

CINÉTICA QUÍMICA

Química 2.º Bach

Rodrigo Alcaraz de la Osa y Ángela Alcaraz de la Osa

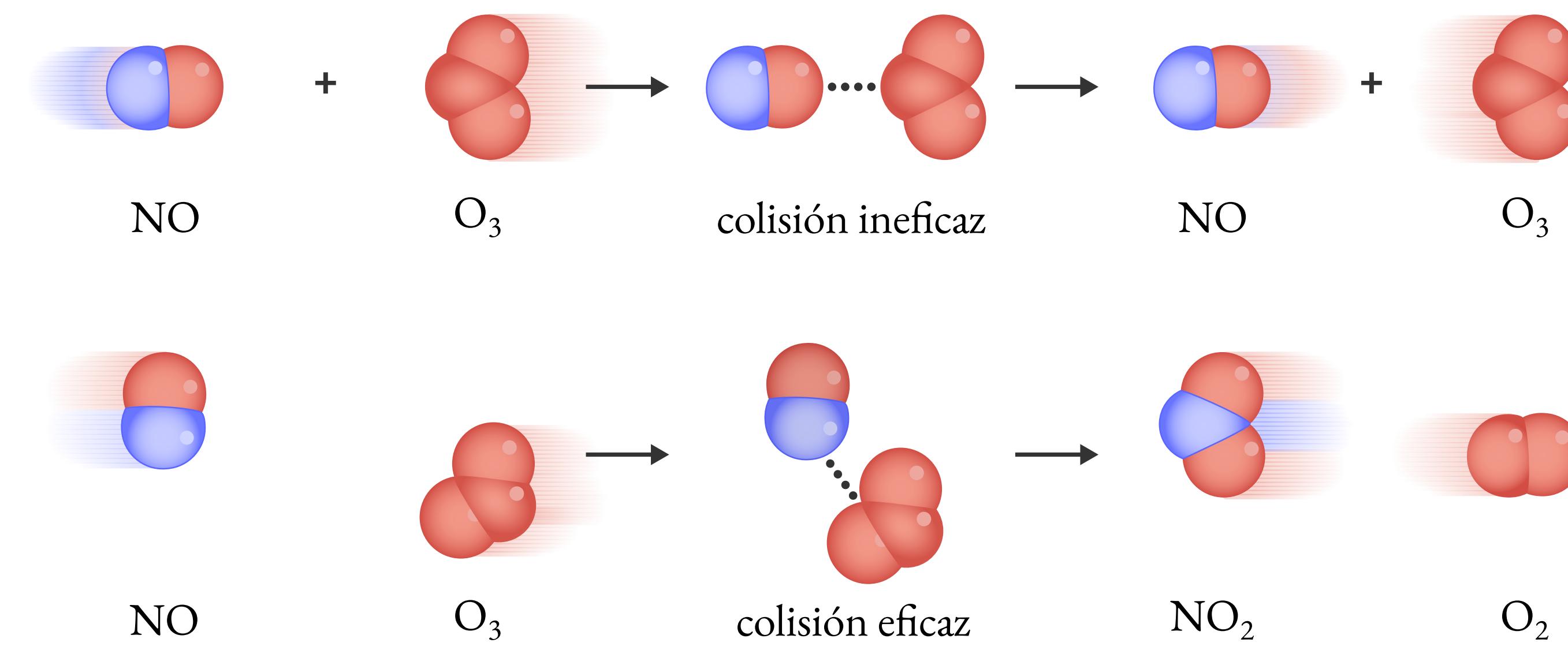


La **CINÉTICA QUÍMICA** es la rama de la **química física** que se ocupa de **comprender las velocidades** de las **reacciones químicas**.

Teorías de las reacciones químicas

Teoría de las colisiones

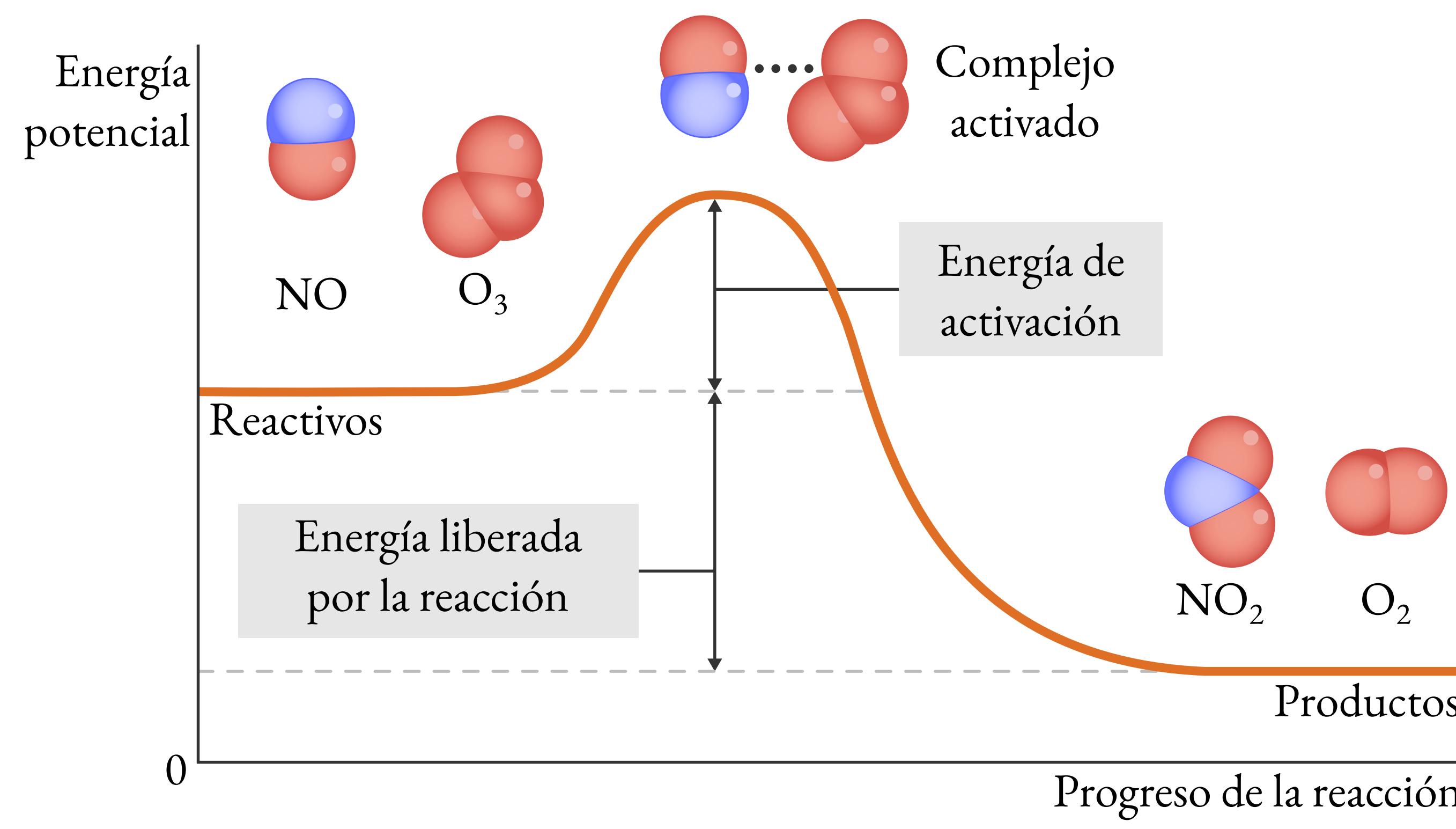
La **TEORÍA DE LAS COLISIONES**, propuesta por Lewis en 1918, explica una reacción desde el **PUNTO DE VISTA DINÁMICO**. Nos dice que las reacciones se producen a partir de choques entre las moléculas de los reactivos. Para que estos choques sean **EFICACES**, las moléculas han de tener suficiente energía (**ENERGÍA DE ACTIVACIÓN**) y una orientación adecuada.



Adaptada de <https://www.coursehero.com/sg/general-chemistry/collision-theory/>

Teoría del estado de transición o del complejo activado

La **TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN**, propuesta por Henry Eyring en 1935, explica una reacción química desde el **PUNTO DE VISTA ENERGÉTICO**. Cuando las moléculas de los reactivos chocan, dan lugar a un **ESTADO DE TRANSICIÓN**, muy inestable, donde se forma un **COMPLEJO ACTIVADO**, en el que unos enlaces se están formando y otros rompiendo.



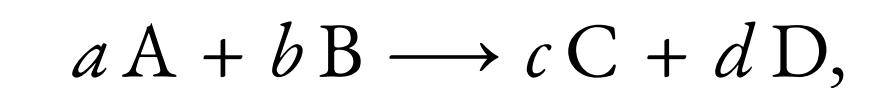
Adaptada de <https://www.coursehero.com/sg/general-chemistry/collision-theory/>

Mecanismos de reacción

El **mecanismo** de una **reacción** es el conjunto de procesos o reacciones elementales por los que se produce el cambio químico global. Las especies que no aparecen en la reacción global se denominan **intermedios de reacción**, ya que se producen en un proceso elemental pero se consumen en otro. La velocidad de una reacción viene determinada por la reacción elemental más lenta, llamada **etapa limitante** o **controlante** de la **velocidad**.

Velocidad de reacción

Es la **velocidad** a la que **ocurre** una **reacción química**. En una **ecuación química** general:



a, b, c y *d* representan los **coeficientes estequiométricos** mientras que *A, B, C* y *D* representan los **símbolos químicos** de los átomos o la **fórmula molecular** de los compuestos que reaccionan (lado izquierdo) y los que se producen (lado derecho).

Definimos la **velocidad instantánea de reacción**, *v*, como:

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

donde [] representa **concentración**, medida en mol L⁻¹. En general, la velocidad de una reacción química disminuye con el tiempo y se determina experimentalmente, midiendo la concentración a intervalos de tiempo conocidos.

Ecuaciones cinéticas

Relacionan la **velocidad de reacción** con la **concentración** de los **reactivos**:

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

donde *k* es la constante de velocidad ($\uparrow k \rightarrow \uparrow v$, notar que *k* aumenta exponencialmente con la temperatura); [A] y [B] las concentraciones (molares) de los reactivos; *n* y *m* son los órdenes de reacción parciales (orden total = *n* + *m*). En el caso de **reacciones elementales** (una sola etapa), los órdenes parciales coinciden con los coeficientes estequiométricos, por lo que el orden total coincide con la **molecularidad**.

Orden	Reacción	Ecuación	Ejemplo
Cero	A → Productos	$v = k[A]^0 = k$	Oxidación de metales
Uno	A → Productos	$v = k[A]$	Reacciones catalizadas por enzimas $H_2O_2(l) \rightarrow H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(g)$ $v = k[H_2O_2]$
Dos	A + B → Productos	$v = k[A][B]$	$NO_3(g) + NO(g) \rightarrow 2 NO_2(g)$ $v = k[NO_3][NO]$
	A → Productos	$v = k[A]^2$	$HI(g) \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}I_2(g)$ $v = k[HI]^2$
	A + B + C → Productos	$v = k[A][B][C]$	
Tres	A + B → Productos	$v = k[A]^2[B]$	$2 NO(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2 NOCl(g)$ $v = k[NO]^2[Cl_2]$
	A → Productos	$v = k[A]^3$	

Vida media o periodo de semireacción $t_{1/2}$

Definimos la **VIDA MEDIA O PERÍODO DE SEMIREACCIÓN**, $t_{1/2}$, como el tiempo necesario para que la concentración de un determinado reactivo se reduzca a la mitad.

Orden	0	1	2
Integración	$[A] = [A]_0 - kt$	$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$	$[A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 kt}$
$t_{1/2}$	$\frac{[A]_0}{2k}$	$\frac{\ln 2}{k}$	$\frac{1}{k[A]_0}$

Factores que influyen en la velocidad de reacción

Naturaleza de los reactivos

La **naturaleza** y la **fuerza** de los **enlaces** en las moléculas **reactivas** influyen en gran medida en la velocidad de su transformación en productos. Las sustancias iónicas suelen reaccionar más rápidamente que las covalentes a temperatura ambiente.

Estado de agregación y grado de división de los reactivos

Cuando los reactivos están en estados distintos, la reacción sólo puede ocurrir en su área de contacto. Esto significa que **cuanto más finamente dividido** esté un **reactivo** sólido o líquido, **mayor** será su **área de superficie** por unidad de volumen y **mayor** será el **contacto** con el otro reactivo, por lo que la **reacción** será **más rápida**.

$$v_{\text{gas}} > v_{\text{líquido}} > v_{\text{sólido}}$$

Concentración de los reactivos

La velocidad de reacción depende de las concentraciones de los reactivos:

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

Cuanto mayor sea la **concentración**, más moléculas habrá y más probable será que colisionen y reaccionen entre sí, dando lugar a un **aumento** de la **velocidad de reacción**.

Temperatura

A **mayor temperatura**, las moléculas tienen más energía térmica y son más susceptibles de chocar eficazmente, **aumentando** la **velocidad de reacción**. La **ecuación de Arrhenius** relaciona la constante de velocidad *k* con la temperatura *T* (dependencia exponencial):

$$k = Ae^{-E_a/(RT)},$$

donde *A* es el factor de frecuencia, que refleja la frecuencia de las colisiones, *E_a* es la energía de activación y *R* = 8.314 J mol⁻¹ K⁻¹ es la constante universal de los gases ideales.

Catalizadores

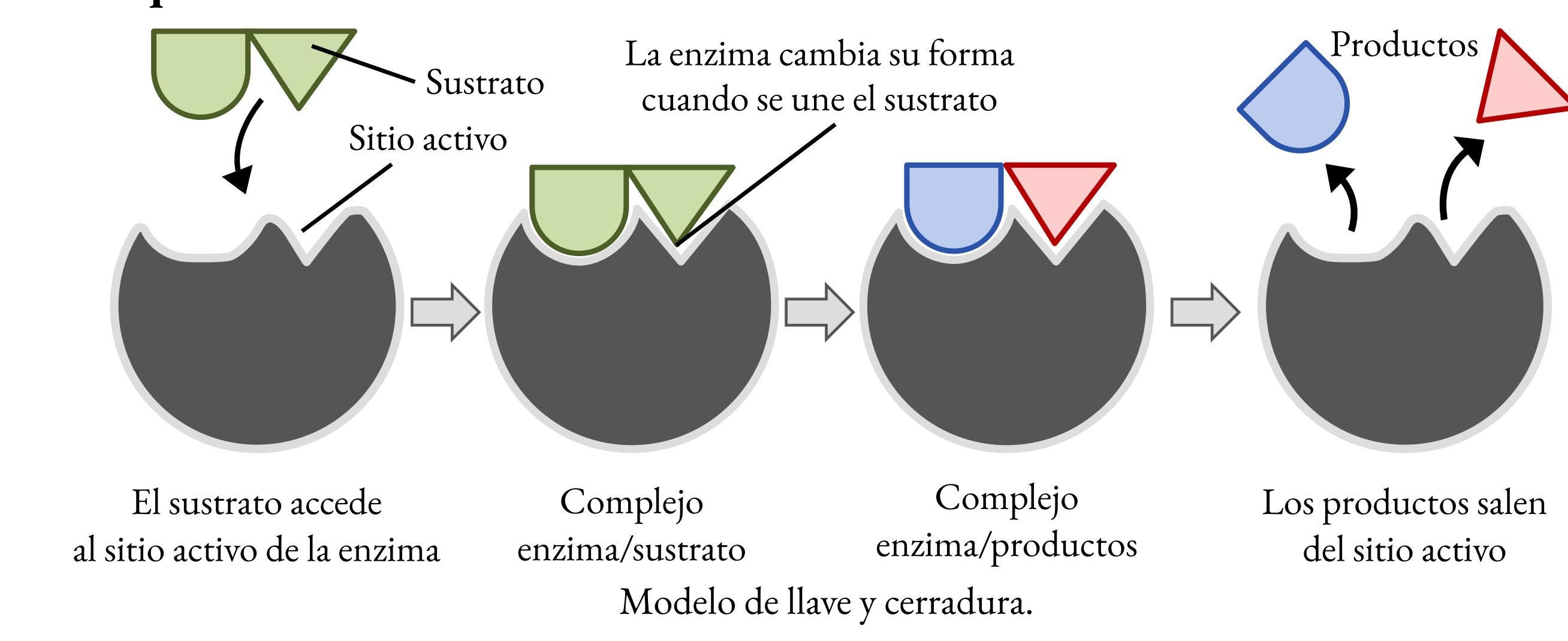
Un **catalizador** es una sustancia que **altera** la **velocidad** de una **reacción** química sin consumirse durante la misma. Distinguimos entre **catalizadores**:

Positivos **Aumentan** la **velocidad** de reacción disminuyendo la energía de activación.

Negativos (inhibidores) **Disminuyen** la **velocidad** de reacción aumentando *E_a*.

Distinguimos también entre **catalisis homogénea** o **heterogénea** dependiendo de si la fase del catalizador es la misma o no que la de los reactivos.

Catálisis enzimática Las **proteínas** que actúan como **catalizadores** en las **reacciones bioquímicas** se llaman **enzimas**.



Adaptada de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Induced_fit_diagram_es.svg.