

CINÉTICA QUÍMICA

1.- Introducción

Las variables termodinámicas de una reacción química nos entregan información acerca de los aspectos relacionados con la energía. Es decir, una reacción química con un ΔH negativo, por ejemplo, nos indica que la reacción libera una cierta cantidad de energía calórica hacia el entorno. Por otra parte, un ΔG negativo nos indica que esta reacción es capaz de realizar trabajo, por lo tanto, de acuerdo al segundo principio de la termodinámica, esta reacción transcurre espontáneamente hacia los productos. El ΔG nos permite predecir si una reacción ocurre o no, según su signo y magnitud, pero no nos entrega información acerca de cuánto tiempo demora la reacción.

La rapidez o velocidad con que ocurren las reacciones químicas constituye el motivo de estudio de la **cinética química**. La experiencia cotidiana nos muestra que existen procesos químicos con distintas velocidades, que van desde aquellos muy rápidos como la combustión del gas butano en la cocina, hasta aquellos que demoran días o meses como la corrosión de algún objeto de hierro expuesto al ambiente y humedad. Ahora dentro de las reacciones rápidas a nuestra vista, existen velocidades diferenciables por métodos especiales, ocurriendo en la escala de los milisegundos o menos (figura 1).

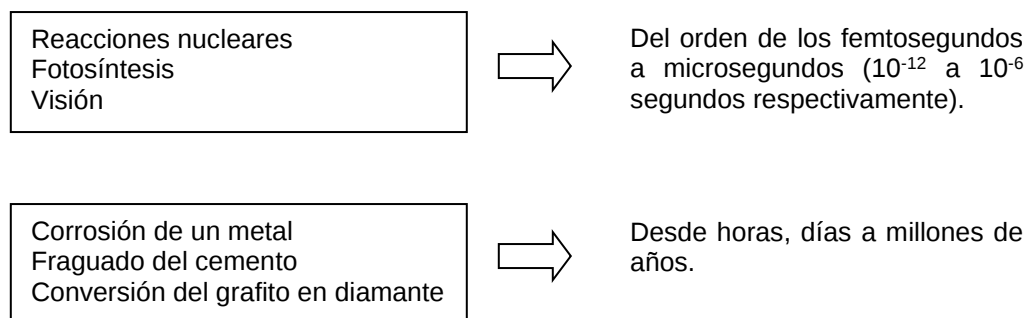


Figura 1. Los procesos químicos en la naturaleza suceden en un amplio rango de tiempo.

El conocimiento de la velocidad de las reacciones es de gran utilidad en el diseño de fármacos, en el control de la contaminación, procesamiento de alimentos. En procesos industriales de síntesis en muchos casos se sacrifica el rendimiento a cambio de mayor velocidad de producción. Por lo tanto, es importante conocer aquellos factores que afectan la velocidad de reacción, para poder controlarlos.

Es posible plantear preguntas como las siguientes: ¿qué factores determinan la rapidez con que se descompone un alimento? ¿Cómo puede uno diseñar un material de fraguado rápido para obturaciones dentales? ¿Qué determina la rapidez con que se oxida el acero? ¿Cómo se puede acelerar la degradación de un contaminante ambiental?

2.- Factores que afectan la velocidad de una reacción

- La naturaleza y concentración de los reactantes. La naturaleza de los reactantes es importante, por ejemplo, el hierro reacciona mucho más lento con oxígeno que la plata para formar los óxidos respectivos. La velocidad aumenta al aumentar la concentración de reactantes. Por ejemplo, se puede observar que una combustión mejora al aumentar la concentración de O_2 .
- La temperatura. En general la rapidez de una reacción aumenta proporcionalmente con la temperatura.
- La presencia de un catalizador. Estos aceleran las reacciones, actuando en muy poca concentración. Por ejemplo, la reacción de deshidrogenación se acelera en presencia de Pt ó Pd. También existen los catalizadores negativos, que a diferencia de los catalizadores positivos, disminuyen la velocidad que transcurre una reacción.
- Área superficial de los reactivos en el caso de ser sólidos. A mayor superficie de contacto mayor velocidad de reacción. Mientras más finamente divididos se encuentran los reaccionantes sólidos mejor es la probabilidad de encuentro para reaccionar lo que se traduce en una mayor velocidad.

3.- Curso de una reacción

Considerando una reacción química de tipo general como: **reactantes** → **productos**, no es posible saber si esta reacción es rápida o lenta. Sin embargo, al representar en un gráfico la variación de la [reactantes] y [productos] en función del tiempo transcurrido se puede estimar el curso de esta reacción (figura 2).

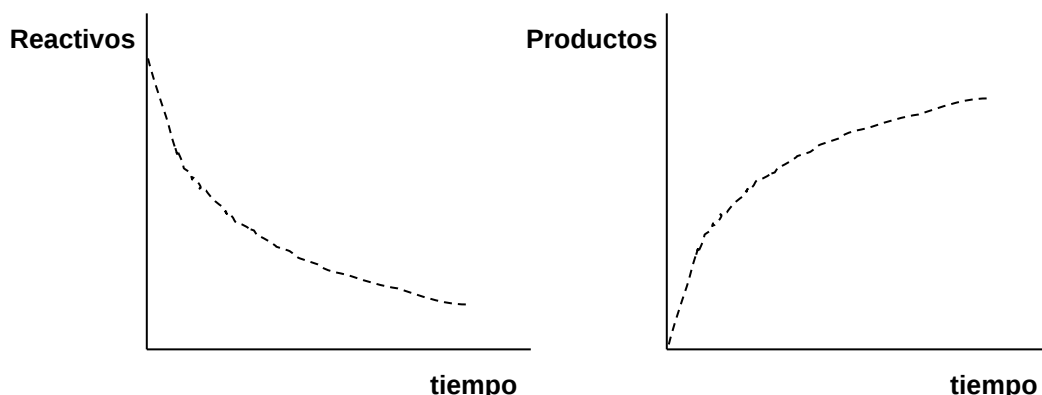


Figura 2. Representación gráfica del cambio en la concentración de reactantes y productos durante el curso de una reacción química.

Se define como velocidad o rapidez de esta reacción como el cambio en la concentración de los reactantes, [reactantes], en un intervalo de tiempo. De la misma manera se puede expresar la velocidad como el cambio en la concentración de los productos¹, [productos], en un intervalo de tiempo. Esto se puede expresar matemáticamente como

$$\text{velocidad} = \frac{-\Delta[\text{reactantes}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{productos}]}{\Delta t}$$

Debido a que los reactantes disminuyen su concentración en el tiempo el delta da un valor negativo, por lo tanto, se evita tener una velocidad negativa anteponiendo el signo menos al $\Delta[\text{reactantes}]$.

¹ El cambio se representa como Δ . Esto corresponde al valor final menos el valor inicial

Al realizar esta operación se obtiene como resultado una velocidad promedio. Del mismo modo cuando calculamos la velocidad de un automóvil que recorre una distancia de 300 km en un tiempo de 6 horas decimos que la velocidad promedio es de 50 km/h. Sin embargo, en esta analogía al considerar la velocidad de 50 km/h no es posible saber si este automóvil realizó una parte del viaje a 100 km/h y luego continuó a 30 km/h. Por esta razón, en física, es necesario conocer la velocidad de un móvil en cualquier tiempo t , es decir, la velocidad instantánea.

En el caso de una reacción química ¿cómo es posible conocer experimentalmente la velocidad de una reacción?

Para una reacción general $aA + bB \longrightarrow cD + dD$ se cumple que la velocidad de reacción es:

$$-1/a \Delta[A] / \Delta t = -1/b \Delta[B] / \Delta t = 1/c \Delta[C] / \Delta t = 1/d \Delta[D] / \Delta t$$

4. Reacción entre bromo molecular y ácido fórmico

El Br_2 disuelto en agua tiene un color café rojizo, por lo que es posible determinar su concentración con un espectrofotómetro en una longitud de onda en el rango visible. El espectro de absorción del Br_2 muestra que a la longitud de onda de 393 nm hay un máximo de absorción (Figura 3).

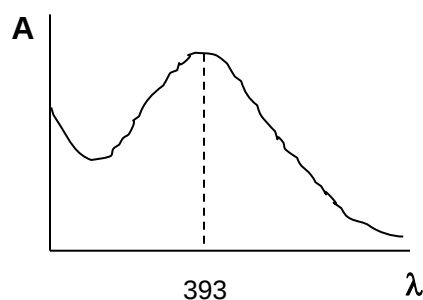
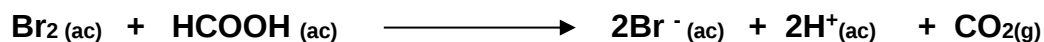


Figura 3. Espectro de absorción del Br_2 disuelto en agua. En este gráfico “A” representa la absorbancia y “λ” la longitud de onda expresada en nanómetros (nm)

El Br_2 reacciona con el ácido fórmico transformándose en el ion bromuro más dióxido de carbono. Como los productos de la reacción son incoloros se puede seguir el curso de la reacción midiendo la concentración de bromo molecular mediante espectrofotometría a 393 nm de longitud de onda. Disminuye la

absorbancia a medida que desciende la $[\text{Br}_2]$. Esta reacción química se representa mediante la siguiente ecuación:



Si se deja constante la $[\text{HCOOH}]$, se puede medir cómo disminuye la $[\text{Br}_2]$ en el tiempo. Se obtiene así, la curva de progreso de la reacción (figura 4). La pendiente de la curva de progreso corresponde a la velocidad de la reacción.

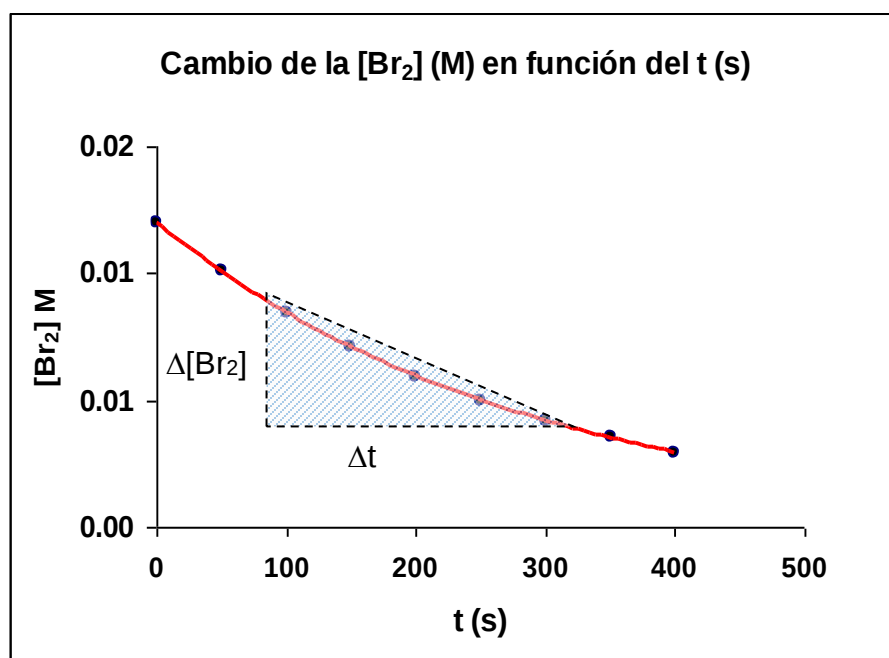


Figura 4. Curva de progreso de la reacción. La concentración de Br_2 se expresa en molaridad y el tiempo en segundos. La pendiente de la curva representa la **velocidad media** de la reacción: $\Delta[\text{Br}_2]/\Delta t$

Si se aplica el cálculo infinitesimal, es decir, se reduce matemáticamente el delta de la expresión $\Delta[\text{Br}_2]/\Delta t$ hasta un valor tan cercano a cero como se pueda, la expresión queda: $d[\text{Br}_2]/dt$ que representa la **velocidad instantánea (v)**. De acuerdo al cálculo diferencial la derivada de la función matemática que representa la curva de progreso de la reacción (figura 5), resulta en una nueva función matemática que nos indica la velocidad de la reacción a cualquier tiempo t . Es decir, la velocidad instantánea (pendiente de la curva) a cualquier tiempo. Por ejemplo, en la figura 5 la flecha señala la pendiente de la curva a 200 s, que significa la velocidad de la reacción a ese tiempo en segundos. Esa pendiente es también la tangente de la curva en un punto.

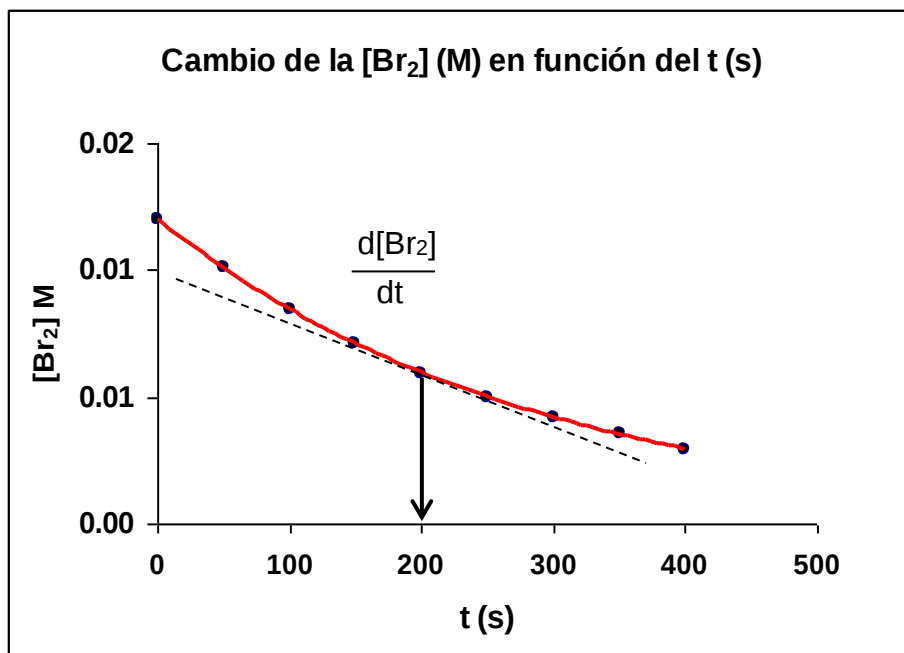


Figura 5. Curva de progreso de la reacción. Se indica la velocidad instantánea al tiempo de 200 segundos. La pendiente de la curva a 200 s es $d[Br_2]/dt$.

Al realizar un experimento en que se mide la velocidad inicial de la reacción a varias concentraciones de bromo en presencia de una concentración constante de ácido fórmico se puede observar que la velocidad aumenta proporcionalmente con la concentración de bromo.

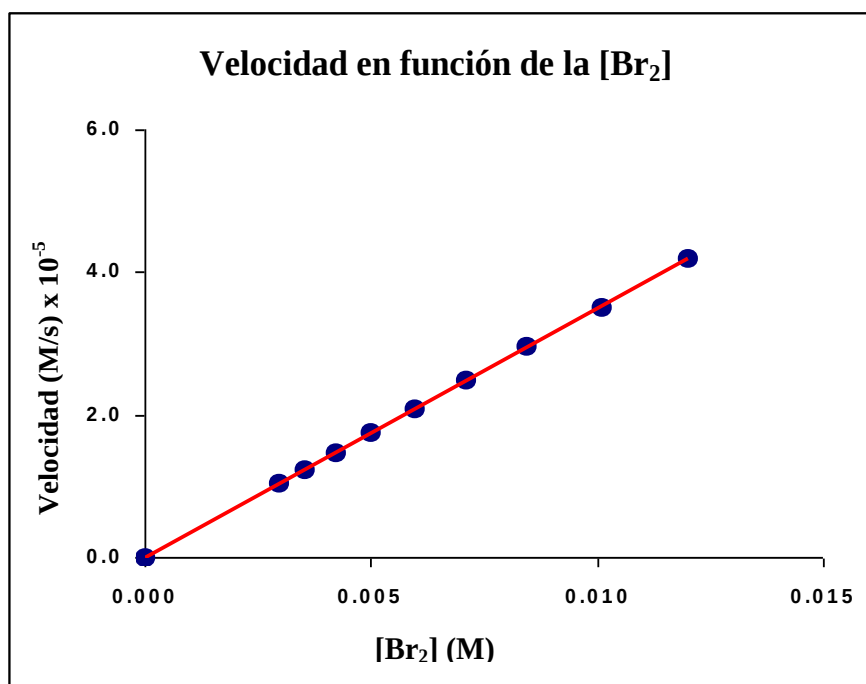
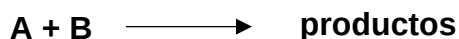


Figura 6. Velocidad de la reacción versus la concentración de $[Br_2]$ considerando la $[HCOOH]$ constante. La constante de proporcionalidad es la constante de velocidad (k).

5.- Ley de velocidad

La ley de velocidad es una función matemática que explica cómo afecta la concentración de los reaccionantes sobre la velocidad de la reacción. Se determina de manera experimental para cada reacción y no es posible deducirla a partir de la de su estequiometría puesto que dependerá del mecanismo particular de cada reacción. Por ejemplo, para la reacción general del tipo



Se plantea como hipótesis para la ley de velocidad de esta reacción $v=k[A]^x[B]^y$, en donde k es la constante velocidad, x es el orden de reacción respecto de A e y el orden de reacción respecto de B .

Se determinó la velocidad de la reacción en tres condiciones de concentración M distintas (Tabla 1) a T constante

Experimento (a 20 °C)	[A] (M)	[B](M)	Velocidad (M/s)
1	0,1	0,1	4×10^{-5}
2	0,1	0,2	4×10^{-5}
3	0,2	0,1	16×10^{-5}

Para determinar el valor de y se toman los datos del experimento 1 y 2 en donde se duplicó la $[B]$ y se mantuvo constante la $[A]$:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k[0,1]^x [0,2]^y}{k[0,1]^x [0,1]^y} = \frac{4 \times 10^{-5}}{4 \times 10^{-5}}$$

$$1 = 2^y$$

$$y = 0$$

El valor de x se determina usando los datos de los experimentos 1 y 3 en donde se duplicó la $[A]$ y se mantuvo constante la $[B]$.

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{k[0,2]^x [0,1]^y}{k[0,1]^x [0,1]^y} = \frac{16 \times 10^{-5}}{4 \times 10^{-5}}$$

$$2 = 4^x$$

$$x = 2$$

Por lo tanto, la ley de velocidad para esta reacción es $v=k [A]^2$. Es de orden dos respecto de A y de orden cero respecto de B . Es de orden general dos. El que sea

de orden cero respecto de B no significa que este reaccionante no tiene participación en la reacción, sino que no incide en la velocidad del proceso global.

Considerando los datos de la tabla se puede determinar el valor de la constante k usando la ley de velocidad recién establecida.

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

$$4 \times 10^{-5} = k [0,1]^2$$

$$k = \frac{4 \times 10^{-5} \text{ (M/s)}}{[0,1 \text{ M}]^2}$$

$$k = 4 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \text{ a } 20^\circ\text{C}$$

Con la ley de velocidad se puede calcular, por ejemplo, cuál es la velocidad de reacción si la $[A] = 0,05\text{M}$ y la $[B] = 0,1\text{M}$ a 20°C . El reaccionante B se encuentra en exceso (no limita la estequiometría de la reacción) y es de orden cero en la ley de velocidad. De acuerdo a la ley de velocidad el problema se resuelve:

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

$$v = 4 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} (0,05 \text{ M})^2 = 1 \times 10^{-5} \text{ M/s}$$

6.- Ley integrada de velocidad

Si se considera la ley de velocidad $v=k[A]$ (reacción de primer orden) como una ecuación diferencial, la resolución de esta ecuación es una función que relaciona la $[A]$ en el tiempo t de reacción.

$$\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = k dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = k \int_{t_0}^t dt$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

En dónde $[A]_0$ corresponde a la concentración inicial de “A” y $[A]$ la concentración de “A” a cualquier tiempo t . Esta función se conoce como “ley integrada de velocidad”.

La ley integrada de velocidad permite resolver problemas como el siguiente ejemplo:

El reaccionante **A** se convierte en **B** a una temperatura de 25°C a través de un proceso cinético de orden uno. La constante de velocidad a 25°C es $0,05 \text{ s}^{-1}$. Si se tienen una concentración inicial de $0,2 \text{ M}$ de **A**, calcule la $[A]$ a los 3 minutos de reacción.

Solución: Se utiliza la ecuación para procesos de orden uno en dónde 3 minutos corresponden a 180 s

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln \frac{[A]}{0,2 \text{ M}} = -(0,05 \text{ s}^{-1})(180 \text{ s})$$

$$\ln \frac{[A]}{0,2 \text{ M}} = -9$$

$$[A] = 0,2 \text{ M}(e^{-9})$$

$$[A] = 2,5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

7.- Vida media

Se define como el tiempo transcurrido cuando se alcanza la mitad de la concentración inicial de reaccionante. Dependerá del orden de la reacción.

En las reacciones de primer orden la vida media es independiente de la concentración inicial de reaccionante.

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

Si $[A] = [A]_0/2$

$$\ln \frac{[A]_0/2}{[A]_0} = -kt^{1/2}$$

$$t^{1/2} = \frac{0,6931}{k}$$

El decaimiento de los isótopos radiactivos ocurre mediante un proceso de orden uno en el cual el núcleo va liberando energía. Por ejemplo, el isótopo ^{14}C tiene una vida media de 5730 años y emite partículas β (electrones). El ^{238}U tiene una vida media de $4,5 \times 10^9$ años

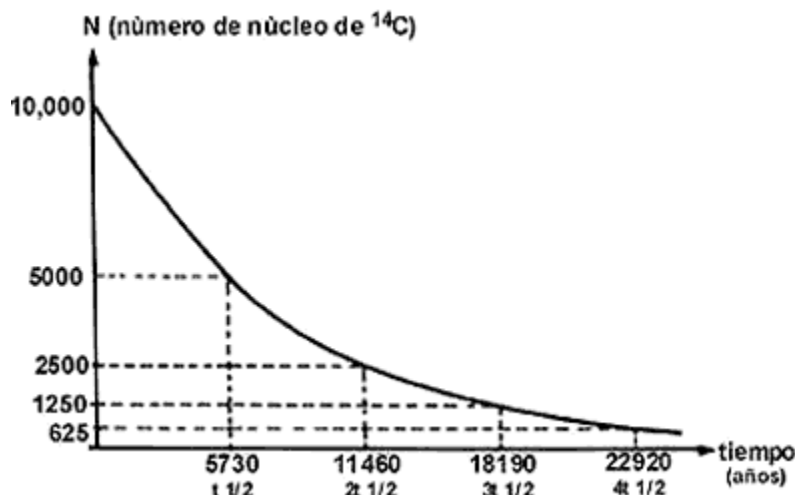
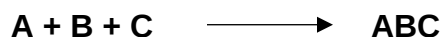


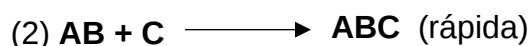
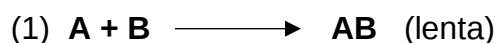
Figura 7. Decaimiento radiactivo del ^{14}C . Si se conoce el contenido de este radionúclido en una muestra biológica ancestral (por ejemplo, restos de un árbol que existió hace miles de años) se podría estimar su fecha de muerte.

8.- Mecanismo de una reacción

El paso de los reaccionantes a productos puede ocurrir en una o varias etapas. La manera como ocurre cada una de estas etapas corresponde al mecanismo de la reacción. Las etapas se denominan pasos elementales y aquella más lenta es la *etapa limitante* de la reacción global. El número de partículas que colisionan en la etapa limitante de la reacción corresponde a la *molecularidad de la reacción* y es coincidente con el orden global de la reacción. Por ejemplo, dada la siguiente reacción:



Se propone que el mecanismo de la reacción ocurre en dos etapas



La reacción global está determinada por la etapa lenta, es decir, en este caso la reacción elemental (1) que es de tipo bimolecular. El mecanismo de la reacción debe estar reflejado en la ley de velocidad $v=k[\text{A}][\text{B}]$, es decir la reacción global está

limitada por el encuentro entre **A** y **B** formando el intermediario **AB**. La entrada del reaccionante **C** es posterior a la formación del intermediario en una reacción rápida. Existen mecanismos de reacción en las que en la etapa limitante de la reacción son unimoleculares. También hay aquellas reacciones denominadas termoleculares. Sin embargo, es muy poco probable el encuentro de tres moléculas simultáneamente con la energía suficiente con la orientación adecuada que permita un choque efectivo que resulte en reacción.

9.- Ecuación de Arrhenius

La temperatura afecta a la velocidad de las reacciones de manera exponencial. A mayor temperatura se favorece la frecuencia de choques entre los reaccionantes y la energía de colisión lo cual aumenta la probabilidad de reacción. A esto se le denomina un *choque efectivo*. En 1889 el químico sueco Svante Arrhenius propuso la siguiente ecuación que relaciona la velocidad de una reacción y la temperatura:

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

En donde **k** la constante de velocidad, **A** corresponde el factor de frecuencia de colisiones característico a cada reacción, **E_a** la energía de activación, **R** es la constante universal de los gases ideales (8,31 J/Kmol) y **T** la temperatura en Kelvin. La Energía de activación se define como la mínima cantidad de energía para iniciar una reacción química. En general, a menor E_a, mayor es la velocidad de la reacción.

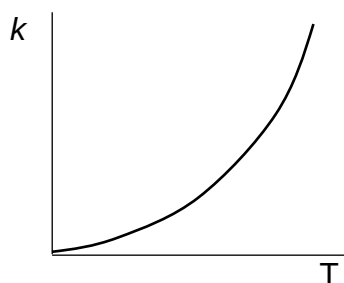


Figura 7. Ecuación de Arrhenius. La relación entre temperatura (T) y la velocidad de la reacción (k)

10.- Catalizadores

Los catalizadores aumentan la velocidad de una reacción sin consumirse ellos en el proceso. Actúan disminuyendo la energía de activación de la reacción y además en una muy baja concentración. La catálisis puede ser en una fase (homogénea) o en dos fases (heterogénea). Un ejemplo de catálisis heterogénea es la reacción de hidrogenación de eteno que se convierte en etano (ambos en estado gaseoso) catalizado por platino.

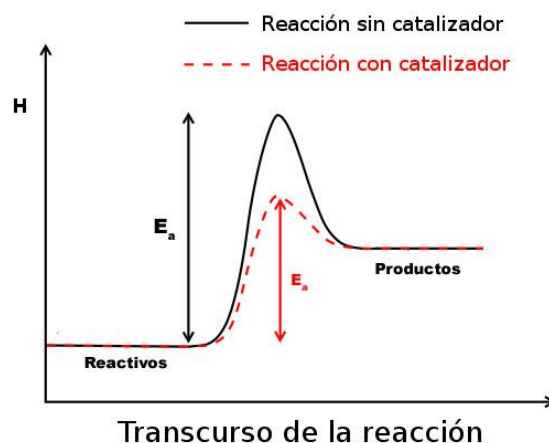


Figura 8. La reacción catalizada tiene una menor energía de activación (E_a)

Los catalizadores biológicos llamados enzimas pueden aumentar millones de veces la velocidad de la reacción catalizada y en condiciones de temperatura ambiental y pH cercanos a la neutralidad (en general). Por ejemplo, la enzima alfa-amilasa es capaz de reducir la velocidad de hidrólisis del almidón a unos segundos a temperatura ambiente en comparación con la hidrólisis en presencia de HCl y temperatura de 100 °C que tarda media hora. A diferencia de los catalizadores no biológicos, las enzimas son específicas, eficientes y tienen la posibilidad de ser reguladas.

Los catalizadores no modifican las variables termodinámicas de la reacción global (ΔH , ΔG , ΔS , etc.) ni la condición de equilibrio de una reacción. Hay que recordar que la condición de equilibrio se alcanza siempre y cuando la reacción sea reversible y se encuentre en un sistema cerrado a una temperatura constante.

Glosario de Cinética Química

Este glosario contiene términos clave que se cubrieron durante la clase de cinética química en el curso Bases Moleculares. Cada definición se ha simplificado para facilitar la comprensión de los conceptos básicos.

A

Acto de colisión: Evento en el cual dos o más partículas (átomos, moléculas o iones) chocan, lo que puede resultar en una reacción química si la energía y orientación son adecuadas.

Acto de transición: Estado intermedio de alta energía que las reactantes atraviesan para convertirse en productos. También conocido como complejo activado.

Agente catalítico: Sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química sin consumirse en el proceso.

C

Catalizador: Sustancia que acelera una reacción química al disminuir la energía de activación requerida, sin ser consumida en la reacción.

Cinética química: Rama de la química que estudia la velocidad de las reacciones químicas y los factores que la afectan.

Constante de velocidad (k): Constante que aparece en la ecuación de velocidad de una reacción y que depende de la temperatura y de la naturaleza de los reactivos.

Concentración: Cantidad de una sustancia presente en un volumen definido de solución, generalmente expresada en moles por litro (Molaridad).

E

Ecuación de velocidad o ley de velocidad: Expresión matemática que describe la velocidad de una reacción en función de las concentraciones de los reactivos y, en algunos casos, de los productos.

Energía de activación (E_a): Energía mínima que deben alcanzar los reactivos para que ocurra una reacción química.

F

Factor de frecuencia: Término en la ecuación de Arrhenius que representa el número de colisiones que resultan en una reacción por unidad de tiempo.

I

Intermediario de la reacción: Especie química transitoria que se forma durante una reacción química y que posteriormente se consume para formar los productos finales.

M

Mecanismo de reacción: Serie de pasos elementales que describen cómo ocurre una reacción química.

Molecularidad: Número de moléculas que participan en un paso elemental de una reacción.

O

Orden de reacción: Exponente al que se eleva la concentración de un reactivo en la ecuación de velocidad o ley de velocidad. Puede ser un número entero o fraccionario.

Orden global o general de reacción: Sumatoria de todos los exponentes al que se elevan cada reaccionante en la ley de velocidad.

P

Paso elemental: Cada uno de los pasos individuales que constituyen un mecanismo de reacción.

R

Reacción de primer orden: Reacción cuya velocidad depende linealmente de la concentración de un solo reactivo.

Reacción de segundo orden: Reacción cuya velocidad depende de las concentraciones de dos reactivos o del cuadrado de la concentración de un reactivo.

Reacción de orden cero: Reacción cuya velocidad es constante y no depende de la concentración de los reactivos.

Reacción irreversible: Reacción que procede en una sola dirección hasta que los reactivos se consumen por completo, sin alcanzar un estado de equilibrio.

Reacción reversible: Reacción que puede proceder tanto en la dirección directa como en la inversa hasta alcanzar un equilibrio dinámico.

T

Teoría de colisiones: Teoría que explica cómo las reacciones químicas ocurren y por qué las velocidades de reacción varían. Propone que las moléculas deben chocar con suficiente energía y con la orientación correcta para reaccionar.

Teoría del estado de transición: Teoría que sugiere que los reactivos forman un complejo activado (estado de transición) de alta energía que puede descomponerse para formar los productos.

Tiempo de vida media ($t_{1/2}$ o τ): Tiempo necesario para que la concentración de un reactivo disminuya a la mitad de su valor inicial en una reacción química. En las reacciones de primer orden la vida media no depende de la concentración inicial.

V

Velocidad de reacción: Cambio en la concentración de un reactivo o producto por unidad de tiempo.

Velocidad inicial: Velocidad de una reacción medida al comienzo ($t = 0$), cuando las concentraciones de los reactivos son conocidas.

Velocidad instantánea: Velocidad de una reacción en un momento específico en el tiempo. Se obtiene calculando la derivada de la concentración de un reactivo o producto con respecto al tiempo en ese punto específico.