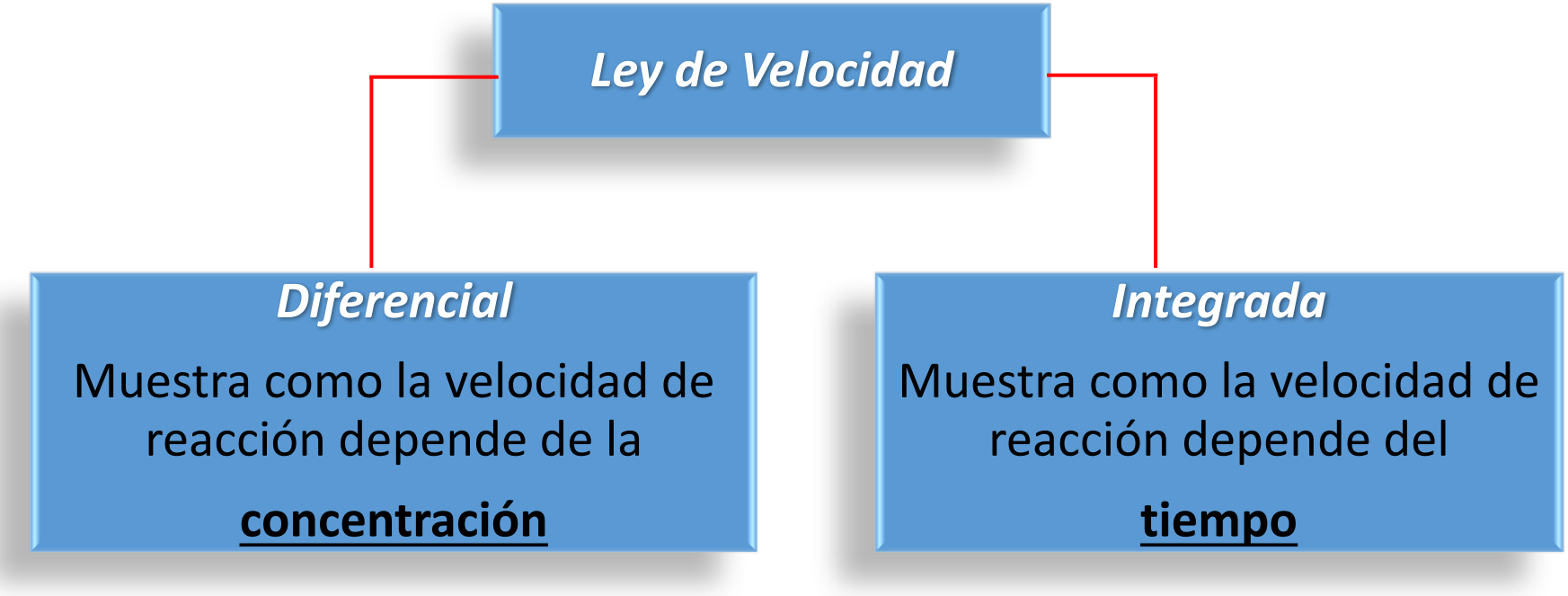
Cinética Química

- Leyes de Velocidad Integrada e Integración de Ecuaciones Cinéticas
- Vida Media de Una Reacción
- Reacciones de Orden Cero

Tipos de Ley de Velocidad

- Por qué es importante determinar la ley de velocidad? Porque nos permite inferir los pasos por los cuales una reacción ocurre

- La ley de velocidad la hemos expresado como función de la concentración, pero existen dos formas de expresarla:



- Ambas formas están relacionadas y las examinaremos en mayor detalle

Integración de Ecuaciones Cinéticas

- Consideremos una reacción genérica de primer orden tal que:

$$A \longrightarrow B \qquad v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k\,[A]$$

- Usando cálculo diferencial se puede demostrar que :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k\,[A] \rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -kdt \rightarrow \int_{A_0}^{A_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k\int_0^t dt \rightarrow ln\frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

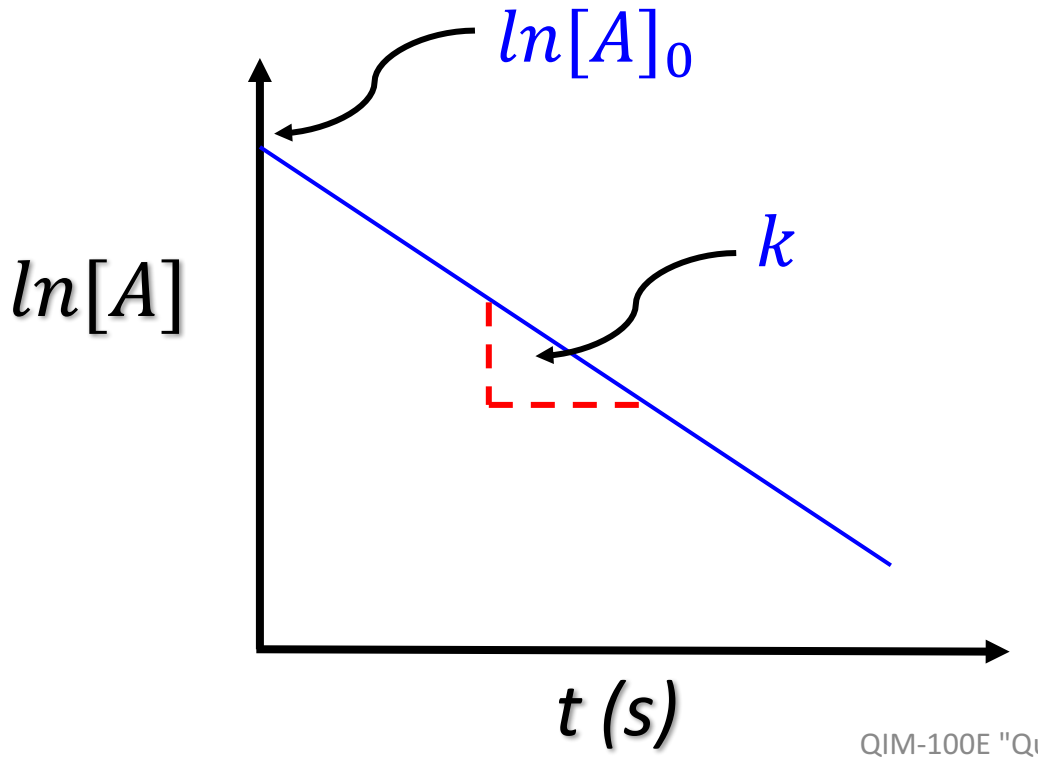
$$\ln[A]_t = -kt + ln[A]_0$$

Ecuación Integrada de velocidad para reacción de primer orden

A ⟶ B

$$\underbrace{ln[A]}_{y} = \underbrace{(-k)t}_{mx} + \underbrace{ln[A]_0}_{b}$$

Ecuación de una línea recta

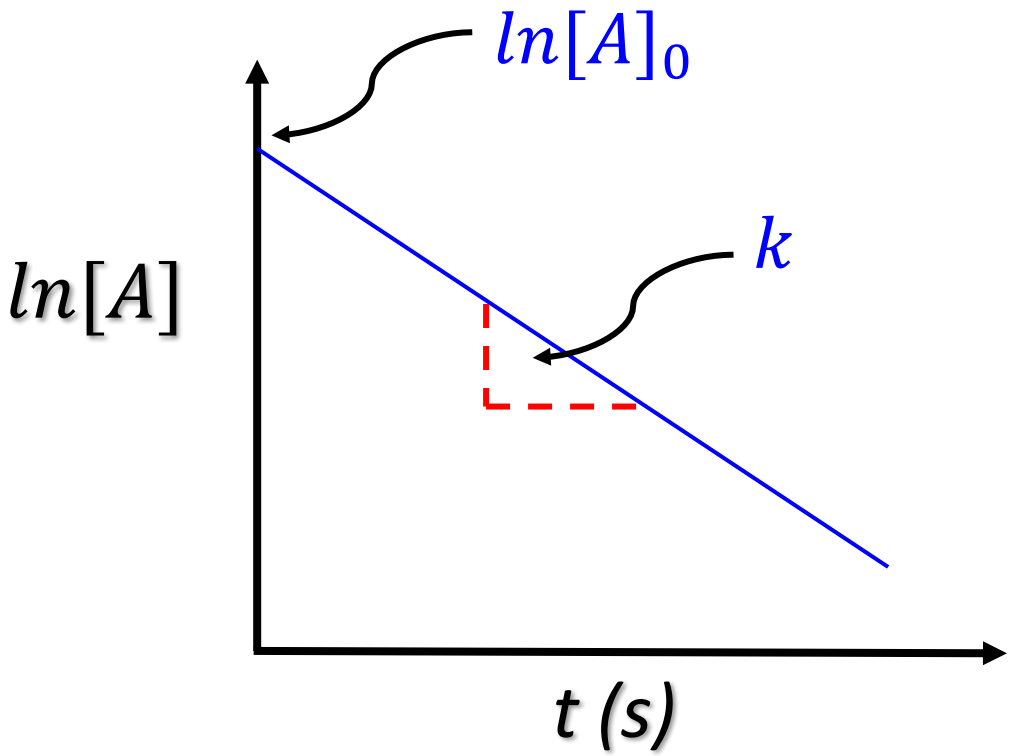


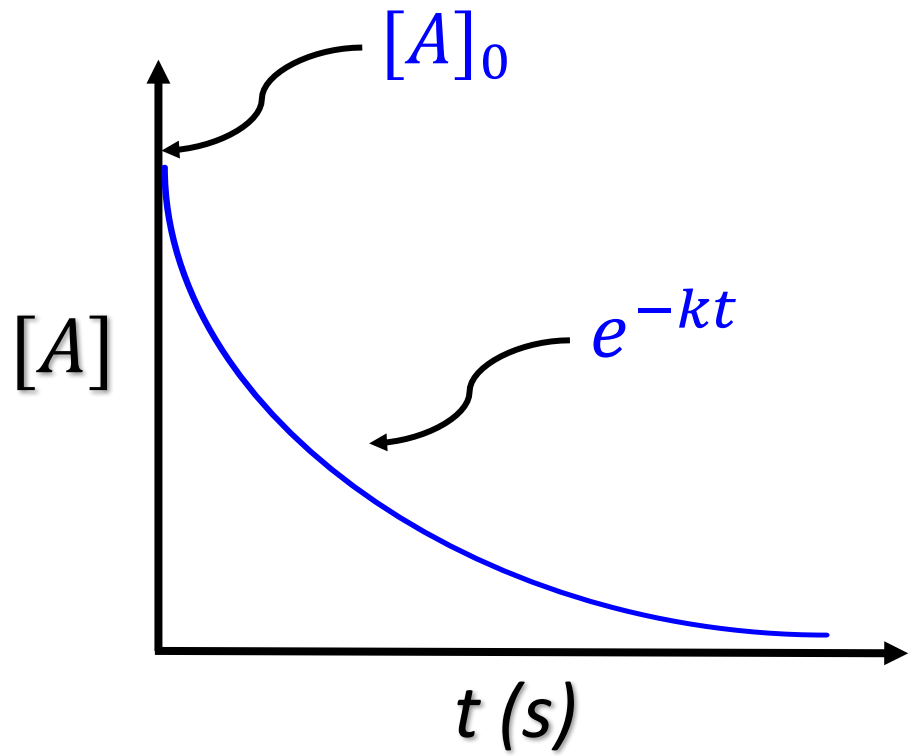
- Si se grafica el ln[A] versus t, y el resultado es una línea recta, entonces la reacción es de primer orden
- *k* es la pendiente
- $\ln[A]_0$ es el intercepto

- De esta manera el seguimiento de la reacción responde a 2 ecuaciones relacionadas, con 2 perfiles distintivos:

$$ln[A] = (-k)t + ln[A]_0$$

$$ln\frac{[A]}{[A]_0} = -kt \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-kt}$$





Vida Media de una Reacción de Primer Orden

- Definimos ***vida media*** como el tiempo requerido para se consuma el 50% de un reactante (o su concentración se reduzca a la mitad). Es decir:



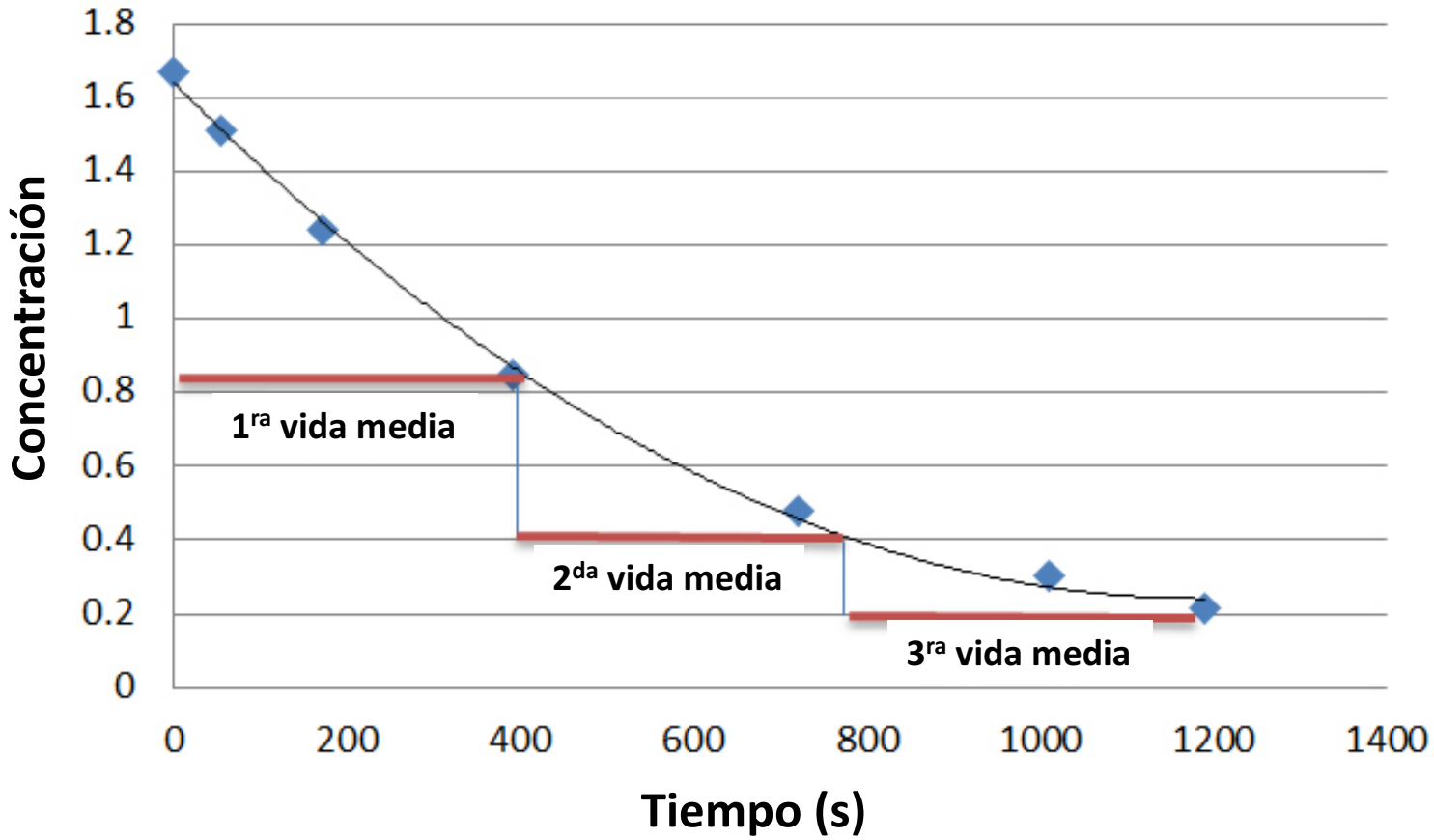
$$[A] = \frac{[A]_0}{2}$$

- Para una reacción de primer orden (reorganizando):

$$ln\frac{[A]_0}{[A]} = kt \rightarrow ln\frac{[A]_0}{\frac{[A]_0}{2}} = kt_{1/2} \rightarrow ln(2) = kt_{1/2} \rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{0.693}{k}}$$

- Esta es la ecuación general para la vida media de una reacción de primer orden. Si *k* es conocida, la vida media puede ser calculada directamente. *Note que $t_{1/2}$ es independiente de la concentración*

- Gráficamente, se puede ver que la duración de la vida media para una reacción de primer orden es constante, puesto que no depende de la concentración



- Toma la misma cantidad de tiempo para que la concentración decrezca desde un punto a otro

Ley de Velocidad de una Reacción de Segundo Orden

- Para una reacción general con un reactante, de la forma: $A \longrightarrow B$

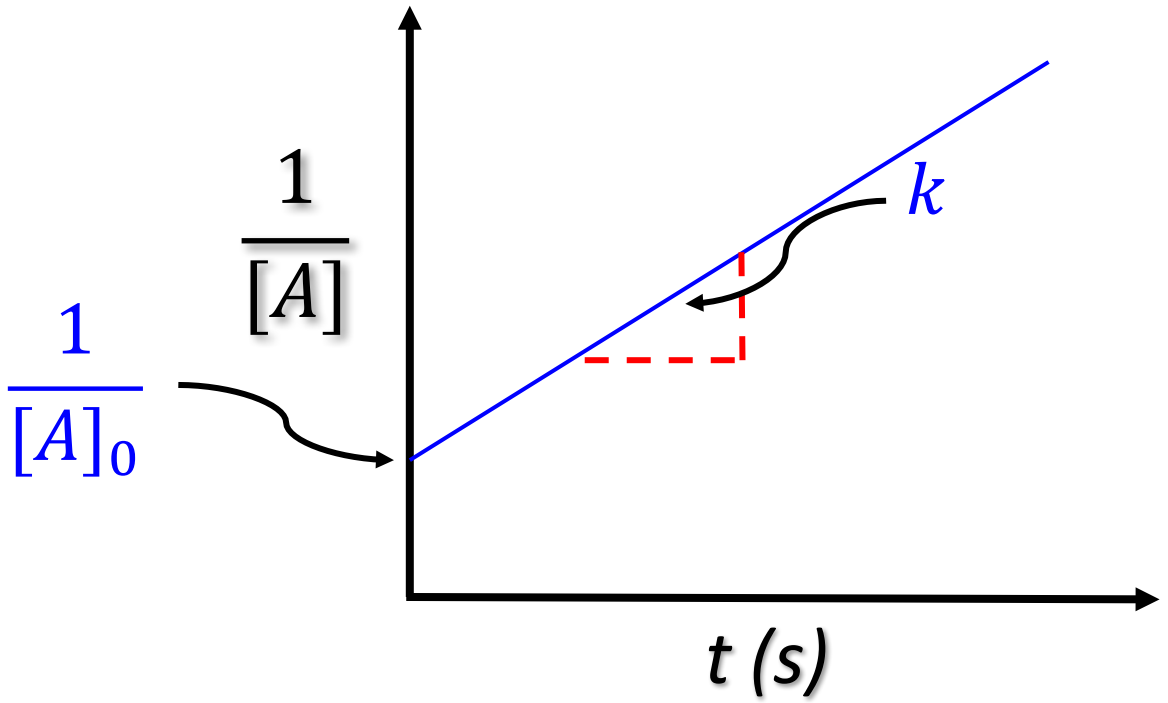
- Y que además es de segundo orden en **A**, la ley de velocidad es: $$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^2$$

- Se puede demostrar que la ley de velocidad integrada tiene la forma: $$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

- Al igual que en el caso anterior, la ecuación obtenida responde a la de una línea recta:

$$\underbrace{\frac{1}{[A]}}_{y} = \underbrace{kt}_{mx} + \underbrace{\frac{1}{[A]_0}}_{b}$$

- ∴ Si una reacción es de segundo orden, un gráfico de $\frac{1}{[A]}$ versus *t* produce una línea recta



Vida Media de una Reacción de Segundo Orden

- Cuando una vida media de una reacción de segundo orden ha transcurrido ($t = t_{1/2}$), por definición:



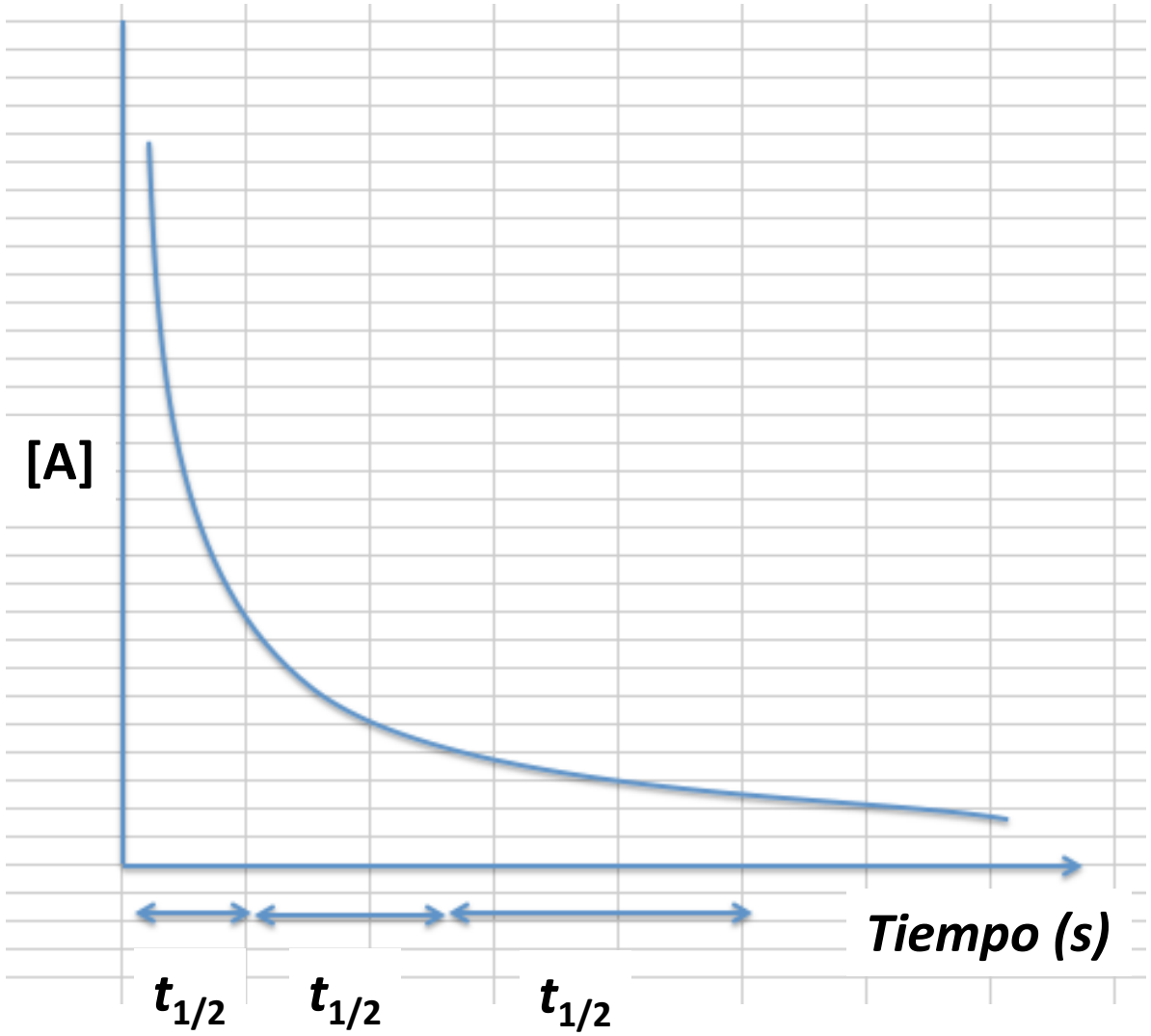
$$[A] = \frac{[A]_0}{2}$$

- Por lo tanto:

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

$$\rightarrow \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2} \rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}}$$

- Esta es la ecuación general para la vida media de una reacción de segundo orden. Si *k* es conocida, la vida media puede ser calculada directamente. *Note que $t_{1/2}$ ahora depende de la concentración inicial*



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

Ejemplo

- Butadieno reacciona para formar su dímero, de acuerdo a la siguiente ecuación:



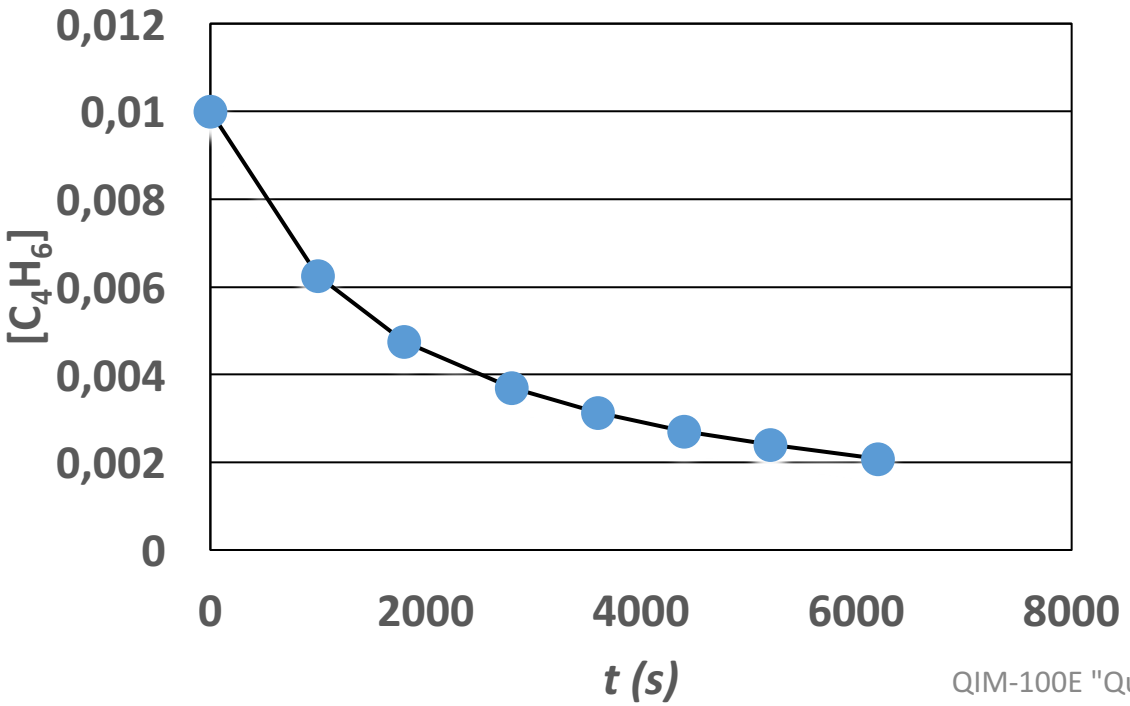
- El siguiente set de datos fue registrado para la reacción a temperatura constante:

$[C_4H_6]$ (mol/L)	Tiempo (s)
0.01000	0
0.00625	1000
0.00476	1800
0.00370	2800
0.00313	3600
0.00270	4400
0.00241	5200
0.00208	6200

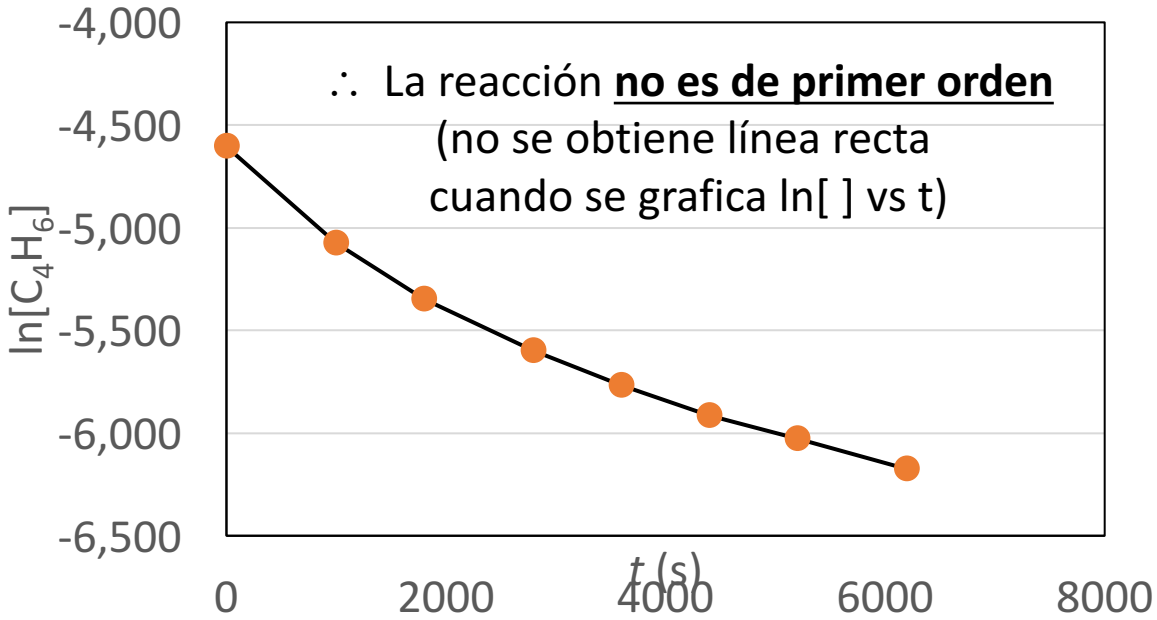
$[C_4H_6]$ (mol/L)	Tiempo (s)
0.01000	0
0.00625	1000
0.00476	1800
0.00370	2800
0.00313	3600
0.00270	4400
0.00241	5200
0.00208	6200

$\ln[C_4H_6]$	Tiempo (s)
-4,605	0
-5,075	1000
-5,348	1800
-5,599	2800
-5,767	3600
-5,915	4400
-6,028	5200
-6,175	6200

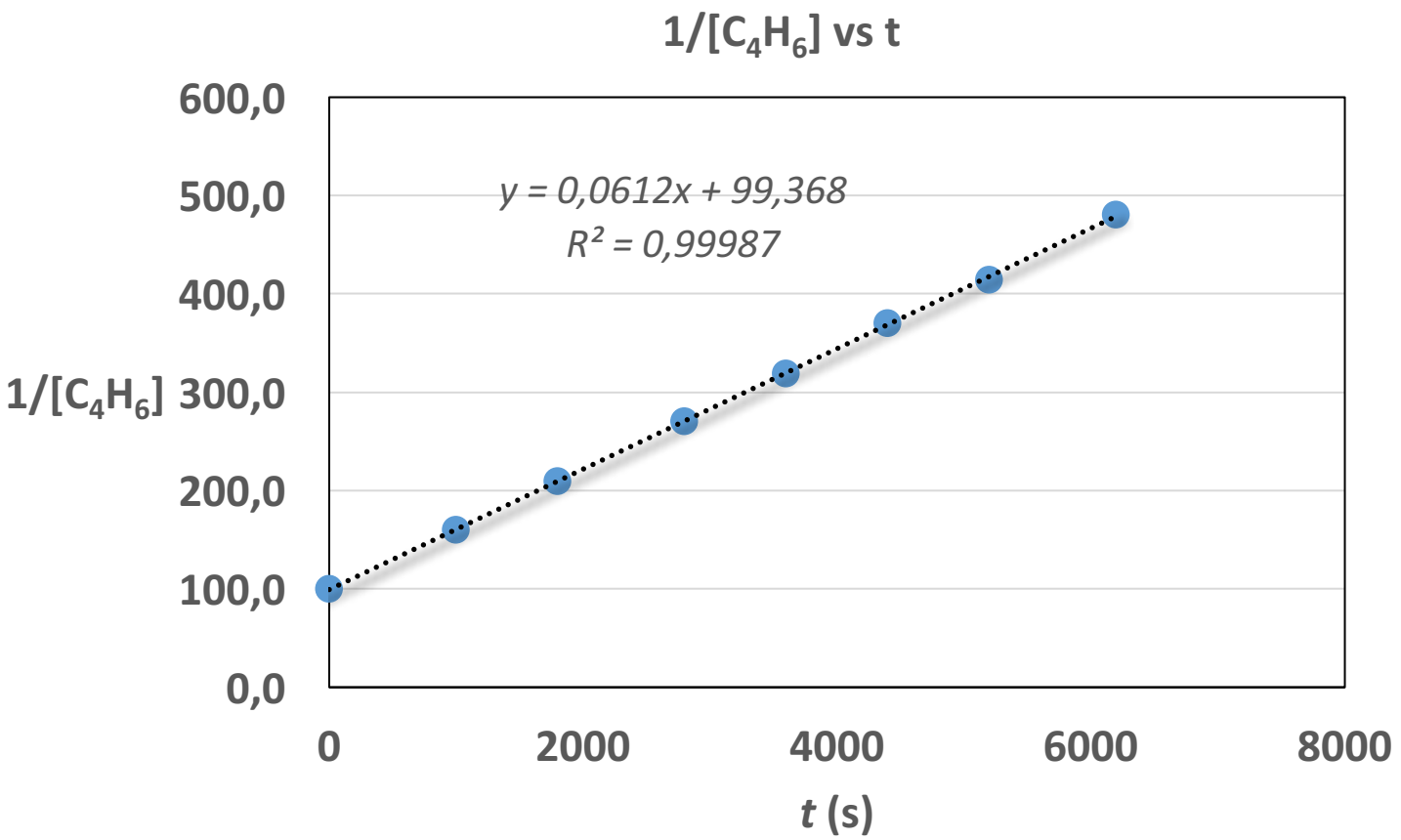
$2\ C_4H_6 \rightarrow C_8H_{12}$



Ln$[C_4H_6]$ vs t



∴ La reacción **no es de primer orden**
(no se obtiene línea recta
cuando se grafica ln[ ] vs t)



$1/[C_4H_6]$	Tiempo (s)
100,0	0
160,0	1000
210,1	1800
270,3	2800
319,5	3600
370,4	4400
414,9	5200
480,8	6200

- Responde a la ecuación: $\frac{1}{[C_4H_6]} = kt + \frac{1}{[C_4H_6]_0}$ $k = 6{,}12 \times 10^{-2}\ \frac{L}{mol \cdot s}$
- Por lo tanto, podemos escribir la ley de velocidad de la forma: $v = k[C_4H_6]^2$
- Compruebe que $t_{1/2} = 1{,}63 \times 10^{-3}$

Ley de Velocidad de Reacción de Orden Cero

- Como vimos, una reacción también puede ser de orden cero: A ⟶ B

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^0 \longrightarrow v = k$$

- Este tipo de reacción es “aparentemente” independiente de la concentración de reactantes

- Se puede demostrar que la ley de velocidad integrada tiene la forma:

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

Vida Media de Reacción de Orden Cero

- Nuevamente, por definición:

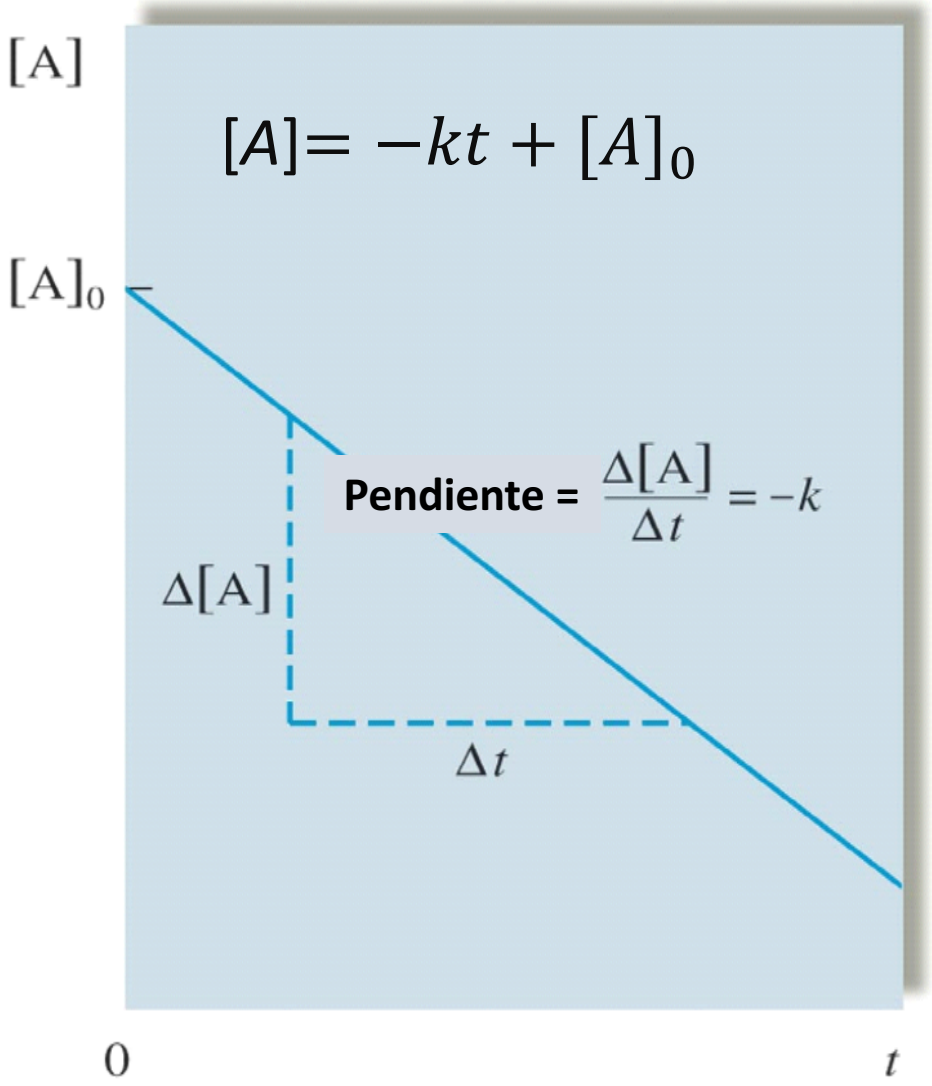
$$[A] = -kt + [A]_0 \quad \text{Y} \quad [A] = \frac{[A]_0}{2} \quad \text{(para t = } t_{1/2}\text{)}$$

- Y la vida media es definida por la siguiente ecuación general:

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

- Demuestre que esta ecuación es correcta

Ejemplo de Reacción de Orden Cero



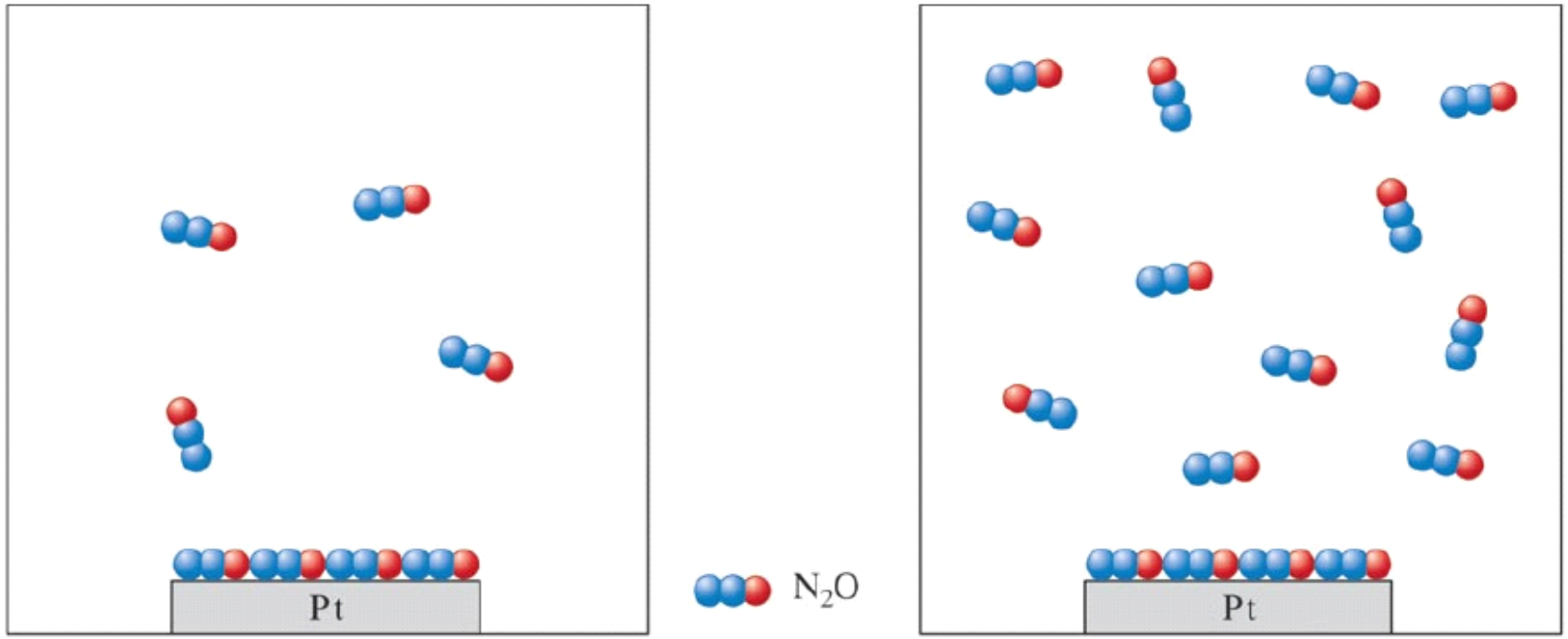
- En reacciones de orden cero existe una dependencia lineal de la concentración con el tiempo en la ecuación integrada, a diferencia de reacciones de primer y segundo orden

Origen de Reacción de Orden Cero

- La descomposición de N_2O ocurre sobre una superficie de platino a alta temperatura

$$2\ N_2O\ (g) \xrightarrow{\textit{Pt metálico}} 2\ N_2\ (g) + O_2\ (g)$$

- Cuando la superficie de Pt esta completamente cubierta de moléculas de N_2O, un incremento en la concentración de N_2O no tiene efecto en la velocidad puesto que solo aquellas moléculas en contacto con la superficie pueden reaccionar



Resumen

Orden	Ley de Velocidad	Ecuación Integrada	Vida Media
0	$v = k$	$[A] = [A]_0 - kt$	$t_{½} = \frac{[A]_0}{2k}$
1	$v = k[A]$	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$	$t_{½} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$v = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$	$t_{½} = \frac{1}{k[A]_0}$

Bibliografía

- Petrucci, R. Química general: principios y aplicaciones modernas. (2011) 8ª Ed. Capitulo 15. “Cinética Química”