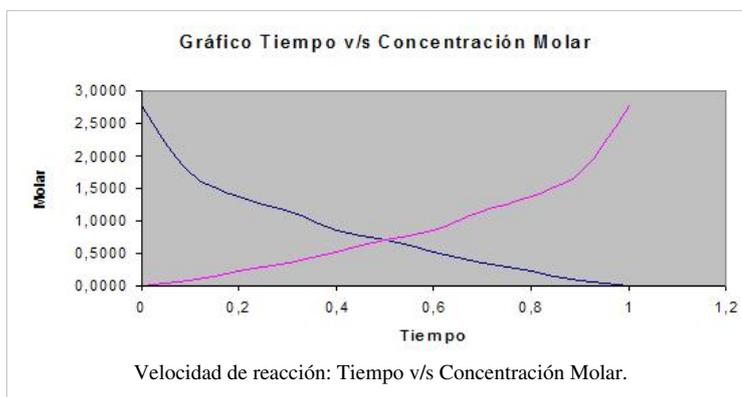


Cinética química

La **cinética química** es un área de la fisicoquímica que se encarga del estudio de la rapidez de reacción, cómo cambia la rapidez de reacción bajo condiciones variables y qué eventos moleculares se efectúan mediante la reacción general (Difusión, ciencia de superficies, catálisis). La cinética química es un estudio puramente empírico y experimental; la química cuántica permite indagar en las mecánicas de reacción, lo que se conoce como dinámica química.



Cinética de Reacciones

El objeto de la cinética química es medir las velocidades de las reacciones químicas y encontrar ecuaciones que relacionen la velocidad de una reacción con variables experimentales.

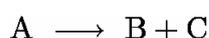
Se encuentra experimentalmente que la velocidad de una reacción depende mayormente de la temperatura y las concentraciones de las especies involucradas en la reacción. En las reacciones simples, sólo la concentración de los reactivos afecta la velocidad de reacción, pero en reacciones más complejas la velocidad también puede depender de la concentración de uno o más productos. La presencia de un catalizador también afecta la velocidad de reacción; en este caso puede aumentar su velocidad. Del estudio de la velocidad de una reacción y su dependencia con todos estos factores se puede saber mucho acerca de los pasos en detalle para ir de reactivos a productos. Esto último es el mecanismo de reacción.

Las reacciones se pueden clasificar cinéticamente en homogéneas y heterogéneas. La primera ocurre en una fase y la segunda en más de una fase. La reacción heterogénea depende del área de una superficie ya sea la de las paredes del vaso o de un catalizador sólido. En este capítulo se discuten reacciones homogéneas.

Rapidez de reacción

La Rapidez (o velocidad) de reacción está conformada por la rapidez de formación y la rapidez de descomposición. Esta rapidez no es constante y depende de varios factores, como la concentración de los reactivos, la presencia de un catalizador, la temperatura de reacción y el estado físico de los reactivos. Uno de los factores más importantes es la concentración de los reactivos. Cuanto más partículas existan en un volumen, más colisiones hay entre las partículas por unidad de tiempo. Al principio, cuando la concentración de reactivos es mayor, también es mayor la probabilidad de que se den colisiones entre las moléculas, y la rapidez es mayor. A medida que la reacción avanza, al ir disminuyendo la concentración de los reactivos, disminuye la probabilidad de colisión y con ella la rapidez de la reacción. La medida de la rapidez de reacción implica la medida de la concentración de uno de los reactivos o productos a lo largo del tiempo, esto es, para medir la rapidez de una reacción necesitamos medir, bien la cantidad de reactivo que desaparece por unidad de tiempo, o bien la cantidad de producto que aparece por unidad de tiempo. La rapidez de reacción se mide en unidades de concentración/tiempo, esto es, en (mol/l)/s es decir moles/(l·s).

Para una reacción de la forma:



la ley de la rapidez de formación es la siguiente:

$$v_R = -\frac{\Delta c_A}{\Delta t}$$

v_R es la rapidez de la reacción, $(-\Delta c_A)$ la disminución de la concentración del reactivo A en el tiempo Δt .

Esta rapidez es la rapidez media de la reacción, pues todas las moléculas necesitan tiempos distintos para reaccionar.

La rapidez de aparición del producto es igual a la rapidez de desaparición del reactivo. De este modo, la ley de la rapidez se puede escribir de la siguiente forma:

$$v_R = -\frac{\Delta c_A}{\Delta t} = \frac{\Delta c_B}{\Delta t} = \frac{\Delta c_C}{\Delta t}$$

Este modelo necesita otras simplificaciones con respecto a:

- La actividad química, es decir, la "concentración efectiva"
- La cantidad de los reactivos en proporción a la cantidad de los productos y del disolvente
- La temperatura
- La energía de colisión
- Presencia de catalizadores
- La presión parcial de gases

Orden de reacción

Para cada reacción se puede formular una ecuación, la cual describe cuantas partículas del reactivo reaccionan entre ellas, para formar una cantidad de partículas del producto.

Para una reacción de la forma:



esto significa, que dos partículas A colisionan con una partícula B, una partícula C y una partícula D para formar el producto E.

Sin embargo, la probabilidad de que cinco partículas colisionen al mismo tiempo y con energía suficiente, es escasa.

Más probable es que dos o tres partículas colisionen y formen un **producto intermedio**, este producto intermedio colisiona con las demás partículas y forma otros productos intermedios hasta formar el producto E, aquí un ejemplo:



La descomposición de la reacción principal en llamadas reacciones elementales y el análisis de estas nos muestra exactamente como ocurre esta reacción.

Por medio de métodos experimentales o por premisas se puede determinar la dependencia de la rapidez de las reacciones elementales con las concentraciones de los componentes A, B, C y D.

El **orden de reacción** está definido como la suma de los exponentes de las concentraciones en la ley de la rapidez de la reacción. Este es también llamado **orden total de reacción**, pues el orden depende del reactivo que se analice. El orden de las reacciones se determina experimentalmente.

Ejemplo :

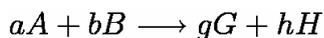
Suponiendo que la velocidad de reacción de la primera reacción elemental tiene una dependencia cuadrática con la concentración del reactivo A, esto significa que esta reacción es de segundo orden con respecto al reactivo A. El orden total de esta reacción es también segundo, pues no hay otros reactivos.

Suponiendo que la velocidad de reacción de la segunda reacción elemental tenga una dependencia lineal con la concentración del reactivo A_2 , lineal con la concentración del reactivo B y ninguna dependencia con C. Entonces es la reacción de primer orden en relación a A_2 , de primer orden en relación a B y de cero orden en relación al

componente C. El orden total es segundo.

Suponiendo que la velocidad de reacción de la tercera reacción elemental tenga una dependencia lineal con la concentración de A_2BC , pero ninguna con la concentración de D, entonces es la reacción de primer orden en relación a A_2BC y de orden cero en relación a D. El orden total de la reacción es primero.

Para una reacción hipotética de la forma:



la velocidad de reacción se define como la siguiente expresión en caso de que sea una reacción simple molecular, como la del caso anterior:

$$r = k[A]^a[B]^b$$

(las concentraciones de reactivos están elevados a su correspondiente coeficiente cinético sólo en el caso en el que la reacción sea elemental). Donde los corchetes denotan la concentración de cada una de las especies; "r" denota la rapidez de reacción y "k" es la constante cinética. La velocidad de las reacciones químicas abarca escalas de tiempo muy amplias. Por ejemplo, una explosión puede ocurrir en menos de un segundo; la cocción de un alimento puede tardar minutos u horas

Factores que afectan a la velocidad de las reacciones

Existen varios factores que afectan la rapidez de una reacción química: la concentración de los reactivos, la temperatura, la existencia de catalizadores y la superficie de contactos tanto de los reactivos como del catalizador. Los catalizadores pueden aumentar o disminuir la velocidad de reacción.

Temperatura

Por norma general, la rapidez de reacción aumenta con la temperatura porque al aumentarla incrementa la energía cinética de las moléculas. Con mayor energía cinética, las moléculas se mueven más rápido y chocan con más frecuencia y con más energía. El comportamiento de la constante de rapidez o coeficiente cinético frente a la temperatura = $\ln A - (E_a / R)(1 / T_2 - 1 / T_1)$ esta ecuación linealizada es muy útil y puede ser descrito a través de la Ecuación de Arrhenius $K = A \exp(-E_a / RT)$ donde K es la constante de la rapidez, A es el factor de frecuencia, E_a es la energía de activación necesaria y T es la temperatura, al linealizarla se tiene que el logaritmo neperiano de la constante de rapidez es inversamente proporcional a la temperatura, como sigue: $\ln(k_1 / k_2)$ la hora de calcular la energía de activación experimentalmente, ya que la pendiente de la recta obtenida al graficar la mencionada ley es: $-E_a / R$, haciendo un simple despeje se obtiene fácilmente esta energía de activación, tomando en cuenta que el valor de la constante universal de los gases es 1.987 cal/K mol. Para un buen número de reacciones químicas la rapidez se duplica aproximadamente cada diez grados centígrados

Estado Físico de los Reactivos

Si en una reacción interactúan reactivos en distintas fases, su área de contacto es menor y su rapidez también es menor. En cambio, si el área de contacto es mayor, la rapidez es mayor.

Al encontrarse los reactivos en distintas fases aparecen nuevos factores cinéticos a analizar. La parte de la reacción química, es decir, hay que estudiar la rapidez de transporte, pues en la mayoría de los casos estas son mucho más lentas que la rapidez intrínseca de la reacción y son las etapas de transporte las que determinan la cinética del proceso.

No cabe duda de que un mayor área de contacto reduce la resistencia al transporte, pero también son muy importantes la difusividad del reactivo en el medio, y su solubilidad, dado que esta es el límite de la concentración del reactivo, y viene determinada por el equilibrio entre las fases.

Presencia de un catalizador

Los catalizadores aumentan o disminuyen la rapidez de una reacción sin transformarse. Suelen empeorar la selectividad del proceso, aumentando la obtención de productos no deseados. La forma de acción de los mismos es modificando el mecanismo de reacción, empleando pasos elementales con mayor o menor energía de activación.

Existen catalizadores homogéneos, que se encuentran en la misma fase que los reactivos (por ejemplo, el hierro III en la descomposición del peróxido de hidrógeno) y catalizadores heterogéneos, que se encuentran en distinta fase (por ejemplo la malla de platino en las reacciones de hidrogenación).

Los catalizadores también pueden retardar reacciones, no solo acelerarlas, en este caso se suelen conocer como retardantes o inhibidores, los cuales impiden la producción.

Concentración de los reactivos

La mayoría de las reacciones son más rápidas en presencia de un catalizador y cuanto más concentrados se encuentren los reactivos, mayor frecuencia de colisión.

La obtención de una ecuación que pueda emplearse para predecir la dependencia de la rapidez de reacción con las concentraciones de reactivos es uno de los objetivos básicos de la cinética química. Esa ecuación, que es determinada de forma empírica, recibe el nombre de **ecuación de rapidez**. De este modo si consideramos de nuevo la reacción hipotética la rapidez de reacción "r" puede expresarse como $r = k[A]^m[B]^n$ Los términos entre corchetes son las molaridades de los reactivos y los exponentes m y n son coeficientes que, salvo en el caso de una etapa elemental no tienen por que estar relacionados con el coeficiente estequiométrico de cada uno de los reactivos. Los valores de estos exponentes se conocen como **orden de reacción**.

Hay casos en que la rapidez de reacción no es función de la concentración, en estos casos la cinética de la reacción está condicionada por otros factores del sistema como por ejemplo la radiación solar, o la superficie específica disponible en una reacción gas-sólido catalítica, donde el exceso de reactivo gas hace que siempre estén ocupados todos los centros activos del catalizador.

Presión

En una reacción química, si existe una mayor presión en el sistema, ésta va a variar la energía cinética de las moléculas. Entonces, si existe una mayor presión, la energía cinética de las partículas va a aumentar y la reacción se va a volver más rápida; al igual que en los gases, que al aumentar su presión aumenta también el movimiento de sus partículas y, por tanto, la rapidez de reacción es mayor.

Luz

La luz es una forma de energía. Algunas reacciones, al ser iluminadas, se producen más rápidamente, como ocurre en el caso de la reacción entre el cloro y el hidrógeno. En general, la luz arranca electrones de algunos átomos formando iones, con lo que aumenta considerablemente la velocidad de reacción.

Energía de Activación

En 1888, el químico sueco Svante Arrhenius sugirió que las moléculas deben poseer una cantidad mínima de energía para reaccionar. Esa energía proviene de la energía cinética de las moléculas que colisionan. La energía cinética sirve para originar las reacciones, pero si las moléculas se mueven muy lento, las moléculas solo rebotarán al chocar con otras moléculas y la reacción no sucede. Para que reaccionen las moléculas, éstas deben tener una energía cinética total que sea igual o mayor que cierto valor mínimo de energía llamado **energía de activación** (E_a). Una colisión con energía E_a o mayor, consigue que los átomos de las moléculas alcancen el estado de transición. Pero para que se lleve a cabo la reacción es necesario también que las moléculas estén orientadas correctamente. La *constante de la rapidez de una reacción* (k) depende también de la temperatura ya que la energía cinética depende de ella. La

relación entre k y la temperatura está dada por la *ecuación de Arrhenius*:

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

o, también, expresada en forma de logaritmos neperianos:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Donde A es el *factor de frecuencia de la materia prima con la presión*.

Bibliografía

Libros

- P.W. ATKINS, Físicoquímica, Omega, Barcelona, 1999. (Existe una versión en inglés: P.W. ATKINS, J. DE PAULA, Physical Chemistry, Oxford University Press, 8th Ed, 2006).
- BROWN THEODORE L., Y COLS. QUÍMICA: La Ciencia Central (Novena Edición), Editorial Pearson Educación, México, 2004.
- Principios de Química General - Vila Romano (*Uruguay*) Editorial Monteverde sa

Enlaces externos

- Velocidad de reacción ^[1]

Referencias

[1] http://www.pucpr.edu/facultad/itorres/quimica106/velocidades_de_reaccion.htm

Fuentes y contribuyentes del artículo

Cinética química *Fuente:* <http://es.wikipedia.org/w/index.php?oldid=52401321> *Contribuyentes:* 4lex, Arapajoe, Astroalicante, David Moreno da Costa, Ezarate, GermanX, Isha, Jarenahuerpeich, Jkbw, Leonpolanco, Muro de Aguas, PoLuX124, Raulshc, Shalbat, Tano4595, Technopat, Varano, 52 ediciones anónimas

Fuentes de imagen, Licencias y contribuyentes

Archivo:Gráfico Veloc Reaccion I.JPG *Fuente:* http://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Archivo:Gráfico_Veloc_Reaccion_I.JPG *Licencia:* Public Domain *Contribuyentes:* David Moreno da Costa

Licencia

Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported
[//creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/](http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/)
