



## Cinética Química

La *cinética química* es el área de la química que tiene relación con la rapidez, o velocidad con que ocurre una reacción. La cinética se refiere a la velocidad de una reacción, o la *velocidad de reacción*, que es el cambio en la concentración de un reactivo o de un producto con respecto al tiempo.

Podemos representar de forma general una reacción mediante la siguiente expresión

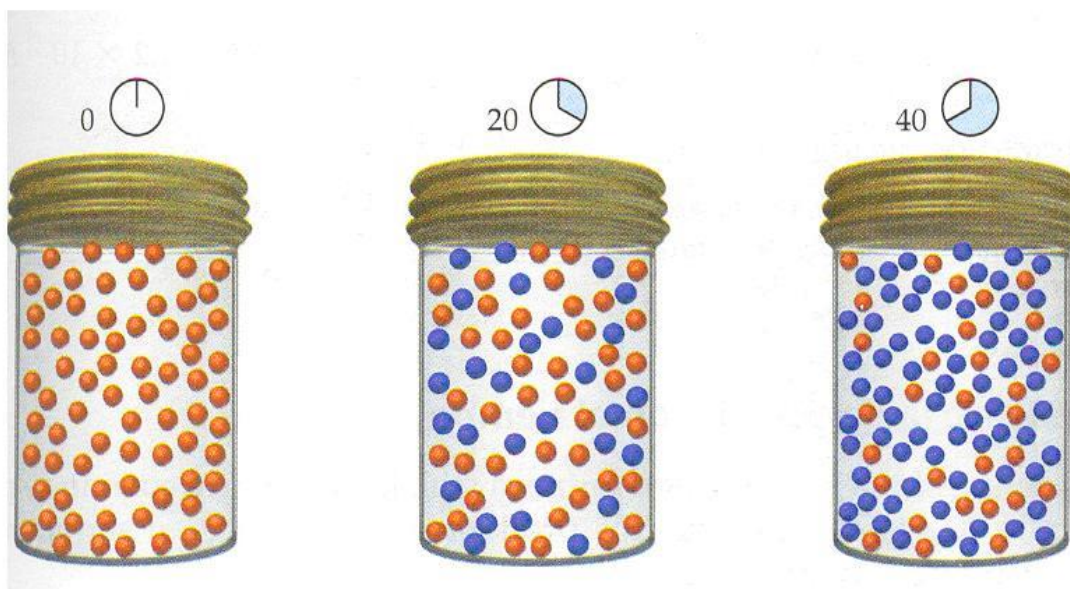


Esta ecuación expresa que durante el transcurso de una reacción los reactivos se consumen mientras que se forman los productos. Se puede seguir el progreso de una reacción al medir, ya sea la disminución en la concentración de los reactivos, o el aumento en la concentración de los productos.

Para una reacción sencilla, donde las moléculas de A se convierten en moléculas de B



Podemos representar a las moléculas de A con esferas rojas y a las de B con esferas azules. Así, el cambio en el tiempo de la concentración de cada especie puede ilustrarse de la siguiente manera:



Se puede observar la disminución en el número de moléculas de A y el aumento en el número de moléculas de B, a medida que transcurre el tiempo.

En general, la velocidad se expresa en términos del cambio en la concentración respecto del tiempo.



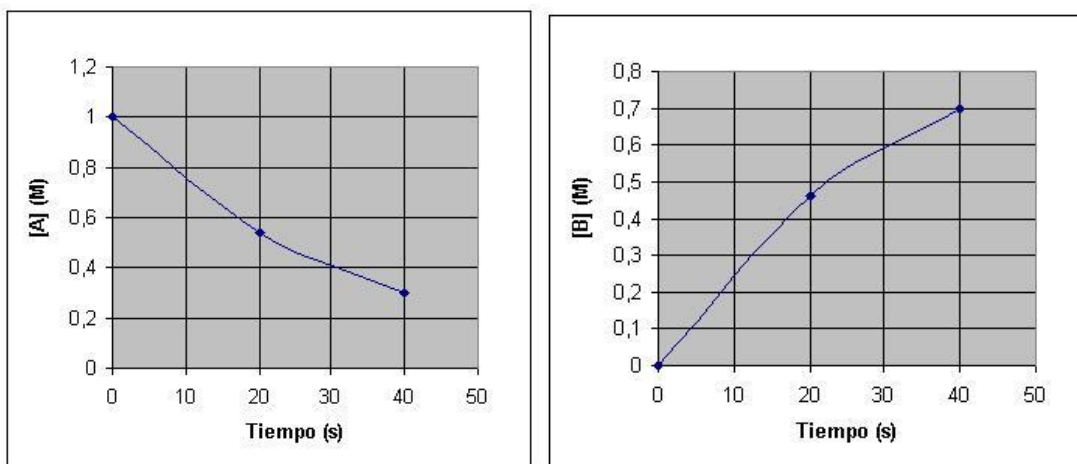
## Química

Para nuestro ejemplo,

$$velocidad = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{o} \quad velocidad = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

donde  $\Delta[A]$  y  $\Delta[B]$  son los cambios en la concentración molar en un determinado período de tiempo  $\Delta t$ .

Se puede representar gráficamente la evolución del sistema como se muestra a continuación, para cada sustancia. La concentración de A disminuye, mientras la concentración de B, aumenta.



En reacciones donde la relación estequiométrica no es 1:1 la expresión de la velocidad debe considerarse con cuidado. Por ejemplo, en la reacción



Dos moles de A se transforman en un mol de B, por lo tanto la velocidad de transformación de A es el doble de la de formación de B. Por lo tanto, las velocidades pueden expresarse de la siguiente manera:

$$velocidad^* = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{o} \quad velocidad = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

\*El signo negativo se utiliza ya que la variación de concentración es negativa en el caso de los reactivos y la velocidad debe ser una magnitud positiva.

En general, para la reacción





## Química

La velocidad está dada por:

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

Puede establecerse una constante de proporcionalidad entre la velocidad de la reacción y la concentración de los reactivos,  $k$ .

$$k = \frac{velocidad}{[reactivos]}$$

Y teniendo en cuenta esta constante, denominada constante de velocidad (que varía sólo al cambiar la temperatura) podemos expresar la *ley de la velocidad* como *la relación de la velocidad de una reacción con la constante de velocidad y la concentración de los reactivos, elevadas a alguna potencia*.

Para el caso general que ya mencionamos,

$$velocidad = k[A]^x [B]^y$$

donde  $x$  e  $y$  son valores que se determinan experimentalmente. La suma de estos exponentes (que no tienen por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos) se conoce como *orden de reacción*.

- Si una reacción es de orden cero, la velocidad de reacción es independiente de la concentración de los reactivos y es igual a la constante de velocidad,  $k$ .
- Si una reacción es de orden uno, la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de uno de los reactivos.

En aquellas reacciones que se producen en varios pasos, la velocidad del paso más lento determina la velocidad de la reacción. El conocimiento de los mecanismos de reacción y de las velocidades de reacción resulta imprescindible para entender las rutas metabólicas, por ejemplo.



## Equilibrio Químico

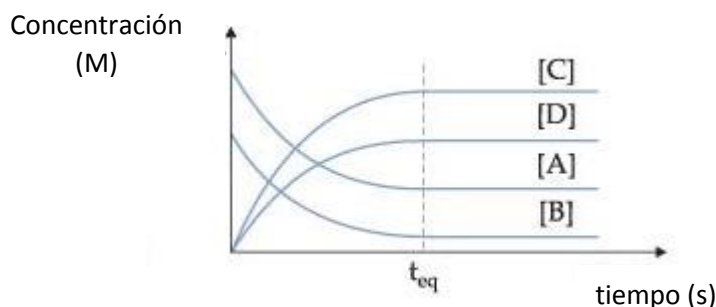
El equilibrio químico es un estado de la reacción química en el cual existe un cambio a nivel molecular, que macroscópicamente resulta indetectable. Todos los equilibrios químicos son equilibrios dinámicos, en los que tienen lugar simultáneamente una reacción directa y su inversa a la misma velocidad y no existe una conversión neta de reactivos a productos ni de productos a reactivos.

Para que un sistema esté en equilibrio deben estar presentes **todas** las especies químicas que participan de la reacción

Podemos representar la evolución del sistema



mediante un gráfico en el que se puede observar que la concentración de los reactivos disminuye mientras la concentración de productos aumenta hasta llegar al equilibrio (indicado por la línea de puntos), donde las concentraciones permanecen constantes en el tiempo.



Para  $K_c > 1$

### La constante de equilibrio químico

Considerando la siguiente reacción reversible:



En el estado inicial existen sólo los reactivos A y B. La velocidad de reacción de A y B (o de formación de C y D) es  $v_1$ .

$$v_1 = k_1 [A]^x [B]^y$$

A medida que comienzan a formarse los productos C y D, éstos se transforman en reactivos. La velocidad de reacción de C y D (o de formación de A y B) es  $v_2$ .

$$v_2 = k_2 [C]^z [D]^w$$



## Química

Cuando se alcanza el estado de equilibrio  $v_1 = v_2$  y las concentraciones permanecen invariantes en el tiempo.

Si  $v_1 = v_2$ , entonces  $k_1 [A]^x [B]^y = k_2 [C]^z [D]^w$

En ese momento los coeficientes estequiométricos coinciden con el orden de la reacción de manera que

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d$$

La relación de las concentraciones molares entre **productos** y **reactivos** se representa mediante  $K_c$ , la constante de equilibrio de la reacción:

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

donde  $K_c = \frac{k_1}{k_2}$

Suponiendo la siguiente reacción en el equilibrio a 25 °C :



La constante de equilibrio se representa de la siguiente manera:

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

Consideremos ahora, la siguiente reacción en equilibrio en un recipiente cerrado a una temperatura dada:



La expresión de la constante de equilibrio sería:

$$K_c = [\text{CO}_2]$$

La “concentración” de un sólido es constante y por lo tanto, se puede incluir dentro del valor de  $K_c$ .

Consideremos un nuevo ejemplo: la reacción de formación del dióxido de carbono en un recipiente cerrado, a una temperatura dada. Dicha reacción se representa por la siguiente ecuación





## Química

La expresión de la constante de equilibrio sería:

$$K_c = \frac{[CO_2] \cdot [H_2]}{[CO]}$$

Lo que se mencionó más arriba para los sólidos, se aplica también para los líquidos. Así si un líquido es un reactivo o un producto, su concentración se considera constante y no se incluye en la expresión de la constante de equilibrio.

### Resumen de las reglas para escribir las expresiones de las constantes de equilibrio

- Las concentraciones de la especies reaccionantes y de los productos se expresan en molaridad (mol/L).
- La constante de equilibrio ( $K_c$ ) es un valor adimensional.
- Al señalar un valor para la constante de equilibrio es necesario especificar la ecuación balanceada y la temperatura.

### Predicción de la dirección de una reacción

Para las reacciones que no han alcanzado el estado de equilibrio, se puede obtener un *cociente de reacción* ( $Q_c$ ), en lugar de la constante de equilibrio, *al sustituir las concentraciones en el equilibrio por las concentraciones en otro momento de la reacción en la expresión de la constante de equilibrio*.

Podemos escribir una expresión general para  $Q_c$  de la siguiente forma:

$$Q_c = \frac{[\text{Productos}]}{[\text{Reactivos}]}$$

Por ejemplo, para la reacción de síntesis del yoduro de hidrógeno:



La expresión para  $Q_c$  sería,

$$Q_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}$$

Donde las concentraciones tanto de los reactivos como de los productos no son las concentraciones en el estado de equilibrio sino en cualquier otro instante.

Para determinar en qué dirección evolucionará un sistema hasta alcanzar el equilibrio, se comparan los valores de  $Q_c$  y  $K_c$ . Esto da lugar a tres posibles situaciones:



## Química

➤  $Q_c > K_c$

La relación entre las concentraciones iniciales de productos y reactivos es muy grande. El valor de  $Q_c$  debe disminuir para igualar el valor de  $K_c$  <sup>1</sup>. Por lo tanto, teniendo en cuenta la expresión general para  $Q_c$ , debe aumentar la concentración de los reactivos y por ende, disminuir la concentración de los productos.

Para alcanzar el nuevo estado de equilibrio, los productos deben transformarse en reactivos: se consumen productos y se generan reactivos.

➤  $Q_c = K_c$

Las concentraciones iniciales son concentraciones de equilibrio. El sistema está en equilibrio.

➤  $Q_c < K_c$

La relación entre las concentraciones iniciales de productos y reactivos es muy pequeña. El valor de  $Q_c$  debe aumentar para igualar el valor de  $K_c$  <sup>2</sup>. Por lo tanto, teniendo en cuenta la expresión general para  $Q_c$ , debe aumentar la concentración de los productos y por ende, disminuir la concentración de los reactivos.

Para alcanzar el nuevo estado de equilibrio, los reactivos deben transformarse en productos: los reactivos se consumen y se forman los productos.

## Factores que alteran el equilibrio químico

El equilibrio químico representa un balance entre las reacciones directa e inversa. Los cambios en las condiciones experimentales pueden alterar el balance y desplazar la posición del equilibrio para que se forme mayor o menor cantidad de producto. Las variables que se pueden controlar en forma experimental son **concentración, presión, volumen y temperatura**.

## El Principio de Le Chatelier

Existe una regla general que ayuda a predecir en qué dirección se desplazará una reacción en equilibrio cuando hay un cambio de concentración, presión, volumen o temperatura. Esta regla se conoce como *Principio de Le Chatelier* y establece que *si se perturba un sistema en equilibrio, el sistema responderá de manera de contrarrestar dicha perturbación y alcanzar un nuevo estado de equilibrio*. Se considera una *perturbación* a un cambio en la concentración, presión, volumen o temperatura del sistema que altere el estado de equilibrio.

Manteniendo fija la temperatura, el cambio de las otras condiciones llevará a que el sistema evolucione nuevamente a la condición de equilibrio que corresponde a esa temperatura. El valor de la constante de equilibrio será el mismo, ya que sólo varía con la temperatura.

## Efecto de la adición o eliminación de reactivos o productos

La relación de concentraciones fuera del equilibrio se define por el cociente de reacción,  $Q_c$ .

---

<sup>1</sup> Recordar que el valor de  $K_c$  para una reacción es invariable siempre que la temperatura se mantenga constante.

<sup>2</sup> Idem nota al pie 1.



## Química

Para el caso general,



La expresión de  $Q_c$ , será

$$Q_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Al adicionar o eliminar reactivos o productos variará el valor de  $Q_c$ . El sistema evolucionará para volver a la posición de equilibrio para esa temperatura.

Por lo tanto:

Si  $Q_c > K_c$  el sistema evolucionará hacia la formación de reactivos.

Si  $Q_c < K_c$  el sistema evolucionará hacia la formación de productos.

Si  $Q_c = K_c$  el sistema se encuentra en equilibrio

Analicemos un caso en particular, la formación de dióxido de carbono



Si en el sistema en equilibrio se agrega una cierta cantidad de  $\text{CO}_2$  (producto), el sistema evolucionará de manera de contrarrestar la perturbación sufrida. En este caso, si aumenta la concentración de  $\text{CO}_2$ , el sistema evolucionará en el sentido que disminuya dicha concentración y de esta forma reestablecer un nuevo estado de equilibrio. La reacción que permite esto es la descomposición de  $\text{CO}_2$  y la formación de  $\text{CO}$  y  $\text{O}_2$ . La concentración de  $\text{CO}_2$  disminuye mientras que las concentraciones de  $\text{CO}$  y  $\text{O}_2$  aumentan, manteniendo el mismo valor de  $K_c$ . Por lo tanto, se dice que el sistema evolucionará hacia reactivos.

Si en el sistema en equilibrio se agrega una cierta cantidad de  $\text{CO}$  (reactivo), el sistema evolucionará de manera de contrarrestar la perturbación sufrida. En este caso, si aumenta la concentración de  $\text{CO}$ , el sistema evolucionará en el sentido que disminuya dicha concentración y de esta forma reestablecer un nuevo estado de equilibrio. La reacción que permite esto es la formación de  $\text{CO}_2$  a partir de  $\text{CO}$  y  $\text{O}_2$ . La concentración de  $\text{CO}_2$  aumenta mientras que las concentraciones de  $\text{CO}$  y  $\text{O}_2$  disminuyen, manteniendo el mismo valor de  $K_c$ . Por lo tanto, se dice que el sistema evolucionará hacia productos.

De la misma manera se puede pensar la evolución del sistema al extraer alguno de los reactivos o productos.

## Cambios en el volumen y la presión

Los cambios de presión normalmente no alteran las concentraciones de las especies reactivas en fase condensada, ya que los líquidos y sólidos son prácticamente incompresibles. En cambio, las concentraciones de los gases son muy susceptibles a los cambios de presión. Al examinar la ecuación  $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ , donde  $P = (n/V) RT$ , se puede advertir que  $P$  y  $V$  son inversamente proporcionales, es decir, al aumentar  $P$  disminuye  $V$  y viceversa. El término  $n/V$  indica la concentración del gas en mol/L y varía directamente con la presión.





## Química

Supongamos el siguiente sistema en equilibrio:



Si aumenta la presión del sistema, éste evolucionará de manera de contrarrestar esta perturbación; disminuyendo la presión del sistema. La presión está directamente relacionada con el número de moles de gas que están presentes en el recipiente, por ende, en este caso, para bajar la presión se favorece la reacción inversa, la formación de reactivo. El número de moles disminuye y por lo tanto, también la presión.

En general, un aumento en la presión (disminución de volumen) favorece la reacción neta que reduce el número total de moles de gases y una disminución de la presión (aumento del volumen) favorece la reacción neta que aumente el número de moles de gases. Para las reacciones en las que **no cambia el número de moles de gases**, el cambio de presión (o de volumen) **no modifica la posición de equilibrio**.

Es posible modificar la presión de un sistema sin modificar el volumen, por ejemplo, añadiendo un gas inerte al sistema. En este caso al aumentar el número total de moles, aumenta la presión total del sistema. En un sistema a volumen constante el agregado de un gas inerte, aumenta la presión total, al mismo tiempo que disminuyen las fracciones molares de los gases originales pero las presiones parciales calculadas como el producto de las fracciones molares por la presión total, permanecen inalterados. Por consiguiente, **la presencia de un gas inerte no altera el equilibrio**.

## Cambios en la temperatura

Los cambios de concentración, presión o volumen, pueden alterar la posición de equilibrio, pero no modifican el valor de la constante de equilibrio. Ésta sólo se altera con los cambios en la temperatura del sistema.

Por ejemplo, la formación de  $\text{NO}_2$  es un proceso endotérmico.



y por lo tanto, la reacción inversa es exotérmica



Pero, ¿qué sucede cuando el siguiente sistema en equilibrio se calienta a volumen constante?





## Química

Teniendo en cuenta el Principio de Le Chatelier, al aumentar la temperatura el sistema evolucionará de manera de contrarrestar dicha perturbación, o sea, favoreciendo la reacción que absorba calor y por lo tanto, disminuyendo la temperatura. En este caso, la reacción favorecida es la reacción endotérmica, es decir, la que se produce de reactivos a productos.

Si tenemos en cuenta la expresión de  $K_c$ ,

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

Podemos establecer que ante un aumento de la temperatura, el sistema evolucionará de manera de disminuirla, aumentando la cantidad de producto y por lo tanto, el valor de  $K_c$  aumentará.

Puede pensarse de manera similar cuál sería el cambio en  $K_c$  al disminuir la temperatura.

Al disminuir la temperatura, el sistema evolucionará de manera de contrarrestar esta perturbación favoreciendo la reacción exotérmica (se libera calor y por ende, aumenta la temperatura). Por lo tanto, aumentará la concentración de reactivos y disminuirá la de productos con la consecuente disminución del valor de  $K_c$ .