



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

Fundamentos de Cinética Química: ecuación cinética

Apellidos, nombre	Atarés Huerta, Lorena (loathue@tal.upv.es)
Departamento	Departamento de Tecnología de Alimentos
Centro	ETSIAMN (Universidad Politécnica de Valencia)



1 Resumen de las ideas clave

En este objeto de aprendizaje se van a tratar las bases teóricas de la Cinética Química. A modo de introducción, se describirá el objeto de estudio de dicha área. Se expondrá el concepto de ecuación cinética a través de ejemplos reales de reacciones químicas. Se generalizará la forma más habitual de la ecuación cinética y se describirán los parámetros que aparecen en la misma: órdenes parciales, orden total y constante cinética. Por último, se prestará especial atención a la deducción de las dimensiones de la constante cinética, dependientes del valor del orden total.

2 Introducción

La palabra "cinética" proviene del griego "kinesis" que significa "movimiento o acto de mover" [1]. Estudiar la cinética de un proceso implica estudiar su evolución en función del tiempo.

La Cinética Química (CQ) se encarga de estudiar la velocidad de las reacciones químicas, así como los mecanismos a través de los cuales ocurren [2].

La velocidad de reacción puede definirse matemáticamente a partir de la concentración de reactivo como la diferencial de ésta en función del tiempo, con signo negativo. Por lo tanto, las dimensiones de la velocidad de reacción v son concentración \cdot tiempo⁻¹.

$$v = -\frac{d[A]}{dt}$$

Por otra parte, el estudio experimental de cada reacción permite obtener la denominada ecuación cinética de la misma. La forma de esta ecuación depende del modo en que ocurre la reacción (de su mecanismo), por lo que no es una ecuación predecible "sobre el papel", sino que sólo podrá determinarse a través de la realización de experimentos.

3 Objetivos

Con la redacción de este artículo docente se persigue que los alumnos adquieran la capacidad de:

- Comprender el concepto de ecuación cinética y sus propiedades
- Identificar la constante cinética y el orden de reacción cuando sea posible
- Deducir correctamente las dimensiones de la constante cinética en función del valor del orden total de reacción

4 Desarrollo

Para comenzar, en el apartado 4.1. se van a mostrar diferentes ejemplos reales de reacciones químicas y sus ecuaciones cinéticas. En el apartado 4.2. se generalizará



la expresión más habitual de la ecuación cinética y se describirán los parámetros que aparecen en ella, haciendo especial hincapié en las dimensiones de la constante cinética.

4.1 Ejemplos de reacciones reales

Para cada reacción química, la ecuación cinética describe el modo en que la velocidad depende de las concentraciones de las especies presentes. Veamos algunos ejemplos de reacciones químicas y su ecuación cinética:

- El óxido de nitrógeno (V) se descompone según la reacción:



Al estudiar esta reacción en el laboratorio se observó que en todo momento la velocidad de la misma era proporcional a la concentración de reactivo presente [3]. Por lo tanto se cumple la ecuación cinética:

$$v = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

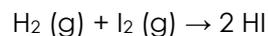
Donde k es la constante de proporcionalidad entre la concentración de reactivo que queda en cada momento y la velocidad de reacción. Así pues, al inicio de la reacción la velocidad será máxima (puesto que la concentración de reactivo también lo es) y a medida que avance el tiempo y la concentración de reactivo disminuya, la velocidad se irá haciendo menor.

- Para la reacción: $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ la ecuación cinética es:

$$v = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

En este caso se sigue teniendo una relación proporcional entre v y la concentración de reactivo, pero ésta está elevada a un número diferente de 1 [3].

- El hidrógeno y el yodo reaccionan según:



Al estudiar esta reacción en el laboratorio se observó que en todo momento la velocidad de la misma era proporcional a la concentración de ambos reactivos presentes [3], obteniéndose la ecuación cinética:

$$v = k [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

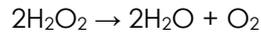
- Al estudiar esta reacción $\text{Hg}_2^{+2} + \text{Ti}^{+3} \rightarrow 2 \text{Hg}^{+2} + \text{Ti}^{+4}$ se observó que la velocidad de reacción dependía de las concentraciones de las especies presentes según la ecuación cinética:

$$v = k \frac{[\text{Hg}_2^{+2}] [\text{Ti}^{+3}]}{[\text{Hg}^{+2}]}$$

En este caso, uno de los productos aparece en la ecuación cinética en el denominador (elevado al exponente -1) [3].



- También es posible que especies que no aparecen en la reacción (como es el caso de intermedios o catalizadores) sí lo hagan en la ecuación cinética. Por ejemplo, para la reacción:

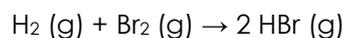


La ecuación cinética es $v = k [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{I}^-]$, donde aparece el ión ioduro, que actuaría como catalizador [3].

Llegados a este punto, podríamos hacernos preguntas como: ¿Por qué para algunas reacciones aparecen sólo los reactivos en la ecuación cinética? ¿Por qué en otros casos aparecen también productos? ¿De qué depende el valor de los exponentes?

El motivo por el cual la forma de la ecuación cinética de una reacción (las especies que aparecen en ésta y los exponentes a los que se elevan sus concentraciones) no es predecible, es que ésta depende directamente del modo en que la reacción ocurre. El mecanismo de la reacción determina la forma de la ecuación cinética, por lo que es imposible predecir la ecuación cinética simplemente observando la estequiometría de la reacción, y es imprescindible realizar experimentos.

- Veamos un último ejemplo que ilustra la estrecha relación entre el mecanismo de la reacción y la forma de la ecuación cinética. En la bibliografía se han encontrado dos ecuaciones cinéticas diferentes para la reacción:



Según [4] la ecuación cinética de esta reacción es $v = k [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}$

mientras que según [3], la ecuación cinética es
$$v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1+k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

La explicación de este hecho (dos ecuaciones cinéticas diferentes para la misma reacción) sería un cambio de mecanismo debido, por ejemplo, a un cambio de temperatura. Por debajo de una cierta temperatura la reacción ocurriría a través de un cierto mecanismo que tendría como consecuencia una ecuación cinética, y a partir de esta temperatura el mecanismo se modifica y hay un cambio en la ecuación cinética.

Para cerrar este apartado, queremos hacer énfasis en que reacciones un mecanismos muy complejos tendrán ecuaciones cinéticas de forma compleja (similares a la última que hemos mostrado).

4.2 Generalización de la expresión de la ecuación cinética

De todos los ejemplos anteriores podemos extraer la siguiente conclusión:

Para muchas reacciones (pero no todas) la ecuación cinética hallada experimentalmente toma la forma general:



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

Donde las especies presentes (A, B...) pueden ser reactivos, productos, o incluso intermedios y catalizadores. Veamos por partes los parámetros que aparecen en esta ecuación.

4.2.1 Órdenes parciales (α , β ...) y orden total (n)

Los exponentes aplicados a la concentración de cada especie que aparece en la ecuación cinética reciben el nombre de órdenes parciales. Así pues, se diría que la reacción es de orden α respecto a A, β respecto a B...

Los órdenes parciales pueden ser números positivos o negativos, y no tienen por qué ser números enteros (ver los ejemplos anteriores).

La suma de los órdenes parciales recibe el nombre de orden total u orden de reacción (n). En el supuesto de que solamente un reactivo A apareciera en la ecuación cinética, ésta sería:

$$v = k [A]^n$$

Una última consideración acerca de n. Para poder decir que una reacción tiene un cierto orden n, será necesario que su ecuación cinética se ciña a la forma general que hemos descrito. En otras palabras, la velocidad de esa reacción debe poder expresarse como el producto de una constante cinética k por las concentraciones de diferentes especies (reactivos, productos, intermedios o catalizadores) elevadas a sus órdenes parciales. Si el mecanismo de una reacción no permite que la ecuación cinética tome esa forma, el concepto de orden de reacción no será aplicable.

4.2.2 Constante cinética (k)

El parámetro k que aparece en la ecuación cinética recibe el nombre de constante cinética o coeficiente de velocidad. Puesto que k es la constante de proporcionalidad entre la velocidad de reacción (que siempre es positiva) y la concentración elevada a n (que también es siempre positiva), es imposible que k tome valores negativos.

Las dimensiones de k dependen del valor de n y se pueden deducir fácilmente a partir de la ecuación cinética. Vamos a hacerlo para tres supuestos diferentes: n=0, n=1 y n=2.

- Para n=0, la ecuación cinética sería:

$$v = k [A]^0 = k$$

en este supuesto, las dimensiones de k serían las mismas que las de v (concentración tiempo⁻¹). Por ejemplo, k podría tener las unidades mol l⁻¹ s⁻¹.

- Para n=1, la ecuación cinética sería:

$$v = k [A]^1 = k [A]$$



en este supuesto, las dimensiones de k serían las de v (concentración tiempo⁻¹) entre las de la concentración, lo que resulta en tiempo⁻¹. Veamos un ejemplo con unidades concretas:

$$k = \frac{v}{[A]} = \frac{\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}}{\frac{\text{mol}}{\text{l}}} = \frac{\text{mol} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{l} \cdot \text{s}} = \text{s}^{-1}$$

- Para n=2, la ecuación cinética sería:

$$v = k [A]^2$$

en este supuesto, las dimensiones de k serían las de v (concentración tiempo⁻¹) entre las de la concentración elevada al cuadrado, lo que resulta en concentración⁻¹ · tiempo⁻¹:

$$k = \frac{v}{[A]^2} = \frac{\frac{\text{concentración}}{\text{tiempo}}}{\text{concentración}^2} = \frac{1}{\text{concentración} \cdot \text{tiempo}}$$

Veamos un ejemplo concreto considerando que las unidades de concentración fueran mol/l y el tiempo se midiera en segundos:

$$k = \frac{v}{[A]^2} = \frac{\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}}{\frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}} = \frac{\text{mol} \cdot \text{l}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{l} \cdot \text{s}} = \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

En resumen:

n	Dimensiones de k	Ejemplos de unidades de k
0	concentración · tiempo ⁻¹	mol·l ⁻¹ ·s ⁻¹ ; mmol·ml ⁻¹ ·h ⁻¹
1	tiempo ⁻¹	s ⁻¹ , min ⁻¹ , h ⁻¹
2	concentración ⁻¹ · tiempo ⁻¹	l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹ ; ml·mmol ⁻¹ ·h ⁻¹

5 Cierre

En este objeto de aprendizaje se han dado ejemplos reales de ecuaciones cinéticas correspondientes a diferentes reacciones químicas. Se ha generalizado la forma de la ecuación cinética, y se ha comentado que esta generalización es válida para muchas reacciones pero no para todas. Se han definido los parámetros que aparecen en esa generalización de la ecuación cinética: órdenes parciales, orden total y constante cinética. Se ha prestado especial atención a las dimensiones de la constante cinética, dependientes del valor del orden total.



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

6 Bibliografía

- [1] <http://es.wikipedia.org/wiki/Cin%C3%A9tica>
- [2] http://es.wikipedia.org/wiki/Cin%C3%A9tica_qu%C3%ADmica
- [3] Físicoquímica. Levine, I. N. McGraw-Hill. 1991
- [4] Química práctica, problemas y cuestiones. Universidad Politécnica de Valencia, Departamento de Química.