
QUÍMICA

Bachillerato Internacional

Cinética Química

Prof. Jorge Rojo Carrascosa

Índice general

1. CINÉTICA QUÍMICA	2
1.1. VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN	2
1.1.1. DETERMINACIÓN DE LOS ORDENES PARCIALES	3
1.1.2. DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD	3
1.1.2.1. REACCIONES DE ORDEN CERO	4
1.1.2.2. REACCIONES DE PRIMER ORDEN	4
1.1.2.3. REACCIONES DE SEGUNDO ORDEN	4
1.2. MECANISMO DE UNA REACCIÓN	5
1.3. TEORIA DE COLISIONES Y TEORIA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN	5
1.3.1. ECUACIÓN DE ARRHENIUS	6
1.4. FACTORES DE LOS QUE DEPENDE LA VELOCIDAD	7
1.4.1. NATURALEZA DE LOS REACTIVOS	7
1.4.2. CONCENTRACIÓN Y ESTADO FÍSICO DE LOS REACTIVOS	7
1.4.3. TEMPERATURA	8
1.4.4. CATALIZADORES	8
1.5. PROBLEMAS RESUELTOS	9

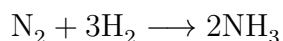
Capítulo 1

CINÉTICA QUÍMICA

La termoquímica estudia la energía que se intercambia en las reacciones químicas y las condiciones de espontaneidad, pero hay otro aspecto muy importante en dichas reacciones: la velocidad a la que se producen. Es posible, por ejemplo, que una reacción termodinámicamente favorable no sea rentable desde el punto de vista industrial por ser demasiado lenta. La cinética química estudia la velocidad a la que se producen las reacciones y las posibles formas de modificarla.

1.1. VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN

La **velocidad de una reacción** mide la rapidez con la que los reactivos se transforman en productos. Por tanto, esta velocidad de reacción se puede expresar como la cantidad de reactivos que se gastan por unidad de tiempo o la cantidad de productos que se forman por unidad de tiempo. Como la velocidad de una reacción varía bastante con el tiempo se debe de usar la velocidad instantánea de la reacción, quedando entonces definida como la derivada de la concentración respecto del tiempo de cualquier reactivo o producto dividida por su respectivo coeficiente estequiométrico y convertida en un número positivo. Por ejemplo, en la síntesis del amoníaco:

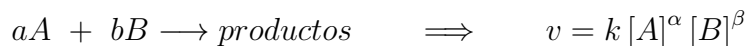


La velocidad de la reacción vendrá definida como,

$$v = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

La velocidad es siempre positiva. Si variamos las concentraciones iniciales de ambos reactivos se puede determinar experimentalmente la expresión matemática que re-

laciona la velocidad de la reacción química con las concentraciones de los reactivos, siendo esta relación la **ley diferencial de velocidad o ecuación de velocidad**.



Donde α y β se denominan ordenes parciales de cada reactivo u orden de la reacción respecto al reactivo A o B , la suma de estos es el orden total de la reacción. **CUIDADO**, α y β no tienen por que ser iguales a los coeficientes de la ecuación estequiométrica, ni números enteros, éstos se deben determinar experimentalmente (variando la concentración de un reactivo y manteniendo constante la del otro). La constante k es la constante de velocidad y es característica de cada reacción, no depende de las concentraciones de los reactivos pero si varía con la temperatura. Sus unidades dependen del orden total de la reacción $[k] = \left(\frac{\text{moles}}{\text{litro}}\right)^{1-n} s^{-1}$.

Puesto que al formarse productos, éstos pueden reaccionar para formar reactivos, existe una velocidad inversa, por tanto, la velocidad neta de la reacción viene dada por, $v = v_D - v_I$, en el equilibrio $v_D = v_I$.

1.1.1. DETERMINACIÓN DE LOS ORDENES PARCIALES

Mediante el **método de las velocidades iniciales** podemos hallar el valor de los ordenes parciales de los que dependen las concentraciones de los reactivos. Así, en la reacción $aA + bB \longrightarrow \text{productos}$, se mantiene constante la concentración de B y se mide la velocidad variando la concentración de A . De esta manera se halla el valor del orden parcial α respecto al reactivo A .

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta \Rightarrow v = k' [A]^\alpha \quad \text{donde } k' = [B]^\beta = \text{cte}$$

Así, obtenemos una gráfica hallamos el orden de A , α , representando $\ln v$ frente a $\ln [A]$. Obteniéndose una línea recta cuya pendiente será igual a α .

1.1.2. DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD

En general, se representa en una gráfica la concentración frente al tiempo y la pendiente de la recta nos dará el valor de la constante de velocidad. También, se puede utilizar el **método de los tiempos de vida media**.

1.1.2.1. REACCIONES DE ORDEN CERO

Suponiendo la reacción $A \longrightarrow \text{Productos}$ de orden cero, la ecuación de velocidad es

$$v = k \implies [A] = [A_0] - kt$$

La constante de velocidad o pendiente de la gráfica $[A]$ frente a t es negativa. Si tomamos el tiempo de vida media, nos queda que la constante es,

$$t_{1/2} = \frac{[A_0]}{k}$$

La vida media $t_{1/2}$ (tiempo que tarda en reducirse a la mitad la concentración de reactivo A) depende de la concentración inicial de reactivo.

1.1.2.2. REACCIONES DE PRIMER ORDEN

Para la ecuación $A \longrightarrow \text{Productos}$ de primer orden, la velocidad es

$$v = k [A] \implies \ln [A] = \ln [A_0] - kt$$

La constante de velocidad o pendiente de la gráfica $\ln [A]$ frente a t es negativa. Si tomamos el tiempo de vida media, nos queda que la constante es,

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

Como podemos ver, si se varía la concentración inicial de A y no cambia la vida media $t_{1/2}$ (tiempo que tarda en reducirse a la mitad la concentración de reactivo A), entonces la reacción es de primer orden.

1.1.2.3. REACCIONES DE SEGUNDO ORDEN

Para la descomposición de segundo orden $A \longrightarrow \text{Productos}$, la ecuación de velocidad es

$$v = k [A]^2 \implies \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + kt$$

En este caso la gráfica de $[A]$ frente al tiempo nos da una pendiente positiva (constante de velocidad positiva). Tomando de nuevo el tiempo de vida media, tenemos

$$t_{1/2} = \frac{1}{[A_0] k}$$

Vemos que el tiempo que tarda en reducirse a la mitad el reactivo depende de la concentración inicial.

1.2. MECANISMO DE UNA REACCIÓN

Pocas reacciones químicas tienen lugar en una etapa. Cada etapa se le llama proceso elemental, que pueden ser uni- o bi- o termoleculares dependiendo de las moléculas que entren en juego. Cuanto mayor sea la molecularidad de un proceso menor es la probabilidad de él. En los procesos elementales los órdenes de velocidad coinciden con los coeficientes estequiométricos. En el estudio del mecanismo hay que tener en cuenta varios pasos:

1. Localizar la etapa más lenta del mecanismo, siendo ésta la responsable de la velocidad global.
2. Escribir la ley de velocidad de la etapa lenta y si en esta expresión aparecen intermedios inestables, anularlos de la ecuación haciendo uso de la constante de equilibrio de las otras etapas.

A la hora de determinar que especies son intermedios inestables no confundirlos con los catalizadores. Estos últimos aparecen como reactivos y se recuperan como productos, justo al contrario que los intermedios generados en el mecanismo global de una reacción química.

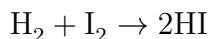
1.3. TEORÍA DE COLISIONES Y TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN

La **teoría de colisiones**, propuesta por Trautz y Lewis en 1918, afirma que para que ocurra un cambio químico es necesario que los reactivos colisionen. Sin embargo no todas las colisiones son eficaces, para que un choque sea eficaz se deben de cumplir dos condiciones básicas:

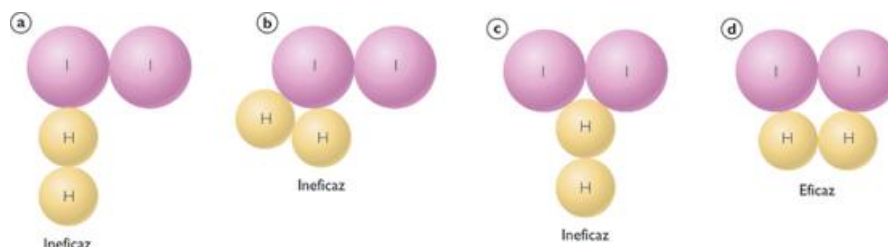
- Que las partículas de reactivos que choquen tengan energía suficiente (energía de activación) para romper sus enlaces y generar unos nuevos.
- Las especies reaccionantes tengan orientaciones adecuadas entre sí para dar lugar a productos.

Ambas condiciones son indispensables para que tenga lugar la reacción química. La tasa de reacción aumentará con el aumento de la temperatura porque una mayor fracción de las colisiones sobrepasará la energía de activación. Los choques que no cumplen estas condiciones y, por tanto, no dan lugar a la reacción, se denominan choques ineficaces.

Por ejemplo, en la reacción



se produce la ruptura de los enlaces H–H y I–I para formar la molécula de yoduro de hidrógeno, H–I, siempre y cuando la energía y el choque de los reactivos sean los adecuados.



La **teoría del estado de transición** desarrollada por Eyring en 1935 completa la teoría de colisiones, según ésta, cuando las especies se acercan las repulsiones electrónicas hacen que disminuya la energía cinética y que aumente la energía potencial, de ahí que las especies deban tener una energía cinética mínima mayor que la energía potencial para formar un estado molecular denominado **complejo activado** por el cuál, transcurre la reacción. La energía para llegar a este estado se denomina energía de activación. Esta formación supone la superación de una barrera energética cuya altura es la energía de activación para que la reacción se produzca.

$$\downarrow E_a \Rightarrow \text{más moléculas con } \uparrow E_c \Rightarrow \uparrow \text{ choques eficaces } \Rightarrow \uparrow \text{ velocidad.}$$

Puesto que la reacción inversa tiene el mismo complejo activado que la reacción directa y por lo tanto tiene una energía de activación distinta, podemos catalogar mediante estos valores el hecho de que una reacción sea exotérmica o endotérmica como,

$$\Delta H = E_d^a - E_i^a \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \Delta H < 0 \rightarrow E_d^a < E_i^a & R.\text{exotérmica} \\ \Delta H > 0 \rightarrow E_d^a > E_i^a & R.\text{endotérmica} \end{cases}$$

1.3.1. ECUACIÓN DE ARRHENIUS

Arrhenius ofreció la primera interpretación del aumento de la velocidad con la Temperatura y propuso una ecuación exponencial para la constante de velocidad donde aparecía el valor de la energía de activación de la reacción química,

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

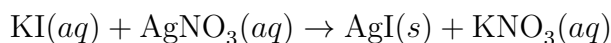
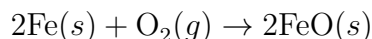
Donde A es el factor de Boltzman o factor de frecuencia de choques eficaces frente a choques totales y R la constante de los gases. Esta ecuación teórica ponía de manifiesto el comportamiento de las reacciones químicas con la temperatura existiendo un gran acuerdo con los datos experimentales.

1.4. FACTORES DE LOS QUE DEPENDE LA VELOCIDAD

En ocasiones, interesa aumentar la velocidad de una reacción y en otras ralentizarla (descomposición de alimentos, corrosión de metales, ...), de ahí que sea necesario conocer los factores que influyen en la velocidad de una reacción:

1.4.1. NATURALEZA DE LOS REACTIVOS

: Dependiendo del tipo de enlace habrá reacciones que resultan muy lentas porque para producirse requieren grandes aportes iniciales de energía para romper los enlaces entre los átomos de los reactivos.



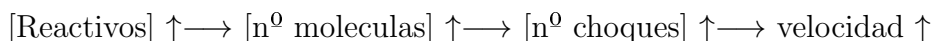
Para que se produzca la oxidación del hierro deben romperse los enlaces metálicos del hierro y los enlaces covalentes de la molécula de oxígeno lo que provoca que ésta sea una reacción lenta y que tarde años en producirse. Sin embargo, la segunda reacción, que tiene lugar en disolución, es muy rápida por que los iones procedentes de las disociaciones se encuentran libres y únicamente tienen que vencerse las fuerzas ión-dipolo de las moléculas de agua.

Diferentes reactivos dan lugar a diferentes barreras de Energía potencial, de ahí que,

$$\text{Si } E_a \uparrow \implies \downarrow v \quad ; \quad E_a \downarrow \implies \uparrow v$$

1.4.2. CONCENTRACIÓN Y ESTADO FÍSICO DE LOS REACTIVOS

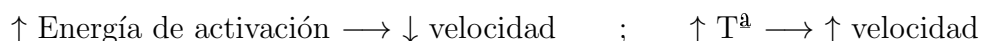
: Aplicando la teoría cinética, el número de choques es proporcional a la concentración de cada uno de los reactivos, de igual forma, la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de reactivos, por tanto,



En reacciones heterogéneas solo se produce reacción en la superficie de contacto por lo que la velocidad aumenta al aumentar la superficie de contacto del sólido. En la oxidación del hierro, ésta será mayor cuanto más finamente dividido se encuentre el hierro. En estado líquido o gas la superficie de contacto es mayor y sus reacciones son más rápidas que en estado sólido.

1.4.3. TEMPERATURA

: De igual forma, cuanto mayor es la temperatura más rápida es la velocidad de la reacción. La temperatura esta relacionada con la velocidad y energía de las partículas mediante la expresión $E = \frac{3}{2}kT$, siendo k , la constante de Boltzman y T la temperatura, por tanto, al aumentar la temperatura, aumenta la energía de las moléculas de la reacción y habrá un aumento de choques eficaces. Esto es la causa por la que muchas reacciones exotérmicas no se produzcan a T^a ambiente (debidas a su alta energía de activación) y sí, cuando por ejemplo salta una chispa. Sintetizando,



1.4.4. CATALIZADORES

:: Son sustancias químicas que modifican la velocidad de una reacción sin formar parte de los reactivos ni de los productos. Existen **catalizadores positivos** y **catalizadores negativos o inhibidores**, dependiendo de que aumenten o retrasen la reacción. El proceso por el cuál una reacción aumenta o disminuye su velocidad con el uso de catalizadores se denomina *catálisis*, hay de tres tipos:

- Catálisis homogénea: Reactivos y catalizador en el mismo estado de agregación (síntesis de NH_3).
- Catálisis heterogénea: Reactivos y catalizador en distinta fase (gases en sólidos).
- Catálisis enzimática: La gran mayoría de las reacciones bioquímicas.

El catalizador forma parte activa de la reacción sin consumirse en ella, forma compuestos lábiles intermedios que se descomponen rápidamente. No afectan al balance energético final de la reacción. con él hay que aportar menor energía inicial para producir la reacción.

1.5. PROBLEMAS RESUELTOS

1. Para la reacción en fase gaseosa $\text{CO} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}$ la ecuación de velocidad es $v = k[\text{NO}_2]^2$. Justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- a) La velocidad de desaparición del CO es igual que la velocidad de desaparición del NO_2 . Verdadero. Ambas velocidades coinciden, por cada mol de CO que desaparece también desaparece un mol de NO_2 .
- b) La constante de velocidad no depende de la temperatura porque la reacción se produce en fase gaseosa. Falso. La velocidad de cualquier reacción depende de la temperatura por que la constante de velocidad depende de la temperatura.
- c) El orden total de la reacción es dos. Verdadero. Según la Ley de velocidad de la reacción, el orden parcial del reactivo NO_2 es dos y coincide con el valor del orden total.
- d) Las unidades de la constante de velocidad serán $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Falso. Esas son las unidades de la velocidad, las de la contante de velocidad son,

$$[k] = \frac{l}{\text{mol} \cdot s}$$

2. Al aumentar la temperatura de la reacción de 25°C a 35°C la constante de velocidad se multiplica por 10. ¿Cuál es el valor de la energía de activación?

La energía de activación se relaciona con la constante mediante la ecuación de Arrhenius, $k = Ae^{-E_a/RT}$. Por tanto, si tenemos dos temperaturas y dos constantes de velocidad ($K_2 = 10k_1$), tenemos dos ecuaciones y dos incógnitas. Dividiendo y tomando logaritmos, nos queda

$$\frac{k_1 = Ae^{-E_a/RT_1}}{k_2 = Ae^{-E_a/RT_2}} \Rightarrow \ln \frac{1}{10} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow E_a = 175,43 \text{ kJ/mol}$$

3. La reacción $A + B \longrightarrow C$ es un proceso elemental, responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

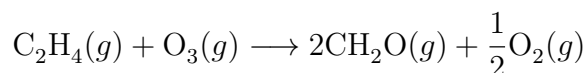
- a) ¿Cuáles son las unidades de la velocidad de reacción? La velocidad de cualquier reacción siempre tiene las mismas unidades, $v = \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$.
- b) Escriba la expresión de velocidad en función de las concentraciones. Según la Ley diferencial de velocidad tendríamos,

$$v = k[A][B]$$

Individualmente para cada reactivos habría que tomar la derivada de la concentración respecto del tiempo y dividido por sus respectivos coeficientes estequiométricos,

$$v = -\frac{d[A]}{dt} \quad v = -\frac{d[B]}{dt} \quad v = \frac{d[C]}{dt}$$

- c) Indique la molecularidad y los ordenes parciales de reacción. La reacción es un proceso elemental, por tanto, sus coeficiente estequiométricos indican el número de moléculas que colisionan, en este caso es una reacción unimolecular. Los ordenes parciales son 1 para cada uno de los reactivos.
- d) ¿Se modifica la velocidad de reacción si las concentraciones iniciales de A y B se mantienen constantes pero cambia la temperatura del experimento? Sabemos que para una reacción de orden uno la constante de velocidad no varía con la concentración inicial de los reactivos, pero la constante de velocidad depende exclusivamente de la temperatura. Por tanto, si cambia la temperatura cambia el valor de la velocidad de la reacción.
4. Uno de los principales irritantes oculares del smog es el formaldehído, CH_2O , que se forma en la reacción:



- a) Determina la ley de velocidad para la reacción.
- b) Determina la constante de velocidad, k .
- c) Calcula la velocidad de reacción cuando $[\text{C}_2\text{H}_4]$ y $[\text{O}_3]$ son ambas $3,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$[\text{C}_2\text{H}_4](\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$[\text{O}_3](\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	velocidad ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
$0,5 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$
$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-12}$
$1,0 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^{-12}$

- a) Mediante el método de las velocidades iniciales calculamos el orden parcial de cada reactivo y la Ley diferencial de velocidad de la reacción. Tomamos las dos primeras experiencias donde la concentración de ozono se mantiene constante, sustituimos en la ecuación de velocidad, dividimos ambas y hallamos el valor del orden parcial para el eteno. Después, cogemos otras dos experiencias distintas para hallar el orden parcial para el ozono.

$$\frac{v_1 = k[A]_1^\alpha[B]_1^\beta}{v_2 = k[A]_2^\alpha[B]_2^\beta} \Rightarrow \alpha = 1$$

$$\frac{v_1 = k[A]_1^\alpha[B]_1^\beta}{v_3 = k[A]_3^\alpha[B]_3^\beta} \Rightarrow \beta = 1$$

Quedando la ecuación de velocidad como $v = k[A][B]$

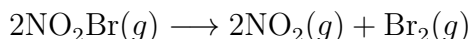
- b) Como ya tenemos todos los datos tomamos cualquier experiencia y calculamos el valor de la constante de velocidad,

$$v_1 = k[A]_1[B]_1 \Rightarrow k = 2000 \frac{l}{mol \cdot s}$$

- c) En esas condiciones el valor de la velocidad es,

$$v = 1,8 \cdot 10^{-10} \frac{mol}{ls}$$

5. El bromuro de nitrilo se descompone en dióxido de nitrógeno y bromo:



El mecanismo propuesto es,

- a) $2\text{NO}_2\text{Br}(g) \longrightarrow \text{NO}_2(g) + \text{Br}(g)$
 b) $2\text{NO}_2\text{Br}(g) + \text{Br}(g) \longrightarrow \text{NO}_2(g) + \text{Br}_2(g)$

Escribe la ecuación de velocidad predicha para este mecanismo suponiendo primero que la etapa a) es la rápida y después que la etapa b) es la rápida.

Si la etapa limitante de la velocidad es la etapa a), la ecuación de velocidad global se corresponderá con la velocidad de esta etapa

$$v_g = v_a = k_a[\text{NO}_2\text{Br}]^2$$

Ahora bien, vamos a considerar ahora que la etapa limitante de la velocidad es la etapa b). La ecuación de velocidad global se corresponde con la de la etapa b),

$$v_g = v_b = k_b[\text{NO}_2\text{Br}]^2[\text{Br}]$$

en este caso, la ecuación de velocidad contiene un intermedio de reacción que hay que eliminar de la expresión. Al ser la etapa b) limitante de la velocidad, la etapa a) alcanza un equilibrio entre la velocidad directa e inversa, de aquí podemos despejar el intermedio de la reacción y sustituirlo en la velocidad global,

$$v_a^d = v_a^i \Rightarrow k_a^d[\text{NO}_2\text{Br}]^2 = k_a^i[\text{NO}_2][\text{Br}] \Rightarrow [\text{Br}] = \frac{k_a^d[\text{NO}_2\text{Br}]^2}{k_a^i[\text{NO}_2]} = k_a' \frac{[\text{NO}_2\text{Br}]^2}{[\text{NO}_2]}$$

quedando la ecuación de velocidad global como

$$v_g = v_b = k_b[\text{NO}_2\text{Br}]^2[\text{Br}] \Rightarrow$$

$$\boxed{v_g = v_b = k_b k_a' \frac{[\text{NO}_2\text{Br}]^4}{[\text{NO}_2]}}$$