

Material Complementario PRÁCTICO 10

ASPECTO DINÁMICO DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

La **Cinética Química** es la parte de la química que estudia:

- La velocidad o rapidez de las reacciones químicas;
- El mecanismo (fases o etapas) de la reacción;

La velocidad de una reacción es la rapidez con que se da la transformación de unas sustancias (los reactivos) en otras distintas (los productos).



$$\text{Velocidad de reacción: } v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{r} \frac{d[R]}{dt} = \frac{1}{s} \frac{d[S]}{dt} \quad (M/s)$$

ECUACIÓN O LEY DE VELOCIDAD

Es una expresión matemática que relaciona la velocidad instantánea de una reacción (en un momento determinado) con las concentraciones de reactivos presentes en ese momento.

Se determina de forma experimental (no hay una fórmula general válida para todas) y para una reacción genérica del tipo:



Ecuación cinética de una reacción química (o ley diferencial de la velocidad):

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \quad (\text{sólo reactivos})$$

k: constante cinética o de la velocidad (sólo depende de T, sus unidades dependen del orden total)

α, β, γ : órdenes parciales de reacción

(Se obtienen experimentalmente, no tienen porque coincidir con los coeficientes estequiométricos de la reacción).

¡ATENCIÓN!: Los **exponentes** de la ecuación o ley de velocidad sólo **coinciden** con los **coeficientes estequiométricos** si la reacción es un **PROCESO ELEMENTAL** (que no posee etapas o fases intermedias y se produce un sólo estado de transición).

$$\text{Orden de reacción} = \Sigma \text{ órdenes parciales}$$

INTEGRACIÓN DE LA ECUACIÓN CINÉTICA:

- Orden cero:** $[A]_0 = [A] - kt$ $t_{\text{medio}} = \frac{[A]_0}{2k}$
- Primer orden:** $[A] = [A]_0 e^{-kt}$ $t_{\text{medio}} = \frac{\ln 2}{k}$
- Segundo orden:** $[A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 kt}$ $t_{\text{medio}} = \frac{1}{k[A]_0}$



$$v = k [A]^2 [B]$$

Reacción de 2º orden con respecto a A, de 1º orden con respecto a B y de orden 0 con respecto a C. Cinética global de 3º orden.

TEORÍA DE CHOQUES O COLISIONES

Para que tenga lugar una reacción química ha de producirse un choque o colisión entre las partículas de los reactivos (átomos, moléculas, radicales o iones), pero **para que este choque sea eficaz** (es decir, rompa los enlaces de los reactivos y forme otros nuevos de los productos):

- 1) las partículas han de tener la energía cinética suficiente; y
- 2) las partículas han de chocar con la orientación adecuada.

TEORÍA DEL COMPLEJO ACTIVADO o del ESTADO DE TRANSICIÓN

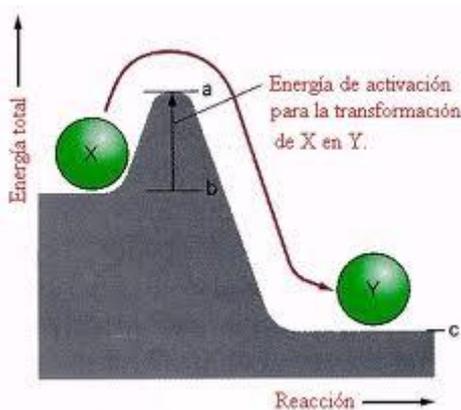
Cuando las partículas de reactivos chocan durante una reacción química,

- 1) Se forma una nueva especie química intermedia llamada complejo activado o estado de transición;
- 2) En el que los enlaces de los reactivos se están rompiendo y los de los productos se están formando;
- 3) Que tiene mayor energía que las partículas de reactivos y productos y por tanto es menos estable que ellos.

La energía que han de adquirir las partículas de reactivos para formar el complejo activado se llama **energía de activación (Ea)**, y es una magnitud muy importante, ya que:

- A) Las reacciones que tienen una **energía de activación PEQUEÑA** serán en general **rápidas**
- B) Las reacciones que tienen una **energía de activación GRANDE** serán en general **lentas**

Por tanto, la **energía de activación** es la barrera de energía que han de superar las partículas de los reactivos para romper sus enlaces y formar los productos.



ECUACIÓN DE ARRHENIUS

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

Ea: energía de activación $R = 1.987 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

Si trabajamos a distintas temperaturas obtenemos:

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

Factores que influyen en la velocidad de una reacción:

Cuanto más fuerte sean los enlaces intermoleculares, más lenta será la reacción.

- 1) Sustancias covalentes, reacciones lentas a Temperatura ordinaria.
- 2) Sustancias iónicas disueltas, reacciones rápidas a T ordinaria.
- 3) Grado de división de los reactivos. Para que una reacción sea rápida, la superficie de contacto entre los reactivos debe ser máxima. Esto se consigue cuanto más libres estén las moléculas. El contacto entre gases > líquidos > sólidos, y estos mayor cuanto más finamente estén divididos.
- 4) La concentración. Al aumentar la concentración, aumenta el número de moléculas reaccionantes por unidad de volumen, lo que provoca un aumento en el número de choques aumentando la velocidad de la reacción.
- 5) La presión. Propiedad importante solo para reacciones en fase gaseosa. Al aumentar la presión parcial aumenta la concentración, favoreciéndose la reacción.
- 6) La temperatura, Si aumenta la temperatura, aumenta la energía cinética de las moléculas reaccionantes y como consecuencia una mayor efectividad de las colisiones intermoleculares, aumentando la velocidad de la misma. La relación entre la velocidad de la reacción y la temperatura la expresa la ecuación de Arrhenius.

Si T aumenta → K aumenta → v aumenta

Si T disminuye → K disminuye → v disminuye

- 7) Catalizadores: sustancias ajenas a una reacción cuya presencia modifica la velocidad de la misma sin que ella experimenten alteración permanente alguna, no interviene en su estequiometría ni se consume. La reacción procede por un camino distinto con una E_a diferente.