

1. TEORÍA DE REACCIONES QUÍMICAS
2. MECANISMOS DE REACCIÓN
3. VELOCIDAD DE REACCIÓN
4. ECUACIONES CINÉTICAS Y ORDEN DE REACCIÓN
5. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

MRclases.com

1. TEORÍA DE REACCIONES QUÍMICAS

La **cinética química** es la rama de la química que estudia la velocidad de las reacciones químicas y los factores que la modifican. A diferencia de la termodinámica, que responde a la pregunta «¿puede ocurrir esta reacción?», la cinética responde a: «¿a qué velocidad ocurre?».

1.1 TEORÍA DE LAS COLISIONES

Propuesta por Max Trautz y William Lewis (1916-1918), establece que las reacciones químicas se producen cuando las moléculas de los reactivos colisionan entre sí. Sin embargo, no todas las colisiones conducen a la formación de productos. Para que una colisión sea eficaz deben cumplirse dos condiciones simultáneas:

- **Energía suficiente:** las moléculas deben poseer una energía cinética igual o superior a la denominada energía de activación (E_a). Esta es la energía mínima que necesitan los reactivos para transformarse en productos.
- **Orientación adecuada:** los grupos reactivos de las moléculas deben estar correctamente orientados en el momento del choque para que puedan romperse y formarse los enlaces necesarios.

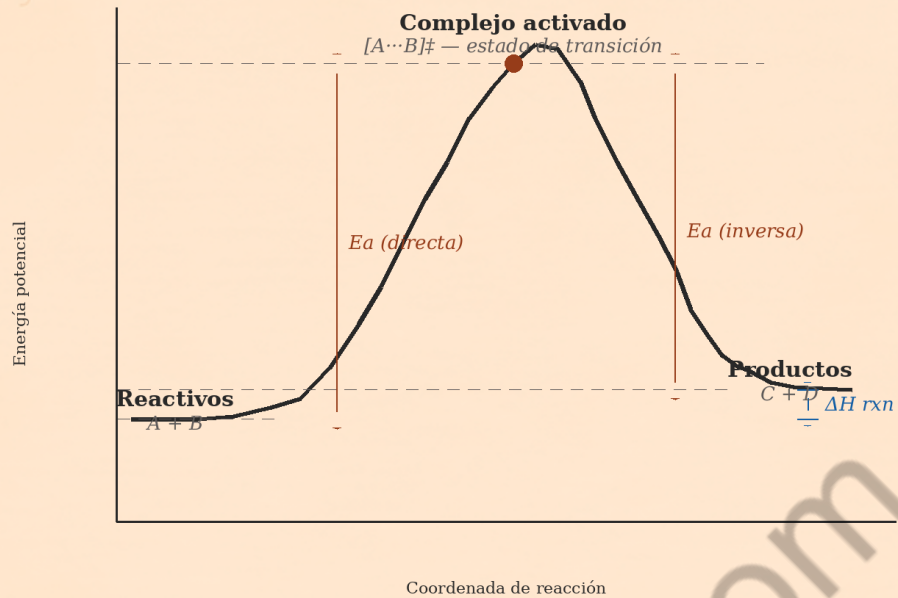
▲ Energía de activación (E_a): Es la energía mínima que deben poseer las moléculas para que la colisión sea eficaz. Cuanto mayor es E_a , más lenta es la reacción. Los catalizadores actúan precisamente disminuyendo este valor.

La frecuencia de colisiones eficaces depende de: (a) el número de moléculas presentes por unidad de volumen (concentración), (b) la temperatura del sistema, y (c) la geometría molecular.

1.2 TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN O COMPLEJO ACTIVADO

Formulada por **Henry Eyring en 1935**, también llamada teoría del complejo activado, explica la reacción desde el punto de vista energético. Propone que, al colisionar, los reactivos no pasan directamente a productos, sino que forman un estado intermedio transitorio.

Cuando los reactivos chocan con suficiente energía y orientación correcta, forman un **complejo activado** (también llamado estado de transición), que es una especie muy inestable y de vida extremadamente corta. En este complejo activado, algunos enlaces de los reactivos están parcialmente rotos y los nuevos enlaces de los productos están parcialmente formados.



Perfil energético de una reacción

Reacción exotérmica	Los productos tienen menor energía que los reactivos ($\Delta H < 0$).
Reacción endotérmica	Los productos tienen mayor energía que los reactivos ($\Delta H > 0$).

En ambos casos, la velocidad de reacción **augmenta** al disminuir E_a .

2. MECANISMOS DE REACCIÓN

La mayoría de reacciones no ocurren en un único paso, sino a través de una secuencia de etapas elementales. El conjunto de estas etapas constituye el **mecanismo de reacción**.

Mecanismo de reacción	Secuencia de etapas elementales que describe, paso a paso, cómo los reactivos se transforman en productos a nivel molecular.
Intermedio de reacción	Especie química que se forma en una etapa elemental y se consume en otra posterior. No aparece en la ecuación global de la reacción.
Etapas limitante	Etapas más lenta del mecanismo. Determina la velocidad global de la reacción, del mismo modo que el cuello de botella limita el flujo total.

La ecuación cinética de una reacción puede deducirse únicamente a partir de la etapa limitante del mecanismo, lo que explica por qué los órdenes de reacción experimentales pueden no coincidir con los coeficientes estequiométricos de la ecuación global.

3. VELOCIDAD DE REACCIÓN

Para la reacción general:



donde a , b , c , d son los coeficientes estequiométricos y A , B , C , D las especies implicadas, definimos la velocidad de reacción instantánea como:

$$v = -\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \cdot \frac{d[D]}{dt}$$

donde $[]$ denota concentración molar (mol/L). Los signos negativos para los reactivos transforman la variación negativa de concentración (los reactivos se consumen) en una velocidad positiva.

Velocidad media vs velocidad instantánea:

Velocidad media	$v_m = -\frac{1}{a} \cdot \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$ <i>Intervalo de tiempo finito</i>
Velocidad instantánea	$v = -\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt}$ <i>límite cuando $\Delta t \rightarrow 0$, pendiente de la tangente</i>

Unidades de la velocidad de reacción: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (o bien $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, según convenga). La velocidad generalmente disminuye con el tiempo a medida que los reactivos se van consumiendo (salvo en reacciones de orden cero).

4. ECUACIONES CINÉTICAS Y ORDEN DE REACCIÓN

La **ecuación cinética o ley de velocidad** relaciona la velocidad de reacción con la concentración de los reactivos:

$$v = k \cdot [A]^n \cdot [B]^m$$

k: Constante de velocidad	Valor constante a temperatura fija. Aumenta exponencialmente con la temperatura (ecuación de Arrhenius). Sus unidades dependen del orden global de la reacción.
n, m: Órdenes parciales	Determinados experimentalmente . No necesariamente coinciden con los coeficientes estequiométricos, excepto en reacciones elementales.
Orden global	Suma de los órdenes parciales: n + m . Indica cómo varía globalmente la velocidad con la concentración.

4.1 VIDA MEDIA O PERÍODO DE SEMIRREACCIÓN

Se define como el **tiempo necesario para que la concentración de un reactivo se reduzca a la mitad de su valor inicial**. Es un parámetro muy utilizado en farmacocinética, física nuclear y datación radiométrica.

Orden	Ley integrada	Vida media ($t^{1/2}$)	Unidades de k
0	$[A] = [A]_0 - k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \approx \frac{0,693}{k}$	s^{-1}
2	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [A]_0}$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

▲ Puntos clave sobre $t^{1/2}$:

- En reacciones de orden 0, $t^{1/2}$ disminuye conforme avanza la reacción (menor $[A]_0$).
- En reacciones de orden 1, $t^{1/2}$ es independiente de la concentración inicial.
- En reacciones de orden 2, $t^{1/2}$ aumenta conforme avanza la reacción (menor $[A]_0$).

5. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

La velocidad de una reacción química puede verse modificada por varios factores. A continuación se analizan en detalle.

5.1 CONCENTRACIÓN DE LOS REACTIVOS

Al aumentar la concentración de los reactivos, el número de moléculas por unidad de volumen es mayor y, por consiguiente, aumenta la frecuencia de colisiones, lo que incrementa la velocidad de reacción.

$$v = k \cdot [A]^n \cdot [B]^m$$

Esta dependencia está recogida cuantitativamente en la ley de velocidad. La relación puede ser lineal (orden 1), cuadrática (orden 2) o independiente (orden 0) según el valor del exponente correspondiente.

5.2 TEMPERATURA: ECUACIÓN DE ARRHENIUS

El efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción es, generalmente, el más pronunciado. Al aumentar la temperatura:

- Las moléculas adquieren mayor energía cinética.
- Aumenta la fracción de moléculas con energía $\geq E_a$ (distribución de Maxwell-Boltzmann).
- Aumenta la frecuencia de colisiones eficaces.
- Resultado: la constante de velocidad k aumenta exponencialmente.

Esta dependencia queda recogida en la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

5.3 CATALIZADORES

Un catalizador es una sustancia que altera la velocidad de una reacción sin consumirse en el proceso global (aunque participa activamente en el mecanismo). Actúa ofreciendo un camino de reacción alternativo con menor energía de activación.

Catalizadores positivos

Aumentan la velocidad de reacción al proporcionar una ruta alternativa con E_a menor. La reacción global sigue siendo la misma; solo cambia el mecanismo.

Inhibidores (catalizadores negativos)

Disminuyen la velocidad de reacción al interferir en el mecanismo y aumentar la E_a efectiva o bloquear los centros activos del catalizador positivo.

Tipos de catálisis

- **Catálisis homogénea:** el catalizador y los reactivos se encuentran en la misma fase. Ejemplo: inversión de la sacarosa con ácido clorhídrico acuoso.
- **Catálisis heterogénea:** el catalizador está en una fase diferente a la de los reactivos. La reacción ocurre en la superficie del catalizador. Ejemplo: catalizadores de Pt/Pd/Rh en convertidores catalíticos de vehículos.
- **Catálisis enzimática:** las enzimas son proteínas que actúan como catalizadores biológicos altamente específicos. Operan según el modelo llave-cerradura (Fischer) o el de ajuste inducido (Koshland). Son esenciales en todos los procesos metabólicos.

▲ Un catalizador disminuye E_a en el mismo valor tanto para la reacción directa como para la inversa. Por tanto, no desplaza el equilibrio químico, solo se alcanza más rápidamente.