

CINÉTICA QUÍMICA. VELOCIDAD DE REACCIÓN

CINÉTICA QUÍMICA. VELOCIDAD DE REACCIÓN

La Cinética química tiene por objeto el estudio de la velocidad con que transcurren los procesos químicos así como la influencia que sobre ella ejercen diversos factores tales como temperatura, catalizadores, concentración, etc.

La velocidad de reacción es la variación de las concentraciones de las sustancias que intervienen en una reacción en la unidad de tiempo.

Así, para la reacción $2A + B + 3C \rightarrow A_2BC_3$

la velocidad puede expresarse de tres formas distintas según se tome como referencia la variación de la concentración de los reactivos **A** o **B** o bien del producto de la reacción A_2BC_3 :

$$V_A = - \frac{d[A]}{dt} ; \quad V_B = - \frac{d[B]}{dt} ; \quad V_C = - \frac{d[C]}{dt} ; \quad V_{A_2BC_3} = \frac{d[A_2BC_3]}{dt}$$

donde entre corchetes se indica la concentración de las especies que intervienen en la reacción. Los signos “+” ó “-” indican que en el transcurso de la reacción las concentraciones de las especies **A**, **B** y **C** disminuyen, mientras que la de A_2BC_3 aumenta. Por ello es evidente que de acuerdo con la expresión de la reacción, las cuatro velocidades antes indicadas no son iguales, por lo que siempre debemos indicar qué especie se toma en la expresión de la velocidad.

A la expresión que nos da la velocidad de una reacción en función de la concentración de cada una de las especies que intervienen en ella se la llama “*ley o ecuación de velocidades*”, debe determinarse experimentalmente, pues en general no puede deducirse de los coeficientes que aparecen en la correspondiente ecuación química.

Así, para la ecuación antes indicada, la ley de velocidades podemos expresarla para cada reactivo o bien para todos ellos (Ecuación global de velocidad) y vendrá dada por las expresiones:

$$V_A = K_A \cdot [A]^a ; \quad V_B = K_B \cdot [B]^b ; \quad V_C = K_C \cdot [C]^c \text{ o bien } V = K_v \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c$$

donde K_A , K_B , K_C y K_v son unas constantes de proporcionalidad llamadas “constante de velocidad”, mientras que las letras **a**, **b**, **c** son los exponentes que afectan a las concentraciones de las diversas especies en la ecuación de velocidad, los cuales deben obtenerse experimentalmente, y pueden ser o no números enteros, y reciben el nombre de **orden de reacción con relación al reactivo a que afectan**, mientras que el orden total de reacción es la suma de estos exponentes. Así, para esta reacción tendremos:

- Orden de reacción con respecto al reactivo **A**: **a**
- Orden de reacción con respecto al reactivo **B**: **b**
- Orden de reacción con respecto al reactivo **C**: **c**
- Orden total de la reacción : **a + b + c**

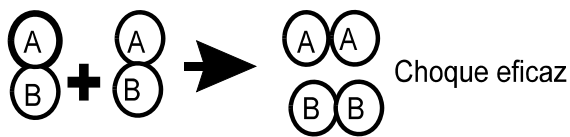
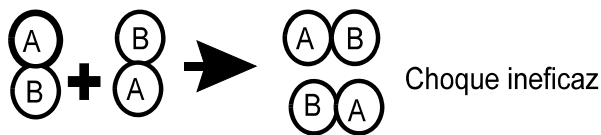
Los valores de los diferentes órdenes de reacción pueden coincidir o no con los coeficientes que afectan a cada una de las especies que aparecen en la ecuación química correspondiente. Los valores de estos coeficientes nos indican la “**molecularidad de la reacción**”, que en este caso será:

- Molecularidad con respecto al reactivo **A**: **2**
- Molecularidad con respecto al reactivo **B**: **1**
- Molecularidad con respecto al reactivo **C**: **3**

CÓMO SE PRODUCEN LAS REACCIONES QUÍMICAS:

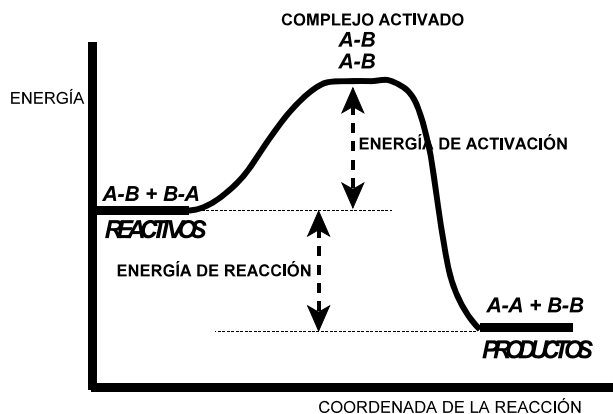
Teoría de las colisiones : Cuando una reacción química tiene lugar espontáneamente nos indica que los productos de la reacción tienen un contenido en energía menor que los reactivos y un mayor desorden (Recuérdese que para que el proceso sea espontáneo $\Delta G < 0$ y que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). Cualquier reacción química supone la “destrucción” de unos reactivos y la “aparición de unos productos de reacción, lo cual exige una redistribución de los átomos que intervienen en el proceso.

La “**teoría de las colisiones**”, establecida por Lewis en 1918 intenta explicar este proceso de reordenación de los átomos al producirse una reacción química y poder justificar la acción de los diversos factores que afectan a la velocidad de reacción.



suficientemente grande para que tengan la energía suficiente para romper los enlaces que unen sus átomos y puedan formar las moléculas de los productos de la reacción.

Teoría del complejo activado : En general, cuando se chocan dos moléculas de reactivos, se forma un "agregado", llamado **complejo activado**, constituido por esas dos moléculas que han chocado, cuya energía es mayor que las moléculas de que proviene ya que, además del contenido energético de ellas contiene la "energía cinética" con la que chocaron ambas moléculas. Este complejo activado no suele ser muy estable por lo que evolucionará hacia los productos de reacción, si la orientación del choque era "la buena" o retrocederá hasta los reactivos si no era así. La interpretación de cómo se produce la reacción con la formación de diversos agregados intermedios representados mediante pasos sencillos nos presenta la evolución de la reacción mediante la suma de otras reacciones más sencillas se conoce como **mecanismo de reacción**. De todas estas reacciones más sencillas a través de las cuales se produce la reacción global, aquella que sea más lenta es la que nos condicionará la velocidad de la reacción total.



podemos resumir la evolución de la reacción así:

- **Energía de activación:** Es la energía que hay que comunicarle a las moléculas de los reactivos para formar el complejo activado mediante las colisiones eficaces de las partículas de los reactivos .
- **Formación del complejo activado:** que tiene lugar cuando las moléculas de los reactivos chocan "eficazmente", formando un agregado molecular muy energético e inestable.
- **Formación de los productos de la reacción:** que tiene lugar cuando en el complejo activado se reordenan los átomos rompiéndose algunos enlaces formándose las moléculas de los productos de reacción.
- **Energía de reacción:** La diferencia entre el contenido energético de los reactivos y de los productos de la reacción nos da el balance global de energía en la reacción, es decir, la entalpía de reacción (ΔH). Esta será positiva cuando los productos de reacción tengan mayor contenido energético que los reactivos (Reacción endotérmica), y será negativa cuando los productos de la reacción tengan menos energía que los reactivos (Reacción exotérmica).

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

Para que dos o más moléculas diferentes reaccionen intercambiando sus átomos o grupos atómicos es necesario que previamente «rompan» sus enlaces; por consiguiente, todo aquello que favorezca la «eficacia de las colisiones» acarrearán un aumento en la velocidad de reacción. Ésta, en general, depende:

- a) **De la naturaleza de los reactivos.** Así vemos que hay sustancias que reaccionan mutuamente con mucha facilidad y con velocidades que son prácticamente instantáneas; mientras que otras o no reaccionan o lo hacen muy lentamente.

Un trozo de hierro, por ejemplo, tarda meses en recubrirse de una capa de óxido y años en oxidarse completamente; un trozo de sodio se oxida rápidamente en pocos minutos.

En general, suelen producir reacciones lentas aquellas sustancias que exigen la ruptura de enlaces intramoleculares fuertes, como suelen ser los enlaces covalentes; mientras que originan reacciones rápidas

aquellas sustancias en las que la ruptura del enlace requiere poca energía.

Se adopta como criterio general, válido en muchas ocasiones, que:

- Las sustancias covalentes dan lugar a reacciones relativamente lentas a temperatura ordinaria.
- Las sustancias iónicas disueltas (los enlaces ya están «rotos» como consecuencia de la disolución) suelen reaccionar rápidamente a temperatura ordinaria.

- b) **Del grado de división de los reactivos.** Para que la reacción transcurra con eficacia es preciso que la «superficie de contacto» de los reactivos sea máxima y, así, se faciliten las posibilidades de colisión entre sus moléculas. Esto se consigue cuanto más libres estén dichas moléculas, por lo que los gases y líquidos reaccionan más rápidamente que los sólidos, y éstos, cuanto más finamente estén divididos, reaccionan también más rápidamente.
- e) **De la concentración.** Cuanto mayor sea ésta, mayor será el número de moléculas reaccionantes por unidad de volumen y, en consecuencia, aumentará el número de choques eficaces entre ellas y la velocidad de reacción será mayor.
- d) **De la presión.** Cuando se trata de reacciones entre sustancias gaseosas, un aumento de la presión parcial de cada una de ellas provoca un aumento en la concentración pues disminuye el volumen y, en consecuencia, la velocidad de reacción se verá favorecida.
- e) **De la temperatura.** Un aumento de temperatura supone una mayor energía de las moléculas reaccionantes pues aumenta su energía cinética por lo que se moverán a mayor velocidad, lo que trae, como consecuencia, un aumento en el número de colisiones intermoleculares y, por tanto, una mayor velocidad de reacción. En general, se admite que, hasta cierto límite, la velocidad de reacción se duplica por cada 10°C de aumento de temperatura. Una vez alcanzado ese límite todo exceso de temperatura suele ser perjudicial porque normalmente se produce la descomposición de los productos de reacción..
- f) **De los catalizadores:** Existen sustancias cuya presencia en una reacción, incluso cuando actúan en cantidades muy pequeñas, modifican sensiblemente la velocidad de la misma. Gracias a ellas, por ejemplo, se consiguió la rentabilidad, desde una óptica industrial, de muchos procesos que debido a su lentitud y bajo rendimiento no eran rentables.

Tales sustancias se denominan **catalizadores** (nombre dado por Berzelius), y la acción que ejercen, **catálisis** (palabra que deriva del griego con el significado de descomponer o soltar).

Los catalizadores son aquellas sustancias ajenas a una reacción cuya presencia modifica la velocidad de la misma sin que ellas experimenten alteración permanente alguna. La catálisis es **positiva** si aumenta la velocidad de reacción, y **negativa** en caso contrario.

Los catalizadores presentan las siguientes características:

- Su composición química no se altera en las reacciones en las que intervienen.
- Pequeñas cantidades de catalizador son suficientes para producir la transformación de grandes cantidades de reactivos.
- Los catalizadores no son capaces de provocar reacciones que sin ellos no hubieran tenido lugar. Su «papel» se reduce a modificar la velocidad de la reacción.

Antiguamente se sospechaba que la acción de un catalizador se limitaba a que con su sola presencia se rebajaba la energía de activación precisa para la formación del complejo activado. Actualmente el fenómeno se interpreta suponiendo que el catalizador toma parte activa en la reacción, originándose un **complejo activado distinto**, más lábil y menos energético, que el que se formaría si no existiera el catalizador.

La variación de entalpía (ΔH) experimentada en la reacción es la misma tanto si ésta está catalizada o no, al igual que le sucede a ΔG , o función de Gibbs, puesto que el catalizador, al permanecer inalterado antes y después del proceso, no puede comunicar o sustraer energía al sistema ya que tanto la entalpía como la energía libre de Gibbs son funciones de estado, sus variaciones dependen solamente de los estados inicial (reactivos) y final (productos)., no del camino recorrido:

$$\Delta G_{\text{reacción}} = \Delta G_{\text{productos}} - \Delta G_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \Delta H_{\text{productos}} - \Delta H_{\text{reactivos}}$$

Por tanto: Si la reacción es espontánea ($\Delta G < 0$), lo será con catalizador o sin él. Si el proceso no es espontáneo ($\Delta G > 0$), el catalizador no puede convertirlo en espontáneo. Y si el sistema estuviera en equilibrio ($\Delta G = 0$) la presencia del catalizador no modifica el equilibrio del proceso.

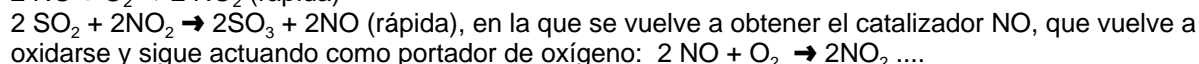
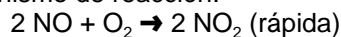
En resumen: El mecanismo de la reacción, la energía de activación y la constitución del complejo activado **son distintos** según que el proceso se efectúe con catalizador o sin él; pero las sustancias iniciales (reactivos) y

finales (productos) son siempre **los mismos**, tanto si la reacción está catalizada como si no .

Tipos de catalizadores.

- a) **Catalizadores portadores.** Se denominan así aquellos catalizadores que modifican la velocidad de reacción porque durante la misma actúan como «portadores» de átomos o grupos atómicos que intervienen en la formación de algún compuesto intermedio, aunque, finalmente, el catalizador «recupere» los átomos cedidos y mantenga inalterada su composición química.

Por ejemplo, la reacción de oxidación del dióxido de azufre a trióxido de azufre: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ es muy lenta. Si el proceso se efectúa en presencia de NO, la velocidad aumenta de forma muy considerable, siendo éste el mecanismo de reacción:



Cuando reactivos, catalizadores y productos se encuentran en el mismo estado de agregación y la reacción tiene lugar en una sola fase, la catálisis se denomina homogénea.

- b) **Catalizadores de contacto.** Existen diversas sustancias, como metales de transición (V, Pt, Pd, Ni, Fe ...) u óxidos de dichos metales, que cuando se encuentran finamente divididos adsorben en determinadas zonas de su superficie las moléculas de los reactivos, consiguiendo así un aumento de la concentración de tales sustancias reaccionantes y, a la vez, una mayor superficie de contacto entre ellas.

Una vez que se forman los productos, éstos abandonan el catalizador y su «puesto» es ocupado por nuevas moléculas de reactivos. Cuando termina la reacción el catalizador, libre de reactivos, queda en disposición de ser utilizado de nuevo.

Generalmente los catalizadores de contacto se encuentran en distinto estado de agregación que los reactivos y los productos. En este caso se dice que la catálisis es heterogénea.

- c) **Enzimas.** Se designan con este nombre, y también con el de **biocatalizadores**, aquellas sustancias orgánicas que aceleran los procesos químicos que tienen lugar en el organismo de los seres vivos; procesos que, en general, son muy lentos en ausencia de catalizadores. Los enzimas, por tanto, son fundamentales para mantener la vida.

Los enzimas son de naturaleza proteínica, de gran actividad y, además, muy específica; circunstancia que sirve para clasificarlos. Normalmente se designan con el nombre de la sustancia sobre la que actúan (sustrato), terminándolo en «asa». Por ejemplo:

- Las **carbohidrasas** hidrolizan los hidratos de carbono,
- Las **esterasas** hidrolizan los ésteres en el ácido y alcohol correspondientes.
- Las **nucleasas** hidrolizan los ácidos nucleicos.
- Las **proteasas** hidrolizan las proteínas en proteosomas, peptonas y, finalmente, en polipéptidos.
- Las **carboxilasas** transforman los ácidos alfa-cetónicos en aldehídos y CO_2 .

INHIBIDORES O VENENOS DE LOS CATALIZADORES.

Del mismo modo que existen sustancias que aumentan la velocidad de reacción (catalizadores), también se conocen otras cuyo efecto hace que el proceso evolucione más lentamente o, incluso, que quede detenido. La acción que ejercen estas sustancias se debe a una de estas tres causas:

- Reacción con alguno de los reactivos presentes; impidiéndole, así, realizar el proceso normal.
- Bloqueo de la actividad de los reactivos.
- Influencia negativa sobre el catalizador utilizado en la reacción generalmente por anular los “puntos activos por lo que son muy frecuentes en los catalizadores de contacto los cuales deben regenerarse o sustituirse cada cierto tiempo para que sigan siendo efectivos. Estas sustancias se denominan “venenos del catalizador” . En muchos casos estos venenos coinciden con los tradicionales Venenos (Arsénico y sus derivados), lo cual no es de extrañar ya que los enzimas (responsables de gran parte del funcionamiento de los organismos vivos) actúan en realidad como catalizadores de contacto.