

## CINÉTICA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS:

Una reacción química es un proceso por el cual unas sustancias, llamadas reactivos, se transforman en otras sustancias con propiedades diferentes llamadas productos.

En el estudio de una reacción química hay dos aspectos fundamentales a tener en cuenta, uno es el termodinámico, que nos indica si la reacción es o no viable, y otro es el cinético, que nos indica la velocidad con que sucede la reacción.

De nada nos sirve que una reacción química sea viable (desprenda más energía de la que consume), si va a tardar años en llevarse a cabo. Para nuestra percepción es como si esa reacción no tuviera lugar.

Por ejemplo, la reacción entre el hidrógeno y oxígeno para dar agua es termodinámicamente espontánea a 25 °C, pero es bien sabido que no se produce una reacción apreciable a esa temperatura, sin embargo, si se añade un catalizador de platino, la reacción se efectúa con rapidez a 25 °C.

En algunos casos interesa acelerar las reacciones químicas, como en los procesos industriales de fabricación de productos, mientras que en otros casos interesa retardarlas, como en la conservación de alimentos.

La cinética química estudia la velocidad a la que ocurren las reacciones químicas, el camino que éstas siguen para pasar de reactivos a productos (mecanismos de reacción), y los factores que condicionan dicha velocidad.

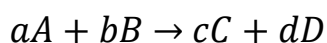
Generalmente las reacciones transcurren en más de una etapa. La totalidad de las etapas por las que transcurre una reacción es lo que se conoce como mecanismo de reacción. Como el estudio de la velocidad de la reacción global resulta bastante complicado, lo que se hace es determinar la velocidad de cada reacción elemental por separado. La etapa más lenta será la determinante de la velocidad.

## VELOCIDAD DE REACCIÓN:

La velocidad de reacción depende de varios factores, entre los que está la concentración de los reactivos. Cuantas más partículas existan en un determinado volumen, más colisiones habrá entre ellas y, según la teoría de las colisiones, la velocidad de la reacción será mayor.

Al principio, cuando la concentración de reactivos es mayor, también es mayor la probabilidad de que se den colisiones entre las moléculas, y la velocidad 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 velocidad de la reacción.

Por lo tanto, medir la velocidad de una reacción significa medir, frente a la unidad de tiempo, la variación en la concentración de reactivos o productos. Así, para la reacción química general:



La velocidad media de reacción será:

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

Y para un instante dado, la velocidad instantánea será:

$$v_{ins.} = -\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \cdot \frac{d[D]}{dt}$$

Para el caso de los reactivos se añade un signo menos, que indica que la concentración del reactivo disminuye con el tiempo.

Si la reacción ocurre en un sistema cerrado a volumen constante, la ecuación de velocidad se puede escribir como:

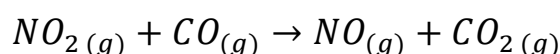
$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

Donde;

- $[A]$  y  $[B]$  son las concentraciones molares de los reactivos.
- $\alpha$  y  $\beta$  son los órdenes parciales. Han sido determinados experimentalmente y no tienen por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos (sólo lo harán para reacciones elementales).
- $k$  es la constante de velocidad de la reacción. Su valor depende de la energía de activación de la propia reacción, de la temperatura y de la presencia de un catalizador.

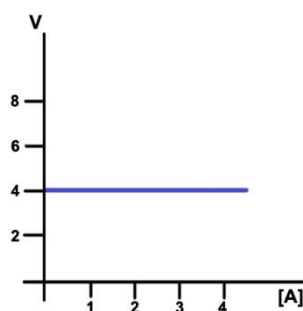
El orden global de la reacción es la suma de los órdenes parciales de cada uno de los reactivos ( $\alpha + \beta$ ).

Por ejemplo, para la reacción:



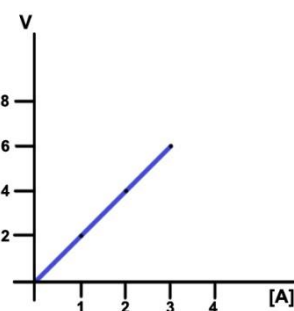
Experimentalmente se deduce que la ecuación de velocidad es:  $v = k[NO_2]^2$ , lo que significa que la reacción es de orden 2 respecto al  $NO_2$  y de orden 0 respecto al  $CO$ . El orden total de la reacción será 2.

Los órdenes parciales no coinciden con los coeficientes estequiométricos porque se trata de una reacción global que ocurre en varias etapas. La reacción elemental que transcurre más lentamente se denomina etapa limitante de la velocidad, y su ecuación de velocidad coincide con la ecuación de velocidad de la reacción global.



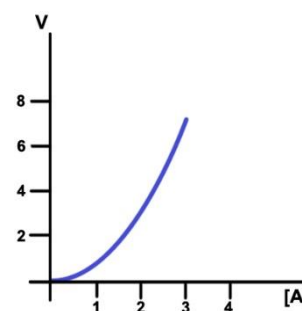
$$v = k$$

Reacción de orden 0



$$v = k \cdot [A]$$

Reacción de orden 1



$$v = k \cdot [A]^2$$

Reacción de orden 2

#### Determinación experimental del orden de reacción:

Tal y como hemos comentado, el orden de reacción ha de ser determinado experimentalmente, y para ello se utiliza el método de las velocidades iniciales, que consiste en mantener constante la concentración de uno de los reactivos y se va variando la concentración del otro, mientras se estudia cómo afecta este cambio a la velocidad inicial de la reacción.

Por ejemplo, para la reacción  $aA + bB \rightarrow cC + dD$ , si se duplica la concentración de  $A$ , manteniendo constante la concentración de  $B$ , pueden ocurrir varias cosas:

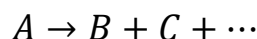
- Que la velocidad inicial no varíe, esto significa que la reacción es de orden 0 con respecto a  $A$ .
- Que la velocidad inicial se duplique, esto significa que la reacción es de orden 1 con respecto a  $A$ .

Es obvio que si la velocidad inicial se cuadruplica, la reacción será de segundo orden respecto a  $A$ , y así sucesivamente.

**Concepto de tiempo de vida media de una reacción:**

Se define como el tiempo que tarda una reacción en reducir la concentración de reactivo a la mitad.

Por ejemplo, para una reacción elemental de orden uno, su expresión matemática se deduce como sigue:



$$v = k[A]^1 = -\frac{1}{1} \cdot \frac{d[A]}{dt} \Rightarrow -k \cdot dt = \frac{d[A]}{[A]}$$

Tomando logaritmos:

$$-k \int dt = \int \frac{d[A]}{[A]} \Rightarrow -k \cdot t = \ln[A]_f^0 = \ln \frac{[A]_f}{[A]_0}$$

Si  $t = t_{1/2}$  entonces  $[A]_f = \frac{[A]_0}{2}$ , por lo que la ecuación queda como:

$$-k \cdot t_{\frac{1}{2}} = \ln\left(\frac{1}{2}\right) \Rightarrow k \cdot t_{\frac{1}{2}} = -\ln\left(\frac{1}{2}\right) = \ln(2)$$

Finalmente:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$$

**TEORÍAS DE CHOQUES MOLECULARES Y TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN:**

Para explicar la cinética de las reacciones químicas, Arrhenius realizó una serie de experimentos que le llevaron a concluir que las moléculas para reaccionar han de chocar entre sí, pero que no todos los choques conducen a los productos, sino solo aquellos que tienen la energía suficiente.

A partir de las ideas de Arrhenius, se desarrollaron varias teorías cinéticas con el fin de poder calcular cuantitativamente la constante de velocidad en función de la temperatura y otros parámetros cinéticos. Las más importantes fueron:

**Teoría de las colisiones:**

A través del estudio de los factores que afectan a la velocidad de una reacción química, científicos como Lewis o Eyring propusieron que para que éstas tuvieran lugar, las moléculas de los reactivos debían chocar unas con otras. Según la teoría cinético-molecular, en una reacción entre gases se producen del orden de  $10^{31}$  colisiones por segundo. Si todas las colisiones fueran efectivas, las reacciones transcurrirían en una fracción de segundo. La experiencia nos dice que esto no es así, y no es así porque no todos los choques son eficaces.

Para que un choque sea eficaz han de cumplirse dos condiciones:

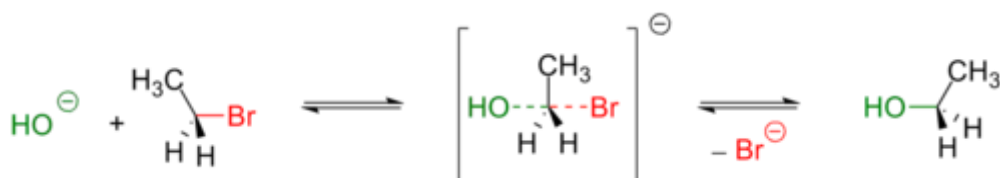
- Las moléculas de los reactivos han de poseer la energía cinética adecuada, que sea superior a un valor mínimo conocido como energía de activación, para el cual se produce la ruptura de los enlaces de los reactivos.
- Las moléculas de los reactivos deben colisionar con la orientación adecuada (factor estérico) para que la reacción se produzca.

El factor estérico era muy difícil de evaluar. Esto, unido a que esta teoría no explicaba las reacciones en disolución (solo era válida para reacciones bimoleculares en fase gas), hizo que surgieran nuevas teorías.

**Teoría del estado de transición:**

Esta teoría fue desarrollada por Eyring, considerando que para que se produzca la reacción es necesario que las moléculas reaccionantes pasen a un estado activado, para lo cual es preciso que se agrupen en una cuasimolécula, llamada complejo activado o estado de transición, por eso esta teoría también se la conoce como "teoría del complejo activado".

Ejemplo:



La teoría del complejo activado, como la de colisiones, supone que existe una activación de las moléculas para poder formar el complejo activado, que se puede considerar como un estado intermedio entre reactivos y productos.

Para que se forme el complejo activado también se deben de cumplir las condiciones comentadas en la teoría de colisiones: el choque ha de ser eficaz, para lo que deberá de producirse con una determinada orientación y con un valor de energía mínimo (energía de activación).

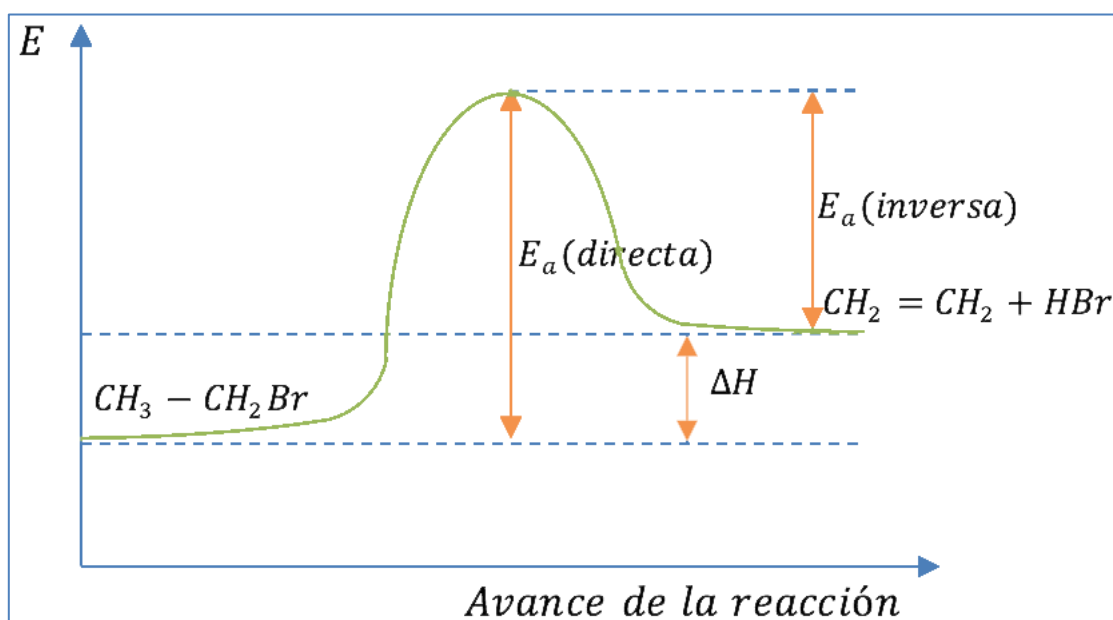


Imagen de un perfil de reacción endotérmica. La entalpía de reacción es igual a la diferencia entre la energía de activación de la reacción directa y la energía de activación de la reacción inversa:

$$\Delta H = E_a - E'_a$$

Incluso en los procesos exotérmicos el paso de los reactivos a los productos requiere de una energía de activación, que si es muy elevada hará que la velocidad de la reacción sea muy lenta, llegando a ser inapreciable en la práctica. En estos casos se puede aplicar energía a la reacción para que ésta se inicie, y una vez iniciada la propia energía desprendida en la reacción será suficiente para mantenerla.

Esta teoría tampoco logra explicar el cálculo teórico de la constante de velocidad, pero ayuda a entender mejor las características moleculares de las reacciones en fase gaseosa y en disolución.

**FACTORES DE LOS QUE DEPENDE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN:**Concentración de los reactivos:

Tal y como hemos comentado en el punto de “velocidad de reacción” al aumentar la concentración de los reactivos aumentará el número de moléculas, y con ello el número de choques entre ellas, aumentando así la velocidad de reacción.

Naturaleza de los reactivos:

- En general, las sustancias iónicas reaccionan de forma más rápida que las covalentes, ya que el enlace covalente es más fuerte que el iónico.
- En reacciones orgánicas existe la “*inhibición por impedimentos estéricos*”, que puede darse bien porque el nucleófilo (reactivo atacante) sea muy voluminoso, o bien porque el sustrato (reactivo atacado) esté muy sustituido. En estos casos disminuirá la velocidad de reacción.

Estado de agregación de los reactivos:

Las moléculas en estado gaseoso (mayor movilidad, más choques) reaccionan más rápidamente que las sustancias en disolución, y éstas a su vez lo hacen con mayor velocidad que las sólidas (menor movilidad, menos choques). Recuerda que han de chocar diferentes reactivos entre sí.

$$v_{gas} > v_{líquido} > v_{sólido}$$

- En el caso de gases, si aumentamos la presión total, las moléculas se aproximarán más entre sí y aumentará la frecuencia de choques. Esto incrementará la velocidad de la reacción.
- En el caso de sólidos, si aumentamos el grado de división aumentará la superficie de contacto, por lo que aumentaremos la probabilidad de choques entre las moléculas de reactivo. Esto incrementará la velocidad de reacción.

Temperatura de la reacción:

La temperatura es una medida de la energía cinética media de las moléculas. Un aumento de la temperatura implica mayor energía cinética, por lo que aumentará el número de choques eficaces, y con ello la velocidad de la reacción.

Un ejemplo muy ilustrativo del efecto de la temperatura sobre la velocidad de la reacción está en el tratamiento de los alimentos. Los alimentos se meten en la nevera para que al bajar la temperatura se retrasen las reacciones químicas de descomposición, y se meten en la olla a presión para que al subir la temperatura (hasta unos 130 °C) los alimentos se cocinen más rápido.

La relación entre la velocidad de reacción y la temperatura fue establecida por Svante Arrhenius en 1889, a través de la siguiente expresión:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

Donde:

- $k$  es la constante de velocidad.
- $T$  es la temperatura. Se expresa en kelvin (K).
- $A$  es el factor de frecuencia. Refleja la frecuencia de las colisiones.
- $E_a$  es la energía de activación. Se expresa en kJ/mol.
- $R$  es la constante universal de los gases. Su valor es 8,31 J/K·mol.

Analizando la expresión se observa que la constante de velocidad, y con ella la velocidad, es directamente proporcional a la frecuencia de las colisiones, tal y como predecía la teoría de las colisiones. También, de la ecuación se puede concluir que cuanto menor sea la energía de activación y mayor la temperatura, mayor será la constante de velocidad.

Aunque Arrhenius elaboró su ecuación antes de la teoría de las colisiones, vemos que es totalmente consistente con ella.

### Presencia de catalizadores:

Un catalizador es una sustancia que incrementa la velocidad a la que se produce una reacción química sin consumirse en la reacción.

Los catalizadores actúan formando un compuesto intermedio (complejo activado) con alguno de los reactivos, debilitando sus enlaces intra-moleculares, rebajando así la energía de activación y facilitando el transcurso de la reacción.

Podemos distinguir varios tipos de catálisis:

- Catálisis homogénea: cuando todas las sustancias se encuentran en la misma fase.
  - o Los ácidos aceleran (catalizan) la hidrólisis de ésteres.
- Catálisis heterogénea: cuando las sustancias están en distinta fase.
  - o Por ejemplo el catalizador de gases contaminantes que llevan los coches diésel.

En las reacciones químicas de sistemas biológicos los catalizadores se denominan enzimas, y el proceso, catálisis enzimática. Los catalizadores enzimáticos presentan una gran especificidad y una alta eficiencia. Especificidad porque cada enzima cataliza una reacción bioquímica determinada, y eficiencia porque son capaces de aumentar la velocidad de las reacciones entre  $10^6$  y  $10^{12}$  veces.

Las enzimas son, en su mayor parte, proteínas, y el sustrato (o molécula que va a ser modificada) se une a ellas en el centro activo, formándose el llamado complejo enzima-sustrato, o compuesto intermedio, que conduce a la formación de los productos.

El problema de los catalizadores enzimáticos del cuerpo humano es que alcanzan su máxima efectividad a la temperatura de 37 °C. Por encima de este valor la estructura de la enzima cambia, perdiéndose así la actividad enzimática.

Un ejemplo de catálisis enzimática es la descomposición de la lactosa en dos azúcares más sencillos a través de la enzima lactasa, lo que posibilita la digestión de la leche en el intestino. Aquellas personas que presentan intolerancia a la lactosa es porque no sintetizan la lactasa o porque su cantidad es insuficiente.

Existen también los inhibidores, sustancias capaces de disminuir la velocidad de reacción. Los inhibidores son muy importantes en la industria alimentaria, ya que evitan el rápido deterioro de los alimentos. Se les conoce como conservantes, y los hay artificiales como el nitrito sódico (cancerígeno) o los sulfitos (pueden producir alergias), o naturales como el ácido cítrico (altera el sabor de los alimentos).

Ciertas sustancias pueden reaccionar siguiendo caminos diferentes, que formarán distintos productos. Algunos catalizadores son capaces de dirigir un camino determinado y la reacción química que se va a producir. Son los llamados catalizadores selectivos.

