

BLOQUE II-B

CINÉTICA QUÍMICA – 2º BACHILLERATO

1.- ¿Qué estudia la cinética química?

La cinética química estudia **la velocidad** a la que transcurren las reacciones químicas y **de qué depende** (concentración, temperatura, catalizadores, superficie, naturaleza de reactivos, etc.).

No responde a “¿puede ocurrir?” (eso es termodinámica) sino a “¿qué tan rápido ocurre y por qué?”.

2.- Magnitudes en Cinética Química

2.1.- Concentración

- **La concentración indica “cuánta cantidad de una sustancia hay en un volumen”**
- Dependen de cómo se exprese la concentración en el problema
- Molaridad (lo más habitual): **Molaridad (M)** es una forma de expresar la **concentración** de una disolución: indica **cuántos moles de soluto** hay disueltos **por cada litro de disolución**.

$$\text{Molaridad (M)} = \frac{n_{\text{solute}}}{V_{\text{disolución}}}$$

- Donde:
- n_{solute} = moles de soluto (mol)
- $V_{\text{disolución}}$ = volumen total de la disolución (L)
- Unidad: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, que también se escribe M (por ejemplo, 0,50 M).

Descripción conceptual (qué significa)

- Si una disolución es 1,0 M, significa que tiene 1,0 mol de soluto en 1,0 L de disolución (no de disolvente).
- La molaridad depende del **volumen**, así que **cambia con la temperatura** (porque el volumen puede dilatarse o contraerse). Por eso, en química se suele indicar la temperatura si se requiere mucha precisión.

Cómo se usa en problemas

- Calcular moles a partir de M y V

$$n = M \cdot V$$

- **Preparación por dilución** (si solo añades disolvente)

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

- Entonces $[A]$ se mide en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

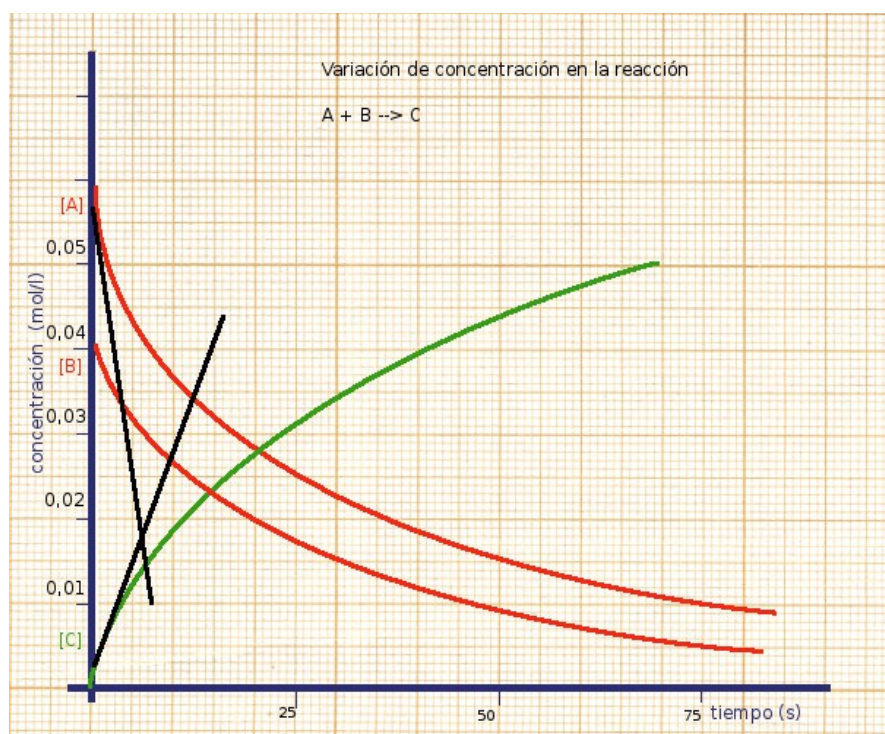
2.2.- Tiempo

- Las más usadas:
- s (segundos)
- Importante: si cambias la unidad de tiempo, cambia la unidad de k.

2.3. - Velocidad

La **velocidad de reacción** es la **rapidez con la que cambian las cantidades (concentraciones) de reactivos y productos** a medida que transcurre el tiempo en una reacción química.

- Se expresa en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, porque es “concentración por tiempo”.
- Importante: depende de la estequiometría



– **Cómo se expresa :**

Si miras un **reactivo**, su concentración **disminuye** con el tiempo → la velocidad se relaciona con *cuánto baja por unidad de tiempo*.

Si miras un **producto**, su concentración **aumenta** con el tiempo → la velocidad se relaciona con *cuánto sube por unidad de tiempo*.

– **En términos sencillos:**

Velocidad media: cambio de concentración **entre dos instantes** (por ejemplo, entre 0 s y 10 s)

Velocidad instantánea: cambio de concentración **en un instante concreto** (la “pendiente” en ese punto si dibujas concentración vs. tiempo).

La velocidad se define de forma coherente dividiendo cada cambio por su coeficiente:

para que sea la **misma velocidad** la midas con A, B, C o D

2.3.1.- Velocidad media

En un intervalo Δt se mide por el cambio de concentración:

- Para reactivos: disminuye (signo negativo)
- Para productos: aumenta

$$v_{media} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{o} \quad v_{media} = \frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$

2.3.2.- Velocidad Instantánea

La **velocidad instantánea de reacción** es la **velocidad en un instante concreto** (por ejemplo, en $t=20$ s. Matemáticamente es la **pendiente de la curva concentración–tiempo** en ese punto, es decir, el **límite** de la velocidad media cuando el intervalo de tiempo tiende a cero.

Definición matemática

- Para una especie cualquiera X:
- **Si X es un reactivo** (se consume):

$$v_x(t) = -\frac{d[X]}{dt}$$

- **Si X es un producto** (se forma):

$$v_x(t) = \frac{d[X]}{dt}$$

- El **signo “–”** aparece en reactivos porque **se consumen**
- El **signo “+”** aparece en productos porque **se forman**.

- $\frac{d[]}{dt}$ es la **derivada**, es decir, el **cambio instantáneo** de concentración por unidad de tiempo.

2.3.3.-Unidades

- Por definición:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$$

- Si $[A]$ esta en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ y t en s $\rightarrow [v] = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

2.4. - Unidades de la constante de velocidad k (según el orden) Si la ley de velocidad es:

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

- Entonces:

$$[k] = \frac{[v]}{[A]^n}$$

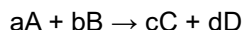
- **Orden 0 (n=0)** $\rightarrow v = k \Rightarrow [v] = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- **Orden 1 (n=1)** $\rightarrow v = k[A] \Rightarrow [k] = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} \Rightarrow \text{s}^{-1}$
- **Orden 2 (n=2)** $\rightarrow v = k[A]^2 \Rightarrow [k] = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}] \cdot [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]} \Rightarrow \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

2.5.- De qué depende

La velocidad no es fija: suele cambiar durante la reacción y depende de factores como:

- **concentración** (más choques efectivos)
- **temperatura** (choques más energéticos)
- **superficie de contacto** (en sólidos),
- **catalizadores** (bajan la energía de activación)
- y en gases, **presión** (relacionada con concentración)

3.- Definición de la velocidad según la estequiometría (reacción general)



- La velocidad se define de forma que **salga el mismo valor** la midas con cualquier especie, corrigiendo por los coeficientes estequiométricos:

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

4.- Ecuación (ley) de velocidad y orden de reacción

4.1.- Ley de velocidad

- Para una reacción: $A + B \rightarrow \text{productos}$
Una ley de velocidad típica es:

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

donde:

- k es la constante de velocidad
- m y n, son los ordenes parciales
- orden total:** m + n
- Clave: **m y n NO tienen por qué coincidir** con los coeficientes estequiométricos (eso solo ocurre en pasos elementales de un mecanismo).
- 5.- Cómo determinar el orden: método de velocidades iniciales**
Se mide la velocidad **al inicio** ($t \approx 0$), cuando las concentraciones son prácticamente las iniciales.

- Ejemplo (paso a paso, con unidades)**

- Reacción:** $A + B \rightarrow \text{productos}$
- Datos:**

EXPERIMENTO	$[A]_0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$[B]_0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$v_0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	0,10	0,10	$2,0 \times 10^{-3}$
2	0,20	0,10	$8,0 \times 10^{-3}$
3	0,10	0,20	$4,0 \times 10^{-3}$

- **Suponemos:** $v = k[A]^m \cdot [B]^n$

a) Hallar m comparando 1 y 2 (solo cambia [A])

- [A] se duplica: $0,10 \rightarrow 0,20$ ($\times 2$)
- v se cuadruplica: $2,0 \times 10^{-3} \rightarrow 8,0 \times 10^{-3}$ ($\times 4$)
- Entonces: $2^m = 4 \Rightarrow m = 2$

b) Hallar n comparando 1 y 3 (solo cambia [B])

- [B] se duplica ($\times 2$)
- v se duplica ($\times 2$)
- Entonces: $2^n = 2 \Rightarrow n = 1$

c) Hallar k usando experimento 1:

$$k = \frac{v_0}{[A]_0^2 \cdot [B]_0}$$

d) Sustitución

- $v_0 = 2,0 \times 10^{-3}$
- $[A]_0^2 \cdot [B]_0 = (0,10)^2 \cdot (0,10) = 0,001 = 1,0 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
- $k = \frac{(2 \times 10^{-3})}{(1,0 \times 10^{-3})} = 2,0$

- **e) Unidades de k** (orden total 3):

$$[k] = (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{(1-3)} \cdot \text{s}^{-1} = (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-2} \cdot \text{s}^{-1} = \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

- Resultado: $k = 2,0 \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

5.- Leyes integradas: concentración en función del tiempo

Estas permiten relacionar **[A]** y **t** cuando la reacción es de orden 0, 1 o 2 (casos más frecuentes en Bachillerato).

- **5.1.- Orden 0**

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

- Integración (de $[A]_0$ a $[A]$ en tiempo 0 a t): $[A] = [A]_0 - k \cdot t$
- Gráfica [A] vs t: recta de pendiente $-k$
- Unidades: $k : \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

- **Semidivida ($t_{1/2}$) en orden 0:**

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \quad (\text{depende de } [A]_0)$$

5.2.- Orden 1

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

- **Separando Variables:** $\frac{d[A]}{[A]} = -k dt$
- **Integrando:** $\ln([A]) - \ln([A]_0) = -k t \Rightarrow \ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -k t$
- **Forma útil:** $[A] = [A]_0 \cdot e^{-k t}$
- **Gráfica:** $\ln([A])$ vs t : recta de pendiente $-k$
- **Unidades:** k en s^{-1}
- **Semidivida en orden 1:**

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \approx \frac{0,693}{k} \quad (\text{no depende de } [A]_0)$$

5.3.- Orden 2: (caso $v = k[A]^2$)

$$v = \frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2$$

- **Separando variables:** $\frac{d[A]}{[A]^2} = -k dt$
- **Integración:** $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k t$
- **Gráfica:** $1/[A]$ vs t : recta de pendiente k
- **Unidades:** $k : L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
- **Semidivida en orden 2:**

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (\text{depende de } [A]_0)$$

– **Ejemplo completo con ley integrada (orden 1)**

Una reacción es de primer orden con $k = 0,020 \cdot s^{-1}$ y $[A]_0 = 0,80 \cdot mol \cdot L^{-1}$
Calcular $[A]$ a los 60 s.

Usamos: $[A] = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$

- **A)** Calcular exponente: $-k \cdot t = -0,020 \cdot 60 = -1,2$
- **B)** Evaluar: $e^{-1,2} \approx 0,301$
- **C)** Multiplicar: $[A] = 0,80 \cdot 0,301 = 0,241 \cdot mol \cdot L^{-1}$
- **D)** Resultado: $[A](60 \cdot s) \approx 0,24 \cdot mol \cdot L^{-1}$

6.- Factores que afectan a la velocidad

6.1.- Concentración (o presión en gases)

- Más concentración $\Rightarrow$ más choques por unidad de tiempo $\Rightarrow$ mayor velocidad.
- En gases, la “concentración” se relaciona con **presión**:
A T constante, subir la presión aumenta la densidad de moléculas $\Rightarrow$ aumenta la frecuencia de choques.

6.2.- Temperatura

Al aumentar T:

- aumenta la energía cinética media
- aumenta la fracción de moléculas con energía $\geq E_a \Rightarrow$ aumenta fuertemente la velocidad.

6.3.- Superficie de contacto (sólidos)

En reacciones con sólidos:

- más superficie expuesta $\Rightarrow$ más zona reactiva $\Rightarrow$ más velocidad.

6.4.- Catalizadores

Un **catalizador** es una sustancia que **aumenta (o disminuye) la velocidad de una reacción química** sin consumirse de forma neta, porque **proporciona una vía de reacción alternativa con menor energía de activación**.

- **No se gasta**: puede participar en etapas intermedias, pero **se regenera al final** y aparece **igual** antes y después (no forma parte de la ecuación global como reactivo consumido).
- **Reduce la energía de activación** E_a : al bajar la “barrera energética”, **más choques** tienen energía suficiente para reaccionar $\rightarrow$ la reacción va más rápida.
- **No cambia el equilibrio**: **no modifica** K (constante de equilibrio) ni ΔG°
Lo que hace es que el equilibrio se alcance **más rápido**, porque acelera **tanto** la reacción directa como la inversa.
- **Actúa en el mecanismo**: cambia el **camino** (mecanismo) y suele introducir **intermedios o etapas** nuevas.
- **Selectividad**: puede favorecer una ruta concreta y, por tanto, **cambiar el producto mayoritario** (catalizadores selectivos).

6.4.1.- Tipos

- **Catalizador homogéneo**: está en la **misma fase** que los reactivos (por ejemplo, todo en disolución).
- **Catalizador heterogéneo**: está en **fase distinta** (por ejemplo, sólido con reactivos gaseosos o líquidos); actúa en la **superficie** (adsorción $\rightarrow$ reacción $\rightarrow$ desorción).
- **Enzimas**: catalizadores biológicos (muy selectivos; suelen tener condiciones óptimas de pH y temperatura).

Cómo se ve en un perfil energético

- Sin catalizador: una sola “montaña” alta.
- Con catalizador: una o varias “montañas” **más bajas** (puede haber más pasos, pero la barrera máxima es menor).
- **7.- Teoría de colisiones y energía de activación**
La **teoría de colisiones** explica que una reacción química ocurre cuando las **partículas reaccionantes** (átomos, moléculas o iones) **colisionan**, pero **no toda colisión produce reacción**. Para que una colisión sea **eficaz** deben cumplirse dos condiciones:
- **Energía suficiente**: la colisión debe tener una energía igual o mayor que la **energía de activación** E_a
- **Orientación adecuada**: las partículas deben chocar con una **geometría** que permita romper y formar los enlaces correctos.

De esta teoría se deduce que la velocidad de reacción aumenta si:

- hay **más colisiones por segundo** (por ejemplo, mayor concentración, mayor presión en gases, mayor superficie de contacto en sólidos),
- y/o aumenta la **fracción de colisiones eficaces** (por ejemplo, mayor temperatura o presencia de catalizador).

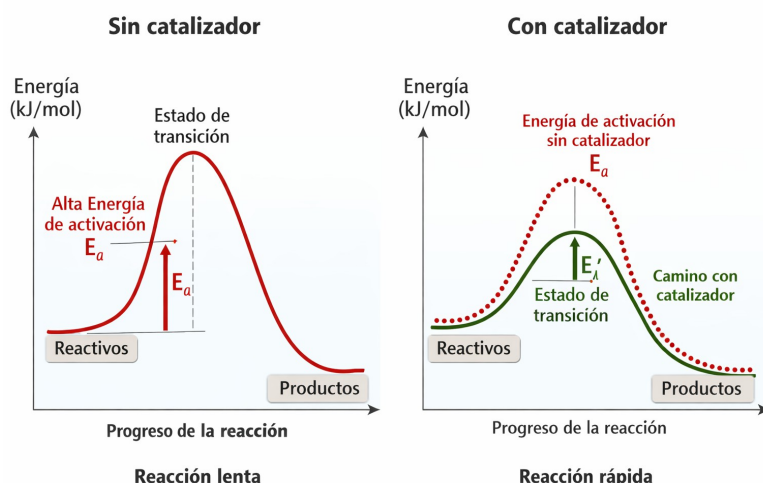
7.1.- Energía de Activación E_a :

La **energía de activación** E_a es la **energía mínima** que deben aportar los reactivos en una colisión para que el sistema alcance un estado intermedio muy inestable llamado **estado de transición** (o **complejo activado**) y pueda transformarse en productos.

- Es una **barrera energética**: sin superar esa barrera, los reactivos chocan y se separan sin reaccionar.

Se interpreta en un perfil energético como la diferencia entre:

- La energía de los reactivos, y la energía máxima del estado de transición.
- **Consecuencia clave (temperatura)**: al aumentar T, aumenta la energía cinética media y, sobre todo, aumenta mucho la **fracción de partículas** con energía $\geq E_a$. Por eso la velocidad suele crecer rápidamente con la temperatura.



- Por eso se introduce un factor de probabilidad/orientación en modelos más avanzados, pero en 2º Bachillerato lo esencial es:
- E_a es la “barrera” energética.
- Cuanto mayor E_a más lenta la reacción (a misma T).

8.- Ecuación de Arrhenius (dependencia con T)

La ecuación de Arrhenius se utiliza en cinética química para describir y cuantificar cómo cambia la constante de velocidad k de una reacción con la temperatura y, a partir de datos experimentales, determinar la energía de activación E_a

¿Para qué sirve, en la práctica?

- **A) Predecir cómo cambia la velocidad al variar la temperatura**
- Como k aumenta mucho al subir T, la ecuación permite estimar **cuánto se acelera** una reacción al calentarla (o cuánto se frena al enfriarla), manteniendo el mismo mecanismo.
- Calcular la energía de activación E_a a partir de datos experimentales (Se usa la forma lineal)
- **La ecuación empírica fundamental:**

$$k = A \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)}$$

donde:

- **A:** factor preexponencial (misma unidad que k)
- E_a : Energía de Activación ($J \cdot mol^{-1}$ o $kJ \cdot mol^{-1}$)
- **R:** constante de los gases
- **T:** temperatura absoluta (K)

B) Forma lineal (para obtener E_a)

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T}\right)$$

Si representas $\ln k$ frente a $1/T$, obtienes una recta:

- pendiente $m = \frac{-E_a}{R} \rightarrow E_a = -m R$
- ordenada en el origen $b = \ln A \rightarrow A = e^b$
- Esto es muy típico en ejercicios: te dan k a distintas temperaturas y te piden E_a

C) Calcular k a otra temperatura sin conocer A

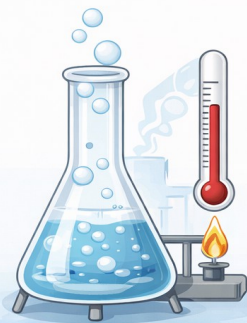
- Usando dos temperaturas: $\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$
- Sirve para **extrapolar** k de T_1 a T_2 si conoces E_a

D) Comparar mecanismos o efecto de un catalizador

Un **catalizador** suele **disminuir** E_a , Con Arrhenius puedes comprobarlo experimentalmente: si al catalizar baja E_a , la reacción se vuelve mucho más sensible a T (y k aumenta).

Ecuación de Arrhenius en cinética química

Describe cómo varía la constante de velocidad **k** de una reacción con la temperatura y permite determinar la energía de activación E_a a partir de datos.



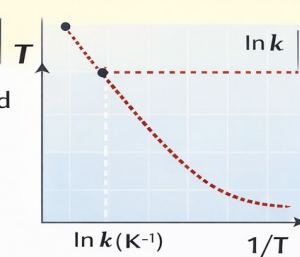
$$k = A e^{-E_a/RT}$$

k k = constante de velocidad

A A = factor preexponencial
(frecuencia de choques eficaces y orientación)

T T = temperatura en K

E_a E_a = energía de activación (J·mol⁻¹) o kJ·mol⁻¹)



Usos:

- Predecir cómo cambia la velocidad con T.
- Calcular la energía de activación E_a a partir de los datos de **k** y T.
- Comparar mecanismos o efecto de un catalizador

● Predecir cómo cambia la velocidad con T.

● Calcular la energía de activación E_a a partir de los datos de **k** y T.

● Comparar mecanismos o efecto de un catalizador

9.- Mecanismos de reacción y etapa determinante

Muchas reacciones no ocurren en un solo choque, sino en **varios pasos elementales**.

9.1.- Paso elemental

- Es un evento microscópico (un choque o reorganización simple).
En un paso elemental, la ley de velocidad **sí** coincide con la molecularidad:
- Unimolecular: $v = k[A]$
- Bimolecular: $v = k[A][B]$
- Termolecular (raro): $v = k[A][B][C]$

9.2.- Etapa lenta (determinante)

La **etapa lenta** controla la velocidad global.

Ejemplo típico:

- $A + B \rightarrow I$ (lenta)
- $I + C \rightarrow$ productos (rápida)
- Entonces, aproximadamente: $v \approx k_1[A][B]$
- (I es un intermedio; se forma y se consume durante la reacción.)

10.- Reacciones de “pseudo-primer orden”

En **cinética química**, una **reacción de pseudo-primer orden** es una reacción que **en realidad no es de primer orden**, pero que **se comporta experimentalmente como si lo fuera** porque **uno de los reactivos está en gran exceso** y su concentración **permanece prácticamente constante** durante el proceso.

Idea fundamental

Si una reacción tiene una ley de velocidad real, por ejemplo, de segundo orden:

- depende de dos reactivos: $v = k[A][B]$
- pero **[B] está en gran exceso**, entonces $[B] \approx \text{constante}$.

A) Definimos: $k' = k[B]$

B) y queda: $v = k'[A]$ (pseudo-primer orden)

- Esto se usa mucho en cinética experimental para simplificar el análisis.
 - **11.- Cómo se mide la velocidad en el laboratorio (ideas típicas)**
Según qué cambie durante la reacción:
 - **Volumen o presión de gas** (manometría)
 - **Color / absorbancia** (espectrofotometría)
 - **Conductividad** (si cambian iones)
 - **pH** (si cambia $[H_3O^+]$)
 - **Titulación por alícuotas** (tomar muestras y “parar” la reacción)
 - La clave es siempre la misma: medir una magnitud relacionada con concentración y obtener $d[J]/dt$ o una forma integrada.
-