exotérmica, si la energía de activación es alta, habría muy pocas moléculas que las superen y es necesario dar a los reactivos una cantidad de energía mínima para que la reacción se inicie. Una vez iniciada el calor de reacción es suficiente para mantener la reacción.



## Energía de activación

En 1899 Arrhenius propuso una interpretación cuantitativa de la variación de la velocidad de reacción con la temperatura. Propuso para la constante específica de velocidad la siguiente expresión:

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

siendo **R** la constante de los gases, **A** una constante llamada factor de frecuencia y **Ea** la energía de activación.

Esta ecuación puede interpretarse de acuerdo con la teoría del complejo activado. El factor de frecuencia **A** mide el número de choques con la orientación adecuada,

mientras que  $e^{\frac{-E_a}{RT}}$  determina la fracción de moléculas que superan la energía de activación.



Para determinar la energía de activación, tomando logaritmos:

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

Aplicando esta ecuación para dos temperaturas:

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

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

Expresión que permite determinar el valor de la constante de velocidad a diferentes temperaturas.

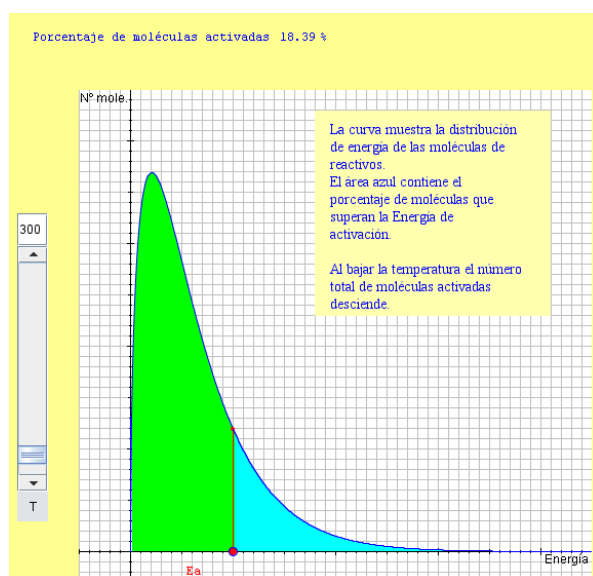
## Factores que influyen en la velocidad.

### Efecto de la temperatura.

La velocidad de todas las reacciones químicas aumenta al elevar la temperatura. Este efecto puede explicarse a partir de la teoría de colisiones, dado que al aumentar la temperatura aumenta la energía cinética media de las moléculas y con ello el número de choques.

El aumento de la energía cinética de las moléculas conlleva además un mayor número de moléculas que, en el choque, superan la barrera energética que supone la energía de activación, con lo que aumenta considerablemente la velocidad de reacción.

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius al elevarse la temperatura aumenta exponencialmente el valor de la constante de velocidad.



## Efecto de la concentración y la presión

De acuerdo con la teoría de colisiones, para que se produzca una reacción química tienen que chocar entre sí las moléculas reaccionantes. El número de choques será proporcional a la concentración de cada uno de los reactivos. Este hecho viene recogido en la expresión de la ecuación de velocidad, ya que ésta es proporcional a las concentraciones elevadas a su orden de reacción.

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

En reacciones entre gases, la presión es proporcional al número de moléculas, por lo que si aumentamos la presión aumentaremos los choques entre las moléculas y con ello la velocidad de reacción.

En aquellas reacciones donde se aplica un exceso de reactivo, aunque no se consiga aumentar la cantidad total de producto, se consigue un aumento de velocidad al haber una mayor concentración de reactivo.

## Efecto de la superficie de contacto

En las reacciones heterogéneas, donde los reactivos están en diferentes fases, la reacción se produce en la superficie de contacto. En estos casos la velocidad de reacción dependerá del área de dicha superficie.

En el caso de un reactivo sólido, la velocidad aumentará cuanto mayor sea el grado de división. Así las reacciones pueden ser muy rápidas si los reactivos sólidos están finamente divididos.

Las condiciones más propicias para que una reacción sea rápida es que se verifique entre gases o en disolución, ya que entonces la división alcanza su grado máximo.

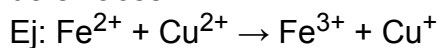


*La malla de acero finamente dividida puede arder si alcanza una temperatura alta. Esto se produce gracias al aumento de la superficie de contacto con el oxígeno.*

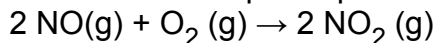
## Efecto de la naturaleza de las sustancias

Si se compara la velocidad de varias reacciones de diferente naturaleza se observa como ésta influye en la velocidad de reacción. Así las reacciones de transferencia de electrones (redox) suelen ser rápidas ya que solo implica un intercambio de electrones, sin la ruptura

de enlaces.



Las reacciones que requieren ruptura y formación de enlaces son, en general más lentas.

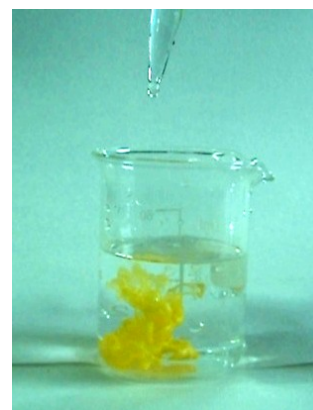


Por otra parte, puesto que para que tenga lugar la reacción química es condición necesaria que se produzca el choque de las moléculas, todos los factores que favorecen la movilidad de las moléculas aumentan la velocidad de reacción. Así, las reacciones con reactivos sólidos transcurren lentamente pero si están disueltas o en estado gaseoso la reacción es más rápida.

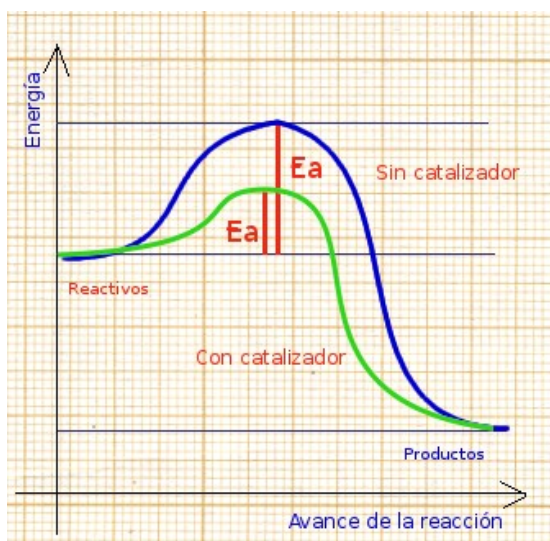
*La reacción del cloruro de hidrógeno con distintos metales transcurre a diferentes velocidades según la reactividad del metal. Así el cinc reacciona rápidamente, mientras el hierro lo hace lentamente y el cobre prácticamente no reacciona.*



*Para la reacción del yoduro potásico con el nitrato de plomo, en estado sólido transcurre lentamente, observándose el color amarillo del yoduro de plomo progresivamente mientras se agita. La misma reacción en disolución transcurre rápidamente.*



## Catálisis homogénea



Un catalizador es una sustancia que, incluso en cantidades muy pequeñas, modifica mucho la velocidad de una reacción, sin sufrir ella misma ninguna alteración química permanente. Este fenómeno se denomina **catálisis**.

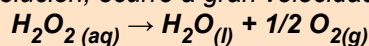
Aunque el catalizador no se consume en la reacción tiene un papel activo en la misma, ya que cambia el mecanismo de la reacción, proporcionando un mecanismo de reacción cuya energía de activación es menor.

Cuando un catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos, se habla de catálisis homogénea.

Es necesario indicar que un catalizador disminuye la energía de activación también de la reacción inversa, pero no alteran en absoluto los valores de la entalpía y energía libre de la reacción. Por tanto no altera el equilibrio químico, tan sólo disminuye el tiempo en alcanzar ese equilibrio.



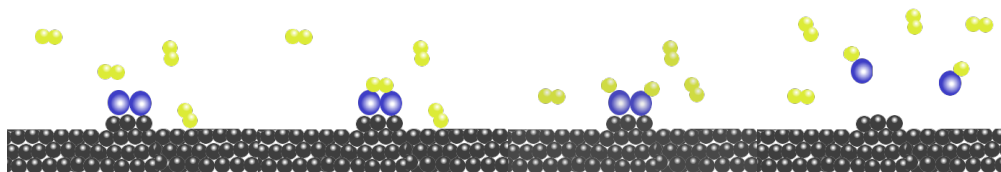
*Ejemplo: La descomposición del peróxido de hidrógeno transcurre lentamente, en condiciones normales. sin embargo cuando se le añade yoduro de potasio en disolución, ocurre a gran velocidad.*



## Catálisis heterogénea

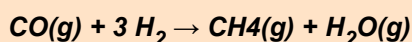
En muchos procesos, sobre todo industriales, el catalizador se encuentra en una fase distinta a la de los reactivos. Se habla entonces de **catálisis heterogénea**.

En las reacciones catalizadas por catalizadores en estado sólido el mecanismo de reacción transcurre por un proceso donde la primera etapa consiste en la adsorción de las moléculas reactivas en unos puntos denominados puntos activos. Una vez las moléculas han quedado adsorbidas se produce una relajación de los enlaces y el choque con orientación adecuada de moléculas de los otros reactivos. Posteriormente se produce la desorción de los productos de reacción quedando el punto activo del catalizador libre para catalizar nuevamente el proceso.

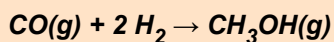


Los catalizadores heterogéneos pueden ser metales de transición finamente divididos, óxidos de dichos metales o zeolitas. Este tipo de catalizadores son muy específicos, así para unos mismos reactivos el cambio de catalizador da lugar a la formación de productos diferentes.

Cuando se utiliza níquel como catalizador, la reacción entre el CO y el H<sub>2</sub> produce metano, según la reacción:



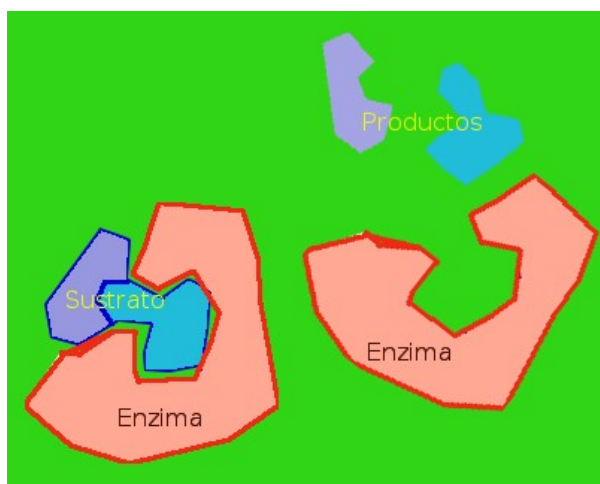
Mientras si se utiliza óxido de cinc, se forma metanol:



Ciertas sustancias, llamadas venenos, interfieren e inutilizan los catalizadores, bastando pequeñas cantidades de veneno para que el catalizador pierda su efectividad.

## Catálisis enzimática

Las reacciones bioquímicas están catalizadas por sustancias denominadas enzimas. Las enzimas son proteínas de elevado peso molecular y con una conformación determinada. En la catálisis enzimática el reactivo, llamado **sustrato**, encaja perfectamente en un punto



específico de la superficie de la enzima, tal como una llave a la cerradura. Una vez unida al sustrato la enzima cambia su configuración rompiendo así los enlaces del sustrato, produciéndose la reacción y liberándose los productos.

Las enzimas presentan una gran especificidad tanto respecto a los sustratos como a los productos. Esto es, cada enzima se une a un determinado sustrato y no a otro, a su vez cada enzima da lugar a unos determinados productos. Las enzimas presentan además una elevada actividad.

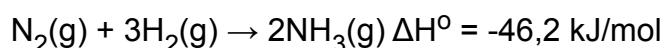
## Reacciones catalíticas de interés

Son muchos los procesos, sobre todo industriales, que transcurren mediante el empleo de catalizadores.

Algunos ejemplos de procesos catalíticos son:

- Síntesis de amoníaco

El NH<sub>3</sub> se obtiene exclusivamente por el método denominado proceso Haber-Bosch (Fritz Haber y Carl Bosch recibieron el Premio Nobel de química en los años 1918 y 1931). El proceso consiste en la reacción directa entre el nitrógeno y el hidrógeno gaseosos.



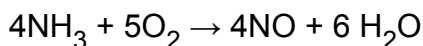
Es una reacción muy lenta, puesto que tiene una elevada energía de activación, consecuencia de la estabilidad del N<sub>2</sub>. Se emplea un catalizador de óxido de hierro que se reduce a Fe en la atmósfera de H<sub>2</sub>.

- Síntesis del ácido nítrico

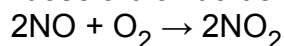
Para la obtención del ácido nítrico de forma industrial se utiliza el denominado proceso de Ostwald. Consiste en la oxidación catalítica del amoníaco procedente de la síntesis de Haber, a óxidos de nitrógeno que por acción del agua pasan a ácido nítrico.

Podemos dividir el proceso en tres fases:

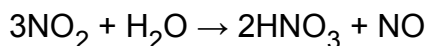
Oxidación del amoníaco a óxido nítrico: La mezcla gaseosa de amoníaco y aire enriquecido en oxígeno se calienta a unos 800 °C a través de un catalizador de platino, la reacción es:



Oxidación de NO a NO<sub>2</sub>: El monóxido de nitrógeno pasa a la torre de oxidación donde se añade más aire, oxidándose a dióxido de nitrógeno:

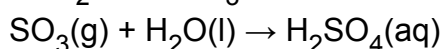
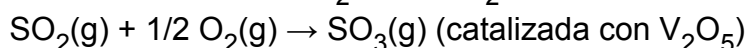
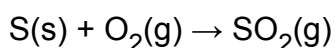


Paso de NO<sub>2</sub> a HNO<sub>3</sub>: El dióxido de nitrógeno formado se conduce a la torre de hidratación donde, siempre en presencia de un exceso de aire, reacciona con el agua.



- Síntesis del ácido sulfúrico

El ácido sulfúrico se obtiene mediante un proceso en tres etapas, la segunda de las cuales se cataliza con V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



- Hidrogenación de olefinas

Los dobles enlaces de las olefinas pueden adicionar hidrógeno. Esta reacción se utiliza en la industria de aceites vegetales catalizándola con platino.

