

CINÉTICA QUÍMICA

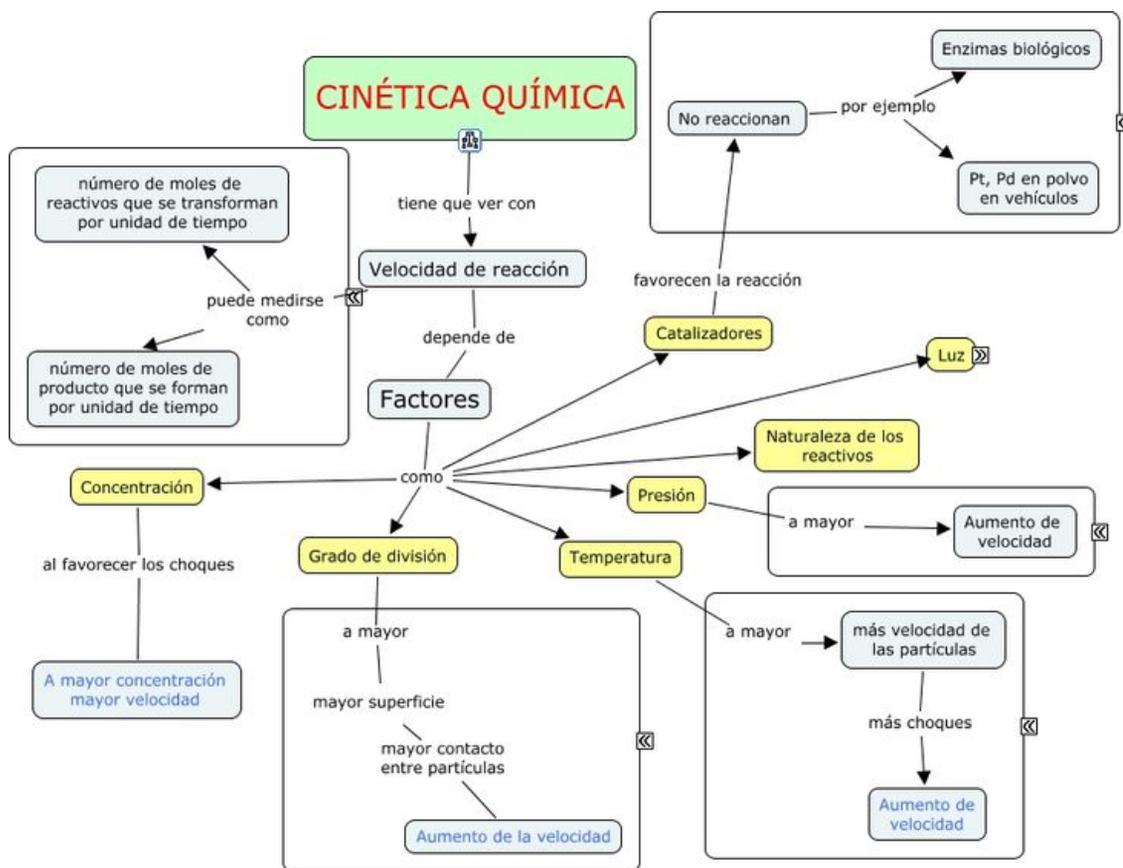


<https://acortar.link/G4g6v7>

La rapidez con la que se llevan a cabo las reacciones químicas es un factor determinante. Por ejemplo, los fuegos artificiales utilizan reacciones químicas rápidas para impulsarse hacia el cielo y producir sus vistosos estallidos de luz. En un nivel práctico, el conocimiento de la rapidez de las reacciones es de gran utilidad para el diseño de fármacos, el control de la contaminación, el procesamiento de alimentos, entre otros.

La ciencia que estudia la rapidez o la velocidad con la que ocurren las reacciones químicas se conoce como: **cinética química**. La palabra “cinética” sugiere movimiento o cambio; en este caso, la palabra cinética refiere a la velocidad con la que se lleva a cabo una reacción, es decir, al cambio en la concentración de un reactivo o de un producto con respecto del tiempo (M/s).

Como lo muestra el siguiente diagrama, la cinética estudia no solo la velocidad de las reacciones, sino también la relación de esta con algunos factores como: concentración, temperatura, presión, etcétera.



<https://images.app.goo.gl/SYkoLV1o3yTncxVp9>

Una manera práctica de representar cualquier reacción es a partir de la ecuación general:

Reactivos → productos



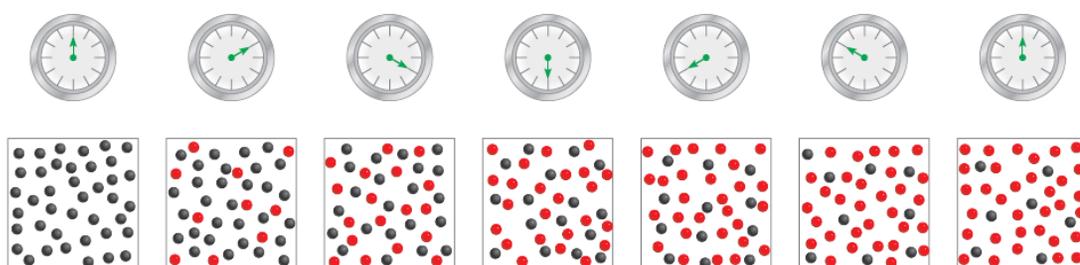
Esta ecuación expresa que, durante el transcurso de una reacción, los reactivos se consumen mientras se forman los productos. Por lo tanto, podemos seguir el progreso o la velocidad de una reacción al medir ya sea la disminución en la concentración de los reactivos o el aumento en la concentración de los productos.

La velocidad de reacción y/o *rapidez* de una reacción química se define como el *cambio* que ocurre en un intervalo de *tiempo* dado.

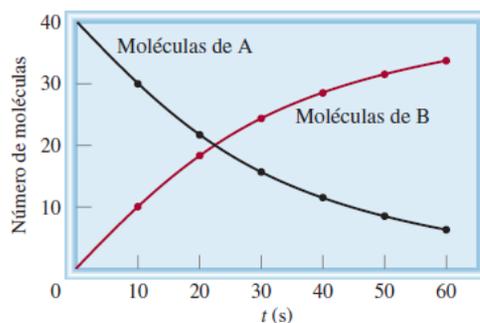


Siempre que se habla de velocidad y/o de rapidez, es necesario introducir la noción de tiempo. Entonces, la rapidez de una reacción química –su **velocidad de reacción**– es el cambio de concentración de los reactivos o productos por unidad de tiempo. Por tanto, las unidades de velocidad de reacción son normalmente de molaridad por segundo (M/s): es decir, el cambio de concentración (medida en molaridad) dividido entre el intervalo de tiempo (segundos).

Por ejemplo, el avance de la reacción $A \rightarrow B$ a intervalos de 10s, durante el periodo de 60s. Inicialmente solo están presentes las moléculas de A (puntos negros). Al avanzar el tiempo, se forman las moléculas de B (puntos rojos). La velocidad de reacción no es constante. Al principio, cuando la concentración de reactivos es mayor, también es mayor la probabilidad de que se den choques entre las moléculas de reactivo, y la velocidad es mayor. A medida que la reacción avanza, al ir disminuyendo la concentración de los reactivos, disminuye la probabilidad de choques y con ella la velocidad de la reacción.



Si graficamos la cantidad de reactivos y productos con respecto al tiempo, veremos la disminución del número de moléculas de reactivos (A) y el incremento en el número de moléculas de producto (B), con respecto al tiempo:



En general, es más conveniente expresar la rapidez de reacción en términos del cambio en la concentración con respecto al tiempo. Así, para la reacción $A \rightarrow B$, la velocidad se expresa como:

$$velocidad = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$$velocidad = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

Donde $\Delta[A]$ y $\Delta[B]$ son los cambios en la concentración (molaridad) en determinado periodo Δt . Debido a que la concentración de A *disminuye* durante el intervalo, $\Delta[A]$ es una cantidad negativa. La rapidez de reacción es una cantidad positiva, de modo que es necesario un signo menos en la expresión de la rapidez para que la rapidez sea positiva. Por otra parte, la rapidez de formación del producto no requiere un signo de menos porque $\Delta[B]$ es una cantidad positiva (la concentración de B *aumenta* con el tiempo).

La velocidad de esta reacción se expresa ya sea como la velocidad de desaparición del reactivo A o la velocidad de aparición del producto B. La velocidad *media* de aparición de B o desaparición de A en cierto intervalo de tiempo está dada por el cambio de concentración de A o B dividido entre el cambio de tiempo:

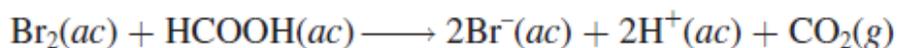
$$Velocidad\ media\ de\ A = \frac{\text{cambio de concentración de A}}{\text{cambio de tiempo}} = \frac{[A] \text{ en } t_2 - [A] \text{ en } t_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$$Velocidad\ media\ de\ B = \frac{\text{cambio de concentración de B}}{\text{cambio de tiempo}} = \frac{[B] \text{ en } t_2 - [B] \text{ en } t_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$



Recuerda: se encierra entre corchetes una fórmula química, como en $[A]$, para indicar la concentración de la sustancia en términos de molaridad (mol/L). La letra griega delta, Δ , se lee como “cambio de”, y siempre es igual a la cantidad final menos la cantidad inicial.

Aplicando estas fórmulas con los datos de la siguiente tabla tenemos que la velocidad de desaparición de Br₂ de la siguiente reacción:



Empleando los datos de la siguiente tabla, podemos realizar el cálculo de la velocidad de reacción a diferentes tiempos de la siguiente manera:

| Tiempo (s) | [Br ₂] (M) |
|------------|------------------------|
| 0.0 | 0.0120 |
| 50.0 | 0.0101 |
| 100.0 | 0.00846 |
| 150.0 | 0.00710 |
| 200.0 | 0.00596 |

Por ejemplo:

A 50 s, la velocidad de reacción es:

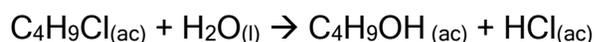
$$v_A = -\frac{[A]_{\text{en } t_2} - [A]_{\text{en } t_1}}{t_2 - t_1} = -\frac{(0.0101 - 0.0120)}{(50 - 0)} = 3.80 \times 10^{-5}$$

A 200 s, la velocidad de reacción es:

$$v_A = -\frac{[A]_{\text{en } t_2} - [A]_{\text{en } t_1}}{t_2 - t_1} = -\frac{(0.00596 - 0.00710)}{(200 - 150)} = 2.28 \times 10^{-5}$$

Ejemplo 2:

Considerando la reacción química:



Tomando los valores de tiempo y concentración de la siguiente tabla, podemos realizar el cálculo de velocidad media de desaparición del reactivo C₄H₉Cl a tiempos de 50, 100 y 300 segundos.

| Tiempo, t (s) | $[C_4H_9Cl]$ (M) |
|-----------------|------------------|
| 0.0 | 0.1000 |
| 50.0 | 0.0905 |
| 100.0 | 0.0820 |
| 150.0 | 0.0741 |
| 200.0 | 0.0671 |
| 300.0 | 0.0549 |
| 400.0 | 0.0448 |
| 500.0 | 0.0368 |
| 800.0 | 0.0200 |
| 10,000 | 0 |

Tiempo: 50s

$$v_A = - \frac{(0.0905 - 0.1000)}{(50 - 0)} = 1.9 \times 10^{-4}$$

Tiempo: 100s

$$v_A = - \frac{(0.0820 - 0.0905)}{(100 - 50)} = 1.7 \times 10^{-4}$$

Tiempo: 300s

$$v_A = - \frac{(0.0549 - 0.0671)}{(300 - 200)} = 1.22 \times 10^{-4}$$

- Estos cálculos demuestran que la velocidad o rapidez promedio para la reacción depende del intervalo que seleccionemos.

Considerando que la rapidez o velocidad de una reacción es directamente proporcional a la concentración, tenemos que:

Velocidad \propto [A o B]

$$V = k[A]$$

$$V = k[B]$$

Donde el término k se conoce como **constante de rapidez**, una constante de la proporcionalidad entre la rapidez de la reacción y la concentración del reactivo. Entonces:

$$k = \frac{\text{velocidad}}{[A]}$$



: la constante k *no* se ve afectada por la concentración. La rapidez será mayor cuando la concentración sea mayor, y será menor a menores concentraciones de A, pero la *relación* rapidez/[A] permanece igual mientras no cambie la temperatura.

VELOCIDAD DE REACCIÓN Y ESTEQUIOMETRÍA

Sabemos que para una reacción del tipo:



Tenemos que: $v = \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$ $v = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$

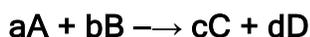
Sin embargo, no todas las reacciones son tan sencillas, es decir, las relaciones estequiométricas no son de uno a uno. Por ejemplo, considerando una reacción del tipo:



Su estequiometría nos indica que desaparecen dos moles de A por cada mol de B que se forma; esto es, la velocidad con la cual se forma B es la mitad de la velocidad con la cual A desaparece. De esta manera, la velocidad puede expresarse como:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{\Delta A}{\Delta t} \quad \text{o} \quad v = \frac{\Delta B}{\Delta t}$$

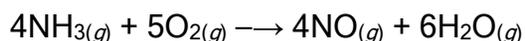
Así para una reacción de la forma general:



En general, para la reacción:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

Ejemplo 1: Escriba las expresiones de velocidad para la siguiente reacción, en función de la desaparición y de la aparición de productos:



$$v = -\frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{5} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} = \frac{1}{6} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

Te toca a tí.



Actividad: Escribe la expresión de la velocidad para las siguientes reacciones:

- $\text{CH}_4(g) + 2\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$
- $4\text{NO}_2(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{N}_2\text{O}_5(g)$

(ESTE EJERCICIO SE ENTREGARÁ EN LA ACTIVIDAD INTEGRADORA 1)

LEY DE VELOCIDAD DE REACCIÓN CON RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN

La **ley de velocidad** expresa la relación de la velocidad de una reacción con la constante de velocidad y la concentración de los reactivos elevados a alguna potencia.

Para la reacción general:



La velocidad de reacción se define como:

$$V = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n$$

Los exponentes m y n de una ecuación de velocidad se denominan **órdenes de reacción**.

De manera alternativa podemos decir que la reacción es de orden m -ésimo en A, de orden n -ésimo en B y de orden $(m + n)$ -ésimo global. El orden de reacción permite comprender la dependencia de la reacción con las concentraciones de los reactivos. Así hay reacciones de orden cero, primer orden y segundo orden, etcétera.

Los siguientes puntos resumen el estudio de la ley de velocidad:

1. Las leyes de la velocidad siempre se determinan en forma experimental. A partir de las concentraciones de los reactivos y de la rapidez inicial es posible determinar el orden de una reacción y, por tanto, la constante de rapidez de la reacción.
2. El orden de una reacción siempre se define en términos de las concentraciones de los reactivos (no de los productos).
3. El orden de un reactivo no está relacionado con el coeficiente estequiométrico del reactivo en la reacción global balanceada, como se puede observar en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 3:

La reacción del óxido nítrico con hidrógeno a 1280°C es



A partir de los siguientes datos, medidos a dicha temperatura, determine: *a*) la ley de rapidez, *b*) su constante de rapidez y *c*) la rapidez de la reacción cuando $[\text{NO}] = 12.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $[\text{H}_2] = 6.0 \times 10^{-3} \text{ M}$.

| Experimento | $[\text{NO}] \text{ (M)}$ | $[\text{H}_2] \text{ (M)}$ | Rapidez inicial (M/s) |
|-------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------|
| 1 | 5.0×10^{-3} | 2.0×10^{-3} | 1.3×10^{-5} |
| 2 | 10.0×10^{-3} | 2.0×10^{-3} | 5.0×10^{-5} |
| 3 | 10.0×10^{-3} | 4.0×10^{-3} | 10.0×10^{-5} |

$$\text{rapidez} = k[\text{NO}]^x[\text{H}_2]^y$$

¿Cómo utilizamos estos datos para determinar x y y ? Una vez que se conoce el orden para los reactivos, podemos calcular k a partir de cualquier conjunto de rapidezces y concentraciones. Finalmente, la ley de rapidez permite calcular la rapidez a cualquier concentración de NO y H₂.

Solución a) Los experimentos 1 y 2 muestran que cuando se duplica la concentración de NO a una concentración constante de H₂, la rapidez se cuadruplica. Si se toma la proporción de las rapidezces a partir de estos dos experimentos

$$\frac{\text{rapidez}_2}{\text{rapidez}_1} = \frac{5.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}}{1.3 \times 10^{-5} \text{ M/s}} \approx 4 = \frac{k(10.0 \times 10^{-3} \text{ M})^x (2.0 \times 10^{-3} \text{ M})^y}{k(5.0 \times 10^{-3} \text{ M})^x (2.0 \times 10^{-3} \text{ M})^y}$$

Por tanto,

$$\frac{(10.0 \times 10^{-3} \text{ M})^x}{(5.0 \times 10^{-3} \text{ M})^x} = 2^x = 4$$

o $x = 2$, es decir, la reacción es de segundo orden con respecto al NO. Los experimentos 2 y 3 indican que al duplicar [H₂] a [NO] constante se duplica la rapidez. Aquí escribimos la relación como

$$\frac{\text{rapidez}_3}{\text{rapidez}_2} = \frac{10.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}}{5.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}} = 2 = \frac{k(10.0 \times 10^{-3} \text{ M})^x (4.0 \times 10^{-3} \text{ M})^y}{k(10.0 \times 10^{-3} \text{ M})^x (2.0 \times 10^{-3} \text{ M})^y}$$

Por tanto,

$$\frac{(4.0 \times 10^{-3} \text{ M})^y}{(2.0 \times 10^{-3} \text{ M})^y} = 2^y = 2$$

o $y = 1$, es decir, la reacción es de primer orden en H₂. Por tanto, la ley de rapidez está dada por

$$\text{rapidez} = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$

lo que muestra que es una reacción de tipo (2 + 1) o de tercer orden global.

b) La constante de rapidez k se calcula utilizando los valores de cualquiera de los experimentos. Reacomodando la ley de rapidez, obtenemos

$$k = \frac{\text{rapidez}}{[\text{NO}]^2[\text{H}_2]}$$

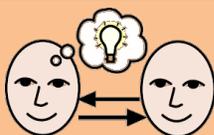
Los datos del experimento 2 dan como resultado

$$k = \frac{5.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}}{(10.0 \times 10^{-3} \text{ M})^2 (2.0 \times 10^{-3} \text{ M})}$$
$$= 2.5 \times 10^2 / \text{M}^2 \cdot \text{s}$$

c) Utilizando la constante de rapidez conocida y las concentraciones de NO y H₂, escribimos

$$\text{rapidez} = (2.5 \times 10^2 / \text{M}^2 \cdot \text{s}) (12.0 \times 10^{-3} \text{ M})^2 (6.0 \times 10^{-3} \text{ M})$$
$$= 2.2 \times 10^{-4} \text{ M/s}$$

Comentario Observe que la reacción es de primer orden en relación con H₂, a pesar de que el coeficiente estequiométrico de H₂ en la ecuación balanceada es 2. El orden de un reactivo no está relacionado con el coeficiente estequiométrico del reactivo en la ecuación global balanceada.



Para complementar el tema de cálculo de orden de una reacción, observa el siguiente video sobre qué es y cómo se calcula la ley de velocidad de una reacción, el orden de reacción y la constante de velocidad:

https://www.youtube.com/watch?v=_cd9Q3xUFWU

Reacción de primer orden:

Es una reacción cuya rapidez depende de la concentración de un reactivo elevada a la primera potencia.

Reacción de segundo orden:

Es una reacción cuya rapidez depende de la concentración de uno de los reactivos elevada a la segunda potencia o de la concentración de dos reactivos diferentes, cada uno elevado a la primera potencia.

Reacción de orden cero:

Son poco comunes pero su fórmula es: $V = k[A]^0 = k$

Referencias:

Brown, Theodore. (2004) La química: Una ciencia central. EUA. Pearson Education.

Lumitos AG (s.f.) Cinética química. Química. Recuperado de:

https://www.quimica.es/enciclopedia/Cinética_química.html

Quimiayudas. (2019) Ley de velocidad: cálculo del Orden de reacción y Constante de velocidad. YouTube.

Recuperado de: https://www.youtube.com/watch?v=_cd9Q3xUFWU