

# **METODO DE LAS VELOCIDADES INICIALES.**

**Consideremos la ley de velocidad**

$$v = k[A]^a \quad (51)$$

**Si se inicia la reacción y se mide  $[A]$  como función del tiempo durante los primeros instantes de la reacción, entonces la pendiente de la gráfica de  $[A]$  vs  $t$  para  $t = 0$  es la velocidad inicial de la reacción, y la ecuación de velocidad para  $t = 0$  se escribe:**

$$-\frac{d[A]}{dt} = v_0 = k[A]_0^a \quad (52)$$

**que a menudo se expresa:**

$$\log v_0 = a \log [A]_0 + \log k \quad (53)$$

**De esta forma, se puede obtener el orden de reacción midiendo las velocidades iniciales para varios valores de concentración inicial de A, a partir de una gráfica de logaritmo de la concentración en función de logaritmos de la velocidad inicial. Este método también funciona si la ecuación de velocidad incluye concentraciones de otros reactivos, siempre que éstas se mantengan constantes durante la serie de mediciones.**

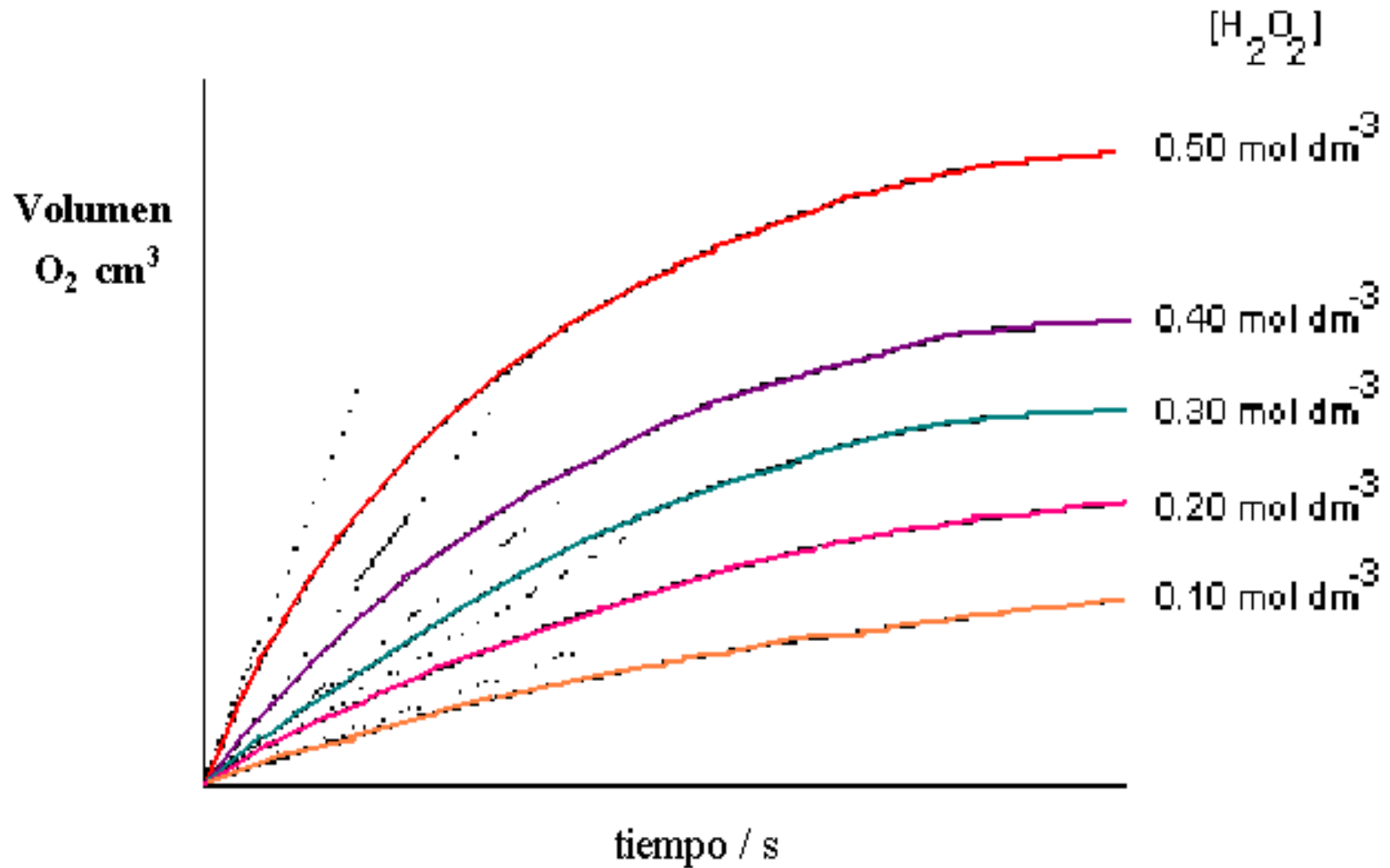
---

***El error en la determinación del orden de reacción mediante este método es despreciable, siempre que el porcentaje de la reacción sea menor al 5%.***

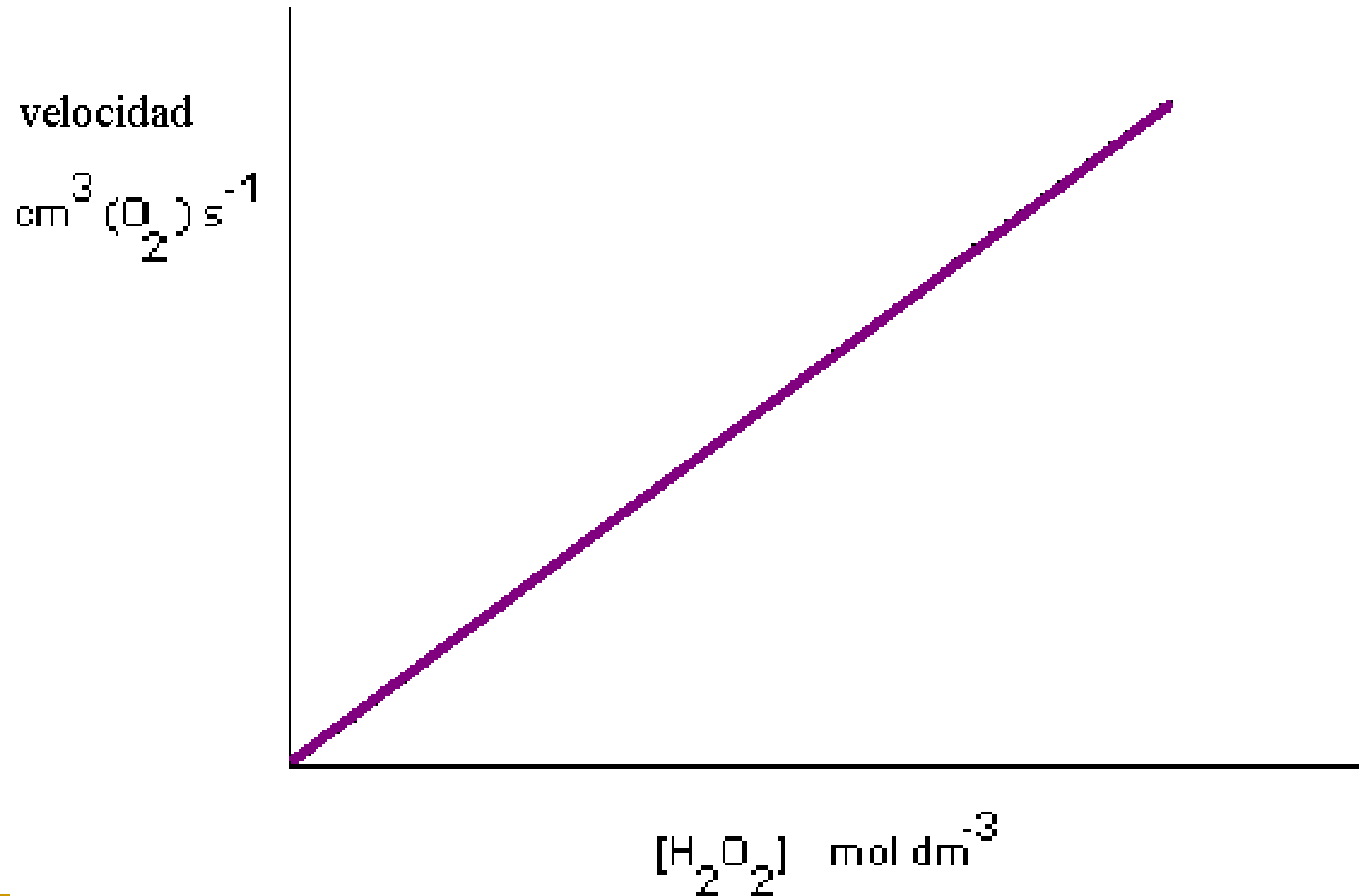
***Una ventaja de este método es que se evitan complicaciones provenientes de inhibición de la formación de productos o catálisis por reacciones subsecuentes.***

***Otra ventaja es que permite el estudio de reacciones muy lentas que no sería práctico por otros métodos.***

# Método de las Velocidades Iniciales



# Método de las Velocidades Iniciales



## **DEPENDENCIA DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCIÓN CON LA TEMPERATURA.**

***Hemos visto que las expresiones de velocidad son a menudo funciones simples de la concentración de los reactivos con una constante de velocidad característica  $k$ .***

***Si la expresión de velocidad está formulada correctamente, la constante de velocidad debe ser realmente una constante, es decir no debe depender de las concentraciones de especies que aparezcan en la ley de velocidad, o de cualquier otra especie presente en la mezcla de reacción.***

***La constante de velocidad debe ser independiente del tiempo; sin embargo, depende fuertemente de la temperatura.***

***Este comportamiento fue descrito por Svante Arrhenius en 1889 en base a numerosas mediciones de velocidades de reacción.***



**Svante August Arrhenius**  
Premio Nobel, Química 1903

1859-1927  
(Suecia)

**Arrhenius encontró que las constantes variaban exponencialmente en función del negativo del inverso de la temperatura absoluta:**

$$k(T) = A \exp\left(-E_a / RT\right) \quad (54)$$

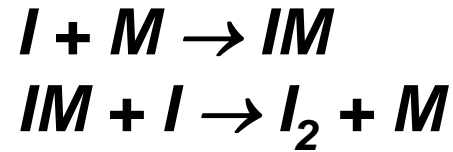
**Esta expresión se conoce como la ecuación de Arrhenius, una gráfica de  $\ln k$  vs  $1/T$  se conoce como una gráfica de Arrhenius.**

**A es el factor frecuencia o pre-exponencial, que también puede tener una dependencia débil en la temperatura. Las unidades de A son las mismas que las de k, en virtud de que el término exponencial es adimensional. La temperatura T se expresa en grados Kelvin.**



***La cantidad clave en la ecuación de Arrhenius es la energía de activación  $E_a$ , que puede racionalizarse como la cantidad de energía que se debe proporcionar a los reactivos para que reaccionen entre ellos. Dado que esta es una cantidad positiva,  $k$  tiene que aumentar con la temperatura.***

***Sin embargo, para algunas reacciones, las constantes disminuyen con la temperatura, lo que implica una energía de activación negativa. Se trata generalmente de reacciones complejas, que incluyen la formación de un intermediario que presenta enlaces débiles. Un ejemplo es la recombinación de átomos de iodo en presencia de un tercer cuerpo  $M$ :***



***La especie IM es un complejo de Van der Waals cuya estabilidad disminuye con la temperatura***

***El método estándar para obtener la energía de activación es a partir de una gráfica de  $\ln k$  vs  $1/T$ .***

***La pendiente corresponde a  $E_a/R$ , donde  $R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .***

---

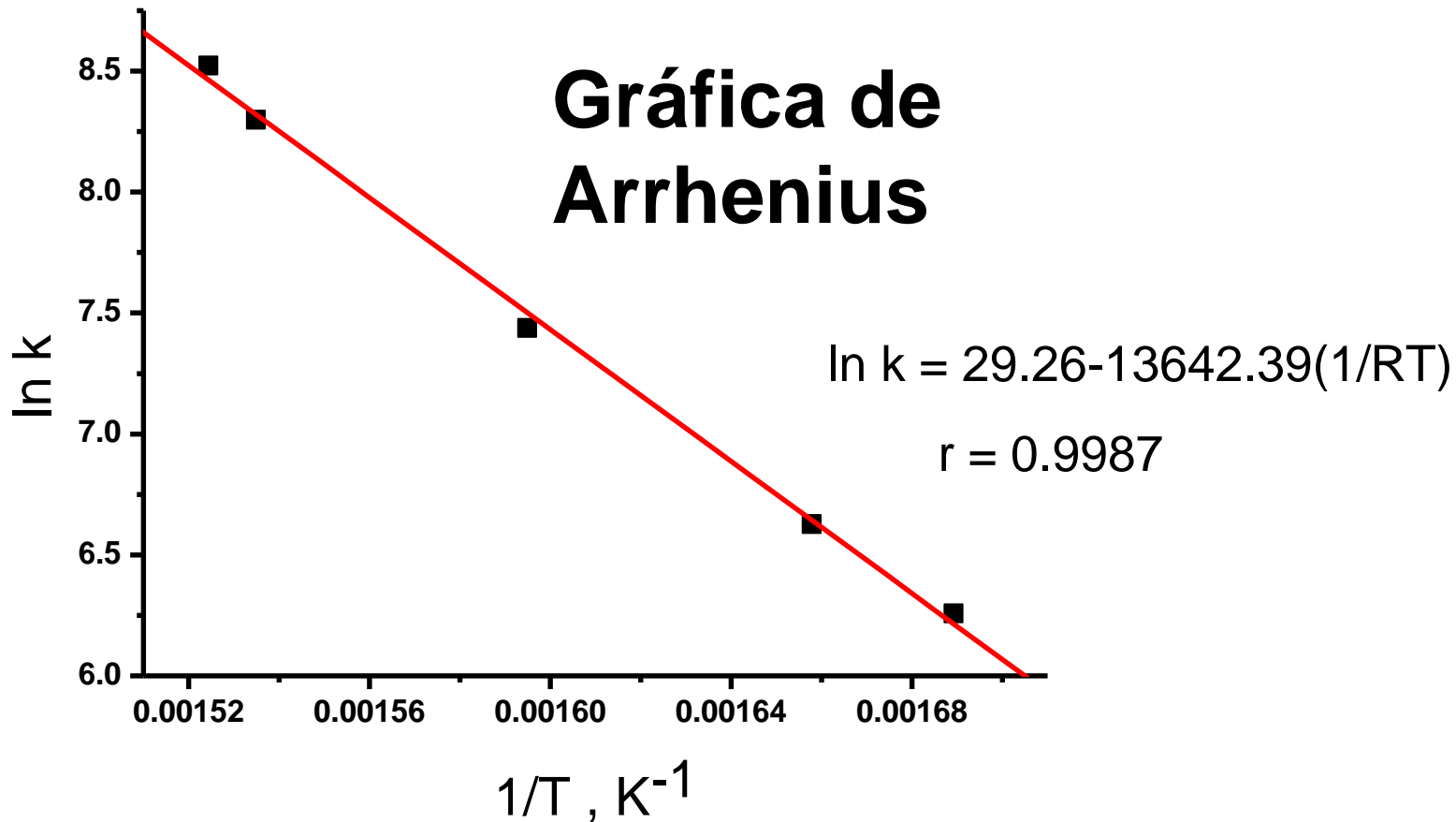
***Las unidades de la energía de activación son  $J mol^{-1}$ , sin embargo, es común informar las energías de activación en  $k J mol^{-1}$  dado que estas energías están son del orden de cientos de miles de  $J mol^{-1}$  . Es también común encontrarlas en unidades de calorías o  $kcal mol^{-1}$ . El factor de conversión es  $1 \text{ caloría} = 4.184 J$ .***

---

***El origen de la energía de activación es la barrera energética en la superficie de energía potencial entre reactivos y productos.***

k	Ln k	T	1/T
522	6.25767	592	0.00169
755	6.62672	603.2	0.00166
1700	7.43838	627	0.00159
4020	8.29904	651.5	0.00153
5030	8.52318	656	0.00152

## Gráfica de Arrhenius

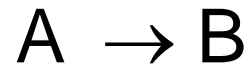


***En un diagrama de entalpía, la diferencia en energía entre los reactivos y los productos es la diferencia en sus calores de formación:***

$$\Delta H_{reacc.}^0 = \Delta H_f^0 (prod) - \Delta H_f^0 (react) \quad (55)$$

***No es factible que una reacción altamente endotérmica proceda espontáneamente a temperaturas relativamente bajas, por otra parte una reacción altamente exotérmica es posible que proceda en estas condiciones, a menos de que la energía de activación necesaria para alcanzar el estado de transición sea muy grande.***

# TRATAMIENTO DE LOS DATOS OBTENIDOS DE MEDICIONES INSTRUMENTALES.



$$P_t = p_A[A] + p_B[B] + C$$

**Sustitución en la ecuación de primer orden:**

$$P_t = p_A[A]_0 \exp(-kt) + p_B[A]_0 [1 - \exp(-kt)] + C$$

**Las lecturas inicial y final son:**

$$P_0 = p_A[A]_0 + C$$

$$P_\infty = p_B[A]_0 + C$$

$$\frac{P_t - P_\infty}{P_0 - P_\infty} = \exp(-kt)$$

$$[A]_t = [A]_0 \frac{P_t - P_\infty}{P_0 - P_\infty}$$

**Primer orden:**

$$\ln \frac{P_t - P_\infty}{P_0 - P_\infty} = -kt$$

**Segundo orden (2 A = B):**

$$P_t = P_0 - k[A]_0 t(P_t - P_\infty)$$

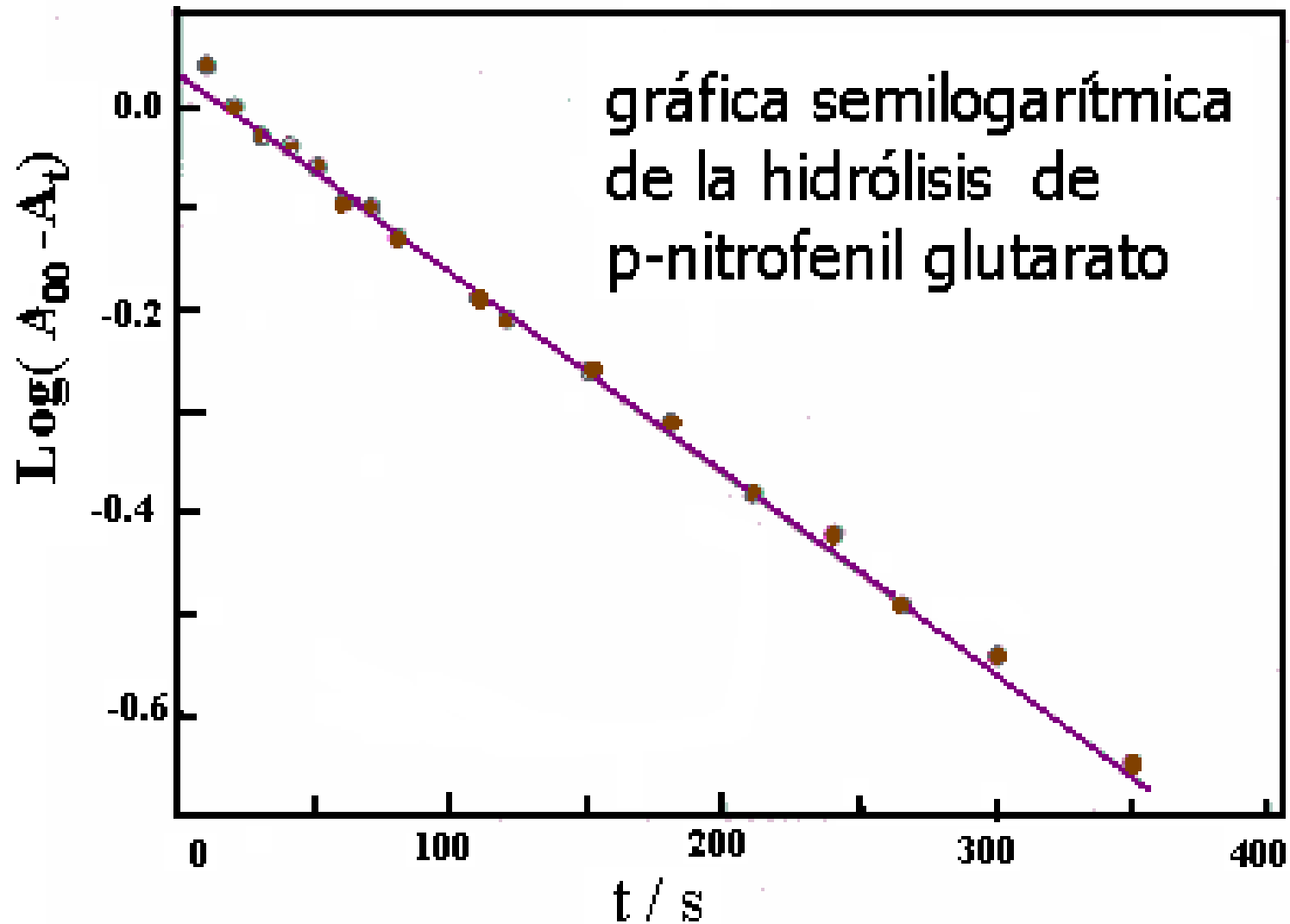


---

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{P_t - P_\infty}{P_0 - P_\infty} = \frac{P_\infty - P_t}{P_\infty - P_0} \quad (56)$$

Si la propiedad medida es absorbancia, para reacciones de primer orden tenemos:

$$\ln(A_\infty - A_t) = -kt + \ln(A_\infty - A_0) \quad (57)$$



## **METODOS CUANDO EL VALOR FINAL NO SE CONOCE.**

***Es claro que se requiere contar con una lectura instrumental precisa del valor final (tiempo infinito) para poder aplicar el método anterior. Sin embargo, en ocasiones no es posible medir este valor en forma precisa. En algunos casos, se puede presentar una reacción secundaria lenta, precipitación de un producto, línea base no estable del instrumento, o simple y sencillamente que la reacción sea tan lenta que no valga la pena esperar la lectura final.***

***Se han desarrollado métodos que permiten determinar  $k$  sin conocer la lectura al tiempo infinito, en estos procesos se estima el valor de  $A$ .***

***Debe aclararse que el orden de la reacción también debe conocerse. La mayor parte de los siguientes desarrollos se aplican a reacciones de primer orden.***

***El método más comúnmente usado para la evaluación de constantes de primer orden es el de Guggenheim. Si continuamos con el análisis espectrofotométrico como, ejemplo:***

$$(A_{\infty} - A_t) = (A_{\infty} - A_0)e^{-kt} \quad (58)$$

***Para la misma reacción, un lapso de tiempo después ( $t+\Delta t$ ), donde  $\Delta t$  es un incremento constante de tiempo,***

$$\left( A_{\infty} - A_{t+\Delta t} \right) = \left( A_{\infty} - A_0 \right) e^{-k(t+\Delta t)} \quad (59)$$

***Restando estas ecuaciones y reacomodando:***

$$\left( A_{t+\Delta t} - A_t \right) = \left( A_{\infty} - A_0 \right) e^{-kt} \left( 1 - e^{-k\Delta t} \right) \quad (60)$$

***Si se toman logaritmos***

$$\ln \left( A_{t+\Delta t} - A_t \right) = -kt + \ln \left( A_{\infty} - A_0 \right) \left( 1 - e^{-k\Delta t} \right) \quad (61)$$

**Dado que  $\Delta t$  es una constante, la ecuación (61) corresponde a una línea recta, cuya pendiente proporciona la constante de velocidad de reacción.**

**En la siguiente tabla se presentan los datos de la hidrólisis alcalina del cinamato de fenilo en condiciones de pseudo primer orden, junto con los cálculos para aplicar el método de Guggenheim. A partir de la pendiente de la gráfica de pseudo primer orden se obtiene una constante de  $3.37 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .**

**El método de Guggenheim requiere que los datos se tomen a intervalos constantes de tiempo iguales a  $\Delta t$ .**

$$\ln(A_{\infty} - A_t) = -kt + \ln(A_{\infty} - A_0) \quad (57)$$

---

***Al observar la ecuación (57), se concluye el valor de  $\Delta t$  más adecuado es  $\Delta t = \infty$ .***

***Si se elige un valor muy pequeño (en comparación con el tiempo de vida media) el error relativo será grande. En vista a esto  $\Delta t$  debe ser tan grande como sea posible, el mínimo error esta en  $3.6 t_{1/2} < \Delta t < 5.3 t_{1/2}$ .***

***Sin embargo, no se obtiene un valor en el infinito por problemas experimentales, por lo que se considera por ejemplo  $\Delta t$  como la mitad del tiempo total de lecturas ( $T/2$ ).***

**Otro método es el de Kezdy-Swinbourne.  
Aquí en lugar de restar las ecuaciones (58) y (59), se dividen:**

$$A_t = A_{t+\Delta t} e^{k\Delta t} + A_\infty (1 - e^{k\Delta t}) \quad (62)$$

**Una gráfica de  $A_t$  vs  $A_{t+\Delta t}$  debe ser lineal con pendiente igual a  $\exp(k\Delta t)$ .**

**Aquí el tiempo no es una variable en la gráfica, sino dos variables con error experimental comparable.**



## Hidrólisis del Cinamato de fenilo

$t, s$	$A_t$	$t, s$	$A_t$
0	0.837	400	0.481
50	0.763	450	0.463
100	0.699	500	0.447
150	0.647	550	0.431
200	0.602	600	0.421
250	0.563	650	0.411
300	0.532	700	0.402
350	0.505	750	0.397

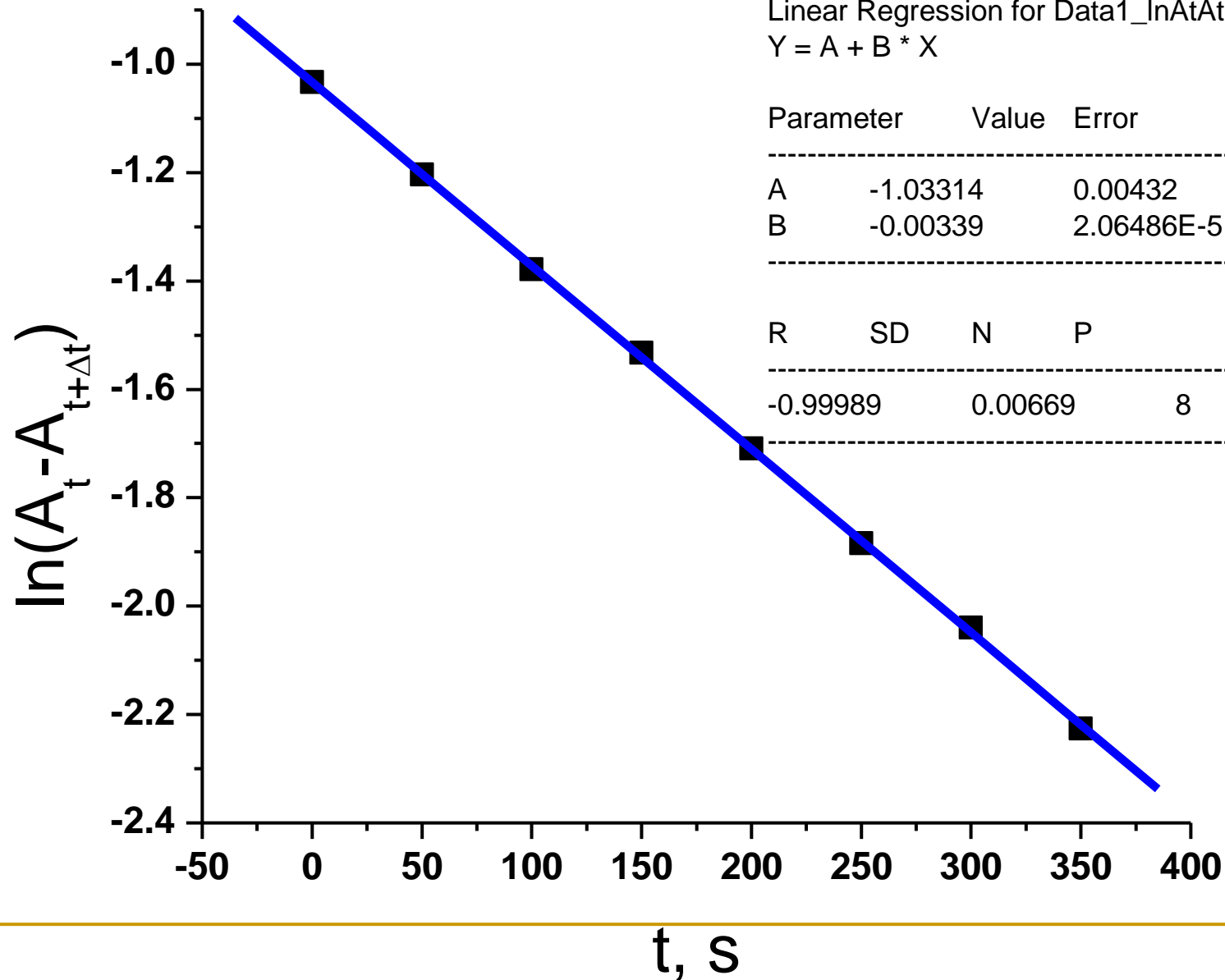
$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 11.80$ ,  $[\text{éster}] = 8.2 \times 10^{-6} \text{ M}$

## **Método de Guggenheim para la hidrólisis del Cinamato de fenilo**

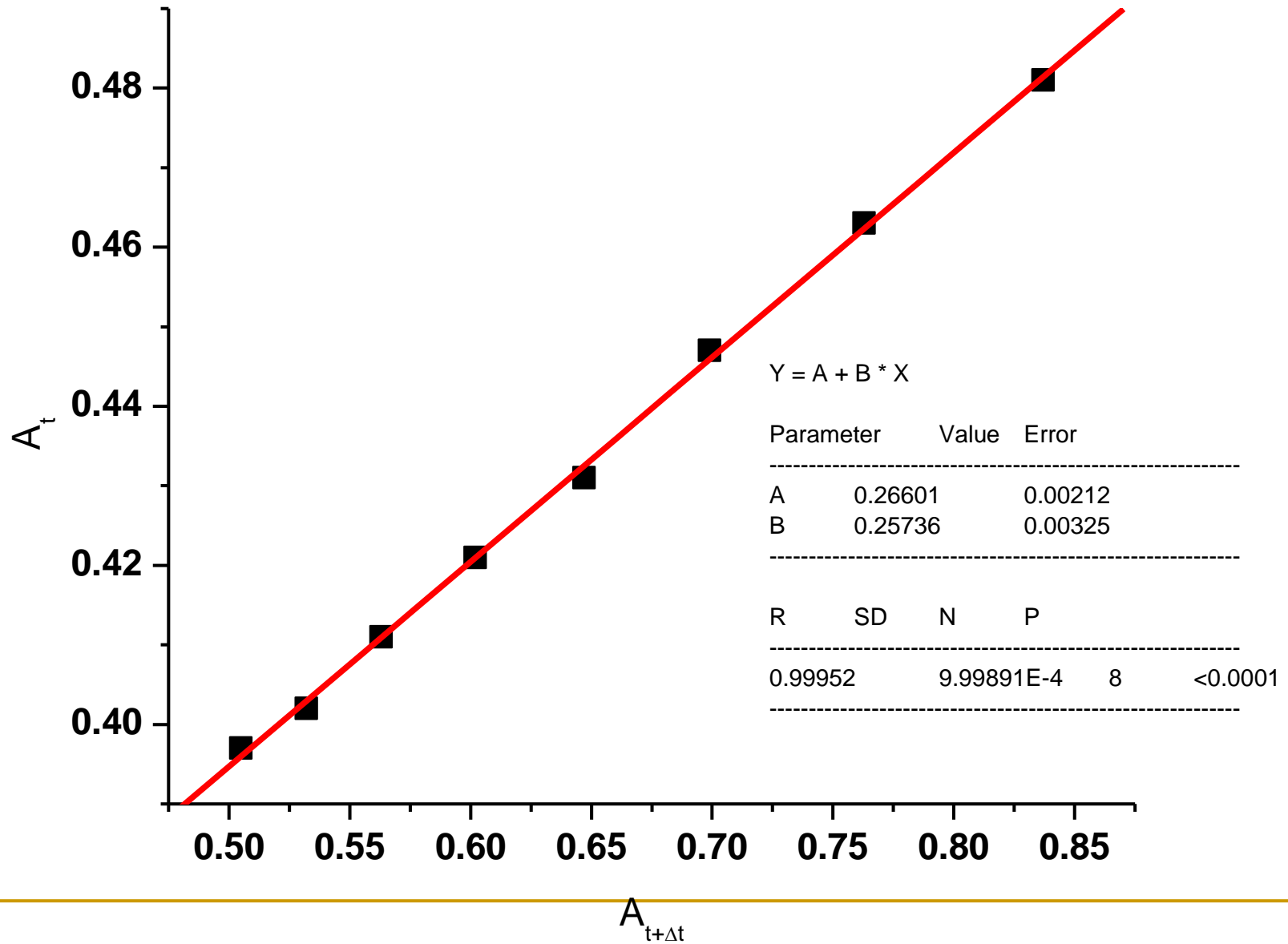
$t, s$	$A_t$	$(t+\Delta t), s$	$A_{t+\Delta t}$	$(A_t - A_{t+\Delta t})$
0	0.837	400	0.481	0.356
50	0.763	450	0.463	0.300
100	0.699	500	0.447	0.252
150	0.647	550	0.431	0.216
200	0.602	600	0.421	0.181
250	0.563	650	0.411	0.152
300	0.532	700	0.402	0.130
350	0.505	750	0.397	0.108

$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 11.80$ ,  $[\text{éster}] = 8.2 \times 10^{-6} \text{ M}$

# Gráfica de Guggenheim



# Gráfica de Swinbourne



t	At	t+Dt	At+Dt
15	0.56	70	0.302
20	0.53	75	0.288
25	0.5	80	0.272
30	0.473	85	0.259
35	0.447	90	0.246
40	0.421	95	0.233
45	0.399	100	0.221
50	0.376	105	0.21
55	0.356	110	0.2
60	0.337	115	0.191
65	0.32		

t	At	t+Dt	At+Dt	t	ln(At-At+Dt)
15	0.56	70	0.302	15	-1.35479569
20	0.53	75	0.288	20	-1.41881755
25	0.5	80	0.272	25	-1.47840965
30	0.473	85	0.259	30	-1.54177926
35	0.447	90	0.246	35	-1.60445037
40	0.421	95	0.233	40	-1.67131332
45	0.399	100	0.221	45	-1.72597173
50	0.376	105	0.21	50	-1.79576749
55	0.356	110	0.2	55	-1.85789927
60	0.337	115	0.191	60	-1.92414866
65	0.32			65	

