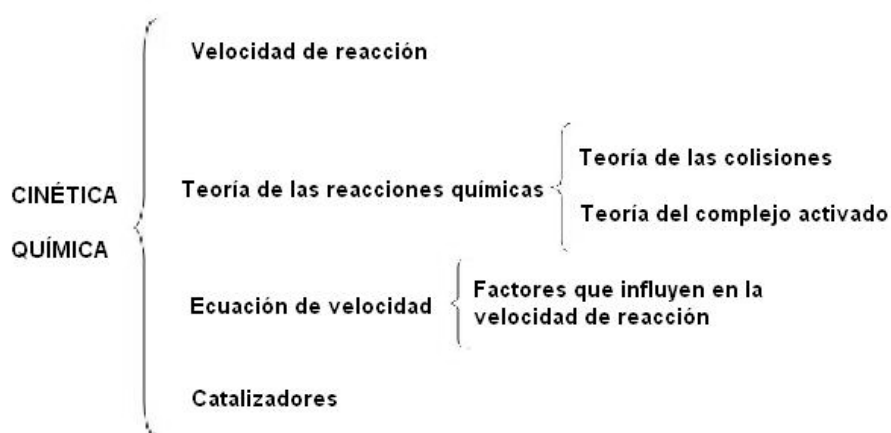


Unidad 5- Cinética Química

La **termodinámica** nos *permite* conocer *la espontaneidad ó no espontaneidad* de las reacciones, pero **no** nos informa de la **rapidez** con que tendrá lugar el proceso de transformación de los reactivos en productos: puede ser rápida, lenta, o incluso, puede no ocurrir nunca de modo apreciable. El estudio de estos aspectos es el objeto de la cinética química.

La **cinética química** es la parte de la química que trata de **la velocidad** con que suceden las reacciones, de **los factores** que influyen en ella y del **mecanismo** a través del cual los reactivos se transforman en productos.

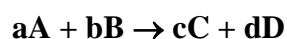


Velocidad de reacción: representa la rapidez con que tiene lugar la **transformación química** de unas sustancias, **los reactivos**, en otras distintas, **los productos**.

Velocidad media de una reacción se mide a partir de la **disminución** de la **concentración de un reactivo** o el **aumento** de la **concentración de un producto** en un intervalo de tiempo.

Las velocidades suelen medirse en moles por litro y segundo (**mol.L⁻¹.s⁻¹**.)

Supongamos la reacción homogénea:



Unidad 5- Cinética Química

Para que la velocidad de la reacción sea la misma tomando una u otra sustancia y que sea siempre positiva, las velocidades podrían ser expresadas de la siguiente manera:

$$V_{\text{media}} \text{ de reacción} = - \frac{1}{a} \cdot \Delta [A] / \Delta t = - \frac{1}{b} \cdot \Delta [B] / \Delta t$$

$$V_{\text{media}} \text{ de reacción} = \frac{1}{c} \cdot \Delta [C] / \Delta t = \frac{1}{d} \cdot \Delta [D] / \Delta t$$

Es decir la velocidad media de reacción no es constante, sino que varía según el intervalo de tiempo elegido, por lo que al comienzo de la reacción es más elevada y va disminuyendo gradualmente hasta llegar a ser nula cuando la reacción se completa.

- La **velocidad instantánea**: se expresa mediante la derivada de la concentración con respecto al tiempo de un reactivo o de un producto dividida por su correspondiente coeficiente estequiométrico y convertida en una cantidad positiva.

$$V_{\text{instantánea}} \text{ de reacción} = - \frac{1}{a} \cdot d[A] / \Delta t = - \frac{1}{b} \cdot d[B] / \Delta t$$

$$V_{\text{instantánea}} \text{ de reacción} = \frac{1}{c} \cdot d[C] / \Delta t = \frac{1}{d} \cdot d[D] / \Delta t$$

Existen dos teorías que proporcionan explicaciones razonables acerca de *cómo ocurren* las reacciones químicas y qué condiciones se requieren para ello.

- **Teoría de las colisiones**. Para que tenga lugar una reacción química debe producirse el **choque** o **colisión** de las partículas de los reactivos, sean éstas átomos, moléculas o iones.

Para que el choque sea **eficaz**, las partículas deben:

- Disponer de la **energía cinética suficiente** para que se realice el reordenamiento de los enlaces y la formación de una nueva sustancia.
- Colisionar con la debida **orientación**.

- **Teoría del complejo activado** o del estado de transición:

Cuando las moléculas de los reactivos se aproximan, experimentan una deformación que, en el choque, da lugar a *un estado intermedio de alta energía y corta duración*: el **complejo activado**

Unidad 5- Cinética Química

- La **energía de activación** es la energía adicional que deben absorber las moléculas de los reactivos para que, al colisionar, *lleguen a formar el complejo activado*.

La **ecuación de velocidad** o **ley de velocidad** es una expresión matemática que relaciona la velocidad instantánea de una reacción en un momento dado con las concentraciones de los reactivos presentes en ese momento.

$$v = K \cdot [A]^x \cdot [B]^y \dots\dots$$

v = Velocidad instantánea de la reacción

K = Constante de velocidad

[A] , [B],.... = Concentraciones molares de los reactivos en un instante dado.

x, y,...= Exponentes calculados de forma experimental, se les denomina *orden de reacción de esos reactivo*

El **orden de una reacción respecto de un reactivo** es el exponente al que se eleva la concentración de éste en la ecuación de velocidad.

El **orden global de una reacción** es la suma de los exponentes a los que están elevadas las concentraciones de los reactivos en la ecuación de velocidad.

Factores que influyen en la velocidad de reacción:

- **Temperatura** de reacción. Por regla general, la elevación de la temperatura produce un importante aumento de la velocidad de reacción. La **ecuación de Arrhenius** relaciona la constante de velocidad, K, con la temperatura:

$$K = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

A = Factor que tiene en cuenta la frecuencia de las colisiones en la reacción y cuyas unidades son las de la constante K. (cuando las moléculas son complejas, la orientación en que se produce la colisión también influye)

e = Número **e**, base de los logaritmos neperianos. (2,7182812....)

E_a = Energía de activación (J.mol⁻¹)

Unidad 5- Cinética Química

$R =$ Constante de los gases ($8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$T =$ Temperatura absoluta (K).

- **Concentración de los reactivos.** Un aumento de la concentración de los reactivos favorece la velocidad de reacción.
- **Naturaleza química** de las sustancias.
- **Estado físico.**
- **Grado de división** de los sólidos.
- Uso de **catalizador.** Un catalizador es una sustancia que, estando presente en una reacción química, produce una variación en la energía de activación, y como consecuencia una variación de su velocidad, *sin ser consumida durante el transcurso de aquella.*

Muchas reacciones suceden a través de etapas intermedias o **reacciones elementales** que no constan en la ecuación estequiométrica y que configuran el llamado **mecanismo de reacción.**

La **molecularidad** de una reacción elemental es el número de átomos o moléculas independientes que intervienen en ella.

La **etapa determinante** de la velocidad en un mecanismo de reacción es la reacción elemental que, por ser *suficientemente lenta*, determina la velocidad de la reacción global.

Unidad 5- Cinética Química

Preguntas de teoría:

1.1- El $\text{Cl}_2(\text{g})$ puede obtenerse por oxidación de *cloruro de hidrógeno* en fase gaseosa:



Razona si para incrementar el rendimiento del $\text{Cl}_2(\text{g})$ lo más conveniente es:

- a) Aumentar la presión manteniendo constante la temperatura.
- b) Reducir la concentración de **HCl**.
- c) Disminuir la presión manteniendo constante la temperatura.
- d) Aumentar la concentración de agua.

1.2- Respecto a la velocidad de una reacción:

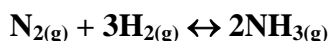
- a) ¿Qué término se modifica por el uso de un catalizador?
- b) ¿qué influencia ejercerá la temperatura? “Razonar” como influyen en la velocidad.

1.3 - Conceptos de velocidad de reacción y energía de activación. Significado de la ecuación de Arrhenius.

1.4 - Explique los siguientes conceptos cinéticos:

- a) Velocidad de reacción
- b) Ley de velocidad.
- c) Energía de activación.
- d) Orden de reacción.

2. – Supuesto un comportamiento ideal de los gases en la síntesis del amoníaco:



- a) Exprese las constantes **K_p** y **K_c** para esta reacción y la relación entre ambas.
- b) ¿Cómo afectaría un aumento de la presión, a temperatura constante, a la composición y a la constante de equilibrio **K_p** ?

Unidad 5- Cinética Química

Respuestas de las preguntas de teoría

1.1- El $\text{Cl}_2(\text{g})$ puede obtenerse por oxidación de *cloruro de hidrógeno* en fase gaseosa:



Razona si para incrementar el rendimiento del $\text{Cl}_2(\text{g})$ lo más conveniente es:

- a) Aumentar la presión manteniendo constante la temperatura.
- b) Reducir la concentración de **HCl**.
- c) Disminuir la presión manteniendo constante la temperatura.
- d) Aumentar la concentración de agua.

Solución:

a) Aumentar la presión manteniendo constante la temperatura

Un aumento de la presión supone un aumento del número de moléculas por unidad de volumen. El sistema contrarresta este efecto disminuyendo el número de moléculas por unidad de volumen, para lo cual se desplazará hacia la derecha.



$$Q_c = \frac{(n(\text{Cl}_2) / V)^2 \cdot (n(\text{H}_2\text{O}) / V)^2}{(n(\text{HCl}) / V)^4 \cdot (n(\text{O}_2) / V)}$$

$$Q_c = V \cdot \frac{(n(\text{Cl}_2))^2 \cdot (n(\text{H}_2\text{O}))^2}{(n(\text{HCl}))^4 \cdot (n(\text{O}_2))}$$

Si aumenta la presión, disminuye el volumen V , el cociente de reacción disminuiría, siendo $Q_c < K_c$. Para que llegue a ser $Q_c = K_c$, deben aumentar los moles de $n(\text{Cl}_2)$ y los de $n(\text{H}_2\text{O})$, es decir, debe desplazarse hacia la derecha.

b) Reducir la concentración de **HCl**.

Si se reduce la concentración de $[\text{HCl}]$, el sistema se desplaza en el sentido que aumente $[\text{HCl}]$, es decir, hacia la izquierda.

$$\text{Como } Q_c = V \cdot \frac{(n(\text{Cl}_2))^2 \cdot (n(\text{H}_2\text{O}))^2}{(n(\text{HCl}))^4 \cdot (n(\text{O}_2))}$$

Si se reduce la concentración de $[\text{HCl}]$, será $Q_c > K_c$

Para que Q_c sea igual a K_c , debe aumentar el denominador, $n(\text{HCl})$ y $(n(\text{O}_2))$, para la cual el sistema se desplaza a la izquierda.

Unidad 5- Cinética Química

c) Disminuir la presión manteniendo constante la temperatura.

Una disminución de la presión supone una disminución del número de moléculas por unidad de volumen. El sistema contrarresta este efecto aumentando el número de moléculas por unidad de volumen, para lo cual se desplazará hacia la izquierda.



$$Q_c = \frac{(n(\text{Cl}_2) / V)^2 \cdot (n(\text{H}_2\text{O}) / V)^2}{(n(\text{HCl}) / V)^4 \cdot (n(\text{O}_2) / V)}$$

$$Q_c = V \cdot \frac{(n(\text{Cl}_2))^2 \cdot (n(\text{H}_2\text{O}))^2}{(n(\text{HCl}))^4 \cdot (n(\text{O}_2))}$$

Si disminuye la presión, aumenta el volumen V, el cociente de reacción aumentaría, siendo $K_c < Q_c$. Para que llegue a ser $Q_c = K_c$, deben disminuir las moles de $n(\text{Cl}_2)$ y las de $n(\text{H}_2\text{O})$, es decir, debe desplazarse hacia la izquierda.

d) Aumentar la concentración de agua.

Si se aumenta la concentración de $[\text{H}_2\text{O}]$, el sistema se desplaza en el sentido que disminuya $[\text{H}_2\text{O}]$, es decir, hacia la izquierda.

$$\text{Como } Q_c = V \cdot \frac{(n(\text{Cl}_2))^2 \cdot (n(\text{H}_2\text{O}))^2}{(n(\text{HCl}))^4 \cdot (n(\text{O}_2))}$$

Si se aumenta la concentración de $[\text{H}_2\text{O}]$, será $Q_c > K_c$

Para que Q_c sea igual a K_c , debe aumentar el denominador, $n(\text{HCl})$ y $(n(\text{O}_2))$, para la cual el sistema se desplaza a la izquierda.

1.2- Respecto a la velocidad de una reacción:

a) ¿Qué término se modifica por el uso de un catalizador?

b) ¿Qué influencia ejercerá la temperatura? “Razonar” como influyen en la velocidad.

Solución:

a) ¿Qué término se modifica por el uso de un catalizador?

El término se modifica es la Energía de activación y como la ecuación de Arrhenius relaciona la constante de velocidad de la reacción con la Energía de activación:

$$K = A \cdot e^{-E_a / RT}$$

Siendo K la constante de velocidad de la reacción,

Unidad 5- Cinética Química

A una constante llamada factor de frecuencia,

E_a la energía de activación,

R la constante de los gases y T la temperatura.

Por lo que si el catalizador es positivo, disminuye la E_a , haciendo que K aumente y por lo tanto también aumenta la velocidad, pues según la ley de velocidad sabemos que:

$$v = K [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

Pero si el catalizador es negativo(veneno), sucede todo lo contrario, aumenta E_a , haciendo que K disminuya y por lo tanto también disminuye la velocidad.

b) ¿Qué influencia ejercerá la temperatura? “Razonar” como influyen en la velocidad.

La ecuación de Arrhenius relaciona la constante de velocidad de la reacción con la temperatura:

$$K = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

Siendo K la constante de velocidad de la reacción

A una constante llamada factor de frecuencia

E_a la energía de activación

R la constante de los gases y T la temperatura.

*Por lo que un aumento de T puede **aumentar la velocidad** en una reacción química, ya que al ser el exponente negativo si disminuye el valor absoluto de la fracción, se consigue un valor mayor de K y por lo tanto también aumenta la velocidad, pues según la ley de velocidad sabemos que:*

$$v = K [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

1.3 - Conceptos de velocidad de reacción y energía de activación. Significado de la ecuación de Arrhenius.

Solución:

1.3 - Velocidad de reacción se define como *la cantidad de producto que se forma por unidad de tiempo en una reacción química, o la cantidad de reactivo que desaparece por unidad de tiempo.*

Unidad 5- Cinética Química

Energía de activación *se llama a la mínima energía de movimiento de las moléculas necesaria para que se produzca la reacción química.*

La ecuación de Arrhenius relaciona la constante de velocidad de la reacción con la temperatura:

$$K = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

*Siendo **K** la constante de velocidad de la reacción,*

A una constante llamada factor de frecuencia,

E_a la energía de activación,

R la constante de los gases y T la temperatura.

*Un aumento de 10°C puede **duplicar la velocidad** en una reacción química.*

1.4 - Explique los siguientes conceptos cinéticos:

- a) Velocidad de reacción
- b) Ley de velocidad.
- c) Energía de activación.
- d) Orden de reacción.

Solución:

a) **Velocidad de reacción** se define como *la cantidad de producto que se forma por unidad de tiempo en una reacción química, o la cantidad de reactivo que desaparece por unidad de tiempo.* Estas dos formas de expresar la velocidad tendrán, naturalmente, signo contrario.

a. **La ley de velocidad** expresa la relación que existe entre la velocidad de una reacción química y las concentraciones de los reactivos. Esta relación se determina experimentalmente, y para una reacción general del tipo:



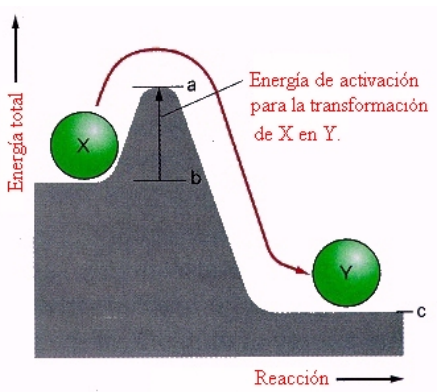
Toma la forma: $v = K [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$

Siendo **K** *la constante de velocidad*, valor característico para cada reacción química. Su valor varía sensiblemente con la temperatura, **α** y **β** *son los órdenes de reacción respecto al reactivo A y B. respectivamente.*

Unidad 5- Cinética Química

- b. La energía de activación, E_a , es la energía que necesitan los reactivos para formar el compuesto activado, es decir, la barrera de energía que han de salvar las moléculas para que se produzca la reacción química.

Si la energía cinética de la molécula no es como mínimo igual a la E_a no se producirá reacción y las moléculas no se verán químicamente alteradas.



- c. Orden de reacción.

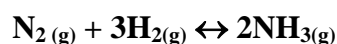
El orden de reacción está definido como la suma de los exponentes de las concentraciones en la ley de velocidad de la reacción.

Este es también llamado orden total de reacción, pues el orden depende del reactivo que se analice. El orden de las reacciones se determina experimentalmente.

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

Así el orden parcial con respecto al reactivo A, será α , y el orden parcial con respecto al reactivo B, será β , y el orden total de la reacción será la suma de los órdenes parciales, $\alpha + \beta$.

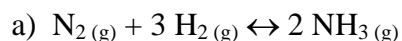
2. – Supuesto un comportamiento ideal de los gases en la síntesis del amoníaco:



- a. Exprese las constantes K_p y K_c para esta reacción y la relación entre ambas.
- b. ¿Cómo afectaría un aumento de la presión, a temperatura constante, a la composición y a la constante de equilibrio K_p ?

Unidad 5- Cinética Química

Solución:



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}$$

La relación entre ambas:

$$K_c = K_p (\text{RT})^{-\Delta n} = K_p (\text{RT})^{-(-2)}$$

- b) *La constante K_p sólo es función de la temperatura. Si ésta permanece constante, K_p no varía aunque aumente la presión.*

*A la composición si le afecta una variación de presión. Al aumentar la presión, por el principio de Le Chatelier, el volumen disminuye, o lo que es lo mismo, disminuye el número de moles. Es decir, la reacción evoluciona **hacia la derecha**, que es donde el número de moles es menor; de esta manera la concentración de amoníaco **aumenta** y disminuyen las concentraciones de nitrógeno e hidrógeno.*

Unidad 5- Cinética Química

PREGUNTAS SOBRE CINÉTICA QUÍMICA

- 1.- ¿Cómo medirías la velocidad de una reacción?
- 4.- ¿Puede existir una reacción que no presente energía de activación? ¿Sería muy rápida?
- 7.- ¿Qué es la etapa controladora de la velocidad?
- 8.- ¿Qué es el mecanismo de una reacción?
- 9.- ¿Por qué la reacción: $3 A + B \rightarrow \text{Productos}$, es seguramente una reacción de varias etapas?
- 10.- ¿Qué se entiende por molecularidad?
- 12.- Cuando una reacción llega al equilibrio, ¿se para? ¿Cómo podrías comprobarlo?
- 13.- Para que una reacción alcance el equilibrio, ¿es necesario que se realice en un recipiente cerrado?
- 14.- ¿Qué factores pueden alterar el valor de K_p ?
- 15.- ¿Qué tipo de reacciones tienen $K_p = K_c$?
- 17.- ¿Cuál es el valor de G de una reacción que ha llegado al equilibrio? ¿Y antes de llegar a él?
- 18.- Al aumentar la temperatura, ¿aumenta o disminuye la constante de equilibrio de las reacciones?
- 20.- En un proceso industrial, ¿es deseable que la reacción de obtención de un producto alcance el equilibrio?