

Unidad 4

CINÉTICA QUÍMICA

La **Cinética Química** estudia las velocidades de las reacciones químicas (y los factores que afectan a la velocidad) y los mecanismos de las reacciones, es decir, el camino por el que éstas transcurren.

VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN

La VELOCIDAD de un proceso químico se define como “el cambio en la concentración de reactivos o productos, con respecto al tiempo, en dicho proceso”.

La velocidad de una reacción es una magnitud específica de cada reacción y, por ello, intensiva e independiente de la especie química que consideremos.

Si consideramos una reacción química genérica, del tipo:



$$\underline{\text{Velocidad}} \quad v = \frac{-1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{-1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[c]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Como las variaciones de concentración de A y de B son negativas (desaparecen en el tiempo), se les antepone un signo negativo para que la velocidad resulte positiva.

Como vemos, la velocidad de una reacción puede calcularse a distintos intervalos de tiempo a través de la especie que resulte más fácil de analizar, sea A, B, C ó D.

TEORÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

Para que un proceso químico se lleve a cabo, es necesario que se produzca la rotura de los enlaces de los reactivos y la formación de otros enlaces diferentes en los productos. Por lo tanto, el tipo de enlace que tengan los reactivos será un factor determinante a tener en cuenta en la velocidad de la reacción.

a) Teoría de las colisiones :

Según esta teoría, para que se produzca una reacción química es necesario que los átomos o moléculas choquen entre sí. Pero puede ocurrir que dos moléculas choquen y no se produzca reacción alguna. Por lo tanto es necesario definir las condiciones para que un **choque** sea **eficaz**.

- Que las moléculas reaccionantes choquen con energía suficiente para romper o debilitar lo necesario sus enlaces. Estas moléculas se llaman **moléculas activadas** y la energía necesaria para ello se llama **energía de activación**.

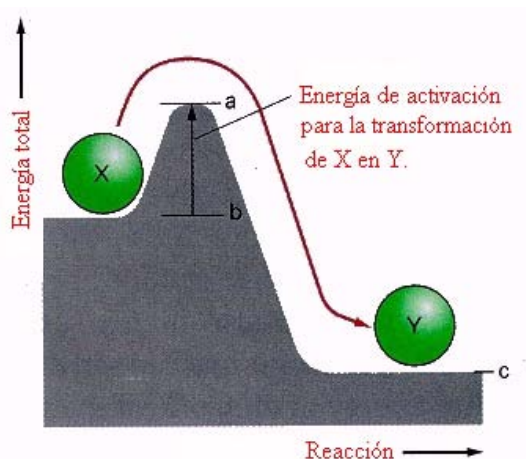
- Que las moléculas reaccionantes choquen con una **orientación adecuada**.

Si el choque no resulta eficaz (no se cumplen los requisitos anteriores), la reacción no se producirá.

TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN

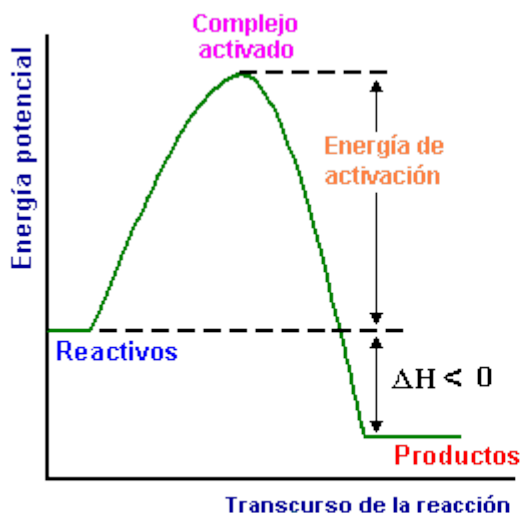
Esta Teoría admite que la reacción transcurre con el paso intermedio de un complejo molecular, en el cual aún no se han roto totalmente los enlaces de las moléculas reaccionantes ni se han formado completamente los enlaces de los compuestos resultantes.

A este estado se lo llama **estado de transición** y al complejo molecular, **complejo activado**. Este estado de transición es inestable debido a la alta energía que contiene, proveniente de la energía cinética de las moléculas reaccionantes (energía de activación).

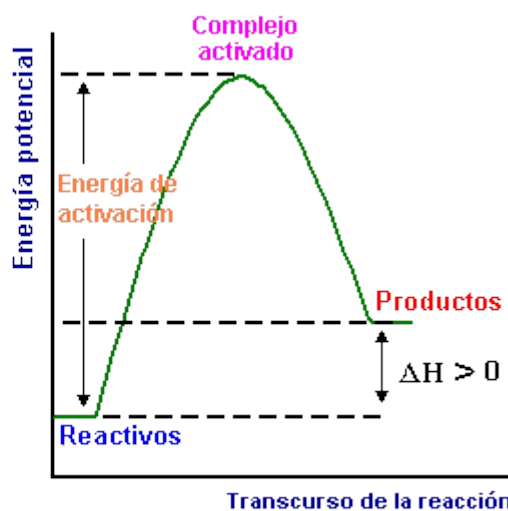


A continuación, ese complejo activado evolucionará a su posición más estable energéticamente, desprendiéndose una determinada cantidad de energía. Según sea esta energía respecto de la energía de activación, tendremos un proceso exotérmico o endotérmico.

- Si la energía perdida es mayor que la energía de activación, el contenido energético de los productos será menor que el contenido energético de los reactivos. La reacción transcurre con desprendimiento de energía en forma de calor. Es una **reacción exotérmica**.
- Si la energía perdida es menor que la energía de activación, el contenido energético de los productos será mayor que el contenido energético de los reactivos. La reacción transcurre con absorción de energía en forma de calor. Es una **reacción endotérmica**.



Reacción exotérmica



Reacción endotérmica

Es importante no asociar la velocidad de una reacción al hecho de que ésta sea endo ó exotérmica. Lo que siempre se verifica es que, cuanto más baja sea la Energía de activación, más rápida será la velocidad de la reacción.

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN

- **Concentración de los reactivos:** La velocidad de una reacción aumentará al aumentar la concentración de los reactivos, ya que habrá más probabilidad de que las moléculas de los reactivos choquen unas con otras y, por lo tanto, mayor probabilidad de choques efectivos.

Guldber y Waage formularon en 1862 una ley que relaciona la velocidad de la reacción con la concentración de los reactivos. Esta ley se conoce con el nombre de **Ley de acción de masas** y expresa: “A temperatura constante, la velocidad de una reacción química es directamente proporcional a la concentración molar de cada una de las especies reaccionantes”.

Si consideramos una reacción química genérica, del tipo:



$$v = K [A] [B]$$

K es un factor constante que depende exclusivamente de la temperatura.

- **Temperatura:** Experimentalmente se sabe que al aumentar la temperatura, aumenta la velocidad de una reacción. Esto es debido a que, al aumentar la temperatura, aumenta la energía cinética de las moléculas reaccionantes permitiendo que un mayor número de ellas alcancen la energía de activación necesaria para producir choques eficaces.

Generalmente puede considerarse que un aumento de 10 grados en la temperatura, duplica aproximadamente la velocidad de una reacción.

- **Catalizadores:** Los catalizadores son sustancias que hacen variar la velocidad de una reacción química sin que por ello sufran ningún cambio químico permanente.

Un catalizador modifica únicamente la velocidad de una reacción que ocurriría espontáneamente pero nunca puede provocar una reacción que no se realice por sí sola. Si aumenta la velocidad de la reacción, se llama catalizador **positivo**. Si la retarda, catalizador **negativo o inhibidor**. Los catalizadores actúan únicamente modificando la Energía de activación de los procesos, disminuyéndola o aumentándola, respectivamente.

Para el caso de un catalizador positivo, las gráficas de energía de activación serían:



- **Estado de los reactivos:** Cuando los reactivos están en el mismo estado, el choque entre las moléculas es más fácil que si se encuentran en estados diferentes.

Además, al aumentar la superficie de contacto entre los reactivos, aumenta el número de choques y por lo tanto, la velocidad.

Así por ejemplo, cuando un sólido reacciona con un gas, la trituración del sólido origina una mayor superficie de contacto y por lo tanto, mayor velocidad.

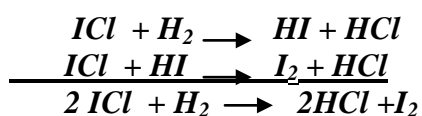
Si tenemos dos líquidos inmiscibles, al agitar vigorosamente, el área de contacto entre las moléculas de ambos líquidos es mucho mayor que cuando están en reposo, y por lo tanto la reacción será más rápida.

Las ecuaciones químicas indican solamente las especies moleculares que desaparecen como resultado de las reacciones y las especies que se producen. No muestran todos los pasos en los que ocurren las reacciones, es decir, no indican el mecanismo de la reacción.

Cuando una reacción química transcurre en una sola etapa, la ecuación química puede representar la reacción real que se produce. Pero la mayoría de las reacciones transcurren en una serie de pasos. En este caso, la ecuación química representa la suma de todos los pasos en los que transcurre la reacción.

El mecanismo se determina experimentalmente.

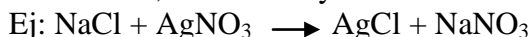
Ej:



Cuando una reacción transcurre a través de una serie de etapas sencillas, cada una de ellas tendrá una determinada velocidad. Una de las etapas es, generalmente, más lenta que las otras y en este caso, la velocidad de la reacción (global) estará determinada por la velocidad de la etapa más lenta y se la denomina “etapa limitante de la velocidad de reacción”.

EQUILIBRIO QUIMICO

Algunas reacciones se producen en forma completa, es decir, que puestos los reactivos en contacto, reaccionan y se transforman totalmente en los productos de la reacción.

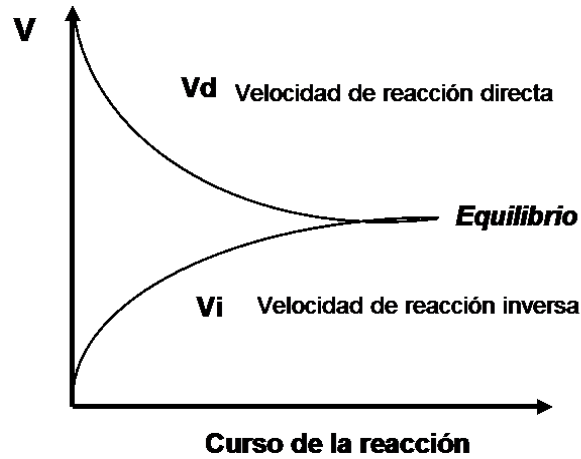


Donde la flecha indica que la reacción ocurre en una sola dirección y, por lo tanto, es **irreversible**.

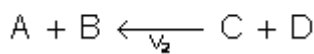
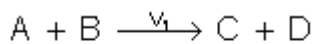
Sin embargo, la mayoría de las reacciones químicas son **reversibles**, es decir los reactivos no se consumen totalmente para obtener los productos deseados sino que, por el contrario, llega un momento en que pareciera que la reacción se ha detenido, ya que la concentración de reactivos y productos permanece constante en el tiempo.

El equilibrio químico es un estado del sistema en el que no se observan cambios a medida que transcurre el tiempo. Lo que sucede es que continuamente los reactivos se están convirtiendo en productos y, llegado el momento, los productos se convierten en reactivos a la misma velocidad y por eso da la sensación que la reacción se ha paralizado.

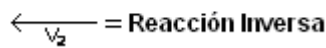
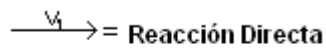
Es un proceso dinámico que se consigue cuando existen dos reacciones opuestas que tienen lugar simultáneamente, a la misma velocidad.



Sea una reacción genérica



Donde:



V1 es la velocidad de formación de los productos (velocidad directa)

V2 es la velocidad de descomposición de los productos (velocidad inversa)

Cuando $V_1 = V_2 \rightarrow$ Equilibrio Químico

Se cumplirá entonces:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

“El producto de las concentraciones en el equilibrio de los productos elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos, dividido por el producto de las concentraciones de los reactivos en el equilibrio, elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, es una constante para cada temperatura, llamada **CONSTANTE DE EQUILIBRIO**.”

La magnitud de K_e mide el grado en que se produce una reacción:

- Si K_e es mayor que 1, tendremos un equilibrio desplazado a la derecha (reacción química con buen rendimiento para obtener los productos)
- Si K_e es menor que 1, tendremos un equilibrio desplazado a la izquierda.

Factores que modifican el equilibrio. Principio de Le Chatelier

Existen diversos factores capaces de modificar el estado de equilibrio en un proceso, como la temperatura, la presión y la concentración.

Cuando algún factor extraño perturba un sistema químico en equilibrio, éste se altera y comenzará a reaccionar químicamente evolucionando la reacción en uno u otro sentido hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio.

El Principio de Le Chatelier puede enunciarse: “Si en un sistema en equilibrio se modifican los factores externos (presión, temperatura, concentración), el sistema evolucionará en el sentido que tienda a oponerse a la modificación introducida”.

1. Efecto de la temperatura: Es la única variable que además de influir en el equilibrio, modifica el valor numérico de la constante de equilibrio.

- Si la reacción directa es endotérmica, el aumento de la temperatura provoca un desplazamiento hacia la derecha.
- Si la reacción directa es exotérmica, el aumento de la temperatura provoca un desplazamiento hacia la izquierda.

2. Efecto de la presión: Las variaciones de presión sólo afectan a los equilibrios en los que interviene algún gas y cuando hay variación de volumen en la reacción.

En la reacción de formación del amoníaco hay cuatro moles en el primer miembro y dos en el segundo. Es decir, hay una disminución de volumen de izquierda a derecha.

Si la presión aumenta, el equilibrio se desplaza hacia la derecha (mayor rendimiento), que es el sentido en el que hay una disminución del volumen.

Por el contrario, si la presión disminuye, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda (menor rendimiento).

Si en el equilibrio coexisten gases, líquidos y sólidos, al estudiar la influencia de la presión, sólo deben considerarse los gases, ya que el efecto de la presión sobre los sólidos y líquidos es pequeño.

3. Efecto de las concentraciones: La variación de la concentración de cualquiera de las especies que intervienen en el equilibrio, no afecta en absoluto el valor numérico de la constante de equilibrio (K_e). No obstante, el valor de las concentraciones de las restantes especies en el equilibrio sí se modifica, precisamente para seguir manteniendo intacto el valor de K_e .

- Si aumenta la concentración de reactivos ó disminuye la concentración de productos, la reacción se desplaza a la derecha (mayor rendimiento)
- Si disminuye la concentración de reactivos ó aumenta la concentración de productos, la reacción se desplaza a la izquierda.

REACCIONES ÁCIDO-BASE

Desde la antigüedad clásica los ácidos y las bases han sido sustancias de gran importancia. Los primeros se usaban en diversos procesos metalúrgicos mientras que las segundas eran de uso corriente en el curtido de pieles, la limpieza y el lavado de ropas, la elaboración de tintes y otros muchos procesos.

Los ácidos y las bases eran considerados principios opuestos, pues unos “neutralizaban” los efectos que producían los otros.

TEORÍA DE ARRHENIUS:

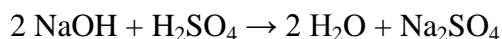
El Físico sueco Svante Arrhenius trabajando con soluciones de electrolitos en agua estableció que el agua no actuaba únicamente como agente dispersante, sino que, en dicho medio, los electrolitos se disociaban en iones positivos (cationes) y negativos (aniones) por lo que la solución se volvía conductora de la corriente eléctrica.

- En el caso de los ácidos, estos debían su carácter a que, en disolución, aparecían iones H^+ (protones) mientras que en las bases aparecían iones OH^- (oxhidrilos) como consecuencia de la disociación. Por lo tanto, según Arrhenius:
- **Ácido:** Es toda especie química que en medio acuoso se disocia produciendo iones H^+ (protones).
- **Base:** Es toda especie química que en medio acuoso se disocia produciendo iones OH^- (oxhidrilos).

Esta teoría era capaz de explicar perfectamente la neutralización de los ácidos por las bases, ya que en toda reacción de este tipo, el protón del ácido reacciona con el oxhidrilo de la base en medio acuoso (aq) según:



Por ejemplo:



La teoría de Arrhenius presenta algunas **limitaciones**:

- Incluye bajo ambos conceptos a un gran número de ácidos y bases (los más conocidos), pero excluye a sustancias como el NH_3 o el Na_2CO_3 , ambos de carácter básico, pero que no contienen ion OH^- .
- No explica el carácter ácido o básico de muchos óxidos.
- Limita el disolvente al medio acuoso.

TEORÍA DE BRONSTED-LOWRY:

En esta teoría los ácidos y las bases nunca actúan de forma aislada, sino en reacciones ácido-base, en las que siempre hay un ácido que cede H^+ y una base que los capta.

Para estos autores, las propiedades ácido-base se deben a un intercambio de H^+ .

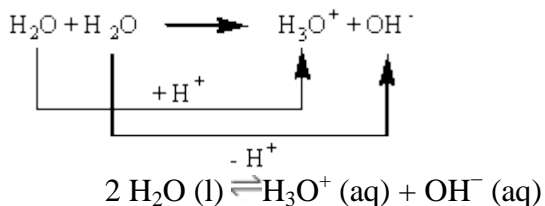
- **Ácido:** Es toda especie química (molécula ó ión), capaz de ceder H^+
- **Base:** Es toda especie química (molécula ó ión), capaz de aceptar H^+

De estas definiciones se desprende que si hay una sustancia que cede protones, debe haber frente a ella otra que los capte. Es decir, no cabe hablar según esta teoría de ácidos y bases como entes aislados, sino más bien de pares ácido – base.

En las disoluciones acuosas, el agua no se limita a actuar únicamente como agente ionizante, sino que toma parte activa en la reacción, comportándose como ácido o como base, dependiendo del carácter de la sustancia con la que se enfrenta:

- Frente a ácidos, el agua actúa como una base, aceptando un protón.
- Frente a bases, el agua actúa como ácido cediendo un protón

- Autoionización del agua: El agua, frente a ella misma, se comporta doblemente, como ácido y como base. A este tipo de sustancias se las denomina anfóteras.



Esta autoionización del agua es pequeña pero medible. Si escribimos la ley de equilibrio:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Considerando la $[\text{H}_2\text{O}]$ como constante, resulta:

$$K_w = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

K_w es la constante de autoionización del agua, que a 25°C toma el valor de:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

En una disolución, se pueden dar las siguientes situaciones:

si $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$, es decir $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$

disolución ácida

si $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$

disolución neutra

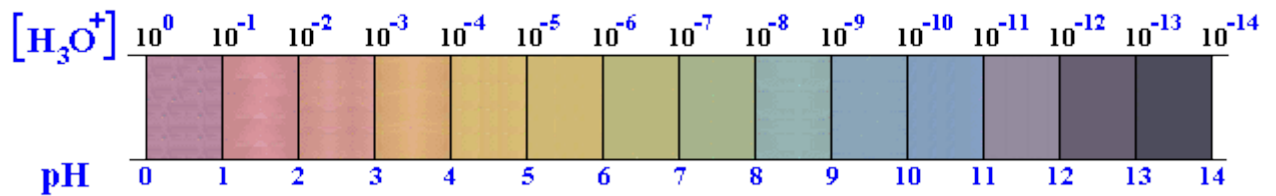
si $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$, es decir $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$

disolución básica

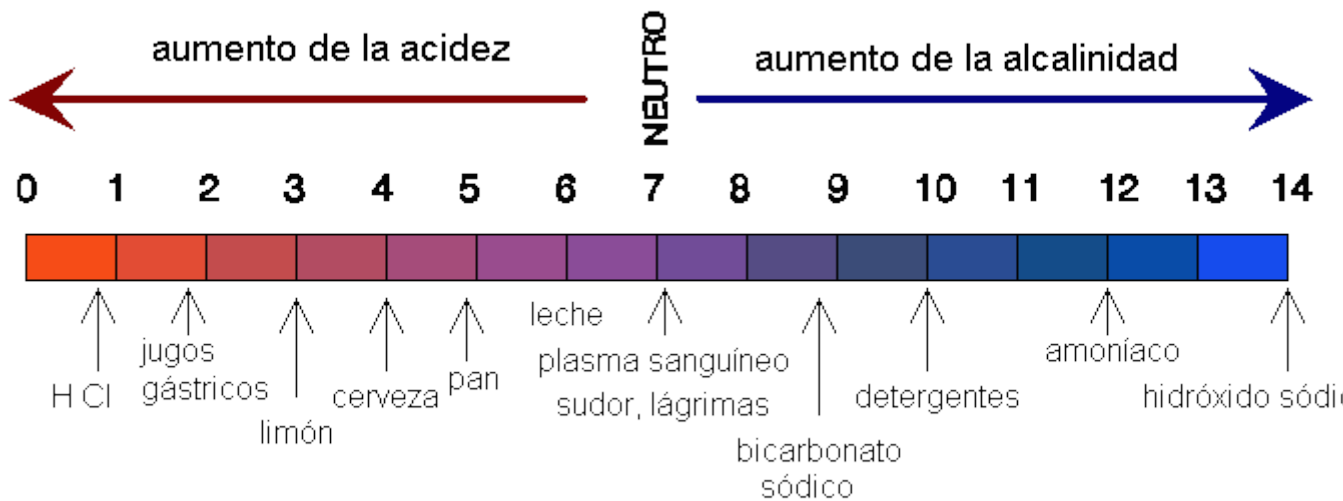
Sin embargo, para expresar la acidez o basicidad de una disolución, es más cómodo utilizar un parámetro llamado pH, que se define como:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

- Para disoluciones ácidas $\text{pH} < 7$
- Para disoluciones neutras $\text{pH} = 7$
- Para disoluciones básicas $\text{pH} > 7$



En este esquema mostramos el pH aproximado de algunas disoluciones de sustancias comunes:



También se puede definir el pOH como:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

y se debe cumplir la relación:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Existen otras teorías que tratan de explicar el carácter ácido o básico de las sustancias, pero excede a lo pretendido para este curso de Química para Ingeniería.