

# TEMA 7: CINÉTICA QUÍMICA

¿Qué es importante en Selectividad? Vamos a repasar:

Introducción. Conceptos previos

Ecuación cinética o de Velocidad

Factores que influyen en la velocidad de la reacción

Teorías de las reacciones químicas

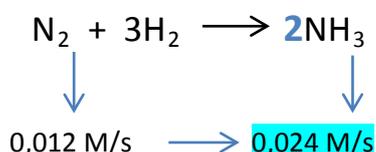
## Introducción. Conceptos previos

La **velocidad de reacción** es el cambio que experimenta la concentración de un reactivo o de un producto con respecto al tiempo. Por tanto las unidades de la velocidad se expresan:

$$\boxed{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = \boxed{\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}} = \boxed{\text{M} \cdot \text{s}^{-1}} = \boxed{\frac{\text{M}}{\text{s}}}$$

La velocidad con la que se consume un reactivo o se forma un producto va a depender de su coeficiente estequiométrico como podemos ver en el siguiente ejemplo:

Calcula la velocidad con la que se forma el amoníaco sabiendo que el  $\text{N}_2$  reacción con una velocidad de 0,012 M/s.



**¿Cómo podemos calcular la velocidad media de una reacción?**

En la reacción  $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C} + d\text{D}$  donde a, b, c, d son los coeficientes estequiométricos:

$$V_{\text{media}} = -\frac{1}{a} \cdot \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = +\frac{1}{c} \cdot \frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t} = +\frac{1}{d} \cdot \frac{\Delta[\text{D}]}{\Delta t}$$

De manera que podemos calcularla a partir de cualquiera de los reactivos o productos si conocemos el resto de los datos. Date cuenta del signo negativo en los reactivos y positivo en los productos, ya que evidentemente la  $V_{\text{media}}$  tiene que dar positiva.

Calcula la velocidad media de la reacción  $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$  en los intervalos  $0\text{s} \rightarrow 10\text{s}$  y  $6\text{s} \rightarrow 10\text{s}$ .

Tiempo (s)	0	2	4	6	8	10
[A] mol/l	2,00	1,05	0,75	0,59	0,48	0,41
[B] mol/l	1,00	0,53	0,37	0,29	0,24	0,21

Cogemos por ejemplo el reactivo B en cada intervalo de tiempo solicitado para determinar la velocidad media de la reacción tal cual hemos comentado:

$$T (0\text{s} \rightarrow 10\text{s}): V_{\text{media}} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = -\frac{1}{1} \cdot \frac{0,21 - 1,00}{10 - 0} = 0,079 \text{ M/s}$$

$$T (6\text{s} \rightarrow 10\text{s}): V_{\text{media}} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = -\frac{1}{1} \cdot \frac{0,21 - 0,29}{10 - 6} = 0,020 \text{ M/s}$$

## Ecuación Cinética o de Velocidad

Es la expresión matemática que relaciona la velocidad de la reacción con las concentraciones molares de las sustancias que intervienen en el proceso.

Para la reacción  $aA + bB + cC \rightarrow \text{Productos}$  la ecuación de velocidad toma la forma:

$$V = K \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \cdot [C]^\gamma$$

V = Velocidad de la reacción  
K = Constante cinética o de Velocidad  
 $\alpha, \beta, \gamma$  = Ordenes parciales de la reacción

Vamos a analizar detenidamente esta ecuación que tanto preguntan en las PAU:

La ecuación refleja las **concentraciones de los reactivos** (productos no) **multiplicados entre sí y elevados a unos exponentes ( $\alpha, \beta, \gamma$ )** llamados **órdenes parciales de la reacción**.

Dichos órdenes parciales indican la dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la concentración de los reactivos. Es muy importante entender que no tienen por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos de la reacción y que se determinan experimentalmente como veremos en algunos ejemplos posteriores.

**La suma de los órdenes parciales se llama orden total de la reacción.**

**K es la llamada constante cinética, que depende de la temperatura, pero no de las concentraciones. Sus unidades varían en función de la forma que tome la ecuación cinética y como veremos a continuación, tendrá las mismas unidades para un mismo orden total.**

Vamos a ver unos cuantos ejemplos de preguntas frecuentes en selectividad:

Se sabe que, en ciertas condiciones, la reacción  $N_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow N_2O$  es de primer orden respecto al oxígeno y de segundo orden respecto al nitrógeno. En esas condiciones:

**Escriba la ecuación de velocidad**

$$V = K \cdot [N_2]^2 \cdot [O_2]$$

**Indique cuál es el orden total de la reacción**

El orden total de la reacción es la suma de los órdenes parciales.  $2 + 1 = 3$

**¿Qué unidades tiene la constante de velocidad?**

Para ello tan solo tenemos que despejar K de la ecuación y sustituir usando solo unidades:

$$K = \frac{V}{[N_2]^2 \cdot [O_2]} ; K = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 \cdot (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})} = \frac{\text{s}^{-1}}{\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$$

Para la reacción  $X + Y \rightarrow \text{Productos}$  la ecuación cinética tiene la forma  $V = K \cdot [X] \cdot [Y]$

Escriba los órdenes parciales y el orden total de la reacción

Según la forma de la ecuación cinética (ambos con orden parcial 1) decimos que la reacción será de orden 1 con respecto tanto de X como de Y y por tanto de orden total 2.

¿Durante el transcurso de la reacción química la velocidad permanecerá constante?

No. La velocidad varía con las concentraciones de los reactivos, que van disminuyendo y agotándose a medida que transcurre la reacción. Por lo tanto no permanece constante.

¿Qué valor tiene la constante cinética cuando la concentración de X es  $0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , la de Y es  $0,75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , y la velocidad de la reacción es  $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

$$K = \frac{V}{[X] \cdot [Y]} ; K = \frac{4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \cdot (0,75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})} = 0,0373 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

¿Y la velocidad de la reacción cuando las concentraciones de X e Y sean  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ?

Puesto que el valor de K depende de la temperatura, pero no de la concentración de los reactivos, el cálculo de la velocidad de reacción es inmediato sustituyendo los nuevos datos de concentraciones de X e Y en la expresión de la velocidad con la misma constante.

$$V = K \cdot [X] \cdot [Y] = (0,0373 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}) \cdot (0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \cdot (0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) =$$

$$9,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Para la reacción  $A \rightarrow B + C$  el valor de K a una cierta temperatura es  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Escriba el orden de la reacción y la ecuación de velocidad.

La ecuación de velocidad adopta la forma  $V = K \cdot [A]^\alpha$  donde queremos saber el valor de  $\alpha$  que se corresponde con el orden parcial (y también con el orden total) de la reacción.

$$[A]^\alpha = \frac{V}{K} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2} = \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2 \rightarrow \alpha = 2$$

Finalmente la ecuación de velocidad adopta la forma  $\longrightarrow V = 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot [A]^2$

A esa temperatura ¿Cuál será la velocidad cuando la concentración de A sea 0,242M?

A la misma temperatura podremos seguir usando el mismo valor de K y por tanto:

$$V = K \cdot [A]^2 = (1,5 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \cdot (0,242 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 = 8,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Ahora vamos a explicar un ejercicio que les encanta a los profesores de instituto!!!  
Se trata de sacar la ecuación cinética de velocidad y los órdenes parciales a partir de una serie de experimentos que aparecerán resumidos en una tabla. Veamos un ejemplo típico:

Para la reacción  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$  se han obtenido los siguientes datos a una determinada temperatura.

Experimento	$V_{\text{inicial}} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$[\text{NO}]_{\text{inicial}} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$[\text{O}_2]_{\text{inicial}} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
1	0,028	0,020	0,010
2	0,056	0,020	0,020
3	0,224	0,040	0,020

**Determina los órdenes parciales y la ecuación de velocidad**

La ecuación toma la forma  $V = K \cdot [\text{NO}]^\alpha \cdot [\text{O}_2]^\beta$ .

Para determinar  $\alpha$  (orden parcial del NO) debemos buscar experiencias donde se mantenga constante la concentración del otro reactivo ( $\text{O}_2$ ). Esto ocurre entre los experimentos 2 y 3 ( $[\text{O}_2] = 0,020$  en ambos) y una vez seleccionados los experimentos volvemos a la columna del reactivo que estábamos estudiando inicialmente (NO) para ver qué le ocurre a su concentración entre los experimentos 2 y 3. Podemos observar que pasa de 0,020 a 0,040, es decir se duplica y lo comparamos con la columna de la velocidad que pasa de 0,056 a 0,224, es decir se hace 4 veces mayor. Por tanto al ver que la relación entre la concentración y la velocidad es 4/2 concluimos que  $\alpha = 2$ .

De forma análoga, para determinar  $\beta$  (orden parcial del  $\text{O}_2$ ) debemos buscar experiencias donde se mantenga constante la concentración del otro reactivo (NO). Esto ocurre entre los experimentos 1 y 2 ( $[\text{NO}] = 0,020$  en ambos) y una vez seleccionados los experimentos volvemos a la columna del reactivo que estábamos estudiando inicialmente ( $\text{O}_2$ ) para ver qué le ocurre a su concentración entre los experimentos 1 y 2. Podemos observar que pasa de 0,010 a 0,020, es decir se duplica y lo comparamos con la columna de la velocidad que pasa de 0,028 a 0,056, es decir también se duplica. Por tanto al ver que la relación entre la concentración y la velocidad es 2/2 concluimos que  $\beta = 1$ .

$$V = K \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]^1$$

¿Fácil no? Os dejo uno para que lo practiquéis vosotros

**Para la reacción  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$  Determina la ecuación cinética**

Experimento	$V_{\text{inicial}} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$[\text{A}]_{\text{inicial}} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$[\text{B}]_{\text{inicial}} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
1	$8 \cdot 10^{-3}$	0,2	0,2
2	$24 \cdot 10^{-3}$	0,6	0,2
3	$32 \cdot 10^{-3}$	0,2	0,4

$$\text{Solución: } V = K \cdot [\text{A}]^1 \cdot [\text{B}]^2$$

## Factores que influyen en la velocidad de la reacción

### Naturaleza química del proceso

En general, las reacciones que no implican reajustes de enlaces son rápidas y las que requieren la ruptura de enlaces covalentes son más lentas, sobre todo, si hay enlaces múltiples.

### Estado físico de los reactivos

Las reacciones homogéneas (aquellas en las que todos los reactivos están en una misma fase) son más rápidas, sobre todo las reacciones entre gases.

Las reacciones heterogéneas (en fases diferentes) son más lentas que las homogéneas ya que la interacción molecular se limita a la superficie de contacto entre las fases.

### Concentración de los reactivos

De la propia ecuación de velocidad  $V = K \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$  ... deducimos que un aumento en la concentración de los reactivos conlleva un aumento de la velocidad de reacción.

### Temperatura

La velocidad aumenta con la temperatura tal como demuestra la ecuación de Arrhenius:

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

K = Constante de velocidad  
A = Factor pre-exponencial (factor de frecuencia)  
Ea = Energía de activación  
R = Constante

Por el signo negativo asociado al exponente  $E_a/RT$  un aumento de la temperatura implica un aumento de K con lo que se produce un aumento en la velocidad de la reacción.

Esta ecuación también justifica porque un aumento de la energía de activación (Ea) implica una disminución de K con la consiguiente disminución de la velocidad de reacción.

### Catalizadores

Los catalizadores aumentan la velocidad de reacción y su mecanismo general de actuación es la disminución de la energía de activación (tanto directa como inversa), que como hemos visto en la ecuación de Arrhenius, implicaría un aumento de K y de la velocidad de la reacción. También se caracterizan por no alterar las variables termodinámicas del proceso ( $\Delta H$  y  $\Delta G$ ) pues el catalizador ni aporta ni consume energía del sistema.

*Factores como aumentar la concentración de los reactivos, la temperatura o añadir un catalizador, son los que podemos emplear para aumentar la velocidad de una reacción.*

## Teorías de las reacciones químicas

Estas teorías dan una explicación cualitativa sobre el comportamiento de la constante cinética.

### Teoría de las colisiones o choques

Esta teoría relaciona la constante cinética con el número de choques o colisiones eficaces entre las moléculas. Del número total de colisiones, son eficaces las que se producen con una orientación adecuada, y de manera tal que las partículas que chocan tengan una energía cinética igual o superior a la energía necesaria para romper los enlaces (moléculas activadas). La energía mínima que debe superarse, es la que llamamos **energía de activación**.

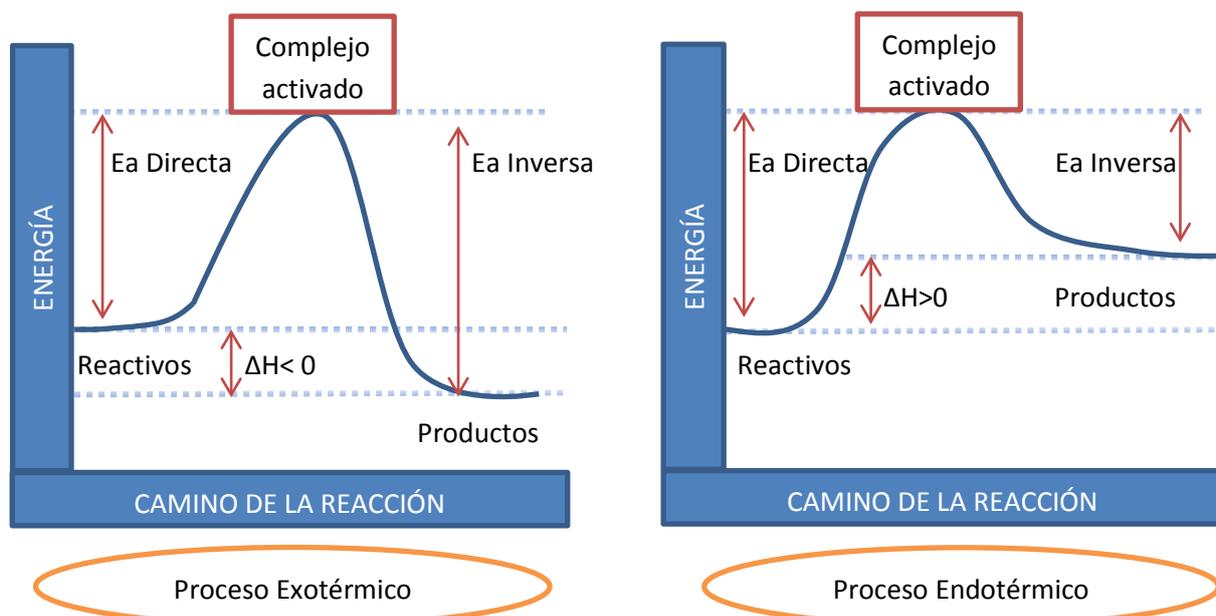
### Teoría del estado de Transición o del complejo activado

Esta teoría estudia el perfil energético de la reacción. Para ello se postula la existencia de una especie denominada **complejo activado**, que es una estructura intermedia entre reactivos y productos, en la cual se han debilitado los enlaces antiguos y se han empezado a formar los enlaces nuevos. Es muy inestable por su elevada energía y se descompone de forma casi instantánea originando los productos de la reacción.

La región próxima al máximo de energía se **llama estado de transición** y la diferencia de energía entre el complejo activado (que ocupa la cima) y los reactivos, es la **energía de activación** ( $E_a$  directa). Constituye esa barrera energética, esa energía mínima que hay que superar para que se produzca la reacción.

El proceso inverso también tiene su propia energía de activación ( $E_a$  inversa).

Es importante que sepáis dibujar una gráfica tanto con perfil exotérmico como endotérmico:



En las gráficas podemos observar todos los elementos mencionados anteriormente.

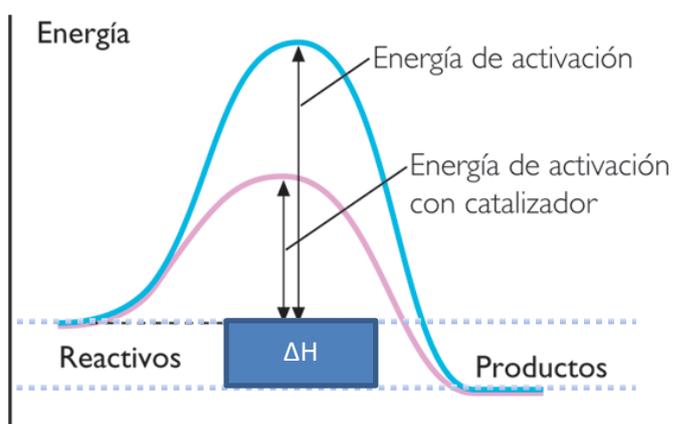
En el primer proceso observamos que la entalpía de los productos es menor que la de los reactivos con lo que el proceso desprende calor (exotérmico), mientras que en el segundo, la entalpía de los productos es mayor lo que implica un consumo de energía (endotérmico).

Como se puede observar, podemos calcular fácilmente  $\Delta H$  y además de dos maneras:

$$\Delta H = \Delta H_p - \Delta H_r \qquad \Delta H = E a^d - E a^i$$

Recordad que cuando la energía de activación era pequeña, la reacción transcurría a mayor velocidad tal como demostrábamos con la ecuación de Arrhenius. Así muchas moléculas alcanzan el estado de transición y la reacción es más rápida.

Para concluir os dejo una gráfica que muestra el efecto que un catalizador tendría sobre la  $E_a$ :



Como ya comentamos el catalizador ni aporta ni consume energía del sistema, por lo que no altera  $\Delta H$ , que sigue teniendo idéntico valor. Lo que sí varía son las energías de activación (tanto directa como inversa) que al disminuir significativamente sus valores permite que la reacción se lleve a cabo a mayor velocidad.