

Tema 4. La velocidad de Cambio Químico I

1. Velocidad de reacción.
2. Ecuación de velocidad y orden de reacción.
3. Análisis de los datos cinéticos: ecuaciones integradas de cinéticas sencillas.
4. Cinéticas complejas.

1. Velocidad de Reacción

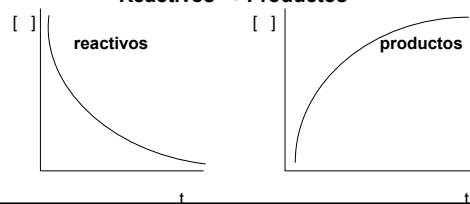
¿Qué es la Cinética Química?

El estudio de la velocidad a la cual tienen lugar las reacciones químicas

VELOCIDAD DE REACCIÓN:

Medida de la variación con el tiempo de las cantidades de reactivo a producto.

Reactivos → Productos



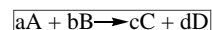
1. Velocidad de Reacción

Qué factores afectan a la velocidad de reacción?

- La naturaleza de Reactivos y Productos
- Temperatura
- Catalizadores
- Las concentraciones de las especies reactivas

1. Velocidad de Reacción

Cómo vamos a expresar la velocidad de reacción?, Sería conveniente encontrar una forma que no dependiese de qué reactivo o producto vamos siguiendo

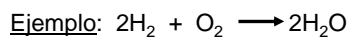


$$v_n = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{dn_D}{dt}$$

Si estamos estudiando un reacción a volumen constante (por ejemplo una reacción que tiene lugar entre especies disueltas)

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

1. Velocidad de Reacción



Entonces, $v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$

Comparar la velocidad de pérdida de H_2 y la de pérdida de O_2 .

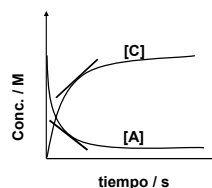
⇒ v unidades:

cociente entre concentración y tiempo
[(cantidad de materia)(volumen)⁻¹] [time]⁻¹

unidades: **SI** **mol m⁻³ s⁻¹**
 usuales **mol dm⁻³ s⁻¹**

1. Velocidad de Reacción

Gráficamente
 $\text{A} \rightarrow \text{C}$



Las tangentes a las curvas son las pendientes = velocidad

Las velocidades de reacción son siempre POSITIVAS

2. Ecuación de Velocidad

Las reacciones químicas muestran una relación entre la velocidad de reacción y las concentraciones de los reactivos, es la que se conoce como ecuación de velocidad:

$$v = k [\text{A}]^m [\text{B}]^n \dots$$

2. Ecuación de Velocidad

$$v = k [\text{A}]^m [\text{B}]^n \dots$$

- Los exponentes m and n son el orden de la reacción con respecto al reactivo A y el orden de la reacción con respecto al reactivo B respectivamente.
- El orden total de la reacción es = m + n
- Si m = n = 1, entonces la reacción es de primer orden respecto a A y primer orden respecto a B, pero de segundo orden total, quedando $v = k [\text{A}][\text{B}]$
- k es la constante de velocidad

2. Ecuación de Velocidad

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

➤ k es la constante de velocidad. K depende de la Temperatura

➤ Cuáles son las unidades de k?. Dependen del orden total

Reacción de segundo orden

$$k = \frac{v}{[A][B]} = \frac{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{(\text{mol dm}^{-3})^2} = \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

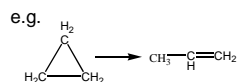
Reacción de primer orden

$$k = \frac{v}{[A]} = \frac{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{\text{mol dm}^{-3}} = \text{s}^{-1}$$

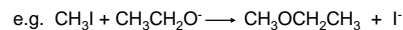
2. Ecuación de Velocidad

- Molecularidad es el número de moléculas que reaccionan en una etapa elemental.

(a) $A \rightarrow \text{Products}$ reacción UNI-molecular



(b) $A + A \rightarrow \text{Products}$ or $A + B \rightarrow \text{Products}$ BI-molecular

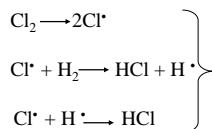


(c) $2A + B \rightarrow P$ or $A + B + C \rightarrow P$ Ter-molecular

2. Ecuación de Velocidad

La mayoría de reacciones tiene lugar en varias etapas elementales. El conjunto de etapas elementales de una reacción se denomina mecanismo.

e.g. $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$. HCl no se forma en una sola etapa, sino siguiendo tres etapas.



2. Ecuación de Velocidad

Molecularidad \neq Orden de reacción

El orden de reacción se determina experimentalmente

El orden de reacción es una magnitud empírica

Puede ser un número fraccionario

Puede ser negativo,

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

A es un inhibidor

3. Análisis de datos cinéticos

El trabajo básico en cinética química consiste en:

obtener una tabla de valores de las concentraciones de los componentes del sistema en función del tiempo y, a partir de ellos, deducir la ecuación de velocidad, es decir los valores de k y los órdenes de reacción.

Se puede tomar cualquier propiedad (fácil de medir y que varíe rápidamente) relacionada con la cantidad de sustancia.

Supongamos que una de las sustancias tiene color, puede ser esa la propiedad ya que, si es un reactivo, el sistema pierde color y, si es un producto, gana color.

3. Análisis de datos cinéticos

• Reacciones de Primer Orden

$A \xrightarrow{k} B$, la velocidad de desaparición de A es:

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

Reordenando variables:

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

$$t = 0, [A] = [A]_0$$

$$t = t, [A] = [A]_t$$

3. Análisis de datos cinéticos

Integrando:

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow -[\ln[A]]_{[A]_0}^{[A]_t} = kt$$

$$-(\ln[A]_t - \ln[A]_0) = kt$$

$$\boxed{\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt}$$

$$y = c + mx$$

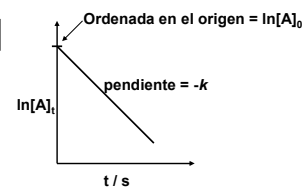
Forma integrada de la ecuación de velocidad de primer orden

Re cuerda:

$$\int \frac{1}{x} dx = \ln x$$

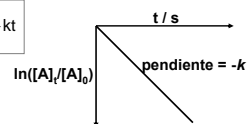
3. Análisis de datos cinéticos

$$\boxed{\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt}$$



Otra forma de representar

$$\boxed{\ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_0}\right) = -kt}$$



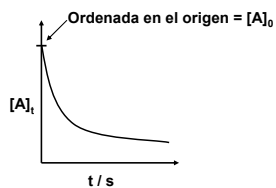
3. Análisis de datos cinéticos

¿Cómo cambia la Concentración del Reactivo con el tiempo?

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$$

Tomando antilogaritmos:

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

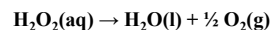


3. Análisis de datos cinéticos

La descomposición catalizada del agua oxigenada en disolución acuosa se puede seguir valorando con KMnO_4 , en varios intervalos de tiempo, el H_2O_2 que queda sin descomponer. En una experiencia se obtuvieron los siguientes valores:

t (s)	200	400	600	1200	1800
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (M)	2.01	1.72	1.49	0.98	0.62

Comprobar que la reacción es de primer orden y calcular la constante de velocidad. (Petrucci 15.5)



Si es de orden 1, se ha de cumplir la relación: $\ln [A] = \ln [A]_0 - k_A t$

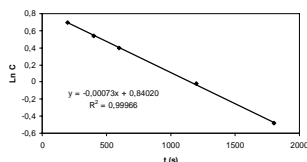
Para comprobarlo calculamos el ln de la conc.:

t (s)	200	400	600	1200	1800
$\ln [\text{H}_2\text{O}_2]$	0.698	0.542	0.399	-0.02	-0.48

3. Análisis de datos cinéticos

Si es de orden 1, se ha de cumplir la relación: $\ln [A] = \ln [A]_0 - k_A t$
Para comprobarlo calculamos el ln de la conc.:

t (s)	200	400	600	1200	1800
$\ln [\text{H}_2\text{O}_2]$	0.698	0.542	0.399	-0.02	-0.48



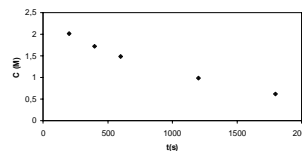
Al representar se obtiene una recta. La constante de velocidad =

$$7.3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

3. Análisis de datos cinéticos

t (s)	200	400	600	1200	1800
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (M)	2.01	1.72	1.49	0.98	0.62

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$



3. Análisis de datos cinéticos

- Reacciones de Segundo Orden

Dos posibles casos:

Caso I : $v = k[A]^2$

Caso II : $v = k[A][B]$

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

Reordenando tenemos: $-\frac{d[A]}{[A]^2} = kdt$

$A t = 0, [A] = [A]_0$
 $A t = t, [A] = [A]_t$

3. Análisis de datos cinéticos

Integrando:

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = k \int_0^t dt$$

$$\int \frac{1}{x^2} dx = \int x^{-2} dx = \frac{x^{-2+1}}{-2+1} = -x^{-1} = -\frac{1}{x}$$

$$-\left[-\frac{1}{[A]} \right]_{[A]_0}^{[A]_t} = kt \quad \text{o} \quad \left[\frac{1}{[A]} \right]_{[A]_0}^{[A]_t} = kt$$

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

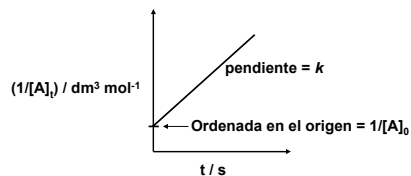
$y = c + mx$

Forma integrada de la Ley de velocidad de 2º orden

3. Análisis de datos cinéticos

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

$y = c + mx$



3. Análisis de datos cinéticos

- Reacciones de Orden n

$A \xrightarrow{k}$ Prod, la velocidad de desaparición de A es:

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

Reordenando variables:

$$-\frac{d[A]}{[A]^n} = kdt$$

$t = 0, [A] = [A]_0$
 $t = t, [A] = [A]_t$

3. Análisis de datos cinéticos

Integrando:

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^n} = k \int_0^t dt$$

$$\int \frac{1}{x^n} dx = \int x^{-n} dx = \frac{x^{-n+1}}{-n+1} = -\frac{1}{(n-1)x^{n-1}}$$

$$-\left[-\frac{1}{(n-1)[A]^{n-1}} \right]_{[A]_0}^{[A]_t} = kt$$

Forma integrada de la Ley de velocidad de orden n (ojo n≠1)

$$\frac{1}{(n-1)[A]_t^{n-1}} = \frac{1}{(n-1)[A]_0^{n-1}} + kt$$

$$y = c + mx$$

3. Análisis de datos cinéticos

- Reacciones de Orden 0

$A \xrightarrow{k} B$, la velocidad de desaparición de A es:

$$v = \frac{-d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$$

Reordenando variables:

$$-d[A] = kdt$$

$$t=0, [A] = [A]_0$$

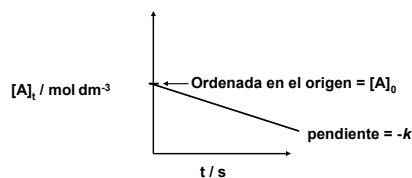
$$t=t, [A] = [A]_t$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = k \int_0^t dt \Rightarrow [A]_t = [A]_0 - kt$$

$$y = c + mx$$

3. Análisis de datos cinéticos

$$[A]_t = [A]_0 - kt$$



3. Análisis de datos cinéticos

Para una reacción simple: $A \rightarrow \text{Prod.}$, se midió la evolución de la [A] con el tiempo, obteniéndose los datos:

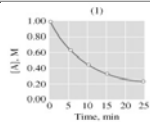
t (min)	0	5	10	15	25
[A] (M)	1.0	0.63	0.46	0.36	0.25

Determinar el orden de reacción y el valor de la constante de velocidad. (Petrucci 15.8)

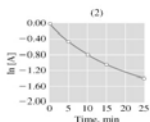
Comprobamos el orden, representando: [A] frente a t Orden 0
 $\ln[A]$ frente a t..... Orden 1
 $1/[A]$ frente a t..... Orden 2

3. Análisis de datos cinéticos

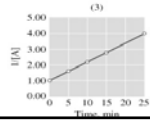
Orden 0: Representar [A] frente a t



Orden 1: Representar Ln[A] frente a t



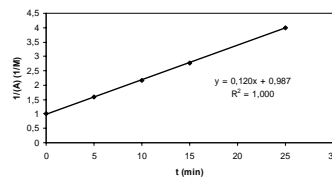
Orden 2: Representar 1/[A] frente a t



3. Análisis de datos cinéticos

Comprobamos (ver diapositiva anterior) que la representación de $1/[A]$ frente a t es recta, por tanto

ORDEN 2



$$k = 0,12 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$k = 0,002 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 0,002 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

3. Análisis de datos cinéticos

Método de Aislamiento:

Esta técnica simplifica la ley de velocidad, poniendo todos los reactivos, excepto uno, en gran exceso

La dependencia de la velocidad con cada reactivo puede ser encontrada, aislando cada uno de ellos, manteniendo todas las demás en gran exceso

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

Si B está en exceso, $[B] \gg [A]$.

Al final de la reacción (cuando se haya consumido A)

La concentración de B no habrá cambiado mucho

$$[B] \cong [B]_0$$

3. Análisis de datos cinéticos

En este caso, la ley de velocidad queda

$$v = k'[A]^m, \text{ donde } k' = k[B]_0^n$$

Si $m = 1$, se dice que la reacción es de pseudo-primero orden

Intercambiando los papeles de A y B, n puede ser encontrado de igual forma

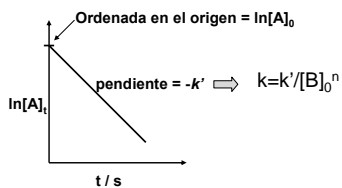
k puede ser finalmente evaluada usando los datos experimentales junto a los valores ya conocidos de m y n

3. Análisis de datos cinéticos

Por ejemplo, si la reacción es de pseudo-primer orden respecto de A

$$v = k'[A], \text{ donde } k' = k[B]_0^n$$

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - k't$$



3. Análisis de datos cinéticos

Tiempos de vida media:

El tiempo de vida media, $t_{1/2}$, de una reacción es el tiempo necesario para que la concentración de un reactivo disminuya hasta la mitad de su valor inicial.

3. Análisis de datos cinéticos

- Reacciones de primer orden –

Para una reacción de primer orden: $\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$

$$t = 0, [A] = [A]_0$$

$$t = t_{1/2} \text{ (vida media), } [A]_{t_{1/2}} = [A]_0/2$$

Substituyendo en la expresión anterior,

$$\ln([A]_0/2) = \ln[A]_0 - kt_{1/2}$$

$$\ln([A]_0/2) - \ln[A]_0 = -kt_{1/2}$$

$$\ln\left(\frac{[A]_0/2}{[A]_0}\right) = -kt_{1/2}$$

$$\ln\left(\frac{1}{2}\right) = -kt_{1/2} \quad \ln 1 - \ln 2 = -kt_{1/2}, \text{ siendo } \ln 1 = 0$$

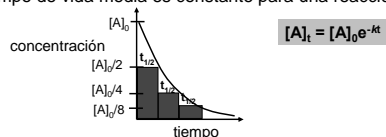
Por lo tanto, $\ln 2 = kt_{1/2}$

3. Análisis de datos cinéticos

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{o} \quad t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

> Para una reacción de primer orden, el tiempo de vida media es independiente de la concentración de reactivo pero depende de k .

> El tiempo de vida media es constante para una reacción de orden 1



3. Análisis de datos cinéticos

• Reacciones de Segundo orden –

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

$$t = 0, [A] = [A]_0$$

$$t = t_{1/2}, [A]_{1/2} = [A]_0/2$$

$$\frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2}$$

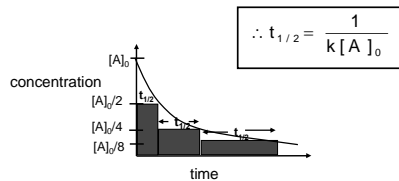
$$\frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2} \quad \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

$$\therefore t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

Así $t_{1/2}$ para reacciones de 2º orden depende de la concentración inicial

3. Análisis de datos cinéticos

Por lo tanto, concentraciones iniciales mayores implican tiempos de vida media menores (la reacción es más rápida)



3. Análisis de datos cinéticos

Ejemplo de aplicación:

Para una reacción de primer orden, a 27°C, la concentración de reactivo se reduce a la mitad en 5000 s. Calcular:

- la constante de velocidad
- el tiempo necesario para que la concentración se reduzca a la cuarta parte de su valor inicial.

a.- En las reacciones de orden 1: $t_{1/2} = \ln 2/k_A$

Luego: $k = 0.693/5000 = 1.39 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

b.- Se necesitarán 2 periodos de vida media, es decir

10000 s

4. Cinéticas Complejas

En general, las cinéticas son más complejas, veremos algunos de los casos más simples.

* **Reacciones Reversibles** $A \rightleftharpoons B$

* **Reacciones Competitivas** $A \begin{matrix} \rightarrow B \\ \rightarrow C \end{matrix}$

* **Reacciones Consecutivas** $A \rightarrow B \rightarrow C$

4. Cinéticas Complejas

REACCIONES OPUESTAS O REVERSIBLES

Cuando las reacciones se acercan al equilibrio, el proceso inverso se hace más importante, hasta igualar al directo.

El caso más sencillo es el de 2 reacciones opuestas de primer orden:



4. Cinéticas Complejas

En este caso, la velocidad global es la suma de las de los 2 procesos. Si a $[A]_0$ le llamamos a y (a-x) a $[A]$:

$$dx / dt = k_1(a-x) - k_{-1}(x)$$

La velocidad global en el equilibrio es 0. Por tanto, si llamamos x_e a $[B]_{eq}$:

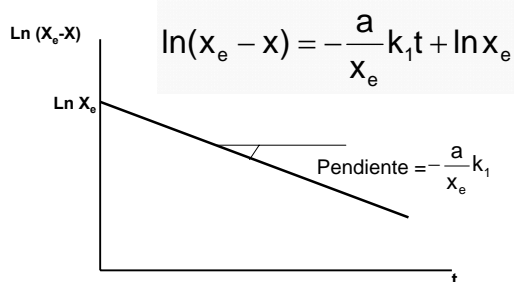
$$k_1(a-x_e) - k_{-1}(x_e) = 0$$

Integrando, obtenemos la ley de velocidad global:

$$\frac{x_e}{a} \ln \frac{x_e}{x_e - x} = k_1 t$$

4. Cinéticas Complejas

REACCIONES OPUESTAS O REVERSIBLES



4. Cinéticas Complejas

Reacciones Competitivas o Paralelas

Cuando consideramos el caso más sencillo, dos reacciones competitivas de orden 1:



Las velocidades de formación de B y C serán, respectivamente:

$$\begin{aligned} d[B] / dt &= k_1[A] \\ d[C] / dt &= k_2[A] \end{aligned}$$

La velocidad global de desaparición de A, es la suma de las dos:

$$-d[A] / dt = k_1[A] + k_2[A] \quad d[A] / dt = -(k_1 + k_2)[A]$$

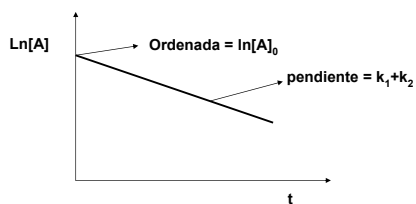
Las cantidades relativas de B y C que se forman se obtienen dividiendo las dos velocidades:

$$d[B] / d[C] = k_1 / k_2$$

4. Cinéticas Complejas

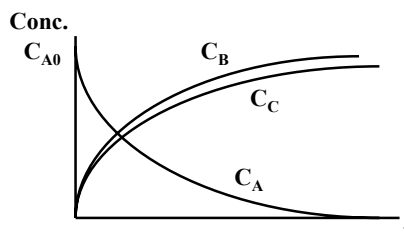
$$\ln[A] = \ln[A]_0 - (k_1 + k_2)t$$

$$\ln(a - x) = \ln a - (k_1 + k_2)t$$



4. Cinéticas Complejas

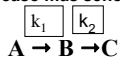
$$\ln[A] = \ln[A]_0 - (k_1 + k_2)t$$



4. Cinéticas Complejas

Reacciones consecutivas

Cuando consideramos el caso más sencillo, dos reacciones consecutivas de orden 1:



Las velocidades de aparición y/o desaparición de las 3 especies serán, respectivamente:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k_1[A] \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_2[B] \\ \frac{d[B]}{dt} &= k_1[A] - k_2[B] \end{aligned}$$

4. Cinéticas Complejas

A desaparece según una cinética de orden 1

B empieza creciendo con cinética de orden 1 pero, a medida que aumenta [B], aumenta su velocidad de desaparición, llegando a ser mayor que la de aparición: Crece hasta un máximo y después va disminuyendo.

C aparece según una cinética de orden 1 pero, como el reactivo es B tiene una conc. inicial 0, parece como si hubiese un periodo inicial de *inducción*.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

