



Cinética Química

Profra. Silvia E. Castillo Blum

EL AREA DE LA CINETICA QUIMICA

La química se puede dividir en forma arbitraria en el estudio de estructuras, equilibrios y velocidades de reacción.

La estructura está descrita en forma precisa por la mecánica cuántica, los fenómenos de equilibrios por la mecánica estadística y la termodinámica y, el estudio de las velocidades de reacción es el área de la cinética.

La cinética se puede subdividir en la cinética física que estudia los fenómenos físicos tales como la difusión y la viscosidad

y la cinética química, que estudia las velocidades de las reacciones químicas (que incluye tanto cambios de enlaces covalentes como no covalentes).

En los cursos de termodinámica se aprendió que las propiedades de estado dependen solamente de los estados inicial y final de un sistema.

Consecuentemente la termodinámica no puede proporcionar ninguna información respecto a los estados por los que pasa un sistema.

Estos estados intermedios constituyen el área de estudio de la cinética química.

Las propiedades de un sistema en equilibrio no cambian con el tiempo, por lo que el tiempo no es una variable termodinámica.

Un sistema sin constricciones y que no se encuentra en equilibrio cambia espontáneamente con el tiempo, de forma que los estudios tanto teóricos como experimentales de estos cambios incluyen al tiempo como una variable.

La presencia del tiempo como un factor en la cinética química añade tanto interés como dificultad a esta área de la química.

El tiempo como un concepto físico o filosófico es extremadamente etéreo.

En la cinética química hay una noción pragmática del tiempo, como una cuarta dimensión lineal (las primeras tres son espaciales), cuyo valor inicial ($t = 0$) se puede fijar experimentalmente.

El experimentador lo puede fijar por ejemplo, al mezclar dos soluciones y persiste como variable hasta que el experimentador deja de observar la reacción, o hasta el “tiempo infinito”, que es el tiempo en que la reacción se ha llevado prácticamente completa.

Usos de la cinética química.

¿Qué sucede entre los estados inicial (reactivos) y final (productos)? Una respuesta a esta pregunta constituye una descripción del mecanismo de reacción. El estudio de los mecanismos de reacción es una aplicación importante de la cinética química.

La cinética también se puede aplicar a la optimización de las condiciones de un proceso, por ejemplo en la síntesis en química orgánica, en reacciones analíticas y en la manufactura química.

Otro uso práctico de la cinética es la determinación y control de la estabilidad de los productos comerciales, farmacéuticos, pinturas.

EL ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE REACCION.

Definición de mecanismo de reacción.

Considere la reacción en un solo paso:



Los componentes del lado izquierdo son los reactivos, los del lado derecho corresponden al estado final o productos.

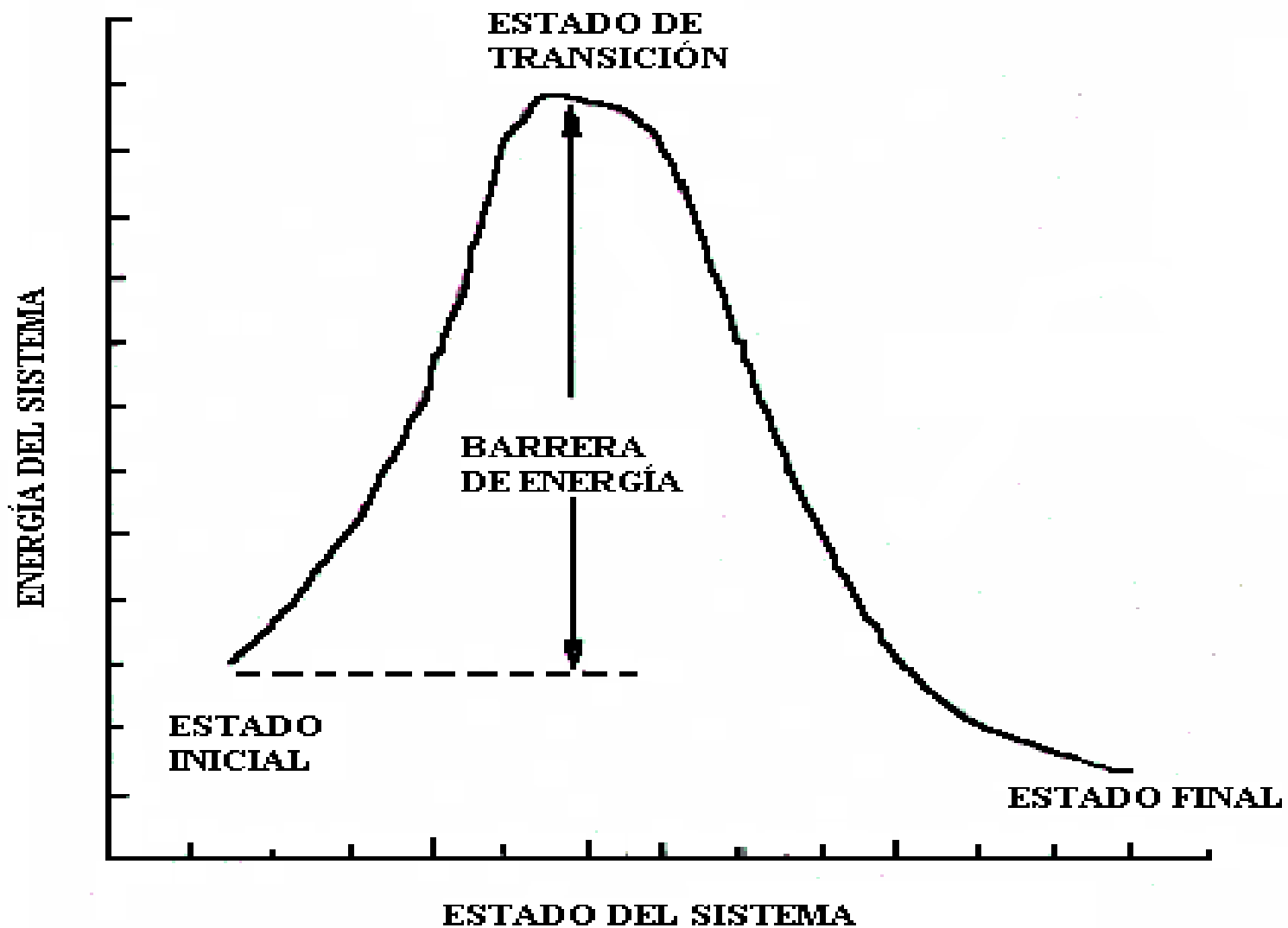
Por experiencia, muchas veces los reactivos no se transforman inmediatamente en productos; reactivos presentan cierta estabilidad.

Esta resistencia a reaccionar se debe a la energía necesaria para pasar de reactivos a productos.

Podemos imaginar que el sistema reactivo sigue una trayectoria y que pasa a través de un máximo que se encuentra en algún lado entre los estados inicial y final.

Esta posición de máxima energía se conoce como estado de transición de la reacción, la diferencia de energía entre el estado de transición y el estado inicial es la barrera de energía de la reacción.

Una reacción de un solo paso tiene un solo estado de transición y tal proceso se llama una reacción elemental.



Muchas de las reacciones químicas (globales) consisten de dos o más reacciones elementales, cuya combinación es una reacción compleja.

El diagrama muestra una reacción compleja compuesta por dos reacciones elementales.

La especie caracterizada por un mínimo en la curva es un intermediario inestable, no se trata de un estado de transición dado que no se encuentra en un máximo.



Este intermediario se puede considerar como un producto de la primera reacción y un reactivo de la segunda.

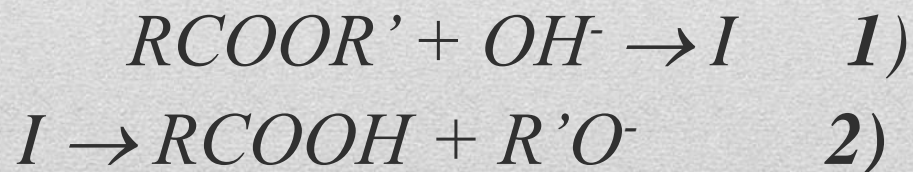
Un mecanismo de reacción postulado es una descripción de todas las reacciones elementales que contribuyen (esquema cinético), así como de una descripción de las estructuras (electrónicas y químicas) y la estereoquímica del estado de transición para cada reacción elemental.

Ejemplo, hidrólisis alcalina de un éster:



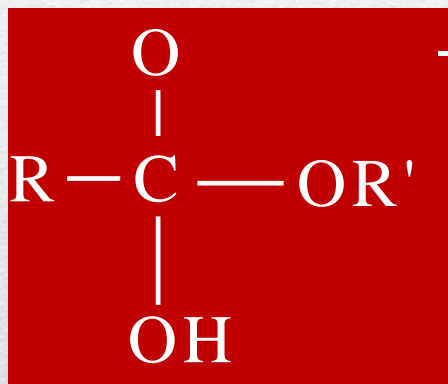
Muchos estudios experimentales sugieren que se trata de una reacción compleja.

Los pasos esenciales se muestran en el siguiente esquema cinético:



Una tercera reacción rápida, transferencia de protones genera concentraciones de equilibrio entre $\text{RCOO}^- + \text{R}'\text{OH}$.

I representa un intermediario cuya estructura se muestra a continuación:



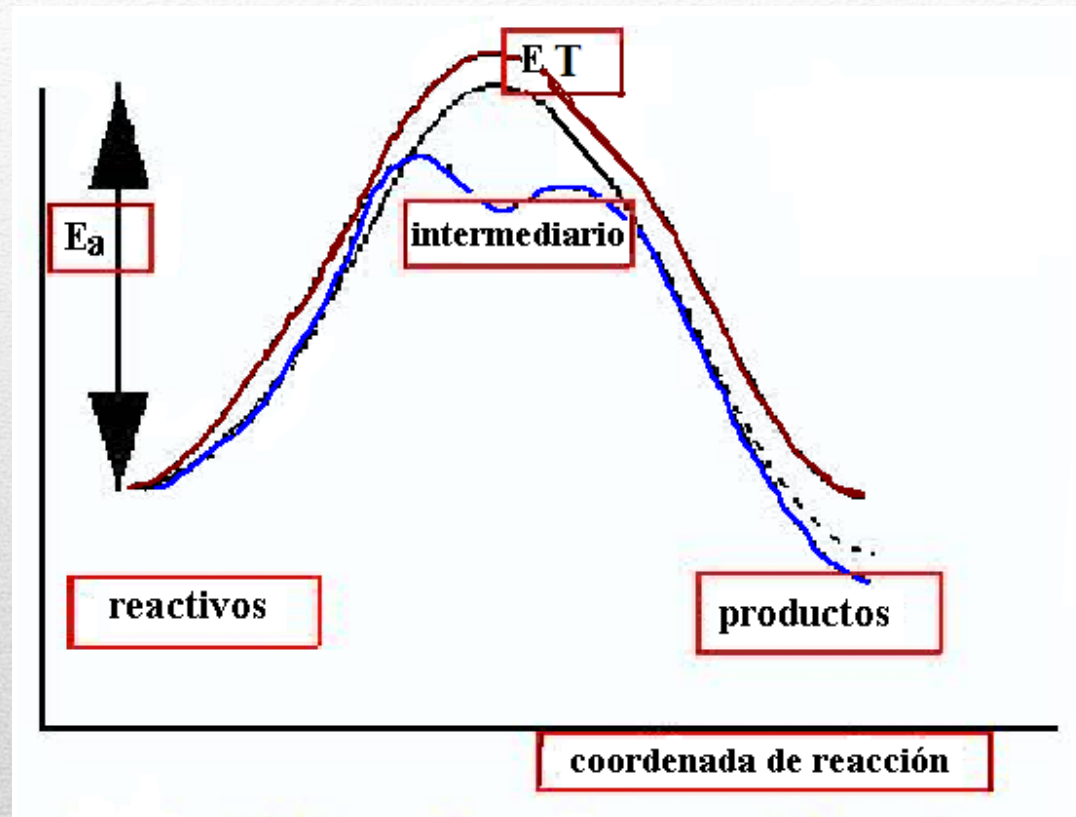
Esta descripción nos proporciona información, mediante estructuras convencionales, acerca de la constitución de los reactivos, productos e intermediario.

Es posible intentar mostrar una distribución y flujo de electrones del estado de transición.

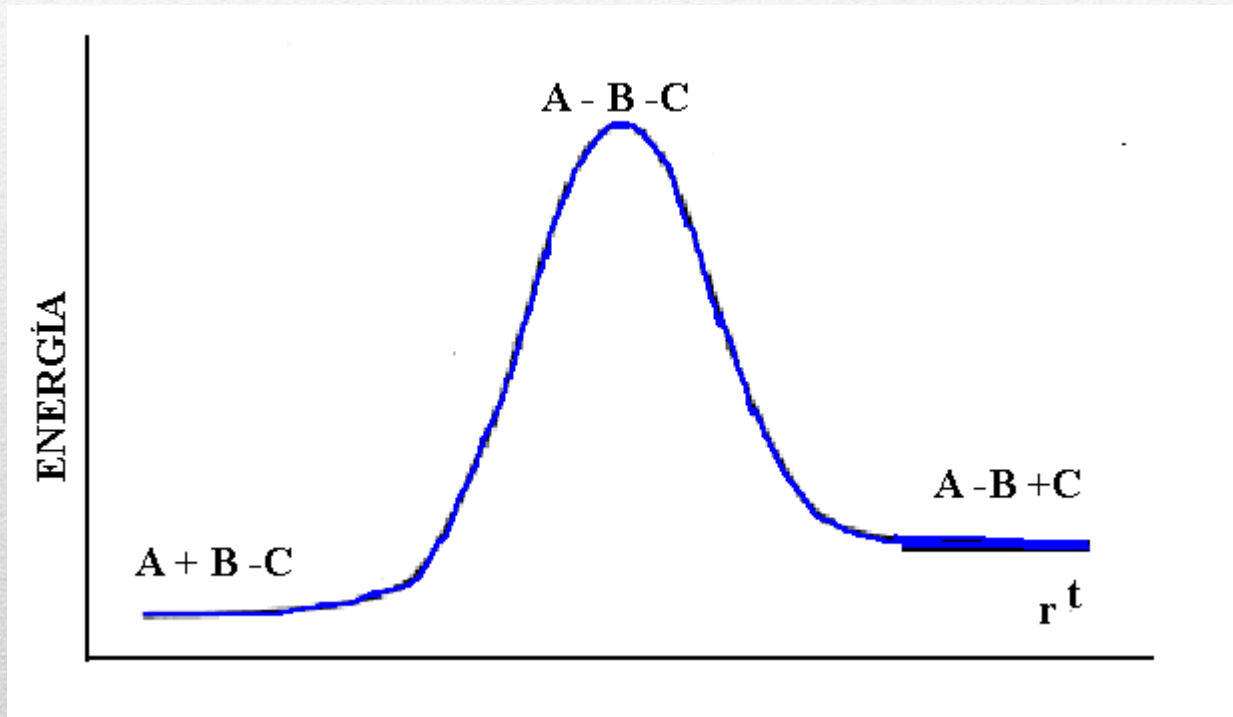
Sin embargo, debe tomarse en cuenta que se puede tener una idea burda de la distribución electrónica en esta especie siempre que se cumpla con los requisitos de que las cargas parciales deben igualar la suma de carga correctamente, lo mismo que los enlaces parciales

En un nivel más profundo, el mecanismo de reacción requiere de un tratamiento cuantitativo de los cambios energéticos en la trayectoria de la reacción y una descripción mecánica cuántica de la estructura del estado de transición.

Coordenada de reacción



Coordenada de reacción



Coordenada de reacción

METODOS PARA ESTUDIAR LOS MECANISMOS.

La cinética química es el método experimental eminente para abordar el estudio de los mecanismos dado que la velocidad de una reacción está relacionada con la altura de la barrera energética de la trayectoria de reacción.

Otro tipo de información es útil y aún esencial:

Estructura de reactivos y productos. Es importante conocer la estructura de reactivos y productos, sin embargo, es necesario tener cuidado de que los compuestos caracterizados sean realmente los productos de la reacción en estudio.

- 1. Puede suceder, que los productos deseados cambien rápidamente debido a que se formen los productos termodinámicamente estables.*
- 2. Curso estereoquímico de la reacción. Ha resultado importante por ejemplo en la elucidación entre mecanismos S_N1 y S_N2 para sustitución nucleofílica en átomos de carbono saturados.*
- 3. Presencia y naturaleza de intermediarios. Cuando se demuestra la existencia de un intermediario se prueba que una reacción es compleja.*

A veces, es posible aislar un intermediario, cuando es suficientemente estable, sin embargo, en la mayoría de las ocasiones únicamente se detecta por métodos físicos.

4. Sustitución isotópica.

El papel de la cinética

Establecida la estequiometría de una reacción, la cinética química buscará establecer el esquema de reacción, e.d., descomponer la reacción global en sus reacciones elementales.

En el proceso de establecer el esquema cinético, los estudios de velocidad determinan los efectos de las diversas variables posibles: temperatura, presión, concentraciones de los reactivos, fuerza iónica, disolvente y efectos de las superficies

Esta parte de la investigación cinética constituye la descripción fenomenológica del sistema.

El siguiente nivel busca una descripción molecular y nuevamente la cinética hace una contribución:

proporciona información tanto del aspecto energético de la reacción, como la composición del estado de transición.

Por lo que, cualquier mecanismo propuesto debe ser consistente con la evidencia cinética.

- *Una vez que se conocen los estados inicial y final de una reacción elemental (descripción termodinámica), se pueden proponer una infinidad de rutas para que ocurra; la cinética intenta eliminar la mayoría de estas posibilidades y sugerir la más factible.*

CINÉTICA QUÍMICA EXPERIMENTAL

Las velocidades de reacción

Nos referiremos básicamente a sistemas cerrados, es decir, aquellos en los que ni se gana ni se pierde materia durante el periodo de observación.

La ecuación (1) representa cualquier reacción química balanceada, A_i representa reactivos y productos, ν_i es negativo para reactivos y positivo para productos.

$$0 = \sum_i \nu_i A_i \quad (1)$$

Si n_i representa la cantidad de sustancia i en moles, y ξ el avance de reacción se define (2):

$$\xi = \frac{n_i - n_i^o}{\nu_i} \quad (2)$$

donde n_i^o es la cantidad de sustancia en el tiempo cero. La velocidad de reacción es:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (3)$$

Para cinética en solución, trabajamos en general con sistemas a volumen constante, por lo que es conveniente emplear unidades de concentración molar. Si se dividen ambos lados de la ecuación (3) entre el volumen V , tenemos:

$$\frac{d(\xi / V)}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} = v \quad (4)$$

donde v es la velocidad de reacción por unidad de volumen y c_i es la concentración molar de la sustancia i . Generalmente se conoce como la velocidad de reacción, o la rapidez de reacción

La derivada $\frac{dc_i}{dt}$ es también una velocidad, pero la omisión del coeficiente estequiométrico puede llevar a ambigüedad. Considere la reacción:



Si se aplica la ecuación (4), se tiene:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{3} \frac{dc_P}{dt} \quad (5)$$

Es necesario incluir el coeficiente estequiométrico o al menos especificar con claridad qué definición de velocidad se usa.

Note que la convención del signo de i (reactivos o productos) asegura que la velocidad de reacción es una cantidad positiva.

Ecuaciones de velocidad y ecuaciones estequiométricas

Las velocidades de reacción casi siempre dependen de las concentraciones de los reactivos y (para las reacciones reversibles) de las concentraciones de los productos.

La relación funcional entre la velocidad de reacción y las concentraciones del sistema (generalmente a temperatura, presión y demás condiciones ambientales constantes) se llama ecuación de velocidad o ley de velocidad.

La interpretación de los datos cinéticos se basa principalmente en un hallazgo empírico llamado la “Ley de acción de masas”:

en una solución diluída la velocidad de una reacción elemental es proporcional a las concentraciones de los reactivos, elevados a las potencias de sus coeficientes estequiométricos y es independiente de otras concentraciones y reacciones.

Así para la reacción elemental:



su ley de velocidad, de acuerdo a la ley de acción de masas es

$$v = k c_A c_B \quad \text{o} \quad v = k [A][B]$$

En forma semejante para la reacción elemental reversible:



$$v = k_f c_A - k_r c_B$$

Dado que tanto la reacción hacia la derecha como hacia la izquierda deben cumplir con el requisito de la ley de acción de masas. Para reacciones elementales la ley de velocidad se puede deducir del coeficiente estequiométrico de la ecuación.

Las reacciones elementales se pueden describir por su molecularidad, que especifica el número de reactivos que están involucrados en el paso lento de la reacción. Por ejemplo si un reactivo se descompone en forma espontánea para dar productos en un solo paso:



se denomina reacción unimolecular

un ejemplo es la reacción: $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$

Si en una reacción dos reactivos A y B reaccionan para dar productos se trata de una reacción bimolecular



Una reacción elemental es aquélla en que la molecularidad y el orden global de la reacción son los mismos. De esta forma, una reacción elemental bimolecular es de segundo orden, una termolecular, de tercer orden, etc.

Otra diferencia entre molecularidad y orden es que la molecularidad solamente puede tomar valores enteros 0, 1, 2, mientras que el orden se determina experimentalmente y puede no tomar valores enteros, negativos, fraccionarios, positivos, etc.

Constantes de velocidad de reacción.

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

donde k se llama constante de velocidad, independiente de las concentraciones.

Constantes de velocidad de reacción.

La constante de proporcionalidad k en la ecuación:

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

se denomina constante de velocidad de reacción, el exponente m es el orden de la reacción con respecto al reactivo A y n el orden con respecto al reactivo B. El orden global de la reacción es simplemente $p = m+n$. Una expresión general para la velocidad de una reacción que incluye K componentes es:

$$v = k \prod_{i=1}^K c_i^{n_i} \quad (6)$$

Las dimensiones de la constante k son:

$$[\text{concentración}]^{-(p-1)} [\text{tiempo}]^{-1}$$

de esta forma, para una reacción de segundo orden $m = n = 1$, de acuerdo con la ecuación las (6) sus dimensiones son:

$[\text{concentración}]^{-1} [\text{tiempo}]^{-1}$, lo que en el SI (sistema internacional de unidades) corresponde a $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Note que en literatura más antigua se utilizan las unidades $\text{litro mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ y para reacciones en fase gaseosa se emplea $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ o $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$.

LEYES DE VELOCIDAD PARA REACCIONES

ELEMENTALES.

Se ha definido la velocidad de una reacción en términos de concentraciones, órdenes y constantes de velocidad.

Enseguida se considerará el comportamiento con respecto al tiempo de la concentración de los reactivos en reacciones elementales con órdenes simples.

El comportamiento con respecto al tiempo se determina integrando la ley de velocidad para una expresión de velocidad particular.

Reacciones de orden cero.

La ley de velocidad para una reacción de orden cero es:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k \quad (7)$$

Las reacciones de orden cero se encuentran más frecuentemente en reacciones heterogéneas en superficies.

La velocidad de reacción en este caso es independiente de la concentración de la sustancia reactiva. Para encontrar el comportamiento con el tiempo de esta reacción, la ecuación (7) se escribe en la forma diferencial

$$d[A] = -kdt \quad (8)$$

Cuando se integra (8) entre los límites t_1 y t_2 , y asumiendo que la concentración de la sustancia reaccionante es $[A]_0$ en t_1 y para $t_2 = t$ es $[A]_t$, por lo que la ecuación (8) queda:

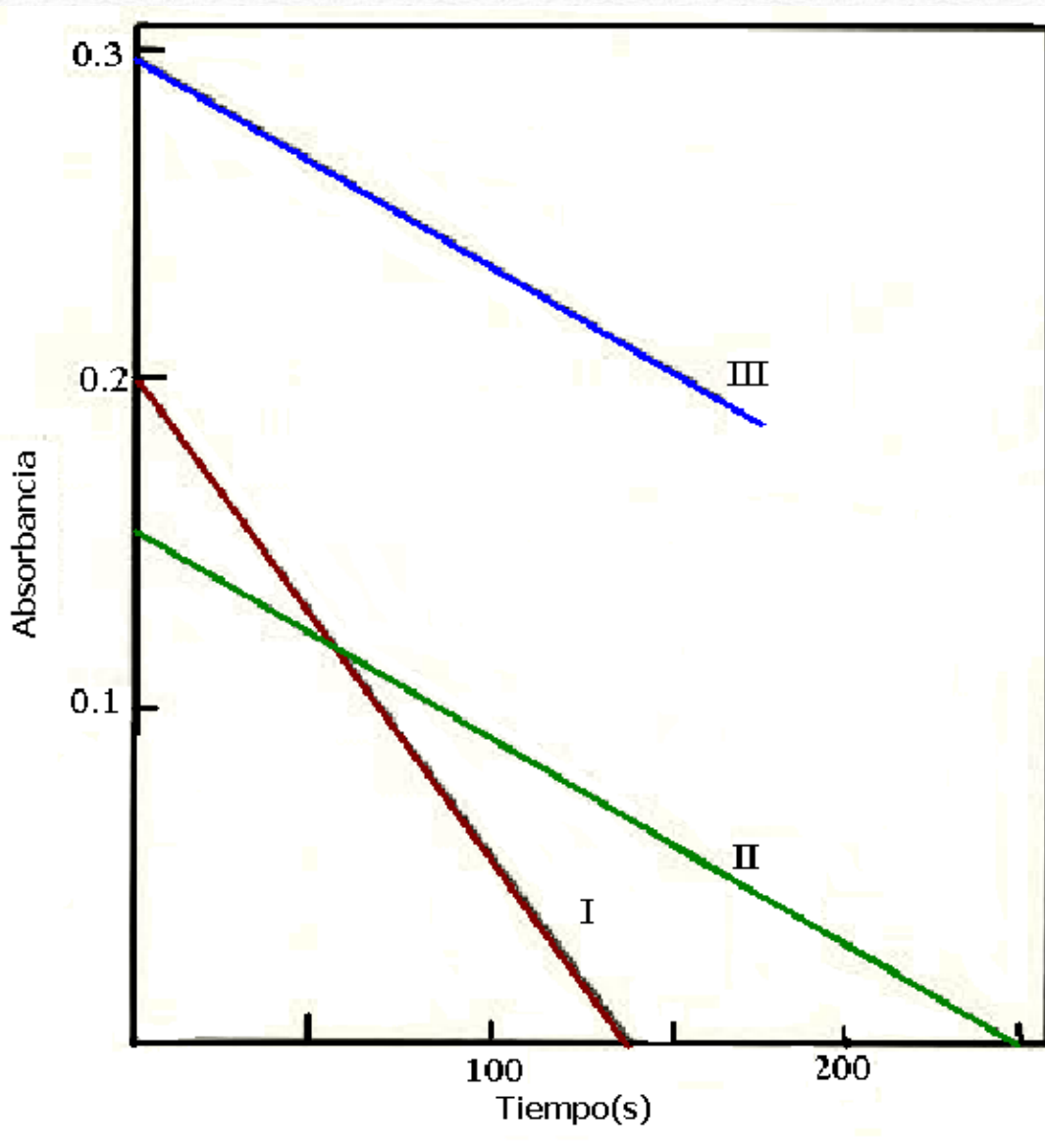
$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -k \int_{t_1=0}^{t_2=t} dt \quad (9)$$

$$[A]_t - [A]_0 = -k(t - 0) \quad (10)$$

$$[A]_t = [A]_0 - kt \quad (11)$$

Una gráfica de $[A]$ contra tiempo da una línea recta cuya pendiente es $-k$ y el valor de la ordenada al origen es $[A]_0$.

Gráficas para reacción de orden cero



Reacciones de primer orden

Una reacción de primer orden es aquélla en la que la velocidad de reacción depende únicamente de un reactivo.

Por ejemplo, la isomerización de isocianuro de metilo, CH_3NC :



Este tipo de reacciones se pueden representar como



y la velocidad de desaparición de A se puede escribir de la siguiente manera:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (12)$$

Note que la reacción es de orden 1 con respecto al reactivo A. Por lo que, ya que solamente una molécula de A desaparece para producir una molécula de producto B, a es igual a 1, y la ecuación (12) queda:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (13)$$

Para resolver la ecuación diferencial se separan las variables y se integra:

$$-\ln [A] = kt + \text{constante} \quad (14)$$

$$-\int \frac{d[A]}{[A]} = k \int dt \quad (15)$$

Si se aplican las condiciones a la frontera, de forma que para $t=0$ para el tiempo inicial, el valor de A es

$[A]_0$, se puede eliminar la constante de integración de la ecuación (15):

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt \quad (16)$$

$$-(\ln [A]_t - \ln [A]_0) = kt \quad (17)$$

$$-\ln [A]_t = kt - \ln [A]_0 \quad (18)$$

Por lo que en la ecuación (15)

$$\text{constante} = -\ln [A]_0 \quad (19)$$

*La ecuación (18) se puede escribir en varias formas.
Algunas de las más comunes son:*

$$\left[\begin{array}{l} \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \\ \frac{[A]_t}{[A]_0} = e^{-kt} \\ [A]_t = [A]_0 e^{-kt} \end{array} \right] \quad (20)$$

Vale la pena recordar estas formas de la expresión de velocidad integrada para reacciones de primer orden.

A partir de las últimas dos formas de la ecuación 20 podemos determinar una constante de tiempo τ , que se conoce como el tiempo de decaimiento de la reacción y se define como el tiempo requerido para que la concentración disminuya $1/e$ de su valor inicial $[A]_0$, donde $e \approx 2.7183$, la base de los logaritmos naturales. El tiempo τ está dado por:

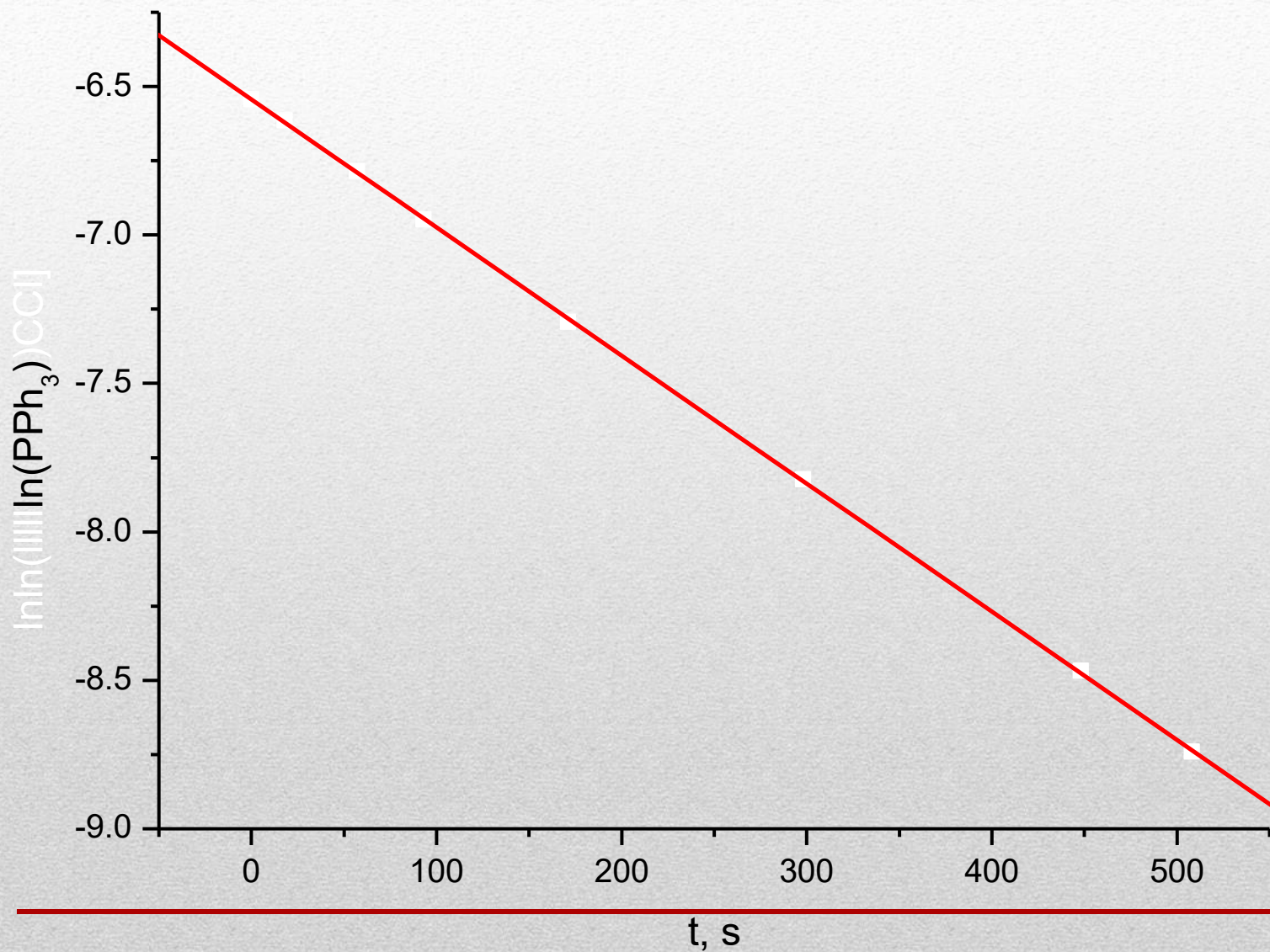
$$\tau = \frac{1}{k} \quad (21)$$

Cuando se determinan las constantes de velocidad experimentalmente, la forma integrada de la ley de velocidad se escribe generalmente en logaritmos base diez

$$\log_{10} [A]_t = \log_{10} [A]_0 - \frac{kt}{2.303} \quad (21)$$

una gráfica semilogarítmica de $[A]_t$ contra t dará una línea recta cuya pendiente corresponde a $-k/2.303$ y la ordenada al origen es $[A]_0$.

Gráfica de una Reacción de Primer Orden



Reacciones de segundo orden.

Hay dos casos de cinéticas de segundo orden. El primer caso es una reacción entre dos especies idénticas:



la expresión de velocidad para este caso es:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (22)$$

El segundo caso es una reacción global de segundo orden entre dos especies diferentes:



En este caso la reacción es de primer orden con respecto a cada uno de los reactivos

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (23)$$

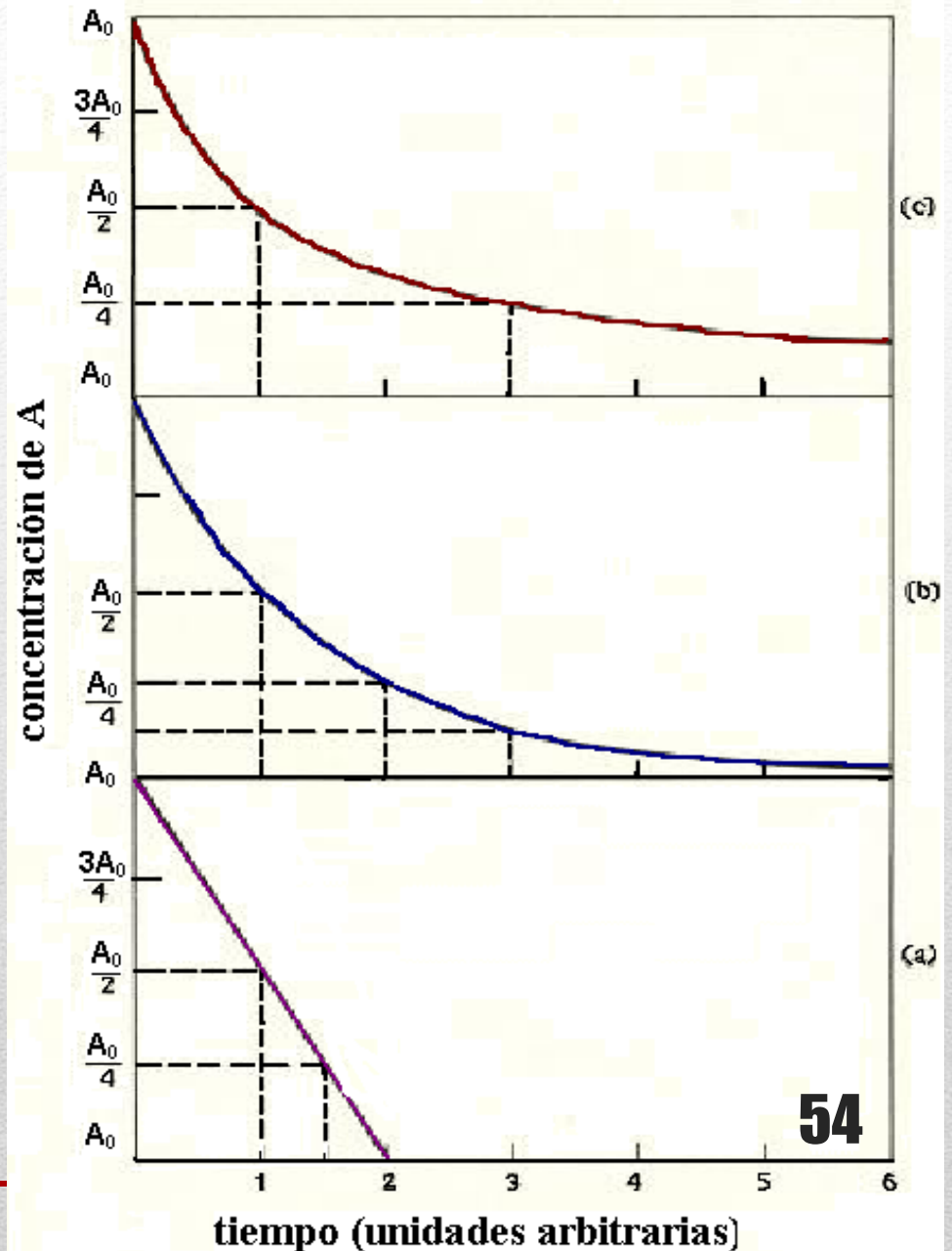
Note la aparición del coeficiente estequiométrico 1/2 en la ecuación (22), pero no en la (23).

Si integramos la ecuación (22), se obtiene

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = 2k \int_0^t dt \quad (24)$$

Gráficas de
concentración en
función del tiempo
para reacciones de

- a) Orden cero
- b) Orden uno
- c) Orden dos

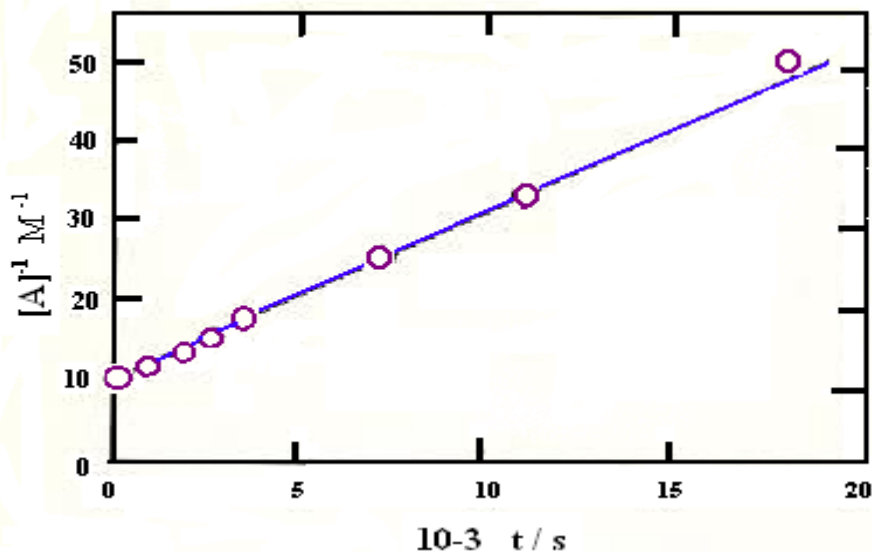


$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + 2kt \quad (27)$$

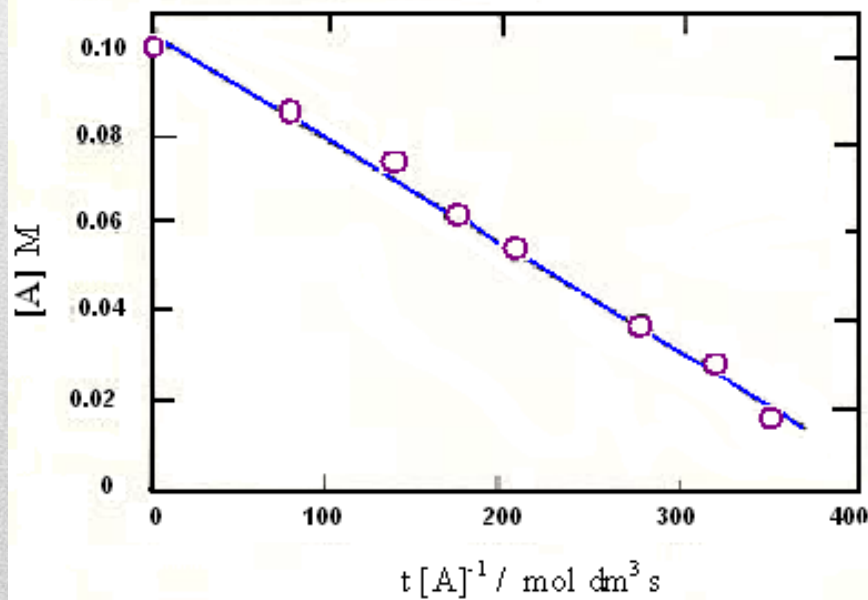
Una gráfica del inverso de la concentración de A contra tiempo debe dar una línea recta de pendiente igual a 2k y ordenada al origen $1/[A]_0$.

Para integrar la ley de velocidad del segundo caso, es definir una variable del progreso de la reacción x , de la siguiente manera:

$$x = ([A]_0 - [A]_t) = ([B]_0 - [B]_t) \quad (28)$$



Gráficas para reacciones de segundo orden



donde $[A]_0$ y $[B]_0$ son las concentraciones iniciales. La expresión de velocidad definida por la ecuación (23) se puede reescribir en términos de x de la siguiente manera:

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x) \quad (29)$$

Se integra entre límites:

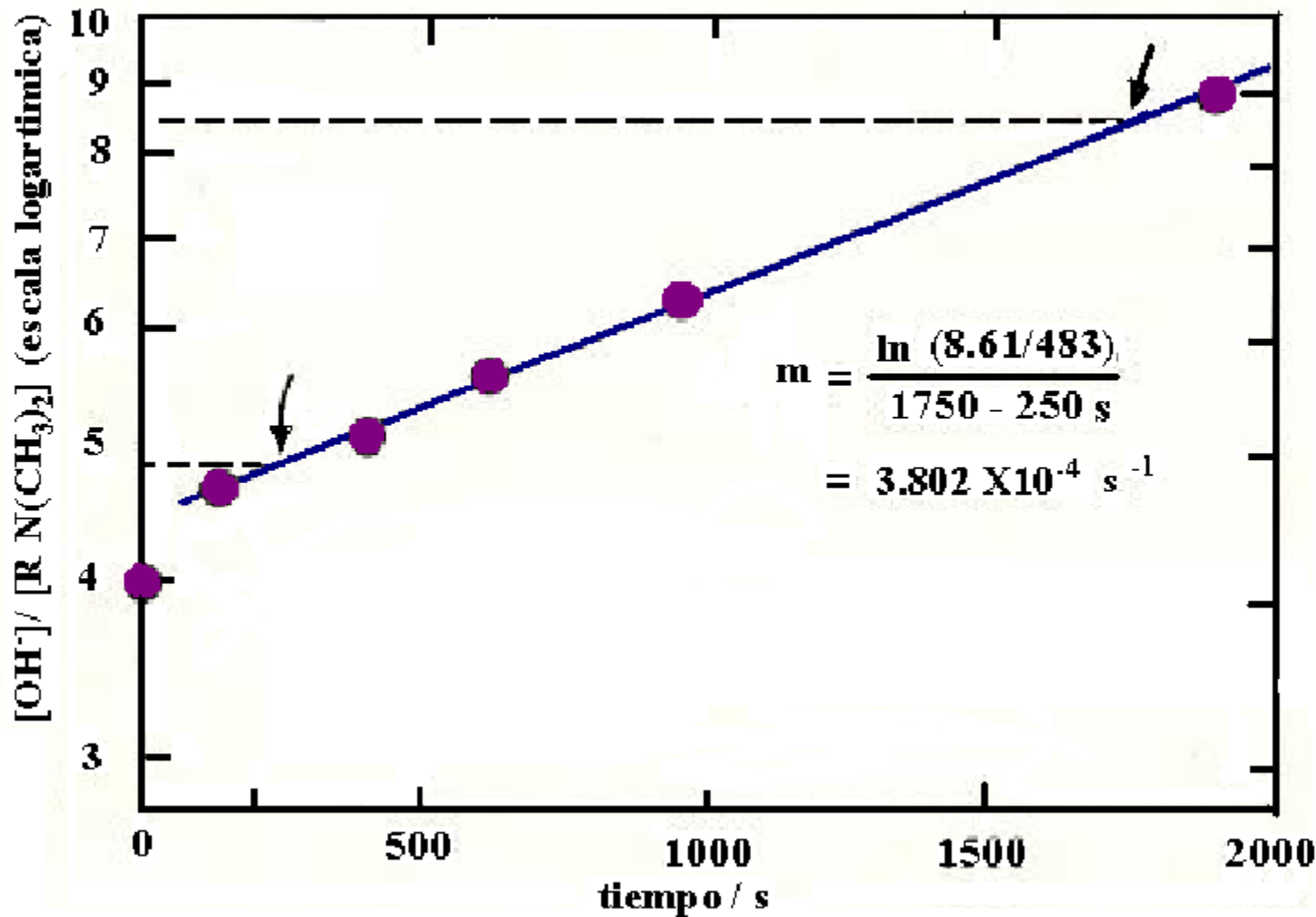
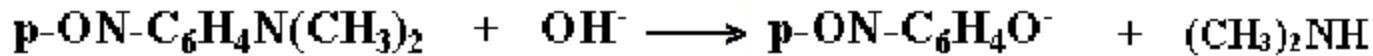
$$\int_{x(0)}^{x(t)} \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k \int_0^t dt \quad (30)$$

Para resolver la integral del lado izquierdo de la ecuación (30) se separan las variables y se utiliza el método de las fracciones parciales:

$$\int \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = \int \frac{dx}{([A]_0 - [B]_0)([B]_0 - x)} \quad (31)$$
$$- \int \frac{dx}{([A]_0 - [B]_0)([A]_0 - x)}$$

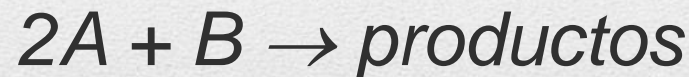
$$\frac{1}{([A]_0 - [B]_0)} \ln \left(\frac{[B]_0 [A]_t}{[A]_0 [B]_t} \right) = kt \quad (32)$$

Gráfica de segundo orden ($\log [B]/[A]$) vs t



Ecuaciones de tercer orden.

Hay tres tipos posibles de reacciones de tercer orden:



En el primer caso la ley de velocidad depende de la tercera potencia de un reactivo:

$$v = -\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^3 \quad (33)$$

Esta ley de velocidad se puede integrar fácilmente para obtener la solución:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right) = 3kt \quad (34)$$

$$\frac{1}{[A]^2} = \frac{1}{[A]_0^2} + 6kt \quad (35)$$

Una gráfica del inverso del cuadrado de la concentración de A contra t debe dar una línea recta de pendiente igual a 6k y ordenada al origen $1/[A]_0^2$.

El segundo caso es una reacción de segundo orden con respecto a A y primer orden con respecto a B. La ley de velocidad es:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2[B] \quad (36)$$

Una forma fácil de integrar la ecuación (36) es cuando las concentraciones iniciales de A y B son iguales. Al integrar la ley de velocidad para este caso, es conveniente introducir una variable de progreso, en forma semejante a lo que se hizo para las reacciones de segundo orden. Se define una variable de progreso y:

y con esta condición podemos reescribir la ecuación (36) en términos de y:

$$\frac{dy}{dt} = k([A]_0 - 2y)^2 ([B]_0 - y) \quad (37)$$

Reacomodando

$$\frac{dy}{([A]_0 - 2y)^2 ([B]_0 - y)} = k dt \quad (38)$$

Integrando por fracciones parciales

$$\frac{1}{([A]_0 - 2[B]_0)} \left(\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_t} \right) + \frac{1}{([A]_0 - 2[B]_0)^2} \ln \left(\frac{[A]_t [B]_0}{[A]_0 [B]_t} \right) = kt \quad (39)$$

El tercer caso es cuando se tiene una reacción que tiene dependencia de primer orden en cada uno de los componentes:

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k[A][B][C] \quad (40)$$

La integración se lleva a cabo por fracciones parciales y se deja como tarea.

Se encuentran en la literatura dos ejemplos de reacciones de tercer orden:

*El proceso de recombinación de tres cuerpos,
 $I + I + M \rightarrow I_2 + M$ ó; $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$.*

En estos casos el tercer cuerpo actúa para eliminar el exceso de energía de los reactivos recombinantes estabilizando los productos.

Otro ejemplo es la reacción en fase gaseosa:
 $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

Reacciones de cualquier orden.

No hay ejemplos en la literatura de reacciones de cuarto, quinto o mayor orden. El mayor orden de reacción que se ha encontrado empíricamente es tercero. Sin embargo, en forma general la expresión de velocidad es:

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad (41)$$

Una integración simple de esta expresión da como resultado:

$$\frac{1}{(n-1)} \left(\frac{1}{[A]_t^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right) = kt \quad (42)$$

que se puede reescribir como:

$$\frac{1}{[A]_t^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} = (n-1)kt \quad (43)$$

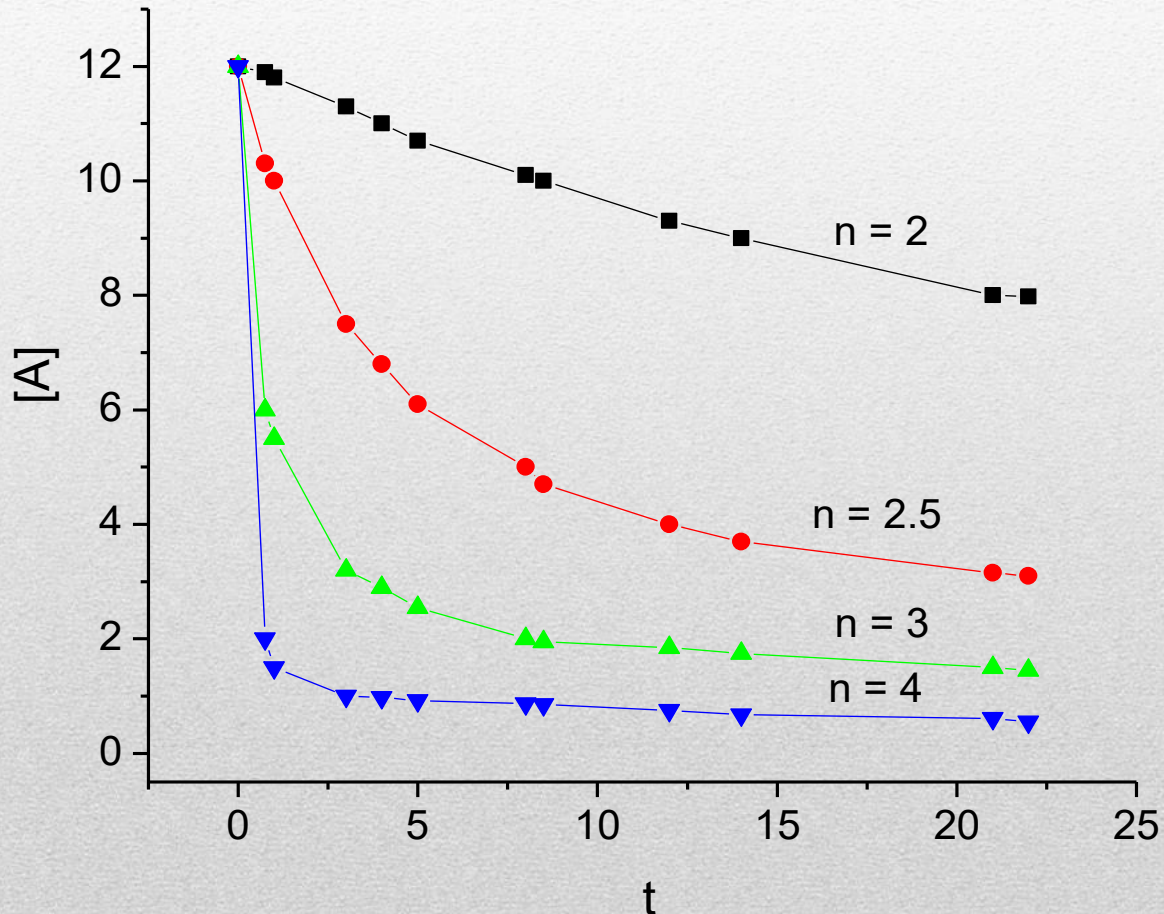
La ecuación (43) es válida para cualquier valor excepto $n = 1$.

En la siguiente figura se muestra una gráfica de concentración contra tiempo para reacciones de diversos órdenes.

En el caso general no hay una gráfica simple que se pueda construir para probar el orden de una reacción, como puede hacerse para los casos de primer y segundo orden.

Gráfica de concentración en función del tiempo

Orden General



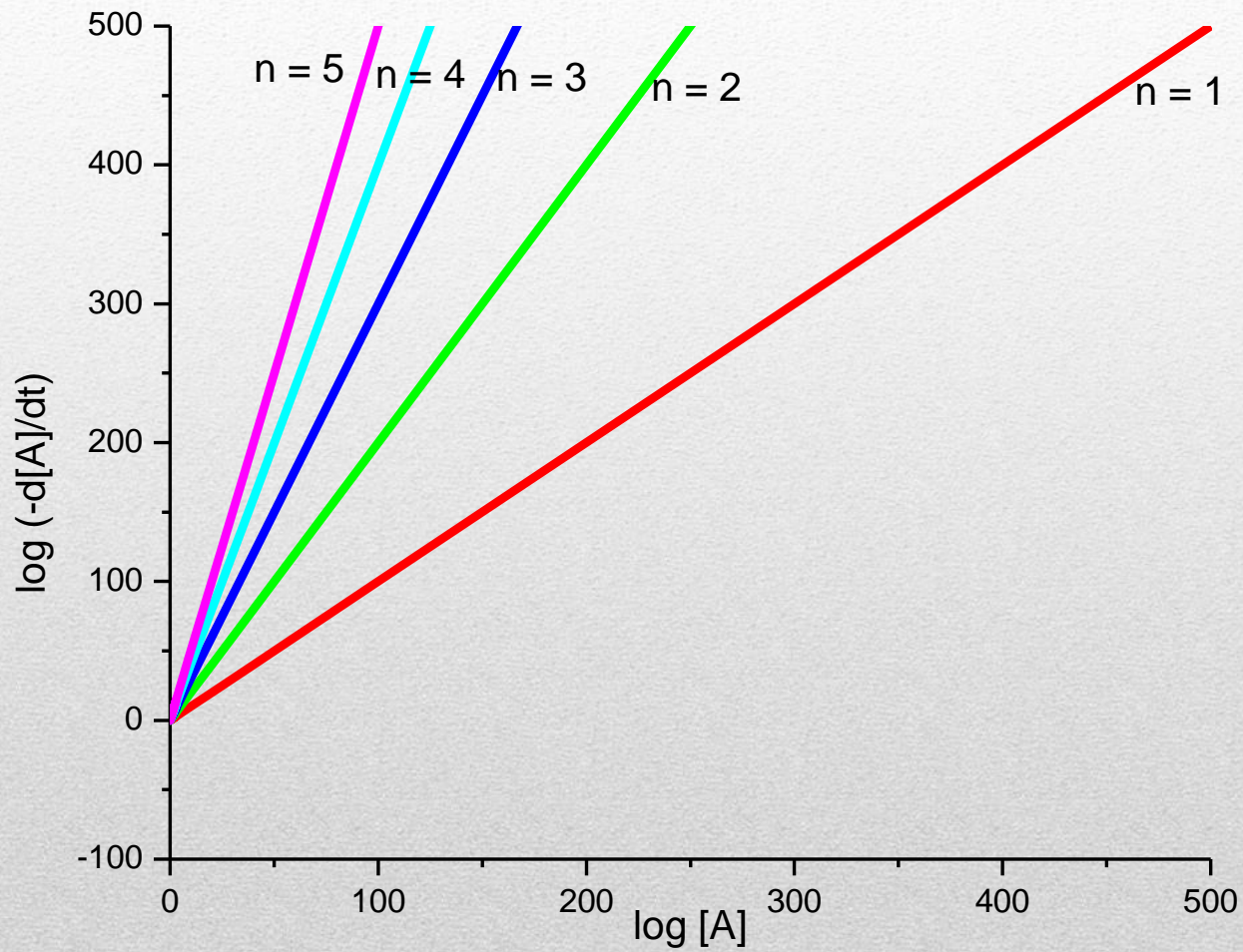
Cuando se desconoce el orden de una reacción, se puede construir una gráfica de Van't Hoff para deducirlo.

En una gráfica de Van't Hoff, se grafica el logaritmo de la velocidad en función del logaritmo de la concentración del reactivo A.

Esto es equivalente a hacer una gráfica de la ecuación (41) en papel logarítmico. La pendiente de dicha gráfica nos da el orden n de reacción.

Ver la siguiente gráfica.

Gráfica de Van't Hoff



Reacciones de pseudo-orden.

Suponga que una reacción es de segundo orden:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (23)$$

Suponga adicionalmente que la concentración de B se mantiene esencialmente constante durante el periodo de observación del experimento, por lo que la ecuación de velocidad se puede escribir:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_{obs} [A] \quad (44)$$

en donde

$$k_{obs} = k[B] \quad (45)$$

En este caso se dice que la reacción de segundo orden se ha transformado en una de pseudo-primer orden.

La constante k_{obs} es una constante de velocidad de pseudo-primer orden, a la que en ocasiones se le simboliza como k_{ap} (constante de velocidad aparente de primer orden).

Si las concentraciones de todos los reactivos permanecen esencialmente constantes, se genera una reacción de pseudo-cero orden.

Esta capacidad de reducir el orden de reacción manteniendo una o más concentraciones constantes es una herramienta experimental muy valiosa, que permite a menudo la simplificación de

la cinética de la reacción. Es aún posible transformar una ecuación de velocidad complicada en una simple.

Existen varias formas de lograr esencialmente la constancia de la concentración del o los reactivos.

Si tomamos como ejemplo la ecuación (23) y fijamos las condiciones de forma que la concentración de B sea mucho mayor que la de A, es decir

$$[B] \gg \gg [A]$$

entonces mientras la concentración de A cambia de $[A]_0$ a $[A] = 0$, $[B]$ permanece esencialmente

constante en un valor igual a $[B]_0$. Por ejemplo, si $[B]_0 = 100 [A]_0$, $[B]$ disminuirá solamente 1% cuando la reacción haya terminado. Este cambio no es significativo para los métodos analíticos ordinarios.

Un segundo método para lograr constancia de un reactivo consiste en utilizar un sistema tampón o buffer, lo que por ejemplo puede mantener el pH constante.

Otro ejemplo es la reacción de disolución de primer orden de una sustancia en presencia de su fase sólida. Si la velocidad de disolución es mayor que la velocidad de reacción del soluto disuelto, la concentración del soluto

permanece constante debido al equilibrio de solubilidad y la reacción de primer orden se convierte en una de pseudo-cero orden.

Si el disolvente es un reactivo, éste se encuentra en gran exceso y no se observará su participación cinética. De esta forma, una reacción bimolecular de hidrólisis generalmente sigue una cinética de primer orden.

Peligro de trabajar bajo condiciones de pseudo-orden: alta concentración de una impureza que pueda ser reactiva y que esté contenida en el reactivo en exceso.

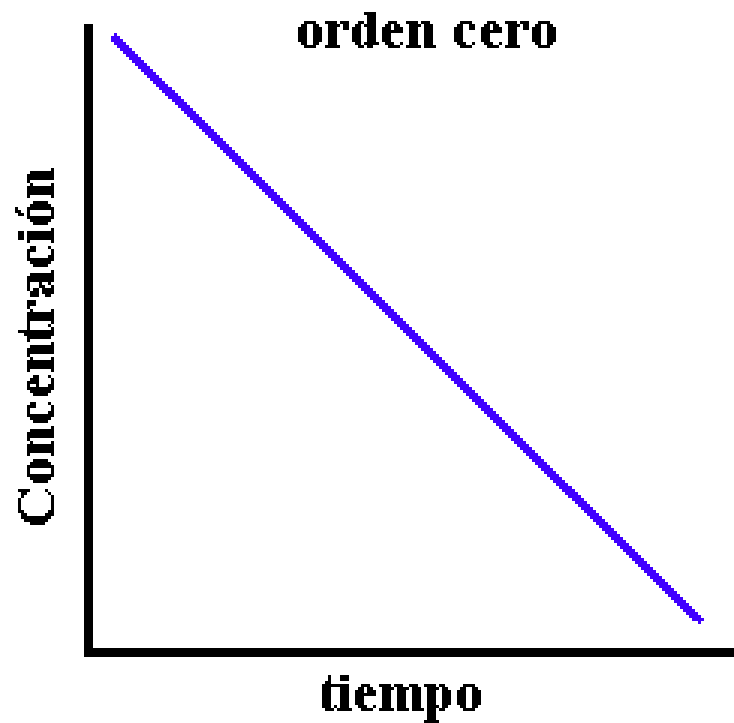
Debido a que las ecuaciones integradas para diversos órdenes enteros de una reacción muestran diferentes dependencias de la concentración con el tiempo, las gráficas de los datos de concentración contra tiempo proporcionarán generalmente el orden de la reacción, siempre que se haya estudiado el tiempo requerido para un avance suficiente de la reacción.

DETERMINACIÓN DEL ORDEN DE UNA REACCIÓN.

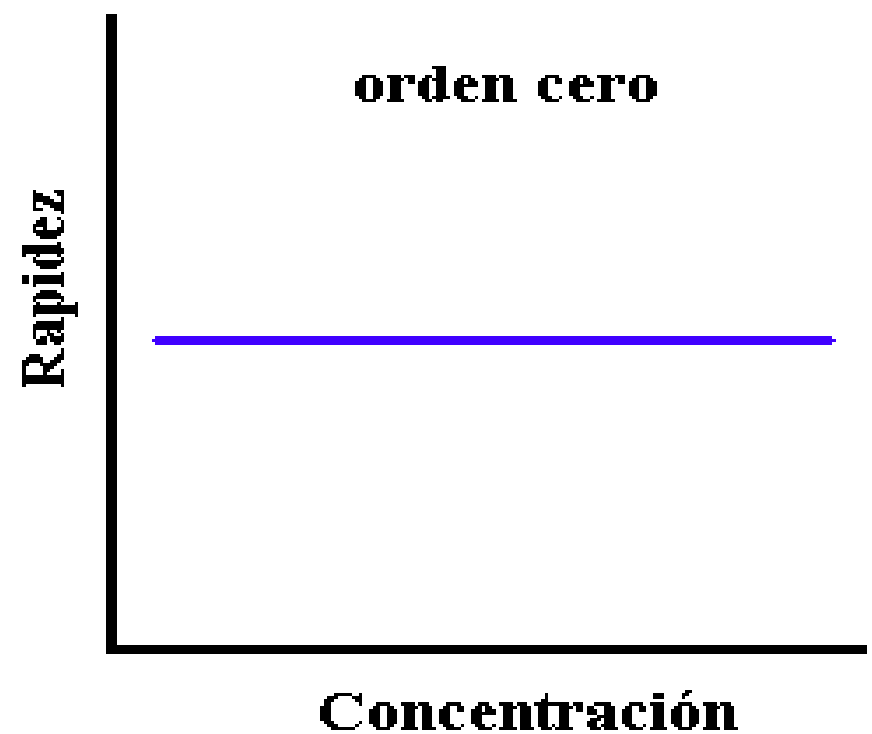
Se presentan gráficas de concentración (c) vs tiempo (t), $\ln(c)$ vs t y $1/c$ vs t , para una serie de datos, que indican que se trata de una reacción de segundo orden.

Es importante estudiar la reacción por un tiempo suficientemente largo para poder notar la curvatura, y por tanto desviación de la linealidad (no ajuste con el modelo matemático). Durante el inicio de la reacción, las diversas gráficas pueden parecer lineales.

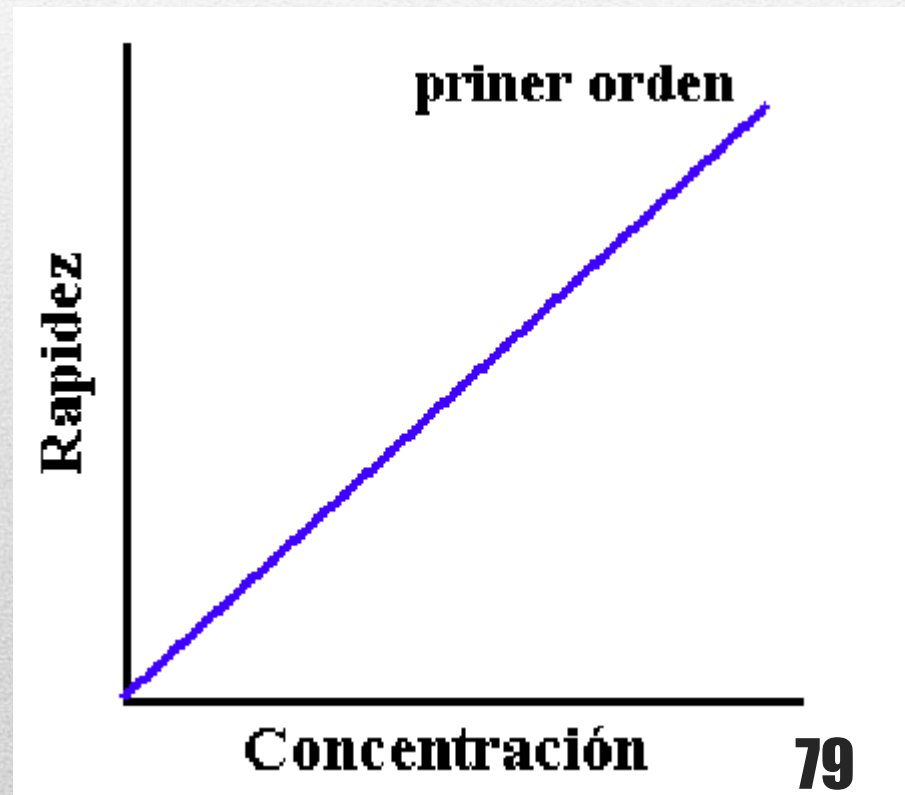
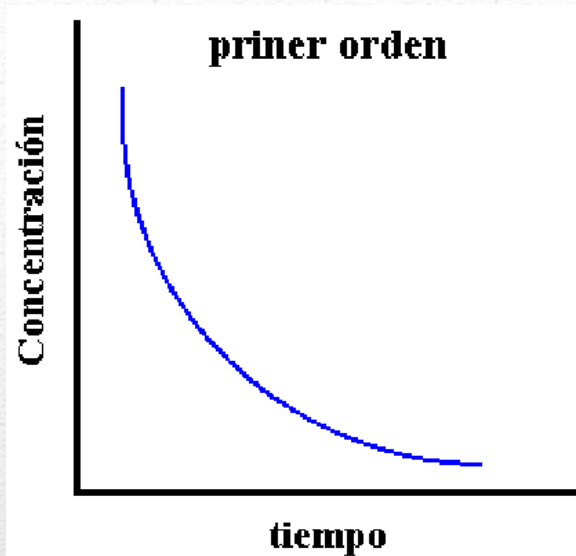
Una forma alternativa a un método gráfico es calcular la constante de velocidad para cada punto utilizando la ecuación de velocidad integrada, buscando constancia en los valores calculados de k .



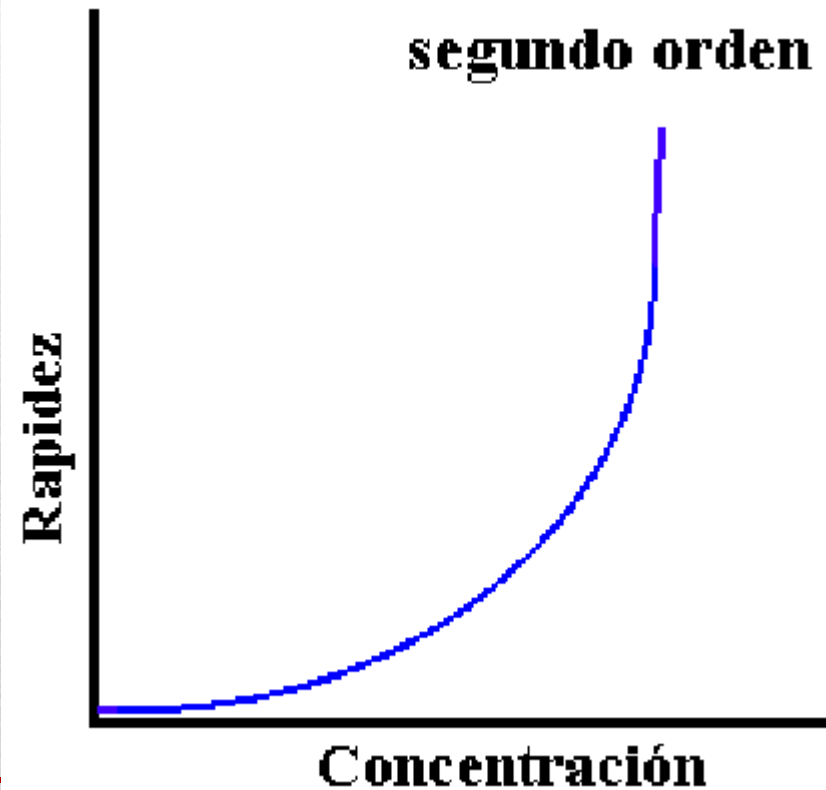
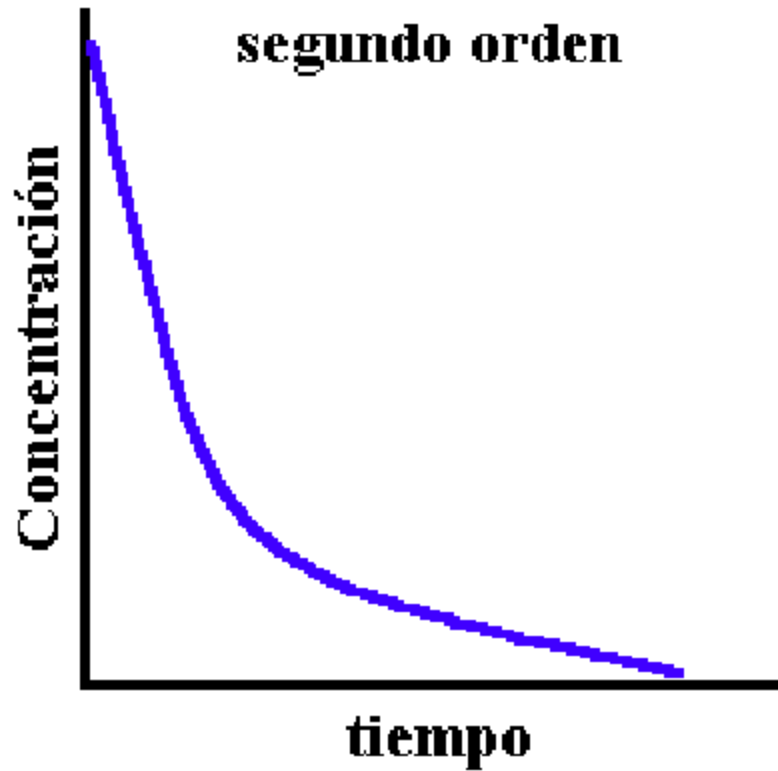
Gráficas para reacciones de orden cero



Gráficas para reacciones de primer orden



Gráficas para reacciones de segundo orden



- *Cuando se determina el orden de reacción graficando la ecuación de velocidad integrada, se obtiene lo que a veces se nombra, orden con respecto al tiempo. Este orden no será ambiguo siempre que sea independiente del tiempo durante todo el lapso en que se efectúa la reacción.*
- *Sin embargo, es común observar curvatura de alguna gráfica de este tipo después de las primeras dos o tres vidas medias. Una causa posible de tal desviación puede ser un cambio en las condiciones ambientales, tal como el pH, conforme procede la reacción.*

Otra posibilidad es que se lleve a cabo una segunda reacción, se puede tratar de una reacción consecutiva en que el producto de la primera presente un cambio posterior.

Un método alternativo al de Van't Hoff, y uno de los más populares para determinar el orden de reacción es el método de vida-media.

El tiempo de vida media $t_{1/2}$ de una reacción se define como el periodo de tiempo necesario para que la concentración de un reactivo específico disminuya a la mitad de su concentración inicial.

Medir $t_{1/2}$ como función de la concentración inicial puede ayudar a establecer el orden con respecto a ese reactivo.

Considérese el caso de una reacción de primer orden

$$\ln([A]_0 / [A]_t) = kt \quad (46)$$

Por definición para $t = t_{1/2}$, $[A]_t = [A]_0/2$, por lo que la ecuación (46) se puede reescribir:

$$-\ln\left(\frac{[A]_0 / 2}{[A]_0}\right) = kt_{1/2} \quad (47)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \quad (48)$$

Para una reacción de primer orden $t_{1/2}$ es independiente de la concentración inicial de $[A]$. Por otra parte, para una reacción de orden $n > 1$, el tiempo de vida media es:

$$t_{1/2} = \frac{(2^{n-1} - 1)}{k(n-1)[A]_0^{n-1}} \quad (49)$$

donde k es la constante de velocidad y $[A]_0$ es la concentración inicial del reactivo.

Consecuentemente una gráfica del logaritmo de $t_{1/2}$ contra el logaritmo de $[A]_0$ debe ayudarnos a determinar el orden de la reacción.

Si se toma el logaritmo de ambos lados de la ecuación (49):

$$\log t_{1/2} = \log \frac{(2^{n-1} - 1)}{k(n-1)} - (n-1) \log [A]_0 \quad (50)$$

Una gráfica de esta expresión es una línea recta con pendiente igual a $n-1$, a partir de la cual se puede determinar el orden.

Con esta información y uno o más valores de tiempo de vida media se puede calcular la constante de velocidad. Válido para orden n de un solo reactivo.

Tiempo de vida media

