

CINÉTICA. Parte de la química que estudia la velocidad a la que ocurren las reacciones químicas, su mecanismo (pasos elementales y/o globales, especies intermedias...) y los factores que influyen en la velocidad para aumentar o disminuir su valor (temperatura, catalizadores positivos/negativos...).

Para una reacción del tipo: $aA + bB \rightarrow cC + dD$ la **velocidad a la que reacciona un reactivo A** ("desaparece") se define como la variación de la concentración de A respecto del tiempo, y está dada por $v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{[A]_f - [A]_0}{t_f - t_0}$ (mol/L·s) o la **velocidad a la que se forma un producto C** ("aparece") está dada por $v = +\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = +\frac{[C]_f - [C]_0}{t_f - t_0}$

La especie química con mayor coeficiente estequiométrico (a, b, c, d...) reaccionará o se formará más rápido, es decir, su velocidad de desaparición o de formación será mayor. Ejemplo: $3A + 1B \rightarrow \text{Productos}$. Por cada mol que reacciona de B, se necesitarán 3 moles de A, luego la concentración de A disminuye tres veces más rápido que la de B.

Para tener una velocidad general (independiente de la especie química) se define la **velocidad de reacción** como: $v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = +\frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = +\frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$ (se divide por su coeficiente, ya que cada uno se transforma o se forma en proporciones distintas según su coeficiente). Si se conoce la función matemática asociada a la concentración de un reactivo o producto en función del tiempo, $[A]=f(t)$ (funciones del tipo: $[A]_f = [A]_0 \cdot \exp(\pm kt)$), su derivada proporcionará la velocidad en cada momento de la reacción.

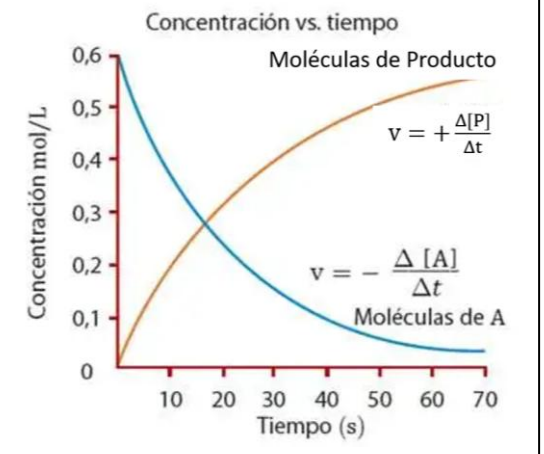
También podemos incluso determinar el tiempo que tarda en llegar a una concentración determinada $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{df(t)}{dt}$

Para una reacción del tipo $aA + bB + cC \rightarrow \text{Productos}$, se define la ecuación de velocidad o ley de velocidad (velocidad de reacción general) como (expresión matemática que se ajusta a los datos experimentales de velocidad obtenidos en el laboratorio):

ecuación de velocidad $v = k \cdot [A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \dots = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots$

donde α , β y γ son los órdenes parciales respecto de cada reactivo (se dice de orden 0,1,2,3 respecto de A, B, C...); siendo el orden total de la reacción: **orden total = $\alpha + \beta + \gamma$** . Si el orden parcial es cero respecto de un reactivo, significa que su concentración no tiene influencia en la velocidad de la reacción. Nota: **los órdenes parciales no se corresponden con los coeficientes estequiométricos** a menos que se trate de una reacción elemental (ver más adelante). Se define **k** como la **constante de velocidad** de la reacción y sus unidades depende del tipo de reacción que se desea estudiar. Mayor k implica mayor velocidad de reacción.

$v = k \cdot [A]^1$ $v = k \cdot [A]^2$ equivalente a $v = k \cdot [A]^1[B]^1$ $v = k[A]^3$ equivalente a $v = k \cdot [A]^1[B]^2$
 [mol/L·S] = [k]·[mol/L]¹ [mol/L·S] = [k]·[mol/L]² [mol/L·S] = [k]·[mol/L]³



Determinación del orden parcial de cada reactivo. PROCEDIMIENTO. **1º Paso:** se eligen dos experimentos donde [A] sea la misma; nos quedará B y se calcula β

	[A] (mol/L)	[B] (mol/L)	v (mol/L·s)
Experimento 1	[A] ₁	[B] ₁	v ₁
Experimento 2	[A] ₂	[B] ₂	v ₂
Experimento 3	[A] ₃	[B] ₃	v ₃

$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k [A]_1^\alpha [B]_1^\beta}{k [A]_2^\alpha [B]_2^\beta} = \dots \quad (v_1/v_2) = \left(\frac{[B]_1}{[B]_2}\right)^\beta \quad 7 = 5^\beta \quad \log 7 = \beta \log 5$

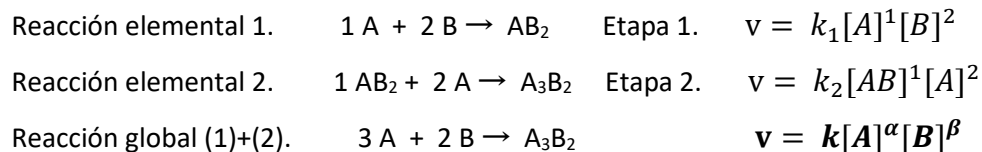
2º Paso: se eligen dos experimentos donde [B] sea la misma; nos quedará A y se calcula α

$\frac{v_2}{v_3} = \frac{k [A]_2^\alpha [B]_2^\beta}{k [A]_3^\alpha [B]_3^\beta} = \dots \quad (v_2/v_3) = \left(\frac{[A]_2}{[A]_3}\right)^\alpha \quad 7 = 5^\alpha \quad \log 7 = \alpha \log 5$

Reacción del tipo $aA + bB \rightarrow \text{Productos}$
 $v = k \cdot [A]^\alpha [B]^\beta$ incógnitas k, α , β

3º Paso: con alfa y beta calculados se toman los datos de uno de los experimentos (1,2,3) y se calcula K.

REACCIÓN ELEMENTAL. REACCIÓN GLOBAL (DE VARIAS ETAPAS).



Para una **reacción elemental** los coeficientes de la reacción indican cómo ocurre exactamente la reacción, es decir, el número de átomos o moléculas que participan.

En este caso α , β y γ se corresponden con los coeficientes a, b y c.

Se define la **molecularidad** de una reacción elemental como = $a + b + c$. Una reacción elemental de molecularidad dos indica que solo dos especies participan en el choque.

TEORÍA DE COLISIONES (choque eficaz)

Esta teoría establece que para que ocurran una reacción $A + B \rightarrow$ **Producto**, es necesario que el choque entre las especies que participan sea efectivo:

- Energía suficiente para hacer posible la reacción (romper los enlaces).
- Orientación adecuada en el punto de impacto (factor estérico).

TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN (o del complejo activado)

Esta teoría establece que para que ocurra una reacción $A + B \rightarrow$ **Producto**, es necesario la formación de un estado de transición $[A \cdots B]^\ddagger$ donde los enlaces se van rompiendo y formando al mismo tiempo.

Ambas teorías suponen que las moléculas de reactivos deben superar una barrera de energía para que la reacción tenga lugar (energía de activación, E_a)

FACTORES QUE AFECTAN A LA VELOCIDAD DE REACCIÓN. Reacciones termodinámicamente favorables $\Delta G < 0$

- 1) El estado de agregación. Sólido-Líquido-Gas. Reactivos en disolución, sólidos pulverizados...
- 2) La temperatura. A mayor temperatura, más $E_{cinética}$, más choques, mayor probabilidad para que reaccione.
- 3) De la concentración de reactivos (orden parcial distinto de cero). Más concentración, más choques...

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

- 4) Sustancias que no se consumen en la reacción, pero sí participan modificando la velocidad.

Si aumenta la velocidad (catalizador); si disminuye la velocidad (inhibidor). Ej: V_2O_5 , Pd/Pt, enzimas...

Análisis del diagrama de entalpía (reacción exotérmica/endotérmica).

ΔH_r no varía ni con T ni con catalizador. La diferencia de entalpías de reacción depende de la naturaleza de las especies que participan, es decir, la energía asociada a cada sustancia no depende del catalizador.

La energía de activación E_a (directa/inversa) no varía con T, pero sí disminuye con el catalizador. Este proporciona un mecanismo que facilita la formación del estado de transición (complejo activado). $\Delta H_r = E_d - E_i$

La constante de velocidad **k** varía con la temperatura (**ecuación de Arrhenius**) y con el catalizador.

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \dots \quad K_1, T_1, K_2, T_2, E_a, R=8,314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

Se utiliza para calcular la constante de velocidad a otra temperatura (**A factor de Arrhenius** con unidades de K).

