

La cinética química estudia **la velocidad** a la que se producen las reacciones químicas, **los factores que la modifican y el mecanismo** (reacciones intermedias) a través del cual los reactivos se transforman en los productos.

Se denomina **velocidad de reacción** a la rapidez con la que varía la concentración de una sustancia con el tiempo.

$$V_A = \pm \frac{1}{\nu} \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$$V_A = \pm \frac{1}{\nu} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \right) = \pm \frac{1}{\nu} \frac{d[A]}{dt}$$

La velocidad de una reacción química homogénea depende de la concentración de las especies que reaccionan y de la temperatura. La ecuación que nos relaciona la velocidad con las concentraciones de las sustancias que intervienen se denomina **ecuación de velocidad** para la reacción dada.

Para una reacción general: $A + B \rightarrow C + D$ la ecuación de la velocidad puede escribirse:

Exponentes deducidos **experimentalmente**, no tienen que ver con los coeficientes de la ecuación ajustada.
Se dice que la reacción es de **orden α respecto de A** y de **orden β respecto de B**.
El orden global de la reacción es $\alpha + \beta$

El orden de reacción no tiene por qué coincidir con el número de moléculas que tomen parte en el proceso (lo que se denomina **molecularidad**), ya que este es un concepto teórico, mientras que el orden de reacción es algo que se determina de forma experimental.

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

Velocidad de reacción en (mol/L)/s

Constante de velocidad.
Es independiente de las concentraciones. Fuerte dependencia respecto de la temperatura. Sus unidades dependen del orden de reacción.

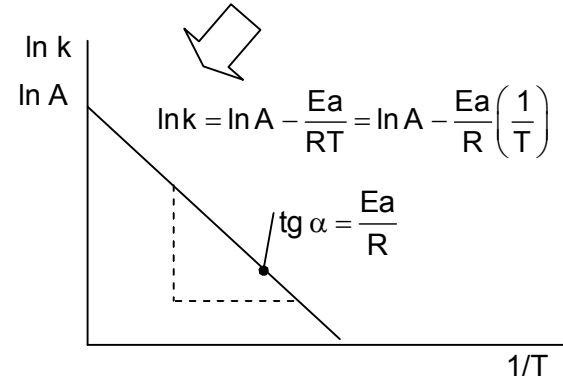
$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Factor preexponencial o de frecuencia.
Sus unidades son las de k y dependen del orden de reacción.

Energía de activación (J), es siempre positiva, por tanto k aumenta con T.

Constante de los gases
 $R = 8,31 \text{ J/mol K}$

Tanto el factor de frecuencia como la energía de activación se pueden calcular a partir de datos experimentales de valores de k con la temperatura, pues si representamos $\ln k$ frente a $1/T$ obtendremos una recta de pendiente (negativa) igual a E_a/R y ordenada en el origen $\ln A$



La cinética molecular trata de interpretar las leyes obtenidas empíricamente a partir de las propiedades de las moléculas que toman parte en la reacción.

Según Arrhenius las reacciones se producen debido a los choques entre las moléculas, aunque no todas las colisiones conducen a los productos, sino solo una fracción de ellos. Las ideas de Arrhenius fueron desarrolladas y perfeccionadas posteriormente por Lewis y Eyring en la llamada **Teoría de las colisiones** y por Eyring y col. en la **Teoría del estado de transición**.

Teoría de las colisiones (Lewis y Eyring, 1920)

Es solo aplicable a reacciones bimoleculares y en fase gaseosa:

- **La reacción se produce por choque entre las moléculas.**
- **No todos los choques son eficaces (no todos los choques conducen a los productos), sino tan solo aquellos en los que las moléculas poseen una energía superior a cierto valor mínimo, E_a (energía de activación), y una orientación adecuada (factor estérico).**

Teoría del complejo activado (Eyring y col., 1935)

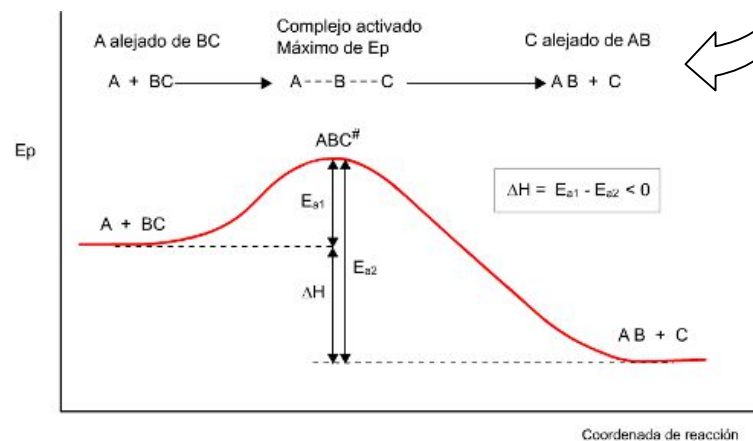
- En lugar de considerar los detalles del proceso de colisión, **se intenta seguir la reacción en función de la variación de la energía potencial** desde los reactivos hasta que forman los productos.
- Presta gran atención al **complejo activado**, compuesto intermedio entre los reactivos y los productos, de gran inestabilidad.
- **La reacción transcurre por el camino que requiere menor energía.** El punto de máxima energía define el complejo activado.

La velocidad de reacción depende:

- **De la temperatura**, ya que aumenta la velocidad media de las moléculas y el número de choques eficaces.
- **De la concentración de los reactivos.** Como esta decrece a medida que va progresando la reacción (se consumen) la velocidad de la reacción directa disminuirá con el tiempo, mientras que la de la reacción inversa (si se produce), aumentará.

En el caso de las reacciones en fase gaseosa los cambios de presión y volumen van a tener mucha influencia en la velocidad de reacción ya que una disminución del volumen provocará un aumento de la concentración.

- **De la naturaleza de los reactivos**, ya que las energías de activación dependen mucho del tipo de enlace entre los átomos.
- **Del grado de división de los reactivos.** Si los reactivos son sólidos y están finamente divididos se aumenta la superficie de contacto, favoreciendo la reacción. Por esta razón las reacciones se realizan, normalmente, con los reactivos en disolución, no en fase sólida.



Los catalizadores son sustancias que, incluso en cantidades muy pequeñas, modifican la velocidad de una reacción química sin sufrir ellas mismas ninguna alteración química permanente.

Los catalizadores positivos **suministran un camino de reacción alternativo** al facilitar la formación de un complejo activado con menor energía de activación. Los catalizadores negativos **actúan bloqueando los centros activos** de los reactivos.

En las reacciones químicas de sistemas biológicos los catalizadores se denominan **enzimas**, y el proceso, **catálisis enzimática**.