

# *Cinética química*

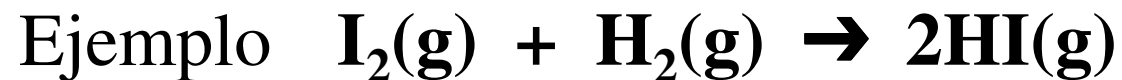
- 1.- Velocidad de reacción**
- 2.- Interpretación de la velocidad de reacción. Teoría de las colisiones.**
- 3.- Factores que influyen en la velocidad de reacción**
- 4.- Ley de velocidad y orden de reacción.**
- 5.- Mecanismos de reacción y molecularidad**

# 1. VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN QUÍMICA.

- Cuando se produce una reacción química, las concentraciones de cada reactivo y producto van variando con el tiempo, hasta que se produce el equilibrio químico, en el cual las concentraciones de todas las sustancias permanecen constantes.
- La velocidad de una reacción es una magnitud positiva que expresa la variación de la concentración de un reactivo o un producto en función del tiempo.

$$v = \frac{\Delta[ \ ]}{\Delta t}$$

Las unidades son mol.L<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>



La velocidad de la reacción puede expresarse como *el aumento de la concentración de producto* ocurrida en un intervalo de tiempo  $\Delta t$  :

$$v = \frac{[\text{HI}]_{t_2} - [\text{HI}]_{t_1}}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t}$$

También puede expresarse como *la disminución de la concentración de los reactivos* ocurrida en un intervalo de tiempo  $\Delta t$  :

$$v = -\frac{[\text{I}_2]_{t_2} - [\text{I}_2]_{t_1}}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t}$$

### Ejemplo:

En la reacción  $2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$  se han formado 0,3 moles de  $\text{O}_2$  en 10 segundos. Calcula la velocidad de reacción en ese intervalo de tiempo, referida al reactivo y a los productos

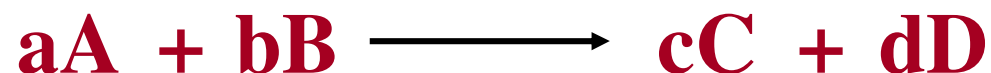
**Solución:** De acuerdo con la estequiometría de la reacción, se formarán 0,6 moles de CO mientras que desaparecerán 0,6 moles de  $\text{CO}_2$

● **Velocidad de desaparición de  $\text{CO}_2$**  en el intervalo de 10 s: 
$$v = \frac{-\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = -\frac{(-0,6)}{10} = 0,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

● **Velocidad de aparición de CO** en el intervalo de 10 s: 
$$v = \frac{\Delta[\text{CO}]}{\Delta t} = \frac{0,6}{10} = 0,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

● **Velocidad de aparición de  $\text{O}_2$**  en el intervalo de 10 s: 
$$v = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{0,3}{10} = 0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

**En general, para una reacción química:**

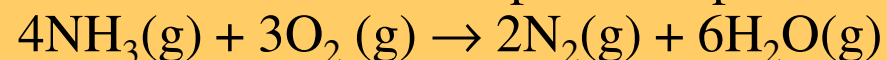


La velocidad instantánea de la reacción se puede expresar:

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

**Ejemplo:**

Expresar la velocidad de la siguiente reacción química en función de la concentración de cada una de las especies implicadas:



$$v = -\frac{\Delta[\text{NH}_3]}{4 \cdot \Delta t} = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{3 \cdot \Delta t} = \frac{\Delta[\text{N}_2]}{2 \cdot \Delta t} = \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{6 \cdot \Delta t}$$

## 2. INTERPRETACION DE LA VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN. TEORÍA DE COLISIONES.

Para que una reacción pueda tener lugar, las moléculas de las sustancias reaccionantes deben chocar entre sí. Cualquier factor que aumente la frecuencia con que ocurren tales colisiones deberá aumentar la velocidad de reacción. Por tanto, es de esperar que se cumpla el siguiente postulado:

**La velocidad de una reacción es proporcional al número de colisiones producidas por unidad de tiempo, entre las moléculas de los reactivos.**  
**(teoría de colisiones)**

No toda colisión entre las moléculas reaccionantes da lugar a la formación de productos. Si fuera así, las reacciones en fase líquida o gaseosa serían todas rapidísimas, casi instantáneas, ya que en tales medios el número de colisiones por segundo es extraordinariamente grande.

Para que un **choque resulte efectivo** y dé lugar a una reacción se requiere que las moléculas implicadas cumplan las siguientes condiciones:

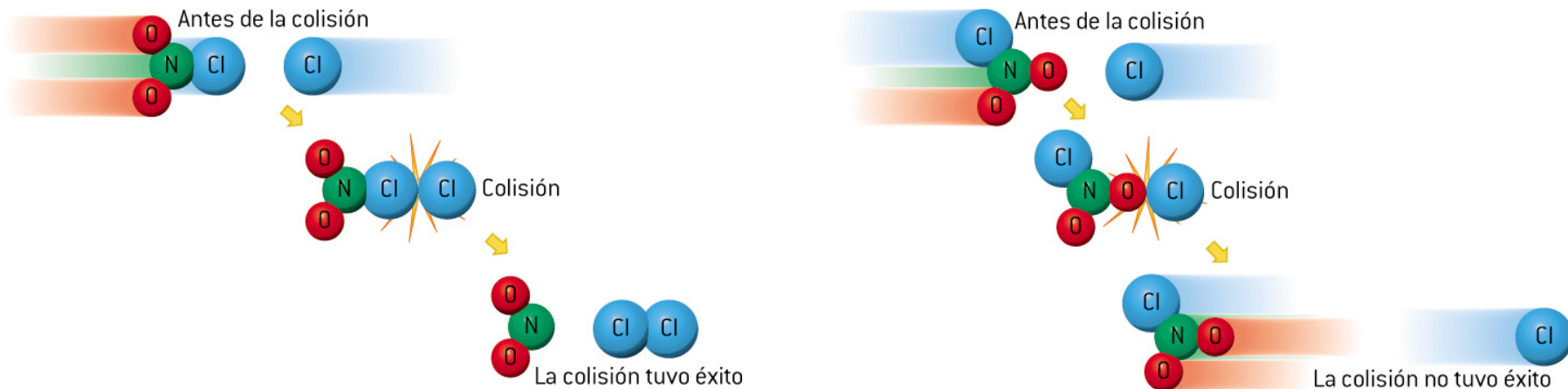
Deben tener una **orientación adecuada**

Deben poseer **energía suficiente**

## 2.1. Efecto de la orientación o efecto estérico.

Durante una colisión es muy importante la orientación molecular para la formación de productos: es necesario que las moléculas de los reactivos **choquen con una orientación determinada**

Por ejemplo, un átomo de cloro tras chocar con una molécula de  $\text{ClNO}_2$  da lugar a una molécula de  $\text{NO}_2$  y otra de  $\text{Cl}_2$  sólo si la orientación relativa es adecuada



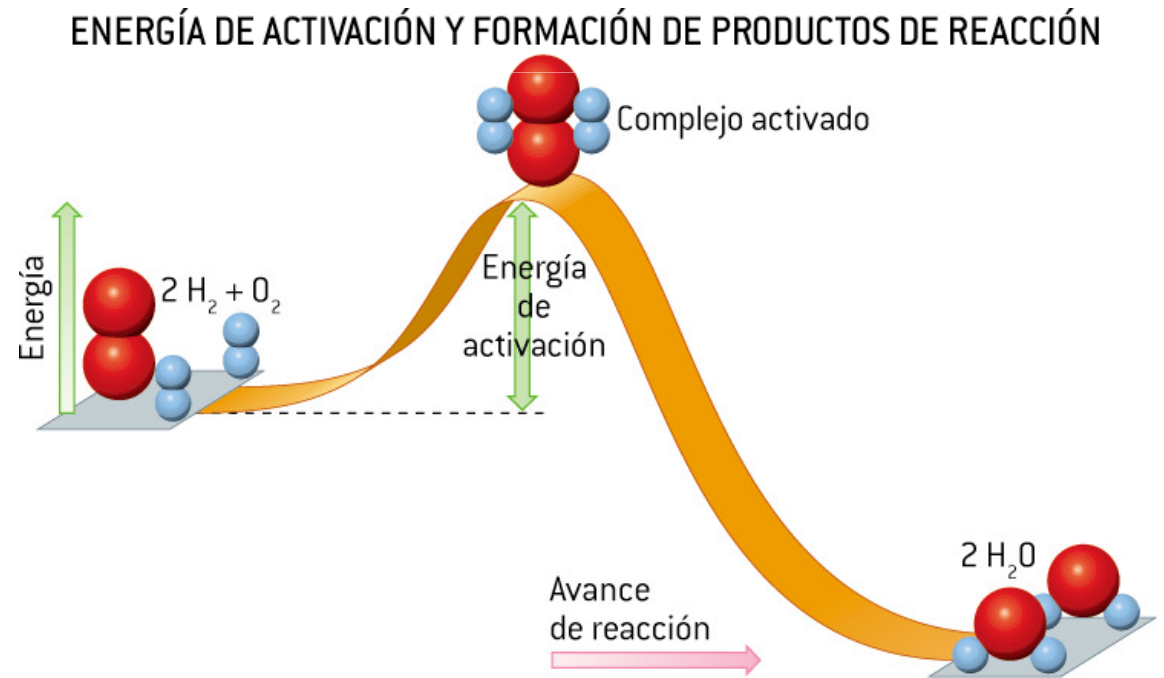
## 2.2. Energía de activación

Cuando tiene lugar una reacción química, inicialmente crece la energía, al producirse la ruptura de los enlaces de los reactivos, hasta que se alcanza un máximo.

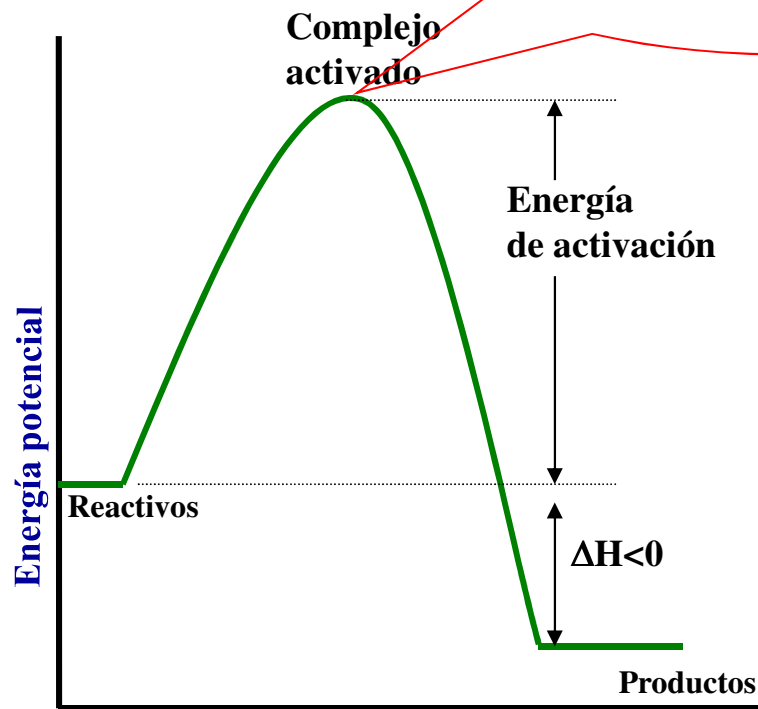
El estado intermedio del sistema, al que corresponde la energía máxima, se denomina **estado de transición o complejo activado**. La energía necesaria para pasar desde los reactivos al estado de transición se llama **energía de activación  $E_a$**

Los reactivos deben superar la **barrera de energía de activación** para poder convertirse en productos, incluso si la reacción fuese exotérmica

El pico de la barrera corresponde al **complejo activado**, una especie transitoria de vida muy corta que acaba dando lugar a los productos

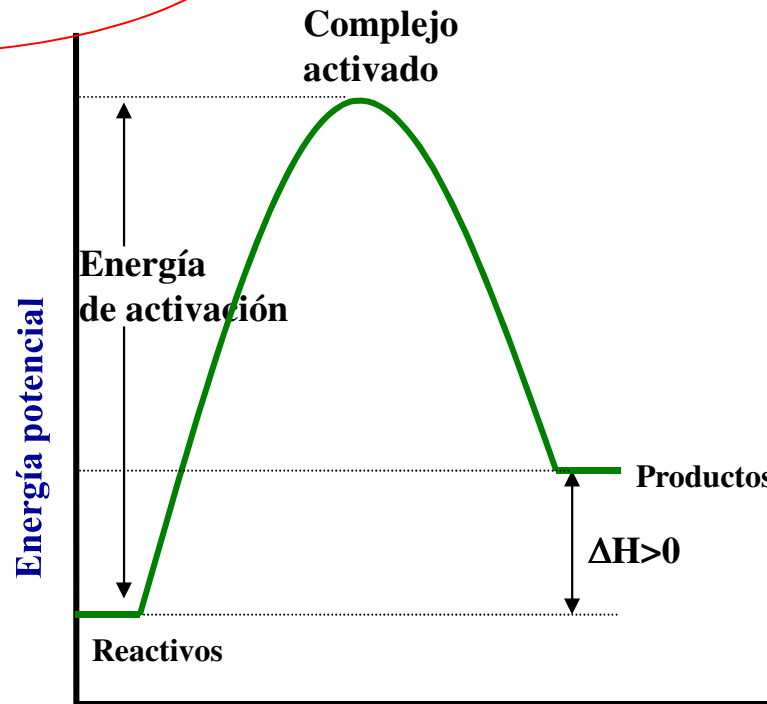


El complejo activado es una asociación transitoria muy inestable, ya que su energía es superior a las moléculas de reactivo y producto



Transcurso de la reacción

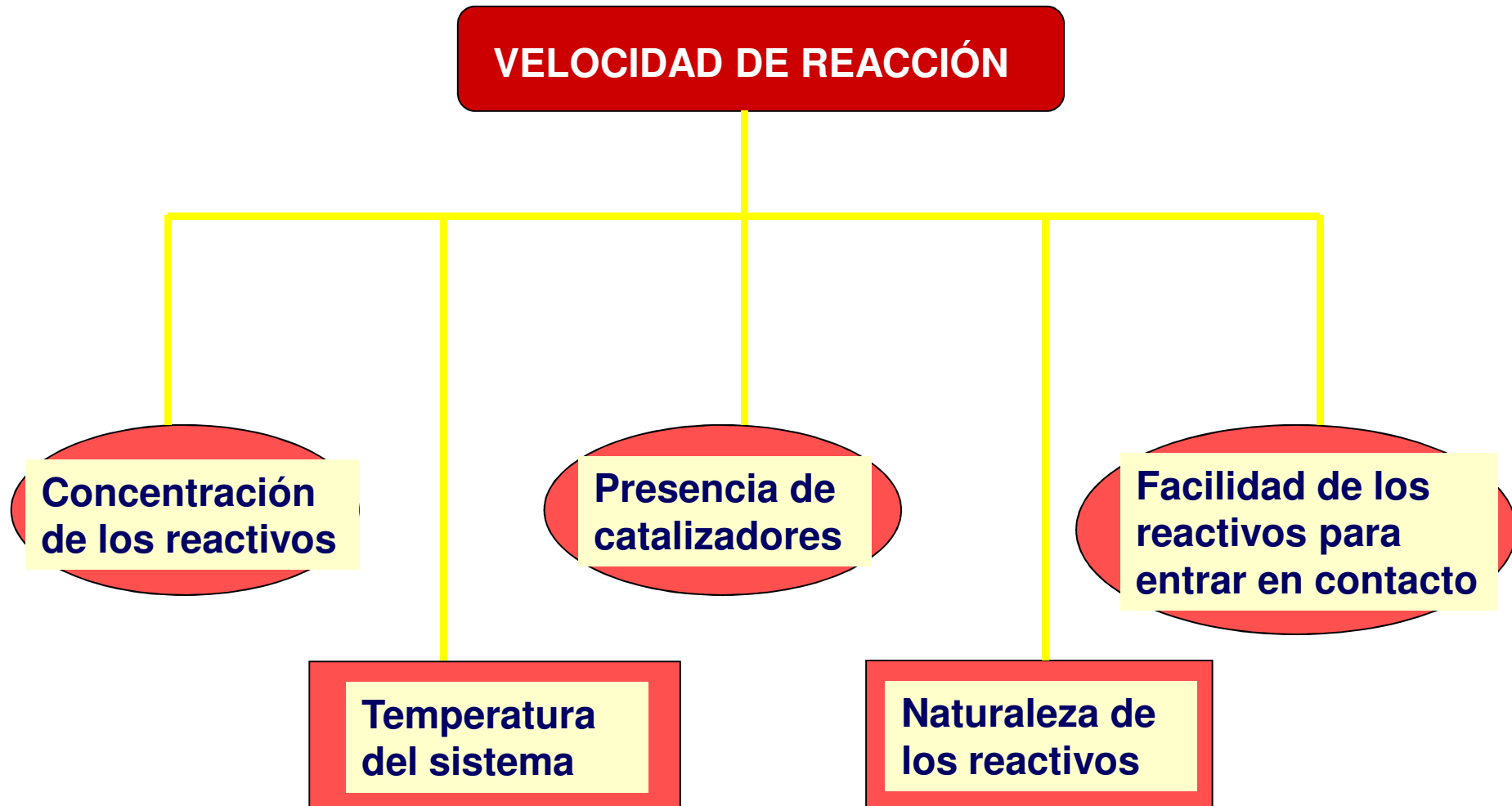
**Reacción exotérmica**



Transcurso de la reacción

**Reacción endotérmica**

### 3. FACTORES QUE AFECTAN A LA VELOCIDAD DE REACCIÓN .



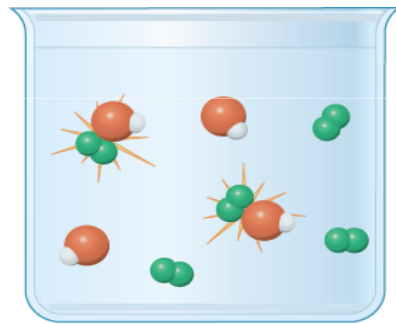
## Naturaleza de los reactivos:

La velocidad de reacción varía mucho según la **naturaleza de los reactivos**, las reacciones que no impliquen un reajuste de enlaces, suelen ser muy rápidas.

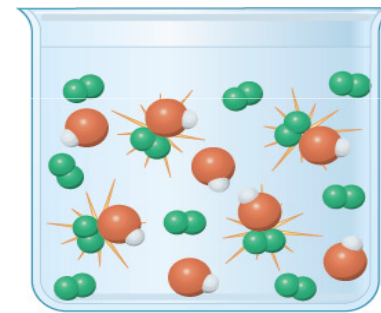
Por ejemplo, un trozo de sodio pierde inmediatamente su brillo debido a su reacción con el oxígeno y el agua atmosféricos. El hierro también reacciona con el oxígeno y la humedad del aire, formando herrumbre, pero de forma más lenta

## Concentración de los reactivos

La velocidad de una reacción aumenta cuando crece la concentración de los reactivos. Al aumentar el número de moléculas confinadas será mayor la frecuencia con que éstas colisionan entre sí, aumentando la probabilidad de las colisiones eficaces entre las moléculas.



Menor concentración



Mayor concentración

## Facilidad de los reactivos para entrar en contacto

- Si las reacciones se llevan a cabo en **fase gaseosa** o en **disolución líquida**, las moléculas de los reactivos colisionan con mucha facilidad.
- Cuando uno de los reactivos es **sólido**, y se reduce el tamaño de las partículas, reduciéndolo a un polvo fino, aumenta el área de contacto con los otros reactivos, lo que se traduce en un aumento de la velocidad de la reacción

## Temperatura del sistema

La velocidad de casi todas las reacciones **aumenta al elevar la temperatura**. Un aumento de 10 °C hace que se duplique la velocidad de la reacción.

Cuanto más alta sea la temperatura, mayor será la energía cinética de las moléculas, lo que supone un aumento del número de colisiones moleculares y por consiguiente, un aumento de la velocidad de la reacción.

## Presencia de un catalizador

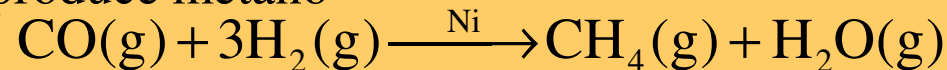
Los catalizadores son sustancias que, añadidas a los reactivos, **modifican la velocidad de la reacción.**

Por ejemplo, la reacción entre  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  ocurre a velocidad despreciable a temperatura ambiente, pero en presencia de platino finamente dividido la reacción es bastante rápida.

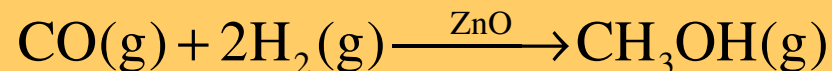
Al final de la reacción, **los catalizadores aparecen íntegros**, aunque a veces, en distinto estado de agregación.

La naturaleza del catalizador **puede determinar los productos de la reacción.**

**Ejemplo:** cuando se utiliza níquel como catalizador, la reacción entre el CO y el  $\text{H}_2$  produce metano



Si se utiliza óxido de cinc, se forma metanol



## 4. LEYES DE VELOCIDAD Y ORDEN DE REACCIÓN.

Cuando todos los reactivos se hallan formando una misma fase física (reacciones homogéneas), la velocidad es proporcional a las concentraciones de los reactivos elevada cada una de ellas a una determinada potencia.

Sea la reacción:  $a \mathbf{A} + b \mathbf{B} \rightarrow \text{productos}$

La velocidad de reacción se expresa como:  $v = K [\mathbf{A}]^m [\mathbf{B}]^n$

Señalar que “m” y “n” no tienen porqué coincidir con los coeficientes estequiométricos “a” y “b”, sino que se determinan experimentalmente.

**K = constante de velocidad o velocidad específica, y solo depende de la T.**

Esta ecuación se denomina **ecuación de la velocidad** o **ley de la velocidad de la reacción** y debe determinarse experimentalmente

En la expresión  $v = k \cdot [\mathbf{A}]^n \cdot [\mathbf{B}]^m$ , se denomina orden de reacción ... al valor suma de los exponentes “n + m”. Se llama orden de reacción parcial a cada uno de los exponentes.

Es decir, la reacción anterior es de orden “n” con respecto a A y de orden “m” con respecto a B.

**Problema:** La ley de velocidad para la reacción  $A \rightarrow B$  es de la forma  $v = K [A]^2$   
¿Cuál es el orden de la reacción con respecto a A y el orden total?

**Solución:**

La reacción es de **orden 2 con respecto a A**

**El orden total también es 2**, ya que en la reacción de velocidad sólo aparece la concentración de A

**Problema:** La velocidad de la reacción del proceso no espontáneo  
 $aA + bB \rightarrow \text{productos}$  está dada por la expresión  $v = K [A] [B]$   
¿Cuál es el orden total de la reacción?

**Solución:**

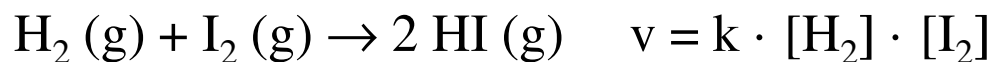
La reacción es de **primer orden respecto al reactivo A**

La reacción es de **primer orden respecto al reactivo B**

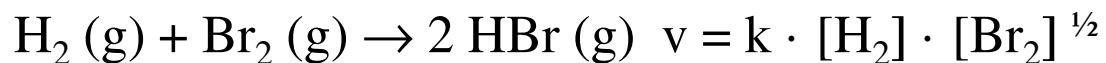
**El orden total de la reacción es  $1 + 1 = 2$**

### Ejercicio:

Determina los órdenes de reacción total y parciales de las reacciones siguientes:



- Reacción de segundo orden (1 + 1)
- De primer orden respecto al  $\text{H}_2$  y de primer orden respecto al  $\text{I}_2$ .



- Reacción de orden  $3/2$  (1 +  $1/2$ )
- De primer orden respecto al  $\text{H}_2$  y de orden  $1/2$  respecto al  $\text{Br}_2$ .

## 4.1.Determinación de la ecuación de velocidad

- Consiste en medir la velocidad inicial manteniendo las concentraciones de todos los reactivos constantes excepto la de uno y ver cómo afecta la variación de éste al valor de la velocidad.
- Si por ejemplo, al doblar la concentración de un reactivo la velocidad se multiplica por cuatro, podemos deducir que el orden parcial respecto a ese reactivo es “2”.
- Si al doblar la concentración de otro reactivo la velocidad se multiplica por ocho, el orden parcial respecto de ese reactivo es “3”

### Ejemplo:

Determinación experimental de la ecuación de velocidad de la reacción

$\text{CH}_3\text{-Cl (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{-OH (g)} + \text{HCl (g)}$  usando los datos de la tabla.

<b>Experiencia</b>	<b>[CH<sub>3</sub>-Cl] (mol/l)</b>	<b>[H<sub>2</sub>O] (mol/l)</b>	<b>v (mol·l<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>
<b>1</b>	<b>0,25</b>	<b>0,25</b>	<b>2,83</b>
<b>2</b>	<b>0,50</b>	<b>0,25</b>	<b>5,67</b>
<b>3</b>	<b>0,25</b>	<b>0,5</b>	<b>11,35</b>

La ecuación de velocidad tendrá una expresión:  $v = k [\text{CH}_3\text{-Cl}]^n \cdot [\text{H}_2\text{O}]^m$

En las experiencias 1 y 2 vemos que no cambia [H<sub>2</sub>O], luego el cambio de “v” se debe al cambio de [CH<sub>3</sub>-Cl]. Como al doblar [CH<sub>3</sub>-Cl] se dobla la velocidad podemos deducir que el orden de reacción respecto del CH<sub>3</sub>-Cl es “1”.

En las experiencias 1 y 3 vemos que no cambia [CH<sub>3</sub>-Cl], luego el cambio de “v” se debe al cambio de [H<sub>2</sub>O]. Como al doblar [H<sub>2</sub>O] se cuadruplica la velocidad podemos deducir que el orden de reacción respecto del H<sub>2</sub>O es “2”.

$$v = k \cdot [\text{CH}_3\text{-Cl}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$$

Y el orden total de la reacción es “3”. El valor de “k” se calcula a partir de cualquier experiencia y resulta **181’4 mol<sup>-2</sup> L<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>**.

### Ejercicio:

En la obtención del ácido nítrico, una de las etapas principales es la oxidación del óxido nítrico a dióxido de nitrógeno:

$2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ . Para esta reacción, se ha determinado experimentalmente que su ecuación de velocidad es:  $v = k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$  y que la constante de velocidad, a 250 °C, vale:  $k = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2}\text{L}^2\text{s}^{-1}$ .

Calcular la velocidad de oxidación del NO, a dicha temperatura, cuando las concentraciones iniciales ( $\text{mol L}^{-1}$ ) de los reactivos son:

a)  $[\text{NO}] = 0,100 \text{ M}$  ;  $[\text{O}_2] = 0,210 \text{ M}$

b)  $[\text{NO}] = 0,200 \text{ M}$ ;  $[\text{O}_2] = 0,420 \text{ M}$

Sustituyendo los datos resulta:

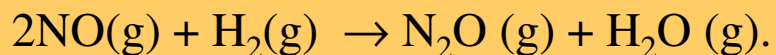
**a)**  $v = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1} \cdot (0,100 \text{ M})^2 \cdot 0,210 \text{ M} = 1,37 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$

**b)**  $v = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1} \cdot (0,200 \text{ M})^2 \cdot 0,420 \text{ M} = 1,09 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$

Como puede comprobarse, en el caso b), en el que ambas concentraciones se han duplicado, la velocidad es 8 veces mayor ( $2^2 \cdot 2$ ).

## Ejercicio:

El óxido nítrico, NO, reacciona con hidrógeno formando óxido nitroso, N<sub>2</sub>O:



En una serie de experimentos se han obtenidos los siguientes resultados:

Experiencia	Concentración inicial (mol L <sup>-1</sup> )		Velocidad inicial (mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
	[NO]	[H <sub>2</sub> ]	
1 <sup>a</sup>	0,064	0,022	2,6 · 10 <sup>-2</sup>
2 <sup>a</sup>	0,064	0,044	5,2 · 10 <sup>-2</sup>
3 <sup>a</sup>	0,128	0,022	0,10

Determinar la ecuación de la velocidad y calcular el valor de la constante de velocidad.

Por simple inspección de los datos se puede ver que, cuando se duplica [H<sub>2</sub>], manteniendo constante [NO] (experiencia 1<sup>a</sup> y 2<sup>a</sup>), la velocidad se hace también doble, es decir, que “v” es proporcional a [H<sub>2</sub>]<sup>1</sup>.

En cambio, cuando se mantiene constante [H<sub>2</sub>] y se duplica [NO] (experimento 1<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup>), la velocidad se multiplica por 4 (=2<sup>2</sup>), es decir, que la “v” es proporcional a [NO]<sup>2</sup>.

Por tanto, la ecuación de velocidad será:  $v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$

Se trata, pues, de una reacción de primer orden respecto al H<sub>2</sub>, de segundo orden respecto al NO y de orden total igual a tres.

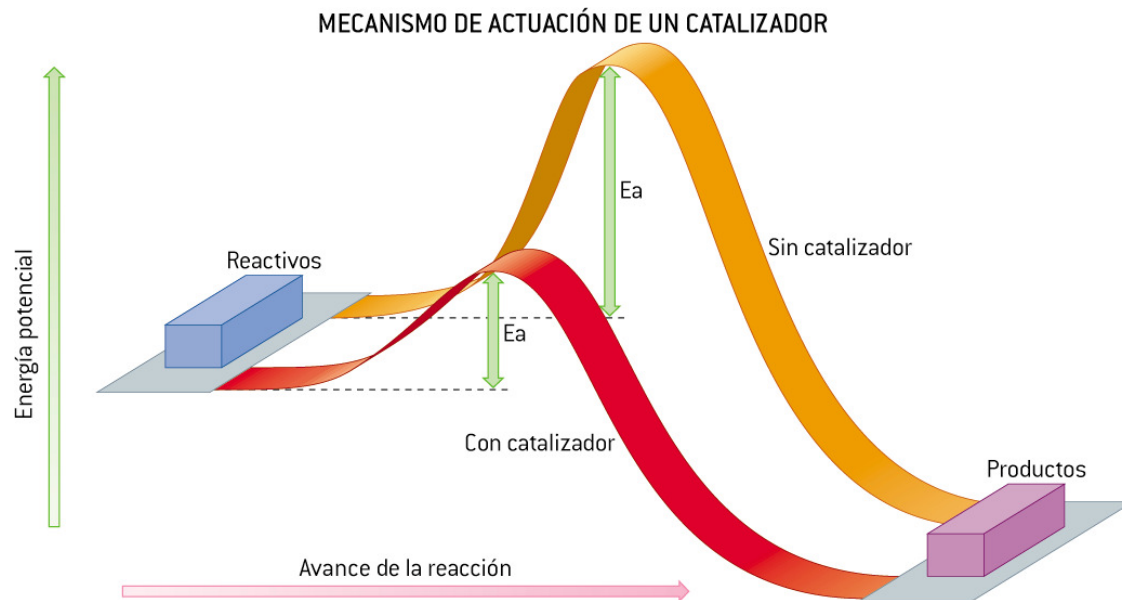
Para calcular el valor de k, basta despejar de la ecuación anterior y sustituir los datos de cualquiera de las experiencias. Por ejemplo, sustituyendo los datos de la primera experiencia, resulta:

$$k \frac{v}{[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]} = \frac{2,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}}{(0,064 \text{ mol L}^{-1})^2 \cdot (0,022 \text{ mol L}^{-1})} = \mathbf{2,9 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-2}\text{L}^2\text{s}^{-1}}$$

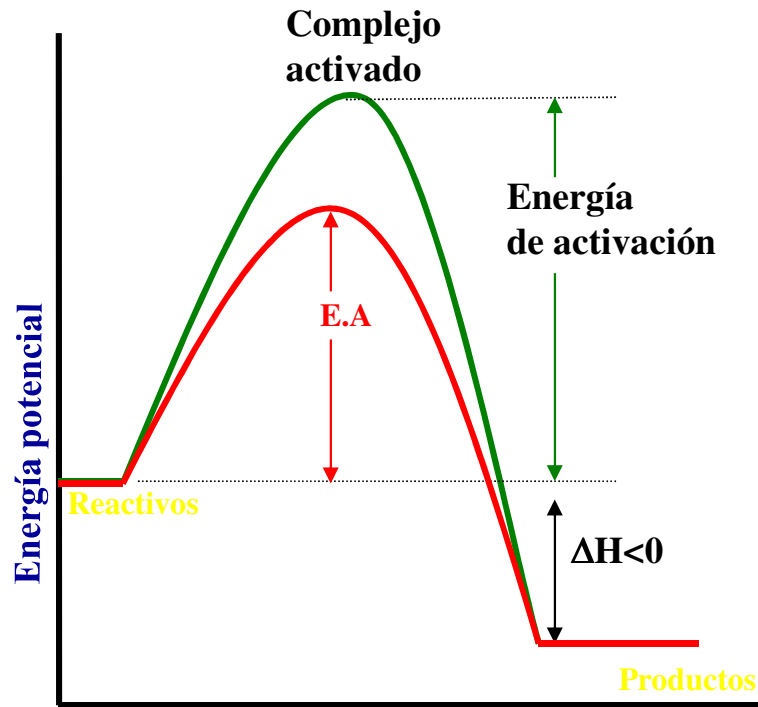
# CATÁLISIS.

Se reserva el término **catalizador** a las sustancias que modifican la velocidad de reacción; si la sustancia disminuye la velocidad de reacción se denomina **inhibidor** o **catalizador negativo**. La acción del catalizador se llama **catálisis**

- El catalizador **no aparece en la ecuación neta de la reacción**, ya que se regenera en el transcurso de la misma
- Los catalizadores aumentan la velocidad de reacción debido a que **disminuyen la energía de activación**. El catalizador modifica el mecanismo de la reacción: proporciona un camino de reacción alternativo, cuya  $E_a$  sea menor

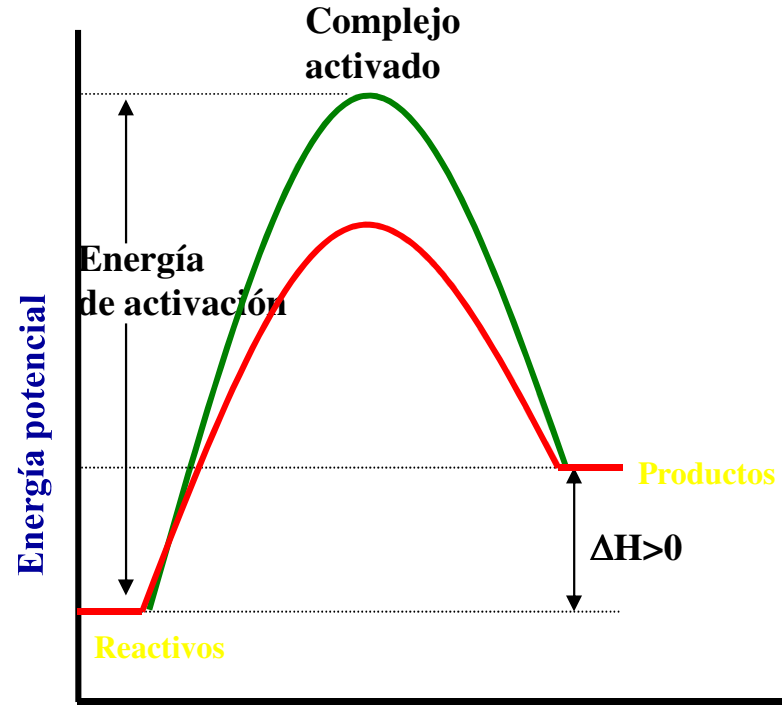


- Los valores de  $\Delta H_r$ ,  $\Delta S_r$  y  $\Delta G_r$  no se ven afectados por la presencia del catalizador
- La presencia del catalizador no afecta en nada al calor de reacción ni a la espontaneidad del proceso



Transcurso de la reacción

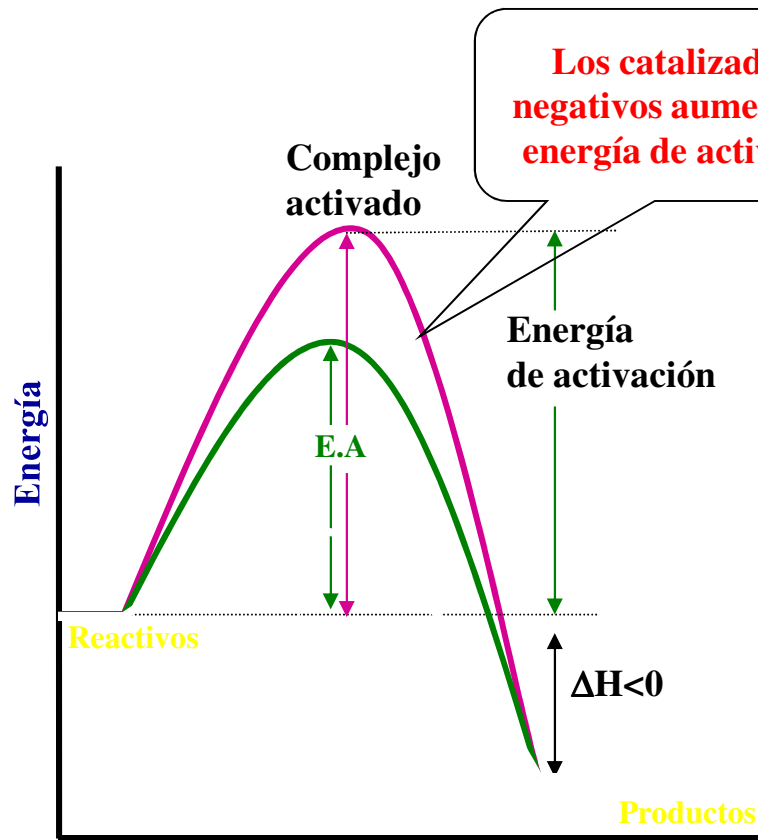
**Reacción exotérmica**



Transcurso de la reacción

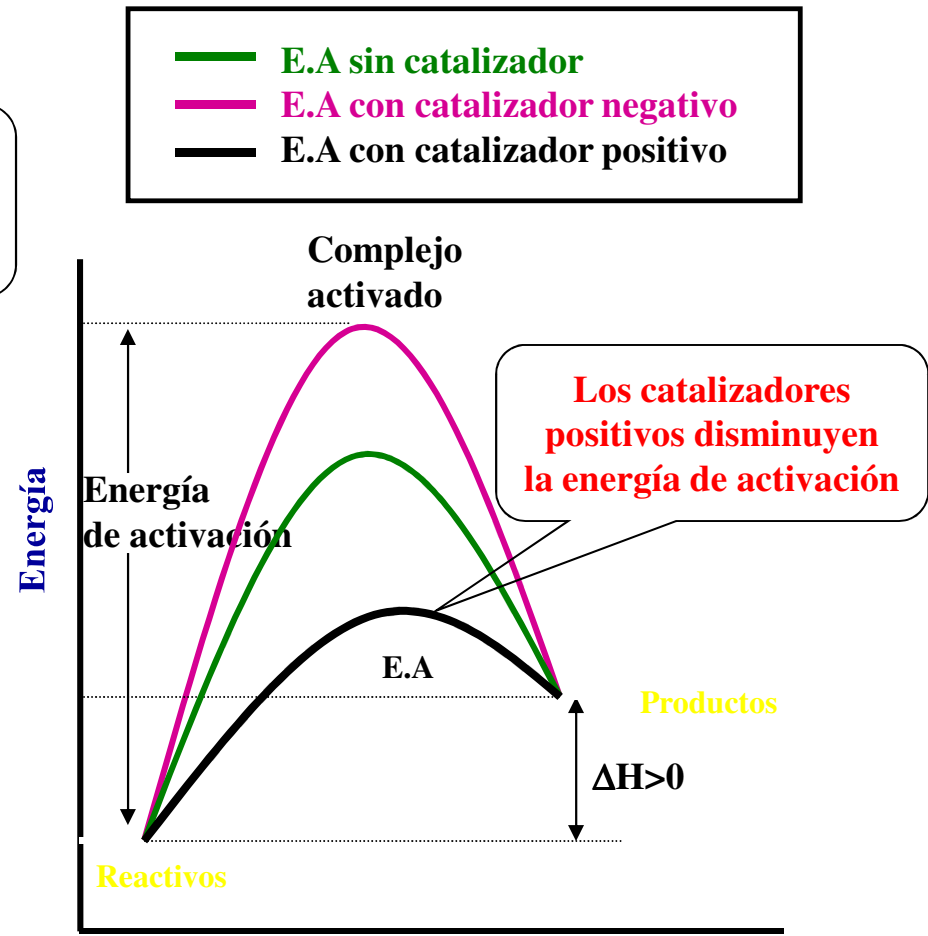
**Reacción endotérmica**

Los catalizadores cambian la energía de activación de una determinada reacción, y por lo tanto incrementan la velocidad de reacción



Transcurso de la reacción

Reacción exotérmica



Transcurso de la reacción

Reacción endotérmica

- E.A sin catalizador
- E.A con catalizador negativo
- E.A con catalizador positivo

## 5. MECANISMOS DE REACCIÓN Y MOLECULARIDAD

- En la reacción elemental:  $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI} (\text{g})$   $v = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$
- Sin embargo, la mayoría de las reacciones suceden en etapas.
- El conjunto de estas etapas se conoce como “mecanismo de la reacción”.
- Las sustancias que van apareciendo y que no son los productos finales se conocen como “intermedios de reacción”.
- La velocidad de la reacción dependerá de las sustancias que reaccionen en la etapa más lenta.
  
- La reacción  $\text{NO}_2 (\text{g}) + \text{CO} (\text{g}) \rightarrow \text{NO} (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g})$  sucede en dos etapas:  
1ª etapa (lenta):  $2 \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_3$   
2ª etapa (rápida):  $\text{NO}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CO}_2$
- La reacción global es la suma de las dos.
- $\text{NO}_3$  es un intermedio de reacción.
- En la etapa lenta intervienen dos moléculas de  $\text{NO}_2$ , luego  $v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$

## MOLECULARIDAD

- La reacción:  $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI} (\text{g})$  es una reacción elemental (que sucede en una sola etapa) y para que suceda es necesario el choque de dos moléculas (una de  $\text{H}_2$  y otra de  $\text{I}_2$ ). Se dice que es una reacción “bimolecular”
  - Se llama **molecularidad** al número de moléculas de reactivos que colisionan simultáneamente para formar el complejo activado en una reacción elemental.
  - Se trata de un número entero y positivo.
  - Así hablamos de reacciones unimoleculares, bimoleculares, trimoleculares, etc...
- 
- Generalmente, en reacciones elementales, coincide con el orden de reacción.
  - Sin embargo, existen casos en los que no coinciden, como las reacciones de hidrólisis en los que interviene una molécula de agua ya que al ser  $[\text{H}_2\text{O}]$  prácticamente constante la velocidad es independiente de ésta.
  - Es raro que una reacción intervengan más de tres moléculas pues es muy poco probable que chocan entre sí simultáneamente con la energía y orientación adecuadas.