

Cinética química

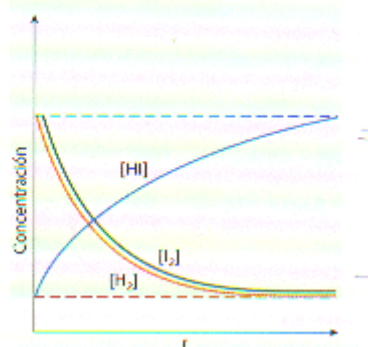
Aspecto dinámico de las reacciones químicas

La fuerza impulsora de las reacciones químicas no es otra que la que rige cualquier sistema químico o físico.

No obstante, a medida que transcurre una reacción, las cantidades de reactivos y productos varían. Los reactivos van disminuyendo y los productos van aumentando. Por tanto, ΔG también varía. Llega un momento en que ΔG se iguala a cero. Entonces el sistema constituido por la reacción química no tiende a seguir evolucionando y se dice que ha llegado al equilibrio químico. Todo ello, en el caso de que los productos permanezcan en el recipiente de reacción. Si no es así, si son retirados o escapan, la reacción puede progresar hasta agotar los reactivos.

Ahora bien, un aspecto es la tendencia de una reacción a producirse o no y otro distinto la velocidad a la que se produce. Hay reacciones que son extraordinariamente lentas, tanto que, aparentemente, no se producen por ejemplo la oxidación de un trozo de madera o de papel por el oxígeno del aire a temperatura ambiente. Pero también hay reacciones extraordinariamente rápidas, como una explosión que puede durar una millonésima de segundo. Aunque pueda parecer sorprendente, *la velocidad de las reacciones químicas no depende de que sean o no espontáneas*. A este respecto, se debe recordar que los principios termodinámicos no se ocupan en absoluto de la variable tiempo y, por tanto, basándose en ellos, nada se puede afirmar acerca de la velocidad a la que se producen las transformaciones.

Naturalmente, una idea de la velocidad a la que transcurren las reacciones se obtiene observando cómo se produce la desaparición (de reactivos) y la aparición (de productos). Siguiendo atentamente dichos cambios, se puede establecer *de modo experimental* una ecuación para la velocidad de una reacción.



Así, en los próximos apartados, se analizarán dos aspectos:

- **Cinética química.** Estudio de la velocidad de las reacciones químicas y de los factores que la afectan. Relacionada con los mecanismos moleculares de ruptura y formación de enlaces, toma en consideración el factor tiempo y se desarrolla a partir de magnitudes macroscópicas y microscópicas.

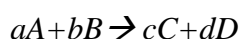
- **Equilibrio químico.** Estudio del alcance de las reacciones químicas y de los factores que lo modifican. Está relacionado con los principios termodinámicos; no toma en consideración el factor tiempo y se estudia a partir de magnitudes macroscópicas.

Cinética química

Velocidad de reacción

La aparición o desaparición de sustancias nos da indicios de la evolución de una reacción. Tenemos la idea de que la oxidación del hierro expuesto a la intemperie es una reacción lenta porque se necesitan días o años para que un pedazo de hierro desaparezca transformado en su óxido. En cambio, consideramos que la explosión de la pólvora es una reacción rápida porque la pólvora, como tal, desaparece en un instante cuando entra en reacción.

Del mismo modo que en física se define la velocidad de un móvil como la derivada del espacio respecto al tiempo, la velocidad de una reacción química se puede definir como la derivada de la concentración de un reactivo o de un producto respecto al tiempo. Así, para la reacción:

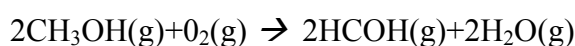


la *velocidad instantánea* se puede expresar, en relación con cada una de las sustancias, como la derivada de su concentración molar respecto al tiempo. Hay que destacar que las velocidades calculadas respecto a los reactivos se consideran negativas porque sus concentraciones disminuyen a medida que pasa el tiempo. En cambio, las velocidades calculadas respecto a los productos son positivas porque sus concentraciones aumentan con el tiempo. Ahora bien, si los coeficientes estequiométricos de la ecuación ajustada son distintos, también serán distintas las velocidades calculadas según las expresiones anteriores.

Para evitar esto, se definen las velocidades en función de los coeficientes estequiométricos:

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

Por ejemplo, en la reacción de obtención de metanal a partir de metanol está claro que el metanol, CH₃OH, se consume el doble de rápido que el oxígeno, O₂.



Así, en la reacción anterior, la velocidad calculada respecto a cualquier reactivo o producto será la misma:

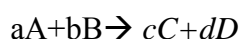
$$\text{Velocidad} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{CH}_3\text{OH}]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HCHO}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

Ecuación de velocidad

En general, la velocidad de una reacción se puede expresar por una ecuación:

La ecuación de velocidad es una ecuación que facilita la velocidad de una reacción en un determinado instante en función de las concentraciones de sustancias presentes en ese momento.

En muchos casos, esta ecuación es de tipo polinómico. Así, para una reacción como:



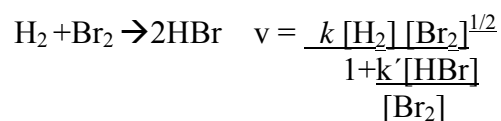
$$\text{Será: } v = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

- La constante k se denomina constante de velocidad.
- Los exponentes α , β a los que están elevadas las concentraciones son los órdenes parciales de la reacción respecto a cada sustancia.
- Su suma ($x + y$) se denomina orden global de la reacción.

Otro parámetro frecuentemente utilizado es:

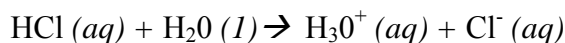
- Tiempo de semirreacción o tiempo que tarda un determinado reactivo en reducir su concentración a la mitad.

Los órdenes parciales, α , β , no son los coeficientes estequiométricos de la reacción ajustada, a , b , aunque a veces puedan coincidir. Sólo coinciden cuando la reacción es elemental, es decir, de una sola etapa. La ecuación de velocidad se determina experimentalmente y, por tanto, no es deducible a partir de la estequiometría de la reacción, aunque en algunos casos lo pueda parecer. Sean, por ejemplo, las dos reacciones químicas siguientes y sus ecuaciones de velocidad:

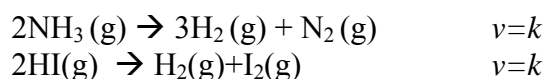


Se puede observar que, a pesar de que su estequiometría es idéntica y que se trata de reacciones entre reactivos muy parecidos, las ecuaciones de velocidad son muy distintas. Los siguientes apartados recogen algunos ejemplos de reacciones de orden entero:

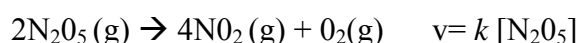
- Reacciones de orden cero. Cuando una reacción tiene una ecuación de velocidad con un orden global cero o con un orden cero respecto a alguno de los reactivos, se dice que está *degenerada* globalmente o respecto al reactivo en cuestión. Esto sucede a menudo cuando la abundancia de algún o algunos reactivos permite considerar que su concentración prácticamente no varía. Por ejemplo, la velocidad de disociación de un ácido en agua no depende de la concentración de ésta. Es de orden cero con respecto al agua:



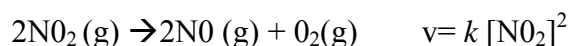
Tanto la descomposición del NH_3 como la del HI , catalizadas por platino en caliente, poseen un orden global cero y muestran que el orden de una ecuación de velocidad no tiene por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos:



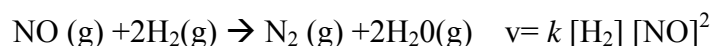
- Reacciones de primer orden : La velocidad es directamente proporcional a la concentración de algún reactivo. Por ejemplo, la descomposición del N_2O_5 :



- Reacciones de segundo orden. La velocidad es directamente proporcional al cuadrado de alguna concentración o a un producto de concentraciones. Por ejemplo, la descomposición del NO_2 :



- Reacciones de tercer orden. Sólo se conocen unos pocos ejemplos. Entre ellos figura la reacción del óxido nítrico con el hidrógeno:



Para una reacción cuyos reactivos sean A y B, las ecuaciones de velocidad y los órdenes de reacción (desde cero a tres) serían los siguientes:

Teorías sobre la reacción química

Teoría de colisiones

La teoría de colisiones fue establecida por Lewis en 1918. Esta teoría propone que las reacciones químicas se producen simplemente a partir de choques entre las moléculas, los átomos o los iones de los reactivos. Desde este punto de vista, la velocidad de reacción depende de:

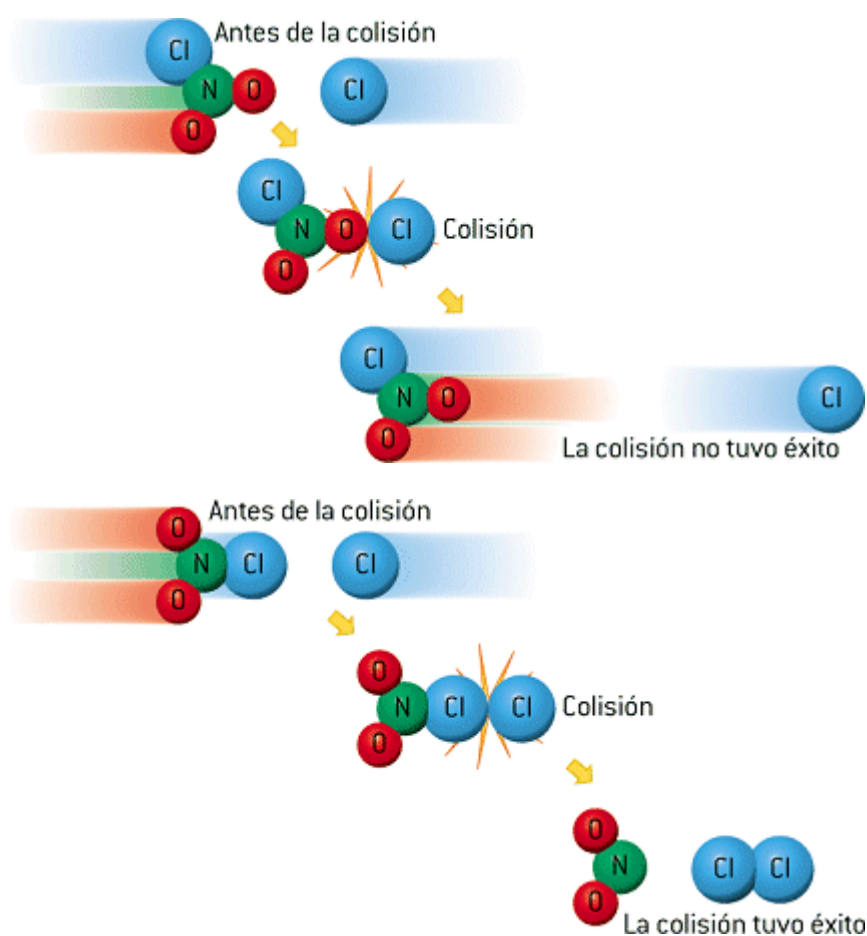
- *La frecuencia con que chocan dos moléculas por unidad de volumen.* Esta frecuencia se puede calcular a partir de la teoría cinética de los gases y depende de las concentraciones de los reactivos, de sus pesos moleculares, de la distancia entre los centros moleculares en el momento del choque y de la raíz cuadrada de la temperatura absoluta, ya que cuanto mayor es la temperatura, las moléculas se mueven más rápidamente y también chocan con mayor frecuencia. Por ejemplo, en un gas a 1 atm de presión y 25 °C de temperatura, cada molécula choca con otra cada cien billonésimas de segundo (10^{-10}s), si se supone un comportamiento ideal.

- *La eficacia del choque* Para que los choques sean eficaces deben conllevar la ruptura de unos enlaces y la formación de otros. En un choque eficaz:

Las moléculas, átomos o iones de los reactivos tienen que tener la energía cinética suficiente para que se puedan romper los enlaces necesarios. Esta energía mínima se denomina energía de activación, E_a . La fracción de moléculas con energía igual o superior a E_a la calculó el austriaco *Ludwig Boltzmann* como:

$$e^{-E_a/RT}$$

El choque tiene que producirse con la orientación adecuada. En general, resulta que el número de choques con la orientación adecuada es muy bajo. El problema de la orientación se hace más importante a medida que se complica la estructura de las moléculas.



Teniendo en cuenta todo lo anterior, la ecuación de Arrhenius facilita el valor de la constante de la ecuación de velocidad de una reacción como la siguiente:

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

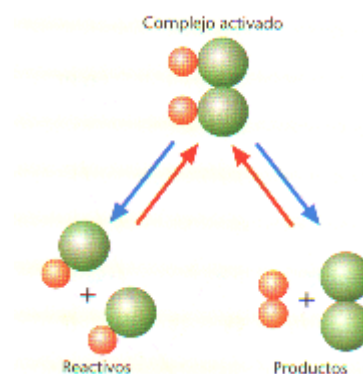
donde A es una constante denominada factor de frecuencia, que está directamente relacionado con el número de choques entre las partículas reaccionantes, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura absoluta y E_a es la energía de activación.

Hay que destacar que el número de choques eficaces es realmente bajo. Por ejemplo, si se toma un valor de energía de activación igual a unos 50 kJ/mol (son típicos valores entre 30 y

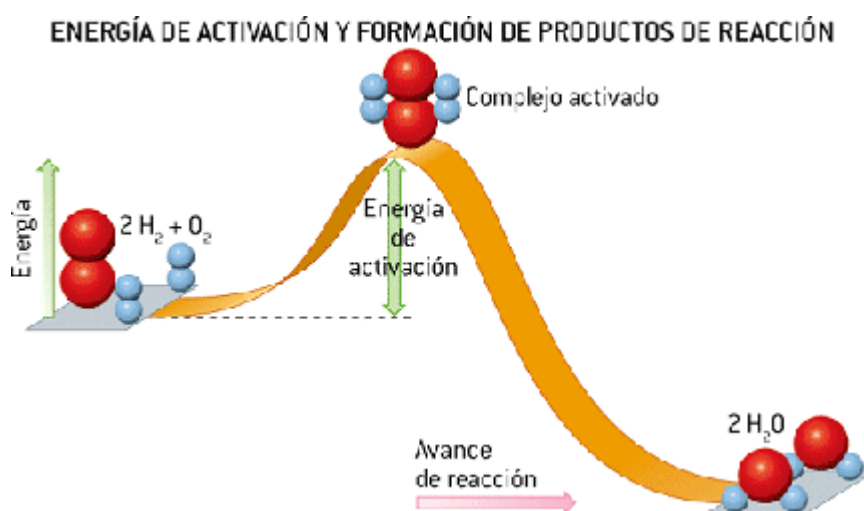
300 kJ/mol), la fracción de choques en los que la energía superará la E_a será tan sólo de $1,68 \cdot 10^{-9}$. Es decir, que de cada mil millones de choques, ni siquiera dos llegan a ser eficaces. Si se tiene en cuenta el factor de orientación, la eficacia disminuye aún más notablemente.

Teoría del estado de transición o del complejo activado

En 1935, H. Eyring, químico estadounidense, introdujo la idea de un estado intermedio entre reactivos y productos. *Eyring* propuso que cuando las moléculas de reactivos chocan, se forma un agregado que no es una simple reunión de moléculas, sino una molécula en sí misma. Este agregado, que se denomina complejo activado o complejo de transición, es muy inestable, ya que su energía es superior a la de cualquier molécula de reactivo o de producto. En él unos enlaces están en proceso de formación y otros están en proceso de ruptura.



En esta teoría la energía de activación representa la energía necesaria para que se forme el *complejo activado*. Cuanto menor sea, más fácil será que las moléculas de reactivo dispongan de la energía suficiente para alcanzar la formación del complejo activado y más rápida será la reacción.



Del mismo modo que en la teoría de colisiones, la expresión de *Boltzmann* proporciona la fracción de moléculas cuya energía es suficiente para llegar a constituir el complejo activado: $e^{-E_a/RT}$. Y la constante de velocidad será también:

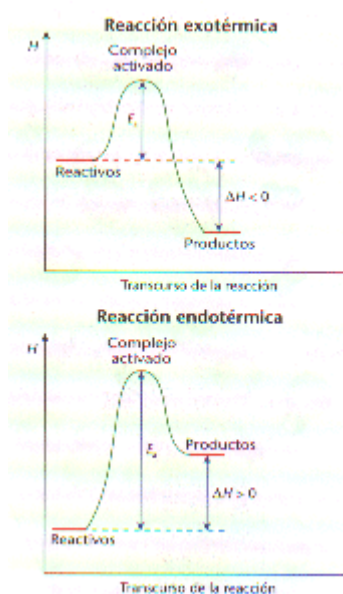
$$k = A e^{-E_a/RT}$$

Aquí A se identifica con el valor de la constante de velocidad, en el caso de que no exista la barrera energética del complejo activado.

Debido a la existencia del estado de transición, aunque una reacción sea exotérmica, $\Delta H < 0$, y espontánea, $\Delta G < 0$, necesita una aportación energética para comenzar a producirse. Gracias a la necesidad de una energía de activación estos apuntes que estás leyendo no se quemar espontáneamente en la atmósfera de oxígeno que respiramos.

En un *diagrama energético* se puede representar la entalpía de los reactivos, de los productos, del complejo activado y de todos los pasos entre unos y otros en función del *avance de la reacción* o de la *coordenada de reacción*.

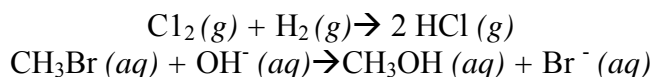
Dicha curva de energía se conoce como *perfil de la reacción* y muestra cómo varía la energía de las partículas reaccionantes a medida que unos enlaces se descomponen y se forman otros nuevos. La energía o entalpía de activación es siempre positiva, tanto para pasar de reactivos a productos (reacción directa) como para pasar de productos a reactivos (reacción inversa). No tiene relación directa con la entalpía de la reacción, que puede ser positiva (reacción endotérmica) o negativa (reacción exotérmica).



El estado activado también explica la existencia de reacciones *directas inversas*, pues el choque de dos moléculas de reactivos es tan posible como el choque de dos moléculas de producto. Si éstas chocan con la orientación y la energía adecuadas, se puede formar igualmente el complejo activado y revertir en los reactivos originales. En realidad, el hecho de que se produzcan los reactivos o los productos a partir del complejo activado es una cuestión puramente estadística, tanto si a dicho complejo se ha llegado a partir de los primeros como de los segundos.

Mecanismos de reacción

Hay reacciones que se producen en una sola etapa, como la formación de ácido clorhídrico a partir de cloro e hidrógeno, o el ataque de iones hidróxido sobre el bromuro de metilo:



En estas reacciones, las moléculas de reactivos se reúnen y los átomos se reordenan, dando lugar a las moléculas de productos en un solo paso. Se dice que son reacciones elementales o de mecanismo concertado.

Sin embargo, muchas reacciones químicas son el resultado de varios o, a veces, de muchos pasos. Cada uno de estos pasos se denomina reacción elemental. En estas etapas elementales pueden aparecer intermediarios de reacción, especies químicas que no se obtienen como productos al final de la reacción.

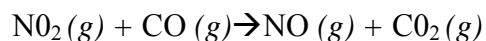
A veces, los intermediarios reaccionan para producir nuevos intermediarios. La reacción se conoce entonces como reacción en cadena. Frecuentemente estos intermediarios son radicales (átomos o grupos de átomos con electrones desapareados provenientes de la ruptura homolítica de un enlace covalente). Su elevada reactividad mantiene y propaga la reacción. Un ejemplo de ello es la síntesis del HBr a partir de Br_2 y H_2 . Se distinguen las siguientes etapas:

- *Iniciación:* $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}^*$
- *Propagación:* $\text{Br}^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}^*$
 $\text{H}^* + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}^*$
- *Terminación:* $2 \text{Br}^* \rightarrow \text{Br}_2$
 $2 \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2$
 $\text{Br}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{HBr}$

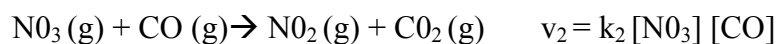
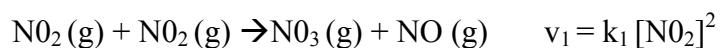
Además de las reacciones elementales anteriores, pueden existir reacciones laterales de retardo o poco productivas que desvían la reacción hacia una ruta distinta de la obtención de los productos finales.

La velocidad de la reacción global depende, en general, de todas las etapas elementales de las que consta. Si el mecanismo propuesto de varias etapas es correcto, la ecuación de velocidad para la reacción global ha de poder obtenerse por combinación de las ecuaciones de velocidad de las reacciones elementales.

Ahora bien, si alguna de ellas es mucho más lenta que las demás, la velocidad global no puede ser mayor que la de esta etapa lenta que actúa a modo de «cuello de botella» de la reacción. Esta etapa que determina la velocidad global se conoce entonces como etapa limitante o etapa controlante de la velocidad. Por ejemplo, la reacción:

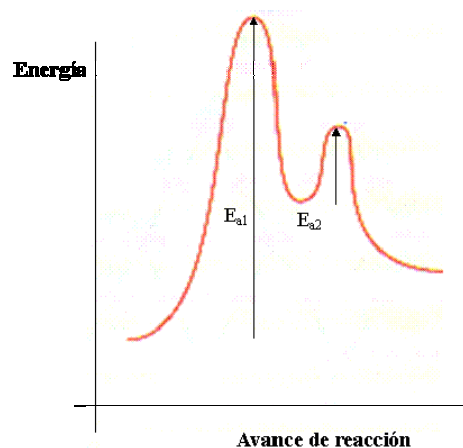


Tiene por ecuación de velocidad: $v = k [\text{NO}_2]^2$. Esto ya indica que no se trata de una reacción elemental, pues, de ser así, debería aparecer la $[\text{CO}]$ en ella. Las etapas propuestas para su mecanismo son:



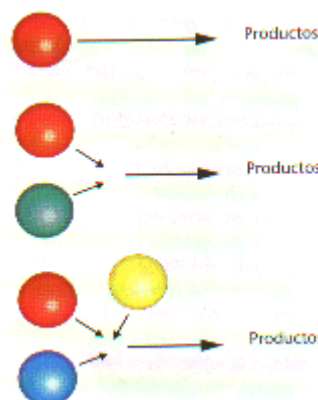
La primera etapa es mucho más lenta que la segunda y actúa de etapa limitante de la velocidad, de modo que su velocidad determina la velocidad global de la reacción. El NO_3 es un *intermediario de reacción*, pues no aparece en la reacción global.

Gráfica correspondiente a una ecuación en dos pasos o etapas. La primera con $E_{a(1)}$ mayor que $E_{a(2)}$ será más lenta y la limitante de la velocidad global.

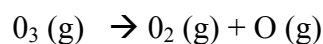


Molecularidad

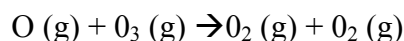
La molecularidad de una reacción elemental es el número de especies químicas (moléculas, átomos, radicales o iones) que intervienen en ella como reactivos. La mayoría de ellas son uni o bimoleculares.



Por ejemplo, la reacción de descomposición del ozono por la radiación ultravioleta que se produce en la parte alta de la atmósfera es una reacción unimolecular:



Posteriormente, los átomos de oxígeno que se obtienen en la reacción anterior pueden chocar con otras moléculas de ozono en una reacción bimolecular:

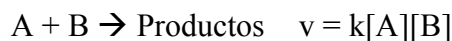


Como ya se ha indicado, las reacciones trimoleculares son altamente improbables.

Para una reacción elemental unimolecular, la ecuación de velocidad es de primer orden:



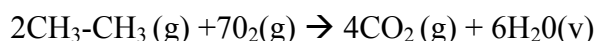
Para una reacción elemental bimolecular, la ecuación de velocidad es de segundo orden:



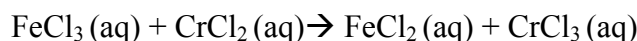
Factores que influyen en la velocidad de reacción

1. Naturaleza de la reacción. Energía de activación

Una reacción es básicamente un proceso de ruptura y formación de enlaces. Por tanto, su velocidad depende de la facilidad con que se rompan unos y se formen otros. En general, las *sustancias covalentes* producen reacciones relativamente lentas a temperatura ambiente (se deben romper enlaces covalentes), mientras que las *sustancias iónicas* en disolución (donde los enlaces ya están «rotos») suelen reaccionar rápidamente a temperatura ambiente. Así, en una reacción como:



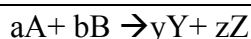
hay que romper los enlaces C-C, H-H y O-O. La energía de activación será elevada y la reacción será más lenta que una como la siguiente:



donde las especies ya están ionizadas en disolución y no hace falta romper ningún enlace, sino simplemente transferir un electrón desde el ion Cr^{2+} al ion Fe^{2+} . Su energía de activación será baja y la reacción será rápida.

2. Concentración de los reactivos

El número de choques entre moléculas, átomos o iones reaccionantes es proporcional a la concentración de cada uno de los reactivos. Esto se recoge en la ley de acción de masas que los noruegos Cato Guidberg (1836-1902) y Peter Waage (1833-1900) enunciaron en 1867. Según esta ley, la velocidad de una reacción es directamente proporcional a las concentraciones de los reactivos elevadas a los coeficientes estequiométricos:



$$v = [A]^a [B]^b$$

Tal y como se ha indicado, la ley de acción de masas sólo es estrictamente cierta en reacciones elementales, pero puede no cumplirse en reacciones que puedan desglosarse en diferentes etapas elementales. En cualquier caso (excepto en reacciones degeneradas), la velocidad de reacción siempre será proporcional a la concentración de los reactivos.

3. Estado físico y grado de división de los reactivos

La ley de acción de masas es aplicable a *reacciones homogéneas* donde todas las sustancias reaccionantes están en la misma fase: gaseosa o en disolución.

En las *reacciones heterogéneas*, la reacción se desenvuelve sólo en la superficie de contacto entre un sólido y un líquido o un gas. En consecuencia, la velocidad de reacción crece considerablemente si aumenta dicha superficie. Así, las sustancias sólidas o líquidas pulverizadas reaccionan mucho más rápidamente. Por eso la gasolina se pulveriza finamente en los motores de explosión, al igual que la pólvora de los explosivos. También por esta razón el polvo del carbón en suspensión en el aire puede causar explosiones en las minas.

4. Temperatura

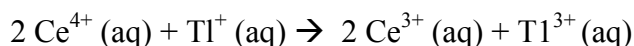
Un aumento de la temperatura produce un aumento general de la energía cinética de las moléculas, lo cual indica un mayor número de choques entre ellas. Pero el efecto más importante es el fuerte incremento de la proporción de moléculas con energías elevadas. Un pequeño aumento de temperatura produce un gran incremento del número de moléculas que tienen la energía de activación necesaria para reaccionar. De modo aproximado, se puede afirmar que cada vez que se aumenta 10 grados la temperatura, la velocidad de reacción se duplica.

La temperatura es, pues, un factor muy importante. Muchas reacciones que a temperatura ambiente no llegan ni a producirse, se desarrollan con violencia al calentarlas. Por ejemplo, a temperatura ambiente se pueden mantener mezclados hidrógeno y oxígeno. Ahora bien, basta acercar una llama a la mezcla para que se produzca una violenta explosión.

5. Catalizadores

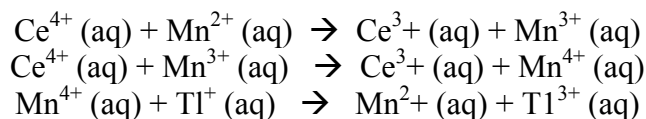
Desde hace tiempo se sabe que la velocidad de ciertas reacciones es susceptible de ser alterada mediante la adición de pequeñas cantidades de algunas sustancias conocidas como *catalizadores*.

Por ejemplo, la siguiente reacción es muy lenta, pues necesita la colisión simultánea de tres iones, hecho poco probable:



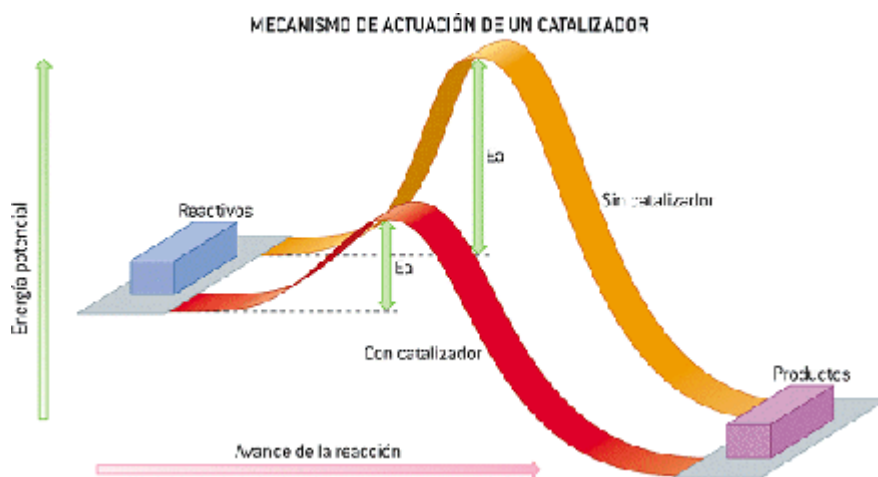
En cambio, la adición de cantidades muy pequeñas de iones Mn^{2+} la acelera extraordinariamente. Los iones Mn^{2+} no se consumen en la reacción y actúan cambiando el

mecanismo de la reacción por otro más fácil que implica tres colisiones entre dos iones cada una:



En general, se puede afirmar que los *catalizadores* son sustancias que:

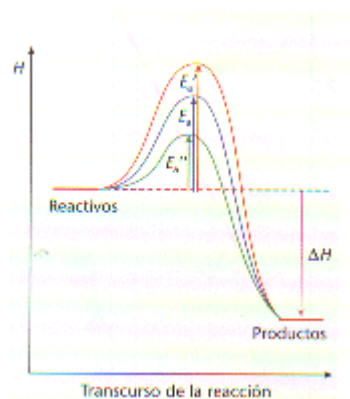
- Alteran la velocidad de una reacción.
- Actúan en muy pequeñas cantidades.
- No experimentan cambios químicos permanentes, de modo que pueden recuperarse al final de la reacción.
- Alteran el mecanismo de la reacción cambiando el tipo de complejo activado y la energía de activación necesaria para llegar a él.



Según su efecto, pueden catalogarse como:

Positivos. Aumentan la velocidad de la reacción, reduciendo la energía de activación o aumentando el choque eficaz de las moléculas. (E_a')

Negativos. Disminuyen la velocidad de la reacción. Actúan aumentando la energía de activación o disminuyendo la eficacia de los choques entre moléculas. (E_a'')



Generalmente, se reserva el nombre de catalizadores para los positivos y se denomina inhibidores a los negativos.