**CAPÍTULO 7. CINÉTICA QUÍMICA**

***7 . 1 . Introducción.***

La Cinética Química es la parte de la Química que estudia las **velocidades de reacción química en los fenómenos químicos clásicos (fenQC).**

La ley cinética de los fenómenos químicos nucleares (fenQN) se ha desarrollado en 1.7.2.

Cuando en un sistema hay un fenómeno químico clásico fenQC las cantidades de las sustancias cambian, o pueden aparecer y/o desaparecer sustancias según el estado inicial.

**El fenQC se produce con una velocidad de reacción química: vR (o r): velocidad instantánea de cambio (aumento o disminución) de cantidad de sustancia.**

**No se debe omitir** que para un sistema cerrado o aislado (**m = cte**.) de volumen **V cte**, la **vR (**o **r)** se debe referir a una **sustancia X** y el cambio de la cantidad de sustancia X es *únicamente* por el fenómeno químico clásico fenQC a temperatura T constante.

La **vR (**o **r)** instantánea de cambio de **X** se puede expresar:

**(d nX / d t) / V = rX (V = cte: nX / V = concentración molar M de X).**

*Las* **M** (Ver 5.4)*se refieren a sustancias* **(ac) o (g – v)**, los (s) y (l) tienen **M = 1**.

La velocidad de reacción **rX** es proporcional a las concentraciones molares **M** de las sustancias elevadas cada una a un exponente **α , β ,** etc.: **orden de reacción de cada sustancia** *(orden de reacción total = α + β + etc***.***)****.***

**No se debe omitir** que los órdenes de reacción pueden tener cualquier valor entero o no positivo, negativo o cero. Si el orden de reacción de una sustancia X es 1, la cinética es de primer orden para X (por ejemplo, la ley cinética de los fenQN: 1.7.2), si es 2, es de segundo orden, etc.

La velocidad de reacción **vX** **=** **rx** *depende de la T y de los mecanismos de reacción.*

**Las leyes cinéticasson empíricas, vR** se obtiene únicamente por métodos experimentales.

Según el número de pasos o etapas del fenQC, se clasifican en:

\* **reacciones químicas** **simples:** un único paso o etapa opuesta o reversible: **una** sola ecuación estequiométrica (mínima o múltiplo) y ecuación cinética.

**\* múltiples:** más de un paso: serie, paralelo, etc., **más de una** ecuación estequiométrica (mínima o múltiplo) y ecuación cinética.

Las leyes cinéticas dependen de los fenómenos **durante** *el fenQC* ***entre el estado inicial EI y el estado final EF****,* se llaman **mecanismos de reacción**, pueden intervenir especies (intermediarios) que existen un tiempo muy pequeño.

Los mecanismos de reacción pueden ser simples o complejos.

**No se debe omitir** que representar una reacción química *no significa que se produce “espontáneamente” con una* ***vR*** *desde un estado inicial EI cualquiera*, el valor de Q (Ver 6.3) o el signo de ∆G (Ver 9.5.1) obtenido para un EI cualquiera determina el **sentido posible** de un fenómeno químico clásico fenQC, **pero no si se produce “espontáneamente”.**

***7 . 2 . Ecuación química elemental.***

Un fenQC simple reversible (un solo paso o etapa) se puede representar por una ecuación química:  **aA ( ) + bB ( )**  ↔  **cC ( ) + dD ( )**

**Se acepta que un fenQC simple es “irreversible másicamente”** silos P forman R en cantidades muy pequeñas (pero detectables). Se reitera que todos los fenQC son reversibles.

Adoptando que la ecuación química anterior es “irreversible” (→) y la **vR** se refiere a la sustancia A: **vA** **=** **-** **rA = kA . Aα . Bβ**

**\* vA:** velocidad instantánea de desaparición de A, disminución de moles de A **(∆nA < 0):**

**dnA/dt < 0 = - rA  = vA** (el signo – de **r** es para que la **v** sea > 0)

**\* kA**es la constante de proporcionalidad *(constante de específica de velocidad de reacción)* que corresponde a la sustancia elegida **A** y depende de la temperatura T

**\*****A y B***,* las molaridades **M** de las sustancias (ac) o (g – v) con unidades.

**\* α y β** los órdenes de reacción para cada sustancia **A y B.**

Las ecuaciones de **vR**son empíricas, se obtienen únicamente por métodos experimentales.

Se destaca que lo anterior también se aplica en un fenQC opuesto o reversible **R ↔ P** que en el estado inicial EI tiene **únicamente sustancias R. pero vR es velocidad inicial vI**,

**No se debe omitir** que las reacciones químicas entre iones (ac) no redox (Ver 8.2) son, en general, de velocidad elevada, “instantáneas”, por ejemplo, **H+ (ac) + OH- (ac)**. Las reacciones redox entre iones (ac) pueden ser lentas, por ejemplo, **Fe3+ (ac) + Sn3+ (ac)** También las reacciones heterogéneas pueden ser lentas. Las reacciones entre (g) son, en general, muy lentas. Hay fenQC que no están en equilibrio pero no se producen espontáneamente, una causa posible es una restricción cinética (Ver 7.3)

**No se debe omitir** *definir fenómeno químico clásico elemental:*es un fenQC simple (o un paso o una etapa de un fenQC múltiple) expresado por una ecuación química y *los órdenes de reacción de su ley cinética coinciden con los* **coeficientes estequiométricos de una única y determinada ecuación química.**

Para la ecuación química “irreversible” simple anterior (o reversible velocidad inicial **vI)**,**si es elemental** la ley o ecuación cinética es: **vA** = **-** **rA = kA . Aa . Bb**

Un**fenQC no es elemental** si los órdenes de reacción (positivo, negativo o cero) son distintos de cualquier coeficiente estequiométrico.

**No tiene sentido ni significado expresar r (y k) sin explicitar la ecuación química, reacción irreversible o reversible, la sustancia elegida y la temperatura T.**

Las velocidades de disminución de cantidades **(rA y rB)** y de aumento de cantidades **(rC y rD)** para reacciones “irreversibles” están relacionadas por los coeficientes estequiométricos:

**-** **rA / a = - rB / b =** **rC / c = rD / d**

También se cumple: **- rA / kA =** **- rB / kB = Aa . Bb**

*Los fenómenos químicos clásicos fenQC elementales son simples pero no viceversa.*

Para reacciones opuestas o reversibles (simples o múltiples), elementales o no elementales, la cinética química es complicada.

Se describe el ejemplo de un fenQC simple opuesto o reversible: **2 A** ↔ **B.** Se menciona que una reacción reversible se puede analizar como dos reacciones irreversibles opuestas simultáneas **R → P y P → R.** Se estudia el caso que ambas son elementales.

En el equilibrio químico las velocidades irreversibles son iguales y se puede obtener una **K** de equilibrio químico, *pero* **no se debe omitir** *que es correcta únicamente para este caso y que*

la deducción de la **K** de equilibrio correcta es independiente de la cinética, se obtiene aplicando la Termodinámica (variación de energía libre ∆G: 9.5).

El fenQC se puede representar por dos ecuaciones irreversibles simultáneas:

**2 A**  →  **B ; B**  →  **2 A**

Suponiendo que las ecuaciones químicas son elementales, sistema cerrado o aislado, **V** cte., **k1** para reacción → , **k2** para la opuesta ←, la velocidad de cambio de moles de A **nA** es:

**(d nA / d t) / V = rA  = - k1 A2 + k2 B**

El fenQC reversible tiene una K adimensional que depende de T y de la ecuación usada para **rA** , suponiendo SId (a = M) (6.3):**Kc = B / A2**

En el equilibrio químico: **rA = 0***,* luego: **k1 A2 = k2 B ; Kc = B / A2** *=* **k1 / k2**

Si la ecuación estequiométrica usada para el ejemplo anterior esel doble **4 A** ↔ **2B,** cambia el valor de K (los conceptos son idénticos), *pero no cambia la ley cinética elemental que corresponde a una única ecuación química.*

Se muestra un ejemplo numérico: si en el equilibrio químico  **A = 4 y B = 8:**

**\* 2 A**  ↔  **B : Kc = 8/42  = 0,5 ; fenQC elemental: rA  = - k1 A2 + k2 B**

**\* 4 A**  ↔  **2 B: Kc = 82/44 = 0,25 ; rA  no cambia, corresponde a 2 A** → **B**

**No se debe omitir** que se debe explicitar la ecuación estequiométrica que corresponde a la **K y** la que corresponde a la **ley cinetica elemental** que corresponde a una **única** **ecuación química.**

Se reitera que no es correcto el estudio del equilibrio químico aplicando la cinética química, la deducción correcta de la K es aplicando Termodinámica Química (**∆G**: 9.5.1).

***7 . 3 . Nociones de mecanismos de reacción.***

Los **mecanismos de reacción** son los pasos, etapas, fenómenos *durante el fenQC,* o sea **entre EI y EF**, pueden intervenir especies que existen un tiempo muy pequeño.

Los mecanismos de reacción en general son complejos, intervienen intermediarios que pueden ser relativamente estables o inestables (detectables o no según el tiempo de existencia y método de detección).

**El modelo de las colisiones** propone que las partículas que intervienen en una reacción química forman un compuesto intermediario que se llama **complejo activado (CpAct)** y que para que un fenQC se produzca, *el sistema debe alcanzar una energía mínima que se llama* **energía de activación Ea**.

*La ley de variación de la constante cinética* **k con la T** esta expresada por la ecuación de Arrhenius: **k = A . e-Ea/RT**

**- A:** factor de frecuencia (constante).

- **Ea:** energía de activación.

**- R:** constante de los gases.

**- T:** temperatura absoluta.

La figura 9.2. muestra conceptos de Ea, de cinética y energéticos.

Para la reacción **2 A + B,** el paso →  **[A—B—A]# (**complejo activado **CpAct)** es lento, la descomposición del **CpAct [A—B—A]#**  →  **A2B** es irreversible y rápida.

La ley cinética corresponde al paso o etapa lenta: **-** **rX  = kX . A2 . B**

La reacción elemental se justifica con el modelo de **CpAct**.

*Las leyes cinéticas dependen del mecanismo, la K no depende del mecanismo.*

Los modelos de mecanismos de reacción intentan justificar las leyes cinéticas obtenidas experimentalmente.

***7 . 4 . Catálisis.***

El fenómeno de la **catálisis** se presenta cuando un sistema **(catalizador)** modifica (aumenta o disminuye) la velocidad de una reacción química, pero no cambia la constante de equilibrio **K.** El catalizador permanece inalterado químicamente (no cambia la sustancia), no interviene en el fenómeno químico clásico fenQC (puede cambiar físicamente).

El catalizador *interviene químicamente como intermediario* **durante** *el fenQC, modifica el mecanismo de reacción y por lo tanto la cinética de la reacción química,* pero al final de la reacción no cambia su sustancia y tampoco cambia el equilibrio químico K (para T cte.).

Puede ser un cuerpo en igual estado que los cuerpos del fenQC **(catálisis homogénea)** o en distinto estado **(catálisis heterogénea)**.

En general, el efecto catalítico es producido por pequeñas cantidades de catalizador.

Este fenómeno es muy importante porque los catalizadores permiten usar reacciones químicas para obtener productos industriales que sin catalizadores son muy lentas, y por lo tanto su uso industrial no es económicamente conveniente.

El equilibrio químico depende únicamente del fenQC, de las condiciones y *es independiente de la cinética química*

***7 . 5 . Conceptos fundamentales.***

**No se debe omitir:**

\* el concepto de ***ecuación química elemental.***

**\***explicitar, por ejemplo, ecuación elemental, irreversible, velocidad **v** inicial.

\* la ley cinética elemental corresponde a **una única** ecuación química.

\* la constante de equilibrio **K es adimensional** (relación de actividades **a**).

\* el **valor de K depende de la estequiometría** de la ecuación química y la temperatura.

\* los sistemas son suponen ideales **SId,** las ***actividades* a** se expresan en concentraciones molares **M o en presiones P** en atmósferas (sin unidades).

\* las **reacciones químicas tienen mecanismos,** durante el fenQC intervienen intermediarios de distinta naturaleza y tiempo de vida. Los mecanismos determinan la ley cinética.

\* **no es correcto** deducir la K aplicando la **cinética (equilibrio dinámico)** la deducción correcta es independiente del mecanismo*aplicando Termodinámica (Ver 9.5) teniendo en cuenta únicamente los estados inicial y final (Ver 9.5):* **∆Go = - RT ln K**

***7 . 6 . Problemas de aplicación.***

Los problemas teóricos (sin cálculos numéricos) aplican conceptos desarrollados.

Los problemas numéricos son muy importantes porque para resolverlos se aplican y desarrollan conceptos y se pueden verificar o causar su comprensión.

Los problemas numéricos propuestos se resuelven con el Suplemento de Datos que contiene

leyes fisicoquímicas y datos (equivalencias, constantes, etc.) necesarios.

**NOTA:** en los problemas si no se explicita, el fenQC es “irreversible”, para reversibles en el

EI hay únicamente R (no hay P) y se obtiene la **vI.**

7.1) Para la siguiente reacción química irreversible: **A (ac) + B (ac)** → **A2B (ac)**, se han obtenido los siguientes resultados experimentales a T cte:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Vdesap. A**  **. 10-5**  **M / s** | **A .**  **10-6**  **M** | **B .**  **10-3**  **M** |
| 1,3 | 2,8 | 1,1 |
| 5,2 | 5,6 | 1,1 |
| 20,8 | 5,6 | 4,4 |

a) obtener la ecuación cinética de desaparición de A.

b) calcular la constante cinética **k**.

c)) justificar si la reacción es elemental para una ecuación cinética.

d) calcular y justificar la velocidad de aparición de **A2B** para el primer resultado.

7.2) Para la reacción química: **A (ac) + B (ac)** → **C (ac)**, la tabla muestra datos cinéticos:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **A**  **10-3**  **M** | **B**  **10-3**  **M** | **Vinicial**  **MA/s . 10-5** |
| 2,0 | 4,0 | 5,7 |
| 2,0 | 8,0 | 11,4 |
| 4,0 | 4,0 | 22,8 |

Calcular: a) la ley o ecuación cinética.

b) la constante específica de velocidad de reacción.

c) la velocidad de desaparición inicial de **B** para el último dato..

d) justificar si la reacción química es elemental para una ecuación química.

7.3) Para la reacción  **NO (g) + Cl2 (g)**  →  **ClNO**, se obtiene que duplicando la concentración **M** de cloro (g) la velocidad de reacción del **Cl** aumenta el doble, y si la concentración **M** de ambos reactivos se duplica, la velocidad de reacción es **8** veces mayor.

a) calcular el orden de reacción total.

b) expresar la ley de velocidad de reacción.

c) justificar la relación entre las constantes específicas **k** para cada reactivo.

d) justificar si la reacción química es elemental para una ecuación química.

7.4) La siguiente es una ecuación química: **A (ac) + B (ac) = C (ac) + D (ac)**

La tabla muestra datos experimentales a 25 oC.

**Muestra MA MB Vinicial de formación de C MC/min**

**1 0,10 0,10 6,0 . 104**

**2 0,10 0,20 1,2 . 105**

**3 0,20 0,20 1,2 . 105**

**4 0,40 0,30 1,8 . 105**

a) obtener la ley cinética para **C**.

b) calcular la **k** a 25oC.

c) justificar si la reacción química es elemental.

7.5) Para la reacción química irreversible **A + B** → **C + D** se obtuvieron los siguientes datos cinéticos a 25 oC.

**Experim, [A] M [B] M Vinicial formación de C [M/min]**

**1 0,10 0,10 4,0 . 104**

**2 0,30 0,30 1.2 . 105**

**3 0,30 0,10 4,0. 104**

**4 0,40 0,20 8,0 . 104**

a) justificar la ley de velocidad de reacción.

b) calcular la constante cinética **k.**

c) justificar si la reacción química puede ser elemental.

7.6) La siguiente es una reacción química irreversible:  **2 NO (g) + O2 (g) = 2 NO2 (g)**

La ley cinética es: **v = k . [NO]2 . [O2]**

a) se realiza la medición de la velocidad de reacción a la misma T con la mitad de **M de NO** y el doble de **M de O2**, justificar si la velocidad cambia.

b) justificar si la reacción química es elemental.

7.7) Una reacción química entre **A y B** es de primer orden para ambas sustancias.

Completar el siguiente cuadro y calcular la constante cinética **k.**

**Experim. V M/s [A] M [B] M**

**1 0,10 0,20 0,05**

**2 0,20 0,05**

**3 0,80 0,80**

**4 0,40 0,10**

7.8) La formación de **NO2 (g)** se produce según el siguiente mecanismo de reacción:

**NO (g) + O2 (g) = NO3 (g)** **(rápida)**

**NO3 (g) + NO (g) = 2 NO2 (g) (lenta)**

a) indicar la reacción global.

b) justificar e identificar el intermediario.

c) suponiendo reacción elemental, justificar una ley cinética.

d) indicar como se puede aumentar la velocidad de reacción.