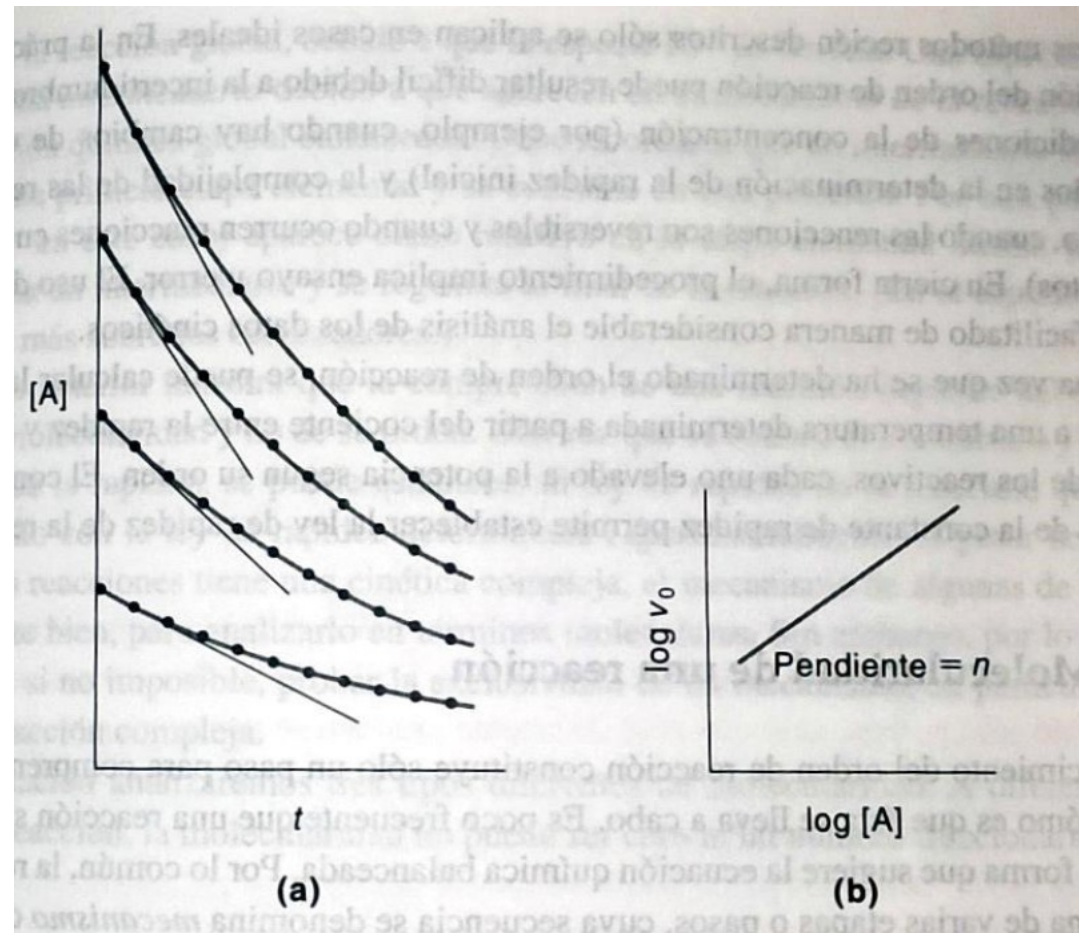


Capítulo 2 y 3

Reacciones con una forma cinética simple y compleja

Determinación del orden de reacción.

- Método diferencial.
 $\ln v = n \ln[A] + \ln k$
- Método del aislamiento (más de un tipo de reactivos)
- Método de las rapideces iniciales



Métodos para obtener la Ecuación cinética

$$v(t) = k [A]^{m_A} [B]^{m_B}$$

Si ponemos a A en exceso

$$v(t) = k' [B]^{m_B}$$

Se puede obtener m_B midiendo $v(t)$ en contra de [B]

Si se pone en exceso B se obtiene m_A .

A esto se le llama *método de aislamiento*

Métodos para obtener la Ecuación cinética

$$v(t) = k [A]^{m_A} [B]^{m_B} \quad \text{Orden } m_A + m_B$$

Si ponemos a A en exceso

$$v(t) = k' [B]^{m_B} \quad \text{pseudorden } m_B$$

Se puede obtener m_B midiendo $v(t)$ en contra de [B]

Si se pone en exceso B se obtiene m_A .

A esto se le llama *método de aislamiento*

Métodos para obtener la Ecuación cinética

Si uno de los reactivos no puede estar en exceso

$$- (1/\nu_A)d[A]/dt \approx - (1/\nu_A)\Delta[A]/\Delta t = k [A]^{m_A} [B]^{m_B}$$

Al inicio para dos experimentos (“j” y “k”) que solo se diferencian en $[B]_0$

$$v_j = - (1/\nu_A)(\Delta[A]/\Delta t)_j = k [A]_0^{m_A} [B]_{0j}^{m_B}$$

$$v_k = - (1/\nu_A)(\Delta[A]/\Delta t)_k = k [A]_0^{m_A} [B]_{0k}^{m_B}$$

Métodos para obtener la Ecuación cinética

Entonces

$$m_B = \ln(v_j/v_k)/\ln([B]_{0j}/[B]_{0k})$$

Ahora si el que es distinto en los dos experimentos es $[A]_0$ se obtiene m_A

A este se le llama *método de las rapidezces iniciales*

Determinación del orden de reacción.

- Método integral
- Método de vida media

Reacciones de 1^{er} Orden

$$v = \frac{-1}{\nu} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Si $k_A = \nu k$

$$[A]^{-1} d[A] = -k_A dt$$

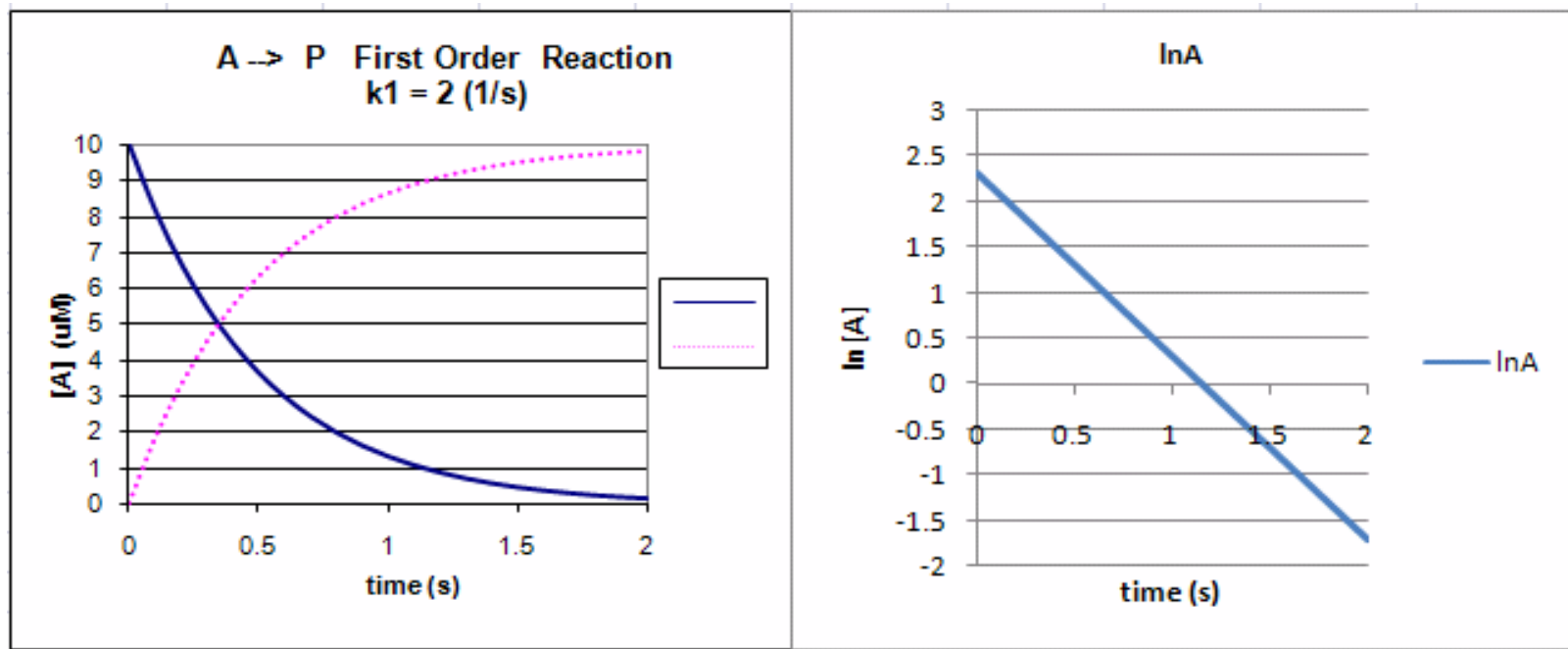
Integrando de $t=0$ a $t=t$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_A t$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_A t}$$

$$[P] = [A]_0 (1 - e^{-k_A t})$$

Reacciones de 1^{er} Orden



Tiempo de vida media $t_{1/2}$

Tiempo en el que reacciona la mitad de un reactivo

Tiempo de vida media $t_{1/2}$

Tiempo en el que reacciona la mitad de un reactivo

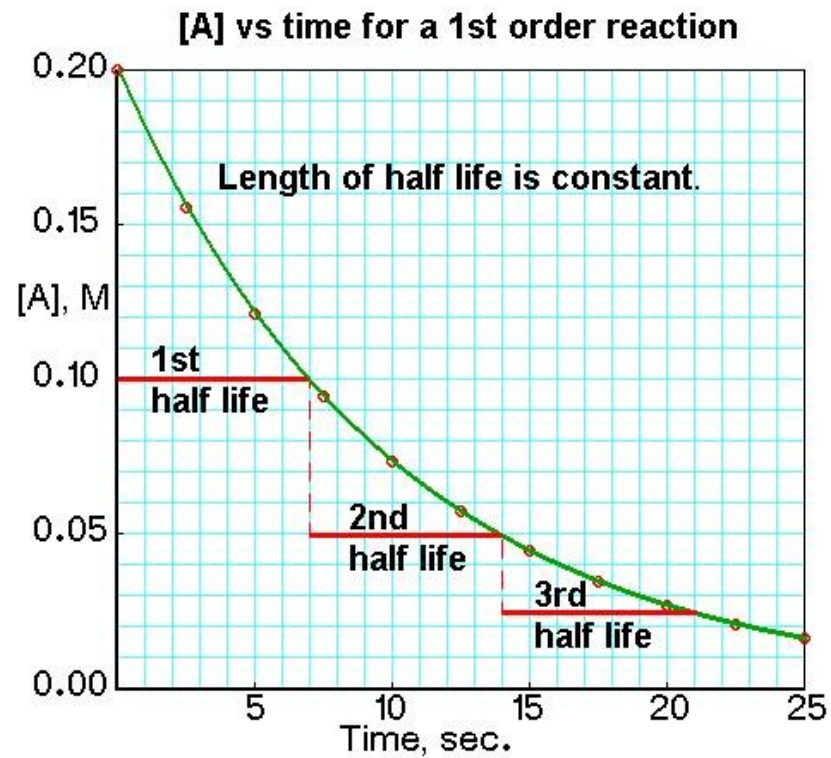
En el caso de 1^{er} Orden $[A] = 1/2[A]_0$

$$\ln \frac{1}{2} = -k_A t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = 0.693/k_A$$

Tiempo de vida media $t_{1/2}$

$t_{1/2}$ es constante!!



Reacciones de 2^{do} Orden

$$v = \frac{-1}{\nu} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

Si $k_A = \nu k$

$$[A]^{-2} d[A] = -k_A dt$$

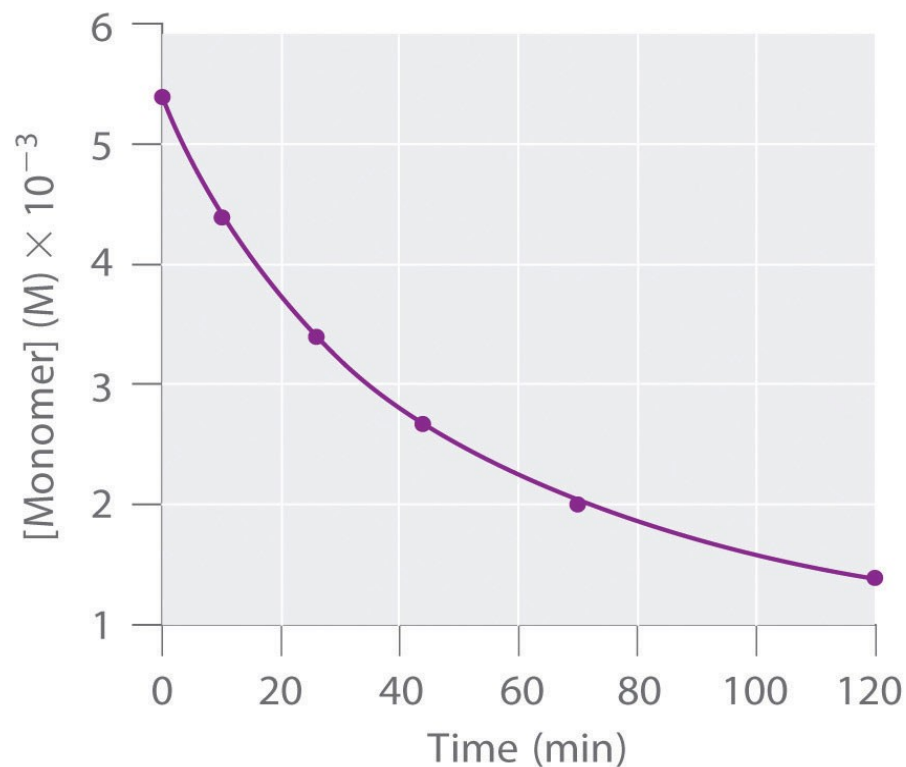
Integrando de $t=0$ a $t=t$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_A t$$

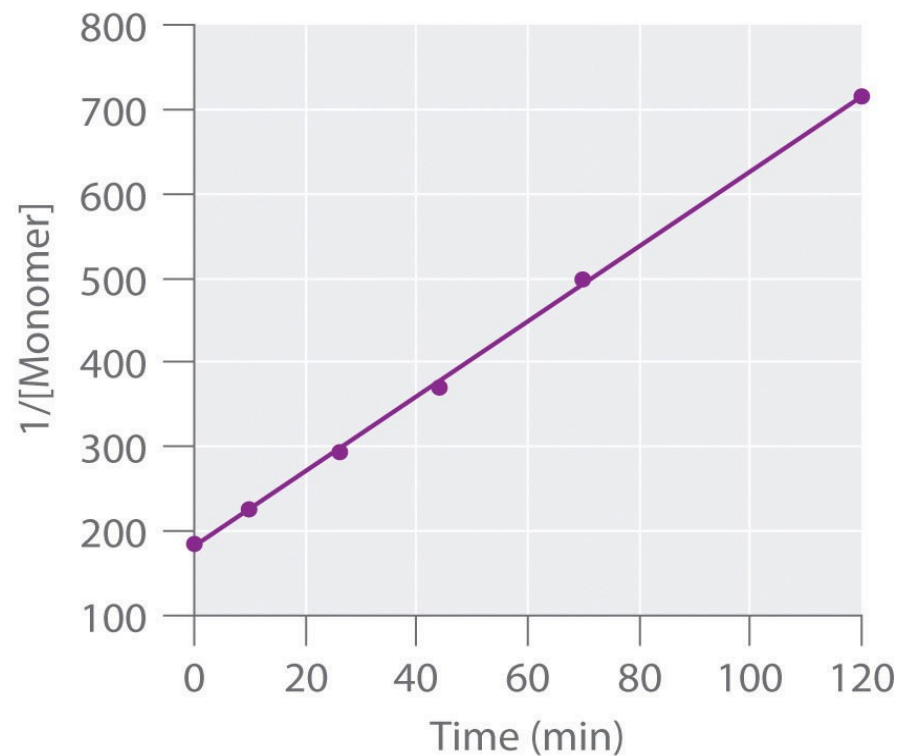
Reacciones de 2^{do} Orden

Reordenando

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + k_0 t [A]_0}$$



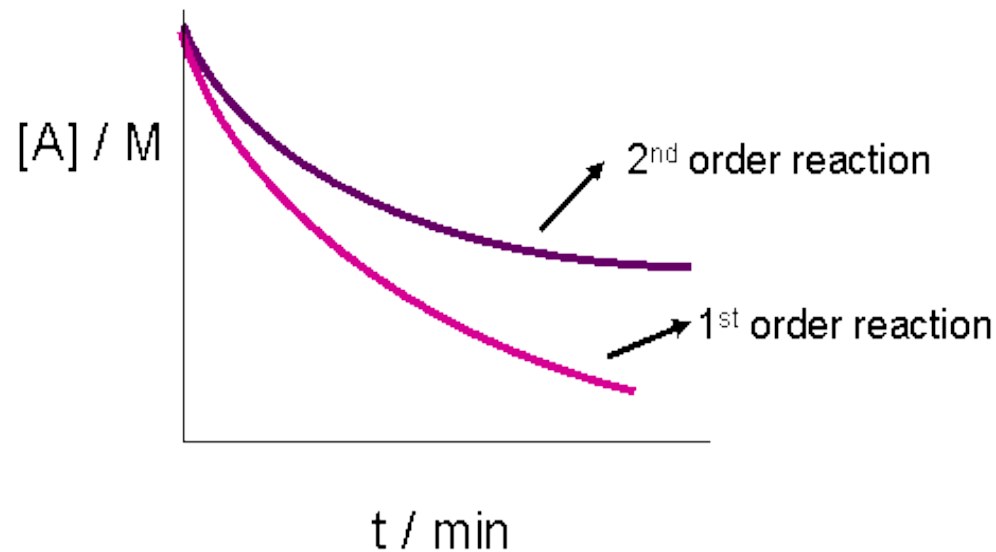
(a)



(b)

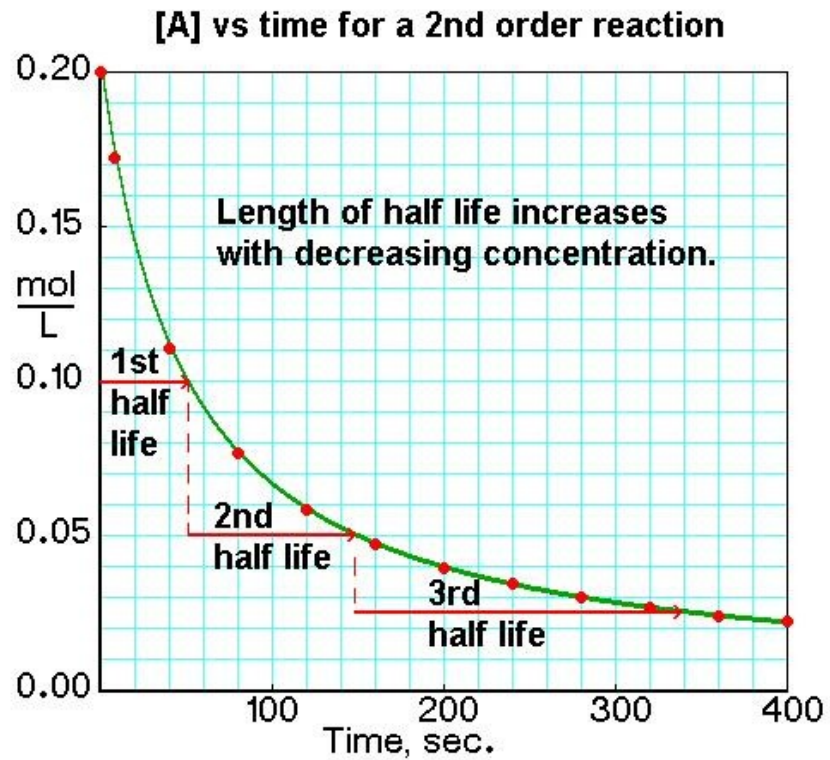
Reacciones de 2^{do} Orden

Decaen mas lento que las de 1^{er} Orden



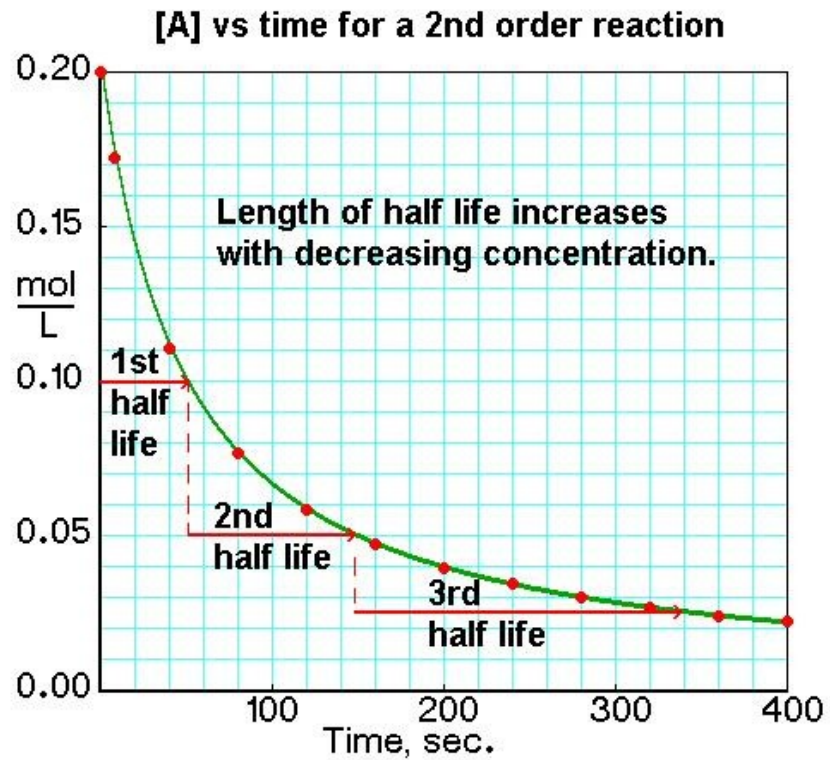
Reacciones de 2^{do} Orden

$t_{1/2}$ no es constante



Reacciones de 2^{do} Orden

$t_{1/2}$ no es constante



$$t_{1/2} = 1/[A]_0 k_A$$

Reacciones de 2^{do} Orden

$$v = \frac{-1}{\nu} \frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

Debemos poner a [B] en función de [A], sabemos que $\Delta n_B / \Delta n_A = \nu_B / \nu_A$

$$[B] = [B]_0 - \nu_B \nu_A^{-1} [A]_0 + \nu_B \nu_A^{-1} [A]$$

Sustituyendo e integrando

$$\frac{1}{\nu_A} \int \frac{1}{[A]([B]_0 - \nu_B \nu_A^{-1} [A]_0 + \nu_B \nu_A^{-1} [A])} d[A] = - \int k dt$$

Reacciones de 2^{do} Orden

De Tablas

$$\int \frac{1}{x(p+sx)} dx = \frac{-1}{p} \ln \frac{p+sx}{x} \quad \text{Para } p \text{ distinta de } 0$$

Entonces

$$\frac{1}{\nu_A [B]_0 - \nu_B [A]_0} \ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = kt$$

Reacciones de 2^{do} Orden

En el caso especial de que $[B]_0/[A]_0 = \nu_B/\nu_A$

$$\frac{1}{\nu_A [B]_0 - \nu_B [A]_0} \ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = kt \quad \text{No está definida}$$

Entonces $[B] = \nu_B \nu_A^{-1} [A]$

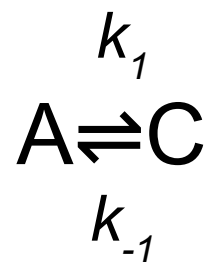
$$\frac{1}{\nu_B} \int \frac{1}{[A]^2} d[A] = - \int k dt \quad \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \nu_B kt$$

Determinación del orden de reacción.

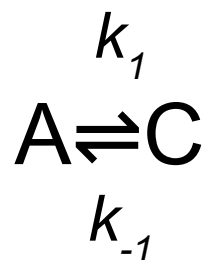
- Método integral
- Método de vida media

Orden	Forma diferencial	Forma integrada	Vida media	Unidades de la constante de rapidez
0	$-\frac{d[A]}{dt} = k$	$[A]_0 - [A] = kt$	$\frac{[A]_0}{2k}$	$M s^{-1}$
1	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$	$[A] = [A]_0 e^{-kt}$	$\frac{\ln 2}{k}$	s^{-1}
2	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$	$\frac{1}{[A]_0 k}$	$M^{-1} s^{-1}$
2 ^a	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$	$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[B][A]_0}{[A][B]_0} = kt$	—	$M^{-1} s^{-1}$

Reacciones reversibles



Reacciones reversibles



Para cada una de las reacciones

$$-\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_1 = k_1[A] \quad \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{-1} = k_{-1}[C]$$

Entonces

$$\frac{d[A]}{dt} = \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_1 + \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{-1} = -k_1[A] + k_{-1}[C]$$

Reacciones reversibles

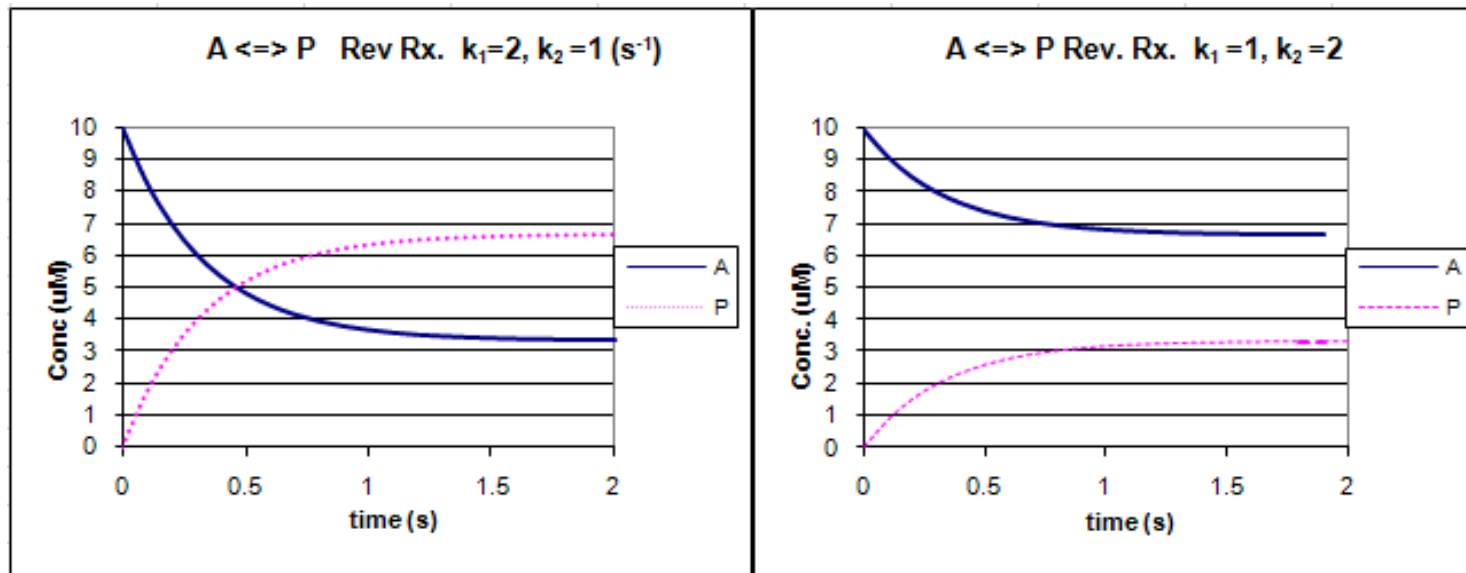
Sabemos que $\Delta[C] = -\Delta[A]$ entonces:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_{-1}[C]_0 + k_{-1}[A]_0 - (k_1 + k_{-1})[A]$$

$$\int \frac{d[A]}{[A](k_1 + k_{-1}) - k_{-1}[A]_0 - k_{-1}[C]_0} = -\int dt$$

$$[A] = [A]_0 \frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1 + k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}}$$

Reacciones reversibles



Reacciones reversibles

A t infinita

$$[A]_{eq} = [A]_0 \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}$$

$$\frac{d[A]_{eq}}{dt} = \left(\frac{d[A]_{eq}}{dt} \right)_1 + \left(\frac{d[A]_{eq}}{dt} \right)_{-1} = 0 = -k_1[A]_{eq} + k_{-1}[C]_{eq}$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]_{eq}}{[A]_{eq}} = K_c$$

Reacciones reversibles

Sabemos que $\Delta[C] = -\Delta[A]$ entonces:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_{-1}[C]_0 + k_{-1}[A]_0 - (k_1 + k_{-1})[A]$$

En el equilibrio $v = 0$, entonces

$$k_{-1}[C]_0 + k_{-1}[A]_0 = (k_1 + k_{-1})[A]_{eq}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_{-1})([A]_{eq} - [A])$$

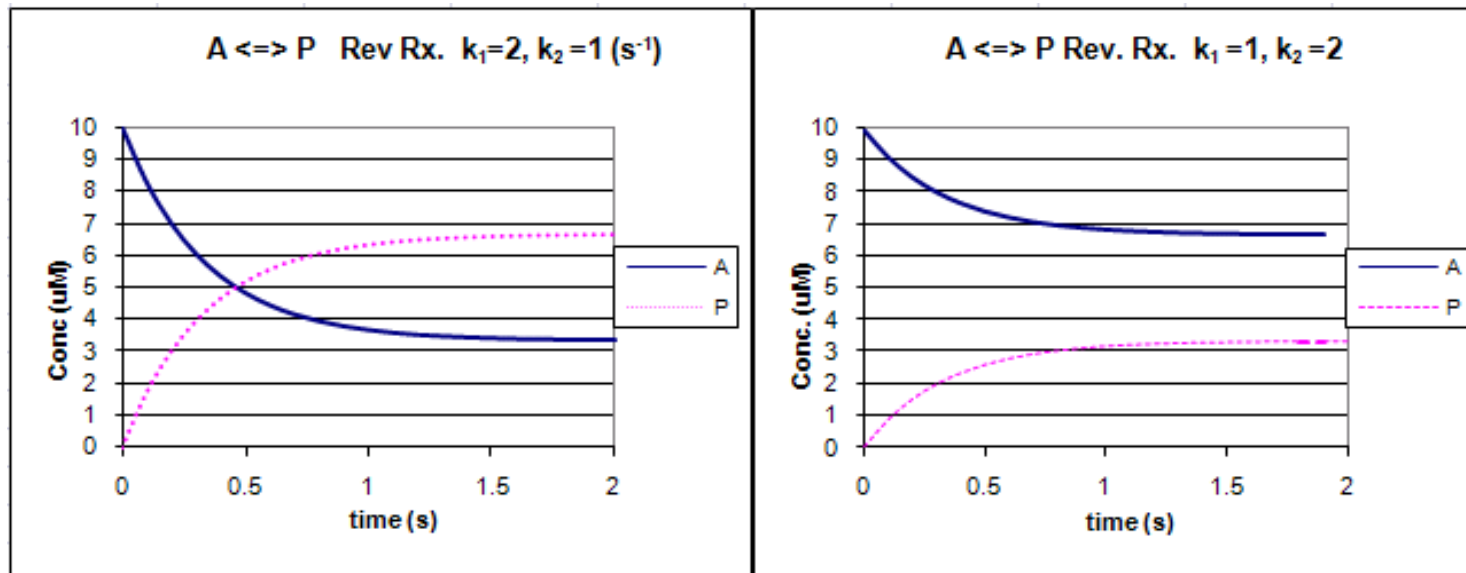
Reacciones reversibles

Integrando:

$$\ln \frac{[A] - [A]_{eq}}{[A]_0 - [A]_{eq}} = -(k_1 + k_{-1})t$$

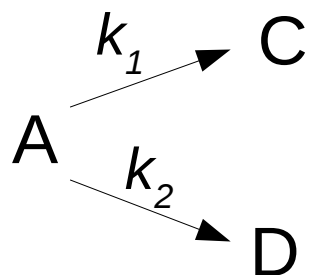
$$[A] - [A]_{eq} = ([A]_0 - [A]_{eq}) e^{-(k_1 + k_{-1})t}$$

Reacciones reversibles



Las reacciones de 1^{er} orden son un caso especial de las reversibles cuando $[A]_{\text{eq}} = 0$

Reacciones paralelas



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] - k_2[A] = -(k_1 + k_2)[A]$$

Igual que para primer orden por lo tanto

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t}$$

Reacciones paralelas

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A] = k_1[A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

Integrando y considerando que $[C]_0 = 0$

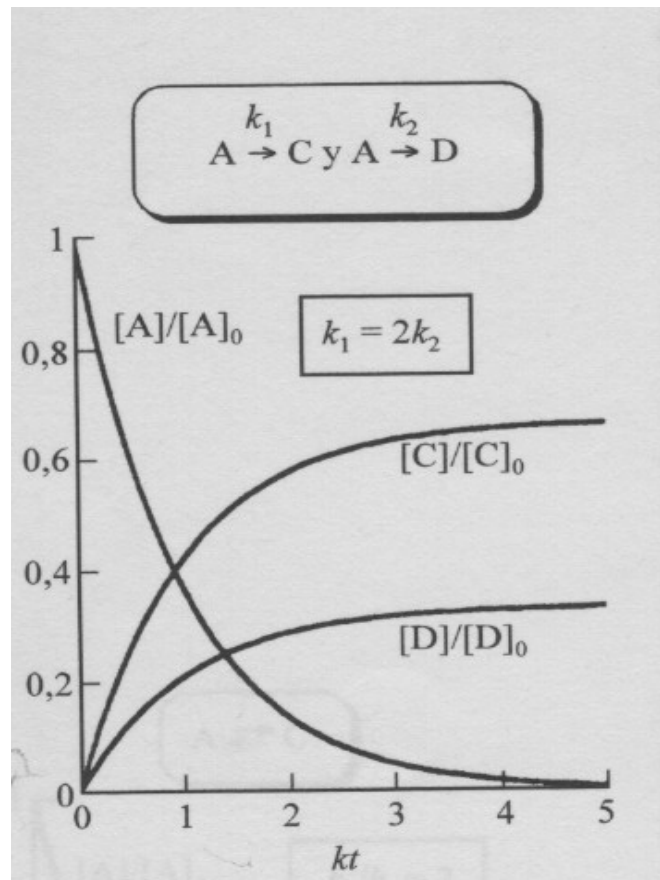
$$[C] = \frac{k_1[A]_0}{k_1+k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

Repitiendo para [D]

$$[D] = \frac{k_2[A]_0}{k_1+k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

Reacciones paralelas

Parecido a las de primer orden



Reacciones paralelas

La proporción se tiene de cada producto es

$$[C]/[D]=k_1/k_2$$

Rendimiento: Probabilidad de obtener el producto i

$$Ren_i = \frac{k_i}{\sum_n k_n}$$

Reacciones paralelas

La proporción se tiene de cada producto es

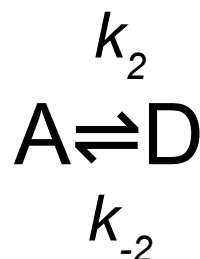
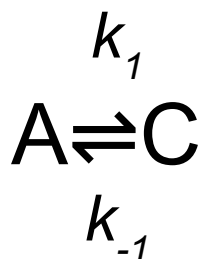
$$[C]/[D]=k_1/k_2$$

¿Qué sucede a tiempo infinito?

Reacciones paralelas

La proporción se tiene de cada producto es
 $[C]/[D]=k_1/k_2$

¿Qué sucede a tiempo infinito?
Ambas reacciones alcanzaran el
equilibrio



Entonces tiempos largos $[C]/[D]=K_1/K_2$

Control termodinámico y a tiempos cortos

$[C]/[D]=k_1/k_2$ **Control cinético**

Reacciones consecutivas



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

Si al inicio solo existe A

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} - k_2 [B]$$

Reacciones consecutivas

La solución general para la ecuación diferencial

$$\frac{dy}{dx} + p(x)y = r(x) \quad \text{es:}$$

$$F(x)y = \int F(x)r(x)dx + c$$

$$F(x) = e^{\int p(x)dx}$$

Reacciones consecutivas

La solución general para la ecuación diferencial

$$\frac{dy}{dx} + p(x)y = r(x) \quad \text{es:}$$

$$F(x)y = \int F(x)r(x)dx + c$$

$$F(x) = e^{\int p(x)dx}$$

Entonces para:

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$F(x) = e^{k_2 t}$$

$$e^{k_2 t} [B] = \int e^{k_2 t} k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} dt + c$$

Reacciones consecutivas

Integrando

$$e^{k_2 t} [B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} + c$$

Al inicio $[B]=0$, entonces:

$$c = \frac{-k_1 [A]_0}{k_2 - k_1}$$

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Reacciones consecutivas

Dada la conservación de la materia

$$[C] = [A]_0 - [A] - [B]$$

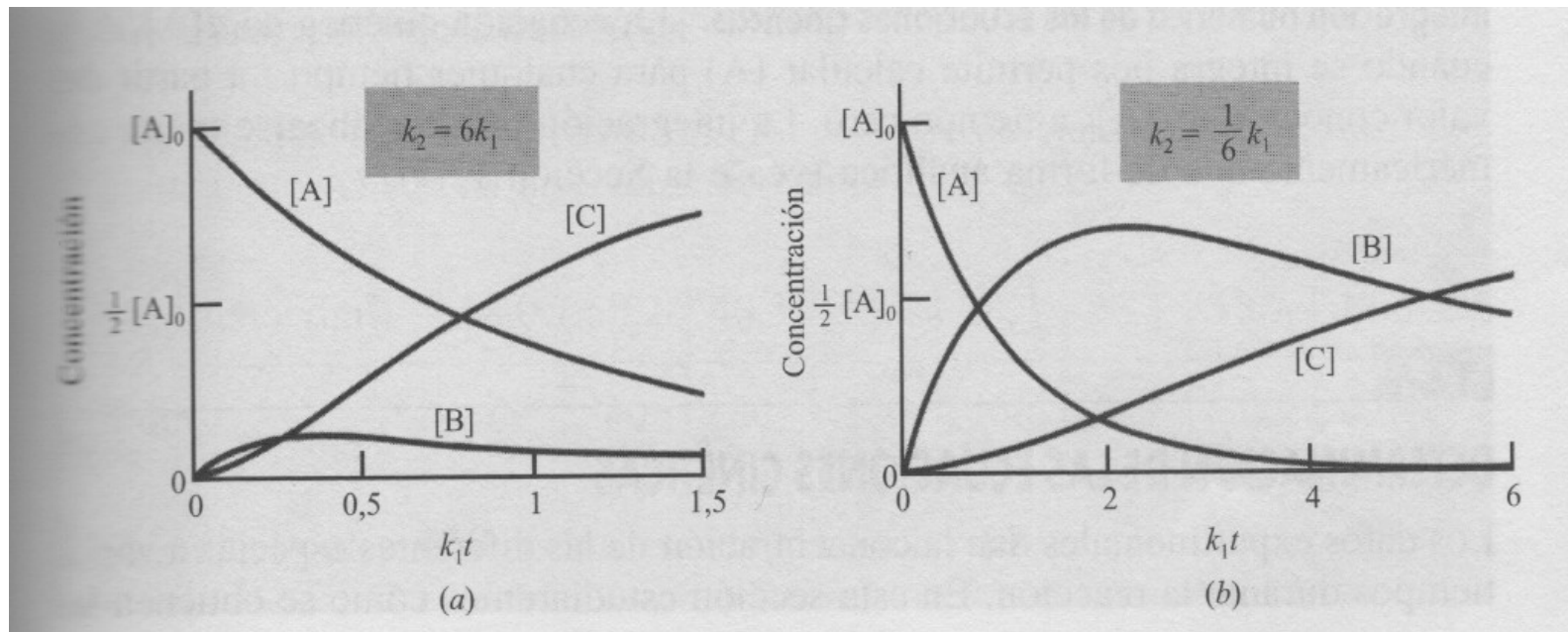
$$[C] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$$

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right)$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

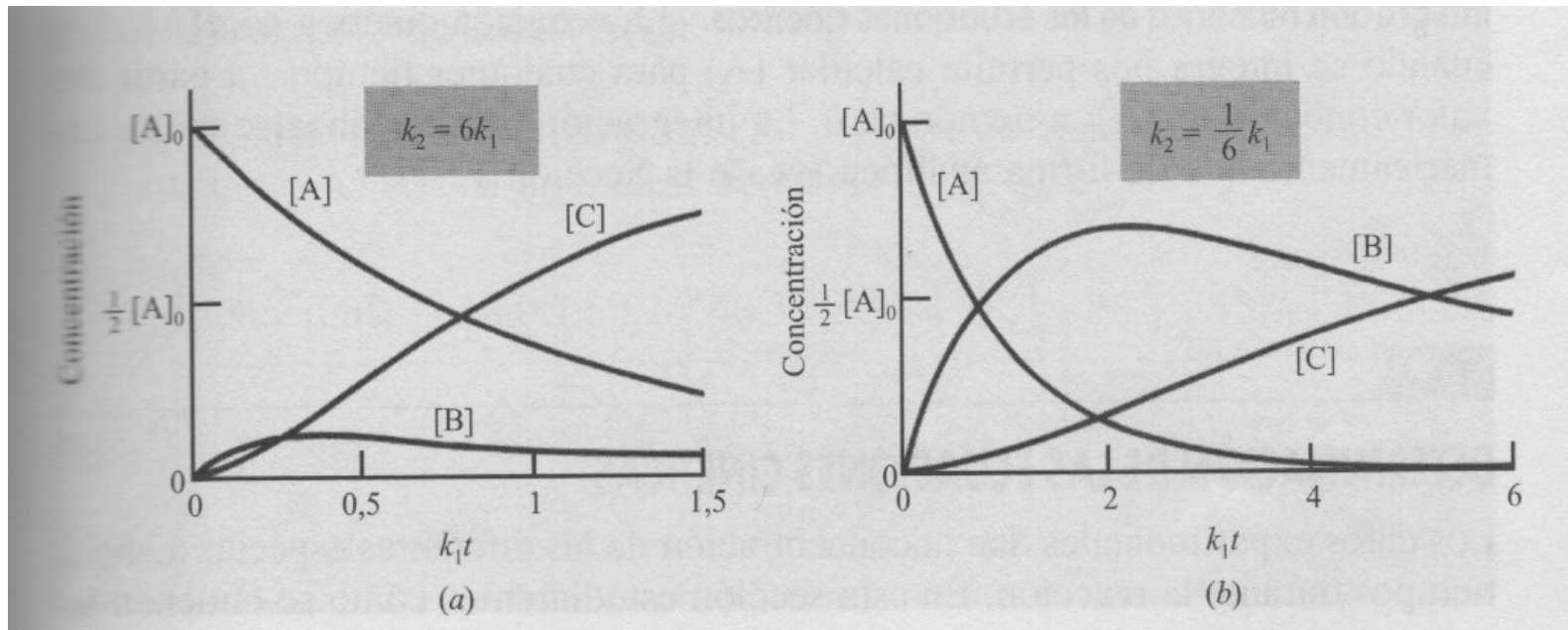
Reacciones consecutivas

[B] es máxima en un punto



Reacciones consecutivas

¿Que sucede en caso de que $k_2 \gg k_1$ o $k_1 \gg k_2$?



Reacciones consecutivas

Si $k_2 \gg k_1$, la solución exacta para [C] se reduce a

$$[C] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$$

$$[C] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2} e^{-k_2 t} \right)$$

$$[C] = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t})$$

La concentración de producto no depende de k_2 por lo que se dice que la reacción 1 es el **paso determinante de la reacción**.

Reacciones consecutivas

Si $k_2 \gg k_1$, la solución exacta para [C] se reduce a

$$[C] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$$

$$[C] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2} e^{-k_2 t} \right)$$

$$[C] = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t})$$

Se llega al mismo resultado si solo se considera el primer paso $A \xrightarrow{k_1} C$ De hecho no se pueden diferenciar entre si!!!

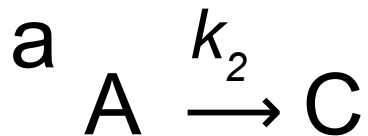
Reacciones consecutivas

En caso de que $k_1 \gg k_2$ 2 es el paso determinante

$$[C] \approx [A]_0 (1 - e^{-k_2 t})$$

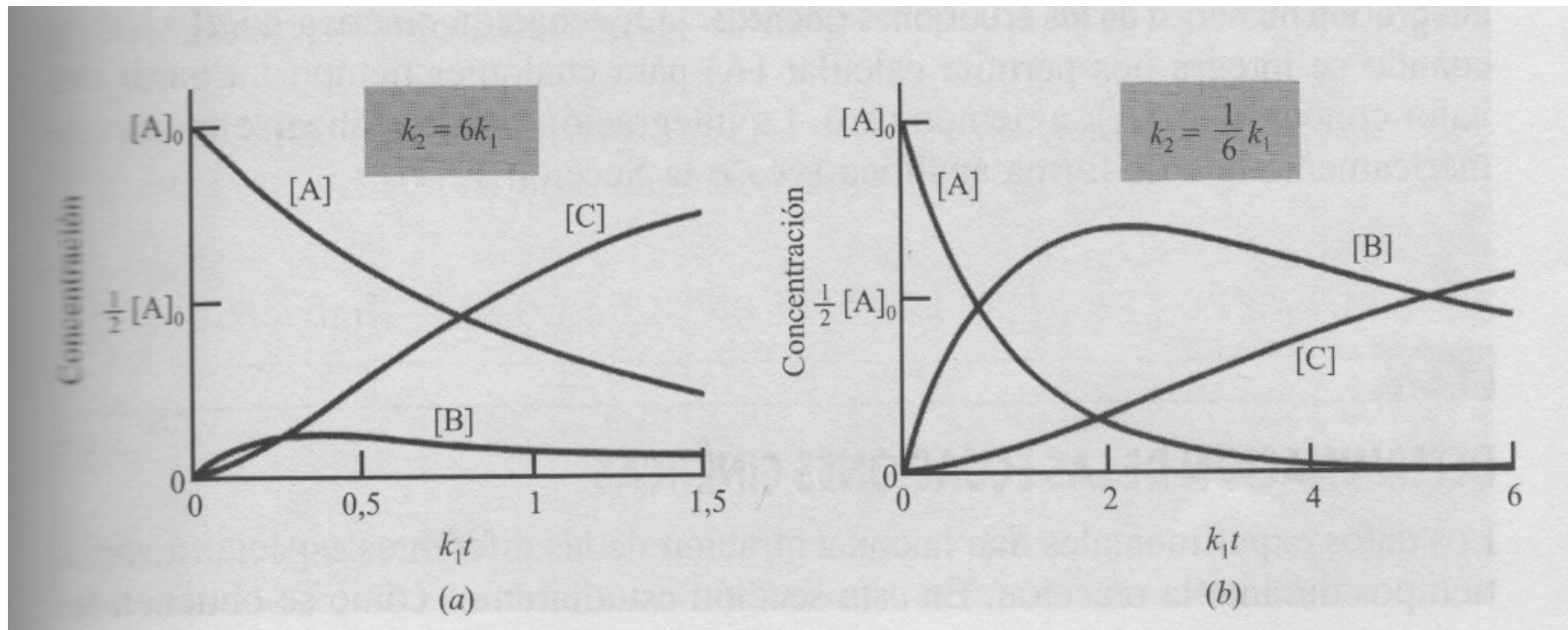
En este caso a concentración de producto no depende de k_1 por lo que se dice que la reacción 2 es el **paso determinante de la reacción**.

Se llega al mismo resultado si solo se considera



Reacciones consecutivas

¿Que otra cosa sucede en caso de que $k_2 > k_1$?



Reacciones consecutivas

En caso de que $k_2 > k_1$ la concentración de B será constante durante toda la reacción

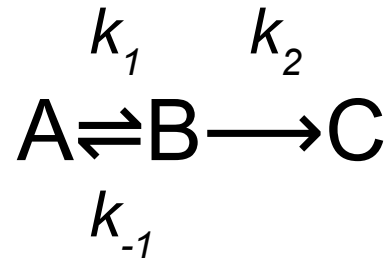
$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B] \approx 0$$

Lo que simplifica la expresión para [B]

$$[B] = \frac{k_1}{k_2} [A]_0 e^{-k_1 t}$$

A esta se le llama **aproximación del estado estacionario**

Consecutiva reversible



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - (k_{-1} + k_2)[B]$$

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

Ecuaciones
diferenciales
acopladas

Consecutiva reversible

Usando la aprox. del estado estacionario para B

$$\frac{k_1[A]}{(k_{-1}+k_2)} = [B]$$

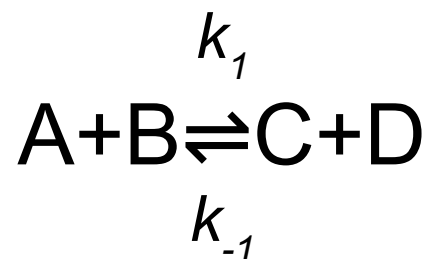
$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1} \frac{k_1[A]}{(k_{-1}+k_2)}$$

Integrando

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = \frac{-k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} t$$

$$[A] = [A]_0 e^{\frac{-k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} t}$$

Reversibles de 2^{do} orden



$$\frac{d[A]}{dt} = \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_1 + \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{-1} = -k_1[A][B] + k_{-1}[C][D]$$

$$[B] = [B]_0 - [A]_0 + [A]$$

Si $[B]_0 = [A]_0$ entonces $[B] = [A]$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]^2 + k_{-1}[C]^2$$

Reversibles de 2^{do} orden

Sabemos que $[C] = [A]_0 + [C]_0 - [A]$ entonces si $[C]_0 = 0$:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_{-1}[A]_0^2 - 2k_{-1}[A]_0[A] - (k_1 - k_{-1})[A]^2$$

Se puede descomponer en sus dos raíces (M y N)

$$\frac{d[A]}{dt} = ([A] - M)([A] - N)$$

Reversibles de 2^{do} orden

$$\frac{1}{([A]-M)([A]-N)} d[A] = dt$$

Utilizando fracciones parciales

$$\frac{p}{[A]-M} + \frac{q}{[A]-N} d[A] = dt$$

$$p = \frac{1}{M-N} = -q$$

$$\frac{1}{M-N} \left(\frac{1}{[A]-M} - \frac{1}{[A]-N} \right) d[A] = dt$$

Reversibles de 2^{do} orden

Integrando

$$\ln \frac{([A] - M)([A]_0 - N)}{([A] - N)([A]_0 - M)} = (M - N)t$$

$$M - N = \frac{2[A]_0 \sqrt{k_1 k_{-1}}}{k_{-1} - k_1}$$