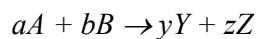


CINÉTICA QUÍMICA. LEYES EMPÍRICAS

Una forma de representar a una reacción es:

$$0 = \sum_i \nu_i A_i$$

A_i = Fórmula química de la i-ésima especie participante en la reacción

ν_i = Coeficientes estequiométricos correspondientes.
(Positivos para productos y negativos para reactivos)

Para cualquier especie química el número de moles esta dado por:

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$$

ξ = avance de la reacción

n_i^0 = número de moles iniciales de la especie i-ésima

Considerando el cambio respecto al tiempo

$$\frac{dn_i}{dt} = \nu_i \frac{d\xi}{dt}$$

Definiendo:

$$\text{Rapidez de reacción} \equiv \frac{d\xi}{dt} \quad (\text{Castellan})$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu} \frac{dn_i}{dt}$$

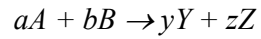
Si el volumen es constante

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i V} \frac{dn_i}{dt}$$

$$\text{Rapidez de reacción} = \frac{d(\xi/V)}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt} \quad (\text{Laidler})$$

$C_i = n_i/V$ concentración de la especie i-ésima

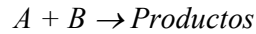
Para la reacción:



$$\text{rapidez} = v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{y} \frac{d[Y]}{dt} = +\frac{1}{z} \frac{d[Z]}{dt}$$

$$\text{rapidez} = v = -\frac{v_A}{a} = -\frac{v_B}{b} = +\frac{v_Y}{y} = +\frac{v_Z}{z}$$

Para la reacción:



$$\text{rapidez} = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = kC_A^\alpha C_B^\beta$$

α = Orden parcial respecto al reactivo "A"

β = Orden parcial respecto al reactivo "B"

$$n = \alpha + \beta = \text{Orden total}$$

Con reactivos en exceso: $C_B \gg C_A$; $C_B \approx \text{Cte.}$

$$k_{ps} = kC_B^\beta$$

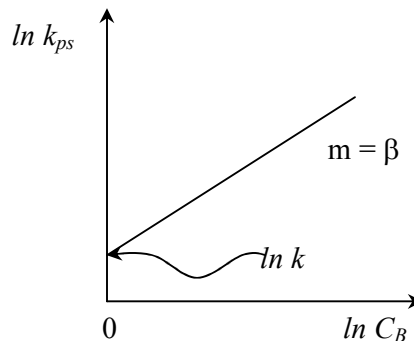
la reacción aparenta ser sólo de orden : α

$$\text{rapidez} = -\frac{dC_A}{dt} = k_{ps} C_A^\alpha$$

variando la concentración de "B" en exceso, y tomando logaritmos:

$$\ln k_{ps} = \ln k + \beta \ln C_B$$

$$(y = b + m x)$$



Orden de reacción y constante de rapidez “k”

Para la reacción elemental $A \rightarrow \text{Productos}$, la rapidez con la que ocurre es proporcional a la concentración de los reactivos

$$v = k [A]^n \quad (\text{ley de velocidad})$$

El exponente “n” al cual aparece elevada la concentración de reactivos en la ley de velocidad recibe el nombre de orden de reacción respecto al reactivo “A”, y “k” es la constante de rapidez de reacción (o rapidez específica).

Si la reacción es de primer orden $n = 1$ y la rapidez de la reacción es directamente proporcional a la concentración elevada a la primera potencia.

$$v = k_1 [A]$$

donde k_1 es la constante de rapidez de primer orden y sus unidades son $(\text{tiempo})^{-1}$. y la expresión que permite calcular la concentración de A en cualquier momento es:

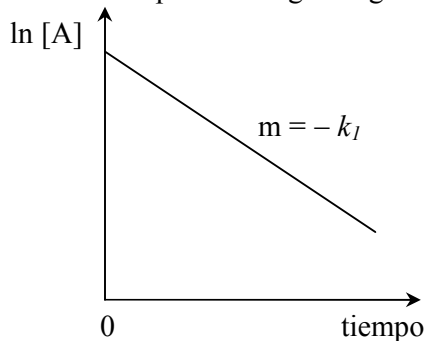
$$[A] = [A]_0 \exp(-k_1 t)$$

o bien en su forma logarítmica:

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

$(y = b + m x)$

que puede representarse en una gráfica donde la ordenada al origen “b” es igual al logaritmo de la concentración inicial de “A” y la pendiente de la recta resultante es igual a la constante de rapidez de reacción pero con signo negativo.



Si la reacción es de segundo orden ($n=2$), la rapidez de reacción es proporcional al cuadrado de la concentración del reactivo “A”

$$v = k_2 [A]^2$$

donde k_2 es la constante de rapidez de segundo orden y sus unidades son:

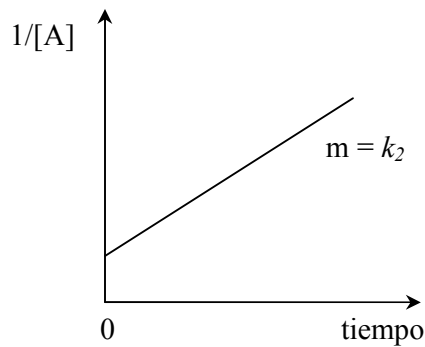
$$(\text{tiempo})^{-1} (\text{concentración})^{-1} .$$

y la expresión que permite calcular la concentración de A en cualquier momento es:

$$1/[A] = 1/[A]_0 + k_2 t$$

$(y = b + m x)$

que puede representarse en una gráfica donde la ordenada al origen “b” es el recíproco de la concentración inicial de “A” y la pendiente de la recta resultante es igual a la constante de rapidez de reacción k_2 .



Algunas reacciones pueden presentarse como de orden cero ($n = 0$),

$$v = k_0 [A]^0 \quad \text{y como } [A]^0 = 1$$

$$v = k_0$$

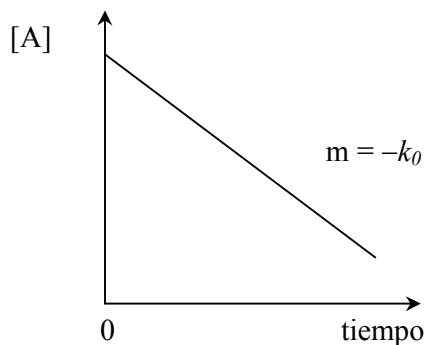
es decir, la rapidez de la reacción es igual a la constante k_0 y sus unidades son (concentración)(tiempo⁻¹).

Para calcular la concentración de "A" en cualquier momento:

$$[A] = [A]_0 - k_0 (t)$$

($y = b + m x$)

Esta ecuación también puede representarse en una gráfica donde la ordenada al origen "b" es la concentración inicial de "A" y la pendiente de la recta resultante es igual a la constante de rapidez de reacción k_0 pero con signo negativo.



¿Cómo saber cuál es el orden de la reacción?

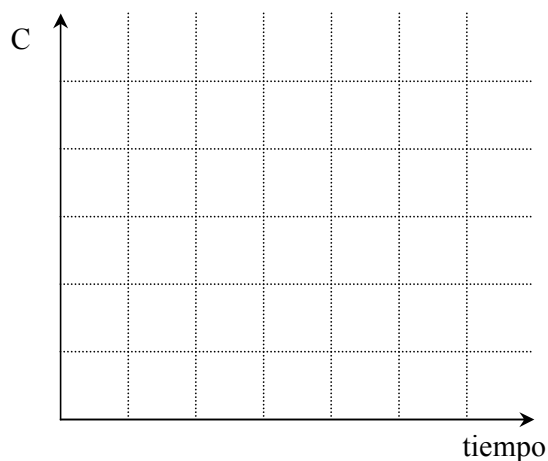
Para determinar el orden de una reacción sencilla basta con calcular la constante de rapidez para un conjunto de datos suponiendo un orden en particular y verificar que efectivamente la **constante de rapidez** permanece precisamente "**constante**" para cada pareja de datos tiempo–concentración. En caso de que la constante de rapidez calculada no resulte constante, es indicativo de que el orden supuesto no es el correcto y es necesario hacer una nueva propuesta.

Para la reacción $A \longrightarrow$ Productos se determinó la concentración del producto [P] a diferentes tiempos.

Completa la tabla (calcula la concentración del reactivo [A]), y traza las curvas de :

- formación de producto ([P] vs. tiempo) y
- desaparición de reactivo ([A] vs. tiempo)

Tiempo/min.	[A]/(mol/L)	[P]/(mol/L)
0	0.48	0
5		0.10
10		0.18
15		0.24
20		0.29
25		0.33
30		0.36



Considera nuevamente los datos del problema 1. Completa la tabla siguiente y construye las gráficas para orden cero, uno y dos. A partir de la tabla y de las gráficas:

- deduce el orden de la reacción.
- calcula el valor promedio de la constante de rapidez
- obtén la constante de rapidez a partir de la pendiente
- ¿cuál será la concentración de “A” al cabo de 45 minutos
- ¿en qué tiempo la concentración de “A” será igual a 0.1 mol/L?

Tiempo	[A]	[P]	Ln [A]	1/[A]	k_0	k_1	k_2
0	0.48	0					
5		0.10					
10		0.18					
15		0.24					
20		0.29					
25		0.33					
30		0.36					

Observa los resultados de la tabla anterior y compara las concentraciones de “A” en los siguientes tiempos:

- i) a $t = 0$ y $t = 15$ ii) a $t = 5$ y $t = 20$ iii) a $t = 10$ y $t = 25$ iv) a $t = 15$ y $t = 30$