

CINETICA QUIMICA

Es la parte de la química que estudia los aspectos referidos a la rapidez con que se producen las reacciones químicas. Un número pequeño de factores con la rapidez con que ocurre una reacción. La investigación de estos factores proporciona información acerca de cómo los reactivos se transforman en productos en las reacciones químicas. La descripción detallada de las formas en que se realiza una reacción, basada en el comportamiento de los átomos, moléculas y iones se llama el *mecanismo de una reacción*. La mayor parte de los cambios químicos se realiza a través de mecanismos que constan de varios pasos. Nunca podemos estar seguros de que un mecanismo propuesto represente la realidad; los mecanismos son sólo suposiciones razonables basadas en estudios cinéticos.

Rapidez de reacción

Se mide con la relación entre la variación de la concentración de una sustancia reactivo o producto en la unidad de tiempo elegida. De todas formas en todos los casos lo que medimos son velocidades medias.

Dada una reacción cualquiera $A(g)+B(g)=C(g)+D(g)$, en este caso resulta que:

$$r = \frac{[C]}{t} = - \frac{[A]}{t} = \frac{[D]}{t} = - \frac{[B]}{t}$$

El signo de menos (-) es porque a medida que transcurre la reacción la concentración de reactivos va disminuyendo y por lo tanto su variación será negativa. La unidad de tiempo depende del tipo de reacción, o sea: si es lenta o más rápida. Y por lo tanto dichas unidades pueden ser años, meses, días, horas, minutos, segundos, etc.

Lo más común es usar segundos y molaridad como unidad de concentración; por lo tanto la unidad para la rapidez de reacción será $\text{moles/Ls} = \text{molesL}^{-1}\text{s}^{-1} = \text{M/s} = \text{Ms}^{-1}$

Entonces afirmamos que la **rapidez de reacción** es la *velocidad con que los reactivos se convierten en productos*.

La rapidez de reacción desde el punto de vista gráfico se halla como la tangente en cualquiera de los puntos obtenidos en una gráfica representada por la concentración de la sustancia en ordenadas y el tiempo en abscisas.

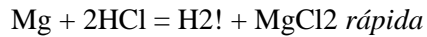
Factores que afectan la rapidez de reacción

Hay varios factores que afectan en distinta medida la rapidez con que transcurre una reacción y ellos son:

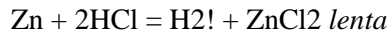
- Naturaleza de los reactivos
- Influencia de la concentración
- Influencia de la temperatura
- Influencia de los catalizadores
- Influencia del volumen y la presión (sólo en gases)
- Naturaleza de los reactivos

Podemos tomar muchos ejemplos de reacciones donde influye dicho factor; pero elegiremos en principio una reacción conocida por nosotros como es la obtención de H₂ en el laboratorio. Dicha reacción la podemos

efectuar poniendo en contacto trozos de Mg con una solución de HCl y observamos que la misma se produjo rápidamente:



Si cambiáramos al Mg con Zn la reacción se produce más lentamente:



Y si por último cambiáramos a este metal por Cu sabemos que no se produce reacción (por eso usamos alambre de Cu para colocar el Mg)

Por lo tanto es evidente que la realización o no y con mayor o menor rapidez depende de alguna manera de alguna propiedad que derive de las características propias de cada uno de los metales intervinientes (y que en este caso se trata del potencial de oxidación).

En general podemos decir que se observa que las reacciones iónicas son mucho más rápidas que las reacciones en las que intervienen sustancias covalentes.

- Influencia de la concentración

Para poder explicar la influencia del factor concentración sobre la rapidez de reacción debemos basarnos en la teoría de las colisiones la cual expresa que las reacciones se producen a través de choques efectuados entre las moléculas de las sustancias reactivos. Es decir, las moléculas siempre están en movimiento (mayor o menor dependiendo del estado de agregación) y al ponerse en contacto los reactivos las moléculas de los mismos experimentarán choques entre sí y contra las paredes del recipiente que las contiene. Según esta teoría del total de choques que experimenten a una parte de ellos se les llamará *choques efectivos o eficaces*, que son los que al producirse el intercambio energético es tal que permite romper antiguos enlaces y formar otros nuevos; y por consiguiente permite que la reacción se lleve a cabo.

Por lo tanto al aumentar la concentración de uno o más reactivos aumentarán como consecuencia en número de choques totales entre las moléculas y entre ellos también el número de choques eficaces y por lo tanto la rapidez de reacción.

Hay choques más *probables* que otros. Se puede generalizar diciendo que los choques bimoleculares son más probables que los tri, tetramoleculares, etc. Por lo tanto cuanto más moles de reactivos deban chocar para que una reacción se produzca, menos probable será que la misma se lleve a cabo.

Sin embargo hay reacciones que dependen de choques improbables pero sin embargo se comprueba que la misma se produce a una rapidez razonable. Esto se explica diciendo que dicha reacción no se produce en una sola etapa sino en varias que sumadas constituyen el *mecanismo de reacción*. Todo mecanismo presenta por lo tanto varias etapas que se producen con diferente rapidez, pero entre ellas la que determina la rapidez de reacción es la más lenta.

La mayoría de las reacciones orgánicas dependen de choques improbables, pero al transcurrir con una rapidez razonable se dice que se dan mediante mecanismos de reacción. Se conocen mecanismos de reacción para muchas reacciones y en ellas se observa que en determinadas etapas se producen compuestos intermedios e inestables que por consiguiente al final no aparecen. Para suponer un mecanismo de reacción debemos tener en cuenta que en las reacciones que colocamos en cada etapa podemos hacer aparecer sustancias intermedias e inestables que en un caso se forman y en otro reaccionan y por consiguiente en la suma no aparecen. Dichas sustancias comúnmente se forman por reacciones con el catalizador.

Debemos considerar también que para que una reacción suceda, a través de los choques eficaces debe lograrse una energía mínima necesaria para que la misma se produzca. Dicha energía es denominada *umbral* de energía o *energía de activación* E_a . Cada reacción tiene su propia energía de activación que se logra a través de choques eficaces.

Efecto cuantitativo de la concentración

No hay ninguna ley que exprese la relación estricta entre la rapidez de reacción y las concentraciones de las sustancias reactivos. Sólo existe una generalización que expresa lo siguiente: *la rapidez de una reacción es directamente proporcional al producto de las concentraciones de las sustancias reactivos elevados a exponentes que se determinan experimentalmente.*

Es decir que para una reacción $aA + bB = cC + dD$, la rapidez será:

$$r = k [A]^m [B]^n$$

donde m y n se denominan órdenes parciales de reacción y su suma $m + n$ determina el orden total de una reacción. Los órdenes parciales de reacción se pueden determinar:

- A través de datos experimentales
- Conociendo el mecanismo de reacción y sobre la base de la etapa más lenta, los coeficientes de los reactivos de dicha etapa serán los exponentes respectivos.

Reacciones de orden cero

Dichas reacciones son independientes de la concentración de reactivo, o sea que no importa que éste aumente o disminuya, la rapidez de reacción tendrá un valor constante, o sea

$$r = k.$$

También sabemos que $k = -\frac{1}{t} \ln \frac{[A]_f}{[A]_i}$ que es lo mismo que $k t = [A]_i - [A]_f$

$$k t = -([A]_f - [A]_i)$$

$$k t = [A]_i - [A]_f$$

$$[A]_f = [A]_i - k t$$

Tiempo medio:

Es el tiempo necesario que transcurra para que la concentración del reactivo disminuya a la mitad. $t_{1/2} = \frac{[A]_i}{2k}$

$$2k$$

Reacciones de orden uno

$$r = k[A]$$

$$r = -\frac{1}{t} \ln \frac{[A]_f}{[A]_i}$$

$$k t = \ln \frac{[A]_i}{[A]_f}$$

$$- [A] = k[A]$$

t

$[A] = -k[A]$, a esta expresión se le efectúa la integral de la cual surge directamente una expresión en logaritmo neperiano (ln) que luego para transformarlo en logaritmo decimal se deberá introducir el factor 2,3.

$$\log [A]_f = \log [A]_i - kt$$

2,3

$$\log [A]_f - \log [A]_i = -kt$$

2,3

$$\log [A]_i - \log [A]_f = kt$$

2,3

$$\log [A]_i = kt \quad t^{1/2} = 0,693$$

$$[A]_f = 2,3 k$$

• INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Desde el punto de vista cualitativo se observa que al aumentar la energía calorífica sobre el sistema ésta produce un aumento de la energía cinética de las moléculas del mismo y por lo tanto aumentará el número de choques totales y entre ellos el de eficaces, propiciando el llegar a obtener antes el valor mínimo de energía necesario para que la reacción se lleve a cabo, denominado energía de activación.

Desde el punto de vista cuantitativo la velocidad, k, varía con la temperatura en la forma descrita por la siguiente ecuación:

$$k = Ae^{-E_a/Rt}$$

donde A es un factor característica de la reacción en estudio, e es la base del logaritmo neperiano, E_a es la energía de activación para la reacción, R es la constante molar de los gases, y T es la temperatura absoluta. La ecuación fue propuesta primero por Svanté Arrhenius en 1889 y se le conoce como la ecuación de Arrhenius.

$$\ln k = \ln A + \ln e^{-E_a/Rt}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

RT

en donde $\ln k$ y T son las variables

Con esta expresión confirmamos que k depende de la temperatura, por lo tanto para cada valor de temperatura obtendremos un valor para k.

Para dos temperaturas diferentes T1 y T2:

$$\ln k_2 = \ln A - E_a / RT_2 \quad \ln k_1 = \ln A - E_a / RT_1$$

$$RT_2 \ln k_2 - RT_1 \ln k_1 = -E_a + E_a$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = -E_a / RT_2 + E_a / RT_1$$

$$RT_2 \ln k_2 - RT_1 \ln k_1 = -E_a + E_a$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = E_a / RT_1 - E_a / RT_2$$

$$k_1 RT_1 RT_2$$

$$\ln k_2 = E_a / RT_1 - E_a / RT_2 + \ln k_1$$

$$k_1 R T_1 T_2$$

$$\ln k_2 = E_a / RT_1 - E_a / RT_2 + \ln k_1$$

$$k_1 R T_1 T_2 k_1 R T_1 T_2$$

• INFLUENCIA DE LOS CATALIZADORES

Un catalizador es una sustancia que varía la rapidez de una reacción química sin consumirse en la reacción (en la ecuación se expresa sobre la flecha pues no es reactivo ni producto). Al final de la reacción aparece inalterado. Cuando hablamos de aumentar la rapidez de la reacción es un catalizador positivo o directamente catalizador y cuando hablamos de disminuir la rapidez de la reacción es un catalizador negativo o inhibidor.

El cometido de un catalizador se cree sea disminuir el valor de la energía de activación (E_a) que es propia de cada reacción. Este efecto del catalizador sirve como explicación de los catalizadores positivos. Sin embargo no se puede expresar con seguridad que los inhibidores tengan el efecto contrario (aumentar E_a), no se conoce exactamente como actúan estos últimos.

En las reacciones con catalizador al disminuir éste la E_a se forma antes el compuesto intermedio e inestable complejo activado que inmediatamente se transforma en producto.

Se denomina *catálisis homogénea* a aquella en la cual el catalizador y las sustancias intervinientes en la reacción poseen el mismo estado de agregación.

Se denomina *catálisis heterogénea* a aquella en que el estado de agregación del catalizador es diferente del de las sustancias intervinientes.

ANTECEDENTES DE LA TEORIA ATOMICA ACTUAL

A finales del siglo XIX y comienzos del siglo XX se produjo un gran cambio en lo que la ciencia respecta. A partir de ese período la experiencia pasó a ser la base de la ciencia. Las primeras experiencias realizadas fueron denominadas descargas eléctricas en tubos de vacío. Las descargas eran equivalentes a decenas de miles de Volts y la denominación de tubos de vacío significaba que en los mismos había materia gaseosa sometida a muy bajas presiones. Lo primero que se observó al trabajar en estas condiciones fue un haz de luz reflejado en la pantalla fluorescente que emergía del cátodo (electrodo negativo). Por esta razón se les llamó rayos catódicos. Luego se comprobaron algunas de sus características:

- Tienen carácter corpuscular porque son desviados por campo magnético.
- Poseen carga negativa.
- Como son desviados en un gran ángulo de su trayectoria indican que su masa es muy pequeña.
- Se desplazan a gran velocidad.

Posteriormente a dichos rayos catódicos se les denominó electrones.

Modelo atómico de Thomson

Fue el primer modelo de base experimental y él lo imaginó como una esfera compacta de carga positiva en la cual estaban insertos los electrones en una esfera compacta de cargas positivas. Por eso se le llamó budín con pasas (también llamado uvas en gelatina).

Descubrimiento de la radiactividad

Mientras tanto, se efectuó un descubrimiento muy importante al cual se le llamó radiactividad. Dicho fenómeno fue descubierto por Henri Becquerel; trabajando con sales de uranio pudo comprobar que esta sustancia emitía naturalmente radiaciones. Dicho descubrimiento fue luego seguido por los trabajos del matrimonio Curie que descubrieron luego nuevos elementos como el Ra, el Po, etc. Todas las sustancias radiactivas naturales emiten 3 tipos de radiaciones diferentes conocidas como α , β y γ .



Los rayos α son de naturaleza corpuscular (debido a que son desviados por campo eléctrico hacia el polo negativo). Su masa es bastante apreciable (4 u.m.a.) y con todas estas características se los identificaron como núcleos de helio o heliones:



Los rayos β poseen carácter corpuscular, son de carga negativa y de masa despreciable; se determinó luego que eran electrones (o negatrones):

O



Los rayos γ son ondas electromagnéticas (no se desvían por campos magnéticos ni eléctricos), y por lo tanto no tienen carga ni masa; y de características muy penetrantes:

El modelo de Rutherford

Posteriormente al descubrimiento de la radiactividad, Ernest Rutherford trabajó con sus alumnos en una experiencia que consistió en bombardear con rayos α una placa de oro. Ellos observaron:

- La mayoría de los rayos pasaban a través de la placa.
- Una pequenísima proporción se desviaba en ángulos de 90° .
- Otra pequeña proporción apenas se desviaba.

Esta experiencia echó por tierra el modelo atómico de Thomson y dio paso a otras explicaciones y a otro

modelo de Rutherford. Él imaginó al átomo con grandes espacios vacíos donde se encontraban los electrones (moviéndose) y la carga positiva sólo ocupaba una parte del total del átomo a la que llamó núcleo. El modelo de Rutherford fue el primero de una serie de modelos nucleares. Se conoció con el nombre de modelo del sistema planetario puesto que el núcleo ocupa la parte central del mismo y fuera de él giraban los electrones en distintas órbitas como planetas alrededor del sol.

El modelo de Bohr

Luego del modelo de Rutherford un científico llamado Niels Böhr amplió el modelo de Rutherford sobre todo introdujo datos cuantitativos. Por ejemplo determinó la energía correspondiente a cada uno de los niveles energéticos en la periferia nuclear.

La energía de los niveles aumenta desde el núcleo hacia fuera. Bohr en su modelo atómico imaginó que las órbitas descritas en su movimiento no eran circulares sino elípticas.

Este modelo se basó en el estudio del espectro del átomo de H y el problema surgió cuando se quiso extender dichos conocimientos a los átomos polielectrónicos, en los cuales no se cumplían muchas de las propiedades observadas para el H.

Incertidumbre

Simultáneamente con esta, un científico llamado Heisenberg, introdujo el principio llamado incertidumbre, el cual decía no se puede determinar simultáneamente y con exactitud la posición y la energía de una partícula puesto que al fijar la posición no se puede determinar su energía y viceversa.

En la actualidad el modelo vigente denominado modelo de la mecánica cuántica, describe al átomo con dos partes bien diferenciadas: núcleo y periferia nuclear en donde se encuentran los electrones en diferentes niveles de energía desconociéndose su trayectoria.

LA TEORIA ATOMICA ACTUAL

En cuanto a la periferia nuclear el modelo actual se basa en probabilidades y a través de ellas indica que los movimientos electrónicos se saben a través de dos conceptos: Números cuánticos y Orbitales.

|
|
|

En cuanto al núcleo el modelo actual expresa que el mismo está constituido por protones y neutrones. Los protones poseen carga positiva y masa apreciable de valor 1 u.m.a. y se expresan como:

O O

|

Los neutrones tienen masa 1 u.m.a. y no poseen carga:

|

Cuando pretendemos simbolizar un elemento debemos precisar por lo menos 2 propiedades: su número

atómico y su número másico

Número atómico (Z) es la cantidad de electrones o de protones que un átomo posee.

Número másico (A) es un número entero que surge de la suma de los protones y neutrones que un átomo posee.

En la tabla periódica (TP) aparecen números decimales indicando la masa de cada elemento, y esa es la masa atómica del elemento. La misma generalmente es un número decimal porque es el promedio de las masas de los isótopos del elemento considerando la abundancia en la naturaleza.

Radiactividad Natural

Dentro de los isótopos de algunos elementos podemos distinguir los estables y los inestables. Estos últimos son los que pueden emitir espontáneamente radiaciones de tres tipos diferentes: α , β y γ .

Emisión



Son núcleos de Helio y por consiguiente constituidos por 2 protones y 2 neutrones, de manera que su número másico es 4 y su número atómico es 2. En las reacciones nucleares lo representaremos como

O también

Los emisores espontáneos de partículas α son limitados. Generalmente de número másico superior a 209 y número atómico mayor que 82. Además el núcleo emisor debe tener una relación n/p más baja que lo normal, pues la emisión de una partícula α aumenta la relación n/p.

Emisión



Una partícula β^- es un electrón que ha sido emitido por un núcleo atómico, es de masa despreciable y su carga nuclear es -1 :

O

La desintegración β^- es muy común y se da entre núcleos pesados y livianos, en ellos la relación n/p es mayor que la normal. La emisión β^- puede ser considerada como el resultado de la transformación de un neutrón originando un protón y un electrón:



= +

Al producirse una emisión β^- se reemplaza un neutrón por un protón por lo tanto disminuye la relación n/p.

Emisión

Los rayos γ son ondas electromagnéticas de naturaleza muy penetrante sin masa ni carga apreciable.

Generalmente todas las reacciones nucleares van acompañadas de la emisión γ y eso se debe a que cualquier emisión trae consigo una transformación nuclear que deja al núcleo con un estado de energía superior y por lo tanto inestable que al emitir rayos γ se estabiliza.

Existen varias series radiactivas en la naturaleza y cada una de ellas está formada por una sucesión de productos que provienen en última instancia de un solo núcleo y terminan en un solo núcleo estable: la serie del Th, serie del Np, serie del U, serie del Ac.

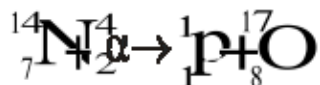
Emisión de positrón y Captura Electrónica

Los isótopos producidos por reacciones nucleares que no ocurren en la naturaleza (artificiales) son inestables y radiactivos y presentan dos clases de desintegración que no es característica de los elementos radiactivos naturales.

El positrón es una de ellas y dicha partícula es idéntica al electrón excepto en su carga la cual es positiva.

La segunda clase de desintegración se denomina captura electrónica (c.e.) y consiste en la absorción por el núcleo de sus propios electrones de las capas más internas.

Radiactividad Inducida o Artificial



En 1919 Rutherford estaba estudiando el paso de los rayos α por algunos elementos ligeros cuando bombardeó nitrógeno y descubrió que se expulsaban partículas con alcances mayores que las partículas α y luego demostró que las mismas eran protones. Descubrió luego que también se podían usar otros elementos ligeros (B, C, O) y se obtenían protones en la reacción de acuerdo a:

Dicha radiactividad artificial descubierta parecía ofrecer muchas posibilidades, el problema que se observó era que debían acelerarse los rayos α para evitar la repulsión producida con los núcleos a bombardear. Se tuvieron

que utilizar entonces, aceleradores de partículas entre los cuales el más común fue el ciclotrón.

Al seguir experimentando con otras partículas se pudo comprobar que si el bombardeo se realizaba con neutrones, como estos no poseen carga y son de masa menor que los rayos α no precisan ser acelerados, y por consiguiente fueron de los más usados. Aunque también se utilizaron otras partículas.

Estabilidad Nuclear

Se han podido determinar varias causas por las cuales isótopos de ciertos elementos sean estables y otros sean inestables. Una de las causas y tal vez la más importante para poseer estabilidad nuclear es tener una relación n/p que esté dentro de la zona denominada de estabilidad en la gráfica de neutrón con respecto al protón.

Por ejemplo la relación n/p considerada estable en los primeros elementos de la tabla (hasta el Ca, más o menos) es 1. Luego va aumentando gradualmente con el número atómico.

Otras causas que aparentemente producen estabilidad es el hecho de que el número de protones o neutrones sea par.

Otra causa que implica una estabilidad particular es cuando el número de protones o neutrones es igual a uno de los llamados números mágicos: 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126.

Generalizando:

- Los isótopos inestables cuya relación n/p sea mayor que la que implica su estabilidad independientemente de su número atómico, todos ellos son emisores α .
- Los isótopos inestables cuya relación n/p es menor que la estable, se clasifican en dos tipos:
- Los elementos livianos con estas características emiten β^- o capturan electrones.
- Los elementos cuyo número atómico es superior a 82 son emisores α .

Nucleidos

Se usa para denominar cada una de las combinaciones que pueden formarse fijando el número de protones y neutrones. Se conocen cuatro tipos de nucleidos:

- Isótopos: son los elementos que tienen igual número atómico y diferente número másico.
- Isóbaros: son los elementos que tienen diferente número atómico e igual número másico.
- Isótonos: son los elementos que tienen igual número atómico distinto número másico pero igual número de neutrones.
- Isómeros: son los elementos que tienen igual número atómico, igual número másico pero difieren en sus propiedades (por las diferentes energías de enlace que poseen).

Rapidez de Desintegración Radiactiva

Existen isótopos inestables cuya rapidez de desintegración es de mucho tiempo, muchos años en algunos casos; mientras que otros se desintegran en un tiempo tan ínfimo que a veces ni siquiera se detecta su existencia. Se ha observado que dichas reacciones son del orden todas ellas 1, y por lo tanto las relaciones encontradas para éstas son aplicables a las de desintegración. Comúnmente la constante de desintegración se expresa con la letra λ .

La vida media de un isótopo radiactivo se define como la inversa de la constante de desintegración ($1/\lambda$), pero en la mayoría de los textos aparece como sinónimo de $t_{1/2}$ o sea el tiempo necesario para que la cantidad de sustancia disminuya a la mitad.

$$\log r_i = 0,3010t \quad \log r_i = 0,3010t$$

$$r_f t^{1/2} \quad r_f t^{1/2}$$

H₂

|

|

|

|

|

|

H₂

|

|

|

|

|

|

|

|

|

