

**Tema 70. Cambios en la materia. Reacciones químicas. Intercambios energéticos.
Estequiometría. Factores que afectan al desarrollo de las reacciones.
Su importancia en la evolución de la sociedad.**

3º ESO. Bloque I
4º ESO. Bloque III.

70.1. Reacciones químicas

70.1.1. Reacciones químicas. Ajuste y significado

70.1.2. Tipos de reacciones químicas

70.2. Cálculos estequiométricos.

70.3. Intercambios energéticos

70.3.1. Entalpía. Diagramas entálpicos

70.3.2. Calor de reacción

70.3.3. Entalpía de formación, de combustión, de enlace

70.3.4. Ley de Hess

70.4. Factores que afectan al desarrollo de las reacciones

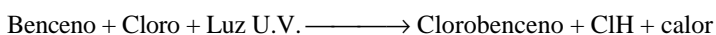
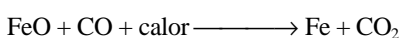
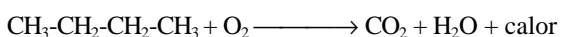
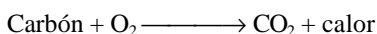
70.4.1. Energía de activación (E_a)

70.1. Reacciones químicas

La reacción química es el proceso por el cual unas determinadas sustancias se transforman en otras distintas. El proceso de la reacción química suele estar acompañado de variaciones de energía, bien desprendimientos o absorciones. Las absorciones de energía suelen darse en forma de calor, aunque no son infrecuentes las absorciones en forma de energía luminosa.

Los desprendimientos de energía siguen las mismas pautas que las absorciones, lo más frecuente es que se desprenda calor. Muchas reacciones se llevan a cabo para el aprovechamiento del calor que producen, como las combustiones de carbón, hidrocarburos, gasolinas, etc.

Ejemplos de reacciones:



Éstos pueden servirnos de ejemplos de reacciones químicas donde se ve que unas sustancias, las escritas normalmente a la izquierda de la flecha que marca el sentido de la reacción, se transforman en otras distintas. A las sustancias que se transforman se les llama **reactivos** y a las que se forman **productos**.

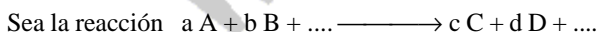
Toda reacción química se caracteriza porque en ella se produce una redistribución de la estructura atómica de los reactivos para dar lugar a los productos. La representación de las reacciones químicas se lleva a cabo mediante las llamadas **ecuaciones químicas**.

Es de señalar que los ejemplos propuestos hacen mención del tipo de sustancias que participan en la reacción, pero no nos indican en qué cantidad lo hacen. También las reacciones representadas se producen en un solo sentido y, en consecuencia, se denominan **irreversibles**. Las reacciones **reversibles**, por el contrario, tienen lugar en los dos sentidos y producen una progresiva disminución de la concentración de los reactivos hasta alcanzar un estado en el cual las concentraciones permanecen constantes (**equilibrio químico**). En este tipo de reacciones los términos se separan mediante dos flechas de sentido opuesto.



70.1.1. Reacciones químicas. Ajuste y significado

La **ley de Lavoisier de la conservación de la masa** en las reacciones químicas y la interpretación de la teoría atómica de Dalton nos lleva a recordar que en una reacción química no pueden desaparecer átomos, es decir, el número y clase de átomos que haya entre los reactivos debe encontrarse entre los productos de la reacción. Esta conclusión nos lleva a tratar la expresión de una reacción química como si de una igualdad matemática se tratase. Veámoslo:

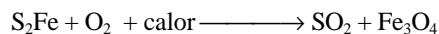


donde A, B, C, D, ..., representan las sustancias que participan de la reacción y a, b, c, d, ..., representan coeficientes numéricos que indican el número de moléculas de cada especie que debe participar en la reacción para que se cumpla que a ambos lados de la ecuación, hay el mismo número de átomos de cada elemento de los que componen las especies reaccionantes.

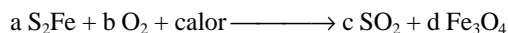
Se llama **Estequiometría** a la parte de la Química que trata de las cantidades de materia que participan en las reacciones y de las proporciones en que lo hacen. Se llaman coeficientes estequiométricos a los coeficientes numéricos que aparecen en las ecuaciones químicas. Se llama ajustar una reacción al proceso de cálculo de los coeficientes estequiométricos para la reacción dada.

Veamos un ejemplo de ajuste de una reacción:

Sea la reacción de tostación de una pirita de hierro. La pirita de hierro es el disulfuro de hierro (II). Por calentamiento de las piritas en presencia de aire se obtiene dióxido de azufre y óxido ferroso-férrico, la reacción sería:



y la ecuación química:



En cualquier reacción debe cumplirse el principio según el cual la suma de los productos de los coeficientes por los subíndices de cada elemento resulta equivalente en los dos miembros de la ecuación. El número de moléculas que entran a formar parte de una reacción no puede ser en ningún caso un número fraccionario.

Para calcular los coeficientes necesitamos establecer una serie de ecuaciones, una para cada tipo de elementos de los que aparecen en la ecuación. Empecemos por el Azufre:

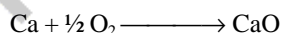
- En el primer miembro hay 2a átomos y en el segundo c, luego $2a = c$
- Para el Hierro $a = 3d$
- Para el oxígeno $2b = 2c + 4d$

Tenemos tres ecuaciones y cuatro incógnitas. Dando un valor a una de ellas todas quedan calculadas en función de él. Si $d = 1$, entonces, $a = 3$; $c = 6$ y $b = 8$; y la ecuación ajustada es:



El significado de los coeficientes estequiométricos en una reacción química es el de indicar el número de moléculas de cada tipo necesarias para la conservación de la masa en el proceso. Si manejamos números de Avogadro de moléculas tienen el significado del número de moles necesarios para el cumplimiento de la mencionada ley. Conocidas las masas moleculares de las especies reaccionantes el paso a gramos es inmediato, sólo basta multiplicar el número de moles de cada especie por su masa molecular.

Cierto tipo de reacciones, sin embargo, solamente pueden ajustarse de modo adecuado utilizando coeficientes racionales. Esta aparente contradicción se resuelve aplicando el criterio de Avogadro, según el cual cada fórmula está representada por un mol. Los coeficientes fraccionarios se refieren al número de moles, y no al de moléculas que intervienen en una reacción. Tal es el caso de la reacción de formación de la cal viva (CaO)



70.1.2. Tipos de reacciones químicas

La clasificación de las reacciones químicas, como toda clasificación, es arbitraria y depende de los parámetros en función de los cuales la hacemos.

Atendiendo al modo en como transcurren las podemos clasificar en **espontáneas**, si transcurren por sí solas, y en **forzadas** si necesitan de determinadas condiciones que hemos de darle para que sucedan.

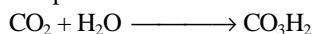
En función del calor implicado se clasifican en: exotérmicas, si desprenden calor, endotérmicas si lo absorben.

Otras clasificaciones atienden a la naturaleza de las especies reaccionantes, así:

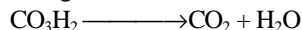
- moleculares, si las especies participantes son especies neutras.
- iónicas, si las especies participantes portan carga eléctrica.
- radicales, si las especies tienen e- desapareados.

Otro criterio puede ser el tipo de proceso que tenga lugar. Según esto las podríamos clasificar en:

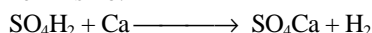
1. De **combinación**. Tiene lugar la unión de dos o más elementos o sustancias para dar un único compuesto. Si se unen dos compuestos para dar otro se les suele llamar adición.



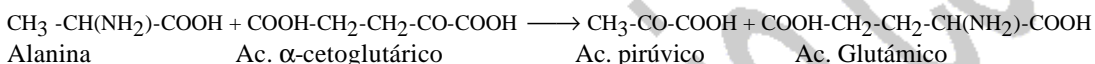
2. De **descomposición**. Es la de formación de dos o más sustancias sencillas a partir de un solo compuesto. Si los productos que se originan se unen a su vez para formar el cuerpo primitivo se denomina disociación. Ej.: Fotólisis del agua, o la reacción inversa a la anterior



3. De desplazamiento o **sustitución**. Es la unión de un elemento con un compuesto con liberación de uno de los elementos combinados con el mismo.



4. De **doble descomposición o metátesis**. Es la reacción entre dos compuestos con el intercambio de elementos y formación de dos nuevos compuestos químicamente análogos a los reaccionantes. Equivale a una doble sustitución: Reacciones metabólicas catalizadas por transferasas.



5. De **reagrupamiento interno**. Es la transformación de un compuesto en otro sin que se origine ganancia o pérdida de materia. Se conoce también como cambio isomérico, y si el segundo compuesto se transforma a su vez en el primero se denomina tautomería. Ej.: Reacciones metabólicas catalizadas por isomerasas:



6. Por último otra posible clasificación sería la que tiene en cuenta el proceso químico que tiene lugar: ácido base, oxidación-reducción, de precipitación, de hidrólisis, etc. Esta clasificación se aplica fundamentalmente a las reacciones inorgánicas, ya que las reacciones orgánicas obedecen a una ordenación particular basada en los mecanismos de reacción.

70.2. Cálculos estequiométricos.

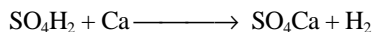
Las relaciones cuantitativas entre las cantidades de los cuerpos que intervienen en una reacción, derivadas de la ecuación química correspondiente, permiten calcular la cantidad de una determinada sustancia conocida la cantidad de cualesquiera de ellas. En general, las cantidades calculadas son en peso, pero puede hallarse el correspondiente volumen si se conoce, para sólidos y líquidos, su densidad, y para gases, a partir de la ecuación general de los gases perfectos que relaciona el volumen con el número de moles o con el peso de la sustancia (Ver tema 68).

Sirva como ejemplo el siguiente ejercicio:

A 10 g. de Calcio se le añade una solución de ácido sulfúrico. A partir de los pesos moleculares de las sustancias que intervienen en la reacción que se produce, determínese:

- La masa de sulfato cálcico obtenido
- La masa de hidrógeno obtenida,
- el volumen obtenido de hidrógeno, en condiciones normales.

La reacción no necesita ser ajustada, dado que las fórmulas de las sustancias que intervienen en la reacción presentan igual número de átomos en ambos miembros de la ecuación:



Pm 98 40

136 2

a) La masa de sulfato cálcico obtenido podrá hallarse mediante la correspondiente regla de tres

$$\begin{array}{lcl} 40 \text{ g. de Ca} & \text{—} & 136 \text{ g. de SO}_4\text{Ca} \\ 10 \text{ g. " } & \text{—} & X \end{array} \quad X = 34 \text{ g.}$$

b) Para hallar la masa de hidrógeno se sigue un procedimiento análogo

$$\begin{array}{lcl} 40 \text{ g. de Ca} & \text{—} & 2 \text{ g. de H}_2 \\ 10 \text{ g. " } & \text{—} & X \end{array} \quad X = 0'5 \text{ g.}$$

c) Una nueva regla de tres permite conocer el volumen de hidrógeno

$$\begin{array}{lcl} 2 \text{ g. de H}_2 & \text{—} & 22'4 \text{ l.} \\ 0'5 \text{ g. " } & \text{—} & X \end{array} \quad X = 5'6 \text{ l.}$$

70.3. Intercambios energéticos

Desde tiempos inmemoriales el calor ha preocupado al hombre, sobre todo cuando se percató de la importancia que tenía para su supervivencia. Al fuego se le atribuyó un papel preponderante en la cultura griega y su influencia fue grande en los primeros intentos de los alquimistas de organizar las transformaciones químicas.

Hace unos doscientos años se desarrolló la Termodinámica, el estudio del calor y de sus transformaciones, que ha llegado a ser una rama sistemática de la Ciencia. La Química ha jugado un papel muy importante y se ha beneficiado mucho de ella. Al considerar el problema fundamental de la Química, control y entendimiento de las transformaciones químicas, se plantean algunas preguntas que exigen respuestas, tales como:

- ¿Reaccionarán dos sustancias al mezclarse?
- Si reaccionan, ¿llevará a cabo desprendimiento de calor?
- Iniciada la reacción ¿cuál será la composición de los reactivos y productos al cesar la reacción y establecerse el equilibrio?
- Si la reacción es posible, ¿con qué velocidad se verificará?

La termodinámica química, la termoquímica, se ocupa de dar respuesta a las tres primeras preguntas, pero no explica, ni predice, el contenido de la cuarta. Todo lo hace mediante consideración de los efectos térmicos en las reacciones químicas. Para obtener una mejor comprensión de los cambios de energía que acompañan a una reacción vamos a fijarnos en algunos conceptos previos.

Energía cinética.

Es la energía de movimiento. Las moléculas de las sustancias reaccionantes se mueven y por ello tienen energía cinética, pero su movimiento no es sólo de traslación, también giran y vibran los átomos en las direcciones de sus enlaces. Como en un coche, la mayor parte de la energía corresponde a la energía cinética de traslación, pero las otras formas también contribuyen, en un coche las ruedas giran y los pistones oscilan y, aunque el coche esté parado hay mecanismos en movimiento.

Energía potencial

Es la energía asociada a la posición de los cuerpos en campos de fuerzas. También los átomos y moléculas tienen energía potencial. Se mantienen unidos mediante fuerzas eléctricas y, por lo tanto, en las moléculas la energía potencial de posición resulta de las interacciones eléctricas. La energía desprendida o absorbida

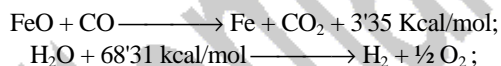
durante los procesos químicos proviene de la formación y ruptura de enlaces y de los cambios resultantes en esta energía potencial.

Energía total o energía interna.

La energía total de las moléculas viene dada por la suma de los términos de energía potencial y cinética que acabamos de ver. A la energía total de las moléculas se le llama energía interna. Por lo general, el químico no necesita conocer la energía total absoluta de lo que tiene en sus matraces, le basta con conocer los cambios de energía que se producen durante la transformación que se realiza. Desea saber si la reacción absorbe calor, de manera que haya que calentar el matraz durante la reacción o si, por el contrario, se desprende calor, de modo que la reacción pudiera servir como fuente de energía para algún fin útil.

En las reacciones químicas, generalmente, el contenido energético de los reactivos es diferente del de los productos. Los átomos y las moléculas de ambos presentan una cierta energía interna que puede aumentarse o reducirse en el proceso de reacción. Como ya hemos visto las reacciones que dan lugar a una disminución de la energía interna producen un desprendimiento de la misma en forma de calor, luz o electricidad, y se denominan exotérmicas; por el contrario, aquellas en las que la energía interna aumenta producen una absorción de energía y se conocen con el nombre de endotérmicas.

Las energías adquiridas o desprendidas en la reacción pueden manifestarse en forma de radiación luminosa y de energía mecánica o eléctrica, aunque en la mayoría de los casos se presenta en forma de calor. El **calor de reacción** se define como la cantidad de calor desprendida o absorbida durante una determinada reacción y suele medirse en las llamadas condiciones normales de presión y de temperatura (1 atm. y 25 °C). La representación de las reacciones químicas y de los cambios energéticos que en ellas se producen se lleva a cabo mediante las llamadas **ecuaciones termoquímicas**, que se formulan del siguiente modo:



según se trate de una reacción exotérmica o endotérmica.

El calor de reacción es directamente proporcional a la cantidad de sustancia que intervienen en el proceso; así pues, los cálculos estequiométricos expuestos en el anterior apartado pueden también llevarse a cabo a partir de ecuaciones termoquímicas.

En los ejemplos anteriores, los calores de reacción se expresan en kcal/mol, que es la unidad utilizada normalmente. En el Sistema Internacional se utiliza el kilojulio (1 Kcal = 4'184 kJ, o bien, 1 Julio = 0'24 calorías).

70.3.1. Entalpía. Diagramas entálpicos

El trabajo mecánico se puede calcular sencillamente en determinadas condiciones. Las reacciones químicas suelen realizarse en recipientes abiertos y, por lo tanto, a la presión atmosférica que es constante. En estas condiciones el trabajo de expansión se calcula por medio de la siguiente fórmula:

$$W = \int P \, dV$$

En todos los procesos termoquímicos es importante considerar que siempre se cumple el principio de la conservación de la energía. Esta generalización constituye el primer principio de la termodinámica y una consecuencia es que todo el sistema material es un "estado" determinado, es decir, a una presión y temperatura dadas, posee una energía interna definida. Por absorción o cesión de calor o trabajo la energía interna se modifica y el sistema cambia a un "estado" distinto. El primer principio impone que:

$$\begin{array}{l} \text{Disminución de E. interna} = \text{calor desprendido} + \text{trabajo producido} \\ - \Delta E = Q + W \end{array}$$

Si el trabajo producido es únicamente trabajo de expansión, tendremos

$$-\Delta E = Q + \int P dV$$

Si en la transformación el sistema pasa de un estado A a otro B, la variación de energía interna es $E_b - E_a$ y al ser estas energías definidas también lo es ΔE . En cambio Q y W dependen de la manera como se realice el cambio, depende del "camino", y si el camino no se conoce Q y W son indeterminados. No así su suma que vale $-\Delta E$.

En las transformaciones a presión constante y a volumen constante, donde el único trabajo es el de expansión, Q y W están definidos. En el primer caso se obtiene:

$-\Delta E = Q_p + P \Delta V$, de donde $Q_p = -(\Delta E + P \Delta V)$; puesto que $\Delta E = E_b - E_a$, y $\Delta V = V_b - V_a$, se tiene :

$$Q_p = -[(E_b - E_a) + P(V_b - V_a)] = -[(E_b + PV_b) - (E_a + PV_a)]$$

La expresión $E + PV$, es una magnitud que depende totalmente del estado del sistema y recibe el nombre de **ENTALPÍA**, y se representa por H, en consecuencia:

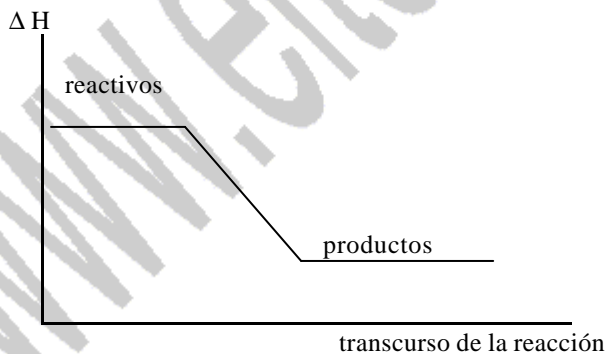
$$Q_p = -(H_b - H_a) = -\Delta H, \text{ o sea}$$

La disminución de entalpía que experimenta un sistema es el calor desprendido por éste a presión constante. Si el volumen es constante no hay expansión y el trabajo de expansión es, por ello, nulo, entonces:

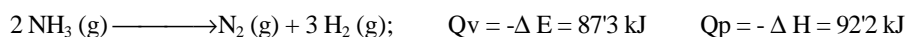
$$Q_v = -\Delta E \text{ o sea,}$$

El calor cedido por el sistema a volumen constantes es igual a la disminución de energía interna del sistema.

Si hacemos una representación gráfica, donde en ordenadas representamos los valores de entalpía y en abscisas el transcurso de la reacción, se obtienen los llamados diagramas entálpicos, de gran utilidad para el estudio de los intercambios energéticos en las reacciones químicas



La reacción endotérmica de descomposición del amoníaco, y con ella la mayor parte de las reacciones, presentan dos valores diferentes de calor de reacción:

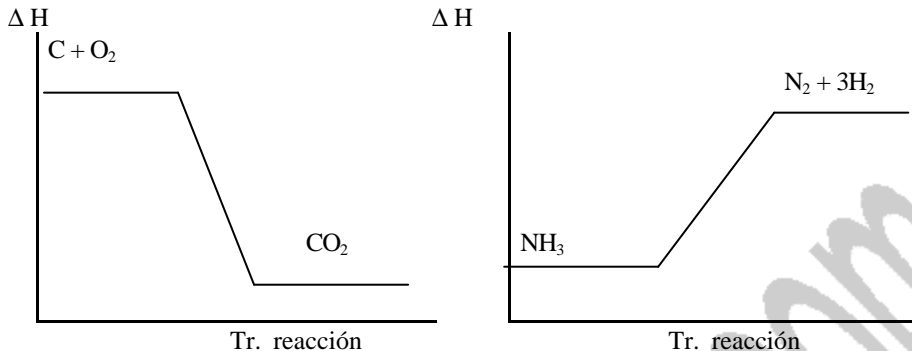


Como ya dijimos las transformaciones a volumen constante presentan un trabajo nulo de expansión; ello explica que el calor de reacción a presión constante presente un valor superior al de la misma magnitud a volumen constante, dado que el primero engloba la cantidad de energía aportada para realizar el trabajo de expansión.

A no ser que se especifique lo contrario, los calores de reacción son medidos a presión constante y denominan entalpía de reacción (ΔH). Para estas magnitudes se cumple que:

$$\Delta H = \Sigma H \text{ productos} - \Sigma H \text{ reactivos}$$

Si ΔH es positivo = reacción endotérmica, ya que es necesario un aporte de energía para formar los productos. Cuando por el contrario, si ΔH es negativo, el proceso resulta exotérmico.



70.3.2. Calor de reacción

El calor que interviene en una reacción cualquiera queda definido si la reacción se realiza a presión constante o a volumen constante. La casi totalidad de las reacciones químicas se realizan en recipientes abiertos, es decir, a la presión atmosférica, que podemos considerar constante, por ello se ha convenido en tomar como calor de reacción *al calor que entra en juego en la misma cuando se realiza a temperatura y presión constantes, sin aparición de ninguna otra forma de energía y correspondientes al número de moles de las sustancias reaccionantes que se indican en la ecuación química correspondiente.*

De una manera similar se puede definir el calor de reacción a volumen constante. Recordemos que el calor a presión constante es igual al descenso de la entalpía del sistema y el calor a volumen constante al descenso de la energía interna.

La diferencia entre el calor de reacción a presión constante y a volumen constante es igual al trabajo de expansión que se produce como consecuencia de las variaciones de volumen que experimente el sistema al reaccionar. En reacciones entre sólido y líquidos estas variaciones son insignificantes, por lo que podemos considerar que $Q_v = Q_p$.

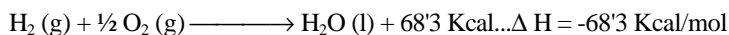
En las reacciones en que aparecen o desaparecen gases las variaciones de volumen son importantes. Si hay una variación de un mol de una sustancia gaseosa, su volumen varía en un volumen molar y el trabajo de expansión en $PV_m = RT$. Como el trabajo debe expresarse en calorías o julios el valor de R tiene que hacerse en unidades adecuada: $1'987 \approx 2 \text{ cal/}^\circ\text{K.mol}$ ó $8'31 \text{ J/}^\circ\text{K.mol}$.

70.3.3. Entalpía de formación, de combustión, de enlace

El hecho de que consideremos el calor de reacción como el calor de reacción a presión constante, unido a que este último es igual a la disminución de la entalpía de sistema reaccionante, hace que hablemos de entalpía de las reacciones indistintamente de calores de reacción. Debemos recordar, sin embargo que las variaciones de ambas magnitudes son de signo contrario.

La variación de entalpía asociada a la reacción de formación de una determinada sustancia a partir de sus elementos constituyentes en el estado en que estos se encuentran normalmente a 25°C se denomina **entalpía de formación** de esa sustancia. Por convenio se acepta que la entalpía de los elementos en su estado natural a 25°C es "cero", con lo cual la variación de entalpía de la reacción de formación de una sustancia es su entalpía de formación.

Como ejemplos veamos la reacción de formación del agua a 25 °C:



Si la variación de entalpía considerada es la asociada a la reacción de combustión de una sustancia (llamamos reacción de combustión, normalmente, a la reacción de sustancias hidrocarbonadas con el oxígeno atmosférico para formar dióxido de carbono y agua). Entonces la denominamos entalpía de combustión. Ejemplo:



Ésta es la reacción de combustión de la glucosa. Hay que hacer notar que, tanto en las reacciones de formación como en las de combustión, las entalpías están referidas a un mol de sustancia formada o quemada, por lo tanto, las reacciones han de ajustarse de tal manera que se forme un mol de sustancia o se queme un mol de sustancia, aunque el resto de las sustancias participantes en las correspondientes reacciones tengan coeficientes estequiométricos distintos de la unidad.

La entalpía de enlace hace mención a la variación de entalpía asociada a la formación de un enlace determinado entre dos determinados elementos.

70.3.4. Ley de Hess

Lavoisier y Laplace fueron los primeros en hallar una relación cuantitativa relacionada con los calores de reacción, al formular que el calor desarrollado en la formación de un compuesto, a partir de sus elementos, es igual al que absorbe cuando lo descomponemos en sus elementos constituyentes.

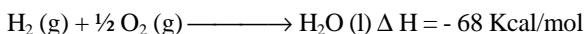
No obstante, la ley más importante de la termoquímica la estableció el ruso Germaine H. Hess (1840), que se conoce como ley de Hess o de la suma constante de calor. Puede enunciarse así: *El calor que interviene en una reacción química es el mismo tanto si la reacción se verifica en una sola etapa como si se realiza indirectamente en varias etapas.*

La ley de Hess es exacta si se refiere a calores de reacción a presión o volumen constantes, pues en estos casos, la entalpía o la energía interna sólo dependen de los estados inicial y final y no de los posibles estados intermedios por los que pueda pasar el sistema. Es por ello que también suele enunciarse la ley de Hess como: La entalpía de una reacción es igual a la suma de las entalpías de los productos menos la suma de las entalpías de los reactivos. Formalmente:

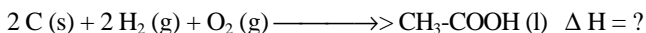
$$\Delta H_{\text{reacción}} = \Sigma (\Delta H_{\text{productos}}) - \Sigma (\Delta H_{\text{reactivos}})$$

Las aplicaciones de la ley de Hess son muy variadas ya que permite tratar las ecuaciones termoquímicas como ecuaciones algebraicas, que se pueden sumar, restar, multiplicarse por algún número, dando lugar a la ecuación termoquímica deseada y con ella a la entalpía de la ecuación correspondiente. Este método se usa ampliamente para la determinación de calores de formación que no se pueden hallar directamente.

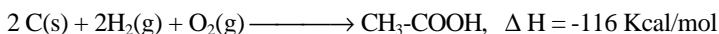
Un ejemplo es el cálculo del calor de formación del ácido acético conocidos los calores de formación del dióxido de carbono y del agua y el calor de combustión del ácido acético. Las entalpías normales de formación de la mayor parte de las sustancias utilizadas en experimentación química se hallan tabuladas.



Debemos encontrar la ecuación de la reacción de formación:



Si observamos las ecuaciones veremos que la última la podemos obtener sumando las dos primeras, previamente multiplicadas por dos y restando la tercera. Al reordenar los términos nos queda:



La ley de Hess es un caso particular de la ley de la conservación de la energía y su interés radica en que ofrece la posibilidad de determinar calores de reacción que no pueden calcularse de forma experimental.

70.4. Factores que afectan al desarrollo de las reacciones

La evolución de una reacción se sigue, observando cómo los reactivos se transforman en productos. Muchas reacciones son instantáneas (neutralización, precipitación), otras son menos rápidas y algunas muy lentas (corrosión). La rapidez con la que tienen lugar una reacción química se mide por el concepto **velocidad de reacción**.

La velocidad (V) de una reacción química se mide por el número de moles de un determinado reactivo que desaparecen en la unidad de tiempo, o, bien, por el número de moles que se forman de un determinado producto de la reacción. La velocidad queda perfectamente definida con independencia del reactivo o producto que elijamos para medirla, ya que todos están relacionados entre sí por los coeficientes de la ecuación estequiométrica correspondiente al proceso global. La velocidad media (V_m) de una reacción química, en un intervalo de tiempo $\Delta t = t_2 - t_1$, podemos escribirla en la forma:

$$V_m = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta C}{\Delta t} \text{ Si } \Delta t \rightarrow 0, \text{ obtenemos la Velocidad instantánea}$$

$$V = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{dC}{dt}; (C_2 < C_1)$$

En la reacción: $\text{CH}_4 + 2 \text{ O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$, la velocidad se define mediante la notación:

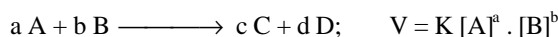
$$v = -\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

en la que los términos expresados entre corchetes representan las concentraciones de cada uno de los integrantes de la reacción.

En general, V depende de la concentración de los reactivos, e incluso de la presencia de otras sustancias que permanecen inalteradas en la reacción, pero que influyen en la marcha de la misma, sustancias llamadas catalizadores.

También depende de la temperatura, estado físico de las especies reaccionantes, etc.

La forma básica de la ecuación de dependencia entre la velocidad V, y las concentraciones es, para una ecuación tipo:



donde K es una constante de proporcionalidad que se denomina **constante de velocidad**, para una temperatura y presión dadas. [A] y [B], son las concentraciones molares de A y B.

A los exponentes a que van elevadas las concentraciones de los reactivos se les llama los órdenes parciales de reacción. El orden total de la reacción es igual a la suma de los órdenes parciales.

Las ecuaciones de velocidad han de determinarse experimentalmente para cada reacción. No obstante, la teoría cinético molecular propone un modelo de cómo pueden interpretarse dichas ecuaciones, es la teoría de las colisiones. La **teoría de las colisiones** propone que, para que suceda una reacción, las

moléculas reaccionantes han de chocar y que, la energía necesaria para relajar los enlaces de los reactivos y da lugar a los nuevos enlaces de los productos, la aporta la energía cinética de las moléculas en el choque.

Si esto es así, la velocidad de las reacciones debe ser proporcional al número de choques por unidad de tiempo. Como el número de choques es proporcional al número de moléculas por unidad de volumen (concentración) de cada reactivo, es factible que la ecuación de la velocidad está dado por :

$$V = K \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

Si se hacen cálculos teóricos para saber el número de choques entre moléculas de dos reactivos y se compara éste con la velocidad experimental, se observan fuertes discrepancias. Hay muchos más choques que reacciones. La Teoría cinética lo interpreta diciendo que no todos los choques entre moléculas dan lugar a reacción porque, o bien las moléculas no disponen de la energía suficiente, o bien no chocan con la orientación adecuada para que el choque sea efectivo, aunque disponga de la energía adecuada.

Las moléculas de un gas, según la teoría cinética, se mueven incesantemente con velocidades entre cero e infinito. La velocidad cuadrática media depende de la temperatura absoluta (tema 68), pero no todas las moléculas tienen esa velocidad, de hecho, sólo unas pocas poseen la velocidad necesaria para que su energía cinética sea suficiente para romper los enlaces de los reactivos. A esa energía necesaria se le denomina energía de activación.

70.4.1. Energía de activación (E_a)

Sólo las moléculas con una energía mayor que la E_a pueden dar lugar a la reacción. Vant' Hoff dedujo que la fracción de moléculas que poseían esa energía, del total, viene dada por una función exponencial, dependiente de la temperatura, de modo que, aumentar la temperatura aumenta la fracción de moléculas que poseen la energía suficiente. Es por ello que al aumentar la temperatura, aumenta la velocidad de la reacción. Experimentalmente, la velocidad de una reacción se duplica por cada 10 °C que se aumente la temperatura.

Por otra parte, no todas las moléculas con la E_a suficiente producen reacción porque hay un factor de probabilidad que condiciona que el choque se dé con la orientación adecuada. La teoría cinética o de las colisiones supone que la reacción no transcurre en un solo paso, sino en varios, llamados **estados de transición**, en los que, durante un breve lapso de tiempo, las moléculas que chocan permanecen unidas en un **complejo activado**, en el que los enlaces de los reactivos están debilitados, pero no rotos, y se están reordenando los átomos para formar los nuevos enlaces en los productos de reacción. Para la formación del complejo activado necesita una determinada orientación de las moléculas que chocan, de ahí el factor de probabilidad.

Vant' Hoff expresó esta dependencia de la velocidad de reacción por medio de la constante de velocidad de reacción, que se puede expresar así:

$$K = p \cdot z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

p = probabilidad de una geometría favorable al choque.

z = velocidad de choque suponiendo para las moléculas velocidades normales, según las curvas de distribución térmica y tamaños moleculares.

$e^{-E_a/RT}$ es un factor exponencial que relaciona la fracción de choques que tienen la energía mínima para reaccionar o Energía de activación (E_a).

La acción de los **catalizadores**, sustancias que modifícan la velocidad de reacción, se interpreta pensando que proveen de vías de reacción que requieren menores energías de reacción, por lo que la fracción de moléculas que dispondrán, ahora, de la energía mínima, será mayor.

Aunque los procesos catalíticos se verifican de muy diversas formas, existen una serie de características comunes a todos ellos. Así, por ejemplo, en la mayor parte de las reacciones catalíticas es suficiente el uso de pequeña cantidad de catalizador que acelera la reacción de grandes cantidades de sustancias debido a que no se consume durante el proceso de reacción. Para evitar la actuación de los catalizadores se emplean ciertas sustancias llamadas venenos, que, basándose en los principios de la adsorción, contrarrestan la acción de aquellos.

Otro carácter común a todos los catalizadores radica en el hecho de que, en ningún caso, provocan el inicio de una reacción. Ciertos catalizadores que disminuyen la velocidad de una reacción en lugar de incrementarla se conocen por la denominación de inhibidores.

En las reacciones químicas producidas a nivel industrial es frecuente la utilización de catalizadores tales como ciertos óxidos metálicos, carbono y sílice. La mayor parte de las reacciones bioquímicas que tienen lugar en los organismos vivos, por su parte, se ven aceleradas por un grupo de catalizadores llamados **enzimas**.

La velocidad de reacción y la superficie de contacto entre reaccionantes son directamente proporcionales. Dado que para que las partículas reaccionen entre sí, deben ponerse en contacto, la velocidad será mayor cuanto más pequeñas sean dichas partículas, ya que así la superficie de contacto será mayor.

Resumiendo, los factores de los que depende la velocidad de reacción son: la concentración (de ella depende el número de choques), o si la sustancia es gaseosa de la presión (por la misma razón), de la temperatura (fracción de moléculas con la energía de activación necesaria) y de los catalizadores (vías alternativas de reacción con menores E_a).

Conforme progresa una reacción, las sustancias reaccionantes van desapareciendo y van apareciendo los productos de reacción. Al disminuir las concentraciones de las especies reaccionantes, la velocidad con la que se transforman disminuye, y por la otra parte, los choques entre las nuevas moléculas de los productos, que van apareciendo, dan lugar, con velocidad creciente, a medida que se incrementa su concentración, de nuevo, a los reactivos. Para una reacción del tipo:



la velocidad V_1 con que A y B se transforman en C y D, es: $V_1 = K_1 [A]^a \cdot [B]^b$

la velocidad V_2 con la que C y D se transforman en A y B, es: $V_2 = K_2 [C]^c \cdot [D]^d$

Llegará un momento en que $V_1 = V_2$, entonces las concentraciones de A, B, C y D, permanecerán inalteradas, ya que a la misma velocidad que se transforman A y B, se regeneran a partir de C y D, se cumple entonces:

$$K_1 [A]^a \cdot [B]^b = K_2 [C]^c \cdot [D]^d, \text{ reordenando. } \frac{K_1}{K_2} = K_{eq} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Expresión que nos da la constante para el equilibrio de la reacción. El equilibrio es una situación dinámica. Aunque las concentraciones no cambien, hay reacción de forma continua, en los dos sentidos a igual velocidad. El valor de la constante depende de las concentraciones de las sustancias en equilibrio, pero como está definida como el cociente de dos constantes de velocidad, las de la reacción directa y la inversa, y éstas dependen de la temperatura, la de la constante de equilibrio también depende de la temperatura.

Vant' Hoff y, posteriormente, Le Chatelier, observaron que, si a una reacción en equilibrio, se ejerce una acción externa, se obtiene una nueva situación de equilibrio. Esta nueva situación no es cualesquiera. El Principio de Le Chatelier dice que el equilibrio evoluciona en el sentido de hacer desaparecer la perturbación externa.

Importancia en la evolución de la sociedad

El conocimiento de las reacciones químicas ha sido un proceso motor en el avance y desarrollo de la sociedad tecnológica. De una parte, nuestra civilización es altamente consumidora de energía, hasta hace pocos años, la principal fuente de energía era el calor producido por las reacciones de combustión (leña, carbón, petróleo, gas, ...).

De otra parte, las sustancias necesarias para la construcción de máquinas y herramientas, son obtenidas, a partir de minerales, por reacciones químicas como hierro y acero, cuyo conocimiento lleva a producirlos en grandes cantidades a bajo coste, con la consiguiente influencia en la mecanización, que marca el desarrollo y evolución de la sociedad en los siglos XIX y XX.

El conocimiento íntimo de la estructura de la materia, que se inicia en el primer cuarto de siglo del presente, inicia el diseño de nuevos materiales con fines distintos que cubren todos los ámbitos de nuestra vida: medicamentos, abonos, tejidos, nuevos materiales industriales y de construcción, explosivos, etc., la enumeración sería prolija y no añadiría más sobre la enorme importancia que el dominio de las reacciones químicas ha tenido en el desarrollo y evolución de nuestra civilización.