



Chang: Capítulo 13
Brown: Capítulo 14

CINÉTICA QUÍMICA



RAPIDEZ DE UNA REACCIÓN QUÍMICA.

- Cuando se produce una reacción química, las concentraciones de cada reactivo y producto va variando con el tiempo, hasta que se produce el equilibrio químico, en el cual las concentraciones de todas las sustancias permanecen constantes.
- Es la derivada de la concentración de un reactivo o producto con respecto al tiempo tomada siempre como valor positivo.
- Es decir, el cociente de la variación de la concentración de algún reactivo o producto por unidad de tiempo cuando los intervalos de tiempo tienden a 0.

La rapidez de una reacción es una magnitud positiva que expresa el cambio de la concentración de un reactivo o un producto con el tiempo

Algunas reacciones son casi instantáneas, como la explosión del TNT; otras son muy lentas, como la transformación de diamante en grafito



- La rapidez de la reacción puede expresarse en término del aumento de la concentración de producto ocurrida en un intervalo de tiempo Δt :

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

- También puede expresarse como la disminución de la concentración de los reactivos ocurrida en un intervalo de tiempo Δt :

$$r = -\frac{[I_2]_{t_2} - [I_2]_{t_1}}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta[I_2]}{\Delta t}$$

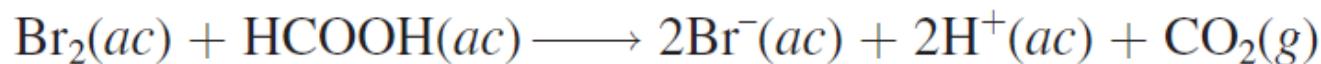
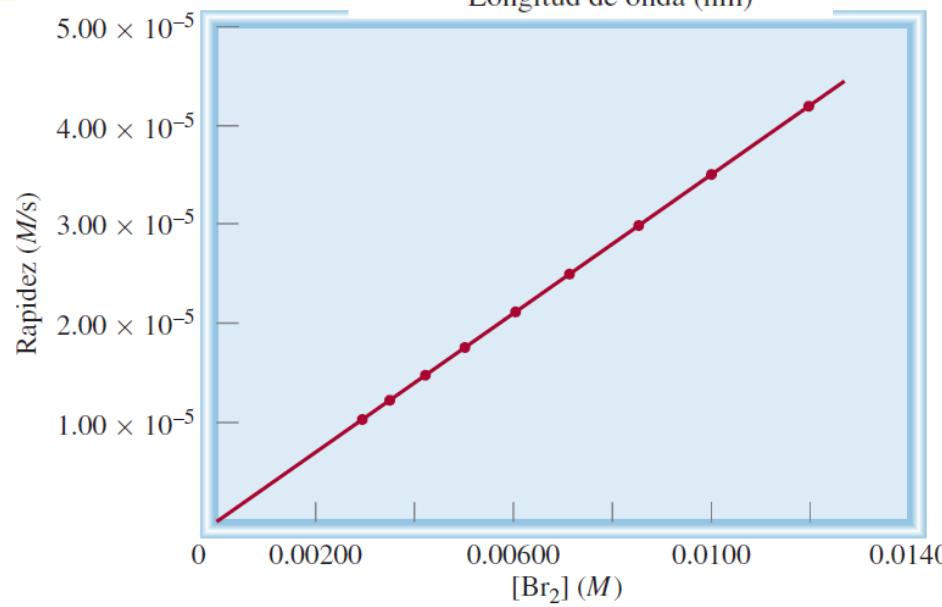
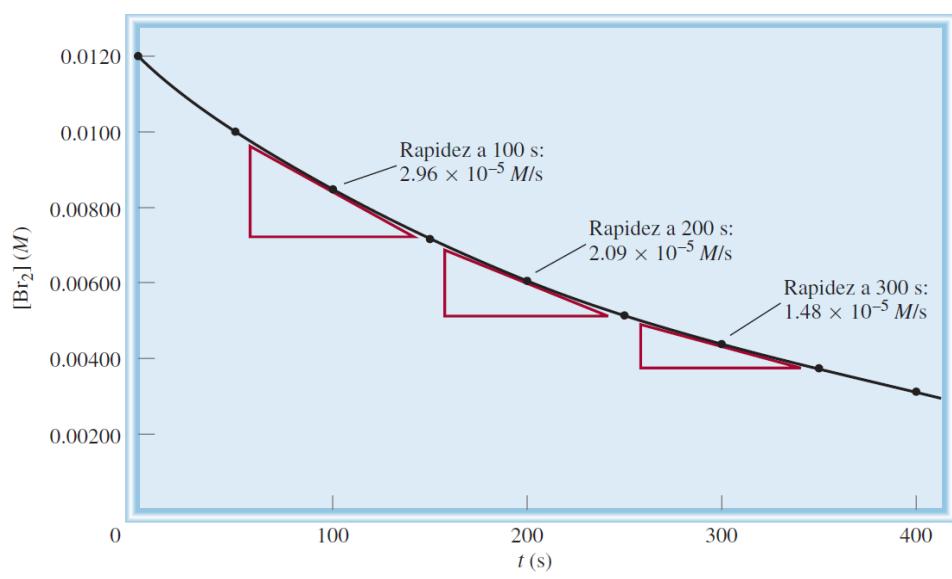
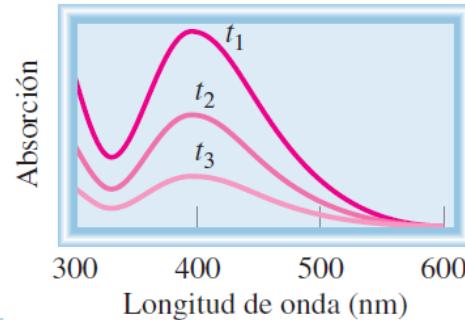


TABLA 13.1 Rapideces de reacción entre el bromo molecular y el ácido fórmico a 25°C

Tiempo (s)	[Br ₂] (M)	Rapidez (M/s)	$k = \frac{\text{rapidez}}{[\text{Br}_2]} (\text{s}^{-1})$
0.0	0.0120	4.20×10^{-5}	3.50×10^{-3}
50.0	0.0101	3.52×10^{-5}	3.49×10^{-3}
100.0	0.00846	2.96×10^{-5}	3.50×10^{-3}
150.0	0.00710	2.49×10^{-5}	3.51×10^{-3}
200.0	0.00596	2.09×10^{-5}	3.51×10^{-3}
250.0	0.00500	1.75×10^{-5}	3.50×10^{-3}
300.0	0.00420	1.48×10^{-5}	3.52×10^{-3}
350.0	0.00353	1.23×10^{-5}	3.48×10^{-3}
400.0	0.00296	1.04×10^{-5}	3.51×10^{-3}



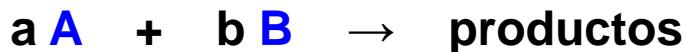
Ejemplo: Expresar la rapidez de la siguiente reacción química en función de la concentración de cada una de las especies implicadas en la reacción:



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

ORDEN DE UNA REACCIÓN

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

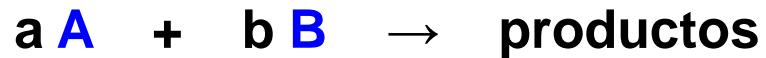


La rapidez de reacción se expresa como: $r = k [A]^m [B]^n$

k = constante de rapidez o rapidez específica

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

El valor del exponente al que está elevada la concentración de un reactivo en la ecuación de rapidez se denomina **orden de la reacción** con respecto a dicho reactivo. La suma de todos los exponentes se llama **orden total** o simplemente **orden de la reacción**.



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

En la expresión: $r = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n$ se denomina orden de reacción al valor suma de los exponentes “ $m + n$ ”.

Se llama orden de reacción parcial a cada uno de los exponentes. Es decir, la reacción anterior es de orden “ n ” con respecto a **B** y de orden “ m ” con respecto a **A**.

Determinación de la ecuación de rapidez

- Consiste en medir la rapidez 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 rapidez.
- Si por ejemplo, al doblar la concentración de un reactivo la rapidez se multiplica por cuatro, podemos deducir que el orden parcial respecto a ese reactivo es “2”.

Determinación experimental de la ecuación de rapidez de reacción :

Ejemplo: Determinar el orden de la ecuación de reacción :



usando los datos de la tabla.

Experiencia	[CH ₃ -Cl] (mol/l)	[H ₂ O] (mol/l)	v (mol·l ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0.25	0.25	2.83
2	0.50	0.25	5.67
3	0.25	0.5	11.35

Ecuaciones Concentración – tiempo

A partir de la ecuación de rapidez es posible establecer cómo cambian con el tiempo las concentraciones de los reactivos.

Se llaman **ecuaciones de rapidez integradas**, ya que resultan de la integración de la ecuación de rapidez, que es una ecuación diferencial

$$v = k [A]^m \quad \longrightarrow \quad -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^m \quad \longrightarrow \quad [A] = f(t)$$

- **Reacciones de orden cero**
- **Reacciones de primer orden**
- **Reacciones de segundo orden**

Ecuaciones Concentración – tiempo

Reacción de orden cero

Supongamos la descomposición de un solo reactivo y la ley de rapidez no depende de la concentración del reactivo :



$$r = k$$

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

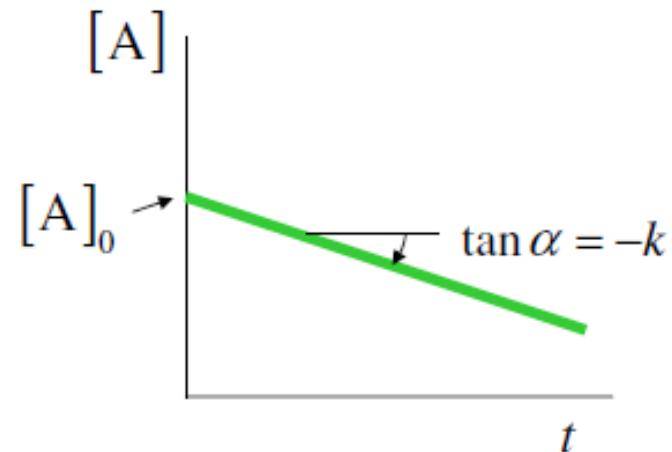
$$d[A] = -k dt ;$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -k \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$[A]_t - [A]_0 = -k(t - 0)$$

$$[A] = [A]_0 - k t$$

El gráfico concentración – tiempo es una recta de pendiente negativa, donde el valor absoluto de la pendiente es la constante de rapidez.



Ecuaciones Concentración – tiempo

Reacción de primer orden

Una reacción de **primer orden** es una reacción cuya rapidez depende de la concentración de la concentración de los reactivos elevada a la primera potencia. en una reacción de primer orden del tipo:



$$r = k [A]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]; \quad \frac{1}{[A]} d[A] = -k dt; \quad \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{1}{[A]} d[A] = -k \int_{t=0}^{t=t} dt;$$

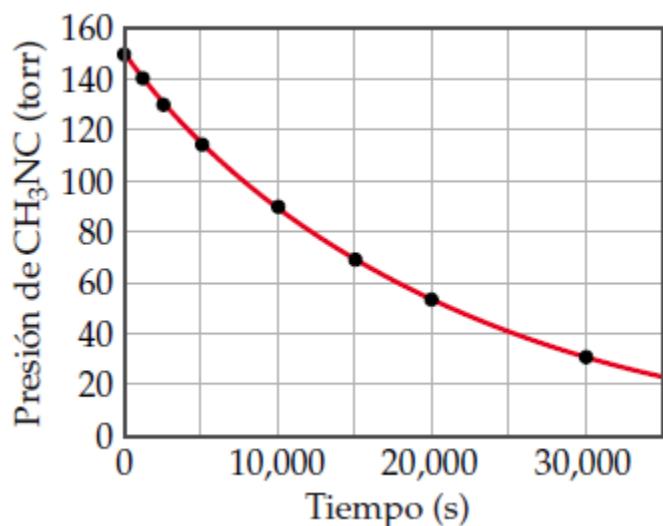
$$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = -k(t - 0); \quad \boxed{\ln[A] = \ln[A]_0 - k t} \quad [A] = [A]_0 e^{-k t}$$

$$\ln[A]_t = -k \cdot t + \ln[A]_0$$
$$y = m \cdot x + b$$

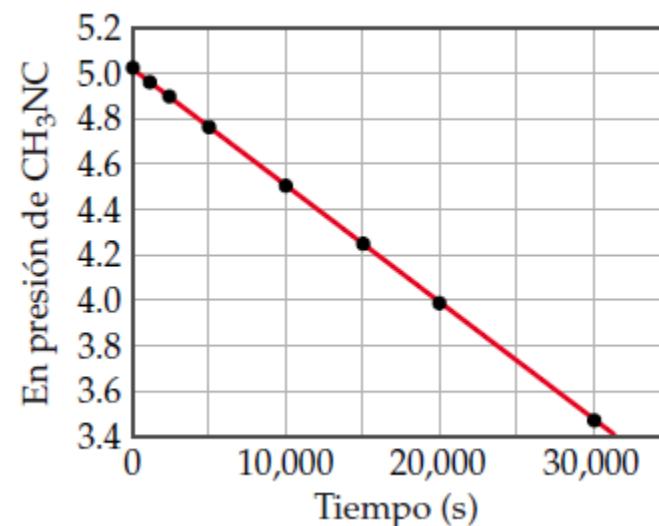
El gráfico logaritmo natural concentración – tiempo es una recta de pendiente negativa, donde el valor absoluto de la pendiente es la constante de rapidez.

$$\ln[A]_t = -k \cdot t + \ln[A]_0$$

$$y = m \cdot x + b$$



Presión v/s Tiempo



Ln Presión v/s Tiempo

Ecuaciones Concentración – tiempo

Reacción de segundo orden

Una reacción de **segundo orden** es una reacción cuya rapidez depende de la concentración de un reactivo elevada a la segunda potencia, o de las concentraciones de dos reactivos diferentes, cada uno elevado a la primera potencia. El tipo mas sencillo comprende sólo una clase de molécula de reactivo.:



$$r = k [A]^2$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^2 ;$$

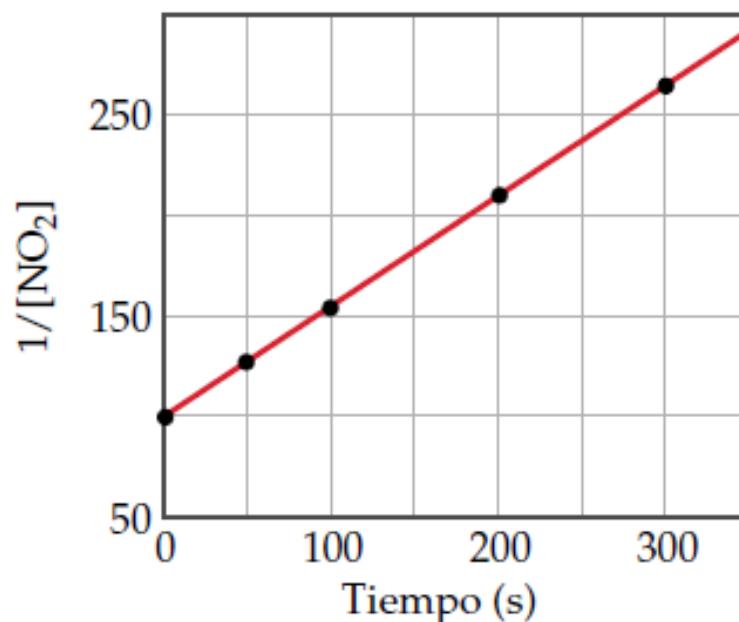
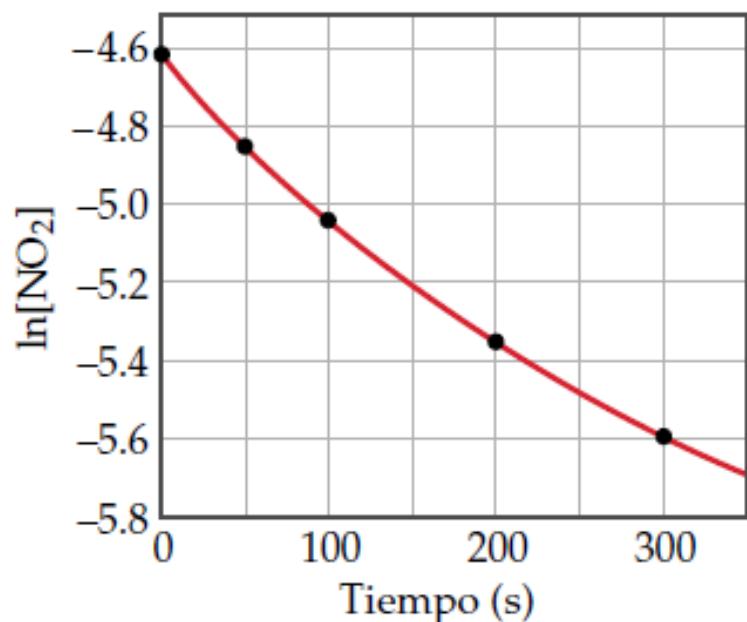
$$\frac{1}{[A]^2} d[A] = -k dt ;$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{1}{[A]^2} d[A] = -k \int_{t=0}^{t=t} dt$$

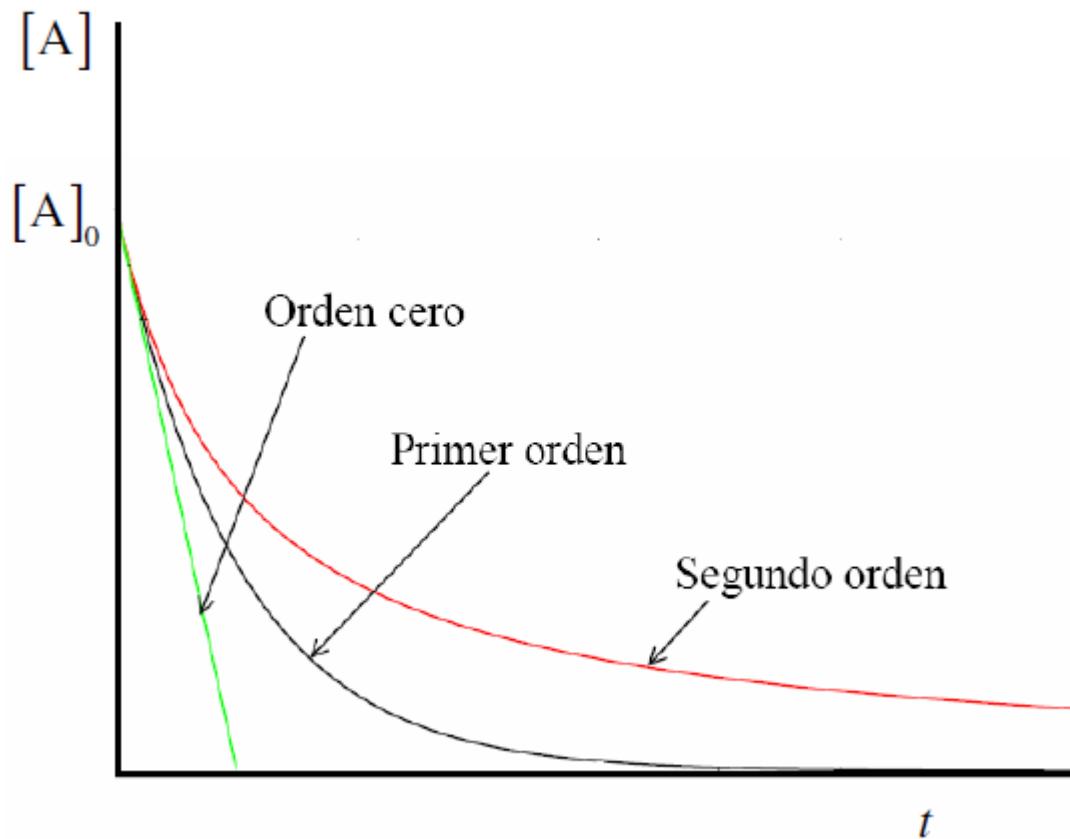
$$-\frac{1}{[A]_t} + \frac{1}{[A]_0} = -k (t - 0) ;$$

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

El gráfico inverso de la concentración – tiempo es una recta de pendiente positiva, donde el valor de la pendiente es la constante de rapidez.



Ecuaciones Concentración – tiempo



Vida media

- **Vida media** (de un reactivo): El tiempo que debe transcurrir para que la concentración de un reactivo se reduzca a la mitad

$$t_{1/2}; \quad [A]_{t_{1/2}} = [A]_0 / 2$$

Reacciones de orden cero:

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

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

Reacciones de primer orden:

$$\ln \frac{[A]_0}{2} = \ln [A]_0 - k t_{1/2}; \quad k t_{1/2} = \ln 2;$$

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

Reacciones de segundo orden:

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

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

Un compuesto A se descompone térmicamente en dos compuestos B y C, mediante una reacción de primer orden. El tiempo de vida media de la reacción es de 100 s a 42°C. Calcule el tiempo que transcurrirá para que el 90% de A se haya transformado.

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

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

LA 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 rapidez de reacción. Por tanto, es de esperar que se cumpla el siguiente postulado:

La rapidez 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

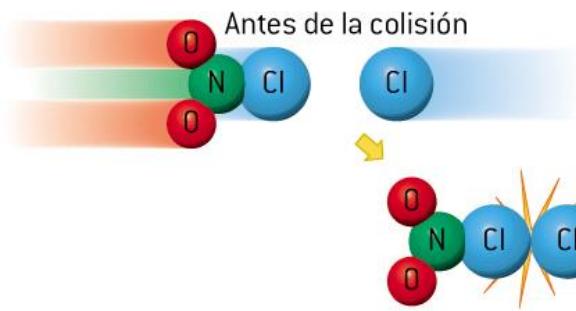
Para que un **choque resulte efectivo** y dé lugar a una reacción se requiere que las moléculas implicadas cumplan las siguientes condiciones:

- Deben tener una **orientación adecuada**
- Deben poseer **energía suficiente**

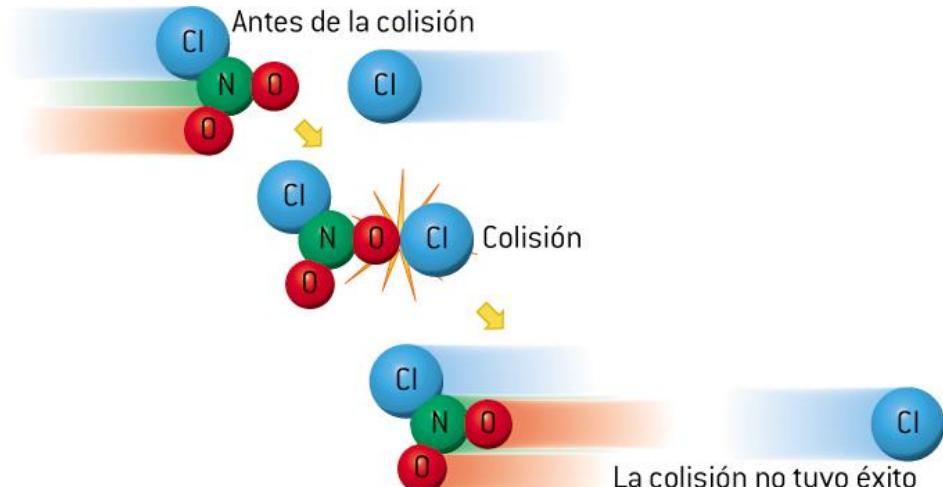
Efecto de la orientación o efecto estérico.

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 ClNO_2 da lugar a una molécula de NO_2 y otra de Cl_2 sólo si la orientación relativa es adecuada



La colisión tuvo éxito



La colisión no tuvo éxito

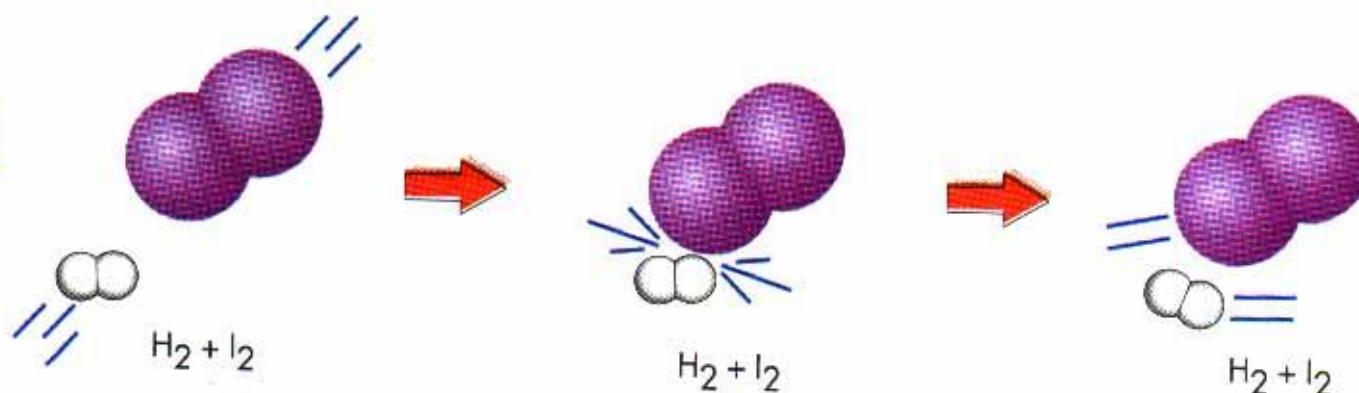
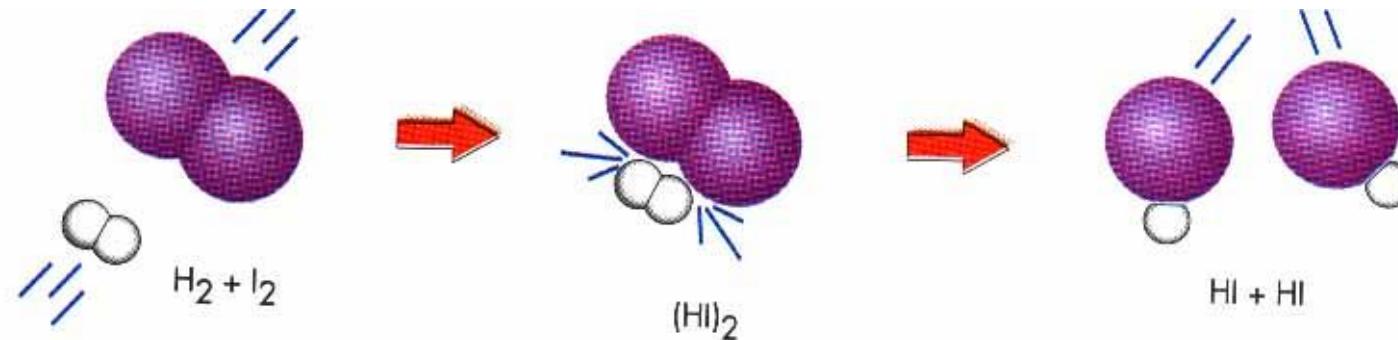
El número de moléculas de productos es proporcional al número de choques entre las moléculas de los reactivos.

De éstos, no todos son efectivos

Bien porque no tienen la energía necesaria para constituir el "complejo activado".

Bien porque no tienen la orientación adecuada.

La energía de activación es la necesaria para formar el "complejo activado", a partir del cual la reacción transcurre de forma natural.



ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

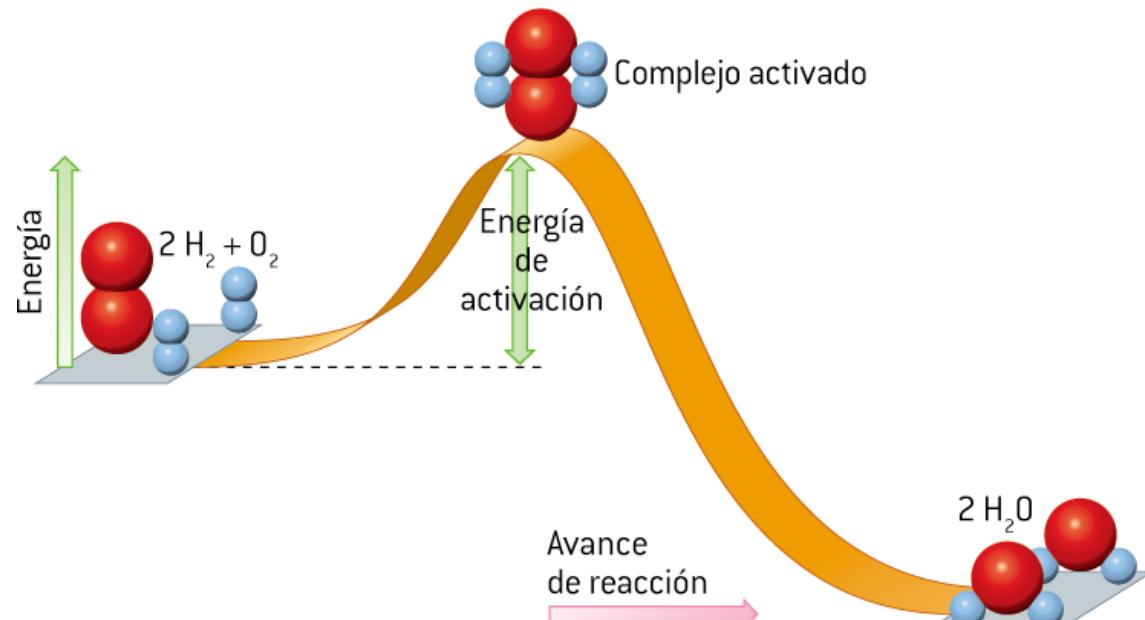
Cuando tiene lugar una reacción química, inicialmente crece la energía, al producirse la ruptura de los enlaces de los reactivos, hasta que se alcanza un máximo.

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 e productos, incluso si la reacción fuese exotérmica

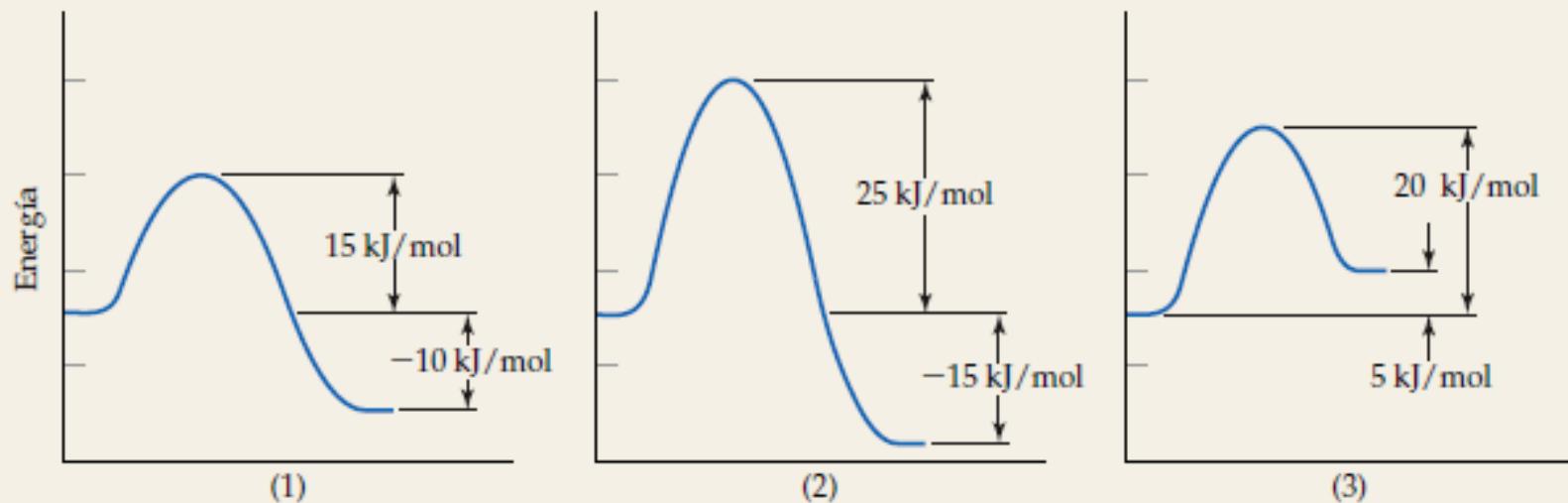
El pico de la barrera corresponde al **complejo activado**, una especie transitoria de vida muy corta que acaba dando lugar a los productos

ENERGÍA DE ACTIVACIÓN Y FORMACIÓN DE PRODUCTOS DE REACCIÓN

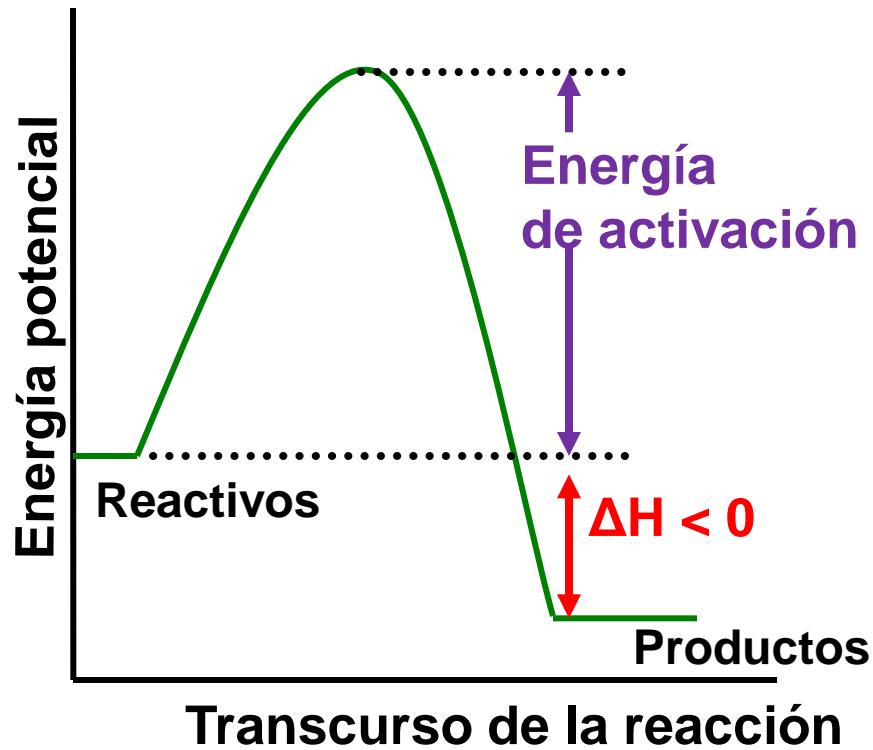


- El cambio de energía de la reacción, ΔE , ***no influye en la rapidez de la reacción.***
- *La rapidez depende de la magnitud de E_a ; en general, cuanto más pequeña es E_a , más rápida es la reacción.*

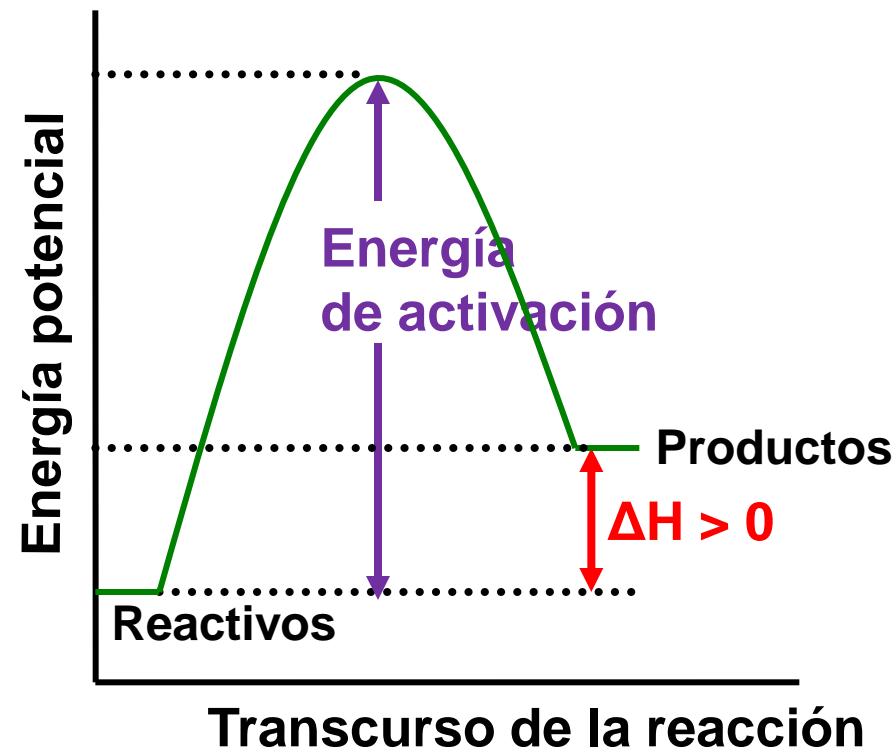
Considere una serie de reacciones que presentan los siguientes perfiles de energía:



Perfil de una reacción



Reacción exotérmica



Reacción endotérmica

Normalmente, la energía cinética de las moléculas reaccionantes suministra la energía de activación . Sólo los choques entre moléculas de energía cinética igual o superior a la energía de activación E_a son eficaces

La rapidez de una reacción aumenta al diminuir su E_a

La **constante de rapidez k**, está relacionada con la E_a mediante la **ecuación de Arrhenius**

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

La constante de proporcionalidad **A**, es una característica de la reacción; **R** es la constante de los gases ideales y **T** es la temperatura absoluta

Ecuación de Arrhenius

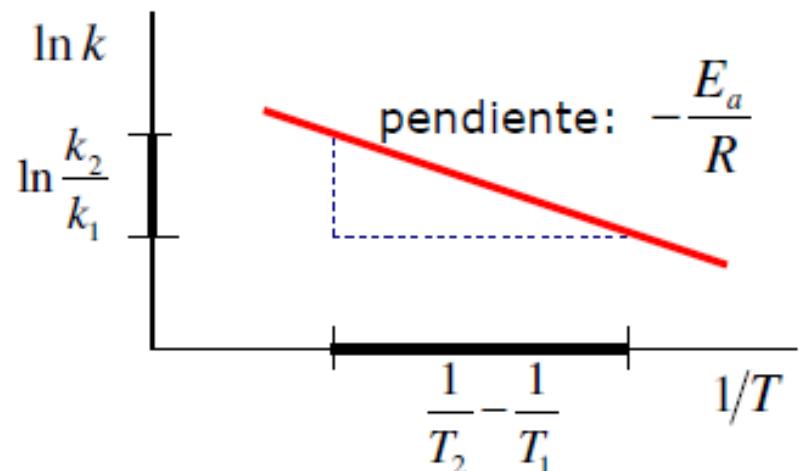
$$k = A e^{-E_a/RT}$$

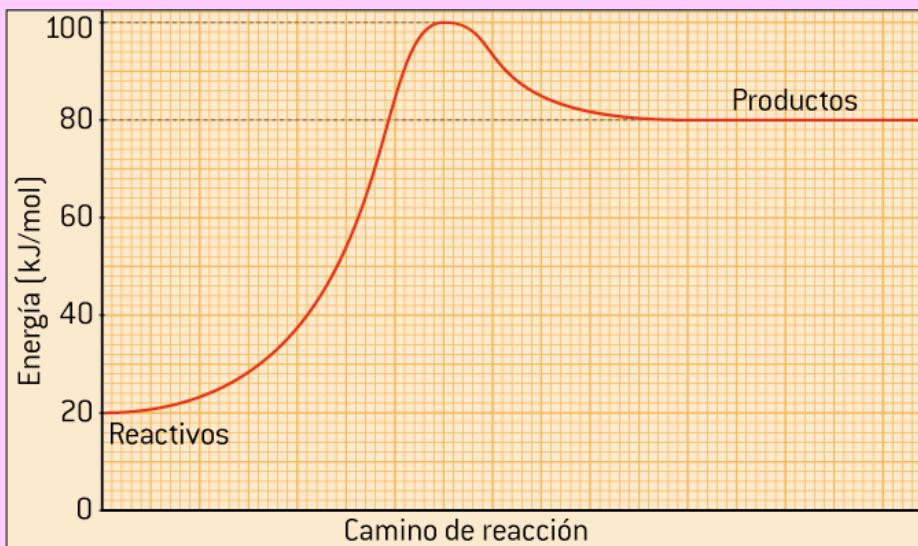
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\underbrace{\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}; \quad \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}}_{\ln k_2 - \ln k_1 = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

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

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





Problema:

La figura siguiente muestra el diagrama de energía potencial para el sistema reaccionante:



- A) ¿Cuánto vale la energía de activación para esta reacción?
- B) ¿Se trata de una reacción endotérmica o exotérmica?

Solución: A) La energía de activación es la diferencia entre la energía del estado de transición (máximo de la barrera) y la energía de los reactivos:

$$E_a = 100 \text{ (kJ/mol)} - 20 \text{ (kJ/mol)} = 80 \text{ kJ/mol}$$

B) Los productos tienen más energía que los reactivos, por lo que en el transcurso de la reacción se absorbe energía **la reacción es endotérmica**

$$\Delta H = \Sigma H_{\text{productos}} - \Sigma H_{\text{reactivos}} = 80 \text{ (kJ/mol)} - 20 \text{ (kJ/mol)} = 60 \text{ kJ/mol}$$

Molecularidad

- La reacción: $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2 HI(g)$ es una reacción elemental (que sucede en una sola etapa) y para que suceda es necesario el choque de dos moléculas (una de H_2 y otra de 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 $[H_2O]$ prácticamente constante la rapidez 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.

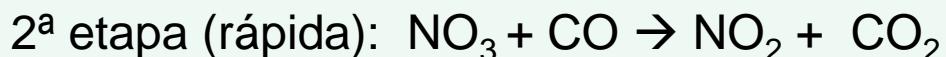
MECANISMOS DE REACCIÓN

- En la reacción elemental: $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2 HI(g)$ vista anteriormente, $v = k \cdot [H_2] \cdot [I_2]$
- 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 rapidez de la reacción dependerá de las sustancias que reaccionen en la etapa más lenta.

La reacción :



sucede en dos etapas:

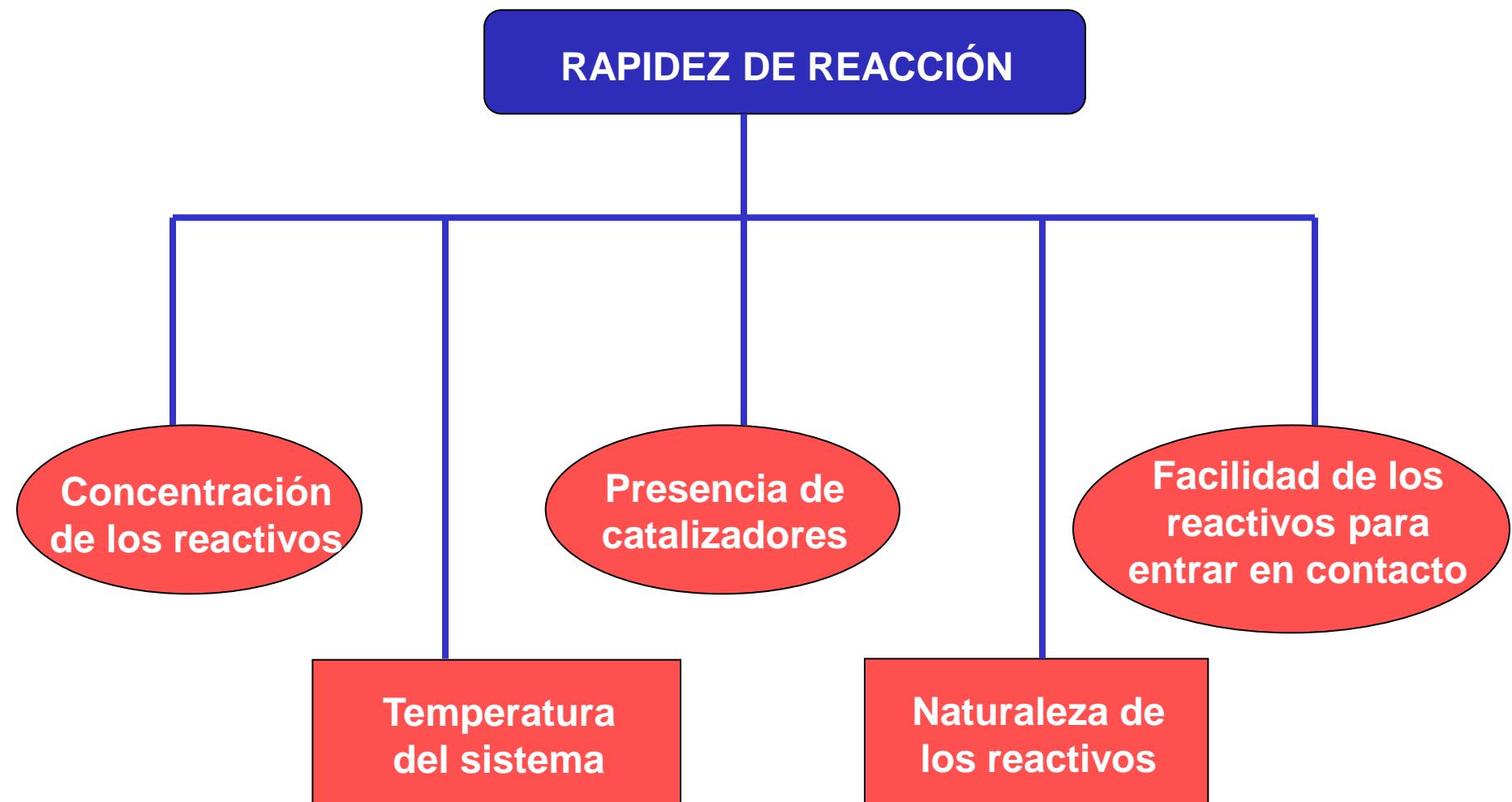


La reacción global es la suma de las dos.

NO_3 es un intermedio de reacción.

En la etapa lenta intervienen dos moléculas de NO_2 , luego $v = k \cdot [NO_2]^2$

FACTORES QUE AFECTAN A LA RAPIDEZ DE UNA REACCIÓN



Naturaleza de los reactivos:

La rapidez de reacción varía mucho según la **naturaleza de los reactivos**.

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



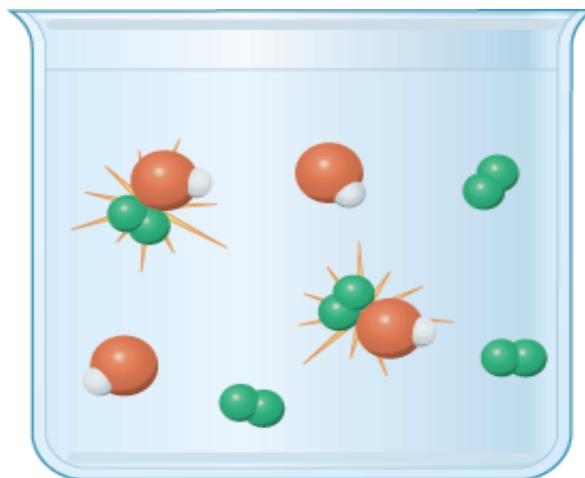
Oxidación del sodio



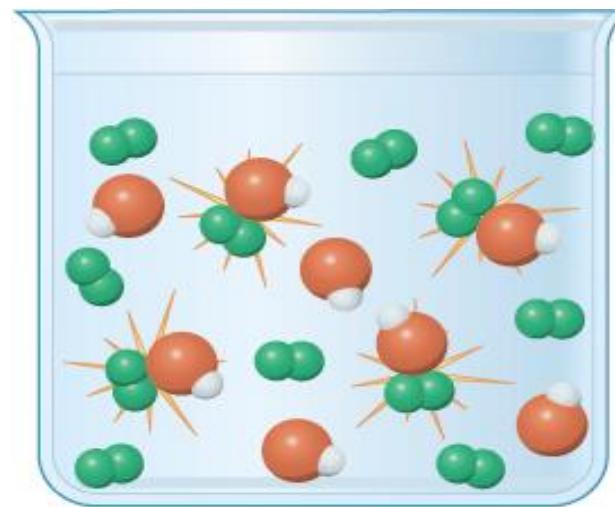
Oxidación del hierro

Concentración de los reactivos

La rapidez 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.



Menor concentración



Mayor concentración

Por ejemplo, una astilla de madera arde con relativa rapidez en el aire (que contiene 20% de oxígeno) pero se inflama inmediatamente con oxígeno puro, que contiene mayor concentración de moléculas

Facilidad de los reactivos para entrar en contacto

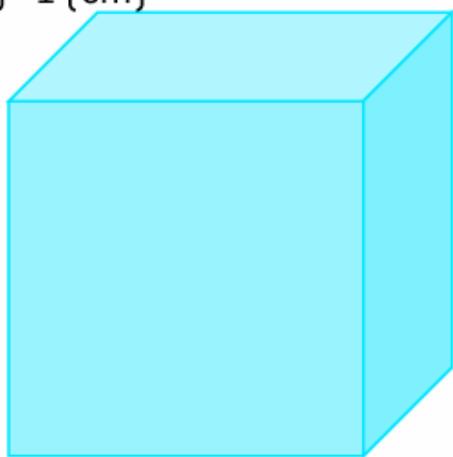
- Si las reacciones se llevan a cabo en **fase gaseosa** o en **disolución líquida**, las moléculas de los reactivos colisionan con mucha facilidad.
- Cuando uno de los reactivos es **sólido**, y se reduce el tamaño de las partículas, reduciéndolo a un polvo fino, aumenta el área de contacto con los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

Por ejemplo, al dividir un cubo de 1 cm de arista en 10^6 cubos de 0,01 cm de arista, el área se multiplica por 100

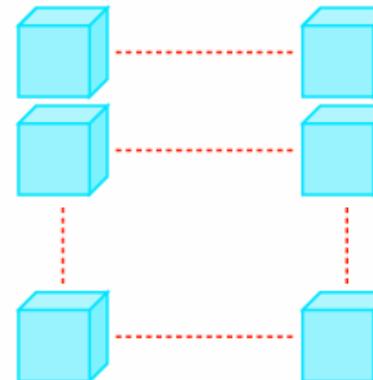
$$1 \text{ cubo: } 1 \text{ (cm)} \cdot 1 \text{ (cm)} \cdot 1 \text{ (cm)}$$

$$\text{Área: } 6 \text{ cm}^2$$

$$\text{Volumen: } 1 \text{ cm}^3$$



$$10^6 \text{ cubos: } 10^{-2} \text{ (cm)} \cdot 10^{-2} \text{ (cm)} \cdot 10^{-2} \text{ (cm)}$$



$$\text{Área: } 6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$$

$$\text{Volumen: } 10^{-6} \text{ cm}^3$$

$$\text{Área total: } 10^6 \cdot 6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 = 600 \text{ cm}^2$$

Temperatura del sistema

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

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

- La temperatura de los insectos sigue las oscilaciones del ambiente.
Por ello, la actividad de una abeja es inferior en invierno, porque las reacciones bioquímicas de su organismo son más lentas.

- El carbón y la gasolina no arden a temperatura ambiente, pero cuando se calientan se produce una rápida combustión.



Presencia de un catalizador

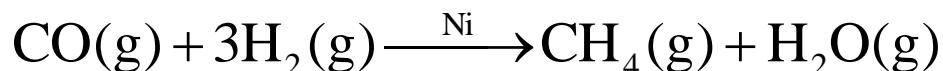
Los catalizadores son sustancias que, añadidas a los reactivos, **aumentan la rapidez de la reacción.**

Por ejemplo, la reacción entre H₂ y O₂ ocurre a rapidez despreciable a temperatura ambiente, pero en presencia de platino finamente dividido la reacción es bastante rápida.

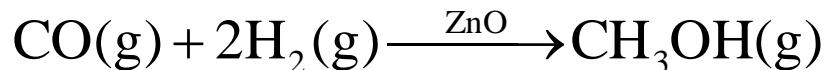
Al final de la reacción, **los catalizadores aparecen íntegros**, aunque a veces, en distinto estado de agregación.

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 H₂ produce metano



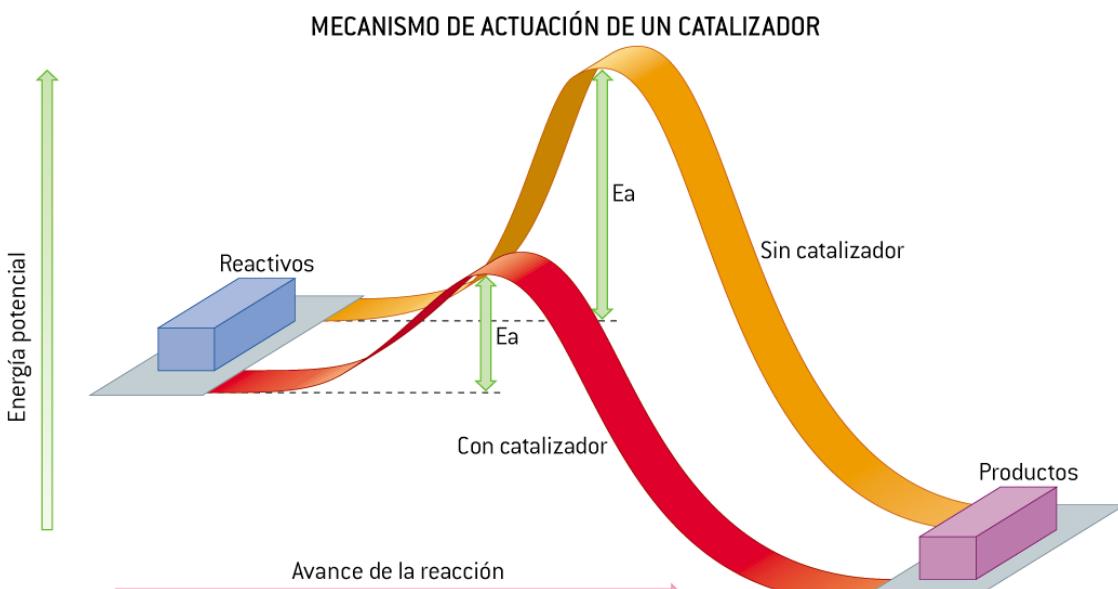
Si se utiliza óxido de cinc, se forma metanol



Catálisis.

Se reserva el término **catalizador** a las sustancias que aceleran la rapidez de reacción; si la sustancia disminuye la rapidez 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 rapidez de reacción debido a que **disminuyen la energía de activación**. El catalizador cambia el mecanismo de la reacción: proporciona un camino de reacción alternativo, cuya E_a sea menor



- Los valores de ΔH_r , ΔS_r y ΔG_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

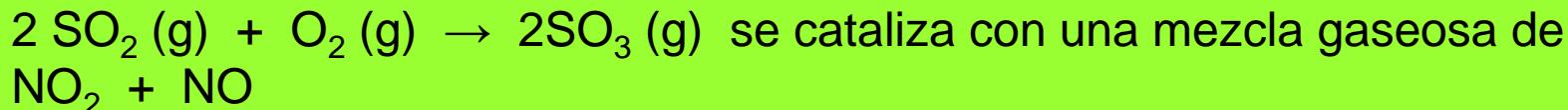
Catalizadores

- Intervienen en alguna etapa de la reacción pero no se modifican pues se recuperan al final y no aparece en la ecuación global ajustada.
- Modifican el mecanismo y por tanto E_a .
- **No modifican las constantes de los equilibrios.**
- Pueden ser:
 - Positivos: hacen que “v” \uparrow pues consiguen que $E_a \downarrow$.
 - Negativos: hacen que “v” \downarrow pues consiguen que $E_a \uparrow$.
- Los catalizadores también pueden clasificarse en:
 - Homogéneos: en la misma fase que los reactivos.
 - Heterogéneos: se encuentra en distinta fase.

TIPOS DE CATALISIS

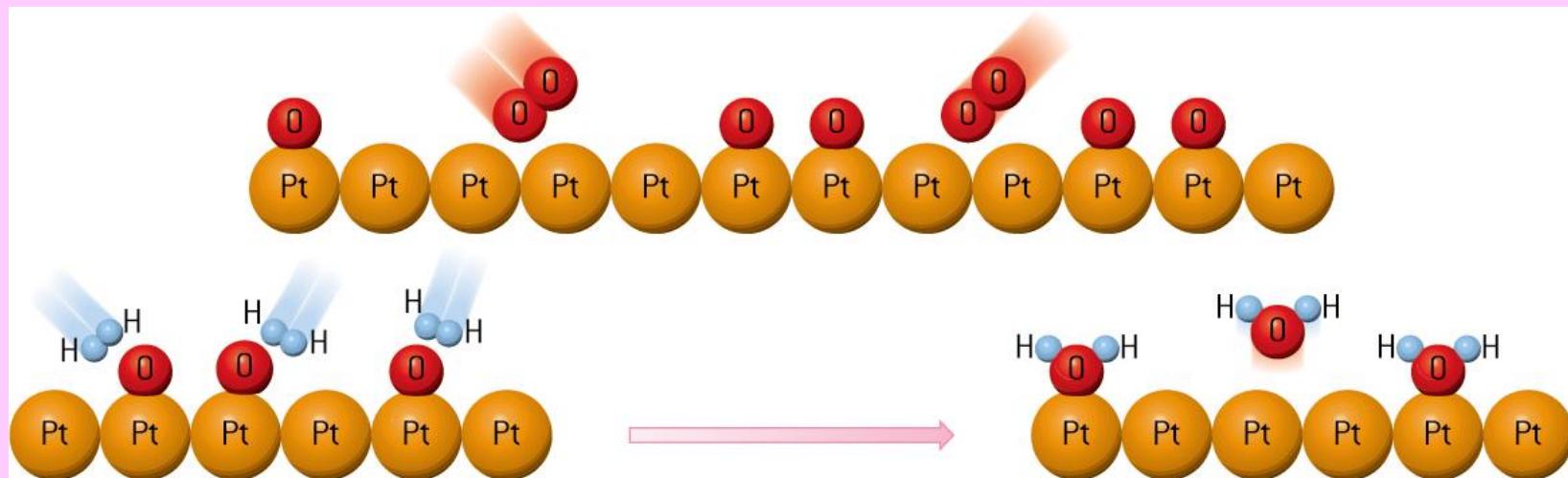
Catálisis homogénea: el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos.

Ejemplo: fabricación de H_2SO_4 por el método de las cámaras de plomo:



Catálisis heterogénea: el catalizador se encuentra en una fase diferente de la de los reactivos. Su mecanismo se basa en la adsorción de las moléculas reaccionantes (gases) en la superficie del catalizador (sólido), sobre la que ocurre la reacción.

Ejemplo: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ sobre platino



Catálisis enzimática: las sustancias que catalizan las reacciones bioquímicas se llaman **enzimas** (proteínas de elevada masa molecular)

Ejemplo: las reacciones que tienen lugar en el cuerpo humano pueden realizarse a la temperatura del organismo (37°C) gracias a la acción de las enzimas

El reactivo o sustrato encaja perfectamente en un punto específico de la superficie de la enzima, manteniéndose en esta posición por fuerzas intermoleculares

Después de esta **adsorción**, la configuración de la enzima puede variar, debilitándose el enlace clave del sustrato y aumentando la rapidez de reacción

CATÁLISIS ENZIMÁTICA

