

# Tema 5 : CINÉTICA QUÍMICA. EQUILIBRIO QUÍMICO.

La cinética química estudia la velocidad con que se llevan a cabo las reacciones químicas y el modo en que lo hacen.

## 1. Velocidad de reacción

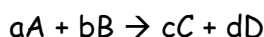
Consideremos una reacción química :  $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO(g)$

La **velocidad de reacción** se define como la cantidad de producto que se forma por unidad de tiempo. Estas cantidades se expresan en forma de concentración (mol/L). Según esto la velocidad de reacción se mide en :  $v = \frac{mol}{L \cdot s} = mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$

$$v = -\frac{d[N_2]}{dt} = -\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[NO]}{dt} \quad [X] = \text{concentración de la sustancia X}$$

El signo - se debe a que la concentración de los reactivos disminuye con el tiempo, para que de esa forma la velocidad venga dada por una cantidad positiva.

## 2. Ecuación de velocidad y orden de reacción



La velocidad de reacción depende de la concentración de los reactivos. La ecuación que expresa dicha relación recibe el nombre de ecuación de velocidad. Se suele expresar :

$v = K \cdot [A]^x \cdot [B]^y \rightarrow$  Ecuación de velocidad o ley diferencial de velocidad.

$K =$  constante de velocidad. Tiene un valor determinado para cada reacción. Varía con la temperatura. Si todas las concentraciones valen uno,  $K$  coincide con la velocidad de reacción.

$x =$  orden parcial de reacción respecto de A.

$y =$  orden parcial de reacción respecto de B.

La suma de todos los órdenes parciales es el orden total de la reacción :  $x + y = n$

$x$  e  $y$  no tienen por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos. Pueden ser números enteros y se pueden hallar experimentalmente.



Ver página 174, Ejemplo 1 y página 188 nº 4.

## 3. Teorías de las reacciones químicas



### ① Teoría de las colisiones

Para que se produzca una reacción debe haber choques entre las moléculas de reactivos. Además, estos choques deben ser eficaces, lo cual significa :

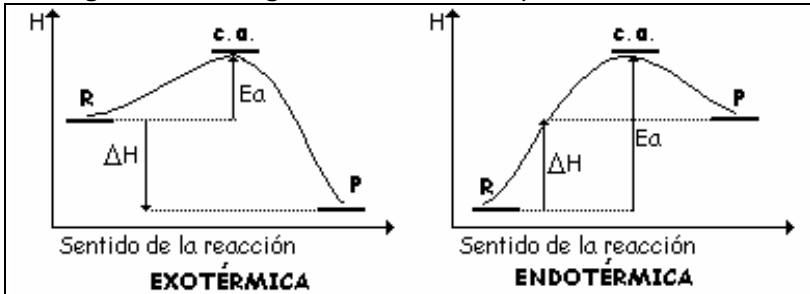
1. Las moléculas que chocan deben poseer energía suficiente para romper los enlaces, reordenar los electrones y formar enlaces nuevos. A la energía necesaria para conseguir esto se le llama energía de activación.  $E \geq E_a$ .

2. Las moléculas que chocan deben hacerlo con una orientación adecuada.

## ② Teoría del estado de transición

Según esta teoría la reacción tiene lugar mediante la formación de un compuesto intermedio de gran energía, por lo que es muy inestable y se descompone rápidamente dando lugar a los productos de la reacción. Este compuesto intermedio se llama complejo activado.

Para que se forme el c. a. las moléculas de los reactivos deben poseer una energía, como mínimo, igual a la energía de activación ; y además chocar con la orientación adecuada.



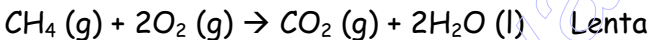
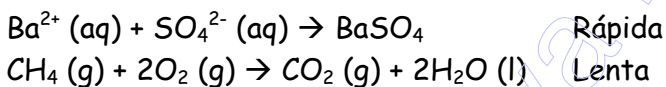
Cuanto mayor sea la energía de activación más lenta será la reacción.

## 4. Factores que influyen en la velocidad de reacción

Son todos aquellos que modifican la eficacia de los choques o la energía de activación.

### ① Naturaleza de los reactivos

En general, las reacciones entre iones suelen ser rápidas, pues para que tengan lugar no hace falta romper enlaces ; mientras que las sustancias covalentes a temperatura ordinaria dan lugar a reacciones lentas, pues es preciso que se rompan los enlaces covalentes que son fuertes.



### ② Concentración de los reactivos y estado físico de los mismos

Una reacción supone choques entre moléculas de los reactivos. Cuanto mayor sea el número de moléculas por unidad de volumen, mayor será el número de choques por unidad de tiempo y mayor la velocidad de reacción.



Para esta reacción se cumple que la velocidad viene dada por esa expresión. Además se cumple la ley de acción de masas (LAM), según la cual la velocidad de reacción es proporcional al producto de las concentraciones de los reactivos elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos.



Esta ley se cumple en algunas reacciones. Aun en los casos en los que se cumple la ley, para que se pueda aplicar, los reactivos deben tener el mismo estado físico (disueltos o gases). Si alguno de los reactivos es sólido, la reacción sólo tiene lugar en la superficie de contacto.

La velocidad de reacción será mayor cuanto mayor sea el grado de división del sólido (mayor superficie de contacto).

### ③ Temperatura

La temperatura influye en gran medida en la velocidad de reacción por dos motivos.

1. A mayor temperatura, mayor es la velocidad de las moléculas y mayor la frecuencia de los choques.
2. Al aumentar la temperatura la energía cinética de las moléculas aumenta y, por consiguiente, aumenta también el número de moléculas que pueden reaccionar por ser su energía igual o superior a la energía de activación.

Arrhenius, estudiando diferentes reacciones, entre la constante de velocidad y la temperatura dedujo la siguiente expresión :

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad \ln K = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T}$$

A = constante que depende de la frecuencia de los choques y de su orientación.

### ④ Catalizadores

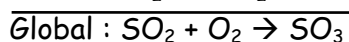
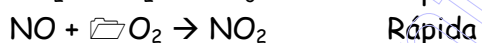
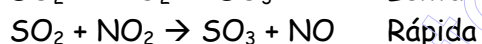
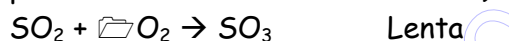
Los catalizadores modifican en gran medida la velocidad de reacción. Se caracterizan por :

1. Se recuperan íntegros al final de la reacción.
2. Pequeñas cantidades de catalizador son suficientes para modificar sensiblemente la velocidad de la reacción.
3. No alteran el equilibrio de la reacción ni modifican las constantes termodinámicas ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ).
4. Son específicos de cada reacción y actúan de orientadores de las mismas.

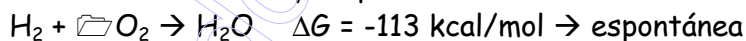
Se cree que actúan disminuyendo la energía de activación mediante la formación de otros compuestos intermedios. Afectan por igual a la velocidad de la reacción inversa.

Según el estado físico de los catalizadores y reactivos se distinguen dos tipos de catálisis :

**a) Catálisis homogénea** : los reactivos y los catalizadores tienen el mismo estado físico. Se llaman catalizadores portadores. Es una catálisis muy poco específica (un mismo catalizador puede catalizar muchas reacciones).



**b) Catálisis heterogénea o de contacto** : los catalizadores y los reactivos tienen distinto estado físico (ej. : catalizador sólido y reactivos gases). Las moléculas del reactivo se adsorben en determinados puntos de la superficie del catalizador, llamados puntos activos. Ahí se debilitan los enlaces y se produce la reacción. Es una catálisis muy específica.



Si se utiliza platino o paladio como catalizador la reacción es explosiva a temperatura ambiente.

Los catalizadores de contacto suelen ser metales de transición finamente divididos u óxidos de estos metales (Ni, Pt, Pd,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{U}_2\text{O}_5$ ).

**c) Biocatalizadores o enzimas** : catalizan los procesos químicos que tienen lugar en el organismo de los seres vivos. Aunque la catálisis tiene lugar en disolución acuosa, por lo que es homogénea, se caracteriza por ser muy específica. Son macromoléculas que poseen algunos

puntos activos en los que se cataliza la reacción. Estos puntos activos cambian de una enzima a otra, por lo que son tan específicos.

## 5. Mecanismos de reacción

Consideremos la reacción :  $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$

Si aplicamos la ley de masas, la velocidad de reacción será :  $v = K \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{CO}]$ , pero en realidad es :  $v_{\text{exp}} = K \cdot [\text{NO}_2]^2$

Actualmente se cree que las reacciones no transcurren tal como indica la ecuación estequiométrica, sino que tienen lugar a través de una serie de etapas simples llamadas procesos elementales a cuyo conjunto se le llama mecanismo de reacción. El más lento de los procesos elementales determina la velocidad de reacción, y se le llama etapa determinante de la velocidad.

Para la reacción anterior :

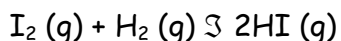
- |          |   |        |
|----------|---|--------|
| 1)       | $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}$ | Lenta  |
| 2)       | $\text{NO}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$   | Rápida |
| Global : | $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$   |        |

En las etapas simples sí se cumple la ley de acción de masas. La etapa lenta es la que dice la velocidad total :  $v_1 = K \cdot [\text{NO}_2]^2$

El número de moléculas de reactivos que intervienen en un proceso elemental se llama molecularidad.

## 6. Naturaleza del equilibrio químico

La mayoría de las reacciones no se llevan a cabo de forma completa. Esto se debe a que los productos pueden reaccionar entre sí y regenerar los reactivos de partida. A las reacciones que pueden tener lugar en ambos sentidos se les llama reacciones reversibles. Se simbolizan con dos flechas.

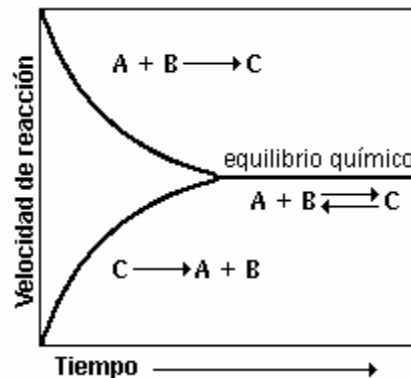


$$v_d = K_d \cdot [\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2]$$

$$v_i = K_i \cdot [\text{HI}]^2$$

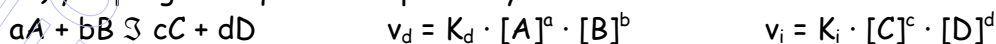
Se alcanza un momento en el que la velocidad de reacción de ambas reacciones es la misma, lo que significa que por cantidad de tiempo se forman tantas moléculas de cada sustancia como las que desaparecen. Se dice que se ha alcanzado la situación de equilibrio químico. Cuando esto sucede la concentración de cada sustancia permanece constante, y las propiedades del sistema global no varían (presión, temperatura...).

El equilibrio químico es un equilibrio dinámico, aunque la concentración de cada sustancia no cambie la reacción se sigue produciendo a nivel molecular.. Una vez alcanzada la situación de equilibrio, el sistema continúa en esa situación mientras no se altere algún factor que afecte al equilibrio. Para que se pueda producir la situación de equilibrio la reacción debe producirse en un recipiente cerrado.



## 7. Ley del equilibrio químico

Consideremos una reacción en fase homogénea (todas las sustancias con el mismo estado físico) y supongamos que se cumple la ley de acción de masas :



$$\text{Equilibrio : } v_d = v_i \rightarrow K_d \cdot [A]^a \cdot [B]^b = K_i \cdot [C]^c \cdot [D]^d \rightarrow \frac{K_d}{K_i} = \frac{[C]_e^c \cdot [D]_e^d}{[A]_e^a \cdot [B]_e^b} \rightarrow \boxed{K_c = \frac{[C]_e^c \cdot [D]_e^d}{[A]_e^a \cdot [B]_e^b}}$$

$K_c$  varía sólo con la temperatura en cada reacción.

## 8. Otras formas de la constante de equilibrio

Consideremos el equilibrio :  $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$

En estos casos, en que todos los elementos son gases, resulta más fácil medir presiones parciales que concentraciones, por lo que la constante de equilibrio se expresa en función de las presiones parciales y se llama  $K_p$ .

$$K_p = \frac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2 \cdot P_{O_2}} \quad P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad P_X = \frac{n_X}{V} \cdot R \cdot T = [X] \cdot R \cdot T$$

$$K_p = \frac{([SO_3] \cdot R \cdot T)^2}{([SO_2] \cdot R \cdot T)^2 \cdot [O_2] \cdot R \cdot T} = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \cdot [O_2]} \cdot \frac{(R \cdot T)^2}{(R \cdot T)^2 \cdot R \cdot T} \quad K_p = K_c (R \cdot T)^{-1}$$

En general :  $\boxed{K_p = K_c (R \cdot T)^{\Delta n}}$   $\Delta n = \Sigma \text{ moles productos gases} - \Sigma \text{ moles reactivos gases}$

## 9. Desplazamiento del equilibrio : Principio de Le Chatelier

Una vez que un sistema alcanza el estado de equilibrio continúa en él hasta que se produzca alguna perturbación que altere el equilibrio. Cuando esto sucede, el sistema evoluciona de forma que se alcance de nuevo el equilibrio. Para saber en qué sentido evoluciona el sistema nos basaremos en el Principio de Le Chatelier : **"Si sobre un sistema en equilibrio se ejerce alguna acción externa el sistema evoluciona oponiéndose a dicha acción"**.

Aplicaremos este principio a la variación de temperatura, presión, volumen y concentración en un caso concreto. Ejemplo :  $PCl_5(g) + \text{calor} \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

### 1 Efecto de la temperatura

Aumentamos la temperatura  $\rightarrow$  según el Principio de Le Chatelier el sistema se opondrá al aumento de la temperatura. En el ejemplo se desplaza hacia la derecha porque absorbe calor.  $K_c$  aumentará.

### 2 Efecto de la presión

Los cambios de presión no afectan a sólidos ni a líquidos, sólo a gases.

Aumentamos la presión a temperatura constante  $\rightarrow$  según el Principio de Le Chatelier el sistema se opondrá a este aumento. En este caso se desplazará hacia la izquierda, donde hay menos moles de sustancias gaseosas, para disminuir la presión.

Las variaciones de volumen producen el efecto opuesto a las variaciones de presión (siempre con temperatura constante), porque al disminuir el volumen aumenta la presión.

### 3 Efecto de la concentración

Añadimos  $Cl_2$  a temperatura y presión constantes  $\rightarrow$  el sistema se opondrá pues : si añadimos  $Cl_2$  aumenta la expresión haciéndose mayor que  $K_c$ , por lo que  $[PCl_5]$  debe aumentar para igualarla, teniéndose que desplazar hacia la izquierda.

### 4 Efecto de los catalizadores

Al añadir catalizadores se alcanza antes el estado de equilibrio, pero éste no se desplaza hacia ningún lado.

Eduardo Montoya Marín [cc-by-nc-sa]