

Unidad IV: Cinética química

El objetivo de la cinética química es el estudio de las velocidades de las reacciones químicas y de los factores de los que dependen dichas velocidades. De estos factores, los más importantes son la concentración y la temperatura. Haciendo un estudio sistemático de los efectos de estos factores sobre las velocidades, se pueden sacar conclusiones sobre el mecanismo por el que se verifican las reacciones químicas.

Esta unidad se referirá principalmente a las leyes cinéticas y al análisis de los resultados experimentales empleando conceptos sencillos y se determinará la forma en que las velocidades dependen de la concentración.

4. 1. Velocidad de reacción

La velocidad o “rapidez” de una reacción química se puede expresar de varias formas. A veces, conviene medir la concentración x de un producto de reacción a diversos tiempos. En la curva a de la Figura IV.1 se muestra esquemáticamente cómo puede variar esta concentración con el tiempo. La velocidad en un instante determinado se puede deducir de la pendiente dx/dt de la curva en el punto que corresponde a dicho instante. Si las unidades de concentración se toman en moles/ litro, las unidades de velocidad serán moles/litro.seg.

También se puede tomar como referencia la concentración de uno de los reactivos en función del tiempo, con lo que se obtendría la curva b de la Figura IV.1. En este caso, las pendientes dc/dt son de signo negativo. Por lo tanto, habrá que tenerlo en cuenta y enunciar la velocidad como $-dc/dt$.

Es importante hacer notar que la velocidad de una reacción química puede presentar un valor numérico diferente según la forma en que se la defina y mida. Por ejemplo, si se considera la reacción



Debido a que por cada mol de nitrógeno que reacciona se forman 2 moles de amoníaco, es evidente que la velocidad de formación del NH_3 , v_{NH_3} , será el doble de la velocidad de desaparición del N_2 , v_{N_2} .

$$v_{NH_3} = \frac{d[NH_3]}{dt} = -2 \frac{d[N_2]}{dt} = 2 v_{N_2} \quad (4.2)$$

Por la misma razón, la velocidad de desaparición del hidrógeno, v_{H_2} , es el triple de la velocidad de desaparición del nitrógeno, v_{N_2} .

$$v_{H_2} = -\frac{d[H_2]}{dt} = -3 \frac{d[N_2]}{dt} = 3v_{N_2} \quad (4.3)$$

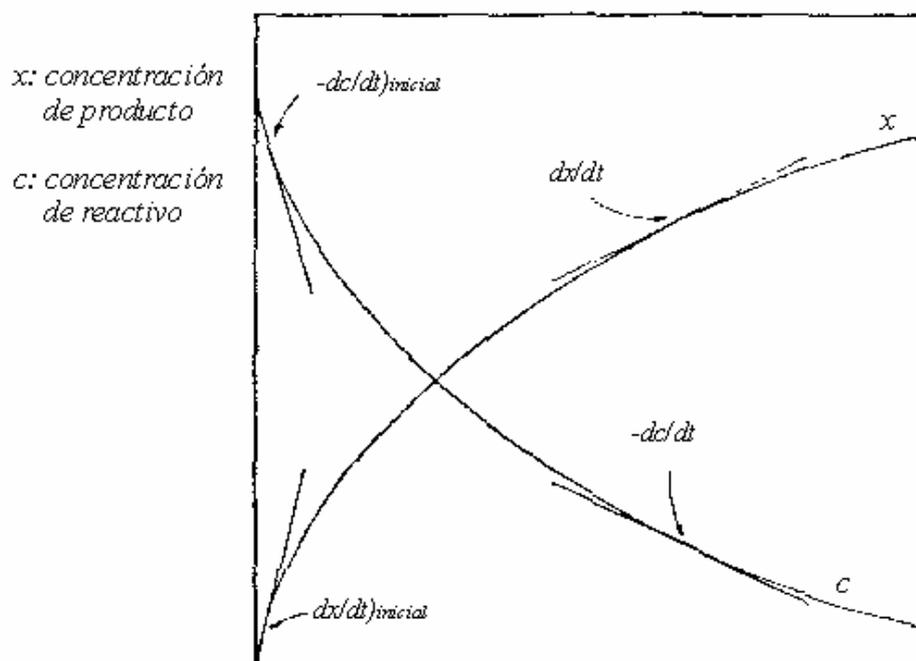


Figura IV.1: representación gráfica de la variación de la concentración de un producto o reactivo en función del tiempo

4. 2. Orden de reacción

En algunas reacciones, las velocidades son proporcionales a las concentraciones de los reactivos elevadas a una potencia. Sólo en esos casos, conviene hablar de orden de reacción.

Si la velocidad es directamente proporcional a una sola concentración, se tendrá que

$$v = k c \quad (4.4)$$

y se dice que la reacción es de primer orden. Un ejemplo de este tipo de reacción es la descomposición del etano en fase gaseosa



En las condiciones experimentales usuales, la velocidad de aparición del eteno (igual a la desaparición de etano) es proporcional a la primera potencia de la concentración del etano.

El término segundo orden se aplica a dos tipos de reacciones: aquellas cuya velocidad es proporcional al cuadrado de una sola concentración

$$v = k c^2 \quad (4.6)$$

y a aquellas cuya velocidad es proporcional al producto de dos concentraciones de diferentes reactivos.

$$v = k c_A c_B \quad (4.7)$$

Un ejemplo del primer tipo es la descomposición del yoduro de hidrógeno gaseoso



en que la velocidad de izquierda a derecha es proporcional al cuadrado de la concentración de yoduro de hidrógeno.

La velocidad de reacción inversa es proporcional al producto de las concentraciones de yodo e hidrógeno, y en consecuencia, la reacción también es de segundo orden. Es decir, es de primer orden con respecto al hidrógeno y de primer orden con respecto al yodo.



Se conocen también reacciones de tercer orden, como la reacción de un óxido de nitrógeno y cloro, cuya velocidad es proporcional al cuadrado de la concentración del óxido y a la primera potencia de la concentración de cloro.



La reacción es de segundo orden respecto al óxido de nitrógeno y de primer orden respecto al cloro, su orden total es tres.

Esta situación puede generalizarse de la siguiente forma. Si la velocidad de una reacción es proporcional a la potencia α de la concentración de un reactivo A , a la potencia β de la concentración de un reactivo B , etc., se dirá que es de orden α respecto a A , de orden β respecto a B y así sucesivamente.

$$v = k c_A^\alpha c_B^\beta \dots \quad (4.11)$$

El orden total de la reacción será

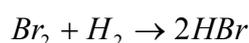
$$n = \alpha + \beta + \dots \quad (4.12)$$

De acuerdo con la ley de acción de masas, la velocidad de reacción debe ser proporcional al producto de las concentraciones de los reactantes. Si los coeficientes de las especies son enteros, el orden de la reacción será un número entero, aunque en ciertos casos puede haber coeficientes fraccionarios. Las reacciones que cumplen con la ley de acción de masas se denominan reacciones elementales.

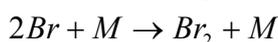
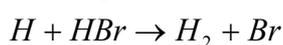
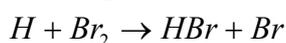
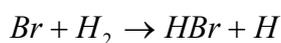
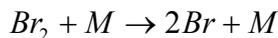
Una reacción elemental refleja efectivamente la física y la química de la reacción. Sin embargo, es común utilizar ecuaciones de reacción que no son elementales sino que son combinaciones de reacciones elementales, y por consiguiente su velocidad de reacción no es simplemente proporcional a las concentraciones de los reactantes. Por ejemplo, la velocidad de reacción entre hidrógeno y bromo cumple la ecuación cinética

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{k'[HBr]}{[Br_2]}} \quad (4.13)$$

Esta ecuación cinética compleja corresponde a la reacción



que es una condensación del mecanismo de reacciones elementales



cada una con distinta velocidad de reacción. La reacción condensada de un solo paso ya no cumple con la ley de acción de masas. En este tipo de reacciones, no conviene hablar de orden de reacción, sino expresar la dependencia utilizando la ecuación cinética anterior.

Por lo tanto, no se debe intentar deducir el orden de una reacción de su ecuación estequiométrica, dado que esto será cierto únicamente si el mecanismo de reacción es el elemental.

En general, salvo que se sepa positivamente que la reacción es elemental, el orden de reacción debe considerarse una magnitud estrictamente experimental.

4. 3. Constante de velocidad

La constante k de las ecuaciones anteriores representativas de un orden sencillo, se denomina *constante de velocidad* de la reacción. Sus unidades se deducen fácilmente de la ecuación cinética y varían con el orden de reacción. Así, para una reacción de primer orden, para la cual

$$v = k c \quad (4.14)$$

la unidad de k es la de v (mol/ l . seg) dividida por una concentración (mol/ l), o sea: 1/ seg.

Para una reacción de segundo orden,

$$v = k c^2 \quad (4.15 a)$$

$$\text{o } v = k c_A c_B \quad (4.15b)$$

k es la velocidad dividida por una concentración al cuadrado y su unidad es l/ mol. seg.

En general, para una reacción de orden n ,

$$v = k c^n \quad (4.16)$$

la unidad de k es mol¹⁻ⁿ litroⁿ⁻¹ seg⁻¹.

4. 4. Análisis de los datos cinéticos

En toda investigación cinética se mide, en forma directa o indirecta, la concentración a distintos tiempos. El problema es expresar la velocidad en forma de una ecuación que relacione la velocidad con la concentración de los reactivos y a veces, de los productos y otras sustancias presentes como catalizadores. Si la reacción es de un orden sencillo, hay que determinar el orden y también la constante de velocidad. Si esto no ocurre (como en la reacción del hidrógeno con el bromo), hay que determinar la forma de la ecuación cinética, junto con las magnitudes de las constantes (por ejemplo k y k' en la ecuación cinética que rige dicha reacción).

Para abordar estos problemas, existen dos métodos: el método de integración y el método diferencial.

En el método de integración, se parte de una ecuación cinética que uno supone que se puede aplicar y que representará el proceso. Por ejemplo, si se cree que la ecuación es de primer orden se parte de

$$-\frac{dC}{dt} = k c \quad (4.17)$$

donde c es la concentración del reactivo. Esta ecuación se transforma por integración en otra donde se exprese c en función de t , y luego se la compara con la variación experimental de c respecto de t . Si hay una buena concordancia, se puede determinar el valor de la constante de velocidad por un proceso gráfico sencillo. Si no hubiera concordancia, hay que buscar otra ecuación cinética y proceder análogamente hasta obtener un resultado satisfactorio.

El método diferencial, emplea la ecuación cinética en su forma diferencial, sin integrar. Los valores de dc/dt se obtienen representando c frente a t , trazando las pendientes y comparando éstas directamente con la ecuación cinética. Cuando las pendientes se determinaban sobre papel, existía la desventaja de no tener una buena exactitud, pero actualmente, este método es más seguro que el anterior y no surgen dificultades particulares cuando el comportamiento cinético es complejo.

4. 5. Método de integración

4. 5. 1. Cinéticas de primer orden

Una reacción de primer orden puede representarse esquemáticamente como



Supongamos que al empezar la reacción ($t = 0$), la concentración de A es a , y la de P es cero. Si al cabo de un tiempo t , la concentración de P es x , entonces la concentración de A será $a - x$. La velocidad de formación de P es dx/dt , y para una reacción de primer orden

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) \quad (4.19)$$

Separando variables se obtiene

$$\frac{dx}{a - x} = k dt \quad (4.20)$$

e integrando

$$-\ln(a - x) = kt + I \quad (4.21)$$

donde I es la constante de integración. Esta constante se puede calcular teniendo en cuenta que $x = 0$ cuando $t = 0$. Es decir,

$$-\ln a = I \quad (4.22)$$

Luego, sustituyendo I en la ecuación (4.21), se obtiene

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt \quad (4.23)$$

Esta ecuación, también se puede escribir como

$$x = a(1 - e^{-kt}) \quad (4.24)$$

o sea,

$$a - x = a e^{-kt} \quad (4.25)$$

De esta ecuación se deduce que la concentración de reactivo $a - x$ disminuye exponencialmente con el tiempo, desde un valor inicial a hasta un valor final cero.

Hay varias formas de comprobar si la ecuación propuesta se ajusta a los datos experimentales. En la Figura IV.2, se muestran dos procedimientos simples.

La Figura IV.2a es una representación de $\ln [a/(a-x)]$ frente a t . De acuerdo con la ecuación (4.23), los puntos deben quedar en una línea recta que pase por el origen, y cuya pendiente es k .

Más sencillo es representar $\ln(a-x)$ frente a t (Figura IV.2b), dado que la ecuación (4.25) puede escribirse como

$$\ln(a-x) = \ln a - kt \quad (4.26)$$

con lo que la representación daría una línea recta de pendiente $-k$ que cortarían al eje de ordenadas en $\ln a$.

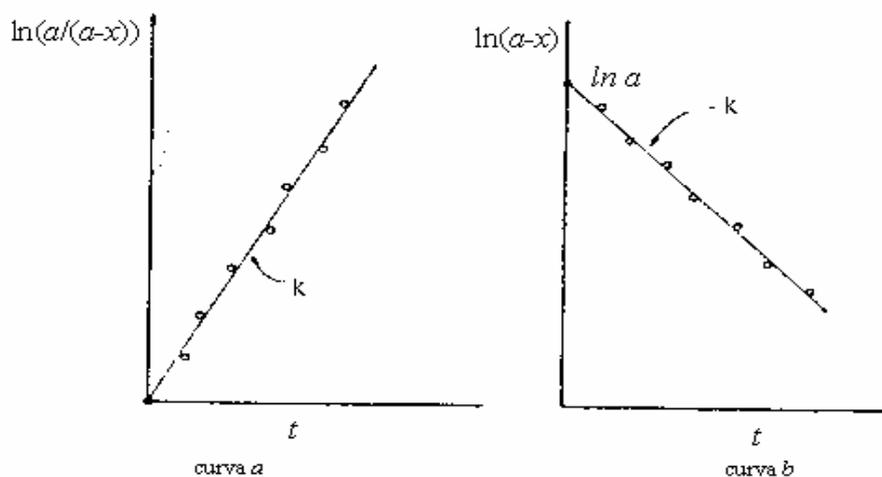


Figura IV.2: representación gráfica de $\ln[a/(a-x)]$ (curva a) y $\ln(a-x)$ en función del tiempo t para una reacción de primer orden

Otro procedimiento consiste en calcular

$$\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (4.27)$$

para distintos valores de t . Esta cantidad es igual a k si la reacción es de primer orden. En este caso, los valores no deben presentar desviaciones al avanzar la reacción. Si existieran desviaciones, habría que buscar otro orden de reacción.

A veces, es conveniente utilizar una cantidad conocida como “vida media” o “semiperíodo” de una reacción y se trata del tiempo necesario para que desaparezca la mitad de la sustancia original.

Entre la vida media (τ) y la constante de velocidad (k) existe una relación sencilla. Para una reacción de primer orden, esta relación se obtiene sustituyendo en la ecuación (4.23) x por $a/2$ y t por τ , con lo que se obtiene

$$\tau = \frac{0.693}{k} \quad (4.28)$$

Por lo tanto, la vida media es inversamente proporcional a la constante de velocidad. Se puede comprobar que esto es válido para cualquier orden de reacción.

En el caso particular de las reacciones de primer orden, la vida media es independiente de la concentración inicial a (ecuación (4.28)). Esto es válido sólo para las reacciones de primer orden.

4. 5. 2. Cinéticas de segundo orden

En el caso de reacciones de segundo orden hay dos posibilidades: la velocidad puede ser proporcional al producto de dos concentraciones iniciales iguales, o al producto de dos concentraciones iniciales diferentes. El primer caso se da cuando se parte de un solo reactivo, proceso que se puede representar esquemáticamente como



También puede darse el caso de una reacción entre dos sustancias diferentes, siempre y cuando sus concentraciones iniciales sean iguales.



En tales casos, la velocidad puede expresarse como

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad (4.31)$$

donde x es la cantidad de A que por unidad de volumen ha reaccionado en el tiempo t , y a es la cantidad inicial. Separando variables se obtiene

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = k dt \quad (4.32)$$

que, al integrarse da

$$\frac{1}{a-x} = kt + I \quad (4.33)$$

cuando $t = 0, x = 0$, por lo tanto,

$$I = \frac{1}{a} \quad (4.34)$$

Entonces,

$$\frac{x}{a(a-x)} = kt \quad (4.35)$$

Ahora la variación de x con respecto a t no es exponencial.

Para comprobar los datos experimentales y calcular la constante de velocidad, también se pueden aplicar métodos gráficos. Un procedimiento sencillo es representar $x/a(a-x)$ frente a t . Los puntos deben quedar sobre la línea recta que pase por el origen (Figura IV.3), cuya pendiente será k . También se puede representar $x/(a-x)$ frente a t , en cuyo caso la pendiente es ak , lo que permite calcular k .

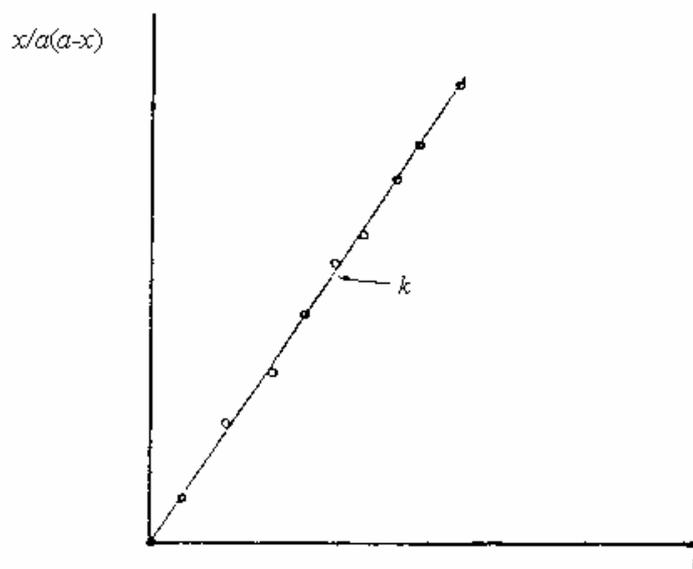


Figura IV.3: representación gráfica de $x/[a(a-x)]$ en función del tiempo para una reacción de segundo orden

En lugar del método gráfico, se puede calcular el valor de $x/[a t (a-x)]$ a diversos tiempos. Si la reacción es de segundo orden, este valor no deberá variar en el tiempo, y su valor medio puede tomarse como la constante de velocidad.

La expresión de la vida media será

$$\tau = \frac{1}{ak} \quad (4.36)$$

La vida media es de nuevo inversamente proporcional a k , pero en lugar de ser independiente de a (como en las reacciones de primer orden), es inversamente proporcional a a . Este resultado es característico de las reacciones de segundo orden.

Si la velocidad es proporcional a las concentraciones de dos sustancias diferentes y estas concentraciones no son inicialmente iguales, se tendrá que

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (4.37)$$

y habrá que integrar por el método de fracciones parciales. Se llegará a que

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt \quad (4.38)$$

Los procedimientos para analizar los resultados son análogos a los mencionados anteriormente: se representa la cantidad correspondiente al primer miembro de la ecuación anterior versus t , o se calcula a distintos tiempos la cantidad

$$\frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (4.39)$$

No se puede utilizar el concepto de vida media debido a que las concentraciones iniciales son diferentes.

4. 5. 3. Cinéticas de orden n

En el caso general de una reacción de orden n , con concentraciones iniciales iguales, la ecuación cinética es

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n \quad (4.40)$$

Es decir,

$$\frac{dx}{(a-x)^n} = k dt \quad (4.41)$$

Integrando y calculando el valor de la constante de integración, se obtiene

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] = kt \quad (4.42)$$

Esta ecuación se aplica a cualquier valor de n , excepto $n = 1$, en cuyo caso hay que emplear el tratamiento que conduce a la ecuación exponencial (4.23). Para $n = 2$, la ecuación anterior se reduce a la (4.35). De esta forma, se pueden resolver fácilmente otros casos, incluyendo órdenes fraccionarios.

Para el caso general de una reacción de orden n , su vida media será

$$\tau = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k a^{n-1}} \quad (4.43)$$

Se ve claramente que la vida media es inversamente proporcional a k , en todos los casos, e inversamente proporcional a la potencia $(n-1)$ de la concentración.

4. 6. Método diferencial

El método diferencial se basa en las velocidades reales de las reacciones, midiendo las pendientes en las curvas concentración – tiempo

La idea se basa en relacionar la velocidad con la concentración de un reactivo mediante la ecuación

$$v = k c^n \quad (4.44)$$

Tomando logaritmos,

$$\log v = \log k + n \log c \quad (4.45)$$

Por lo tanto, si se determina la velocidad para distintos valores de concentración de reactivo, la representación del logaritmo de la velocidad frente al logaritmo de la concentración debe dar una línea recta. La pendiente de dicha recta representará el orden de la reacción respecto a la sustancia cuya concentración va variando, y la intersección con el eje correspondiente a $\log v$ representa $\log k$.

Este método se puede aplicar de distintas formas. Una de ellas, se describe a continuación.

Se puede concentrar la atención sobre las velocidades iniciales, o sea, las pendientes al comienzo de la reacción, midiéndose las velocidades para distintas concentraciones iniciales. Esto se representa esquemáticamente en la Figura IV.4. En la Figura IV.4a se representaron curvas para distintas concentraciones iniciales, y se trazaron las tangentes correspondientes al principio de cada reacción. La pendiente de cada una de ellas que

incluye el signo negativo representa la velocidad inicial correspondiente a cada concentración inicial. En la Figura IV.4b se representan los logaritmos de estas velocidades frente a los logaritmos de las concentraciones iniciales correspondientes. La pendiente representa el orden de reacción n .

Al principio de una reacción, se puede estar seguro de lo que hay presente en el sistema reaccionante. Por el contrario, en etapas posteriores pueden aparecer productos intermedios que interfieran el curso de la reacción. Por lo tanto, el procedimiento de velocidades iniciales elimina posibles complicaciones debidas a interferencias entre los productos y conduce a un orden de reacción que corresponde a la situación más sencilla.

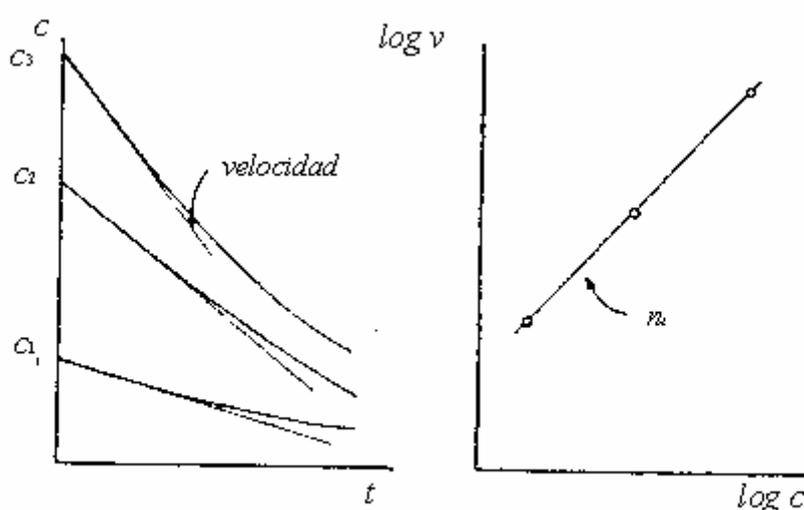


Figura IV.4a (izquierda): representación de la concentración en función del tiempo para distintas concentraciones iniciales; Figura 4b (derecha): representación de los logaritmos de las pendientes iniciales en función de los logaritmos de las correspondientes concentraciones iniciales.

4. 7. Comparación de ambos métodos

El método de integración es probablemente el que más se usa en la interpretación de los datos cinéticos. Su principal inconveniente es que hay que “probar”: primero se supone cuál puede ser el orden y luego se comprueba si ese orden responde a los resultados experimentales. Una de las consecuencias de aplicar este método es que se tiende a la

idea de que el orden debe ser un número entero. Si el orden es, por ejemplo 1.8, los resultados probablemente se ajustarán bien a una ecuación de segundo grado, quedando inadvertidas las desviaciones respecto a las características de este orden. Actualmente, está prácticamente superado este problema, dado que si se hace un programa simple, se puede determinar el valor de la pendiente (entera o decimal) con muy buena exactitud y en pocos minutos.

El método diferencial es más correcto teóricamente. Su principal inconveniente es, a veces, que las pendientes no se pueden determinar con mucha precisión.