

## Lectura 2 CINÉTICA QUÍMICA (Continuación....)

En la lectura anterior recordarás que la velocidad de una reacción se expresa en términos de la concentración de los reactivos. En el caso que estamos analizando se expresa como:

$$V = k [A] [B]$$

También mencionamos que TODAS las reacciones químicas ocurren más rápidamente cuando incrementamos la temperatura. Esto significa que la constante  $k$  se modifica con la temperatura, a mayor temperatura más grande es su valor, o sea  $k = k(T)$ .

Al estudiar la cinética de una reacción o de un proceso (el estudio de que tan rápido ocurre) es necesario conocer la energía involucrada en el proceso de forma detallada.

El estudio del intercambio de energía de los procesos fisicoquímicos compete a una rama conocida como termodinámica, (que estudiarás a profundidad en los próximos semestres). Por lo pronto basta con mencionar algunos puntos importantes:

Es probable que hayas oído los términos **exotérmico** y **endotérmico**, estos se refieren, (respectivamente) a procesos que al ocurrir liberan o absorben energía. En termodinámica estos procesos se distinguen por el valor de la **entalpía** ( $\Delta H$ ) del proceso:

- Si el  $\Delta H$  tiene un valor positivo (proceso endotérmico) la energía entra a nuestro sistema, éste aumenta su energía, como al levantar una cubeta, esta tiene más energía arriba que abajo.
- Si el  $\Delta H$  tiene un valor negativo la energía sale de nuestro sistema y este disminuye su energía. Al dejar caer la cubeta, esta pierde energía alcanzando una condición de mayor estabilidad (la cubeta es más estable en el piso que arriba de una escalera).

(En realidad hay otros parámetros termodinámicos más apropiados para describir la estabilidad de un sistema, ( $\Delta G$ ) pero en este momento la aproximación de  $\Delta H$  es suficiente.)



Cuando pensamos en reacciones que producen energía (exotérmicas) surge una pregunta: Si por ejemplo quemar una hoja de papel, esto es, la reacción entre la celulosa y el oxígeno atmosférico, es una reacción que produce energía (una fogata es prueba de ello) ¿por qué necesitamos un cerillo?

Para entender esto requerimos del análisis del perfil energético de la reacción:



Toda reacción química presenta alguno de estos dos perfiles. La combustión del papel está representada por el perfil energético del lado izquierdo. Observa que para llegar desde reactivos hasta productos es necesario vencer una energía, llamada energía de activación ( $E_a$ ). Esta energía



es sumamente importante. Toda reacción química sin importar si es endotérmica o exotérmica debe vencer esta energía de activación para poder llevarse a cabo.

Esta energía de activación es la que determina si una reacción, a pesar de ser termodinámicamente favorable, se lleva a cabo de forma apreciable o no. La combustión de la celulosa tiene una energía de activación muy alta (afortunadamente) si o fuera así, los árboles no existirían. Todas las reacciones que ocurren en cuanto en cuanto mezclas los reactivos (por ejemplo la que ocurre entre el ácido clorhídrico y el hidróxido de sodio) también tienen una energía de activación, pero ésta es muy pequeña y la energía que proporciona el medio ambiente es suficiente para vencerla.

Este perfil energético es de suma importancia en el estudio del equilibrio químico. Su importancia quedará clara un poco más adelante.

Anteriormente usamos el término de **reacción reversible** o **proceso reversible** como la condición que debe cumplirse para poder hablar de equilibrio químico.

¿Qué es una reacción reversible? Una forma común (aunque incorrecta) de definir una reacción reversible es cuando a partir de las sustancias que llamamos productos de reacción, estos reaccionan entre sí generando los reactivos que les dieron origen, de ahí que el equilibrio químico se representa con dos flechas de reacción:



Considera nuevamente la combustión de la celulosa (que es un polímero de glucosa):



Este proceso es claramente irreversible ¿verdad? No podemos, a partir de  $CO_2$  y agua obtener nuevamente celulosa ¿o sí? El proceso inverso:



Lo llevan a cabo las plantas todo el tiempo a través de la fotosíntesis. ¿Entonces estos procesos pueden considerarse como reversibles? **NO**.

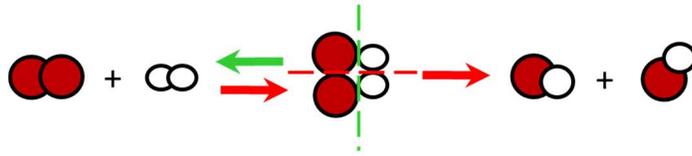
Para que un proceso sea reversible el mecanismo de la reacción (que es algo así como el “camino de la reacción”) debe ser el mismo cuando se transita de reactivos a productos y viceversa.

En el caso de la fotosíntesis, esta se lleva a cabo por una ruta completamente distinta a la de la combustión, por eso no estas dos reacciones no pueden considerarse como parte de un equilibrio químico.

Para ilustrar el punto anterior considera la reacción de formación de  $HBr_{(g)}$  a partir de  $H_{2(g)}$  y  $Br_{2(g)}$ :

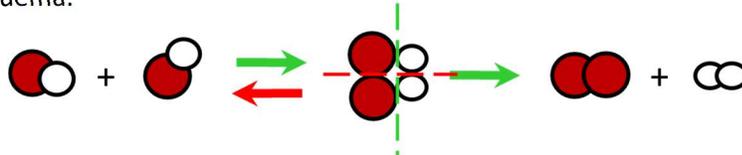


Cuando una partícula de Br<sub>2</sub> colisiona con una partícula de H<sub>2</sub> se forma una especie intermediaria que al romperse puede generar dos partículas de HBr (si al romperse lo hace por la línea roja):

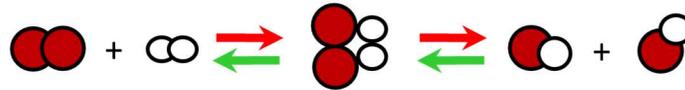


Si la partícula intermediaria se rompe por la línea verde, no pasa nada pues se regeneran los reactivos.

Claramente las partículas de HBr generadas, también pueden colisionar entre ellas de acuerdo al siguiente esquema:



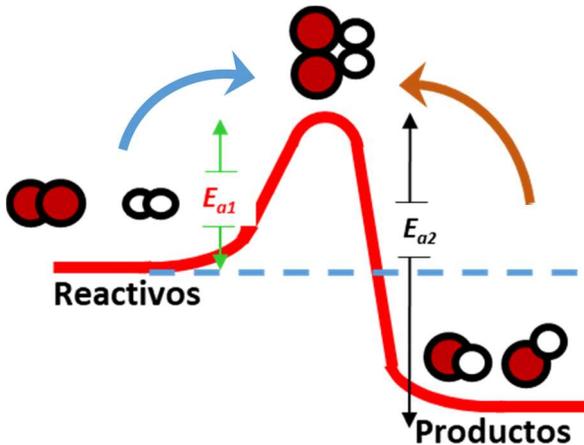
Si el intermediario se rompe por la línea verde genera H<sub>2</sub> y Br<sub>2</sub>, mientras que si lo hace por la línea roja regenera los reactivos. En este caso todas estas sustancias están relacionadas por el mismo camino de reacción:



Por lo que en esta reacción, dado que todo el tiempo las partículas están colisionando y transformándose constantemente (de derecha izquierda y de izquierda a derecha) se establece un equilibrio químico que representamos por la siguiente ecuación



Considerando el perfil energético de esta reacción:



La velocidad de la reacción entre el H<sub>2</sub> y Br<sub>2</sub> la habíamos escrito antes como función de la concentración de las partículas que colisionan:

$$v_1 = k_1 |\text{H}_2| |\text{Br}_2|$$

En el caso de la velocidad de reacción del HBr haremos lo mismo, en este caso se requiere la colisión de **dos** partículas de HBr por lo que la ecuación de velocidad será:

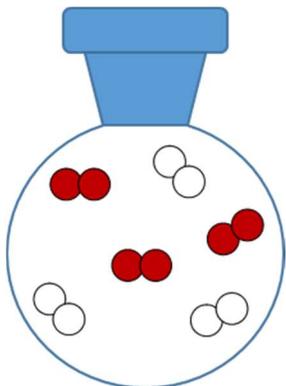
$$v_2 = k_2 |\text{HBr}| |\text{HBr}| = k_2 |\text{HBr}|^2$$

Donde  $k_1 \neq k_2$

¿Por qué  $k_1$  (reacción hacia la derecha) es diferente de  $k_2$  (reacción hacia la izquierda)? Si analizas el perfil energético, debe ser claro que la energía que necesitan las partículas de H<sub>2</sub> y Br<sub>2</sub> para alcanzar la cima (lo que conocemos como estado de transición) es mucho menor en comparación de la que necesitan las partículas de HBr para hacerlo ( $E_{a2} > E_{a1}$ ). Esto hace que, en las mismas condiciones de temperatura y considerando la misma concentración de todas las partículas

involucradas, muchas partículas de  $H_2$  y  $Br_2$  puedan alcanzar este estado de transición en comparación al número de partículas de  $HBr$  que pueden hacerlo.

Consideremos ahora un experimento mental (ya que no podemos ir en este momento al laboratorio!):



Tenemos la intención de producir  $HBr(g)$ , por lo que con cuidado llenamos un matraz con  $H_2(g)$  y  $Br_2(g)$  (nuestros reactivos). La concentración inicial de cada uno de ellos es  $1 \text{ mol/L}$  a la que denominaremos  $|H_2|_0$  y  $|Br_2|_0$ . (Nuestras concentraciones iniciales).

Al inicio de la reacción la **velocidad** de producción de  $HBr$  será:

$$V_1 = k_1 |H_2|_0 |Br_2|_0$$

¿Qué sucederá con la velocidad  $V_1$  a medida que va avanzando la reacción? ¿Qué sucede con las concentraciones de  $H_2$  y  $Br_2$ ?

Debe ser claro que, como la velocidad depende de la concentración de las partículas, a medida que avanza la reacción, la concentración de  $H_2$  y  $Br_2$  va disminuyendo paulatinamente, por lo que  $V_1$  también va disminuyendo.

¿Y  $V_2$ ? ¿Qué podemos decir de la velocidad de reacción del  $HBr(g)$ ? al inicio de nuestro proceso,  $|HBr|_0 = 0$ , en nuestro matraz no pusimos nada de  $HBr$ , entonces :

$$V_2 = k_2 |HBr|_0 = 0$$

Sin embargo, a medida que la reacción avanza y comenzamos a producir  $HBr$ , gradualmente  $V_2$  comienza a incrementarse. ¿Qué podemos esperar en esta parte del proceso? En los primeros estadios de la reacción  $V_1$  es significativamente mayor que  $V_2$ . Considera la siguiente representación gráfica:

$$V_1: \text{--->} \quad V_2: \text{<---} \quad V_1 + V_2 = \text{--->} + \text{<---} = \text{--->}$$

En la primera parte del proceso lo que observamos es la resultante de dos procesos opuestos, y macroscópicamente observamos que tanto el  $Br_2$  como el  $H_2$  van disminuyendo su concentración. Ojo: Poco después iniciada la reacción (después del tiempo 0, cuando la reacción inicia) el  $Br_2$ , y el  $H_2$  están siendo producidos por el  $HBr$ , sin embargo la producción de estos reactivos, simbolizada por  $V_2$  es menor que la velocidad de su consumo (simbolizada por  $V_1$ ). Lo que nosotros macroscópicamente observamos es el resultado de estos dos procesos.

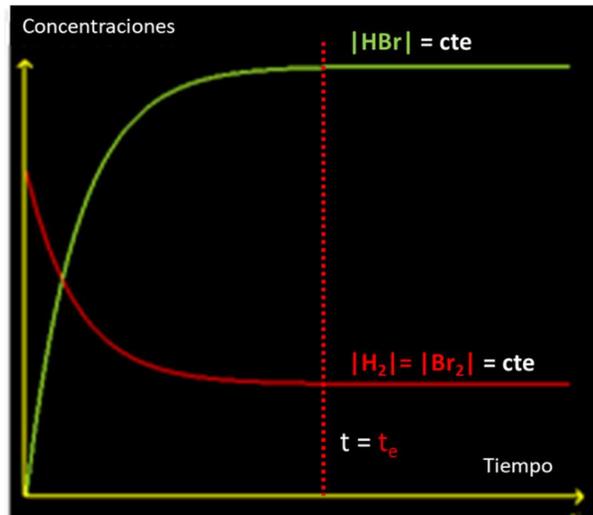
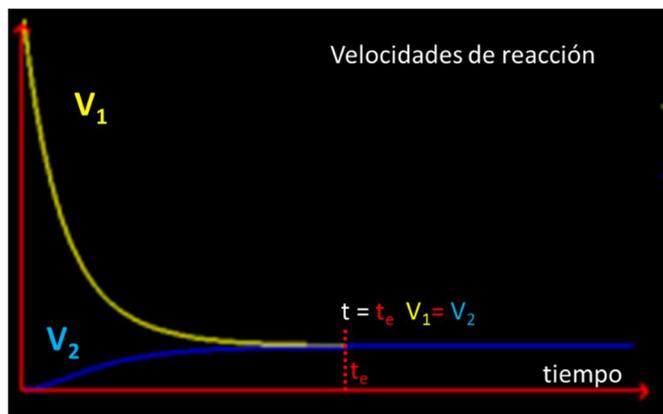
¿Qué sucederá a medida que la reacción avanza?

Como podrás intuirlo, debido a que  $V_1$  va disminuyendo a medida que los reactivos se consumen y al mismo tiempo  $V_2$  va aumentando también gradualmente debido al incremento de la concentración de  $HBr$ , llegará un punto en el que ambas velocidades se igualen:

$$V_1: \text{--->} \quad V_2: \text{<---} \quad V_1 + V_2 = \text{--->} + \text{<---} = 0$$

En este punto, cuando ambas velocidades se igualan, ya no observamos cambios en el sistema lo cual no quiere decir que no ocurra nada, ¿recuerdas lo que sucedía cuando subes la escalera eléctrica a la misma velocidad que esta baja?

En este punto (cuando las velocidades se igualan) **el sistema ha alcanzado el equilibrio**. Por lo que las concentraciones de todas las especies involucradas permanecen constantes, lo cual no quiere decir que no estén reaccionando todo el tiempo. Observa las siguientes gráficas que ilustran tanto las velocidades de reacción así como las concentraciones de las especies en función del tiempo:



Algunas observaciones importantes: En nuestra reacción la concentración inicial de hidrógeno y bromo eran iguales, además, según la estequiometría de la reacción cada molécula de bromo reacciona con una molécula de hidrógeno, esto significa que ambas sustancias disminuyen su concentración a la misma velocidad y por lo tanto la línea roja representa a ambas sustancias. Adicionalmente observa que en el equilibrio la concentración de los productos (HBr en este caso), **NOES IGUAL** a la concentración de los reactivos. (resalto lo anterior pues es un error conceptual muy común en los alumnos principalmente debido al uso de la palabra “equilibrio”) en el equilibrio lo único que sabemos es que las concentraciones no varían, en este caso la especie predominante en el equilibrio es el HBr pues es la especie más estable (detallaremos esto más adelante en el curso).

En ambas gráficas el equilibrio se alcanza después de transcurrido cierto tiempo (cuando  $t = t_e$ ) después de lo cual ya no se observan cambios en el sistema a pesar de que ambas reacciones sigan ocurriendo.

La condición más importante en un sistema en equilibrio es que la velocidad de ambas reacciones se iguale (y permanece así mientras no se perturbe el sistema, lo cual estudiaremos en otra lectura). Esta condición  $V_1 = V_2$  nos permite hacer las siguientes inferencias:

Como  $V_1 = k_1|H_2||Br_2|$  y  $V_2 = k_2|HBr|^2$  y **en el equilibrio** dado que  $V_1 = V_2$ , entonces

$$k_1|H_2||Br_2| = k_2|HBr|^2 \quad \text{arreglando:} \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{|HBr|^2}{|H_2||Br_2|} = \text{cte} = K_{eq}$$

Tanto  $k_1$  como  $k_2$  son constantes que sólo se modifican con la temperatura, por lo que su cociente también lo es. **A este valor lo conocemos como la constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) y su valor no se modifica (es constante) a menos que se modifique la temperatura.**

Para cualquier proceso que se encuentre en equilibrio, es fácil escribir la constante asociada a este. Observa el siguiente caso genérico. Para el sistema:



La constante de equilibrio se escribe SIEMPRE empleando los coeficientes estequiométricos de las especies involucradas:

$$K_{eq} = \frac{|D|^d |E|^e}{|A|^a |B|^b |C|^c}$$

Observa que la constante de equilibrio se escribe de acuerdo con como escribimos la ecuación química: los “productos” de la reacción se escriben en el numerador y los “reactivos” en el denominador.

Las palabras “productos” y “reactivos” aparecen entrecomilladas pues en el equilibrio químico este concepto no tiene mucho sentido pues todo coexiste en el matraz de reacción y cuando el sistema alcanza el equilibrio, no necesariamente la especie de mayor concentración es la que escribimos como productos.

La reacción anterior también podríamos escribirla como:



y en este caso la constante de equilibrio debe escribirse como:

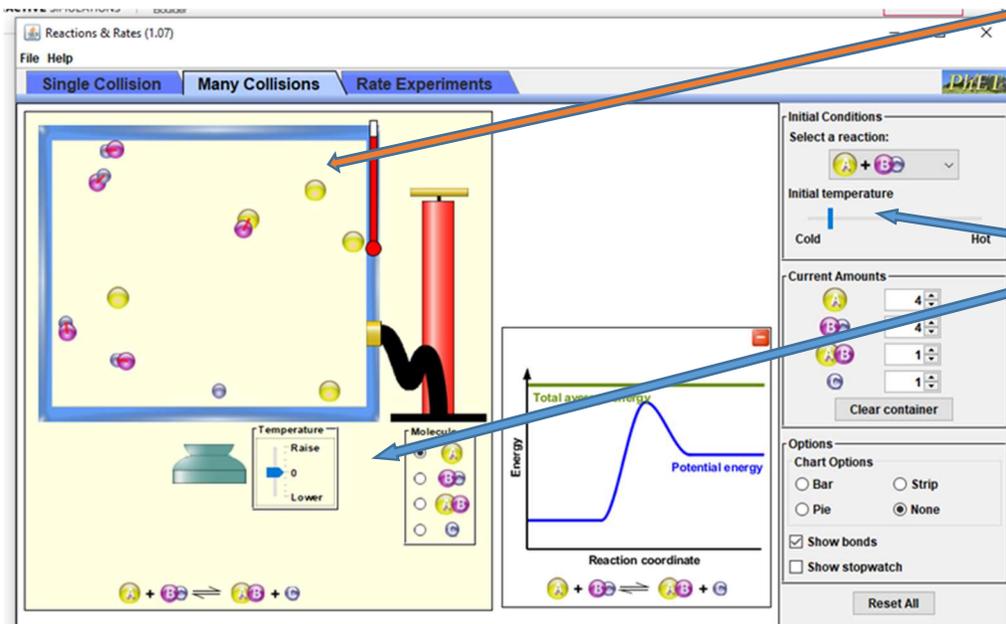
$$K_{eq}^* = \frac{|A|^a |B|^b |C|^c}{|D|^d |E|^e}$$

Aunque en ambos casos se trate del mismo proceso. Es importante mencionar que en cuanto al valor de estas constantes:

$$K_{eq} = \frac{1}{K_{eq}^*}$$

**Un excelente simulador de colisiones y equilibrio lo encuentras en:**

<https://phet.colorado.edu/en/simulation/legacy/reactions-and-rates>



Observa como las especies involucradas nunca dejan de transformarse

Cambia las condiciones iniciales de la reacción y la temperatura de la reacción

## Ejercicios: (uno muy facilito)

Para cada uno de los siguientes procesos y reacciones, escribe la constante de equilibrio correspondiente:

- a)  $\text{PCl}_5(\text{g}) \leftrightarrow \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
- b)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$  (Equilibrio de disociación de un ácido)
- c)  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$  (equilibrio de hidrólisis de una base)
- d)  $\text{Cu}_2(\text{AcO})_4 + 8\text{NH}_3 \leftrightarrow 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{AcO}^-$  (Equilibrio de formación de complejos)
- e)  $\text{Al}_2\text{S}_3(\text{s}) \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{S}^{2-}$  (equilibrio de solubilidad)
- f)  $\text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- g)  $2\text{NO}_2(\text{g}) + 7\text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$