

**UNIVERSIDAD DE MATANZAS**

**CAMILO CIENFUEGOS**

**MONOGRAFIA**

**ASPECTOS TEORICOS PRACTICOS  
DE LA CINETICA QUIMICA.**

**AUTORES: Dr. ANDRES HASSAN**

**MSc. ARIEL GARCIA CRUZ**

**MATANZAS, NOV-06**

## **Cinética Química.**

**Introducción al estudio de la Cinética Química.**

**Velocidad de Reacción.**

**Determinación experimental de la Velocidad de reacción.**

**Clasificación de las reacciones químicas.**

**Ley de velocidad**

**Determinación experimental de la ley de velocidad de una reacción química.**

**Influencia de diferentes factores en la velocidad de reacción**

**Efecto de la concentración.**

**Efecto de la temperatura.**

**Efecto del catalizador**

**Efecto del grado de división**

**Métodos Cinéticos para el estudio de reacciones a volumen y temperatura constantes.**

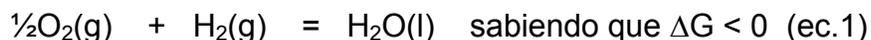
**Método integral para el estudio de la cinética de una reacción.**

**Método Diferencial.**

### **Introducción al estudio de la Cinética Química.**

Cuando se analiza la espontaneidad o no de un proceso, se aplica la Termodinámica al sistema de reacción tomando la variación de energía libre ( $\Delta G$ ) a temperatura constante como criterio de espontaneidad y equilibrio. Les proponemos que a la luz de este criterio respondan la siguiente pregunta:

Ocurrirá de modo apreciable la síntesis del agua a 1 atm. y 298 K según:



Un alumno que se circunscriba al criterio termodinámico de espontaneidad y equilibrio, aseguraría que esa reacción ocurrirá de modo claramente apreciable en estas condiciones espontáneamente. De modo que para expresar el criterio termodinámico de espontaneidad a un sistema basta con calcular su variación de energía libre a temperatura y presión constante, por lo que al ser la energía libre función de estado, no interesa la trayectoria seguida, solo las condiciones iniciales y el estado final del sistema.

Sin embargo, al mezclar cantidades estequiométricas de dioxígeno y dihidrógeno en estas condiciones, no se observa cambio alguno y pueden permanecer sin evidencias

de reacción todo el tiempo que se quiera, independientemente que la variación de energía libre calculada para esta reacción sea negativa. Un análisis superficial de este fenómeno nos haría dudar a primera instancia de la información que brinda la termodinámica al respecto. Sin embargo, como se podrá apreciar más adelante, se puede concluir que la termodinámica no brinda información sobre la rapidez del cambio químico, por lo que se precisa otro tipo de análisis, para poder dar respuesta a la pregunta formulada.

Retomando lo anteriormente apuntado, se comprende que para que un proceso químico sea observable es preciso que se lleve a efecto con cierta rapidez, de modo que se evidencien cambios en el sistema de reacción como pueden ser: cambios de coloración, desprendimiento gaseoso, formación de precipitados u otros. Por ejemplo, cuando se analiza la composición del aire, se aprecia que en este hay elevados porcentajes de dióxígeno y dinitrógeno y sin embargo la reacción:



tiene lugar con tal lentitud, que es prácticamente inobservable. En ocasiones, por el contrario, una reacción puede verificarse con tal rapidez que se convierte en explosiva, como ocurre en la combustión de numerosas sustancias.

Una reacción química cuyo ritmo de transformación sea lento, se haría impracticable desde el punto de vista de su interés industrial, por lo que sería ventajoso poder cambiar las condiciones de operación de modo que fuera posible acelerarla. Por otro lado, la corrosión u oxidación de los metales por la acción del medio ambiente, resulta una reacción indeseable, por lo que resulta de gran interés detenerla, o al menos minimizarla. Estos son sólo ejemplos del por qué resulta de gran interés en general, poder influir en la velocidad con que ocurre una reacción química. Lo anterior pone de manifiesto la necesidad de conocer cuán rápida es una reacción, si se puede acelerar o retardar mediante cambios en las condiciones de operación y otros aspectos relacionados con la transformación de los reaccionantes en productos en el tiempo, contenido central de la Cinética Química que es la rama de la química que se ocupa del estudio de las reacciones químicas, de su velocidad y de la influencia de los diferentes factores que pueden afectarla. La Cinética se ocupa no sólo de estudiar la velocidad con que ocurren los procesos químicos, sino también del mecanismo en que transcurren.

## Velocidad de Reacción. Ley de velocidad.

Para determinar la rapidez de un cambio químico se debe considerar el cambio de una propiedad medible en el tiempo. Esta propiedad puede cambiar en dependencia del tipo de sistema y la facilidad relativa de su determinación como se expresa a continuación.

La forma más simple de expresar la velocidad de reacción es hallar la velocidad media tomando en consideración el cambio en la concentración de un reactivo o producto en un intervalo de tiempo dado. Nótese que el signo de la velocidad siempre debe ser positivo, por ello en caso de que se mida la velocidad en función de un reaccionante, como su concentración disminuye en el tiempo el signo que se toma en (1) debe ser negativo. En caso que se trate de un producto, se toma el signo positivo:

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta c(x)}{\Delta t} \quad (1) \text{ donde: } v = \text{Velocidad media de reacción}$$

$\Delta c(x)$ : variación de la concentración de un reactivo o producto.

$\Delta t$ : intervalo de tiempo considerado desde el inicio de la reacción.

Una forma más general para determinar la velocidad de reacción es expresarla como el cambio en la cantidad de sustancia de un reaccionante o producto en un instante dado. De esta forma se define la velocidad instantánea  $v_i$  de una reacción como:

$$v_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dni}{dt} \quad (2) \text{ el signo se toma como fue apuntado en dependencia de que el}$$

componente  $i$  sea un reaccionante o producto.

$V$  es el volumen de fluido si se trata de una reacción homogénea.

Para reacciones heterogéneas puede usarse la expresión (2) modificada expresándola por unidad de masa de sólido o por unidad de superficie o de volumen de sólido en contacto con el fluido.

$$v_i = \pm \frac{1}{S} \frac{dni}{dt} \quad (3)$$

Si la reacción fuera a volumen constante, la ecuación (2) se puede arreglar de modo que:

$$v_i = \pm \frac{d\left(\frac{ni}{V}\right)}{dt} \quad (4)$$

Dado que la cantidad de sustancia por unidad de volumen en una disolución, se denomina concentración, y teniendo en cuenta que, por lo general, tanto los reactivos

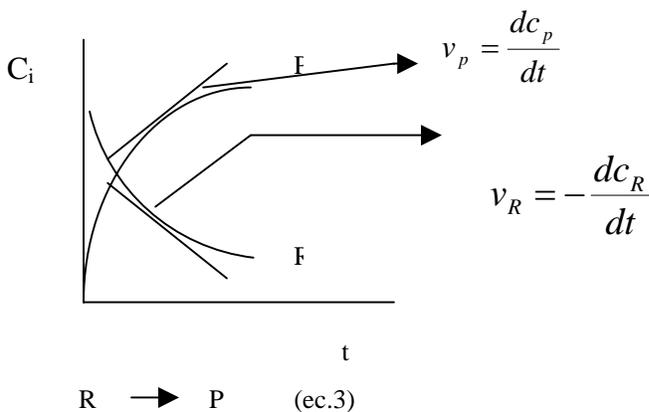
como los productos se hallan en disolución, ya sea líquida, sólida o gaseosa, la velocidad de reacción representa la variación de concentración de una cualquiera de las sustancias que intervienen en la reacción por unidad de tiempo.

$$v_i = \pm \frac{dc_i}{dt} \quad (5)$$

Un análisis de unidades en la ecuación (5) muestra que las unidades de  $v_i$  se expresan en  $\text{mol/l} \cdot \text{s}$ .

### **Determinación experimental de la velocidad de reacción.**

La cinética es una ciencia experimental de modo que no es posible determinar por simple inspección de una ecuación química ajustada la cinética del proceso requiere de un trabajo serio en el laboratorio con experimentos bien planeados para poder determinar experimentalmente la velocidad de una reacción. No obstante, haciendo uso de la ecuación (5) para una reacción a volumen constante, es posible determinar experimentalmente esta magnitud. Para ello se necesita un control y monitoreo de la concentración de un reaccionante o producto en el tiempo, usando una técnica apropiada. Si se sigue la reacción:

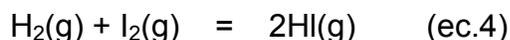


**Fig.1. Determinación experimental de la velocidad de reacción para un sistema donde un reaccionante R se transforma en producto a volumen constante.**

En la Fig1. se aprecia como varía la concentración del reaccionante R y del producto P con el tiempo en las curvas concentración tiempo R y P. Es comprensible que la concentración de R disminuye con el tiempo al consumirse. Observe a su vez, que la

pendiente a cada curva se corresponde con la derivada de la concentración de R y de P con respecto al tiempo, o sea la velocidad de reacción. Para R observe que a medida que disminuye la concentración disminuye el valor de la pendiente, de ahí que la velocidad de reacción respecto a un reaccionante, va disminuyendo con el tiempo, al ser la pendiente negativa. Por ello es necesario colocar un signo menos delante de la derivada, para que la velocidad de reacción siempre sea positiva. Sin embargo, la concentración del producto P como es de esperar, aumenta a medida que transcurre el tiempo, pues el producto se va formando a medida que se desarrolla la reacción, de ahí que la velocidad de reacción de formación de un producto, vaya aumentando con el tiempo y la pendiente es positiva.

Para una reacción como la síntesis del yoduro de hidrógeno:



por cada mol de dihidrógeno molecular  $\text{H}_2$  que se consume, se producen dos moles de yoduro de hidrógeno HI; como ambos procesos se dan al mismo tiempo, la velocidad de aparición del producto es, en este caso, el doble de la de desaparición de uno cualquiera de los reactivos. Para evitar esta situación se define la velocidad global:

$$v_g = v_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} v_{\text{HI}} \quad (6)$$

Para una reacción más general, del tipo:



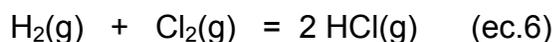
La velocidad global se puede expresar mediante:

$$\frac{1}{a} v_A = \frac{1}{b} v_B = \frac{1}{p} v_P = \frac{1}{q} v_Q = \dots \quad (7)$$

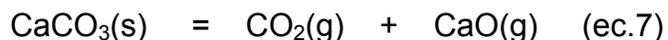
### **Clasificación de las reacciones químicas.**

Las reacciones químicas pueden clasificarse atendiendo a las fases presentes en el sistema de reacción.:

Homogéneas. Reaccionantes y productos se hallan en la misma fase. Ej. Cualquier reacción en fase gaseosa.



Heterogénea. Hay presentes más de una fase. Ej: Combustiones de líquidos y sólidos.



También puede ser clasificadas teniendo en cuenta su comportamiento cinético:

Elementales. Aquellas en que el cambio químico ocurre en una etapa.

Simples. Aquellas cuya cinética se puede estudiar de modo relativamente sencillo.

Complejas. Generalidad de las reacciones químicas. La transformación se expresa a través de un mecanismo de reacción en varias etapas. Y tienen un comportamiento cinético que hacen su estudio más complejo.

### **Ley de Velocidad.**

La velocidad de una reacción química se expresa en general a través de su ley de velocidad, la cual es la expresión donde se evidencia la dependencia de la velocidad de la reacción con la concentración de reaccionantes o productos, la presión y la temperatura. Así de modo general se puede expresar la ley de velocidad en función de varios parámetros, como son las constantes específicas de velocidad o velocidad específica y la concentración de reaccionantes o productos, elevados a determinados exponentes.

La forma más simple que toma la ley de velocidad para una reacción dada será en general:

$$v = kc^a(A).c^b(B) \quad (7) \quad \text{A y B son las sustancias reaccionantes.}$$

K- Constante de velocidad o velocidad específica.

Note que se denomina velocidad específica, porque  $v = K$  cuando las concentraciones de A y B son unitarias.

Orden y Molecularidad.

Los exponentes a que están elevados los términos de concentración en la ecuación (7) se denominan orden..

a- orden respecto a A

b- orden respecto a B

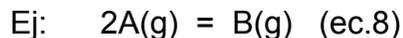
$a + b = n$  donde n- orden total.

El orden de una reacción puede tomar cualquier valor y sólo puede ser determinado experimentalmente. Puede ser un valor entero, negativo o positivo.

Molecularidad. Se suele emplear este término para indicar el número de especies que dan lugar al cambio químico. Por ello la molecularidad toma valores enteros y no tiene que coincidir con el orden de una reacción.

### Determinación experimental de la ley de velocidad de una reacción química.

A continuación se analiza el caso más simple. Se asume que la transformación química ocurre de manera directa expresada por la ecuación ajustada, esto es, se trata de una reacción elemental. De modo general las reacciones elementales son más bien un modelo teórico para facilitar el estudio de la cinética de las reacciones químicas



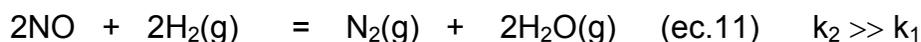
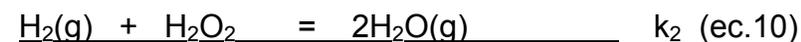
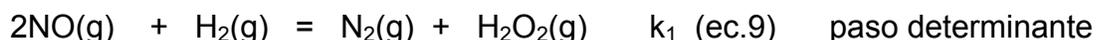
Si la reacción anterior es elemental, entonces se puede considerar que ocurre en una sola etapa, esto es, el cambio químico ocurre directamente cuando colisionan dos átomos de A en estado gaseoso y producen B. Para las reacciones elementales se cumple que la ley de velocidad la podemos expresar siempre como el producto de la constante específica de velocidad (K) por la concentración de sus reaccionantes elevados a sus coeficientes estequiométricos. La velocidad de reacción quedará expresada como:

$$v = kc^2(A) \quad (8)$$

Para expresar la ley de velocidad de una reacción simple o una compleja, se hace necesario un estudio cinético experimental de la reacción

Para expresar la ley de velocidad de una reacción resulta de gran utilidad conocer el mecanismo de reacción. El Mecanismo de una reacción es el conjunto de etapas que en conjunto dan lugar al cambio químico global expresado por la ecuación estequiométrica ajustada. Ej.

La Reducción por el hidrógeno del monóxido de nitrógeno :



Paso Determinante. Como se aprecia en el mecanismo de reacción anterior se ha señalado la primera etapa del mecanismo como la etapa determinante. Las etapas se distinguen por el valor de sus constantes de velocidad específica, de modo que la etapa determinante siempre se corresponde con aquella que posee el valor menor de la k específica de velocidad. En los libros antiguos se suele encontrar el concepto de paso lento lo cual es un error que se comete frecuentemente, lo cual es sencillo

comprender si se analiza que la velocidad de reacción depende de la concentración, de modo que hablar de etapa rápida o lenta no tiene sentido en un mecanismo, pues la rapidez o lentitud de una etapa dada va a depender de la concentración presente en un instante dado de reaccionantes o productos y va cambiando como apreciamos en la fig.1 con el tiempo. Relacionar el paso determinante con la constante específica es factible debido a que la constante de velocidad o velocidad específica posee un valor constante a una temperatura dada, no dependiendo de la concentración de la especie. Una vez determinado el paso determinante del mecanismo, se expresa la velocidad de reacción siguiendo la ecuación química correspondiente a esta etapa, considerando a esta como si fuera una etapa elemental, de modo que para el ejemplo del monóxido la velocidad de reacción vendrá expresada por esta etapa:

$$v = k c^2(NO).c(H_2) \quad (9)$$

### **Influencia de factores externos en la velocidad de reacción.**

A pesar de que existen diferentes teorías que explican la ocurrencia de una reacción química, un modo de explicarlas es admitiendo que tales procesos son el resultado del choque efectivo (que da lugar a reacción) entre las moléculas de las sustancias reaccionantes. Sólo cuando dicho choque es suficientemente energético (entre moléculas activadas) se romperán los enlaces correspondientes y se producirán nuevos enlaces dando lugar a las sustancias productos.. El desarrollo riguroso de estas ideas básicas constituye la llamada *teoría de las colisiones*. Se hará uso de esta teoría para describir cómo intervienen diferentes factores en la modificación de la velocidad de reacción.

### **Efecto de la concentración.**

Cuanto mayor sea el número de moléculas de los reactivos presentes en un mismo volumen más fácilmente podrán colisionar. Asimismo, cuanto mayor sea el número de colisiones que se producen en la unidad de tiempo, tanto más probable serán los choques efectivos, esto es, de choques que den lugar a la transformación de las moléculas. De esta forma se explica el hecho experimentalmente observado, de que al aumentar la concentración de los reactivos aumente la velocidad de la reacción química.

### **Efecto de la temperatura**

Un aumento de la temperatura siempre provoca un aumento de la velocidad de reacción. De modo aproximado se considera que en una reacción homogénea, la

velocidad de reacción se incrementa de 2 a 3 veces por cada 10 °C. De acuerdo con la teoría cinético-molecular de la materia, las moléculas constituyentes de cualquier tipo de sustancia se hallan en continua agitación vibrando o desplazándose con una energía cinética que es directamente proporcional a la temperatura absoluta T a la que se encuentre dicha sustancia. Experimentalmente se observa que la velocidad de una reacción aumenta bastante rápidamente con la temperatura.

Considerando conjuntamente la teoría cinética y la teoría de colisiones es posible explicar tal comportamiento. Al aumentar la temperatura, la energía cinética de las moléculas de los reactivos aumenta, con lo que los choques son más energéticos aumentando el número de choques efectivos, y aumentando la probabilidad de reacción.. El efecto conjunto de estos procesos individuales se traduce en que una mayor cantidad de reactivos se transforma en la unidad de tiempo, es decir, la velocidad de reacción aumenta notablemente.

### **Efecto del catalizador**

Una sustancia añadida en pequeña proporción que incrementa la velocidad de una reacción sin verse ella misma alterada al final del proceso se denomina catalizador. La acción de un catalizador puede ser cambiar el mecanismo de una reacción de modo que transcurra por etapas menos energéticas. El catalizador se combina con alguno de los reactivos, dando lugar a un producto intermedio de vida transitoria que reacciona con el resto con mayor facilidad. Una vez concluida la reacción se recupera, pudiendo ser nuevamente empleado.

### **Efecto del grado de división**

Cuando el sistema está constituido por reactivos en distinto estado físico, como sólido y líquido por ejemplo, el grado de división del reactivo sólido influye notablemente en la velocidad de la reacción. Ello es debido a que, por verificarse la reacción a nivel de la superficie del sólido, cuanto más finamente dividido se encuentre éste, tanto mayor será el número de moléculas expuestas al choque y, por consiguiente, el número de choques eficaces aumentará.

## **Métodos Cinéticos para el estudio de reacciones a volumen y temperatura constantes.**

La cinética de una reacción se puede seguir como ya fue apuntado siguiendo el cambio de un propiedad medible en el tiempo que sea dependiente de la cantidad de sustancia de uno de los reaccionantes o productos. Esta propiedad puede ser la concentración o una propiedad física como la presión, volumen, rotación óptica, índice de refracción, conductividad eléctrica u otra.

En la práctica común son empleados dos métodos cinéticos general: el método integral y el método diferencial. A continuación se hará un análisis de los aspectos fundamentales a tener en cuenta al aplicar estos métodos.

### **Método integral para el estudio de la cinética de una reacción.**

El estudio cinético de una reacción está encaminado a determinar la constante específica de velocidad y el orden de reacción, de modo que sea posible formular la ley de velocidad de la misma. Un estudio cinético completo conlleva a la determinación de otros datos fundamentales, como son su mecanismo y otros aspectos que rebasan los objetivos de este trabajo.

Como su nombre lo indica, para su estudio, se requiere de la integración de la ecuación cinética. Ello presupone asumir un orden de reacción para seleccionar convenientemente la ecuación correspondiente.

Por ejemplo: Se desea estudiar la cinética de la siguiente reacción:



Por ello, experimentalmente se debe seguir la concentración del reactivo A de modo de poseer una data  $C_A - t$

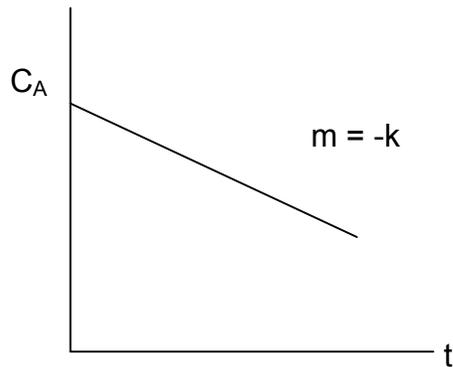
Ahora se asume un orden dado y se plantea la ecuación diferencial correspondiente o lo que es lo mismo la ley de velocidad para este orden. En este caso se asume orden 0, de modo que la ecuación diferencial correspondiente será:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \quad (9)$$

Convenientemente integrada esta ecuación al separar variables daría:

$$C_A - C_{A_0} = -kt \quad (10)$$

Como se aprecia, la ecuación anterior se corresponde con una línea recta de pendiente  $-k$  e intercepto  $C_{A_0}$ .



**Fig.2 Gráfico  $C_A$  - t para una reacción de orden cero.**

Si la reacción fuera de orden cero, al graficar  $C_A$  - t con los datos experimentales debía dar una línea recta como aparece en la fig. 2. En caso que diera otra figura, se debe asumir que la reacción es de otro orden.

Asumiendo orden 1 y repitiendo el mismo procedimiento se tiene:

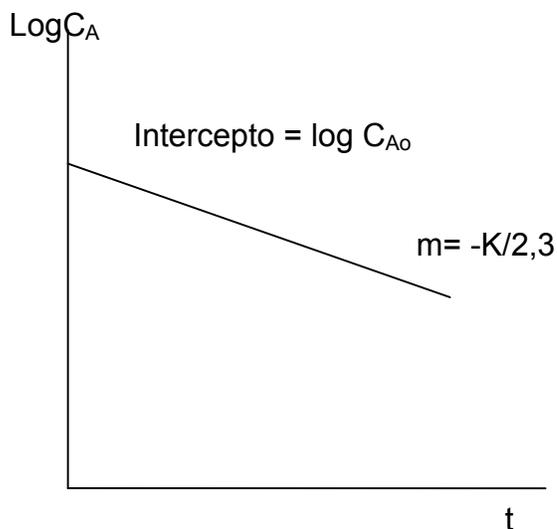
$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (11)$$

Separando variables e integrando se obtiene como ecuación integrada:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt \quad (12)$$

$$\log \frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{kt}{2,3} \quad (13)$$

Como se observa, al graficar la ecuación anterior  $\log C_A$ -t, debe dar una recta de pendiente  $-(k/2,3)$  e intercepto  $\log C_{A0}$ .



**fig. 3. Grafico  $\log C_A$ - t para de una reacción de primer orden**

Es posible en lugar de trabajar con concentraciones, utilizar la conversión fraccional que puede resultar ventajosa en muchos casos.

Se define la conversión fraccional como:

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (14)$$

$$n_A = n_{A0} \cdot (1 - X_A) \quad (15)$$

Como se sabe:

$$C_A = \frac{n_A}{V} \quad (16)$$

Sustituyendo a  $n_A$  de la ecuación anterior se obtiene que:

$$C_A = C_{A0} \cdot (1 - X_A) \quad (17)$$

derivando esta ecuación respecto a  $t$  se obtiene:

$$\frac{dX_A}{dt} = k(1 - X_A) \quad (18)$$

$$\text{Integrada da: } \ln(1 - X_A) = -kt \quad (19)$$

De modo que procediendo de manera similar si graficamos  $\ln(1 - X_A) - t$  y nos da una línea recta, se afirma que la reacción es de primer orden.

Se puede operar de igual forma para reacciones de otros ordenes.

El lector debe analizar la aplicación del método integral si en lugar de tener una data experimental con concentraciones o conversiones fraccionales en el tiempo, tuviera una data de presiones parciales del reaccionante. El procedimiento es análogo.

### **El Método diferencial.**

Para aplicar este método se debe tener una buena cantidad de datos experimentales de concentración tiempo. En este caso se aplicará el método a reacciones que tengan como ley de velocidad que responda a la forma general:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \quad (20)$$

$$v_A = kC_A^n \quad (21)$$

Para aplicar este método no es necesario asumir orden alguno. Se procede de la siguiente forma: En todo estudio cinético se debe determinar experimentalmente una

propiedad en el tiempo, en general la concentración u otra variable. Se asume en este caso la concentración.

Logaritmando la ecuación anterior se tiene:

$$\log v_A = \log k + n \log C_A \quad (22)$$

Evidentemente que en este caso se precisa de poseer los datos correspondientes a la velocidad de reacción en el tiempo, además de los datos de concentración. Por ello se precisa determinar la velocidad de reacción a diferentes tiempos. Para ello se construye una gráfica de  $C_A - t$ .

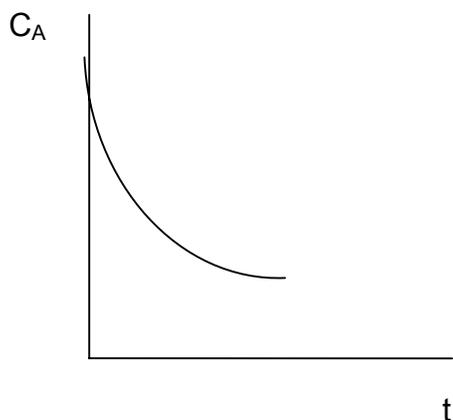


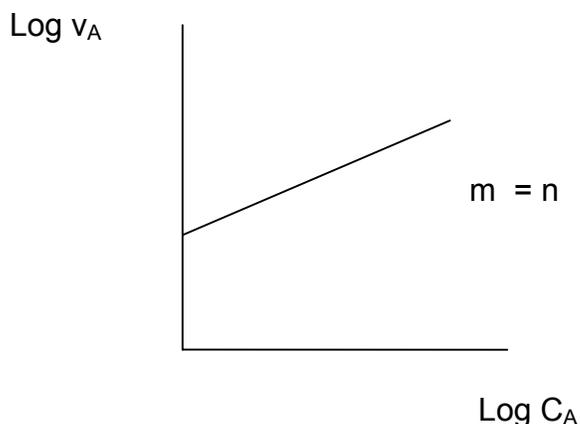
Fig. 4. Determinación de la velocidad de reacción a partir de una data de  $C_A - t$

Una vez que se tiene el gráfico, se pueden determinar las velocidades de reacción a diferentes tiempos hallando la pendiente al gráfico en diferentes puntos.

Este método tiene este inconveniente, pues el error mayor generalmente en estas determinaciones está en el cálculo de la pendiente.

Para obtener mejores resultados se recomienda el empleo del método de los tres o de los 5 puntos, ilustrado en el texto Aspectos fundamentales de la Química Física de Matos e Hing.

Una vez que ya se posee la data de velocidades – tiempo,  $(v_A - t)$  se gráfica en papel doble logarítmico convenientemente. De este modo se determina



Para determinar la constante de velocidad se debe proceder de modo analítico nunca a partir del intercepto, pues conduce a serios errores, determinando con los datos experimentales en la ecuación de velocidad  $v_A = kC_A^n$  el valor de las K a las diferentes concentraciones (fue determinado n por la pendiente). Se deben desechar los valores mayores que el 5% de la media.

Resumiendo ambos métodos se llega a la conclusión que el método integral es más simple de aplicar y efectivamente se emplea en muchos trabajos cinéticos con frecuencia. El principal inconveniente que presenta es que hay que asumir un orden, de modo que si este no se satisface experimentalmente, es necesario repetir todo el trabajo realizado. Por otro lado, no permite la determinación del orden cuando este es fraccionario.

El método diferencial es más exacto en este sentido pues permite determinar ordenes fraccionarios. El inconveniente mayor es que es más trabajoso debido a que se deben emplear métodos numéricos para la determinación de las velocidades. Por otro lado se requiere de muchos datos experimentales.

### **Bibliografía.**

1. Aspectos Fundamentales de la Química Física. R. Matos, R, Hing. Tomo II. Edit Pueblo y Educación. La Habana. 1990'.
2. Atkins C. – Química física, Ed. Addison Wesley, 3ra.ed., Méjico, 1999.
3. Glasstone S., Lewis D. – Elementos de Química Física- Ediciones El Ateneo, 5ta reimpresión, Bs.As., Argentina, 1984.
4. Levine I. – Fisicoquímica, Ed. Mc Graw-Hill, tomo I, Méjico, 1991.
5. Castellan G. – Fisicoquímica, Ed. Addison Wesley, 2da ed., Méjico, 1987.
6. Barrow G. M. – Química física, Editorial Reverté, 3ra ed., Barcelona, España, 1978.