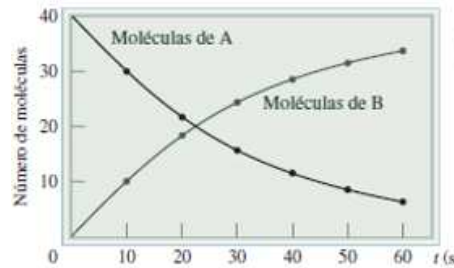


CINÉTICA QUÍMICA



Para que una reacción química tenga lugar, es necesario que esté favorecida termodinámicamente y que transcurra a una velocidad suficiente. La cinética química estudia la velocidad a la que ocurren las reacciones químicas, los factores que la determinan y las teorías que explican cómo ocurren dichas reacciones.

En una reacción química, los reactivos se van transformando en productos con el paso del tiempo. La velocidad de reacción permite medir como varían las cantidades de reactivos y productos a lo largo del tiempo. En lugar de cantidad de sustancia (moles) se utilizan concentraciones (mol/L) y como unidad de tiempo el segundo, por lo tanto la velocidad de reacción se expresa normalmente el $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$



Rapidez de la reacción $A \rightarrow B$ representada como la disminución de las moléculas de A con el tiempo y como el incremento de las moléculas de B con el tiempo.

$$\text{rapidez} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

Velocidad de reacción: representa la variación en el tiempo de la concentración de una sustancia determinada, reactivo o producto, que interviene en una reacción.

Para la reacción: $aA + bB \rightarrow cC + dD$ la velocidad de reacción se puede expresar:

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

La V_R varía bastante con el tiempo, lo que hace que tengamos que utilizar el concepto de velocidad instantánea (derivada de la concentración de un reactivo o de un producto con respecto al tiempo en el momento considerado).

En la reacción $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$, las concentraciones de N_2 y H_2 disminuyen con el tiempo (-) pero por cada mol de N_2 se consumen 3 moles de $H_2 \Rightarrow$ la velocidad de desaparición del H_2 será 3 veces mayor que la del N_2 . La $[NH_3]$ aumenta con el tiempo (+) y por cada mol de N_2 se forman 2 de $NH_3 \Rightarrow$ la velocidad de formación del NH_3 será doble de la velocidad de desaparición del N_2 .

$$v = -\frac{d[N_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{dt}$$

Para que la V_R tenga un significado unívoco y que su valor no dependa del reactivo o producto elegido, se toma como V_R la derivada de la concentración con respecto al tiempo, de cualquier reactivo o producto, dividida por su coeficiente estequiométrico y convertida en un número positivo.

Orden	Ley de rapidez	Ecuación de tiempo vs. concentración	Vida media
0	rapidez = k	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$\frac{[A]_0}{2k}$
1	rapidez = k[A]	$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$	$\frac{0.693}{k}$
2	rapidez = k[A] ²	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{k[A]_0}$

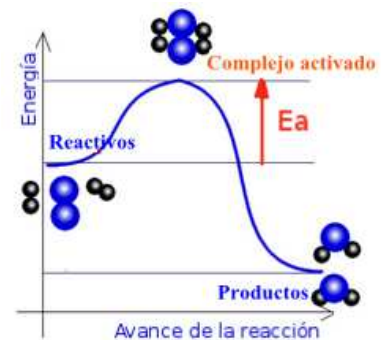
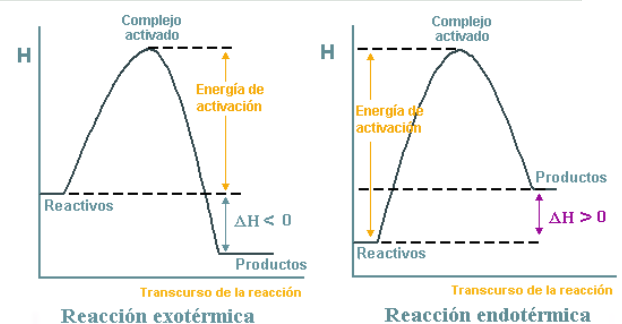
La **vida media** en una reacción: es otra forma de medir la rapidez de ésta: *tiempo* necesario para que la concentración de un reactivo disminuya a la mitad de su valor inicial.

TEORÍAS DE LAS REACCIONES QUÍMICAS:

a) **TEORÍA DE COLISIONES:** Lewis (1917) las moléculas chocan entre sí y en las colisiones se puede producir un reordenamiento de los enlaces. Para que la reacción progrese, sólo son válidos los choques eficaces, aquellos en los que las moléculas tienen la energía cinética suficiente y la orientación adecuada.



b) **TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN o del complejo activado:** Eyring (1935) completa la teoría anterior: la reacción transcorre a través de un intermedio, un estado de transición en el que se forma un complejo activado, una especie química muy inestable, formada por moléculas que han chocado y en el que algunos enlaces se han relajado y se han empezado a formar otros. La formación del complejo activado, supone remontar una barrera energética, la **ENERGÍA DE ACTIVACIÓN**, para que la reacción transcurra. Si la E_A es baja, habrá muchas moléculas que superen esta barrera y la reacción será rápida. Si la E_A es alta, habría pocas moléculas que la superen y hay que dar a los reactivos una cantidad mínima de energía para que la reacción se inicie.



ECUACIÓN DE VELOCIDAD

Para la reacción: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

La ley de velocidad o ecuación de velocidad, es la expresión matemática que relaciona la rapidez de una reacción con la constante de velocidad (k) y la concentración de los reactivos, elevadas a algún exponente. Se determina experimentalmente.

α, β = números enteros o fraccionarios que se hallan experimentalmente y que no tienen por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos a y b de la ecuación ajustada.

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

α = orden parcial respecto al reactivo A
 β = orden parcial respecto al reactivo B
 K = cte de velocidad (no tiene unidades determinadas, depende de los valores de α y β)
 v = velocidad de reacción ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

$$\alpha + \beta = \text{orden global de reacción}$$

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN.



- **Naturaleza y estado físico de los reactivos:** Las reacciones en las que todas las sustancias están en el mismo estado, disolución o gas, (homogéneas), son más rápidas que aquellas en las que hay reactivos sólidos o en un estado físico diferente (heterogéneas) ya que éstas se producen en la superficie de contacto y la velocidad de reacción dependerá del área de dicha superficie. En el caso de reactivos sólidos, la velocidad aumenta al aumentar el grado de división de éstos.

- **Concentración de los reactivos:** Según la T. de colisiones para que se produzca una reacción tienen que chocar entre si las moléculas de los reactivos y lógicamente a mayor concentración mayor nº de colisiones y en consecuencia, mayor velocidad de reacción. En las reacciones entre gases la presión es proporcional al nº de moléculas por lo que si aumenta la presión aumentan los choques entre las moléculas y en consecuencia aumenta la velocidad de reacción.
- **Temperatura:** a mayor temperatura, mayor es la energía cinética de las moléculas y por ello habrá más probabilidad de que los choques tengan la energía necesaria para romper los enlaces en los reactivos y formar enlaces nuevos, dando los productos. Al aumentar la temperatura aumenta el nº de moléculas que pueden superar en los choques la barrera energética que supone la energía de activación E_A . La **ecuación de Arrhenius** relaciona la constante de velocidad con la temperatura, para una reacción.

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

Ley de Arrhenius

E_a = energía de activación (J/mol)
 R = constante de los gases = 8,31 J/mol·K
 A = factor de frecuencia (frecuencia de colisiones)

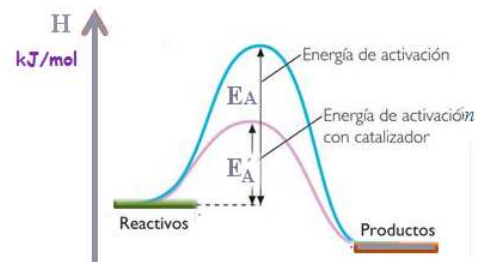
- Un aumento de temperatura implica un aumento de K y por tanto un aumento de la velocidad de reacción.
- Una disminución en la E_A implica un aumento de K y por consiguiente un aumento de la velocidad de reacción.

Esta otra ecuación relaciona las constantes de rapidez k_1 y k_2 a las temperaturas T_1 y T_2 y permite calcular la energía de activación o encontrar el valor de k a otra temperatura si se conoce la E_A .

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

- **Catalizadores:** sustancias que en cantidades muy pequeñas, varían mucho la velocidad de una reacción sin consumirse en el proceso y sin sufrir ninguna alteración química permanente (catálisis). Pueden hacer que aumente la V_R (catalizador positivo) o que disminuya (catalizador negativo).

Los catalizadores positivos $\uparrow V_R$ proporcionando un mecanismo alternativo para la reacción, con menor E_A pero sin alterar el estado de equilibrio ni afectar a las variables termodinámicas, no alteran ni ΔH ni ΔG , sólo reduce el tiempo en alcanzar el equilibrio.



TIPOS DE CATÁLISIS:

- **Catálisis homogénea:** si el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos, generalmente líquida.
- **Catálisis heterogénea:** si el catalizador y los reactivos están en fases diferentes: el catalizador suele ser un sólido con gran desarrollo superficial, que adsorbe en su superficie a los reactivos, relajando y debilitando sus enlaces y favoreciendo por tanto la reacción para terminar con la última etapa que es la desorción de los productos. Los catalizadores heterogéneos pueden ser metales de transición finamente divididos, óxidos de dichos metales o zeolitas.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \xrightarrow{Fe/Al_2O_3/K_2O} 2NH_3(g)$$
- **Catálisis enzimática:** la que llevan a cabo ciertas proteínas (enzimas) en numerosas reacciones bioquímicas. Las enzimas (catalizadores biológicos) se caracterizan por su alta especificidad (se unen a un determinado sustrato y no a otro) y eficacia para aumentar la velocidad de reacción. El reactivo (sustrato) encaja perfectamente en un punto de la superficie de la enzima, como una llave en una cerradura. Una vez unidos, la enzima cambia su configuración, rompiendo enlaces del sustrato, se produce la reacción y se liberan productos.

$$E + S \longrightarrow ES \longrightarrow E + P$$

MECANISMOS DE REACCIÓN.

Es la secuencia de las diferentes etapas (**reacciones elementales**) que conforman el avance de la reacción global a nivel molecular. En la secuencia, pueden aparecer sustancias que ni son reactivos ni productos y que se llaman *intermedios* de reacción.

Para una reacción elemental, la **molecularidad** es el número de especies químicas (moléculas, átomos) que intervienen en ella; suelen ser 1, 2 o 3 y además en ella α y β coinciden con los coeficientes estequiométricos de la ecuación ajustada.

La **etapa determinante de la V_R** en un mecanismo, es la reacción elemental más lenta, pues mientras ésta no concluya la reacción global no puede finalizar.

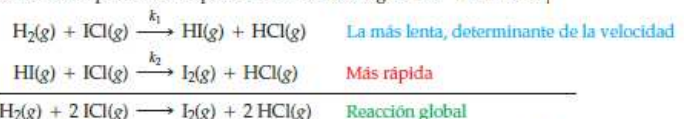
De esta forma, se puede saber si el mecanismo propuesto para una reacción es o no coherente con la ley de velocidad obtenida experimentalmente: en el ejemplo, la etapa lenta o limitante de la velocidad de reacción es la primera, pues es la que controla la velocidad. El HI tras formarse en la 1ª etapa se consume en la 2ª, es pues un intermedio de reacción.

La siguiente reacción tiene una ley de velocidad de segundo orden:



La reacción no ocurre en una sola etapa elemental, porque si así fuera la ley de velocidad sería de tercer orden: Velocidad = $k[H_2][ICl]^2$. La ley de velocidad observada se obtendrá si la etapa determinante de la velocidad involucra la reacción bimolecular del H_2 con el ICl.

Una secuencia posible de etapas elementales es la siguiente: mecanismo 1



La ley de velocidad predicha por este mecanismo, velocidad = $k_1[H_2][ICl]$, concuerda con la ley de velocidad observada.