

985

Cinética y catálisis de las reacciones químicas en fase homogénea

Icela Dagmar Barceló Quintal
Hugo Eduardo Solís Correa



#218785
C.B. 2895317

Cinética y Catálisis de las Reacciones Químicas en Fase Homogénea



Icela Dagmar Barceló Quintal
Hugo Eduardo Solís Correa

2895317

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD AZCAPOTZALCO

RECTORA
MTRA. PALOMA IBÁÑEZ VILLALOBOS

SECRETARIO
ING. DARIO EDUARDO GUAYCOCHEA GUGLIELMI

COORDINADOR GENERAL DE DESARROLLO ACADÉMICO
DR. LUIS SOTO WALLS

COORDINADORA DE EXTENSIÓN UNIVERSITARIA
MTRA. MARÍA ITZEL SAINZ GONZÁLEZ

JEFE DE LA SECCIÓN DE PRODUCCIÓN Y DISTRIBUCIÓN EDITORIALES
LIC. FRANCISCO RAMÍREZ TREVIÑO

2010
987-970-31-1021-6
B.S.F.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD AZCAPOTZALCO
AV. SAN PABLO 180
COL. REYNOSA TAMAULIPAS
DEL AZCAPOTZALCO
C. P. 02200
MÉXICO, D. F.

© UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD AZCAPOTZALCO

ICELA DAGMAR BARCELÓ QUINTAL
HUGO EDUARDO SOLÍS CORREA

*CINÉTICA Y CATALISIS DE LAS REACCIONES
QUÍMICAS EN FASE HOMOGÉNEA*

ISBN: 978-970-31-1021-6

1ª. EDICIÓN, 2010

IMPRESO EN MÉXICO

Contenido

Capítulo 1

Cinética Formal

1.1 Definición	1
1.2 Reacción química	1
1.3 Velocidad de reacción. Velocidad instantánea de reacción	2
1.4 Reacciones lentas y reacciones rápidas	5
1.5 Estequiometría y velocidad de reacción	6
1.6 Tipos de reacciones	8
Ejercicios	9

Capítulo 2

Reacciones homogéneas, monodireccionales, no catalizadas.

2.1 Ecuación de Guldberg y Wage	13
2.2 Los datos cinéticos y la curva C vs. t	14
2.3 El Método Diferencial	16
2.4 Las dimensiones de k	19
2.5 El Método Integral	19
2.6 Modelo de reacciones de solamente un reactivo.	19
2.7 Seguimiento de una reacción mediante el reactivo consumido.	24
2.8 Fracción de vida de una reacción de solamente un reactivo.	27
2.9 Modelos de reacción de dos reactivos.	30
2.10 Seguimiento de reacciones mediante observables.	36
Ejercicios	41

Capítulo 3

Cinética Teórica

3.1 Objeto de estudio	
3.2 La Ley de Guldberg y Wage y el principio del término dominante.	43
3.3 Ley de Guldberg y Wage y la teoría de probabilidades.	43
3.4 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción.	46
3.5 Teoría de las colisiones. Interpretación de Van't Hoff.	48
3.6 Teoría de las velocidades absolutas de reacción.	50
3.7 La termodinámica en la teoría de las velocidades absolutas de reacción.	52
3.8 La ecuación de Eyring.	54
3.9 Comparación termodinámica entre las ecuaciones de Arrhenius y de Eyring.	56
3.10 Reacciones con especies iónicas y el efecto salino primario	58
Ejercicios	60

Capítulo 4

Reacciones no – monodireccionales

4.1 Tipos de reacciones no – monodireccionales.	65
4.2 Cinética de las reacciones simultáneas.	68
4.3 Cinética de las reacciones opuestas.	72
4.4 Cinética de las reacciones consecutivas	79
4.5 El problema del máximo de $C_{B,1}$ en las reacciones consecutivas.	82
4.6 Intermediarios reactivos y el formalismo de estados estacionario.	83
Ejercicios	86

Capítulo 5

Catálisis Homogénea

5.1 Naturaleza de la catálisis homogénea.	89
5.2 Cinética de las reacciones catalizadas.	90
5.3 Catálisis Ácido – Base.	92
5.4 Catálisis ácido – base generalizada.	95
5.5 Autocatálisis.	98
5.6 Cinética de Michaelis – Menten	103
Ejercicios	105

Glosario

109

Lecturas Recomendadas

Fisicoquímica

I. N. Levine
Editorial McGraw – Hill Latinoamericana, 1981
Capítulo 17

Fisicoquímica

G. W. Castellan
Fondo Educativo Interamericano, 1971
Capítulo 31

Cinética de Reacciones

K. J. Laidler
Editorial Alambra (Colección Exedra), Tomos I y II., 1966

Fundamentos de Cinética Química

S. R. Logan
Addison – Wesley, 2000

Fundamentos de Fisicoquímica

S. H. Maron y C. F. Prutton
Limusa – Noriega Editores, 1996

Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas

H. S. Fogler
Prentice Hall, 2001.

CAPÍTULO 1 CINÉTICA FORMAL

1.1 Definición

La **cinética química** es la parte de la fisicoquímica que estudia la forma y la rapidez con la que se desarrollan las reacciones químicas.

1.2 Reacción Química.

Un sistema termodinámico cerrado queda descrito cuando se definen sus variables de estado P, T y su composición química en términos de los números de moles de cada uno de sus componentes. Esto es, el estado E del sistema es función de las variables mencionadas:

$E = E(P, T, n_A, n_B, \dots)$ donde A, B, ... son los componentes químicos del sistema.

El sistema se encuentra en **equilibrio termodinámico** cuando todas sus variables de estado son constantes en el tiempo. Cuando algunas de sus variables cambian con el tiempo se dice que en el sistema está ocurriendo un **proceso**. El proceso es una **reacción química** cuando al menos dos especies químicas cambian el número de moles respecto al tiempo. Es necesario que al menos una especie química disminuya en su número de moles y que al menos otra especie química, originalmente presente en el sistema, o no, aumente en su número de moles. La especie química cuyo número de moles disminuye con el tiempo se llama **reactivo** y la que aumenta con el tiempo se llama **producto**.

Si la especie reactivo fuera A y la especie producto fuera Q, existe una ecuación química que garantiza el balance de átomos en ambos miembros de la igualdad:

$$m_A A = m_Q Q \quad 1.1$$

por ejemplo la transformación de ozono en oxígeno es una reacción química que se expresa como



Los coeficientes m_A y m_B garantizan que las moléculas A y B contengan los mismos átomos en el mismo número, con el objeto de satisfacer la igualdad. En el ejemplo (ecuación 1.2) hay 6 átomos de oxígeno en ambos miembros de la igualdad. A estos números m_A y m_B se les llama "**coeficientes estequiométricos**".

Una expresión mas general, aplicable cuando hay varias especies reactivo y otras especies producto es

$$m_A A + m_B B + \dots = m_Q Q + m_S S + \dots \quad 1.3$$

como en las reacciones



Observar que cuando un coeficiente es 1, éste no se escribe y queda implícito al escribir la fórmula química, como en la ecuación 1.4, en la que se escribió O_2 en lugar de escribir $1 O_2$.

En la ecuación química puede haber cualquier número de especies químicas que actúan como reactivos (excepto cero) y también cualquier número de especies químicas que actúen como productos (excepto cero). El número de especies químicas de reactivos no tiene que

ser igual al número de especies químicas de productos. Los coeficientes estequiométricos no tienen que ser números enteros: la reacción 1.4 es $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}$, pero también se puede escribir como $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$

Si en un sistema reaccionante hubiera especies químicas que no cambian de número de moles respecto al tiempo, serían denominadas **inertes** o **no reactivas**. Muy frecuentemente el disolvente juega este papel, así como otras sustancias presentes, ajenas a la reacción química.

1.3 Velocidad de reacción. Velocidad instantánea de reacción.

Los **reactivos** son las especies químicas que disminuyen su número de moles con respecto al tiempo en un sistema reaccionante y los **productos** son las que lo aumentan. La representación gráfica de los números de moles de los **reactivos** (reactivos o productos) respecto al tiempo es semejante a la mostrada en la figura 1.1

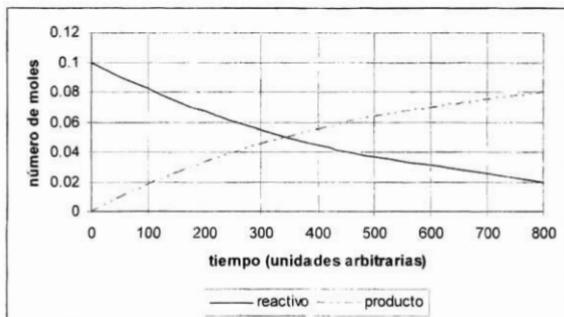


Figura 1.1 Variación del número de moles de las especies activas respecto al tiempo.

El concepto de rapidez de cambio está asociado a la derivada respecto al tiempo de un escalar. En el caso de las reacciones químicas el escalar es el número de moles. De esta manera la definición de velocidad de reacción está asociada a la derivada de la **desaparición** de los moles de reactivos respecto al tiempo:

$$v_A = - \frac{dn_A}{dt} \quad 1.6$$

que es la **tangente** de la curva n_A vs. tiempo (ver figura 1.2). El signo negativo de la ecuación 1.6 se aplica para hacer que la rapidez sea positiva ya que la **pendiente** de la curva n_A vs. t en la figura 1.1 es negativa. La rapidez de la reacción también se puede medir en términos de la **aparición** de una especie producto Q y, por lo tanto:

$$v_Q = \frac{dn_Q}{dt}$$

1.7

donde v_Q es la tangente de la curva n_Q vs. tiempo. Aunque ambas v_A y v_Q son medidas de la rapidez v , no son necesariamente iguales.

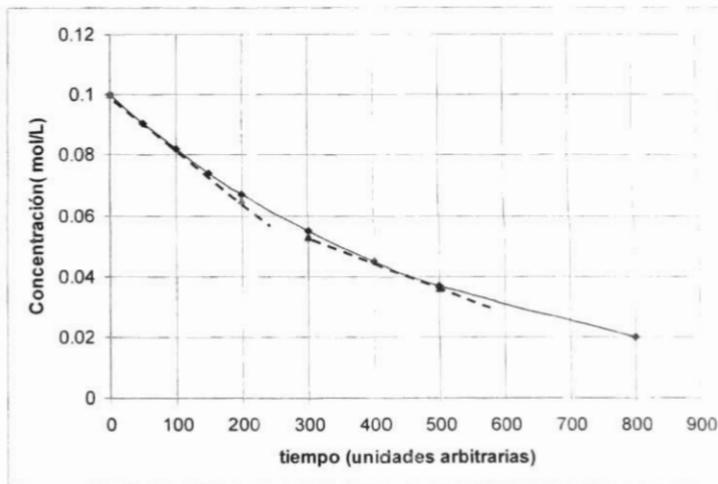


Figura 1.2 Cambio de la pendiente de la tangente a la curva del número de moles de un reactivo respecto al tiempo.

Debe notarse que la “rapidez” es un término transitorio, ya que la pendiente de la curva n_A vs. t para cualquier reactivo A no es una constante, sino que depende del tiempo en el que se mide la derivada. La tangente a tiempo cero tiene mayor pendiente que cualquier otra tangente, es decir, $v_{A,t=0} > v_{A,t>0}$ (ver figura 1.2) y, por lo tanto, si se desea comparar las velocidades de reacción respecto a especies químicas diferentes, es necesario medir las pendientes de las tangentes a las curvas n_j vs. t (J = algún reactante) en el mismo momento. La velocidad de la reacción en el instante τ para cualquier reactivo R será

$$v_{R,\tau} = -\left(\frac{dn_R}{dt}\right)_\tau \quad 1.8$$

Para cualquier producto P la velocidad de reacción será

$$v_{P,\tau} = \left(\frac{dn_P}{dt} \right)_{\tau}$$

1.9

A estos valores de $v_{j,\tau}$ se les llama "velocidades instantáneas".

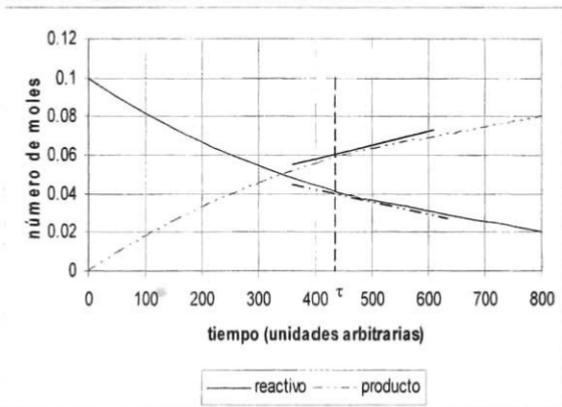


Figura 1.3 Velocidades de reacción en el instante τ , respecto a reactivos (—) y a productos (— · —).

Las técnicas de monitoreo cinético de una reacción generalmente consisten en tomar muestras del sistema cada cierta cantidad de tiempo. El análisis químico de las muestras proporciona información de la composición del sistema en el momento en el que fue tomada la muestra. Sin embargo, es frecuente que la composición se reporte en unidades de concentración (moles/L) y no en número de moles. También es frecuente que el análisis químico se realice para una sola especie química y no para toda la composición del sistema. Por esta razón es frecuente que las curvas de velocidad de reacción se realicen en unidades de concentración en lugar del número de moles. Como la concentración C es igual a n/V (V = volumen del sistema), entonces

$$\frac{dC}{dt} = \frac{d\left(\frac{n}{V}\right)}{dt} = \frac{V \frac{dn}{dt} - n \frac{dV}{dt}}{V^2}$$

1.10

En un proceso a volumen constante el valor de $\frac{dV}{dt}$ es igual a cero y $\frac{dC}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt}$, con lo cual se observa que la velocidad de la reacción medida como un cambio de concentración es proporcional a la velocidad de la reacción medida como un cambio en el número de moles. Si $r = dC/dt$, entonces

$$r = \frac{1}{V} v \quad \text{o} \quad v = Vr \quad 1.11$$

La figura 1.4 muestra las curvas de concentración vs. tiempo para dos especies activas, un reactivo y un producto. Las ecuaciones 1.12 y 1.13 definen las velocidades instantáneas de una reacción respecto al reactivo y al producto:

$$r_{R,\tau} = -\left(\frac{dC_R}{dt}\right)_\tau \quad 1.12$$

$$r_{P,\tau} = \left(\frac{dC_P}{dt}\right)_\tau \quad 1.13$$

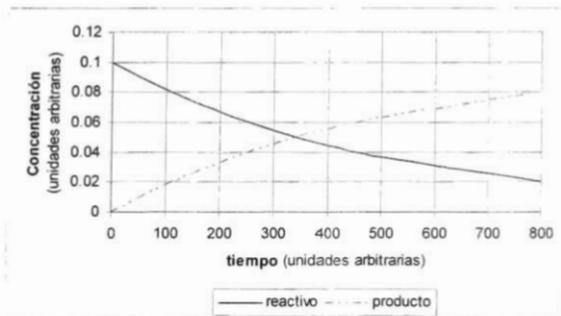


Figura 1.4 Curvas de concentración – tiempo para las especies activas reactivo – producto de una reacción.

1.4 Reacciones lentas y reacciones rápidas

Hay que notar en las figuras anteriores (1.1 a 1.4) que no está definida la escala de tiempo en el eje de las abscisas. La escala de tiempo se define experimentalmente, después de saber

si el monitoreo de la reacción se realizará durante segundos, minutos, horas, días, meses o años. Los términos “reacción lenta” o “reacción rápida” son subjetivos respecto a la capacidad del experimentador para realizar los análisis químicos de las especies activas de la reacción. Una reacción que parece rápida cuando los análisis químicos se realizan tomando alícuotas del medio reaccionante y titulándolas inmediatamente, puede ser una reacción lenta si se encuentra un método instrumental de análisis que permita una rápida detección (cualitativa y cuantitativa) de la especie química de interés, por ejemplo un análisis espectrofotométrico, conductivimétrico, barométrico, etc.

También llamamos “lentas” a algunas reacciones por el tiempo en el que se realizan. La reacción nuclear mediante la cual el torio se convierte en radio ($^{232}_{90}\text{Th} \rightarrow ^{228}_{88}\text{Ra} + ^4_2\alpha$) se considera “lenta” debido a que la conversión de la mitad de la cantidad inicial de torio en una mena se lleva a cabo en 75200 años.

En cambio la reacción entre los iones H^+ y HO^- en los sistemas ácido – base ocurre en fracciones de segundos, en una reacción típicamente “rápida”.

1.5 Estequiometría y velocidad de reacción.

Si se tuviera la siguiente reacción en fase gaseosa



podría definirse la velocidad de la reacción de cuatro maneras diferentes, según el reactivo o producto con el que se hiciera el seguimiento de la reacción:

$$v_{\text{NH}_3, \tau} = - \left(\frac{dn_{\text{NH}_3}}{dt} \right)_{\tau} \quad v_{\text{O}_2, \tau} = - \left(\frac{dn_{\text{O}_2}}{dt} \right)_{\tau}$$

$$v_{\text{N}_2\text{O}_3, \tau} = \left(\frac{dn_{\text{N}_2\text{O}_3}}{dt} \right)_{\tau} \quad v_{\text{H}_2\text{O}, \tau} = \left(\frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} \right)_{\tau}$$

Los valores de las velocidades instantáneas en el tiempo τ definidas anteriormente son diferentes ya que si tomáramos el mismo valor de dt para las cuatro relaciones, los valores de dn_i no van a ser iguales. Por ejemplo, si dt se define de tal manera que dn_{NH_3} sea -0.04 moles, entonces dn_{O_2} va a ser -0.06 moles en virtud de los coeficientes de la ecuación química y, de la misma manera, $dn_{\text{N}_2\text{O}_3}$ va a ser $+0.02$ moles y $dn_{\text{H}_2\text{O}}$ será $+0.06$ moles. Sin embargo, si dn_{NH_3} fuera dividido entre 4, la velocidad instantánea respecto al NH_3 quedaría

$$\frac{1}{4} v_{\text{NH}_3, \tau} = - \frac{1}{4} \left(\frac{dn_{\text{NH}_3}}{dt} \right)_{\tau} = - \frac{1}{4} \frac{0.04}{dt} = - \frac{0.01}{dt}$$

haciendo lo correspondiente con las velocidades instantáneas respecto a los demás reactivos se obtiene:

$$\frac{1}{6} v_{O_2, \tau} = -\frac{1}{6} \left(\frac{dn_{O_2}}{dt} \right)_{\tau} = -\frac{1}{6} \frac{0.06}{dt} = -\frac{0.01}{dt},$$

$$\frac{1}{2} v_{N_2O_3, \tau} = \frac{1}{2} \left(\frac{dn_{N_2O_3}}{dt} \right)_{\tau} = \frac{1}{2} \frac{0.02}{dt} = \frac{0.01}{dt}$$

y

$$\frac{1}{6} v_{H_2O, \tau} = \frac{1}{6} \left(\frac{dn_{H_2O}}{dt} \right)_{\tau} = \frac{1}{6} \frac{0.06}{dt} = \frac{0.01}{dt}$$

como se ha supuesto el mismo valor de dt , entonces:

$$\frac{1}{4} v_{NH_3, \tau} = \frac{1}{6} v_{O_2, \tau} = \frac{1}{2} v_{N_2O_3, \tau} = \frac{1}{6} v_{H_2O, \tau}$$

Para la ecuación química general $m_A A + m_B B + \dots = m_Q Q + m_S S + \dots$ se tendrá que

$$V_{\tau} = -\frac{1}{m_A} v_{A, \tau} = -\frac{1}{m_B} v_{B, \tau} = \dots = \frac{1}{m_Q} v_{Q, \tau} = \frac{1}{m_S} v_{S, \tau} = \dots \quad 1.15$$

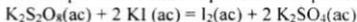
o también

$$R_{\tau} = -\frac{1}{m_A} r_{A, \tau} = -\frac{1}{m_B} r_{B, \tau} = \dots = \frac{1}{m_Q} r_{Q, \tau} = \frac{1}{m_S} r_{S, \tau} = \dots \quad 1.16$$

donde V_{τ} o R_{τ} son las expresiones generalizadas de velocidad instantánea.

Ejemplo 1.1

En la reacción que ocurre entre el persulfato de potasio y el yoduro de potasio:



Se encontró que la pendiente de la curva C_{I_2} vs. t cuando $t=0$ era $0.0004 \text{ molL}^{-1} \text{ min}^{-1}$. ¿Cuál será la pendiente de la curva C_{KI} vs. t en el mismo experimento en el mismo instante?

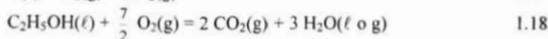
Respuesta:

Utilizando la ecuación 1.16 se tendrá: $-\frac{1}{2}r_{B,0} = r_{Q,0}$ con $B = KI$ y $Q = I_2$. Como la velocidad instantánea respecto a la concentración de Q en el tiempo cero, $r_{Q,0}$, es 0.0004, entonces $r_{B,0}$ será igual a $-2r_{Q,0} = -0.0008 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

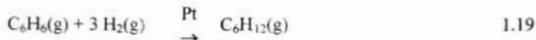
1.6 Tipos de reacciones

En el estudio de la Cinética Química es frecuente clasificar las reacciones en los siguientes diferentes tipos.

- a) Por el número de fases o estados físicos presentes en el sistema:
- Se llaman "**reacciones homogéneas**" a las reacciones en las cuales el medio reaccionante se encuentra en una sola fase o estado físico. Esto ocurre, por ejemplo, en las reacciones que se llevan a cabo en fase gaseosa. El sistema puede contener reactivos, productos y gases inertes. También ocurre cuando el medio reaccionante es líquido, ya sea porque todas las especies químicas presentes sea líquidas o porque se haya utilizado un disolvente en el que sean solubles todas las especies presentes.
 - Se llaman "**reacciones heterogéneas**" a aquellas en las cuales algún reactante, disolvente o catalizador se encuentra en una fase diferente del estado físico generalizado del sistema. Ejemplos de reacciones heterogéneas son las reacciones de combustión de sólidos o líquidos con el oxígeno del aire:



al igual que las reacciones que tienen un catalizador en una fase diferente que las de los reactivos, como en la reacción de hidrogenación de alquenos en fase gaseosa con catalizador metálico (p. ej. níquel o platino):



Cuando el producto de la reacción no está en la misma fase que los reactivos, no se cumple la definición de heterogeneidad de la reacción química. La siguiente reacción se considera homogénea:



Sin embargo, la reacción opuesta es una heterogénea, dado que los reactivos se encuentran en diferentes fases:



b) Por el número de etapas reaccionantes.

- i) Las reacciones monodireccionales son las que transforman a uno o mas reactivos para formar uno o mas productos. Esta transformación se señala con el símbolo \rightarrow (ver la reacción 1.21).
- ii) Las reacciones no – monodireccionales son las que se formulan en más de una etapa monodireccional con el objeto de explicar el comportamiento del sistema reaccionante. Por ejemplo, aparentemente la desintegración nuclear del radio conduce a la formación del polonio y la emisión de dos partículas α . Esta reacción se puede formular como dos reacciones consecutivas:
- $${}_{88}\text{Ra} \rightarrow {}_{86}\text{Rn} + {}_2\alpha \qquad {}_{86}\text{Rn} \rightarrow {}_{84}\text{Po} + {}_2\alpha \qquad 1.22$$

c) Por el uso de catalizadores.

- i) Existe un amplio número de reacciones cuya velocidad se explica únicamente en términos de los reactivos que aparecen en la ecuación química. A estas reacciones se les llama **no – catalizadas**. Por ejemplo:
- $$2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{ac}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \qquad 1.23$$
- Sin embargo:
- ii) también existe un amplio número de reacciones que modifican su velocidad cuando el sistema reaccionante contiene alguna sustancia extraña a la ecuación química. La reacción 1.23 modifica la velocidad de su reacción en presencia de iones yoduro I^- , de tal manera que la velocidad se vuelve proporcional a la concentración del ión yoduro, una especie química que no aparece en la ecuación. La sustancia que altera la velocidad de reacción, pero que no aparece en la ecuación química se llama **catalizador** y a la reacción desarrollada en presencia de un catalizador se le llama **catalizada**.

Tabla 1.1 Tipos de reacciones			
Clasificación:	a) Por el número de fases	b) Por el número de etapas	c) Por el uso de catalizadores
i	Homogéneas	monodireccionales	no – catalizadas
ii	heterogéneas	no – monodireccionales	catalizadas

Ejercicios

1.1 Mostrar que las ecuaciones

- a) $4 \text{NH}_3 + 6 \text{O}_2 = 2 \text{N}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ y
- b) $2 \text{NH}_3 + 3 \text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ corresponden a la misma reacción.

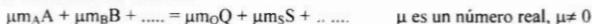
Respuesta:

Los coeficientes estequiométricos de una reacción química garantizan que el número de átomos de cada especie sean iguales en ambos miembros. En la ecuación a) se observa que hay cuatro átomos de nitrógeno en ambos miembros de la igualdad, al igual que en la ecuación b) hay 2 átomos de nitrógeno en ambos miembros. Comprobar que para cada átomo de los distintos elementos (N, H y O) existe el mismo número en ambos miembros de la igualdad.

Una vez obtenida la ecuación que describe la transformación de reactivos a productos, cualquier multiplicador μ de todos los coeficientes nos dará una nueva ecuación química de la misma reacción. En este ejemplo, la ecuación a) fue multiplicada por el factor $\frac{1}{2}$ para obtener la ecuación b). Generalizando lo anterior, para la ecuación



todas las ecuaciones de la forma



son ecuaciones de la misma reacción. Un caso especial se obtiene cuando $\mu = 1/m_A$, entonces



Lo cual significa que cualquier ecuación química puede ser escrita de tal manera que m_A sea igual a 1.

1.2 Dar las dimensiones de $v_{R,\tau}$ (ecuación 1.8) y de V_τ (ecuación 1.15). Asimismo dar las dimensiones de $r_{R,\tau}$ (ecuación 1.12) y de R_τ (ecuación 1.16).

Respuesta:

Utilizaremos el símbolo $\{=\}$ para indicar "tiene las dimensiones de".

La ecuación 1.8 es

$$v_{R,\tau} = -\left(\frac{dn_R}{dt}\right)_\tau \quad 1.8$$

y, por lo tanto $v_{R,\tau} \{=\}$ moles/unidad de tiempo. V_τ tiene las mismas dimensiones, ya que la diferencia entre $v_{R,\tau}$ y V_τ es el factor $1/m_R$ y m_R es una constante sin dimensiones:

$$V_\tau = -\frac{1}{m_A} v_{A,\tau} = -\frac{1}{m_B} v_{B,\tau} = \dots = \frac{1}{m_Q} v_{Q,\tau} = \frac{1}{m_S} v_{S,\tau} = \dots \quad 1.15$$

La ecuación 1.12 es

$$r_{R,\tau} = -\left(\frac{dC_R}{dt}\right)_\tau \quad 1.12$$

y, por lo tanto $r_{R,\tau}$ {=} moles/L.unidad de tiempo. De igual forma, para la rapidez instantánea R_τ , se observa que tiene las mismas dimensiones.

$$R_\tau = -\frac{1}{m_A} r_{A,\tau} = -\frac{1}{m_B} r_{B,\tau} = \dots = \frac{1}{m_Q} r_{Q,\tau} = \frac{1}{m_S} r_{S,\tau} = \dots \quad 1.16$$

CAPÍTULO 2
REACCIONES HOMOGÉNEAS, MONODIRECCIONALES, NO-CATALIZADAS.

2.1 Ecuación de Guldberg y Wage

Para la reacción química que se lleva a cabo en fase homogénea, de naturaleza monodireccional y en forma no – catalizada:



se enuncia la ley de acción de masas o de Guldberg y Wage:

“La velocidad instantánea de la reacción es proporcional a las concentraciones de los reactivos en ese instante, elevadas cada una a un exponente que se determina experimentalmente”.

O sea: $R_\tau = k' C_{A,\tau}^{v_A} C_{B,\tau}^{v_B} \dots$ 2.1

donde:

k' es la constante de proporcionalidad de la ley de Guldberg y Wage y que se conoce con el nombre de **“constante de velocidad específica”**, ya que tiene el mismo valor que R_τ cuando las concentraciones de los reactivos son 1 mol/L cada uno.

v_A es el **orden de reacción respecto al reactivo A**, v_B es el orden de reacción respecto al reactivo B y así para cada reactivo existirá un exponente para el término de concentración que deberá aparecer en la ecuación 2.1. Cada orden de reacción respecto al reactivo **R debe ser un número real** (cero, positivo, negativo, entero o fraccionario).

Se llama orden total de la reacción a la suma de los exponentes, tal que

$$v_T = v_A + v_B + \dots + v_J \quad 2.2$$

La ecuación 2.1 es una ecuación diferencial ya que el valor de R_τ fue definido en la ecuación 1.16 como:

$$R_\tau = -\frac{1}{m_A} r_{A,\tau} = -\frac{1}{m_B} r_{B,\tau} = \dots = \frac{1}{m_Q} r_{Q,\tau} = \frac{1}{m_S} r_{S,\tau} = \dots \quad 1.16$$

Asociando las ecuaciones 1.16 y 2.1 se obtiene

$$-\frac{1}{m_A} r_{A,\tau} = -\frac{1}{m_B} r_{B,\tau} = \dots = \frac{1}{m_Q} r_{Q,\tau} = \frac{1}{m_S} r_{S,\tau} = \dots = k' C_{A,\tau}^{v_A} C_{B,\tau}^{v_B} \dots \quad 2.3$$

o

$$-\frac{1}{m_A} \left(\frac{dC_A}{dt}\right)_\tau = -\frac{1}{m_B} \left(\frac{dC_B}{dt}\right)_\tau = \frac{1}{m_Q} \left(\frac{dC_Q}{dt}\right)_\tau = \frac{1}{m_S} \left(\frac{dC_S}{dt}\right)_\tau = k' C_{A,\tau}^{v_A} C_{B,\tau}^{v_B} \dots$$

Esta ecuación nos dice que la cinética de una reacción puede ser seguida mediante el monitoreo de un reactivo o de un producto, pero la expresión de velocidad instantánea dependerá únicamente de la concentración de los reactivos.

De la ecuación 2.3 se puede obtener

$$r_{A,T} = -\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_T = (m_A k') C_{A,T}^{v_A} C_{B,T}^{v_B} \dots = k C_{A,T}^{v_A} C_{B,T}^{v_B} \dots \quad 2.4$$

Como m_A y k' son constantes, su producto es también una constante. En muchas ocasiones se hace $m_A = 1$ para que k sea igual a k' .

2.2 Los datos cinéticos y la curva C vs. t

El problema fundamental de la Cinética Química es la obtención de los valores de la constante de velocidad específica (k' o k , según sea el caso) y de los órdenes de reacción. Una manera de resolver este problema es emplear el método diferencial que consiste en obtener los datos de concentraciones de las especies químicas A, B, ..., en varios tiempos a partir del inicio de la reacción, trazar las curvas de concentración respecto al tiempo y hallar las pendientes a estas curvas en tiempos determinados. Al conjunto de valores de $C_{A,T}$, $C_{B,T}$, ..., se les llama datos cinéticos. El seguimiento de una reacción química frecuentemente se realiza:

- preparando un conjunto de muestras idénticas que se analizan a diferentes tiempos después de iniciada la reacción o
- preparar una muestra de gran tamaño, de la cual se irán extrayendo porciones cada cierto tiempo.

Por lo general el análisis químico de las muestras es mucho más tardado que el tiempo que se requiere para la toma de la siguiente muestra y, algunas veces, que el tiempo que requiere el mismo desarrollo de la reacción (en el caso de las reacciones rápidas). Por esta razón se requiere detener la reacción instantes después de obtenida la muestra del sistema reaccionante. Hay tres procedimientos para lograrlo:

- el enfriamiento. Las reacciones a bajas temperaturas son más lentas que las mismas reacciones a altas temperaturas. Cuando las reacciones se desarrollan en medio líquido, las temperaturas límites de la reacción son las temperaturas de congelación de la mezcla reaccionante, como mínima, y la temperatura de ebullición, como máxima. La rapidez de la reacción **no** es cero cuando la muestra se enfría y hay que asegurarse que la rapidez de la reacción de la muestra fría sea mucho menor que la velocidad de reacción que siguió su curso normal. De otra manera los datos cinéticos que se obtengan serán incorrectos.
- la dilución. Si la muestra que se toma se deposita en una cantidad relativamente grande de disolvente, todas las concentraciones se reducirán por dilución y, como indica la ecuación 2.1, la velocidad instantánea será menor en la solución diluida. El único inconveniente de este procedimiento es que al diluir el sistema reaccionante se aumenta la dificultad en la realización del los análisis químicos.
- el secuestramiento. Consiste en adicionar a la mezcla una sustancia química que transforme alguno de los reactivos a una velocidad mucho mayor que la de la reacción estudiada, convirtiendo su concentración en cero. Por ejemplo, si la

reacción química se llevara a cabo mediante un ácido, la adición de una base al sistema lo neutralizaría y la reacción se detendría en ese momento. Es necesario conocer bien la reacción química con el objeto de determinar el secuestrante (o neutralizante) idóneo.

No siempre es necesario hacer las determinaciones analíticas de cada una de las especies químicas que aparecen en la ecuación química. Generalmente es suficiente hacer análisis de solamente una especie y la concentración de las demás se obtiene mediante ecuaciones de balance de materia, dependientes de los coeficientes estequiométricos. Siempre será conveniente conocer las concentraciones iniciales (o de tiempo cero) del sistema reaccionante, lo cual es sencillo porque para desarrollar la reacción es necesario preparar y controlar las condiciones iniciales (temperatura, presión, concentraciones, etc.)

Los datos cinéticos están formados por el conjunto de pares cartesianos $t - C$, como se ilustra en la tabla 2.1.

Tiempo	Conc. de A, $C_{A,t}$
0	$C_{A,0}$
t_1	$C_{A,1}$
t_2	$C_{A,2}$
t_3	$C_{A,3}$
etcétera	

Una vez que se tienen los datos cinéticos, se pueden preparar las curvas de concentración vs. tiempo, como la de la figura 2.1. Por lo general solamente es necesario trazar la gráfica para un reactivo, dado que la ecuación 2.4 requiere únicamente de una pendiente para su planteamiento.

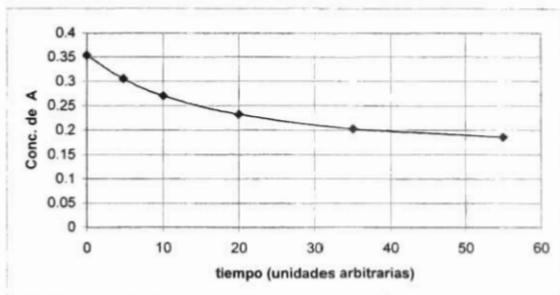


Figura 2.1. Gráfico típico de concentración vs. tiempo en el monitoreo de una reacción química. La concentración de A se da en unidades arbitrarias.

2.3 Método Diferencial.

La ecuación 2.5 define el método diferencial para las reacciones homogéneas monodireccionales. El valor de $r_{A,t}$ se debe obtener de la figura 2.1 y los valores de $C_{A,t}$, $C_{B,t}$, ..., se deben obtener de la tabla de valores cinéticos.

$$r_{A,t} = -\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_t = k C_{A,t}^{\nu_A} C_{B,t}^{\nu_B} \dots \quad 2.5$$

Las incógnitas son k , ν_A , ν_B , Observar que el número de incógnitas es igual al número de reactivos en la ecuación química, mas 1 (un orden de reacción para cada reactivo, y el valor de k). Para poder determinar el orden de la reacción de cada componente se hace necesario plantear un sistema de ecuaciones de rapidez para cada uno de los componentes. Para hacer un sistema de ecuaciones que nos permita resolver este número de incógnitas se debe de obtener un número de velocidades $r_{A,t}$ igual al número de incógnitas, por lo menos. Hay dos formas de obtenerlas:

Una consiste en trazar tangentes a la curva $C_{A,t}$ vs. t en varios valores de t . Sin embargo, se puede ver en la figura 2.2 que en la medida en que avanza la reacción la curva se "aplana" y se hace mas difícil tanto trazar las tangentes como obtener sus pendientes.

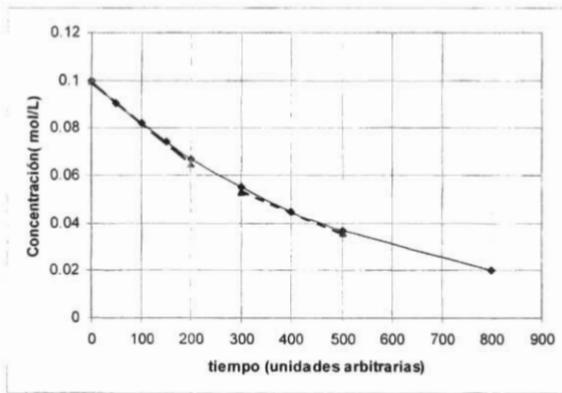


Figura 2.2 Tangentes a la curva Concentración - tiempo de una reacción en $t = 0$ y en $t = 400$

La otra forma consiste en realizar varias veces el experimento cinético, cada experimento con un conjunto de concentraciones iniciales diferentes. Como la pendiente a $t = 0$ es la mayor de las obtenibles en cada curva (ver figura 2.3), corresponde a la tangente más fácil de trazar. A esta opción se le llama "técnica de velocidades iniciales" o de Van't Hoff, llamado también "de las velocidades verdaderas".

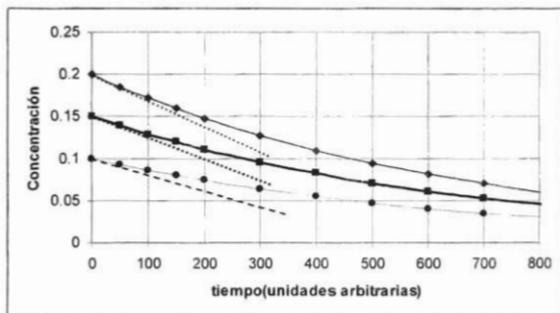


Figura 2.3 Curvas de concentración – tiempo para la misma reacción con diferentes concentraciones iniciales. Se han trazado las pendientes a las curvas a $t = 0$

La ecuación 2.6 es la logarítmica (en cualquier base) de la ecuación 2.5:

$$\log r_{A,t} = \log k + v_A \log C_{A,t} + v_B \log C_{B,t} + \dots \quad 2.6$$

Para cada pendiente $r_{A,t}$ determinada gráficamente se conocen los valores de $C_{A,t}$, $C_{B,t}$, ..., y se pueden sustituir sus valores en la ecuación anterior. Con varios juegos de datos se conforma un sistema de al menos n ecuaciones para las n incógnitas que tenga la ecuación 2.5, que es posible resolver.

Ejemplo 2.1 El cloruro de bencenodiazonio (CBD) se descompone según la reacción $C_6H_5N_2Cl \rightarrow C_6H_5Cl + N_2$. En un experimento realizado a $50^\circ C$ se obtuvieron los siguientes datos cinéticos:

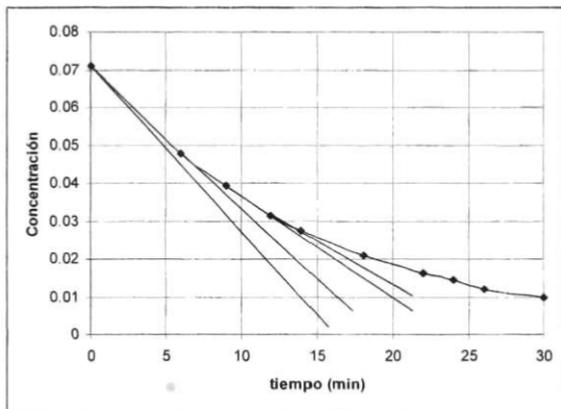
$t(\text{min})$	0	6	9	12	14	18	22	26	30
$10^3 C_{\text{CBD}}, \text{mol/L}$	7.117	4.763	3.945	3.140	2.726	2.079	1.628	1.213	0.969

Determinar el orden de la reacción y la constante de velocidad mediante el método diferencial.

Respuesta.

- a) En la figura adjunta se muestra la curva de concentración vs. tiempo, obtenida de los datos del problema. Se han trazado varias tangentes, las que corresponden a los

tiempos 0, 6, 9 y 12 minutos. Los valores de las pendientes se dan en la siguiente tabla.



- b) Las pendientes fueron calculadas con la ecuación $-\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{C_1 - C_2}{t_2 - t_1}$, estimando de la curva los valores de C y de t.

tiempo	Concentración	Log Conc.	Pendiente	Log Pendiente
0	0.07117	-1.1477	0.004411	-2.3554
6	0.04763	-1.3221	0.003459	-2.4610
9	0.03945	-1.4039	0.002723	-2.5649
12	0.03140	-1.5030	0.002300	-2.6383

- c) A partir de los datos de la tabla anterior se debe aplicar la ecuación 2.6 para 2 pares de valores $\log r_{A,t}$, $\log C_{A,t}$, debido a que solamente hay dos incógnitas: k y v_A . De las 4 opciones que hay en la tabla, seleccionamos las 2 primeras:

$$\begin{aligned} \log r_{A,t} &= \log k + v_A \log C_{A,t} \\ -2.3554 &= \log k + v_A(-1.1477) \\ -2.4610 &= \log k + v_A(-1.3221) \end{aligned}$$

- d) La solución del sistema de ecuaciones anterior produce los siguientes valores:

$$k = 0.02188 \quad y \quad v_A = 0.606$$

El valor de v_A es probablemente 1, ya que los órdenes de reacción mas frecuentemente encontrados son 1 o 2. En este método, la imprecisión proviene de la estimación del valor de las pendientes.

2.4 Las dimensiones de k.

Dada la ecuación 2.5:

$$\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_\tau = -k C_{A,\tau}^{v_A} C_{B,\tau}^{v_B} \dots \quad 2.5$$

se puede obtener la ecuación

$$k = -\frac{\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_\tau}{C_{A,\tau}^{v_A} C_{B,\tau}^{v_B} \dots} \{=\} \frac{\frac{\text{molL}^{-1}}{t}}{(\text{molL}^{-1})^{v_A+v_B+\dots}} \{=\} (\text{molL}^{-1})^{-v_T+1} t^{-1} \quad 2.7$$

donde $v_T = v_A + v_B + \dots$ (ver la ecuación 2.2)

2.5 El Método Integral

La ecuación de velocidad de reacción 2.5

$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_\tau = k C_{A,\tau}^{v_A} C_{B,\tau}^{v_B} \dots \quad 2.5$$

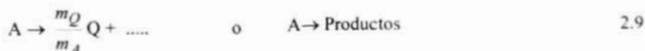
es una ecuación diferencial variables separables de primer grado. Para resolverla es necesario integrar, preferentemente entre los límites conocidos del tiempo de la reacción, $t = 0$ y τ . Los valores de C_A en estos valores de tiempo son $C_{A,0}$ y $C_{A,\tau}$:

$$-\int_{C_{A,0}}^{C_{A,\tau}} \frac{dC_A}{C_{A,t}^{v_A} C_{B,t}^{v_B} \dots} = k \int_{t=0}^{\tau} dt = kt \quad 2.8$$

El miembro izquierdo de la ecuación anterior no se puede integrar de manera general, ya que la integración depende del número de funciones de concentración que haya en el denominador y el orden o exponente que corresponda a cada reactivo. Para hacer posible las integraciones se opta por resolver un conjunto de casos que se denominan "modelos de reacción".

2.6 Modelos de reacciones de solamente un reactivo.

Es el caso de las reacciones



Cuya ecuación integral es

$$-\int_{C_{A,0}}^{C_{A,t}} \frac{dC_A}{C_A^{v_A}} = kt \quad 2.10$$

La solución de esta integral tiene dos casos particulares, cuando $v_A = 1$ y cuando $v_A \neq 1$:

2.6.a. Cuando $v_A = 1$ la integración de la ecuación 2.10 da como resultado

$$\ln \frac{C_{A,0}}{C_{A,t}} = kt \quad 2.11$$

El método integral implica un **procedimiento de prueba y error**. Si se tiene un conjunto de datos cinéticos para una reacción de solamente un reactivo, se puede **suponer** que la reacción es de orden 1. Para confirmar que la suposición es correcta es usual utilizar cualesquiera de dos procedimientos: i) el gráfico y ii) el analítico o tabular.

2.6.a.i Procedimiento gráfico.

La ecuación integrada 2.11 se puede escribir ahora de la forma

$$\ln C_{A,t} = \ln C_{A,0} - kt \quad 2.12$$

que es la ecuación de una línea recta en el plano definido por los ejes cartesianos $\ln C_{A,t}$ vs. t , cuya ordenada en el origen es $\ln C_{A,0}$ y cuya pendiente es $-k$. A partir de los datos cinéticos se encuentran los valores logarítmicos de $C_{A,t}$ y se hace el trazo. Si se obtiene una línea recta a partir de los datos experimentales, entonces el supuesto de que la reacción es de orden 1 es correcta.

Una de las ventajas de este procedimiento es el poder calcular el coeficiente de correlación en un procesador de datos estadísticos adecuado. Si el número de pares cartesianos ($t, C_{A,t}$) es igual o mayor que 4, un coeficiente de correlación igual o mayor que 0.95 nos indica que los valores experimentales pertenecen a una línea recta con el 99% de confianza.

Ejemplo 2.2. Los siguientes datos cinéticos pertenecen a la descomposición térmica del dióxido de nitrógeno según la reacción $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$. Demostrar que la reacción es de orden 1 y obtener el valor de la constante de velocidad específica k :

tiempo(min)	0	1	2	3	4	5
$C_{\text{NO}_2} \times 10^4 \text{ (molL}^{-1}\text{)}$	4.77	4.31	3.91	3.53	3.19	2.89

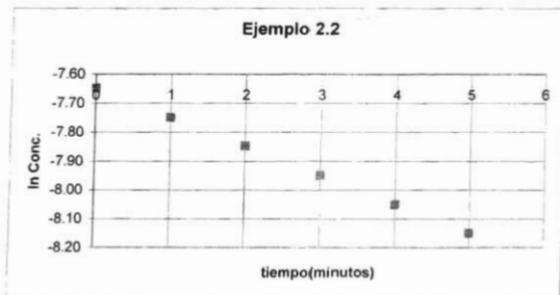
Respuesta:

a) Completar los datos cinéticos según la tabla 2.2:

tiempo(min)	$C_{A,t} \text{ (molL}^{-1}\text{)}$	$\ln C_{A,t}$
0	4.77×10^{-4}	-7.6480
1	4.31×10^{-4}	-7.7494

2	3.91×10^{-4}	-7.8468
3	3.53×10^{-4}	-7.9490
4	3.19×10^{-4}	-8.0503
5	2.89×10^{-4}	-8.1491

- b) Trazar los ejes $\ln C_{A,t}$ (ordenadas) y tiempo(min) (abscisas). Incluir en ese plano los puntos de la tabla anterior y observar si se obtiene una línea recta:



- c) con un procesador estadístico se calcula la regresión lineal de los puntos de la gráfica. Se obtiene la ecuación $y = -7.6479 - 0.1003x$, con un coeficiente de correlación de 0.9999. El valor de k es, entonces, igual a 0.1003 min^{-1} .

2.6.a.ii Procedimiento analítico o tabular

Consiste en ir obteniendo, mediante una tabla, los valores que corresponden a la ecuación 2.13

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{A,0}}{C_{A,t}} \quad 2.13$$

La tabla tendrá la siguiente configuración:

Tiempo	$C_{A,t}$	$C_{A,0}/C_{A,t}$	$\ln (C_{A,0}/C_{A,t})$	$k = \ln (C_{A,0}/C_{A,t})/t$
0	$C_{A,0}$	$C_{A,0}/C_{A,0} = 1$	$\ln (C_{A,0}/C_{A,0}) = 0$	Indeterminado 0/0
t_1	$C_{A,1}$	$C_{A,0}/C_{A,1}$	$\ln (C_{A,0}/C_{A,1})$	k_1

t ₂	CA,2	C _{A,0} /C _{A,2}	ln(C _{A,0} /C _{A,2})	k ₂
t ₃	CA,3	C _{A,0} /C _{A,3}	ln(C _{A,0} /C _{A,3})	k ₃
:	:	:	:	:

Para que un conjunto de datos cinéticos corresponda a una reacción de orden 1 es necesario que los valores de k_i que se obtengan sean semejantes entre sí y sin tendencia creciente o decreciente. Si esto se cumple, el valor promedio de los valores k_i es el valor aproximado de la constante de velocidad específica de la reacción.

Está claro que en la primera línea de la tabla 2.3, que corresponde a t = 0, no se puede obtener información cinética, puesto que la reacción no ha iniciado.

Ejemplo 2.3 Aplicar el procedimiento tabular a los datos del ejemplo 2.2.

Respuesta:

a) desarrollar la tabla de valores, semejante a la tabla 2.3

Procedimiento tabular para la reacción del ejemplo 2.2				
Tiempo(min)	C _{A,t} x 10 ⁴	C _{A,0} /C _{A,t}	ln(C _{A,0} /C _{A,t})	k
0	4.77	1	0	-----
1	4.31	1.1067	0.1014	0.1014
2	3.91	1.2199	0.1988	0.0994
3	3.53	1.3513	0.3010	0.1003
4	3.19	1.4953	0.4023	0.1006
5	2.89	1.6505	0.5011	0.1002

b) Se observa que los valores de k obtenidos son muy parecidos entre sí y a 0.1 y no existe una tendencia creciente o decreciente. El valor promedio de los valores de k obtenidos es 0.1004, por lo cual la constante de velocidad específica de la reacción debe ser k = 0.1004 min⁻¹, muy semejante al valor obtenido por el procedimiento gráfico.

2.6.b Cuando v_A = n, n ≠ 1, la ecuación 2.10

$$-\int_{C_{A,0}}^{C_{A,t}} \frac{dC_A}{C_A^{v_A}} = kt \quad 2.10$$

se puede integrar recordando que $\int \frac{dx}{x^n} = \frac{1}{1-n} x^{1-n} + Cte$. Entonces

$$-\int_{C_{A,0}}^{C_{A,t}} \frac{dC_A}{C_A^{v_A}} = \frac{1}{n-1} C_{A,t}^{1-n} \Big|_0 = \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{C_{A,t}^{n-1}} - \frac{1}{C_{A,0}^{n-1}} \right] = kt \quad 2.14$$

La tabla 2.4 da las ecuaciones integradas para varios valores de $n \neq 1$. A pesar de que n puede adquirir el valor de cualquier número real (cero, positivo, negativo, entero o fraccionario), la mayor parte de las reacciones monodireccionales en fase homogénea conocidas tienen órdenes de reacción 1 o 2.

Dado un conjunto de datos cinéticos, la determinación del orden de reacción se realiza mediante los procedimientos gráfico o tabular, que pueden ser aplicados para cualquiera de los órdenes posibles.

Orden $n \neq 1$	Ecuación integrada
0	$kt = C_{A,0} - C_{A,t}$
2	$kt = \frac{1}{C_{A,t}} - \frac{1}{C_{A,0}}$
3	$2 kt = \frac{1}{C_{A,t}^2} - \frac{1}{C_{A,0}^2}$
-1	$2 kt = C_{A,0}^{-2} - C_{A,t}^{-2}$
$\frac{1}{2}$	$0.5 kt = \sqrt{C_{A,t}} - \sqrt{C_{A,0}}$

Ejemplo 2.4 De la descomposición térmica del acetaldehído $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$, se obtuvieron los siguientes datos cinéticos:

Tiempo (h)	0	2	6	10	15	20	30
$C_{A,t}$ (mol/L)	0.1	0.0958	0.0883	0.0820	0.0752	0.0694	0.0602

Hallar el orden de la reacción y la constante de velocidad específica.

Respuesta: Empezamos por proponer un orden de reacción. Formalmente deberíamos empezar por proponer el orden uno y resolver por alguno de los dos procedimientos. En esta ocasión escogeremos el gráfico, semejante al utilizado en el ejemplo 2.2:

tiempo(horas)	$C_{A,t}$ (molL ⁻¹)	$\ln C_{A,t}$
0	0.1	-2.3026
2	0.0958	-2.3455
6	0.0883	-2.4270
10	0.0820	-2.5010
15	0.0752	-2.5876
20	0.0694	-2.6679
30	0.0602	-2.8100

Con estos datos se calcula mediante algún procesador estadístico la regresión para la recta $\ln C_{A,t}$ vs. t . Se obtiene la ecuación $y = -0.0177t - 2.319$ con un coeficiente de correlación igual a 0.9886.

Si bien el resultado anterior no está fuera de lo esperado, el coeficiente de correlación resulta menor de lo corriente, por lo cual debiéramos proponer otro orden. Proponemos el orden 2:

$$\text{La ecuación que debe ser empleada es: } \frac{1}{C_{A,t}} = kt + \frac{1}{C_{A,0}} \quad 2.15$$

obtenida a partir de la tabla 2.4 para el orden de reacción 2. Los valores que son necesarios representar gráficamente son $1/C_{A,t}$ y t , que se encuentran en la siguiente tabla:

tiempo(min)	$1/C_{A,t}$
0	10.0
2	104384
6	11.3250
10	12.1951
15	13.2979
20	14.4092
30	16.6113

La regresión lineal de los puntos anteriores ($t, 1/C_{A,t}$) produce la ecuación $y = 0.22t + 9.997$ con un coeficiente de correlación igual a 0.9999. El coeficiente de correlación indica que la reacción es de orden 2 y que $k = 0.22 \text{ Lmol}^{-1}\text{hora}^{-1}$. **Notar** que las dimensiones de k son consistentes con la ecuación 2.7 para $\nu_T = 2$.

Este ejercicio se puede resolver también mediante el procedimiento tabular aplicado a la ecuación

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_{A,t}} - \frac{1}{C_{A,0}} \right) \quad 2.16$$

cuya tabla de valores es

Procedimiento tabular para la reacción de orden 2				
tiempo	$C_{A,t}$	$f_t = 1/C_{A,t}$	$D_t = f_t - f_0$	$K = D_t/t$
0	0.1	10.0	0	-----
2	0.0958	104384	0.4384	0.2192
6	0.0883	11.3250	1.3250	0.2208
10	0.0820	12.1951	2.1950	0.2195
15	0.0752	13.2979	3.3979	0.2199
20	0.0694	14.4092	4.4090	0.2205
30	0.0602	16.6113	6.6113	0.2204

Dado que los valores de k obtenidos son muy parecidos entre sí y a 0.22, se puede concluir que el orden de reacción es 2 y que la constante de velocidad específica es el promedio de los valores de k que aparecen en la tabla, por lo cual $k = 0.22 \text{ Lmol}^{-1}\text{hora}^{-1}$.

2.7 Seguimiento de una reacción mediante el reactivo consumido.

Una forma de seguimiento de una reacción es la medición de x , la cantidad consumida del reactivo A en el lapso transcurrido t . Se define x mediante la ecuación

$$x = C_{A,0} - C_{A,t} \quad 2.17$$

y $C_{A,t} = C_{A,0} - x \quad 2.18$

entonces $dC_{A,t} = -dx \quad 2.19$

y

$$\left(\frac{dC_A}{dt} \right)_t = -\frac{dx}{dt} \quad 2.20$$

Considerando la ecuación 2.19, la ecuación 2.10 se convierte en

$$kt = \int_{C_{A,0}}^{C_{A,t}} \frac{dC_A}{C_A^{v_A}} = - \int_{x=0}^x \frac{dx}{(C_{A,0} - x)^{v_A}} \quad 2.21$$

Si $v_A = 1$, la integral es

$$kt = \ln \frac{C_{A,0}}{C_{A,0} - x} \quad 2.22$$

y, si $v_A \neq 1$, la integral es

$$kt = \frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{(C_{A,0} - x)^{n-1}} - \frac{1}{C_{A,0}^{n-1}} \right\} \quad 2.23$$

Se puede definir el “grado de avance” o “conversión” de una reacción como

$$\text{grado de avance} = \text{conversión} = x/C_{A,0}$$

y la fracción residual como

$$\text{fracción residual} = 1 - \text{conversión} = 1 - \frac{x}{C_{A,0}} = \frac{C_{A,0} - x}{C_{A,0}} \quad 2.24$$

La siguiente ecuación está en el ejercicio 1 del capítulo 1:

$$A + \frac{m_B}{m_A} B + \dots = \frac{m_Q}{m_A} Q + \frac{m_S}{m_A} S + \dots \quad 2.25$$

Esto significa que cuando se consume 1 mol de reactivo A, el consumo del reactivo B será m_B/m_A moles. Si el consumo de A fuera de x moles, el consumo del reactivo B será $\frac{m_B}{m_A} x$ moles. Con estos antecedentes podemos definir las cantidades residuales de una reacción después de un lapso t a partir del inicio de la reacción:

$$C_{A,t} = C_{A,0} - x$$

$$C_{B,t} = C_{B,0} - \frac{m_B}{m_A} x$$

·
·
·

$$C_{Q,t} = C_{Q,0} + \frac{m_Q}{m_A} x$$

$$C_{S,t} = C_{S,0} + \frac{m_S}{m_A} x \quad 2.26$$

·
·
·

Ejemplo 2.5

- a) Dada la reacción $2\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, que inicia con 0.05 moles/L de NH_3 y 0.1 moles/L de O_2 y tiene una conversión del 40% después de una hora, determinar el número de moles/L de cada una de las especies químicas presentes en el reactor (a volumen constante),
 b) Hallar la fracción mol de cada componente en la mezcla anterior:
 c) A partir de una presión inicial de 1000 mm de Hg, ¿cuáles serán las presiones parciales de los componentes y la presión total del reactor a una hora de iniciada la reacción?

Respuesta:

- a) La reacción se debe escribir como $\text{NH}_3(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2\text{O}_3(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Como la

reacción se inicia con 0.05 moles de NH_3 y después de una hora la conversión es del 40%, entonces

$$\text{conversión} = x/C_{\text{NH}_3,0} = 0.4 \quad \text{o sea: } 0.4 = \frac{x}{0.05} \quad \text{y} \quad x \text{ es igual a } 0.02 \quad \text{y:}$$

$$C_{\text{NH}_3,1 \text{ hora}} = C_{\text{NH}_3,0} - x = 0.05 - 0.02 = 0.03 \text{ moles/L}$$

$$C_{\text{O}_2,1 \text{ hora}} = C_{\text{O}_2,0} - \frac{m_B}{m_A} x = C_{\text{O}_2,0} - \frac{3}{2} x = 0.1 - \frac{3}{2} (0.02) = 0.07 \text{ moles/L}$$

$$C_{\text{N}_2\text{O}_3,1 \text{ hora}} = C_{\text{N}_2\text{O}_3,0} + \frac{1}{2} x = 0 + \frac{1}{2} (0.02) = 0.01 \text{ moles/L}$$

$$C_{S,i} = C_{S,0} + \frac{m_S}{m_A} x = C_{S,0} + \frac{3}{2} x = 0 + 1,5 (0,02) = 0,03 \text{ moles/L}$$

b) el número total de moles/L es $0,03 + 0,07 + 0,01 + 0,03 = 0,14$ moles/L. La fracción mol está definida por la relación (moles de una especie)/(moles totales). Tomando como base 1 litro de mezcla:

$$Y_{\text{NH}_3} = \frac{0,03}{0,14} = 0,2143$$

$$Y_{\text{N}_2\text{O}_3} = \frac{0,01}{0,14} = 0,0714$$

$$Y_{\text{O}_2} = \frac{0,07}{0,14} = 0,5$$

$$Y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,03}{0,14} = 0,2143$$

c) En un reactor a volumen constante, la presión total del sistema es proporcional al número de moles presentes, al inicio de la reacción había un total de 0.15 moles/L (0.05 + 0.1) y una presión de 1000 mm de Hg. Al final el reactor contendrá 0.14 moles/L, por lo cual la presión total será

$$P = \frac{0,14}{0,15} (1000) = 933,3 \text{ mm de Hg}$$

La presión parcial de un gas en un sistema cerrado se calcula con la ley de Dalton; "la presión parcial de un gas dentro de una mezcla es el producto de la presión total por la fracción mol del gas presente en la mezcla": $P_i = Y_i P$. Por lo tanto,

$$P_{\text{NH}_3} = 0,213 (933,3) = 200,01$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_3} = 0,0714 (933,3) = 66,64$$

$$P_{\text{O}_2} = 0,5 (933,3) = 466,66$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2143 (933,3) = 200,01$$

Con las presiones dadas en mm de Hg.

2.8 Transformación fraccionaria o fracción de vida de una reacción de solamente un reactivo.

Se llama fracción de vida f al valor de la conversión $x/C_{A,0}$ de una reacción de solamente un reactivo. También se puede definir el "período de vida fraccionaria t_f " al tiempo que requiere la reacción para alcanzar la fracción de vida f (o ese valor de la conversión):

$$t = t_f \quad \text{si} \quad f = \frac{x}{C_{A,0}} \quad \text{o} \quad x = f C_{A,0} \quad 2.27$$

En reacciones de solamente un reactivo:

2.8 a. Si es una reacción de orden 1, sustituyendo x de la ecuación 2.27 en la ecuación 2.22:

$$k t_f = \ln \frac{C_{A,0}}{C_{A,0} - f C_{A,0}} = \ln \frac{1}{1-f} \quad \text{o} \quad t_f = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-f} \quad 2.28$$

Notar que para las reacciones de orden 1, t_f solamente depende de números constantes y no de la concentración inicial del reactivo.

2.8 b. Si es una reacción de orden 2, sustituyendo x (ecuación 2.27) en la ecuación de velocidad de orden 2 (tabla 2.4) expresada en la siguiente forma:

$$kt = \frac{1}{C_{A,t}} - \frac{1}{C_{A,0}} = \frac{1}{C_{A,0} - x} - \frac{1}{C_{A,0}} = \frac{x}{C_{A,0}(C_{A,0} - x)} \quad 2.29$$

o sea:

$$kt_f = \frac{fC_{A,0}}{C_{A,0}(C_{A,0} - fC_{A,0})} = \frac{f}{C_{A,0}(1-f)} \quad 2.30$$

Ejemplo 2.6 Hallar el periodo de media transformación de la reacción propuesta en el ejemplo 2.2.

Respuesta: Como es **una reacción de orden 1** con $k = 0.1$, deberá sustituirse f por $\frac{1}{2} = 0.5$ en la ecuación 2.28

$$kt_f = \ln \frac{C_{A,0}}{C_{A,0} - fC_{A,0}} = \ln \frac{1}{1-f} = \ln \frac{1}{1-0.5} = \ln 2 \quad 2.31$$

entonces

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{0.1} = 6.91 \text{ min}$$

Una de las características importantes de la ecuación 2.31 es que el periodo de media vida no depende de la concentración inicial del reactivo. Esto significa que el periodo de media vida será una constante para la reacción, independiente de la concentración inicial (ver la figura 2.6). Por esta razón algunas veces se usa el periodo de media vida como indicador de la velocidad de una reacción, en lugar de la constante de velocidad específica. Una reacción que tenga un periodo de media vida muy largo corresponderá a una reacción muy lenta.

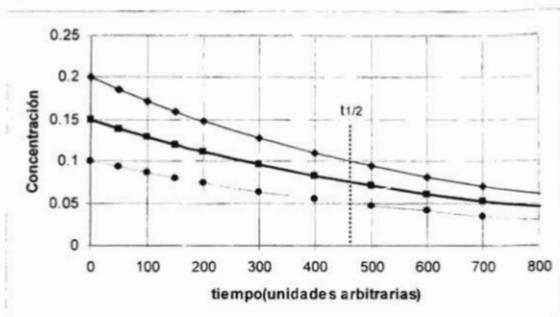


Figura 2.6 El periodo de vida media de una reacción de orden 1 no depende de la concentración inicial. En este ejemplo, el periodo de vida media de la reacción es de 465 unidades de tiempo (arbitrarias), para las concentraciones iniciales de 0.2, 0.15 y 0.1.

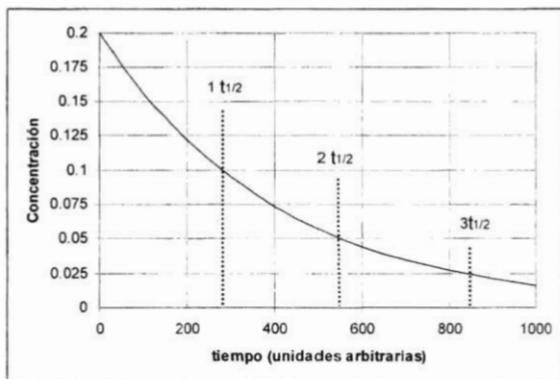


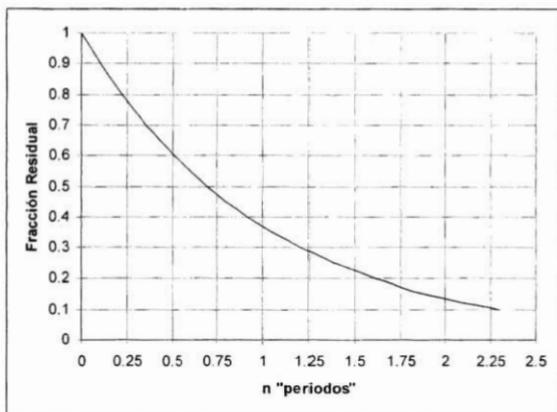
Figura 2.7 En las cinéticas de orden 1 el tiempo de vida media se repite cada vez que la concentración se reduce a la mitad. A partir de $C_{A,0} = 0.2$, cuando $t = 280$ (unidades arbitrarias), $C_{A,t} = 0.1 = \frac{1}{2} C_{A,0}$; cuando $t = 560 = 2 \times 280$, $C_{A,t} = 0.05 = \frac{1}{4} C_{A,0}$; cuando $t = 840 = 3 \times 280$, $C_{A,t} = 0.025 = \frac{1}{8} C_{A,0}$.

La relación entre la constante de velocidad específica y el periodo de media vida es biunívoca: habrá un valor, y solamente uno, para k , cuando se conoce $t_{1/2}$.

Otra consecuencia de la ecuación 2.31 es que si en el periodo de media vida τ la concentración inicial $C_{A,0}$ se reduce a la mitad, en el doble del periodo la concentración se volverá a reducir a la mitad, es decir a $\frac{1}{2}(\frac{1}{2} C_{A,0}) = \frac{1}{4} C_{A,0}$ (ver la figura 2.7).

La constante de velocidad específica k de orden 1 tiene dimensiones de t^{-1} , por lo tanto el valor recíproco k^{-1} tiene dimensiones de tiempo, equivalente a un "periodo" característico de la reacción. Un lapso transcurrido t de la reacción puede ser expresado como n veces el periodo característico, tal que $t = n k^{-1}$ y el exponente $-kt$ se convierte en $-n$. La figura adjunta es la gráfica de Fracción Residual vs. n . Esta gráfica representa a todas las reacciones de orden 1.

En el ejemplo 2.3, estando seguros de que la reacción es de orden 1, la fracción residual de la última muestra, tomada a los 5 minutos de iniciada la reacción, es $(2.89 \times 10^{-4} / 4.77 \times 10^{-4}) = 0.6059$, que en la gráfica adjunta corresponde muy cercanamente a $n = 0.5$, por lo cual k debe ser muy cercanamente $n/t = k = 0.5/5 \text{ minutos} = 0.1 \text{ min}^{-1}$.



Ejemplo 2.8 Hallar el periodo de media vida de la reacción propuesta en el ejemplo 2.4.

La reacción es de orden 2 con $k = 0.22 \text{ Lmol}^{-1}\text{hr}^{-1}$, por lo cual deberá substituirse f por el valor $\frac{1}{2} = 0.5$ en la ecuación 2.30:

$$kt_{1/2} = \frac{0.5}{C_{A,0}(1-0.5)} = \frac{1}{C_{A,0}}$$

y

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_{A,0}} = \frac{1}{0.22 \times 0.1} = 45.45 \text{ horas}$$

2.9 Modelos de reacción de dos reactivos.

Ocurre con las reacciones del tipo $A + \frac{m_B}{m_A} B \rightarrow \text{Productos}$, cuya solución general es

$$-\int \frac{dC_A}{C_A^{v_A} C_B^{v_B}} = \int_{x=0}^x \frac{dx}{(C_{A,0} - x)^{v_A} (C_{B,0} - \frac{m_B}{m_A} x)^{v_B}} = kt \quad 2.32$$

Existen 3 casos cinéticos particulares:

2.9a. Cuando $C_{A,0} \ll C_{B,0}$:

Como $0 \leq x \leq C_{A,0}$, entonces $x \ll C_{B,0}$. Como los coeficientes m_B y m_A de las reacciones químicas son generalmente números pequeños, entonces $\frac{m_B}{m_A} x \ll C_{B,0}$ y se puede hacer

$C_{B,0} - \frac{m_B}{m_A} x \approx C_{B,0}$. Entonces la ecuación 2.32 se convierte en

$$\int_{x=0}^x \frac{dx}{(C_{A,0} - x)^{v_A}} = \left(C_{B,0}^{v_B} \right) kt = k''t \quad 2.33$$

$\left(C_{B,0}^{v_B} \right)$ puede salir de la integral porque las concentraciones iniciales son valores constantes a lo largo de un experimento cinético. También se hace notar que $\left(C_{B,0}^{v_B} \right) k$ es el producto de dos constantes y es igualmente una constante, a la cual llamamos k'' . La integración de la ecuación 2.33 es un caso idéntico a la integración de la ecuación 2.21, cuyas soluciones fueron dadas en las ecuaciones 2.22 para $v_A = 1$ y 2.23 para $v_A \neq 1$:

Si $v_A = 1$, la integral es

$$k''t = \ln \frac{C_{A,0}}{C_{A,0} - x} \quad 2.22b$$

Si $v_A \neq 1$, la integral es

$$k''t = \frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{(C_{A,0} - x)^{n-1}} - \frac{1}{C_{A,0}^{n-1}} \right\} \quad 2.23b$$

La solución de este caso es muy sencilla. Su limitación es que de un experimento cinético se puede conocer únicamente el valor de v_A , ya que v_B está oculto en el valor de k'' , de

donde no se puede despejar porque contiene dos incógnitas: v_B y k . Como el orden de reacción que se obtiene es siempre menor que el orden total verdadero, a estas reacciones se les llama “de pseudo – orden”.

Este caso es frecuentemente utilizado cuando resulta fácil hacer $C_{A,0} \ll C_{B,0}$, por ejemplo cuando B resulta ser el disolvente del medio reaccionante, además de ser el segundo reactivo.

Ejemplo 2.9 Encontrar los valores de v_A y de k'' en la reacción de hidrólisis del cloruro de ter – butilo (ter – C_4H_9Cl):



a partir de los datos cinéticos siguientes:

tiempo(s)	0	100	200	300	400	500
$C_{\text{ter} - C_4H_9Cl}$	0.1	0.082	0.0671	0.0549	0.0448	0.0368

Respuestas:

En el método integral el orden de reacción debe ser propuesto. Se propone que el orden de reacción sea 1 y que se utilice el procedimiento gráfico para su verificación. Se sugiere al estudiante que utilice también el procedimiento tabular.

Para $v_A = 1$ deberá aplicarse la ecuación 2.12 con los datos resueltos para la tabla 2.2:

$$\ln C_{A,t} = \ln C_{A,0} - kt \quad 2.12$$

Tabla. Datos Cinéticos para la solución del ejemplo 2.9

Tiempo(s)	$C_{A,t}$	$\ln C_{A,t}$
0	0.1	-2.3026
100	0.082	-2.5010
200	0.0671	-2.7016
300	0.0549	-2.9022
400	0.0448	-3.1055
500	0.0368	-3.3022

Con un procesador estadístico se obtiene la ecuación $y = -2.3016 - 0.002t$, con un coeficiente de correlación de 0.999, lo cual significa que los datos pertenecen a una línea recta. Por lo tanto, el orden 1 propuesto es el correcto. El valor de k es $0.002 (= 2 \times 10^{-3}) \text{ s}^{-1}$. Notar que la reacción contiene 2 reactivos y que la cinética produce un orden de reacción 1, considerando solamente las concentraciones de la especie activa y no aparece el orden de reacción respecto al disolvente.

2.9 b. Cuando las soluciones iniciales de A y B se preparan intencionalmente con la misma concentración ($C_{A,0} = C_{B,0}$). Si en la ecuación química se diera que $m_B = m_A$, se tendrá, la ecuación 2.34 por sustitución en la ecuación 2.32:

$$-\int \frac{dC_A}{C_A^{v_A} C_B^{v_B}} = \int_{x=0}^x \frac{dx}{(C_{A,0} - x)^{v_A} (C_{B,0} - \frac{m_B}{m_A} x)^{v_B}} = kt \quad 2.32$$

$$-\int \frac{dC_A}{C_A^{v_A + v_B}} = \int_{x=0}^x \frac{dx}{(C_{A,0} - x)^{v_A + v_B}} = \int_{x=0}^x \frac{dx}{(C_{A,0} - x)^T} = kt \quad 2.34$$

Ya se había definido $v_T = v_A + v_B$ (en la ecuación 2.2). Es probable que v_A sea 1 o 2, al igual que v_B , por lo que v_T frecuentemente vale 2, 3 o 4. Como el integrando es de solamente un reactivo, el caso ya fue visto en la ecuación 2.22, cuyo resultado es la ecuación 2.23b:

$$k^n t = \frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{(C_{A,0} - x)^{n-1}} - \frac{1}{C_{A,0}^{n-1}} \right\} \quad 2.23b$$

Ejemplo 2.10 Con los datos siguientes de periodos de media vida de la reacción $A + B \rightarrow$ Productos, con $C_{A,0} = C_{B,0}$, determinar orden de la reacción y el valor de k :

$C_{A,0} = C_{B,0}$ (mol/L)	0.05	0.10	0.15	0.20
$t_{1/2}$ (s)	302	152	101	75

Respuestas: Es aplicable el concepto de media vida, dado que el caso de integración para modelo de reacciones de dos reactivos se reduce al caso de uno. Al aplicar la ecuación 2.23b al periodo de media vida se obtiene:

$$k t_f = \frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{(C_{A,0} - f C_{A,0})^{n-1}} - \frac{1}{(C_{A,0})^{n-1}} \right\} = \frac{1}{(C_{A,0})^{n-1}} \left[\frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{(1-f)^{n-1}} - 1 \right\} \right]$$

$$k t_f = \frac{\xi}{(C_{A,0})^{n-1}} \quad 2.35$$

$$\text{donde } \xi = \left[\frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{(1-f)^{n-1}} - 1 \right\} \right] \quad \text{que es una constante.} \quad 2.36$$

La ecuación logarítmica de la ecuación 2.35 es

$$\log k + \log t_f = \log \xi - (n-1) \log C_{A,0}$$

2895317

O sea

$$\log t_f = (\log \xi - \log k) + (1-n) \log C_{A,0} \quad 2.37$$

que es la ecuación de una línea recta cuya ordenada es $\log t_f$ y la abcisa es $\log C_{A,0}$. Aplicando los datos del problema a la ecuación 2.37 se obtiene

$C_{A,0}$	$t_{1/2}$	$\log C_{A,0}$	$\log t_{1/2}$
0.05	302	-1.3010	2.4800
0.10	152	-1.0000	2.1818
0.15	101	-0.8239	2.0043
0.2	75	-0.6970	1.8751

Al calcular la línea recta con un procesador estadístico, se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.9999 y la ecuación $y = 1.179 - 1.0003 x$. Entonces, como la pendiente es $1-n$, el orden de reacción es 2.

Al aplicar los valores de $n=2$ y $f = 1/2$ en la ecuación 2.36, se obtiene que $\xi = 1$ y $\log \xi = 0$, por lo cual $\log k = -1.179$ y $k = 0.066 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

2.9c. Cuando $C_{A,0} \neq C_{B,0}$. La solución cinética es la integral de la ecuación 2.32. Un caso particular frecuente corresponde a $m_A = m_B$ y $\nu_A = \nu_B = 1$, cuya solución es

$$kt = \frac{1}{C_{A,0} - C_{B,0}} \ln \left[\left(\frac{C_{B,0}}{C_{A,0}} \right) \left(\frac{C_{A,0} - x}{C_{B,0} - x} \right) \right] \quad 2.38$$

Ejemplo 2.10. En la reacción de alquenos con ácido perbenzoico en solución clorofórmica, $A + B \rightarrow \text{Productos}$, se obtuvieron los siguientes datos cinéticos:

tiempo(min)	0	4.75	10	20	35	55
$C_{A,t}$ (mol/L)	0.3535	0.3050	0.27	0.232	0.203	0.1860

Con $C_{B,0} = 0.1825 \text{ mol/L}$. Mostrar que la reacción es de orden 1 respecto a cada reactivo.

Respuesta: Es posible aplicar un procedimiento gráfico a partir de la ecuación 2.38, según se observa en la ecuación 2.39b:

$$(C_{A,0} - C_{B,0})kt = \ln \left(\frac{C_{B,0}}{C_{A,0}} \right) + \ln \left(\frac{C_{A,0} - x}{C_{B,0} - x} \right) \quad 2.39a$$

y

$$\ln \left(\frac{C_{B,0} - x}{C_{A,0} - x} \right) = \ln \left(\frac{C_{B,0}}{C_{A,0}} \right) - (C_{A,0} - C_{B,0})kt \quad 2.39b$$

que es la ecuación de una línea recta con $x = t$, $y = \ln\left(\frac{C_{B,0} - x}{C_{A,0} - x}\right)$. La pendiente es $-(C_{A,0} - C_{B,0})k$ y la ordenada en el origen es $\ln\left(\frac{C_{B,0}}{C_{A,0}}\right)$.

Al tomar en cuenta que $x = C_{A,0} - C_{A,t}$, el valor de $C_{B,t}$ se puede calcular como

$$C_{B,t} = C_{B,0} - x = C_{B,0} - (C_{A,0} - C_{A,t}) = (C_{B,0} - C_{A,0}) + C_{A,t}$$

La tabla de cálculos es la siguiente :

tiempo	$C_{A,t}$	$C_{B,t}$	$C_{B,t}/C_{A,t}$	$\ln(C_{A,t}/C_{B,t})$
0	0.3535	0.1825	0.5177	-0.6586
4.75	0.3050	0.1340	0.4393	-0.8225
10	0.2700	0.0990	0.3666	-1.0033
20	0.2320	0.0610	0.2629	-1.3358
35	0.2030	0.0320	0.1576	-1.8475
55	0.1860	0.0150	0.0806	-2.5177

Al calcular la recta con un procesador estadístico se obtiene un coeficiente de correlación de 0.9999 para la ecuación

$$\ln\left(\frac{C_{B,0} - x}{C_{A,0} - x}\right) = -0.6617 - 3.3784x10^{-2}t$$

como la pendiente es igual (ecuación 2.39b) a $-(C_{A,0} - C_{B,0})k = -3.3784x10^{-2}$

$$\text{entonces } k = \frac{3.3784x10^{-2}}{(0.3535 - 0.1825)} = 0.1976 \text{ Lmol}^{-1}\text{min}^{-1}.$$

Ejemplo 2.11 Resolver el ejemplo 2.10 por el procedimiento tabular.

Respuesta:

Para construir la tabla se debe utilizar la ecuación 2.39a:

$$(C_{A,0} - C_{B,0})kt = \ln\left(\frac{C_{B,0}}{C_{A,0}}\right) + \ln\left(\frac{C_{A,0} - x}{C_{B,0} - x}\right) \quad 2.39a$$

tiempo	$C_{A,0}$	$C_{B,0}$	$C_{A,0}/C_{B,0}$	$\ln(C_{A,t}/C_{B,t})$	$(C_{A,0}-C_{B,0})kt$	$(C_{A,0}-C_{B,0})k$
0	0.3535	0.825	1.9369	0.6611	2.3140E-09	-----
4.5	0.3050	0.1340	2.2761	0.8224	0.1613	0.035853
10	0.2700	0.0990	2.7272	1.0033	0.3422	0.034217
20	0.2320	0.0610	3.8033	1.3358	0.6747	0.033736
35	0.2030	0.0320	6.3437	1.8175	1.1863	0.033895
55	0.1860	0.0150	12.4	2.5177	1.8565	0.033755
					total	0.171457
					promedio	0.034291

El valor promedio de $(C_{A,0} - C_{B,0})k$ es 0.03429, por lo cual $k = 0.20053 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.
Compare con el resultado anterior.

Ejemplo 2.12 Obtener la ecuación integrada de la reacción $A + 2B \rightarrow \text{Productos}$ cuando $v_A = 1$, $v_B = 1$ y $C_{A,0} = C_{B,0}/2$.

Respuesta: A $t = 0$, $C_{A,t} = C_{A,0}$, $C_{B,t} = C_{B,0} = 2C_{A,0}$ y

$$\int_{x=0}^x \frac{dx}{(C_{A,0} - x)(C_{B,0} - 2x)} = kt \quad \text{según la ecuación 2.32. Entonces}$$

$$\int_{x=0}^x \frac{dx}{(C_{A,0} - x)(2C_{A,0} - 2x)} = \frac{1}{2} \int_{x=0}^x \frac{dx}{(C_{A,0} - x)^2} = kt$$

o sea

$$\int_{x=0}^x \frac{dx}{(C_{A,0} - x)^2} = 2kt$$

La integración del lado izquierdo de la igualdad está dada en la tabla 2.4, igual a la ecuación integrada de orden 2 para solamente un reactivo:

$$\frac{1}{C_{A,t}} - \frac{1}{C_{A,0}} = 2kt$$

Ejemplo 2.13. Obtener el valor de k para la reacción $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{NaI} \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{Na}_2\text{SO}_4$, con la concentración inicial del persulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 = A$) igual a 0.1 M y la del yoduro de sodio ($\text{NaI} = B$) igual a 0.2 M, a partir de los siguientes datos cinéticos:

Tiempo s.	356	695	982	1218	1565	1876	2205	2460	2751
Conc. S_2O_8	0.0888	0.0803	0.0737	0.0691	0.0638	0.0599	0.056	0.0536	0.00.51

Respuesta:

Tomando la integral de la ecuación del ejemplo 2.12:

$$2kt = \frac{1}{C_{A,t}} - \frac{1}{C_{A,0}}$$

Que se puede transformar en $\frac{1}{C_{A,t}} = \frac{1}{C_{A,0}} + 2kt$, que es la ecuación de una recta en las

coordenadas $\frac{1}{C_{A,t}}$ vs. t , cuya pendiente es $2k$. Tomando los recíprocos de $C_{A,t}$ se obtiene

Tiempo, s	0	356	695	982	1218	1565	1876	2205	2460	2751
$1/C_{A,t}$	10	11.26	12.45	13.57	14.47	15.67	16.69	17.86	18.66	19.61

Con un procesador estadístico se obtiene la ecuación de una línea recta:

$$y = 0.0035x + 10.069$$

con coeficiente de correlación $R^2 = 0.9993$. El valor de R^2 nos indica que los 10 puntos que subtienden la recta experimental ajustan adecuadamente la ecuación teórica. Se observa que $2k = 0.0035$, por lo tanto

$$k = 0.00175 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

2.8 Seguimiento de reacciones mediante observables.

Las ecuaciones 1.8, 1.9, 1.12 y 1.13 definen la velocidad de una reacción en términos de los cambios respecto al tiempo:

$$v_{R,t} = -\left(\frac{dn_R}{dt}\right)_t \quad 1.8$$

$$v_{P,t} = \left(\frac{dn_P}{dt}\right)_t \quad 1.9$$

$$r_{R,t} = -\left(\frac{dC_R}{dt}\right)_t \quad 1.12$$

$$r_{P,t} = \left(\frac{dC_P}{dt}\right)_t \quad 1.13$$

La conversión de las ecuaciones 1.8 y 1.9 a las ecuaciones 1.11 y 1.12 se debe a que los métodos analíticos aplicados en la parte experimental dan como resultado las concentraciones. Sin embargo, el seguimiento de una reacción no siempre se hace mediante análisis químicos, ya que también es posible realizarlo observando la variación de alguna propiedad del sistema que sea proporcional a la concentración.

Por ejemplo, en la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno:



la reacción puede seguirse midiendo el volumen del oxígeno producido, desde el inicio de la reacción, con una cantidad de oxígeno producido igual a cero, hasta que el sistema reaccionante ya no produzca mayor cantidad de gas. Es posible que a partir de los valores de t , $V_{\text{O}_2,t}$ como datos cinéticos, se aplique a cada volumen de oxígeno, considerado como gas ideal, un factor de conversión para obtener el número de moles de oxígeno:

$$n_{\text{O}_2,t} = P_{\text{local}} V_{\text{O}_2,t} / RT$$

entonces se puede transformar el listado anterior a otro listado que contenga t , $n_{\text{O}_2,t}$ y así resolver la ley de velocidad mediante la ecuación 1.9.

Otro ejemplo de seguimiento se puede dar cuando algún o algunos reactivos en fases líquida o gaseosa) cambian de color. La fotolorimetría puede dar información de la absorbancia de la solución reaccionante en diferentes momentos para dar el conjunto de datos cinéticos t , A y como la absorbancia es proporcional a la concentración del reactivo que genera el color (según la ley de Lambert – Beer: $A = \epsilon bC$), entonces se puede convertir cada absorbancia a la correspondiente concentración y resolver la cinética mediante las ecuaciones 1.12 o 1.13.

Las reacciones químicas también pueden ser seguidas por otros parámetros físicos observables, como la conductividad eléctrica del medio, la intensidad de alguna señal apropiada en los espectros infrarrojo o de resonancia magnética nuclear.

Es posible seguir la reacción mediante algún observable, siempre y cuando

- i) la magnitud de la propiedad observada sea proporcional a la concentración
- ii) la interacción con el sensor no afecte el comportamiento de la reacción química
- iii) la técnica de observación sea lo suficientemente rápida como para medir simultáneamente el tiempo de avance de la reacción y el valor de la propiedad observada.

A continuación se presenta una deducción generalizada para la conversión de datos cinéticos obtenidos mediante observables a la aplicación de las ecuaciones integradas.

Dada la reacción



que se lleva a cabo en un recipiente a volumen constante, puede haber un observable λ constituido por las contribuciones de cada una de las especies presentes. Por ejemplo, en el caso de los sistemas gaseosos, la presión total es la suma de las presiones parciales. Entonces

$$\lambda = \lambda_M + \lambda_A + \lambda_B + \dots + \lambda_Q + \lambda_S + \dots \quad 2.40a$$

λ_M es la contribución del medio (disolventes, paredes del recipiente, etc.) al valor observado de λ . La condición i anterior induce a pensar que en un momento dado

$$\lambda_{A,t} = \alpha C_{A,t} \quad \lambda_{B,t} = \beta C_{B,t} \quad \dots \quad \lambda_{Q,t} = \gamma C_{Q,t} \quad \lambda_{S,t} = \sigma C_{S,t} \quad \dots$$

donde $\alpha, \beta, \dots, \gamma, \sigma, \dots$ son las constantes de proporcionalidad entre la concentración de la especie química y su contribución al observable. λ_M es una constante. Por lo tanto

$$\lambda_t = \lambda_M + \lambda_{A,t} + \lambda_{B,t} + \dots + \lambda_{Q,t} + \lambda_{S,t} \dots \quad 2.40b$$

a tiempo cero se tendrá

$$\lambda_0 = \lambda_M + \lambda_{A,0} + \lambda_{B,0} + \dots + \lambda_{Q,0} + \lambda_{S,0} \dots = \lambda_M + \alpha C_{A,0} + \beta C_{B,0} + \dots + \gamma C_{Q,0} + \sigma C_{S,0} + \dots \quad 2.41$$

A tiempo t cada $\lambda_{I,t}$ (I es alguna de las especies químicas presentes) será proporcional a $C_{I,t}$, pero como las concentraciones a tiempo t están relacionadas con las concentraciones a tiempo cero con las fórmulas descritas en la ecuación 2.26

$$C_{I,t} = C_{I,0} \pm \frac{m_I}{m_A} x \quad 2.26$$

Entonces

$$\begin{aligned} \lambda_t &= \lambda_M + \lambda_{A,t} + \lambda_{B,t} + \dots + \lambda_{Q,t} + \lambda_{S,t} \dots = \\ &= \lambda_M + \alpha(C_{A,t} - x) + \beta(C_{B,0} - \frac{m_B}{m_A} x) + \dots + \gamma(C_{Q,0} + \frac{m_Q}{m_A} x) + \sigma(C_{S,0} + \frac{m_S}{m_A} x) + \dots \quad 2.42a \end{aligned}$$

que se puede representar en dos partes, la que corresponde a los valores de las concentraciones iniciales y la debida al avance de la reacción (*i. e.* los términos en x):

$$\begin{aligned} \lambda_t &= (\lambda_M + \alpha C_{A,t} + \beta C_{B,0} + \dots + \gamma C_{Q,0} + \sigma C_{S,0} + \dots) + \\ &\quad \frac{1}{m_A} (-\alpha m_A x - \beta m_B x - \dots + \gamma m_Q x + \sigma m_S x + \dots) = \\ &= \lambda_0 + \frac{x}{m_A} (-\alpha m_A - \beta m_B - \dots + \gamma m_Q + \sigma m_S + \dots) \quad 2.42b \end{aligned}$$

el segundo término contiene dentro del paréntesis solamente números constantes, por lo cual es una constante, a la cual llamaremos L .

$$\lambda_t = \lambda_0 + \frac{x}{m_A} L \quad 2.42c$$

La reacción termina cuando x sea igual a $C_{A,0}$. Para indicar que la reacción ha terminado se toma un valor de t igual a infinito ($t = \infty$). Entonces la propiedad observable tomará el valor

$$\begin{aligned} \lambda_\infty &= \lambda_M + \alpha(C_{A,0} - C_{A,0}) + \beta(C_{B,0} - \frac{m_B}{m_A} C_{A,0}) + \dots \\ &\quad + \gamma(C_{Q,0} + \frac{m_Q}{m_A} C_{A,0}) + \sigma(C_{S,0} + \frac{m_S}{m_A} C_{A,0}) + \dots \quad 2.43a \end{aligned}$$

que también puede representarse en dos términos:

$$\begin{aligned} \lambda_\infty &= (\lambda_M + \alpha C_{A,0} + \beta C_{B,0} + \dots + \gamma C_{Q,0} + \sigma C_{S,0} + \dots) + \\ &\quad \frac{1}{m_A} (-\alpha m_A x - \beta m_B x - \dots + \gamma m_Q x + \sigma m_S x + \dots) \\ &= \lambda_0 + \frac{C_{A,0}}{m_A} (-\alpha m_A - \beta m_B - \dots + \gamma m_Q + \sigma m_S + \dots) \quad 2.43b \end{aligned}$$

$$= \lambda_0 + \frac{C_{A,0}}{m_A} L \quad 2.43c$$

de la ecuación 2.42c se puede observar que

$$\lambda_t - \lambda_0 = \frac{L}{m_A} x \quad 2.44a$$

y que, de la ecuación 2.43c se obtiene

$$\lambda_\infty - \lambda_0 = \frac{L}{m_A} C_{A,0} \quad 2.44b$$

Se puede hacer, mediante la diferencia de las dos ecuaciones anteriores

$$\lambda_\infty - \lambda_t = \frac{L}{m_A} (C_{A,0} - x) \quad 2.44c$$

Dividiendo 2.44b entre 2.44c se obtiene

$$\frac{C_{A,0}}{C_{A,0} - x} = \frac{(C_{A,0}) \frac{L}{m_A}}{(C_{A,0} - x) \frac{L}{m_A}} = \frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_t} \quad 2.45$$

y dividiendo 2.44a entre 2.44c

$$\frac{x}{C_{A,0} - x} = \frac{(x) \frac{L}{m_A}}{(C_{A,0} - x) \frac{L}{m_A}} = \frac{\lambda_t - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_t} \quad 2.46$$

y, entonces, sustituyendo 2.45 en la ecuación integrada de orden 1 para solamente un reactivo (ecuación 2.11) quedará como

$$kt = \ln \frac{C_{A,0}}{C_{A,0} - x} = \ln \left(\frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_t} \right) \quad 2.47$$

y sustituyendo 2.46 en la ecuación integrada de orden 2 para solamente un reactivo (ecuación 2.29) quedará como

$$kt = \frac{x}{C_{A,0}(C_{A,0} - x)} = \frac{1}{C_{A,0}} \left(\frac{x}{C_{A,0} - x} \right) = \frac{1}{C_{A,0}} \left(\frac{\lambda_t - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_t} \right) \quad 2.48$$

Ejemplo 2.14. La velocidad de la reacción de descomposición del N_2O_5 en solución clorofórmica: $N_2O_5(\text{soln}) \rightarrow N_2O_3(\text{soln}) + O_2(\text{g})$, se siguió midiendo el volumen del O_2 liberado. Determinar el orden de reacción a partir de los siguientes datos:

tiempo(s)	0	900	1800	2400	3000	infinito
Vol. O_2 (mL)	0	8.95	15.53	18.90	21.70	34.75

Respuestas:

a) Se propone inicialmente que el orden de reacción sea 1. Aplicar el procedimiento tabular

a la ecuación 2.47, ya que no se tienen datos de concentración. Los valores de volumen

serán tomados como valores de λ y R será igual a $\left(\frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_t} \right)$

T(s)	λ_t	$\lambda_\infty - \lambda_t$	R	Ln R	(ln R)/t=k
0	0	34.75	1.000	0.0000	-----
900	8.95	25.80	1.3469	0.2978	3.3×10^{-4}
1800	15.53	19.22	1.8080	0.5922	3.29×10^{-4}
2400	18.90	15.85	2.1924	0.7580	3.27×10^{-4}
3000	21.70	13.05	2.6628	0.9794	3.26×10^{-4}
∞	34.75	34.75			
				promedio	3.28×10^{-4}

Los valores de $\ln R/t = k$ muestran una ligera tendencia a disminuir, apenas el 1.2% (que es la razón de $3.26 \times 10^{-4} / 3.3 \times 10^{-4}$) desde el primero a 900 segundos hasta el último a 3000 segundos, en tanto que el valor de λ_t avanzó desde 0 hasta 21.7, que es el 62% del avance o conversión de la reacción ($(21.7-0)/(34.75-0)$). Por esta razón podemos pensar que el valor de k se mantiene constante. La ligera variación que tiene k se debe a algún error experimental, probablemente en la medida de λ_∞ . Si se considerara que los valores de $\ln R/t$ son aceptablemente constantes, entonces el orden de reacción es 1.

Ejercicios.

2.1. Suponer que $C_{A,0} = 0.1$ mol/L y que el valor de k es 0.01. Trazar las curvas $C_{A,0}$ vs. t para los órdenes de reacción 0, 1 y 2.

Respuestas:

A partir de la tabla 2.4 se debe despejar $C_{A,t}$ para cada uno de los órdenes de reacción propuestos:

Para el orden de reacción cero:

$$C_{A,t} = C_{A,0} - kt$$

Para el orden de reacción 1

$$C_{A,t} = C_{A,0} e^{-kt}$$

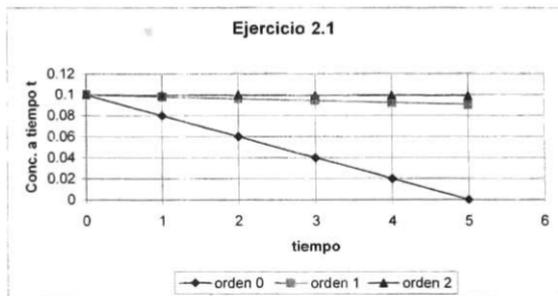
Para el orden de reacción 2

$$C_{A,t} = \frac{1}{\frac{1}{C_{A,0}} + kt}$$

El valor de k es arbitrario, por lo cual el tiempo se mide en unidades arbitrarias. Obtener los diferentes valores de $C_{A,t}$, como se hace en la tabla siguiente:

t	orden 0	orden 1	orden 2
0	0.1	0.1	0.1
1	0.08	0.09801987	0.0998004
2	0.06	0.09607894	0.09960159
3	0.04	0.09417645	0.09940358
4	0.02	0.09231163	0.09920635
5	0	0.09048374	0.0990099

y con éstos datos se construye la gráfica:



Notar que para los mismos valores de k y de $C_{A,0}$, las reacciones de orden cero son más "rápidas" que las de orden 1 y éstas son más "rápidas" que las de orden 2.

2.2 En las reacciones de orden 1, k tiene dimensiones de frecuencia (t^{-1}), por lo tanto k^{-1} tiene dimensiones de "tiempo". Un lapso τ puede ser descrito como un número de veces n de periodos k^{-1} . En el ejemplo 2.2 se obtuvo $k = 0.1 \text{ min}^{-1}$ entonces τ es igual a 10 minutos

a) Rehacer los datos cinéticos del ejemplo 2.2 de tal manera que se use n en lugar de t y se use la fracción residual F.R. en lugar de $C_{A,t}$.

b) Hacer el trazo del logaritmo natural de la fracción residual (F.R.) frente a n ,

c) Hacer el trazo de $\ln(\text{F.R.})$ frente a n^{-1} .

Respuesta:

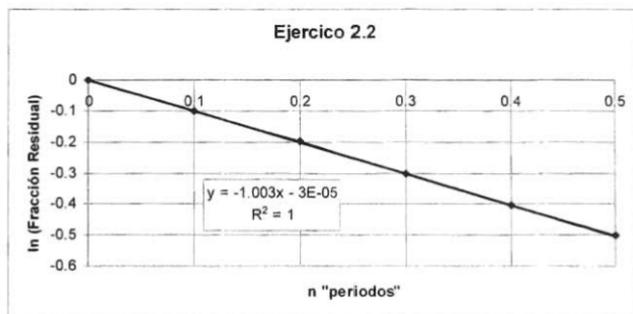
Los datos cinéticos del ejemplo 2.2 son:

t(min)	0	1	2	3	4	5
$C_{A,i} \times 10^{-4}$ (mol/L)	4.77	4.31	3.91	3.53	3.19	2.89

t se transforma en n dividiendo cada tiempo por k^{-1} (= 10 minutos). Cada concentración se transforma en fracción residual F.R. dividiendo por $C_{A,0}$ (ecuación 2.24). La tabla de datos cinéticos transformada es:

n	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
F.R.	1	0.9036	0.8197	0.7400	0.6688	0.6059
Ln F.R.	0	-0.1014	-0.1988	-0.3010	-0.4023	-0.5011

y la gráfica es



Notar que la gráfica $\ln(F.R.)$ vs. n es una línea recta con coeficiente de regresión lineal $R^2=1$: ¿qué significa la pendiente?

$$r_{A,t} = -\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_t = (m_A k^1) C_{A,t}^{vA} C_{B,t}^{vB} \dots = k C_{A,t}^{vA} C_{B,t}^{vB} \dots \quad 2.4$$

A partir de la figura 3.1, en la cual se observa que $C_A = f(t)$ y de la evidencia experimental de que la concentración de A en instante dado depende de las concentraciones de cada una de las especies químicas reaccionantes, tendremos que

$$C_A(t) = f(C_A, C_B, \dots, t) \quad 3.1a$$

y
$$C_{A,t} = f(C_{A,t}, C_{B,t}, \dots) \quad 3.1b$$

por lo cual
$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_t = f'(C_{A,t}, C_{B,t}, \dots) \quad 3.2$$

La figura 3.2 muestra la variación de la velocidad de la reacción del ejemplo 2.1 (variación de la primera derivada negativa) respecto al tiempo:

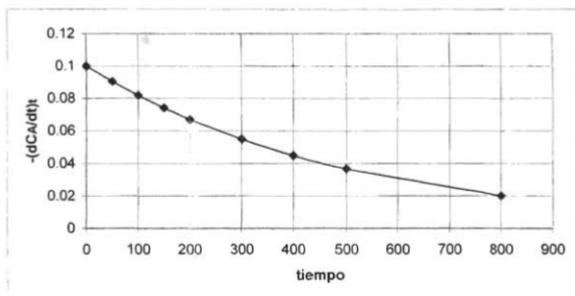


Figura 3.2 trazo de la variación de la velocidad de una reacción con respecto al tiempo. La velocidad más alta se presenta al inicio de la reacción y disminuye hasta ser cero a tiempo infinito.

Como los valores de $C_{A,t}, C_{B,t}, \dots$ son independientes entre sí (porque lo son los valores iniciales), entonces es posible hacer que f' sea representada como el producto de funciones de cada una de las variables independientes

$$f'(C_{A,t}, C_{B,t}, \dots) = G'(C_{A,t}) H'(C_{B,t}) \dots \quad 3.3$$

Cualquier función desconocida puede ser representada por una serie de potencias de la variable independiente, por lo cual cada una de las funciones $G'(C_{A,t}), H'(C_{B,t}), \dots$, será

$$G^i(C_{A,t}) = \sum_{\gamma=0}^{\gamma} a_{\gamma} C_{A,t}^{\gamma} \quad 3.4a$$

$$H^i(C_{B,t}) = \sum_{\mu=0}^{\mu} b_{\mu} C_{B,t}^{\mu} \quad 3.4b$$

·
·
·

El principio del "término dominante" implica que, al menos durante un intervalo de valores de la variable independiente, una función puede ser representada por solamente un término de la serie que la describe. Si suponemos que para cada una de las funciones anteriores es posible representarlo con solamente un término, entonces

$$G^i(C_{A,t}) = a_{vA} C_{A,t}^{vA} \quad 3.5a$$

$$H^i(C_{B,t}) = b_{vB} C_{B,t}^{vB} \quad 3.5b$$

·
·
·

donde $a_{vA} C_{A,t}^{vA}$ es el término dominante de la función $G^i(C_{A,t})$, $b_{vB} C_{B,t}^{vB}$, es el término dominante de la función $H^i(C_{B,t})$, etc. Entonces

$$\begin{aligned} f^i(C_{A,t}, C_{B,t}, \dots) &= a_{vA} C_{A,t}^{vA} \cdot b_{vB} C_{B,t}^{vB} \dots = (a_{vA} \cdot b_{vB} \dots) C_{A,t}^{vA} C_{B,t}^{vB} \dots \\ &= k C_{A,t}^{vA} C_{B,t}^{vB} \dots \end{aligned}$$

que es la ecuación 2.4, representada por un modelo tipo ley de potencias.

3.3 Ley de Guldberg y Wage y la teoría de probabilidades.

En una reacción química de dos reactivos del tipo $A + B \rightarrow \text{Productos}$, en un recipiente a volumen constante, la probabilidad de que una molécula A reaccione con una molécula B en un intervalo de tiempo dt , depende primordialmente de la concentración de B en ese momento, ya que para que haya reacción química es necesario que haya un "encuentro" entre las moléculas y este "encuentro" se favorece en la medida en que aumenta el número de moléculas de B por unidad de volumen, es decir, su concentración. De la misma forma, la probabilidad de que reaccione una molécula de B dependerá de la concentración de moléculas de A.

Si P_A es la probabilidad de que reaccione una molécula A en el intervalo dt , entonces $P_A \propto C_{B,t}$ o $P_A = b C_{B,t}$, donde b es la constante de proporcionalidad de que haya reacción. Hay que tomar en cuenta, además, de que no todos los "encuentros" entre las moléculas A y B producen el cambio

químico. De la misma manera, la probabilidad de que una molécula de B reaccione con una molécula de A es $P_B = aC_{A,1}$.

La probabilidad de que ocurra un encuentro reactivo es el producto de las probabilidades de reacción de A y de B, por lo cual la velocidad de reacción r se puede definir como

$$r_1 = P_A P_B = (a \cdot b) C_{A,1} C_{B,1} = k C_{A,1} C_{B,1} \quad 3.6$$

que es la ley de velocidad de Guldberg y Wage para órdenes de reacción 1 para cada reactivo.

Este procedimiento puede ser extendido para colisiones o "encuentros" entre mas reactivos o modelos de reacción. Está claro que si el modelo de reacción fuera $2A \rightarrow \text{Productos}$ cuya velocidad instantánea sería $r_1 = P_A^2 = kC_{A,1}^2$.

3.4 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción. Ecuación de Arrhenius.

Los dos modelos teóricos anteriores no predicen un efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción. Sin embargo, en la teoría de probabilidades se pretende determinar la velocidad de una reacción en términos de la probabilidad de los "encuentros", además de que haya reacción en esos "encuentros" y esta última probabilidad depende de la temperatura ya que el encuentro podría ser "elástico" y las moléculas se separen sin haber realizado el acto reactivo. Al aumentar la temperatura se afecta la velocidad de traslación molecular y la velocidad de reacción debido a que aumenta la frecuencia de los "encuentros" y su efectividad (porque la colisión entre moléculas ocurre con mayor energía). Lo anterior nos ayuda a entender que los parámetros a , b , ... de la ecuación 3.6 son dependientes de la temperatura:

$$k = a \cdot b \dots = a(T) b(T) \dots = k(T) \quad 3.7$$

$$\text{por lo tanto } r_1 = k(T) C_{A,1}^{v_A} C_{B,1}^{v_B} \dots \quad 3.8$$

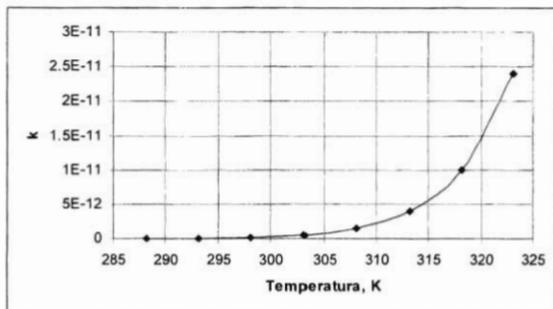


Figura 3.3 Gráfico de la constante de velocidad específica k vs. temperatura (°K).

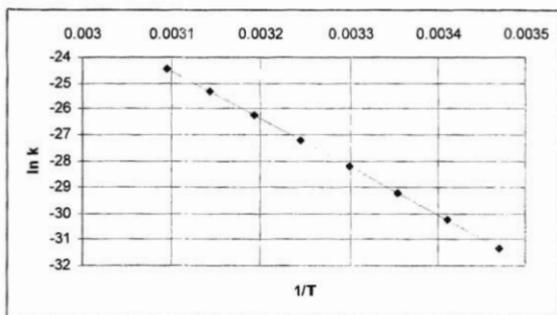


Figura 3.4 Gráfica de ln k vs. 1/T, con los datos de k y T de la figura 3.3

La existencia de una dependencia entre la constante de velocidad específica k y la temperatura se conocía experimentalmente. La gráfica de la dependencia entre la constante de velocidad específica k con la temperatura (en °K) (figura 3.3) no permite establecer la *forma* de la función entre k y T. Svante Arrhenius encontró experimentalmente que existe una función lineal entre el valor del ln k y el valor de 1/T (ver figura 3.4):

$$\ln k = \ln A - \frac{B}{T} \quad 3.9$$

donde A y B son constantes.

Ejemplo 3.1 Escribir las gráficas de k vs. T y ln k vs. 1/T a partir de los datos de la hidrólisis de la urea en solución 0.1 M de HCl, según la reacción $\text{NH}_2\text{CONH}_2(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{ac})$ a partir de los datos siguientes:

Temperatura (°C)	50	60	70	80
$k \times 10^6 \text{ min}^{-1}$	1.43	5.97	22.9	81.8

Encontrar la ecuación de la recta en la gráfica logarítmica y hallar los valores de A y B.

Respuestas:

A partir de los datos del problema se obtiene la siguiente tabla

temp. C	Temp. K	k	1/T	ln k
50	323	1.43E-06	3.096E-03	-13.458
60	333	5.97E-06	3.003E-03	-12.029
70	343	2.29E-05	2.915E-03	-10.684
80	353	8.18E-05	2.833E-03	-9.411

y las gráficas son:

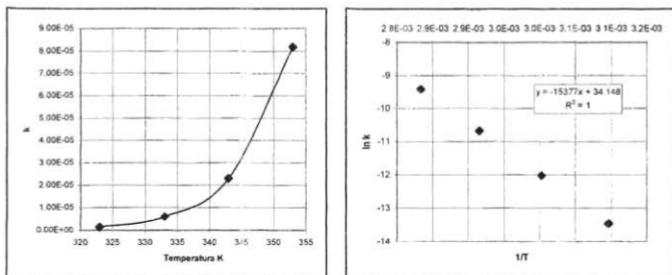


Figura 3.5. A la izquierda la gráfica de k vs. T y la derecha la gráfica de $\ln k$ vs. $1/T$. Notar que la gráfica de la derecha es una línea recta con muy buen coeficiente de regresión lineal.

La ecuación de la recta es $\ln k = 34.148 - 15377 \left(\frac{1}{T} \right)$ con un coeficiente de regresión lineal $R^2 = 1$, entonces $\ln A = 34.148$ y $B = 15377$.

3.5 Teoría de las colisiones. Interpretación de Van't Hoff.

Es un hecho de que al aumentar la temperatura de un sistema en el que se lleva a cabo una reacción homogénea monodireccional, la constante de velocidad específica k *siempre* aumenta. J. H. Van't Hoff propuso que eso se debe a que en un sistema fluido (líquido o gaseoso) todas las partículas se encuentran en movimientos caóticos. Al aumentar la temperatura, aumenta la velocidad de las partículas, aumenta la frecuencia de sus colisiones y aumenta el ímpetu (producto de la masa por la velocidad) con el que ocurren. Lo que en el párrafo 3.3 se enunció como “encuentro” entre las moléculas reaccionantes, aquí se llama “colisión” entre ellas.

La probabilidad de encontrar moléculas con velocidad cero en un medio fluido a temperatura diferente del 0 K, según la termodinámica estadística, es muy pequeña o cero, porque la probabilidad de colisiones entre ellas es muy alta. También es poco probable encontrar moléculas con velocidades muy grandes porque en las colisiones la suma de los ímpetus moleculares después de la colisión es igual a la suma de los ímpetus moleculares después. Entre estos dos extremos existe un amplio conjunto de velocidades moleculares.

La probabilidad de que hubiera una fracción de moléculas con velocidades comprendidas entre v y $v + dv$ se denomina (dNv/N) , donde N es el número total de moléculas en el medio, dNv es la fracción de moléculas con velocidad comprendida en este intervalo. La figura 3.5 nos muestra dos curvas de probabilidad (diferencial) de las velocidades moleculares. A cada una de éstas se les

llama “curva de distribución de velocidades de Maxwell – Boltzman”. La distribución de velocidades pasa por un máximo, llamado “velocidad mas probable”. Estas curvas corresponden a un mismo gas, pero a temperaturas diferentes. La curva de mayor temperatura tiene una velocidad más probable menor, pero es más “ancha”, es decir, hay más moléculas con mayores velocidades.

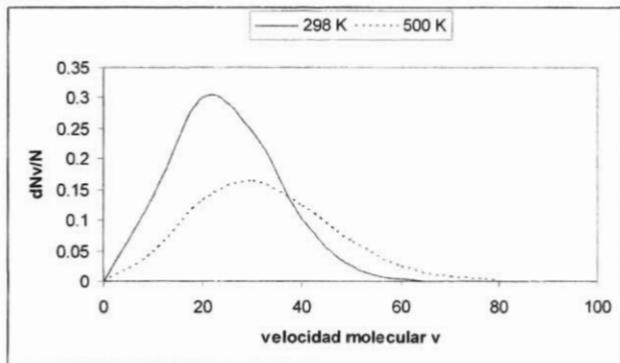


Figura 3.6. Curvas de distribución de velocidades moleculares de un gas hipotético a 298 y a 500 K.

Van't Hoff sustentó la idea de que las colisiones entre las moléculas de reactivos pueden ser “elásticas”, cuando la energía de la colisión es débil y las moléculas “rebotan” en la colisión, pero si la colisión es suficientemente fuerte, las moléculas pueden resultar dañadas, romper sus enlaces, y conducir a la formación de los productos.

Se puede entender que la energía de de la colisión es proporcional a la velocidad de las moléculas que chocan, ya que la energía cinética es $\frac{1}{2}mv^2$ (m es la masa de una molécula).

Existe una energía (y una velocidad) umbral(es) para que la colisión se transforme de “elástica” en “reactiva”. Esta velocidad molecular mínima necesaria para que haya reacción química fue llamada “energía de activación”. Van't Hoff sugirió que el parámetro B de la ecuación 3.9 tuviera alguna relación con la energía de activación y dedujo que la dependencia entre k y T es de la forma

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad 3.10$$

o sea

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad 3.11$$



Las dos últimas ecuaciones son llamadas "ecuaciones de Arrhenius".

El término $\frac{E_a}{RT}$ es adimensional si E_a y R se dan en Joules, o en calorías o en unidades de energía consistentes. Si se observa la ecuación 3.11 se llegará a la conclusión de que las dimensiones de A son iguales a las dimensiones de k . La constante A ha sido llamada "factor preexponencial" o "factor de Arrhenius" o, en el caso de las reacciones de orden 1 el factor A es llamado "factor de frecuencia" porque k tiene dimensiones de (tiempo)⁻¹.

Ejemplo 3.2. Con los datos del ejemplo 3.1, hallar los valores de A y de E_a .

Respuesta.

En el ejemplo 2.1 se obtuvo que $\ln A = 34.148$, por lo tanto $A = 3.36 \times 10^{13}$.

En el ejemplo 2.1 se obtuvo que $B = 15377$. En la interpretación de Van't Hoff, $B = E_a/R$, por lo tanto $E_a = RB = 8.314 \times 15377 = 127844 \text{ J/mol} (= 30.555 \text{ kcal/mol})$.

3.6 Teoría de las velocidades absolutas de reacción.

La teoría de las velocidades absolutas de reacción parte de conceptos químicos y termodinámicos para explicar la forma en la cual se desarrollan las reacciones. Un concepto central es la *afinidad química* que debe existir en las moléculas de los reactivos para que puedan formar los productos. Esta afinidad tiene su origen en las estructuras moleculares y las energías y polaridades de sus enlaces.

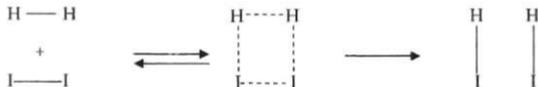
Una reacción química se define como un rearrreglo de electrones ubicados en una o más moléculas de reactivos que dan lugar a los productos. Para que ocurra este rearrreglo es necesario que las moléculas de los reactivos se acerquen a la distancia adecuada para hacer actuar las fuerzas intermoleculares y permitir tal rearrreglo (el "encuentro"):



La especie $(A \cdots B)^*$ se denomina "complejo activado" y es una molécula que se encuentra en estado transitorio que puede hacer los rearrreglos de los enlaces químicos y dar origen a los productos, o no hacer los rearrreglos y permitir que las moléculas A y B regresen al estado inicial:



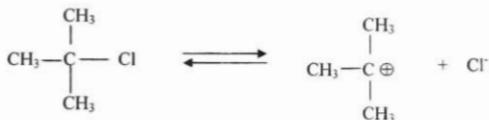
Por ejemplo, en la reacción entre una molécula de yodo y otra de hidrógeno se puede describir como



La molécula intermedia es una especie química compleja, ya que en ella todos los enlaces químicos son transitorios. Es decir, en esta especie todos los átomos presentan medios enlaces.

Otro ejemplo: en las reacciones de sustitución nucleofílica se han propuesto dos tipos de complejos activados:

- a) en el mecanismo SN1 (sustitución nucleofílica unimolecular) el complejo activado se forma sin la asistencia del nucleófilo. Por ejemplo, en la reacción del cloruro de ter-butilo con el ión hidróxido, el mecanismo propuesto pasa por la formación de un catión:



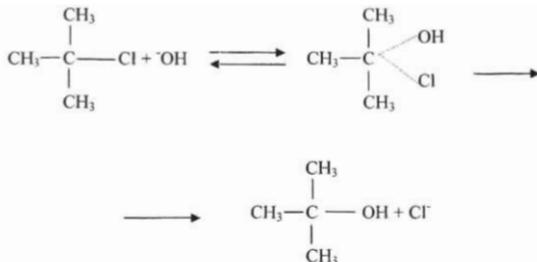
De existir el nucleófilo OH⁻, reacción opuesta compite con la formación del nuevo enlace. Si el nuevo enlace es más fuerte (o más covalente), la reacción se desplaza hacia la derecha:



y la reacción completa será



- b) en el mecanismo SN2 (sustitución nucleofílica bimolecular) el complejo activado se forma con la participación del nucleófilo. El mecanismo bimolecular propuesto para la reacción es:



En el complejo activado se forman dos medios enlaces entre el carbono central y los dos nucleófilos Cl⁻ y OH⁻. La formación del producto depende de la competencia entre las capacidades de donador de electrones de ambas especies y la energía relativa de los enlaces C - Cl y C - OH.

3.7 La termodinámica en la teoría de las velocidades absolutas de reacción.

Para que una reacción sea monodireccional es necesario que las moléculas de producto sean más estables que las moléculas de los reactivos. La estabilidad se mide en termodinámica mediante el valor de la energía libre de formación ΔG_f° de las moléculas. Un valor positivo de ΔG_f° de una molécula significa que es una molécula inestable respecto a los elementos que la forman. Por ejemplo, el valor de ΔG_f° del O_3 es positivo ($\Delta G_f^\circ = +162.6 \text{ kJ/mol}$), lo cual indica que se puede descomponer con cierta facilidad según la reacción $2\text{O}_3(\text{g}) \rightarrow 3\text{O}_2(\text{g})$. Un valor negativo de ΔG_f° indica que el compuesto es estable respecto a sus elementos. Es muy difícil descomponer al agua en hidrógeno y oxígeno por su valor negativo de su energía libre de formación ($\Delta G_f^\circ = -237.2 \text{ kJ/mol}$). Este valor negativo también significa que los elementos fácilmente forman el compuesto: $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

Una reacción química se describe termodinámicamente según el diagrama que se muestra en la figura 3.6. El nivel de energía de los reactivos se sitúa a la izquierda del diagrama y es igual a la suma de las energías libre de formación de los reactivos, tal que

$$\Delta G_{\text{reactivos}}^\circ = \sum_{\text{Reactivos}} m_{\text{Reactivos}} \Delta G_{f,\text{Reactivos}}^\circ \quad 3.12a$$

y la energía libre de los productos se sitúa a la derecha del diagrama y es igual a la suma de las energías libres de formación de los productos tal que

$$\Delta G_{\text{productos}}^\circ = \sum_{\text{Productos}} m_{\text{Productos}} \Delta G_{f,\text{Productos}}^\circ \quad 3.12b$$

El cambio de energía libre durante una reacción es la diferencia entre la energía libre de los productos y los reactivos:

$$\Delta G_{\text{Reacción}}^{\circ} = \Delta G_{\text{Productos}}^{\circ} - \Delta G_{\text{Reactivos}}^{\circ} = \Delta G_R^{\circ} \quad 3.12c$$

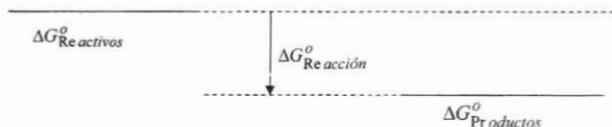


Figura 3.6 Diagrama de energía de una reacción química.

Para que una reacción química sea espontánea se requiere que ΔG_R° sea negativa, lo cual ocurre cuando la energía libre de los productos es menor que la de los reactivos. Si no hubiera ninguna barrera los niveles de energía de los reactivos y los productos, todas las reacciones con ΔG_R° negativo serían espontáneas y de la misma velocidad.

Sin embargo, todas las reacciones deben pasar por un complejo activado que es una molécula inestable respecto a los reactivos, ya que en su estructura aparecen "medios enlaces" o átomos cuyos números de enlaces son diferentes a los habituales. Esto indica que el complejo activado tiene una energía libre de formación mayor que la de los reactivos y que la de los productos (ver la figura 3.7)

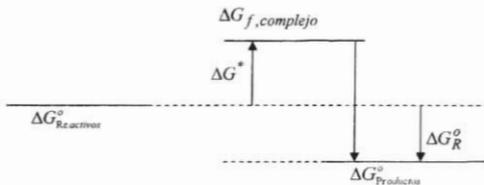


Figura 3.7. Diagrama de energía de una reacción química, incluyendo el nivel de energía libre del complejo activado.

La formación del complejo activado implica una barrera para la formación de los productos. Las moléculas de reactivos tienen que utilizar parte de su energía, impulsadas por su afinidad química, para formar el complejo activado, que, una vez formado, debe descomponerse

espontáneamente en cualesquiera de las dos direcciones: regenerar los reactivos o generar los productos. La energía que requiere la formación del complejo activado se llama “energía libre de activación”, ΔG^* , y siempre es positiva.

La termodinámica de un estado de equilibrio entre las poblaciones de moléculas de reactivos y las moléculas de complejo activado está dada por la ecuación de Gibbs:

$$\Delta G^* = -RT \ln K^* \quad 3.13$$

donde la constante de equilibrio K^* cumple la definición termodinámica:

$$K^* = \left(\frac{C_{\text{complejo}}^*}{\prod_{\text{Reactivos}} C_{R,i}^{v_{R,i}}} \right)_{eq} \text{ y entonces } C_{\text{complejo,eq}}^* = K^* \left(\prod_{\text{Reactivos}} C_{R,i}^{v_{R,i}} \right)_{eq} \quad 3.14$$

El valor de K^* debe ser muy pequeño puesto que el complejo activado es muy inestable. Suponiendo que la velocidad de formación de los productos sea proporcional a la velocidad con la cual el complejo activado se descompone en esa dirección, entonces, mediante las ecuaciones 1.16 y 2.4:

$$R_f = - \left[\frac{d(C_{\text{complejo}}^*)}{dt} \right]_f = k' C_{\text{complejo}}^* = k' K^* \left(\prod_{\text{Reactivos}} C_{R,i}^{v_{R,i}} \right) = k C_{A,i}^{v_{A,i}} C_{B,i}^{v_{B,i}} \dots \quad 3.15$$

que es la ecuación de Guldberg y Wage.

3.8 La ecuación de Eyring.

A partir de principios de la mecánica estadística y de la mecánica cuántica, H. Eyring determinó que k' de la ecuación 3.15 es $k' = \frac{k_B T}{h}$ y entonces

$$k = k' K^* = \frac{k_B T}{h} K^* = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} \quad 3.16$$

que es semejante a la ecuación de Arrhenius 3.11. En estas ecuaciones:

$$k_B = \text{Constante de Boltzman} = \frac{R}{N_o} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J molécula}^{-1} \text{K}^{-1},$$

$$R = \text{Constante general de los gases ideales} = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1},$$

$$N_o = \text{Constante (o número) de Avogadro} = 6.023 \times 10^{23} \text{ moléculas mol}^{-1} \text{ y}$$

$$h = \text{Constante de Planck} = 6.627 \times 10^{-34} \text{ J s.}$$

La ecuación logarítmica de la ecuación 3.16 es

$$\ln k = \ln \frac{k_B}{h} + \ln T - \frac{\Delta G^*}{RT} = 23.759367 + \ln T - \frac{\Delta G^*}{RT} \quad 3.17a$$

o también

$$\ln \frac{k}{T} = 23.759367 - \frac{\Delta G^*}{RT} \quad 3.17b$$

Como $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$, entonces

$$\ln \frac{k}{T} = \left(23.759367 + \frac{\Delta S^*}{R} \right) - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad 3.17c$$

dentro del paréntesis hay solamente constantes, ya que para una reacción dada ΔS^* es una constante, por lo cual la ecuación 3.17c se puede ver como la ecuación de una recta en el plano $\ln \frac{k}{T}$ vs. $\frac{1}{T}$, con una pendiente igual a $-\frac{\Delta H^*}{R}$ y una ordenada en el origen igual a $23.759367 - \frac{\Delta S^*}{R}$.

Ejemplo 3.3 Con los datos del ejemplo 3.1, hallar

- el coeficiente de regresión lineal en el trazo del $\ln \frac{k}{T}$ vs. $\frac{1}{T}$ y la ecuación de Eyring
- los valores de ΔS^* , ΔH^* y ΔG^* a 25 °C.

Respuestas:

- a partir de los valores del ejercicio 3.1 se desarrolla la siguiente tabla:

temp. C	Temp. K	k	1/T	ln (k/T)
50	323	1.43E-06	3.096E-03	-19.235
60	333	5.97E-06	3.003E-03	-17.837
70	343	2.29E-05	2.915E-03	-16.522
80	353	8.18E-05	2.833E-03	-15.278

Con un procesador estadístico se halla la ecuación de la recta $\ln(k/T)$ vs. $(1/T)$. Se obtiene que R^2 es igual a 1 y la ecuación de la recta es $\ln(k/T) = 27.346 - 15053(1/T)$.

- Con la ecuación anterior se tiene que

$$\text{-pendiente} = 15053 \text{ K} = \frac{\Delta H^*}{R}, \text{ entonces } \Delta H^* = 15053 R = 125150 \text{ J/mol}$$

$$\text{ordenada} = 27.346 = \left(23.759367 + \frac{\Delta S^*}{R} \right), \text{ entonces}$$

$$\Delta S^* = R(\text{ordenada} - 23.759367) = 29.82 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ y}$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* = 125150 - 298(29.82) = 116258 \text{ J/mol}$$

3.9 Comparación termodinámica entre las ecuaciones de Arrhenius y de Eyring.

Al obtener las derivadas respecto a la temperatura de la ecuación de Arrhenius 3.10

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad 3.10$$

que es

$$\frac{d}{dT} (\ln k) = \frac{E_a}{RT^2} \quad 3.18$$

y de la ecuación de Eyring 3.17a

$$\ln k = \ln \frac{k_B}{h} + \ln T - \frac{\Delta G^*}{RT} = 23.759367 + \ln T - \frac{\Delta G^*}{RT} \quad 3.17a$$

que es

$$\frac{d}{dT} (\ln k) = \frac{1}{T} + \frac{1}{RT^2} \frac{d}{dT} \Delta G^* = \frac{1}{T} + \frac{\Delta U^*}{RT^2} \quad 3.19$$

Queda claro, igualando las ecuaciones 3.18 y 3.19, que

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta U^*}{RT^2} \quad 3.20a$$

$$\text{y que } E_a = RT + \Delta U^* \quad 3.20b$$

Tomando en cuenta que $\Delta H^* = \Delta U^* + P\Delta V^*$, se tiene que $\Delta U^* = \Delta H^* - P\Delta V^*$ y entonces

$$E_a = RT + \Delta H^* - P\Delta V^* \quad 3.20c$$

Como se estableció en la ecuación 3.12c, $\Delta V_{\text{Reacción}}$ se puede definir como $V_{\text{Productos}} - V_{\text{Reactivos}}$. En el caso de la formación del complejo activado se tendrá:

$$\Delta V^* = V_{\text{complejo}}^* - \sum_{\text{Reactivos}} m_{\text{Reactivos}} V_R \quad 3.21$$

donde V_{complejo}^* es el volumen del complejo activado, diferente de la suma de los volúmenes de los reactivos, ya que el complejo es una molécula diferente. En fase condensada, todos los volúmenes que participan en la ecuación 3.21 son despreciables y ΔV^* tiende a cero y la ecuación 3.20c se convierte en

$$E_a = RT + \Delta H^* \quad \text{o} \quad \Delta H^* = E_a - RT \quad 3.22$$

Cuando la reacción ocurre en fase gaseosa, se puede hacer $P\Delta V^* = \Delta n^* RT$, donde Δn^* es el cambio de número de moles en la reacción de formación del complejo activado. Entonces $\Delta n^* =$

$l - n^*$ donde l es la molécula del complejo y n^* es el número de moléculas que lo forman. Sustituyendo $P\Delta V^*$ de la ecuación 3.20c por lo anterior se tendrá:

$$E_a = RT + \Delta H^* - \Delta n^* RT = RT + \Delta H^* - (l - n^*)RT = RT + \Delta H^* - RT + n^*RT = \Delta H^* + n^*RT \quad 3.23$$

El número de moléculas n^* que forman el complejo activado se llama *molecularidad*. El valor más frecuente de n^* es 2, que implica el "encuentro" entre 2 moléculas para formar el complejo activado, y también 1, cuando la reacción se inicia por la inestabilidad de un reactivo como se mostró en la descripción del mecanismo SN1. Cuando n^* tiene un valor mayor que 2, significa que el complejo se va construyendo en etapas sucesivas, primero por el encuentro de dos moléculas, luego por el encuentro de este grupo bimolecular con otra molécula y así sucesivamente.

Generalmente la molecularidad n^* es igual al orden total de la reacción.

La ecuación 3.23 permite representar a la ecuación de Arrhenius en la siguiente forma:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} = \ln A - \frac{\Delta H^* + n^* RT}{RT} = \ln A - \frac{\Delta H^*}{RT} - n^* \quad 3.24$$

que, comparando con la ecuación 3.17a se obtiene

$$\ln k = 23.759367 + \ln T + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad 3.25$$

igualando las ecuaciones 3.24 y 3.25 y despejando $\ln A$ se obtiene

$$\ln A = 23.759367 + n^* + \ln T + \frac{\Delta S^*}{R} \quad 3.26$$

que muestra la existencia de una relación entre el factor preexponencial y la entropía en el estado de activación ΔS^* .

Ejemplo 3.4. A partir de los valores $\ln A = 34.148$ y $E_a = 127844$ J/mol obtenidos en el ejemplo 3.2, obtener los valores de ΔH^* y ΔS^* a 25 °C.

Respuestas:

En el ejemplo 3.1 se indica que la reacción se lleva a cabo en fase líquida. Por lo tanto, por la ecuación 3.22:

$$\Delta H^* = E_a - RT = 127844 - 8.314(298) = 125482 \text{ J/mol}$$

que es muy semejante al valor obtenido en el ejemplo 3.3.

Despejando ΔS^* de la ecuación 3.26 se obtiene

$$\Delta S^* = R(\ln A - 23.7596 - n^* - \ln T) \quad 3.27$$

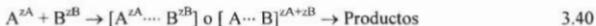
por lo tanto

$$\Delta S^* = 8.314\{34.148 - 23.7596 - 1 - \ln(298)\} = 30.86 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

La principal diferencia conceptual entre los valores de E_a y ΔH^* y los valores de $\ln A$ y ΔS^* , es que los parámetros de la ecuación de Arrhenius son independientes de la temperatura, no así los valores de la ecuación de Eyring.

3.10 Reacciones con especies iónicas y el efecto salino primario

En una reacción elemental $A + B \rightarrow \text{Productos}$, donde A y B son especies iónicas con cargas z_A y z_B :



El valor de k está dado por la ecuación 3.23:

$$r_t = k'(C_{C,A})_t = k'K^*C_{A,t}C_{B,t} \quad 3.24b$$

y el valor de K^* está dado por la ecuación 3.21:

$$K^* = \left(\frac{C_{C,A}}{C_A C_B} \right)_{eq} \quad 3.21$$

La termodinámica establece que la *actividad* de un ión es igual a su concentración solamente en el caso de soluciones infinitamente diluidas. En caso contrario, es necesario utilizar un factor de corrección f , llamado “coeficiente de actividad”, tal que, para cualquier especie química presente, la actividad química a_X será $f_X C_X$ y entonces, en el caso de K^* :

$$K^* = \left(\frac{C_{C,A}}{C_A C_B} \right)_{eq} \left(\frac{f_{C,A}}{f_A f_B} \right) \quad 3.41$$

entonces

$$r_t = k'K^* \left(\frac{f_{C,A}}{f_A f_B} \right)_{eq} C_{A,t}C_{B,t} = k_o \left(\frac{f_{C,A}}{f_A f_B} \right) C_{A,t}C_{B,t} \quad 3.42a$$

$$\text{o} \quad r_t = k C_{A,t} C_{B,t} \quad 3.42b$$

donde

$$k = k_0 \left(\frac{f_{C.A.}^*}{f_A f_B} \right) \quad 3.42c$$

k_0 es la constante de velocidad en un medio ideal, en el que todos los coeficientes de actividad fueran 1, y k es la constante de velocidad “corregida” o “real”, que es la que se observa en la reacción bajo condiciones experimentales. Los coeficientes de actividad f pueden ser calculados con la relación de Debye – Hückel

$$\log f = -0.51 z_i^2 \sqrt{I}, \quad 3.43$$

Tomando logaritmos de la ecuación 3.42c

$$\log k = \log k_0 + \log f_{C.A.}^* - \log f_A - \log f_B \quad 3.44a$$

y, aplicando la definición 3.43

$$\log f_{C.A.}^* = -0.51(z_A + z_B)^2 \sqrt{I}$$

$$\text{y} \quad \log k = \log k_0 - 0.51 \{z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2\} \sqrt{I} = \log k_0 + 1.02 z_A z_B \sqrt{I} \quad 3.44b$$

En la definición de Lewis la fuerza iónica I es
$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i \quad 3.45$$

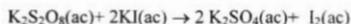
Donde la suma se hace para todos los iones presentes, z_i es la carga de cada ión y C_i es su concentración.

Ejemplo 3.5 Calcular la fuerza iónica de una solución 0.1 molar de $Mg(ClO_4)_2$.

Respuesta: En la solución hay dos tipos de iones: Mg^{2+} y ClO_4^- . En una solución 0.1 molar, las concentraciones de los iones son $C_{Mg} = 0.1 \text{ mol/L}$ y $C_{ClO_4} = 0.2 \text{ mol/L}$; las cargas iónicas son $z_{Mg} = 2+$ y $z_{ClO_4} = -1$. Entonces

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i = \frac{1}{2} \{2^2 \times 0.1 + (-1)^2 \times 0.2\} = 0.3 \text{ mol/L}$$

Ejemplo 3.6 La constante de velocidad de la reacción entre los iones persulfato $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ y yoduro $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ según la reacción



fue $1.05 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Si esta reacción se llevara a cabo en una solución acuosa 0.1 molar de $Mg(ClO_4)_2$, ¿cuál sería la nueva constante de velocidad?

Respuesta:

a) Determinar la fuerza iónica de la solución inicial

$$C_{S_{2}O_8} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \quad C_1 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad C_K = 2 \times 5 \times 10^{-4} + 1 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$z_{S_{2}O_8} = 2- \quad z_1 = 1- \quad z_K = 1+$$

entonces

$$I = \frac{1}{2} \{ (-2)^2 \times 5 \times 10^{-4} + (-1)^2 \times 1 \times 10^{-3} + (+1)^2 \times 2 \times 10^{-3} \} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

b) Obtener el valor de k_0

Es necesario hacer notar que el complejo activado está formado por una molécula de cada especie: $[S_2O_8^{2-} \cdots \cdots I^-]$, por lo cual $z_A = 2-$ y $z_B = 1-$. Entonces, según la ecuación 3.44b:

$$\log k_0 = \log k - 1.02 z_A z_B \sqrt{I} = \log(1.05) - 2(-2)(-1)\sqrt{2.5 \times 10^{-3}} = -0.0808$$

c) Calcular la nueva fuerza iónica

Ver en el ejemplo anterior que la solución de perclorato de magnesio tiene una fuerza iónica $I' = 0.3$ y la solución de los reactivos es 2.5×10^{-3} , entonces la nueva fuerza iónica es $0.3 + 2.5 \times 10^{-3} = 0.3025 \text{ mol/L}$.

d) Calcular el nuevo valor de k . A partir de la ecuación 3.44b:

$$\log k = \log k_0 + 1.02 z_A z_B \sqrt{I} = -0.0808 + 1.02(-2)(-1)\sqrt{0.3025} = 1.0412$$

$$y \quad k = 10.995 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Ejercicios.

3.1 La reacción de descomposición del yoduro de hidrógeno: $2HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$, ha sido estudiada a 300°C ($k_1 = 2.91 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) y a 400°C ($k_2 = 8.38 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Obtener

- los valores de A y $\ln A$
- los valores de ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger a 400°C y
- obtener el valor de k_3 para la reacción a 500°C .

Respuestas:

a) las ecuaciones de Arrhenius a 300°C y 400°C son

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \quad y \quad \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

y la diferencia entre ellas es

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad y \quad E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

$$\text{con } T_1 = 573 \text{ K,}$$

$$k_1 = 2.91 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$T_2 = 673 \text{ K}$$

$$k_2 = 8.38 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

entonces

$$E_a = \frac{8.314 \times 573 \times 673}{673 - 573} \ln \frac{8.38 \times 10^{-4}}{2.91 \times 10^{-6}} = 181558 \text{ J/mol}$$

A partir de cualquiera de las dos ecuaciones de Arrhenius anteriores, por ejemplo para k_2 , se obtiene

$$\ln A = \ln k_2 + \frac{E_a}{RT_2} = \ln(8.38 \times 10^{-4}) + \frac{181558}{8.314 \times 673} = 25.36.$$

b) Puede haber dos soluciones:

b.1 Aplicar la ecuación 3.17c para cada una de las temperaturas

$$\ln \frac{k_1}{T_1} = \left(23.759367 + \frac{\Delta S^*}{R} \right) - \frac{\Delta H^*}{RT_1} \quad \text{y} \quad \ln \frac{k_2}{T_2} = \left(23.759367 + \frac{\Delta S^*}{R} \right) - \frac{\Delta H^*}{RT_2}$$

y obtener la diferencia entre ellas:

$$\ln \frac{k_2 T_1}{k_1 T_2} = \frac{\Delta H^*}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad \text{y} \quad \Delta H^* = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2 T_1}{k_1 T_2}$$

entonces

$$\Delta H^* = \frac{8.314 \times 573 \times 673}{673 - 573} \ln \frac{8.38 \times 10^{-6} \times 573}{2.91 \times 10^{-4} \times 673} = 176400 \text{ J/mol.}$$

Tomando la ecuación de Eyring a T_2 , despejar ΔS^* :

$$\Delta S^* = R \left(\ln \frac{k_2}{T_2} + \frac{\Delta H^*}{RT_2} - 23.7593 \right) = 8.314 \left(\ln \frac{8.38 \times 10^{-4}}{673} + \frac{176400}{8.314 \times 673} \right) - 23.7593 \\ = -48.46 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

b.2 A partir de la ecuación 3.22 con $n^* = 1$ (el orden de la reacción es 1, dado que la dimensión de k es s^{-1}) y el valor de E_a del inciso anterior:

$$\Delta H^* = E_a - RT = 181558 - 8.314(673) = 175962 \text{ J/mol}$$

A partir de la ecuación 3.27 y el valor de $\ln A$ del inciso anterior

$$\Delta S^* = R(\ln A - 23.7596 - n^* - \ln T) = 8.314(25.36 - 23.7596 - 1 - \ln 673) \\ = -49.11 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

c) Se muestra dos maneras de resolver, pero seguramente hay mas:

c.1 mediante la ecuación de Arrhenius según la ecuación y los resultados del inciso a:

$$\ln k_3 = \ln A - \frac{E_a}{RT_3} = 25.36 - \frac{181558}{8.314 \times 773} = -2.8904 \quad \text{y} \quad k_3 = 5.55 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

c.2 mediante la ecuación de Eyring:

$$\ln \frac{k_3}{T_3} = \left(23.759367 + \frac{\Delta S^*}{R} \right) - \frac{\Delta H^*}{RT_3} = \left(23.7593 + \frac{-48.46}{8.314} \right) - \frac{176400}{8.314 \times 773} = -9.5173$$

$$\text{entonces } \frac{k_3}{T_3} = 7.3566 \times 10^{-5} \quad \text{y} \quad k_3 = 5.68 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

Notar que los valores obtenidos son ligeramente diferentes. Esto se debe a los redondeos realizados.

Ejemplo 3.2 En algunas reacciones la constante de velocidad específica se duplica cuando la temperatura aumenta 10 °C.

- Hallar la energía de activación de una reacción cuya constante de velocidad específica se duplica cuando la temperatura cambia de 27 a 37 °C ,
- Hallar la energía de activación de otra reacción cuya constante de velocidad específica se duplica cuando la temperatura cambia de 300 a 310 °C.

Respuestas:

- a) Con la ecuación $E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$ y los valores de $k_2 = 2k_1$, $T_1 = 300 \text{ K}$, $T_2 = 310 \text{ K}$:

$$E_a = \frac{8.314 \times 300 \times 310}{310 - 300} \ln \frac{2k_1}{k_1} = 55594 \text{ J/mol}$$

- b) La solución es igual con $T_1 = 573 \text{ K}$ y $T_2 = 583 \text{ K}$. La respuesta es 192512 J/mol.

3.2 Predecir el valor de k de una reacción que contiene al menos un ión en el complejo activado, cuando aumenta la fuerza iónica en el medio.

Respuesta:

La ecuación 3.44b se puede ver como la ecuación de una recta en las coordenadas $\log k$ vs. \sqrt{I} , donde la ordenada en el origen es $\log k_0$ y la pendiente es $1.02z_Az_B$. Hay tres casos posibles:

- cuando los iones que conforman el complejo activado tienen cargas del mismo signo, el valor de z_Az_B es positivo y $\log k$ *aumenta* cuando aumenta I
- cuando los iones que conforman el complejo activado tienen cargas opuestas, entonces z_Az_B tiene que dar un número negativo y el $\log k$ *disminuye* cuando I aumenta
- cuando al menos una de las especies que conforman el complejo activado es neutra, el producto z_Az_B es cero y $\log k$ no se altera cuando aumenta la fuerza iónica.

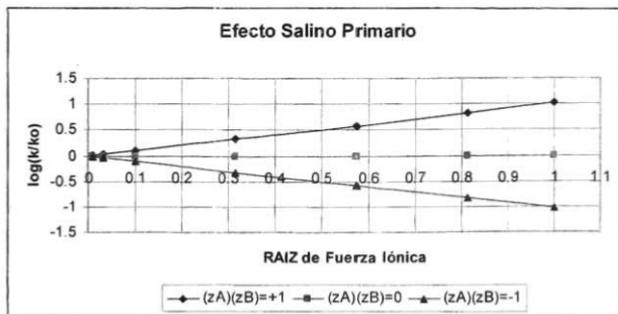


Figura 3.8 Efecto de la fuerza iónica (o efecto salino primario) sobre la velocidad de reacción .

CAPÍTULO 4 REACCIONES NO – MONODIRECCIONALES.

4.1 Tipos de reacciones no – monodireccionales.

Para la cinética química *todas* las reacciones son monodireccionales. Sin embargo, existen conjuntos acoplados de reacciones que, por ser frecuentes, han sido estudiados y clasificados. Los arreglos más frecuentes son las:

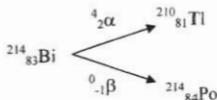
i) *reacciones simultáneas*, en las cuales un reactivo, o un conjunto de ellos, reacciona de diferentes maneras para dar, en cada una de ellas, un conjunto de productos diferentes. El arreglo más sencillo es



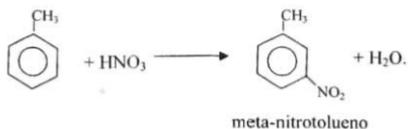
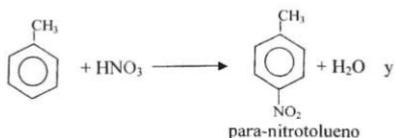
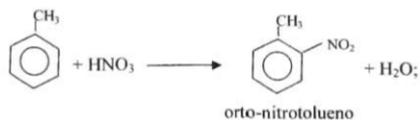
Un ejemplo: El $^{214}_{83}\text{Bi}$ es radiactivo y se descompone por dos vías diferentes:



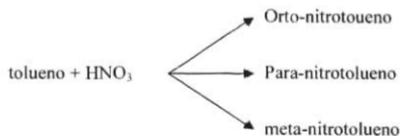
que se puede escribir como



Otro ejemplo: el grupo metil en el tolueno induce la sustitución orto o para con algunos electrófilos y, en menor proporción, la sustitución en posición meta:



que se puede representar como



Dado que las reacciones se pueden representar con los mismos reactivos y las flechas monodireccionales en forma paralela, a estas reacciones se les llama también "paralelas".

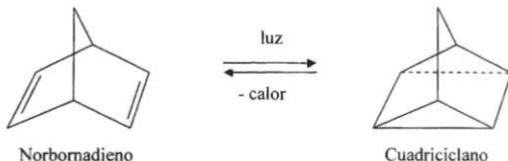
ii) *reacciones opuestas*. Ocurren cuando los productos de la reacción directa \rightarrow son lo suficientemente activos como para reaccionar entre ellos mismos y regenerar los reactivos iniciales mediante la reacción opuesta \leftarrow . El esquema general es



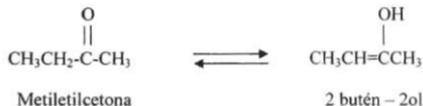
Como en las reacciones de saponificación de los ácidos carboxílicos (\rightarrow) y la hidrólisis de los ésteres:



y también algunas reacciones de isomerización como la del norbornadieno:



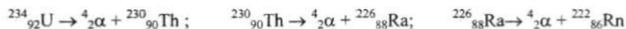
y la tautomería ceto – enol:



iii) reacciones consecutivas. En este tipo de reacciones, el producto o productos obtenidos de la reacción inicial son suficientemente reactivos como para desarrollar otra reacción, diferente de la puesta. El esquema mínimo es



Un ejemplo es la desintegración nuclear consecutiva de algunos elementos:



que se puede describir como



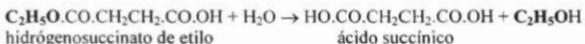
En química es frecuente que los compuestos bifuncionales presenten dos reacciones consecutivas.

Por ejemplo: el succinato de dietilo se puede hidrolizar en dos etapas:



Succinato de dietilo

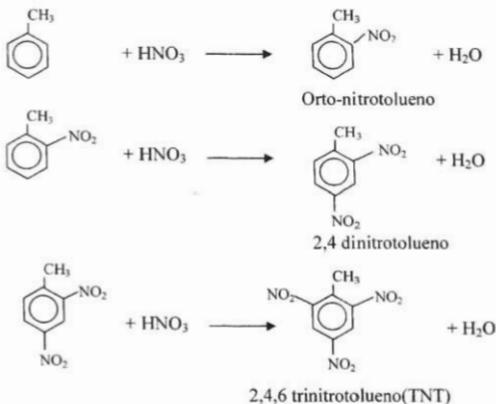
hidrógenosuccinato de etilo



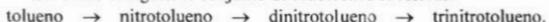
Dado que el agua es disolvente, ambas reacciones son de pseudo - orden 1. Las reacciones anteriores pueden escribirse de la siguiente forma:



Un último ejemplo: la nitración sucesiva del tolueno, impulsada por el efecto inductor orto-para del grupo metil y el efecto inductor meta del grupo nitro $-\text{NO}_2$. La nitración sucesiva del tolueno es:

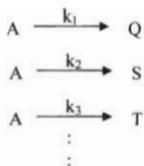


En la síntesis industrial la reacción se lleva a cabo con tolueno y una mezcla sulfonítrica ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$). El ácido sulfúrico, aparte de tener actividad ácido - catalítica, tiene capacidad para secuestrar moléculas de agua (efecto deshidratante). La reacción en la mezcla sulfonítrica se puede escribir como el siguiente conjunto de reacciones sucesivas:



4.2 Cinética de las reacciones simultáneas.

Suponiendo que las siguientes reacciones son elementales y de orden 1:



la Ley de Guldberg y Wage establece que

$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_t = k_1 C_{A,t} + k_2 C_{A,t} + k_3 C_{A,t} + \dots \quad 4.1$$

La velocidad total de la descomposición de A es la suma de las velocidades de reacción de A en cada una de las reacciones simultáneas. Desde el punto de vista de la teoría de las velocidades absolutas de reacción, cada producto debe formarse a partir de un complejo activado diferente, por lo cual el camino energético para cada reacción es diferente, tanto en los valores de ΔG_1^* , ΔG_2^* , ΔG_3^* , ..., como en la energía final de los productos ΔG_{EQ} , ΔG_{ES} , ΔG_{ET} ,

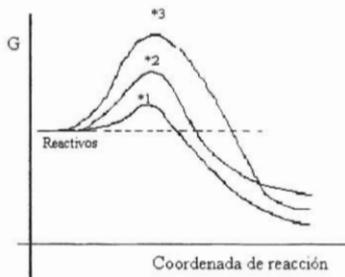


Figura 4.1. Las reacciones simultáneas tienen diferentes caminos energéticos y, por lo tanto, diferentes energías de activación y diferentes energías libres de formación de productos.

Considerando la ecuación 4.1 se puede escribir

$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_t = (k_1 + k_2 + k_3 + \dots) C_{A,t} = k_{ap} C_{A,t} \quad 4.2$$

donde $k_{ap} = k_1 + k_2 + k_3 + \dots$ es la constante de velocidad aparente. La **forma** de la ecuación 4.2 es la que corresponde a las reacciones de orden 1 para el modelo de solamente un reactivo, por lo tanto

$$k_{ap} t = \ln \frac{C_{A,0}}{C_{A,t}} \quad 2.11$$

y también $C_{A,t} = C_{A,0} e^{-k_{ap} t}$ 4.3

En estos casos k_{ap} se puede determinar con las técnicas ya estudiadas en el párrafo 2.4a. Lo que no es posible, hasta este momento, es determinar los valores individuales de k_i . Si ocurrimos nuevamente a la ley de Guldberg y Wage, se puede establecer que

$$+\left(\frac{dC_Q}{dt}\right)_t = k_1 C_{A,t} = k_1 C_{A,0} e^{-k_{ap} t} \quad 4.4a$$

$$+\left(\frac{dC_S}{dt}\right)_t = k_2 C_{A,t} = k_2 C_{A,0} e^{-k_{ap} t} \quad 4.4b$$

$$+\left(\frac{dC_T}{dt}\right)_t = k_3 C_{A,t} = k_3 C_{A,0} e^{-k_{ap} t} \quad 4.4c$$

lo que muestra que la velocidad de formación de cada producto depende de la constante de velocidad k_i de la reacción que lo genera.

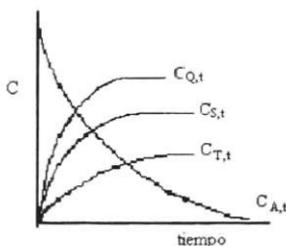


Figura 4.2 Gráfica de concentración vs. tiempo para reacciones simultáneas a partir de solamente un reactivo.

Si las concentraciones iniciales de los productos a tiempo cero son iguales a cero (como en la figura 4.2), se puede establecer que

$$\left[\begin{array}{l} \frac{dC_Q}{dt} \\ \frac{dC_S}{dt} \end{array} \right]_t = \frac{k_1 C_{A,0} e^{-k_{ap}t}}{k_2 C_{A,0} e^{-k_{ap}t}} = \frac{k_1}{k_2} \quad 4.5$$

o sea

$$dC_Q = \frac{k_1}{k_2} dC_S \quad 4.6a$$

integrando de cero a t , o sea, de $C_{Q,0} = 0$ a $C_{Q,t}$ y de $C_{S,0} = 0$ a $C_{S,t}$, se tendrá

$$\frac{C_{Q,t}}{C_{S,t}} = \frac{k_1}{k_2} \quad 4.6b$$

De la misma manera se pueden establecer las relaciones k_1/k_2 en términos de las concentraciones $C_{1,t}$ y $C_{2,t}$. Con estas relaciones se puede establecer un sistema de ecuaciones que permitan obtener cada uno de los valores de k .

Ejemplo 4.1 El tiempo de vida media de la descomposición radioactiva del $^{64}_{29}\text{Cu}$ es de 12.8 horas. Sin embargo la descomposición sigue dos rutas diferentes:



De cada 100 átomos de $^{64}_{29}\text{Cu}$ que se descomponen, se forman 62 átomos de $^{64}_{30}\text{Zn}$. Con estos datos hallar los valores de k_{ap} , k_1 y k_2 .

Respuesta:

Todas las reacciones son de orden 1, por lo cual

$$k_{ap} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{12.8} = 0.054 \text{ h}^{-1}$$

como

$$k_1 = \frac{62/100}{38/100} k_2 = 1.63 k_2$$

$$y \quad k_{ap} = k_1 + k_2 = 1.63 k_2 + k_2 = 2.63 k_2 = 0.054 \text{ h}^{-1}$$

entonces $k_1 = 0.0205 \text{ h}^{-1}$ y $k_2 = 0.0335 \text{ h}^{-1}$.

Ejemplo 4.2 La reacción de tolueno con mezcla sulfonítrica en exceso, produjo la mononitración en las posiciones orto-, meta- y para- en forma paralela y en proporción 63, 8 y 29 %. La constante de velocidad respecto a la transformación del tolueno fue de orden 1 e igual a 0.3 min^{-1} . Determinar los valores de las constantes de velocidad específica de cada una de las reacciones paralelas.

Respuesta:

A cualquier tiempo t de la reacción, la relación de concentraciones de los productos orto, meta y para es 63:8:29. Por lo tanto

$$k_{meta} = \frac{C_{meta}}{C_{orto}} k_{orto} = \frac{8}{63} k_{orto} = 0.127 k_{orto}$$

$$k_{para} = \frac{C_{para}}{C_{orto}} k_{orto} = \frac{29}{63} k_{orto} = 0.46 k_{orto}$$

como $k_{ap} = k_{orto} + k_{meta} + k_{para}$,

entonces $k_{ap} = k_{orto} + 0.127 k_{orto} + 0.46 k_{orto} = 0.3 \text{ min}^{-1}$

y $k_{orto} = 0.189 \text{ min}^{-1}$
 $k_{meta} = 0.024 \text{ min}^{-1}$
 $k_{para} = 0.087 \text{ min}^{-1}$

4.3 Cinética de las reacciones opuestas.

a) El equilibrio cinético.

Para una reacción de estequiometría generalizada



la velocidad de la reacción directa, expresada como la velocidad de desaparición del reactivo A, se escribe como

$$r_{dir} = - \left(\frac{dC_A}{dt} \right)_I = k_{dir} C_{A,I}^{v_A} C_{B,I}^{v_B} \dots$$

y la velocidad de la reacción opuesta, expresada en términos de la aparición del reactivo A, es

$$r_{op} = + \left(\frac{dC_A}{dt} \right)_I = k_{cp} C_{Q,I}^{v_Q} C_{S,I}^{v_S} \dots$$

Cuando da inicio el par de reacciones opuestas con concentraciones de los reactivos mas elevadas que las concentraciones de los productos, es mas probable que la velocidad de descomposición de A sea mayor que la velocidad de su regeneración y entonces existe una velocidad neta diferente de cero:

$$r_{neta} = r_{dir} - r_{op} \quad 4.7$$

Sin embargo, en la medida que avanza la reacción, la concentración de los reactivos disminuye y la velocidad de la reacción directa tiene que disminuir, la concentración de los de los productos

aumenta y la velocidad de la reacción opuesta tiene que aumentar. Existe un momento a partir del cual las dos velocidades se igualan y la velocidad neta se iguala a cero, $r_{\text{neta}} = 0$, a partir de este momento la velocidad de consumo de cualquiera de los reactivos se vuelve igual a la velocidad con la cual son regenerados y sus concentraciones se vuelven constantes con respecto al tiempo. Entonces se dice que el sistema se encuentra en **estado de equilibrio cinético**. A partir de la ecuación 4.7 y del hecho de que en el equilibrio cinético $r_{\text{neta}} = 0$, $r_{\text{dir}} = r_{\text{op}}$ y

$$k_{\text{dir}} C_{A,\text{eq}}^{\nu_A} C_{B,\text{eq}}^{\nu_B} \dots = k_{\text{op}} C_{O,\text{eq}}^{\nu_O} C_{S,\text{eq}}^{\nu_S} \dots \quad 4.8$$

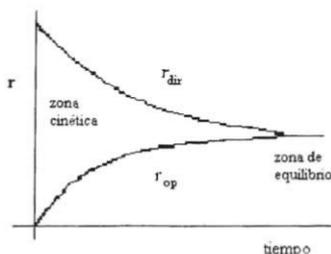


Figura 4.3 Variación con respecto al tiempo de las velocidades de reacción directa y opuesta en reacciones opuestas. A partir de cierto tiempo las velocidades de reacción directa y opuesta son iguales y el sistema reaccionante se encuentra en equilibrio.

La relación de constantes de velocidad $k_{\text{dir}}/k_{\text{op}}$ es también una constante, llamada “**constante de equilibrio cinético**” K_C' . Entonces

$$K_C' = \frac{k_{\text{dir}}}{k_{\text{op}}} = \frac{C_{O,\text{eq}}^{\nu_O} C_{S,\text{eq}}^{\nu_S} \dots}{C_{A,\text{eq}}^{\nu_A} C_{B,\text{eq}}^{\nu_B} \dots} \quad 4.9$$

Dado que las ecuaciones de velocidad derivadas de la ley de Guldberg y Wage se expresan en términos de concentraciones, la constante de equilibrio 4.9 se desarrolla para sistemas a volumen constante. Existe una constante de equilibrio en términos de concentraciones derivada de la termodinámica, que es

$$K_C = \frac{C_{O,\text{eq}}^{m_O} C_{S,\text{eq}}^{m_S} \dots}{C_{A,\text{eq}}^{m_A} C_{B,\text{eq}}^{m_B} \dots} \quad 4.10$$

Ambas constantes de equilibrio K_C' y K_C son diferentes en cuanto a que en la constante termodinámica 4.10 las concentraciones están elevadas a potencias iguales a los coeficientes estequiométricos de la reacción química, en tanto que en la constante de equilibrio cinético las concentraciones están elevadas a potencias que corresponden a los *órdenes de reacción*. Algunas veces los órdenes de reacción coinciden con los coeficientes estequiométricos de alguna de las

ecuaciones químicas posibles (ver el ejercicio 1.1) y se puede decir que esa reacción es “de buen comportamiento”.

b) El problema cinético.

En la figura 4.3 se muestra la gráfica de velocidad vs. tiempo en un sistema de reacciones opuestas. En esta figura se observa que hay un tiempo a partir del cual el sistema reaccionante se encuentra en equilibrio. El problema cinético, que incluye la obtención de los valores de k_{dir} y k_{op} , se estudia a partir del momento en el que da inicio de la reacción y hasta el momento en que se ha alcanzado el equilibrio.

El problema cinético se va a ilustrar con el par de reacciones opuestas más sencillas: $A \rightleftharpoons B$, con ambas reacciones de solamente un reactivo y de orden 1. En este sistema

$$r_{dir} = -\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_t = k_{dir} C_{A,t} = k_{dir} (C_{A,0} - x) \quad 4.11a$$

$$y \quad r_{op} = +\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_t = k_{op} C_{B,t} = k_{op} x \quad 4.11b$$

En el equilibrio:

$$K_C' = \frac{k_{dir}}{k_{op}} = \frac{x_e}{C_{A,0} - x_e} \quad 4.12$$

Donde x_e es el valor que alcanza x , la cantidad descompuesta de A, al llegar al estado de equilibrio, siendo x_e una cantidad constante para un experimento dado. En la zona cinética la velocidad total es

$$\frac{dx}{dt} = k_{dir} (C_{A,0} - x) - k_{op} x \quad 4.13$$

$$\text{dado que} \quad k_{op} = k_{dir} \frac{(C_{A,0} - x_e)}{x_e} \quad 4.14$$

$$\text{entonces} \quad \frac{dx}{dt} = k_{dir} (C_{A,0} - x) - k_{dir} \frac{(C_{A,0} - x_e)}{x_e} x \quad 4.15a$$

$$\frac{dx}{dt} = k_{dir} C_{A,0} - k_{dir} x - k_{dir} \frac{C_{A,0}}{x_e} x + k_{dir} x = k_{dir} \frac{C_{A,0}}{x_e} (x_e - x) \quad 4.15b$$

cuya integración entre los tiempos 0 y t ($t < t_{eq}$), o sea, desde $x = 0$ hasta x ($x < x_e$), produce la ecuación

$$k_{dir} \frac{C_{A,0}}{x_e} t = \ln \frac{x_e}{x_e - x} \quad 4.16a$$

$$o \quad k_{dir} t = \frac{x_e}{C_{A,0}} \ln \frac{x_e}{x_e - x} \quad 4.16b$$

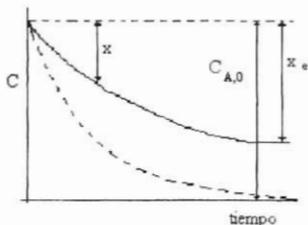


Figura 4.4 Cinética de la reacción directa (—) comparada con la cinética de la reacción monodireccional(- - -).

La forma de la ecuación 4.16b es semejante a la forma de la ecuación integrada de orden 1 para la reacción $A \rightarrow \text{Productos}$, afectándola por el factor $x_e/C_{A,0}$, ya que el reactivo A no se consume totalmente (ver la figura 4.4).

Una vez que se halla determinado el valor de k_{dir} , con las ecuaciones 4.16a y 4.16b, se puede utilizar la ecuación 4.14 para determinar el valor de k_{op} y la ecuación 4.12 para determinar el valor de K_C . A partir de la ecuación 4.14 se obtiene

$$k_{op} = k_{dir} \frac{(C_{A,0} - x_e)}{x_e} = k_{dir} \frac{C_{A,0}}{x_e} - k_{dir}$$

$$y \quad k_{dir} + k_{op} = k_{tot} = k_{dir} \frac{C_{A,0}}{x_e} \quad 4.17$$

Sustituyendo en la ecuación 4.16a se tendrá

$$k_{tot} t = (k_{dir} + k_{op}) t = \ln \frac{x_e}{x_e - x} \quad 4.18$$

que corresponde también a la zona cinética del sistema.

Si el monitoreo de la reacción se realiza con observables, la ecuación 4.18 se expresa como

$$k_{tot} t = \ln \left(\frac{\lambda_e - \lambda_0}{\lambda_e - \lambda_t} \right) \quad 4.19$$

El proceso de integración que se utilizó para este modelo de reacción $A \rightleftharpoons B$ se puede extender a otros modelos, cuyas ecuaciones integradas se dan en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Ecuaciones integradas de velocidad para varios modelos de reacciones opuestas en fase homogénea.

Se ha tomado como condición inicial que $C_{\text{productos},0} = 0$ y $C_{A,0} = C_{B,0}$

Tipo de reacción	Modelo de reacción	Ecuación de velocidad integrada, $k_{\text{dir}} t =$
Isomerización	$A \rightleftharpoons B$	$\frac{x_e}{C_{A,0}} \ln \frac{x_e}{x_e - x}$
Eliminación	$A \rightleftharpoons B + C$	$\frac{x_e}{(2C_{A,0} - x_e)} \ln \frac{C_{A,0}x_e + x(C_{A,0} - x_e)}{C_{A,0}(x_e - x)}$
Adición	$A + B \rightleftharpoons C$	$\frac{x_e}{C_{A,0}^2 - x_e^2} \ln \frac{(C_{A,0}^2 - xx_e)}{C_{A,0}^2(x_e - x)}$
Doble sustitución	$A + B \rightleftharpoons C + D$	$\frac{x_e}{2C_{A,0}(C_{A,0} - x_e)} \ln \frac{x(C_{A,0} - 2x_e) + C_{A,0} - x_e}{C_{A,0}(x_e - x)}$

Ejemplo 4.3 determinar el valor de la constante de velocidad específica total de la reacción de isomerización del π -bromonitroalcanfor, a partir de los datos cinéticos obtenidos mediante polarimetría ($\alpha =$ ángulo de rotación polarimétrica):

Tiempo(horas)	0	3	5	7	24	72	infinito
$\alpha(^{\circ})$	189	169	156	146	84.5	37.3	31.3

Respuesta:

Se puede aplicar un método gráfico sobre la ecn. 4.19 haciendo $t = x$, $\ln\{(\alpha_0 - \alpha_e)/(\alpha_t - \alpha_e)\} = y$:

$x = t$	α_t	$(\alpha_0 - \alpha_e)/(\alpha_t - \alpha_e)$	$y = \ln\{(\alpha_0 - \alpha_e)/(\alpha_t - \alpha_e)\}$
0	189	1	0
3	169	1.1452	0.1356
5	156	1.2646	0.2347
7	146	1.3749	0.3184
24	84.5	2.9643	1.0866
72	37.3	26.2833	3.2689
∞	31.3	-----	-----

Con un procesador estadístico se obtuvo la ecuación $y = 0.0454x + 0.018$ con un coeficiente de regresión de 0.99999. En la ecuación 4.19, la pendiente es igual a la constante de velocidad específica k_{tot} .

c) Principio de reversibilidad microscópica.

La figura 4.5 muestra el diagrama de energía vs. coordenada de reacción. La línea curva que une los estados energéticos importantes:



se conoce con el nombre de “camino energético de la reacción”. Este camino debe ser el de menor consumo de energía, ya que si hubiera otro, las moléculas lo “preferirían” puesto que la energía libre de activación representa un costo energético para el sistema.

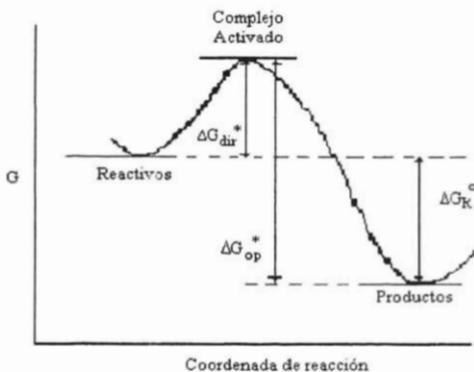


Figura 4.5 Diagrama de energía de una reacción química. La línea curva es el “camino mínimo energético”.

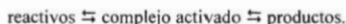
La figura 4.5, dibujada en la perspectiva de las reacciones bidireccionales (opuestas), permite apreciar que la energía de activación de la reacción opuesta es

$$\Delta G_{op}^* = \Delta G_{dir}^* + |\Delta G_R^\circ| = \Delta G_{dir}^* - \Delta G_R^\circ \quad 4.20$$

La ecuación 4.20 representa la energía que deben adquirir los productos para poder generar el complejo activado y, de ahí, los productos, siguiendo el camino opuesto al de la reacción química anterior:



Esto significa que cuando los productos son termodinámicamente muy estables (con valores de $\Delta G_{\text{Prod}}^{\circ}$ muy negativos), el valor de $\Delta G_{\text{op}}^{\ddagger}$ será muy grande y las moléculas de los productos difícilmente podrán formar el complejo activado. Cuando los valores de $\Delta G_{\text{R}}^{\circ}$ son muy poco negativos, cero o positivos, los valores de $\Delta G_{\text{dir}}^{\ddagger}$ y $\Delta G_{\text{op}}^{\ddagger}$ no son muy diferentes y las reacciones directa y opuesta tienen aproximadamente las mismas posibilidades de ocurrir (tanto los reactivos como los productos tienen posibilidades de formar el complejo activado) y la reacción química podrá ser bidireccional:



Siendo el camino energético el mínimo de los posibles, será el camino mínimo energético tanto para la reacción directa como para la opuesta, ya que lo que define el camino energético son los estados de transformación de las moléculas que, formando el complejo activado (o varios complejos activados en ocasiones) permiten los rearrreglos de electrones y enlaces que conducen a la formación de las nuevas especies químicas. Si hubiera un complejo activado (o varios) que permitiera los mismos rearrreglos electrónicos en un estado de menor energía de activación, entonces tanto la reacción directa como la opuesta lo preferirían. Este es el **principio de reversibilidad microscópica**, es decir:

El camino energético que conduce a la transformación de un conjunto de reactivos a un conjunto de productos es el mismo que conduce a la transformación opuesta.

d) La deducción de Van t'Hoff

A partir de la ecuación 4.9, $K_c' = k_{\text{dir}}/k_{\text{op}}$, y bajo la evidencia experimental de que en algunas reacciones la constante de equilibrio termodinámica es igual a la constante de equilibrio cinética, es decir: $K_c' = K_c$, Van t'Hoff observó que, según la termodinámica,

$$\frac{d \ln K_c'}{dT} = \frac{dU}{RT^2} \quad 4.21$$

entonces

$$\frac{d}{dT} (\ln k_{\text{dir}} - \ln k_{\text{op}}) = \frac{U_{\text{dir}} - U_{\text{op}}}{RT^2} \quad 4.22$$

En la ecuación 4.22 se supuso que el valor del cambio de energía interna de la reacción puede ser expresado como la diferencia de las energías internas de dos estados de la reacción, una asociada a la reacción directa y otra asociada a la reacción opuesta (que no tienen la contraparte termodinámica de $\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{inicial}}$, siendo X cualquier propiedad termodinámica y los subíndices se refieren a los estados inicial y final de un proceso). Se puede re - escribir la ecuación 4.22 como:

$$\frac{d}{dT} \ln k_{\text{dir}} - \frac{d}{dT} \ln k_{\text{op}} = \frac{U_{\text{dir}}}{RT^2} - \frac{U_{\text{op}}}{RT^2} \quad 4.23a$$

o

$$\frac{d}{dT} \ln k_{\text{dir}} - \frac{U_{\text{dir}}}{RT^2} = \frac{d}{dT} \ln k_{\text{op}} - \frac{U_{\text{op}}}{RT^2} \quad 4.23b$$

La ecuación 4.23b muestra que ambos miembros de la igualdad tienen la misma *forma*, a pesar de que las reacciones directa y opuesta son diferentes. La única manera de que las reacciones independientes tengan expresiones de la misma forma, es que cada miembro de la igualdad sea igual a una constante, por ejemplo Q. Entonces, para cualquier reacción

$$\frac{d}{dT} \ln k - \frac{U}{RT^2} = Q \quad 4.24a$$

o

$$d \ln k = \frac{U}{RT^2} dT + QdT \quad 4.24b$$

cuya integral es

$$\ln k = -\frac{U}{RT} + QT + \ln A \quad 4.25$$

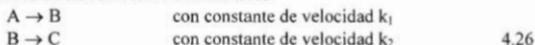
Comparando ésta con la ecuación 3.12

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad 3.12$$

se observa que U, la energía interna asociada a la reacción, adquiere el valor de E_a , y Q debe ser igual a cero, puesto que la ecuación 3.12 es fenomenológica (experimental) y no aparece en ella el término linealmente dependiente de T.

4.4 Cinética de las reacciones consecutivas

Tomaremos como modelo de las reacciones consecutivas



siendo ambas transformaciones de orden 1 para un reactivo (o una reacción de pseudo orden 1).

En términos del diagrama de energía de las reacciones, la secuencia 4.26 indica que la especie química B puede reaccionar hacia el producto C debido a que esta transformación tiene una energía de activación pequeña. La figura 4.6 muestra uno de los posibles caminos energéticos para esta transformación.

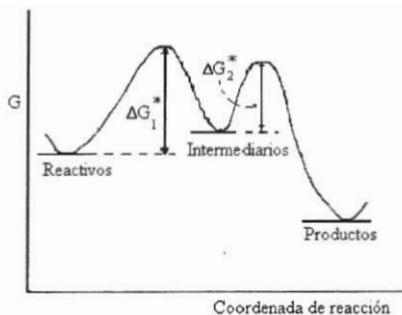


Figura 4.6 Camino energético posible para las reacciones sucesivas.

El problema cinético consiste en encontrar los valores de $C_{A,t}$, $C_{B,t}$ y $C_{C,t}$ y los valores de k_1 y k_2 .

Dado que la reacción $A \rightarrow B$ es monodireccional de solamente un reactivo y de orden 1, su ecuación de velocidad es

$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_t = k_1 C_{A,t} \text{ cuya ecuación integrada es } k_1 t = \ln \frac{C_{A,0}}{C_{A,t}} \text{ según la ecuación 2.11 y,}$$

tomando el antilogaritmo:

$$C_{A,t} = C_{A,0} e^{-k_1 t} \tag{4.27}$$

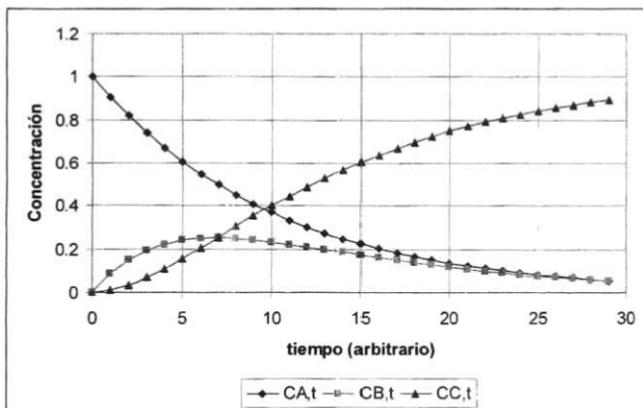


Figura 4.7 Curva de concentraciones contra tiempo en el desarrollo de reacciones consecutivas del tipo $A \rightarrow B \rightarrow C$.

El comportamiento de $C_{B,t}$ vs. t es diferente, pues se genera en la medida que el reactivo A se descompone, y se descompone en la medida que $C_{B,t}$ aumenta. Esto se puede representar como

$$\left(\frac{dC_B}{dt}\right)_t = k_1 C_{A,t} - k_2 C_{B,t} \quad 4.28$$

o sea

$$\frac{d}{dt} C_{B,t} + k_2 C_{B,t} = k_1 C_{A,t} = k_1 C_{A,0} e^{-k_1 t} \quad 4.29$$

que es una ecuación diferencial de orden 1 de la forma $y' + Py = Q(x)$, cuya solución es

$$C_{B,t} = \frac{k_1 C_{A,0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad 4.30$$

Para la determinación de $C_{C,t}$ es apropiado seguir el siguiente razonamiento: en este sistema el número de moles iniciales del reactivo A es un invariante, ya que si una fracción de este número se convierte en moles de B, cada mol de B se formó a expensas de un mol de A y la suma total de A y B es igual al número de moles iniciales de A. Cuando B se transforma en C, cada mol de C se obtiene de un mol de B y entonces los moles residuales de A más los moles residuales de B y los moles obtenidos de C suman lo mismo que los moles iniciales de A. Como el sistema reacciona a volumen constante, entonces

$$C_{A,0} = C_{A,t} + C_{B,t} + C_{C,t} \quad 4.31a$$

y

$$C_{C,t} = C_{A,0} - C_{A,t} - C_{B,t} \quad 4.31b$$

y, como ya se conocen las funciones de $C_{A,t}$ y de $C_{B,t}$ respecto al tiempo, entonces

$$C_{C,t} = C_{A,0} - C_{A,0}e^{-k_1t} - C_{A,0} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1t} - e^{-k_2t}) \quad 4.31c$$

Ejemplo 4.4 Convertir las ecuaciones 4.27, 4.30 y 4.31b en otras ecuaciones en donde la concentración de la especie química esté dada en unidades de concentración relativas a la concentración inicial del reactivo A, es decir: calcular

$$\bar{C}_{A,t} = \frac{C_{A,t}}{C_{A,0}}; \quad \bar{C}_{B,t} = \frac{C_{B,t}}{C_{A,0}} \quad \text{y} \quad \bar{C}_{C,t} = \frac{C_{C,t}}{C_{A,0}}$$

Respuestas:

$$\bar{C}_{A,t} = e^{-k_1t}; \quad \bar{C}_{B,t} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1t} - e^{-k_2t}) \quad \text{y} \quad \bar{C}_{C,t} = 1 - \bar{C}_{A,t} - \bar{C}_{B,t}$$

Ejemplo 4.5 En un reactor Parr (de alta presión, de alta temperatura y volumen constante) a 500°C, se introdujeron 0.049 moles de H₂SO₄. a esta temperatura ocurren las siguientes reacciones



Después de 228 minutos se encontró que en el reactor había 0.0231 moles de H₂SO₄, 0.019 moles de SO₃ y 0.0067 moles de SO₂. Hallar k₁ y k₂.

Respuesta. A partir de la ecuación 2.11 se encuentra el valor de k₁:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{A,0}}{C_{A,t}} = \frac{1}{228} \ln \frac{0.049}{0.0231} = 3.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

El valor de k₂ se obtiene de la ecuación 4.30:

$$\begin{aligned} C_{B,t} &= \frac{k_1 C_{A,0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1t} - e^{-k_2t}) \quad 4.30 \\ 0.019 &= \frac{1.617 \times 10^{-4}}{k_2 - 3.3 \times 10^{-3}} (0.4712 - e^{-228k_2}) \end{aligned}$$

rearrreglando

$$k_2 + 8.5 \times 10^{-3} e^{-228k_2} = 7.3 \times 10^{-3}$$

$$\text{o} \quad k_2 + 8.5 \times 10^{-3} e^{-228k_2} - 7.3 \times 10^{-3} = 0$$

La incógnita se puede resolver por prueba y error, aunque hay programas para calcular los "ceros" de una función. Aquí se aplicó un programa de búsqueda de "ceros" y se encontró que k₂ = 2.58 × 10⁻³ min⁻¹.

4.5 El problema del máximo de $C_{B,t}$ en las reacciones consecutivas.

La figura 4.7 indica que $C_{B,t}$ pasa por un máximo. En ese punto de la curva, que ocurre en el tiempo τ , la derivada $(dC_B/dt)_t = 0$ y, a partir de la ecuación 4.28 se obtiene

$$k_1 C_{A,\tau} = k_2 C_{B,\tau} \quad 4.32$$

Sustituyendo los valores de $C_{A,\tau}$ y $C_{B,\tau}$ según las ecuaciones 4.27 y 4.30, se obtiene

$$k_1 C_{A,0} e^{-k_1 \tau} = k_2 \frac{k_1 C_{A,0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau}) \quad 4.33a$$

Cancelando en ambos miembros de la igualdad 4.33a los factores $k_1 C_{A,0}$ queda

$$e^{-k_1 \tau} = \frac{k_2}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau}) \quad 4.33b$$

Multiplicando ambos miembros de la igualdad por $(k_2 - k_1)$ se obtiene

$$k_2 e^{-k_1 \tau} - k_1 e^{-k_1 \tau} = k_2 e^{-k_1 \tau} - k_2 e^{-k_2 \tau} \quad 4.33c$$

$$\text{y} \quad k_1 e^{-k_1 \tau} = k_2 e^{-k_2 \tau} \quad 4.33d$$

$$\text{por lo cual} \quad e^{(k_2 - k_1)\tau} = \frac{k_2}{k_1} \quad 4.33e$$

$$\text{y entonces} \quad \tau = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} \quad 4.34$$

sustituyendo τ en la ecuación 4.30 se obtiene

$$C_{B,\tau} = \frac{C_{A,0}}{k_2 - k_1} (k_1 e^{-k_1 \tau} - k_1 e^{-k_2 \tau}) \quad 4.35a$$

y como se establece en la ecuación 4.33d que $k_1 e^{-k_1 \tau} = k_2 e^{-k_2 \tau}$, se sustituye

$$C_{B,\tau} = \frac{C_{A,0}}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_2 \tau} - k_1 e^{-k_2 \tau}) = \frac{C_{A,0} e^{-k_2 \tau}}{k_2 - k_1} (k_2 - k_1) \quad 4.35b$$

$$\text{y} \quad C_{B,\tau} = C_{A,0} e^{-k_2 \tau} = C_{A,0} e^{-k_2 \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}} = C_{A,0} \left(e^{\frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}} \right)^{-k_2} \quad 4.35c$$

$$\text{y} \quad C_{B,\tau} = C_{A,0} \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{-\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \quad 4.36$$

Ejemplo 4.6 Con los resultados del ejemplo 4.5, obtener la concentración máxima que se puede obtener de SO_3 y el tiempo en que esto se logra.

Respuesta

En el ejemplo 4.5 se obtuvo $k_1 = 3.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y $k_2 = 2.58 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Se puede hacer $R = k_2/k_1 = 0.78$, entonces

$$\tau = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} = \frac{1}{k_1} \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2/k_1 - 1} = \frac{1}{k_1} \frac{\ln R}{R - 1} \quad 4.37a$$

$$y \quad C_{B,\tau} = C_{A,0} R^{-\frac{R}{R-1}} \quad 4.37b$$

entonces $\tau = 342$ minutos y $C_{B,\tau} = 0.0203$ moles.

4.6 Intermediarios reactivos y el formalismo de estados estacionario.

En la secuencia de reacciones $A \rightarrow B \rightarrow C$, el compuesto B es un “intermediario” para la formación del producto final C. Cuando la velocidad de transformación de B es mucho mayor que la velocidad con la cual se genera ($k_2 \gg k_1$) se dice que B es un “intermediario reactivo”. Según la ecuación 4.37a, cuando $R = k_2/k_1$ es muy grande, τ tiende a cero y $C_{B,\tau}$ también tiende a cero:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \tau = \lim_{R \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{k_1} \frac{\ln R}{R - 1} \right) = 0 \quad 4.38$$

$$y \quad \lim_{R \rightarrow \infty} C_{B,\tau} = \lim_{R \rightarrow \infty} \left(C_{A,0} R^{-\frac{R}{R-1}} \right) = C_{A,0} \lim_{R \rightarrow \infty} R^{-1} = 0 \quad 4.39$$

lo que significa que la concentración máxima de un intermediario reactivo se alcanza muy rápidamente y que esta concentración suele ser imperceptible por ser asintótica a cero durante el transcurso de la reacción. La figura 4.8 es la gráfica de concentraciones respecto al tiempo, cuando $R = 100$. En resumen, la reacción química aparentemente es $A \rightarrow C$.

La existencia del compuesto B se justifica como una necesidad estructural o energética de la reacción química, ya que en un complejo activado no se suponen cambios demasiado complicados y la formulación, siempre hipotética, de uno o varios intermediarios reactivos facilita la explicación de las transformaciones de los enlaces químicos etapa por etapa. El conjunto de etapas intermedias para explicar los cambios electrónicos en el proceso de transformación del conjunto de reactivos hacia sus productos se denomina “*mecanismo de reacción*”. Cuando una reacción no requiere de la formulación de intermediarios reactivos, lo que

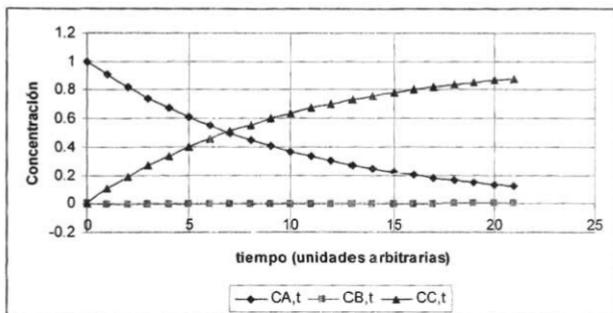


Figura 4.8. Gráfica de concentraciones en reacciones consecutivas $A \rightarrow B \rightarrow C$ cuando $k_2 \gg k_1$.

significa que transcurre a través de solamente un complejo activado, se dice que es una reacción "elemental".

Una consecuencia de que $C_{B,t}$ sea asintótico a cero y, por tanto, cercano al eje de las abscisas es que su concentración se puede considerar constante a lo largo del experimento, formalismo que implica que la concentración de B se encuentra en estado estacionario y que $\left(\frac{dC_B}{dt}\right)_t = 0$.

Este formalismo puede ayudar a discutir el mecanismo de una reacción y su relación con su ley de velocidad experimental.

Ejemplo 4.7 Para la descomposición térmica del ozono en fase gaseosa, suponiendo un mecanismo de reacciones sucesivas



Encontrar una expresión de velocidad.

Respuesta.

La ley de velocidad para la descomposición del ozono en las reacciones sucesivas propuestas es

$$-\left(\frac{dC_{O_3}}{dt}\right)_t = k_1 C_{O_3} - k_2 C_{O_3} C_{O \cdot}$$

No se puede evaluar el segundo término porque $O \cdot$ es un intermediario muy reactivo. Sin embargo, a partir del formalismo de estado estacionario

$$\left(\frac{dC_{O \cdot}}{dt}\right)_t = k_1 C_{O_3} - k_2 C_{O_3} C_{O \cdot} = 0$$

y
$$k_2 C_{O_3} C_{O \cdot} = k_1 C_{O_3}$$

entonces
$$-\left(\frac{dC_{O_3}}{dt}\right)_t = 2k_1C_{O_3}$$

Se hace notar que aunque la reacción ocurre en dos etapas sucesivas, cuya reacción global es $2O_3 \rightarrow 3O_2$, la ley de velocidad es de orden 1, con una constante de velocidad específica aparente que es, en realidad, $2k_1$.

Ejemplo 4.8 Para la reacción en fase gaseosa a alta temperatura entre el Br_2 y el H_2 se ha sugerido el mecanismo siguiente:



Hallar la ecuación de velocidad para la formación del HBr.

Respuesta.

El conjunto de etapas mostradas constituyen una "reacción en cadena". Las etapas que parten de especies químicas estables y producen una o más especies inestables, en este ejemplo los radicales libres que se expresan como átomos o moléculas que tienen electrones desapareados y que se señalan con un punto \cdot , se llaman etapas de iniciación (de la cadena). En este ejemplo solamente la etapa 1 es de iniciación. Las etapas que convierten una especie química inestable en otra se llaman etapas de propagación (como son las etapas 2, 3 y 4) y las etapas que parten de especies químicas inestables y concluyen con especies químicas estables se llaman etapas de terminación (como la etapa 5).

Las reacciones 1 y 5 pertenecen a un conjunto de reacciones opuestas $Br_2 \rightleftharpoons 2 Br\cdot$, pero en este ejemplo se han separado para dar la información que corresponde a las reacciones de iniciación y de terminación.

El HBr está presente en las reacciones 2, 3 y 4. La expresión cinética de la velocidad de formación del HBr es:

$$\left(\frac{dC_{HBr}}{dt}\right)_t = k_2C_{Br\cdot}C_{H_2} + k_3C_{H\cdot}C_{Br_2} - k_4C_{H\cdot}C_{HBr}$$

Esta expresión de velocidad no es medible experimentalmente porque cada uno de los términos contiene la concentración de una especie inestable. Si se aplica el formalismo de estado estacionario se tendrá:

$$\left(\frac{dC_{Br\cdot}}{dt}\right)_t = 2k_1C_{Br_2} - k_2C_{Br\cdot}C_{H_2} + k_3C_{H\cdot}C_{Br_2} + k_4C_{H\cdot}C_{HBr} - 2k_5C_{Br\cdot}^2 = 0$$

Notar que las etapas que implican la creación de la especie, son positivas y las de consumo, negativas. La etapa k_1 se duplica porque aparecen 2 radicales, al igual que en la etapa 5 en la que desaparecen 2 radicales. La $C_{Br\cdot}$ en la etapa 5 está elevada al cuadrado porque se supone que las reacciones son elementales y el orden de reacción es la molecularidad (o número de moléculas que forman el complejo activado).

$$\left(\frac{dC_{H\cdot}}{dt}\right)_t = k_2C_{Br\cdot}C_{H_2} - k_3C_{H\cdot}C_{Br_2} - k_4C_{H\cdot}C_{HBr} = 0$$

Sumando las dos últimas, se obtiene

$$2k_1 C_{Br_2} - 2k_5 C_{Br}^2 = 0, \quad \text{o sea} \quad C_{Br} = \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} C_{Br_2}^{1/2}$$

Si esta C_{Br} se sustituye en la expresión de velocidad de C_{H_2} , se obtiene

$$k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} C_{Br_2}^{1/2} C_{H_2} - k_3 C_H C_{Br_2} - k_4 C_H C_{HBr} = 0$$

de donde se despeja C_H

$$C_H = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} C_{Br_2}^{1/2} C_{H_2}}{k_3 C_{Br_2} + k_4 C_{HBr}}$$

Sustituyendo las expresiones de C_H y de C_{Br} en la expresión de la velocidad de formación del HBr se obtiene

$$\left(\frac{dC_{HBr}}{dt} \right)_i = \frac{2k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} C_{Br_2} C_{H_2}}{1 + \frac{k_4 C_{HBr}}{k_3 C_{Br_2}}}$$

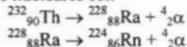
Ahora la expresión de velocidad está en términos de concentraciones de especies químicas medibles: H_2 , Br_2 y HBr. La complejidad de la ecuación de velocidad es una clara indicación de que la reacción no es elemental. La ecuación de velocidad dice que la velocidad es proporcional a las concentraciones de Br_2 y de H_2 , pero que el HBr resulta ser inhibidor, lo cual se ha confirmado experimentalmente.

Ejercicios

4.1 Por radioactividad el torio ($^{232}_{90}\text{Th}$) se convierte en radio ($^{228}_{88}\text{Ra}$) con un tiempo de media vida de 75200 años y éste en radón ($^{224}_{86}\text{Rn}$) con un tiempo de media vida de 1620 años. Se supone que en el planeta todo el radio proviene del torio. ¿Cuál debe ser la relación de concentraciones de radio/torio en los minerales de radio?

Respuesta

Las reacciones nucleares son



reacción 1, $t_{1/2} = 75200$ años

reacción 2, $t_{1/2} = 1620$ años

Es necesario suponer que en este planeta, la única fuente de radio y de radón fue alguna cantidad de torio original y que la degradación es del tipo $A \rightarrow B \rightarrow C$. Cuando el valor del tiempo es muy largo (varios millones de años en el planeta Tierra), A y B han reaccionado lo suficiente como para que sus concentraciones sean asintóticas a cero y prácticamente todo el torio se encuentre

convertido en radón. El hecho de que en la actualidad la gráfica de $C_{B,t}$ vs. t sea una curva plana asintótica a cero, permite usar la aproximación

$$\left(\frac{dC_B}{dt}\right)_\infty = k_1 C_{A,\infty} - k_2 C_{B,\infty} = 0, \quad \text{o sea} \quad k_1 C_{A,\infty} = k_2 C_{B,\infty}$$

$$\text{y} \quad K_\infty = \left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \left(\frac{C_B}{C_A}\right)_\infty$$

al valor de K_∞ se le llama "*constante de equilibrio secular*" (que se alcanza con los siglos), que en este caso es

$$K_\infty = \frac{k_1}{k_2} = \frac{1620}{75200} = 0.0215$$

que es la relación de concentraciones de radio a torio en las rocas actuales.

Notar que en lugar de k se utilizó $1/t_{1/2}$.

Capítulo 5
CATÁLISIS HOMOGÉNEA

5.1 Naturaleza de la catálisis homogénea.

En algunas reacciones químicas sucede que la adición de alguna sustancia ajena a la estequiometría de la reacción modifica su velocidad. A esta sustancia se le llama *catalizador* si tiene el efecto de aumentar la velocidad de la reacción e *inhibidor* si su efecto es el contrario. El esquema cinético es el de las reacciones simultáneas:

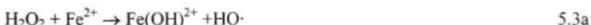


Notar que el catalizador Cat aparece en ambos miembros de la reacción 5.1b por lo cual se puede decir que no pertenece a su estequiometría y que, participando en ella, se regenera antes de que la reacción concluya.

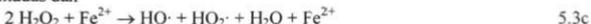
Por ejemplo, hay compuestos orgánicos que se degradan al reaccionar con peróxido de hidrógeno H_2O_2 . Las especies activas para el proceso de degradación son los radicales hidroxilo $HO\cdot$ y peroxilo $HO_2\cdot$ que se obtienen de la descomposición térmica del H_2O_2 :



H. J. H. Fenton descubrió que los compuestos orgánicos con peróxido se degradan con mayor rapidez al adicionar cantidades traza de Fe^{2+} , debido a las reacciones del peróxido con el ión ferroso:



que sumadas dan



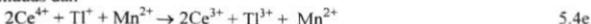
De la misma manera se ha observado que el ion Ce^{4+} oxida lentamente al ion Tl^+ según la reacción



pero que la presencia de iones Mn^{2+} acelera significativamente la reacción. El ión manganeso participa en la reacción de la siguiente forma:



que sumadas dan



Una reacción es lenta debido generalmente a que requiere formar al menos un complejo activado de alta energía. La presencia del catalizador genera reacciones que tienen complejos activados más fáciles de formar (por tener menores energías de activación) y que dan origen a los mismos productos.

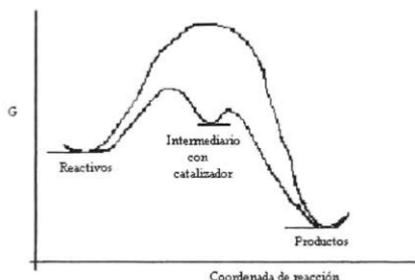


Figura 5.1 Caminos energéticos de una reacción no catalizada y de la misma reacción en presencia de un catalizador.

5.2 Cinética de las reacciones catalizadas.

La catálisis es un caso de aplicación de las reacciones simultáneas ya que cuando existe un catalizador para una reacción, existe la reacción no catalizada y es espontánea. Considerando una reacción modelo de solamente un reactivo, como caso particular, habrá una reacción no catalizada:



y al menos una reacción catalizada:



La ecuación de velocidad es

$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_t = k_0 C_A^{\nu_A} + k_{\text{Cat}} C_{\text{Cat}}^{\nu_{\text{Cat}}} C_A^{\mu_A} \quad 5.5$$

donde k_0 es la constante de velocidad específica de la reacción no catalizada. Se hace notar que C_{Cat} no tiene el subíndice t ya que su concentración es constante porque el catalizador participa en la reacción sin ser consumido. También se hace notar que el mecanismo de reacción para la formación de los productos en las reacciones catalizada y no catalizada son diferentes, por lo cual ν_A y μ_A pueden ser diferentes. Solamente en el caso de que ν_A y μ_A fueran iguales (que es muy frecuente), se tendría

$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_t = (k_0 + k_{\text{Cat}} C_{\text{Cat}}^{\nu_{\text{Cat}}}) C_{A,t}^{\nu_A} \quad 5.6a$$

Todas las cantidades que están dentro del paréntesis son constantes, por lo que la ecuación 5.6a se puede formular como

$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_t = k_{\text{ap}} C_{A,t}^{\nu_A} \quad 5.6b$$

con

$$k_{\text{ap}} = k_0 + k_{\text{Cat}} C_{\text{Cat}}^{\nu_{\text{Cat}}} \quad 5.6c$$

Los experimentos cinéticos que se llevan a cabo con diferentes concentraciones de catalizador dan diferentes valores de k_{ap} (constante de velocidad aparente). La *forma* del trazo de k_{ap} vs. C_{Cat} indica el valor de ν_{Cat} .

Ejemplo 5.1 Las constantes de velocidad aparente de una reacción catalizada con iones Co^{3+} para $C_{A,0} = 0.05$ molar, son las siguientes:

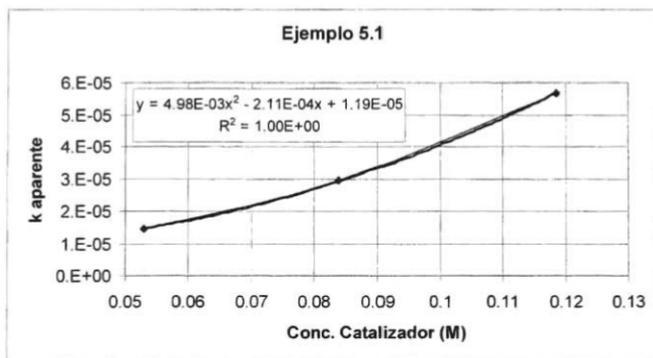
$10^5 k_{\text{ap}} (\text{s}^{-1})$	1.47	2.93	5.68
C_{Co} (moles/L)	0.053	0.084	0.1185

Hallar el orden de reacción respecto al catalizador y las constantes de velocidad k_0 y k_{ap} cuando $C_{\text{Co}} = 0.1$ molar.

Respuesta:

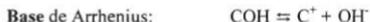
La gráfica de k_{ap} vs. C_{Co} se muestra en la figura adjunta. De la forma del trazo se deduce que la relación entre los parámetros **no** es lineal. El tratamiento de los datos mediante un procesador estadístico produce la ecuación $k_{\text{ap}} = 4.979 \times 10^{-3} C_{\text{Cat}}^2 - 2.111 \times 10^{-4} C_{\text{Cat}} + 1.19 \times 10^{-5}$. De esta ecuación se desprende que $k_0 = 1.19 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, que k_{Cat} debe ser un valor compuesto y el orden de reacción mas alto es dos (ya que la ecuación de k_{ap} es cuadrática).

El valor de k_{ap} cuando la C_{Co} es 0.1 M, es $4.06 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.



5.3 Catálisis Ácido – Base.

Existe un amplio conjunto de reacciones que son catalizadas por ácidos y/o por bases de Arrhenius:



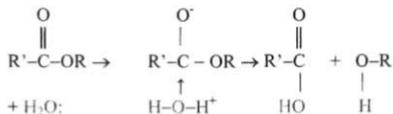
en donde el catalizador específico en medio acuoso ácido es el ión H^+ y el catalizador específico en medios acuosos básicos es el ión OH^- .

De los muchos ejemplos de reacciones catalizadas por sistemas ácido – base está la hidrólisis de los ésteres $R'CO. OR$:



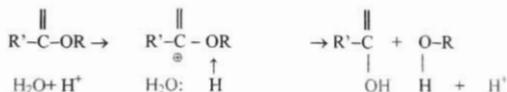
Con los siguientes mecanismos de reacción posibles:

- i) Reacción no catalizada

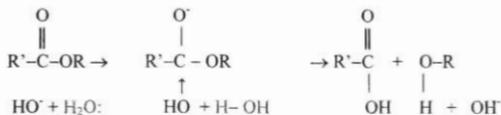


- ii) Reacción catalizada por iones H^+ :





iii) Reacción catalizada por iones OH⁻:



En términos cinéticos las reacciones elementales son



La especie química contenida dentro de los corchetes es el primer complejo activado de la reacción. Su formación resulta ser la etapa más lenta de las reacciones consecutivas. La velocidad de las reacciones solamente dependen de las etapas lentas por lo cual la velocidad total de descomposición de A es:

$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_t = k_0 C_{A,t} + k_{H^+} C_{H^+} C_{A,t} + k_{OH^-} C_{OH^-} C_{A,t} = (k_0 + k_{H^+} C_{H^+} + k_{OH^-} C_{OH^-}) C_{A,t}$$

con $k_{sp} = k_0 + k_{H^+} C_{H^+} + k_{OH^-} C_{OH^-}$ 5.7

No siempre ocurre que cuando una reacción es catalizada por el ión H⁺ lo es también por el ión OH⁻ y viceversa. Esto significa que algunas reacciones son **ácido catalíticas** si k_{H⁺} ≠ 0 y k_{OH⁻} = 0, o **base catalíticas** si k_{H⁺} = 0 y k_{OH⁻} ≠ 0 y **ácido - base catalizadas** si k_{H⁺} ≠ 0 y k_{OH⁻} ≠ 0. Otra situación importante en la ecuación 5.7 es que C_{H⁺} y C_{OH⁻} no son independientes en solución acuosa debido a la constante de disociación del agua:

entonces $K_w = C_{H^+} C_{OH^-} = 1 \times 10^{-14}$ 5.8

$$k_{sp} = k_0 + k_{H^+} C_{H^+} + k_{OH^-} \frac{K_w}{C_{H^+}} \quad 5.9$$

La acidez o basicidad de una solución acuosa se mide con el parámetro pH (potencial Hidrógeno), donde $\text{pH} = -\log C_{\text{H}^+}$ o $C_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}}$.

En una solución acuosa neutra el $\text{pH} = 7$ y esto significa que $C_{\text{H}^+} = 10^{-7}$ (que corresponde a la raíz cuadrada de K_w , ya que en la situación de neutralidad $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-}$). Si el pH fuera 5, $C_{\text{H}^+} = 10^{-5}$ y $C_{\text{OH}^-} = 10^{-9}$ (Notar que los exponentes de 10 en C_{H^+} y C_{OH^-} deben sumar siempre -14, para que se cumpla la ecuación 5.8). Cuando el $\text{pH} = 5$, la concentración del ión H^+ es diez mil veces mayor que la concentración del ión OH^- , por lo que esta solución es ácida. Se puede incorporar el parámetro pH a la ecuación 5.9 haciendo

$$k_{\text{ap}} = k_0 + k_{\text{H}^+} \times 10^{-\text{pH}} + k_{\text{OH}^-} \times 10^{\text{pH}-14} \quad 5.10$$

Ejemplo 5.2 En una reacción ácido – base catalizada las constantes de velocidad fueron: $k_0 = 10^{-6} \text{ min}^{-1}$, $k_{\text{H}^+} = 10 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y $k_{\text{OH}^-} = 20 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

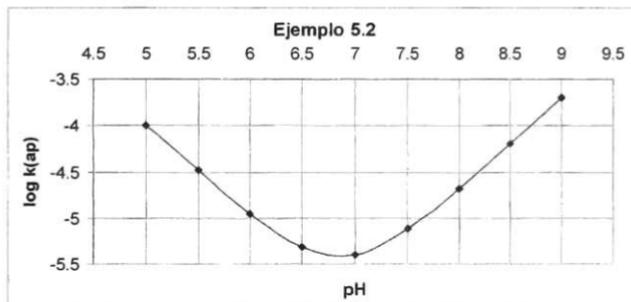
- hallar los valores de k_{ap} a valores de pH comprendidos entre 5 y 9 en intervalos de 0.5 unidades de pH.
- Trazar la gráfica de $\log k_{\text{ap}}$ vs. pH con los datos anteriores.

Respuestas:

- se puede resolver en forma tabular para la ecuación 5.10:

pH	k_0	$k_{\text{H}^+} \times 10^{-\text{pH}}$	$k_{\text{OH}^-} \times 10^{\text{pH}-14}$	k_{ap}
5.0	1×10^{-6}	1×10^{-4}	2×10^{-8}	1.01×10^{-4}
5.5	1×10^{-6}	3.16×10^{-5}	6.32×10^{-8}	3.27×10^{-5}
6.0	1×10^{-6}	1×10^{-5}	2×10^{-7}	1.12×10^{-5}
6.5	1×10^{-6}	3.16×10^{-6}	6.32×10^{-7}	4.79×10^{-6}
7.0	1×10^{-6}	1×10^{-6}	2×10^{-6}	4.00×10^{-6}
7.5	1×10^{-6}	3.16×10^{-7}	6.32×10^{-6}	7.64×10^{-6}
8.0	1×10^{-6}	1×10^{-7}	2×10^{-5}	2.11×10^{-5}
8.5	1×10^{-6}	3.16×10^{-8}	6.32×10^{-5}	6.43×10^{-5}
9.0	1×10^{-6}	1×10^{-8}	2×10^{-4}	2.01×10^{-4}

Notar que en los pH extremos los valores de $k_{\text{H}^+} \times 10^{-\text{pH}}$ y $k_{\text{OH}^-} \times 10^{\text{pH}-14}$ son muy diferentes. A $\text{pH} = 5$ el valor de $k_{\text{H}^+} \times 10^{-\text{pH}}$ es 5000 veces mayor que $k_{\text{OH}^-} \times 10^{\text{pH}-14}$ y a $\text{pH} = 9$ el valor de $k_{\text{OH}^-} \times 10^{\text{pH}-14}$ es 20000 veces mayor que el de $k_{\text{H}^+} \times 10^{-\text{pH}}$. El valor menor es tan pequeño que no influye en la suma de los tres términos. En cambio, en los valores intermedios de pH, 6.5, 7.0 y 7.5, los valores de las tres contribuciones son del mismo orden y k_{ap} resulta ser la suma de los tres términos que aparecen en la ecuación 5.10.



- b) Con base en la tabla anterior, observar que a pH ácido, menor que 6, $k_{ap} \approx k_{H^+} \cdot C_{H^+}$ y entonces

$$\log k_{ap} \approx \log k_{H^+} + \log C_{H^+} = \log k_{H^+} - pH \quad 5.11a$$

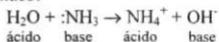
a pH básico, mayor que 8, $k_{ap} \approx k_{OH^-} \cdot C_{OH^-}$ y

$$\log k_{ap} \approx \log k_{OH^-} + \log C_{OH^-} = (\log C_{OH^-} - 14) + pH \quad 5.11b$$

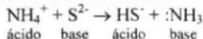
En la región ácida, el trazo de $\log k_{ap}$ vs. pH debe dar una línea recta con pendiente -1 según la ecuación 5.11a, y eso es lo que se observa en la parte izquierda de la gráfica anterior. En la región básica, el trazo de $\log k_{ap}$ vs. pH, debe dar una línea recta con pendiente +1, según la ecuación 5.11b, y así se observa en la parte derecha de la gráfica anterior.

5.4 Catálisis ácido – base generalizada.

Según la definición de Löwry – Brønsted, **ácido** es una sustancia capaz de donar protones a otra llamada **base** y por consiguiente **base** es una sustancia capaz de aceptar protones de otra sustancia llamada ácido. Desde luego, los ácidos de Arrhenius HA son ácidos de Löwry – Brønsted, mas cualquier otra sustancia capaz de donar protones, como el agua frente al amoníaco:



o el ión amonio frente al ion sulfuro:



La teoría de Löwry – Brønsted establece las definiciones de ácidos y bases en términos de reacciones de transferencia de protones. El compuesto donador de protones es siempre el ácido, pero la especie que queda después del proceso de pérdida del protón, es una base. Así, en el segundo ejemplo, el ión amonio es un ácido cuya base **conjugada** es el amoniaco, en tanto que en el primer ejemplo el amoniaco es una base cuyo ácido **conjugado** es el ión amonio. La tabla a continuación muestra algunos **pares conjugados** ácido – base:

Tabla 5.1 Pares conjugados de ácidos y bases en la teoría de Löwry – Brønsted

ácido	base	Ácido	base
RCO.OH	RCO.O ⁻	H ₂ O	OH ⁻
HCl	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	:NH ₃
H ₃ O ⁺	H ₂ O	:NH ₃	NH ₂ ⁻

En algunas reacciones químicas son agentes catalizadores tanto el ácido como su par conjugado, por lo cual la ecuación 5.7 debe ser extendida a otras especies diferentes de H⁺ y OH⁻:

$$\begin{aligned}
 -\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_f &= k_0 C_{A,1} + k_{H_3O^+} C_{H_3O^+} C_{A,1} + k_{OH^-} C_{OH^-} C_{A,1} + k_{ALB} C_{ALB} C_{A,1} + k_{BCLB} C_{BCLB} C_{A,1} \\
 &= (k_0 + k_{H_3O^+} C_{H_3O^+} + k_{OH^-} C_{OH^-} + k_{ALB} C_{ALB} + k_{BCLB} C_{BCLB}) C_{A,1} \quad 5.12a
 \end{aligned}$$

En la ecuación anterior no se incorporó el término en H₂O como base conjugada del H₃O⁺ o ácido conjugado del ión OH⁻ porque estos términos están incluidos en k₀. El subíndice ALB se refiere al que corresponde a algún ácido de Löwry – Brønsted y el subíndice BCLB se refiere a su base conjugada.

La ecuación 5.12a está construida bajo el supuesto de que los agentes catalizadores siempre forman complejos elementales con el reactivo A y por eso las reacciones son de orden 1 respecto a cada especie. La constante de velocidad aparente es

$$k_{sp} = k_0 + k_{H_3O^+} C_{H_3O^+} + k_{OH^-} C_{OH^-} + k_{ALB} C_{ALB} + k_{BCLB} C_{BCLB} \quad 5.12b$$

En una reacción química particular en medio acuoso, es posible que haya más de un ácido de Löwry – Brønsted que participe como catalizador y también es posible que cualquiera de las constantes de velocidad que aparecen en las ecuaciones 5.12 sean extraordinariamente pequeñas o posiblemente cero, de tal manera que no aparezcan en la expresión que define a k_{sp}. Por ejemplo, en la reacción de descomposición de la nitramida NH₂NO₂ → N₂O + H₂O se ha encontrado que el ácido acético modifica muy poco la velocidad de la reacción, pero el ión acetato (su base conjugada) tiene actividad catalítica notable, de tal manera que k_{sp} (s⁻¹) = 6.33 x 10⁻⁶ + 8.33 x 10⁻³ C_{Acetato}. En este caso se observa que la constante de velocidad del catalizador es un poco más de 1000 veces mayor que la constante de velocidad de la reacción no catalizada y que en la expresión 5.12b solamente aparecen los términos que contienen k₀ y k_{BCLB}.

Cuando en la expresión de k_{ap} participan los términos que contienen como catalizadores a ácidos de bases de Löwry – Brønsted, se dice que la **catálisis es generalizada**, mientras que si solamente participan los términos en $k_{H_3O^+}$ y en k_{OH^-} , se dice que la catálisis ácido – base es **específica**. También es frecuente utilizar a H^+ como equivalente a H_3O^+ .

Ejemplo 5.3 Hallar el valor de la constante de velocidad aparente de la descomposición de la nitramida en soluciones de ácido acético 0.1, 0.2 y 0.3 molares.

Respuesta:

Como en la descomposición de la nitramida el catalizador activo es el ión acetato AcO^- , es necesario recordar de que existe una constante de equilibrio para la disociación del ácido acético:



$$\text{Como} \quad K_{AcOH} = \left[\frac{C_{H_3O^+} C_{AcO^-}}{C_{AcOH}} \right]_{eq} = \left[\frac{C_{AcO^-}^2}{C_{AcOH}} \right]_{eq}$$

$$\text{Entonces} \quad C_{AcO^-} = \sqrt{K_{AcOH} C_{AcOH}} = 4.3 \times 10^{-3} \sqrt{C_{AcOH}}$$

$$\text{y} \quad k_{ap} = 6.33 \times 10^{-6} + 1.76 \times 10^{-5} \sqrt{C_{AcOH}}$$

Quando	$C_{AcOH} = 0.1 \text{ M}$	$k_{ap} = 1.77 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	$C_{AcOH} = 0.2 \text{ M}$	$k_{ap} = 2.24 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	$C_{AcOH} = 0.3 \text{ M}$	$k_{ap} = 2.60 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Notar que, según este cálculo, aparentemente el ácido acético tiene actividad catalítica. Sin embargo, es una actividad catalítica pobre porque al aumentar 3 veces la concentración del ácido acético, la k_{ap} solamente aumenta 1.47 veces. Si el experimento se llevara a cabo aumentando la concentración del ión acetato mediante la adición de alguna sal soluble, por ejemplo acetato de amonio, el efecto catalítico será mas notorio.

Ejemplo 5.4 Hallar el valor de la constante de velocidad aparente de la descomposición de la nitramida en soluciones acuosas de ácido acético 0.1 M a la cual se adiciona acetato de amonio de tal manera que se concentración final sea 0.1, 0.2 y 0.3 molar.

Respuesta

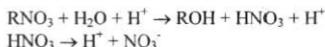
Se puede aplicar directamente la fórmula $k_{ap} (\text{s}^{-1}) = 6.33 \times 10^{-6} + 8.33 \times 10^{-3} C_{\text{acetato}}$ debido a que $C_{\text{acetato}} = C_{\text{acetato de amonio}}$ por ser el acetato de amonio una sal fuertemente iónica.

Quando	$C_{\text{acetato}} = 0.1 \text{ M}$	$k_{ap} = 8.39 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	$C_{\text{acetato}} = 0.2 \text{ M}$	$k_{ap} = 1.67 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	$C_{\text{acetato}} = 0.3 \text{ M}$	$k_{ap} = 2.50 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Se observa que la adición de acetato tiene un efecto catalítico mucho mas notorio. El aumento de 3 veces la concentración del acetato repercute también en un aumento de 3 veces en el valor de k_{ap} . Cuando $C_{Acetato} = 0.3 M$, el valor de k_{ap} es casi 100 veces mayor que cuando la concentración de ácido acético es 0.3 M.

5.5 Autocatálisis.

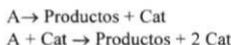
El fenómeno de autocatálisis se da cuando el producto de una reacción es catalizador de la misma. En la reacción de hidrólisis de los ésteres inorgánicos se observa un efecto de catálisis ácida específica. En esta reacción se produce un ácido inorgánico que a su vez produce iones H^+ por disociación



Sumando las dos reacciones anteriores se obtiene



Donde se puede ver que la reacción genera mas catalizador en la medida que avanza. Desde el punto de vista cinético, el modelo de reacción mas sencillo es



y, por lo tanto

$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_i = k_0 C_{A,i} + k_{Cat} C_{Cat,i} C_{A,i} \quad 5.13$$

Suponiendo que la primera reacción fuera mucho mas lenta que la segunda (la catalizada) y que $C_{A,i} = C_{A,0} - x$, $dC_A = -dx$ y $C_{Cat,i} = C_{Cat,0} + x$, entonces:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_i = k_{Cat} (C_{Cat,0} + x) (C_{A,0} - x) \quad 5.14$$

cuya ecuación integrada es

$$k_{Cat} t = \frac{1}{C_{A,0} + C_{Cat,0}} \ln \left\{ \frac{C_{A,0} (C_{Cat,0} + x)}{C_{Cat,0} (C_{A,0} - x)} \right\} \quad 5.15$$

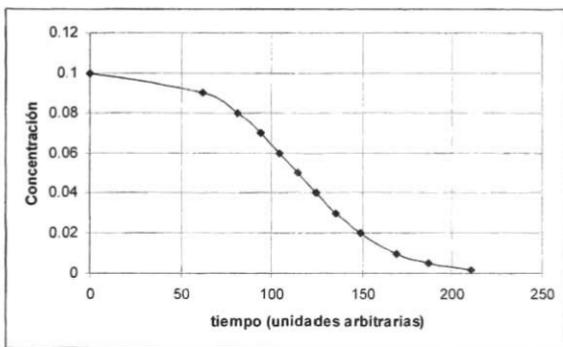


Figura 5.3 Gráfica de $C_{A,t}$ vs. t en las reacciones autocatalíticas.

Las reacciones autocatalíticas se reconocen por la forma en S invertida de la curva de $C_{A,t}$ vs. t (ver figura 5.3). Cuando la reacción inicia con una cantidad pequeña o nula de catalizador, la degradación de A es muy lenta, pero a medida que avanza la reacción, la velocidad de degradación aumenta debido a la presencia del catalizador generado, disminuyendo rápidamente la concentración de A.

Posteriormente la velocidad de la reacción se hace mas lenta debido a la escasez del reactivo A en el medio. La figura 5.4 muestra la variación de la velocidad instantánea de la reacción respecto al tiempo.

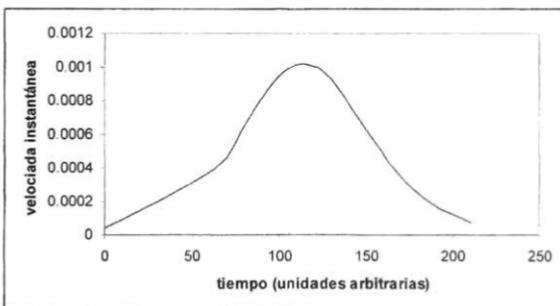


Figura 5.4 Variación de la velocidad instantánea respecto al tiempo en una reacción autocatalítica.

Ejemplo 5.5 suponer que la reacción autocatalítica inicia sin la presencia del catalizador que produce la reacción. Escribir la ley de velocidad e integrarla.

Respuesta. La ecuación de velocidad, derivada de la ecuación 5.14, pero con $C_{\text{Cat},0} = 0$, es

$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_t = k_{\text{Cat}}(x)(C_{A,0} - x)$$

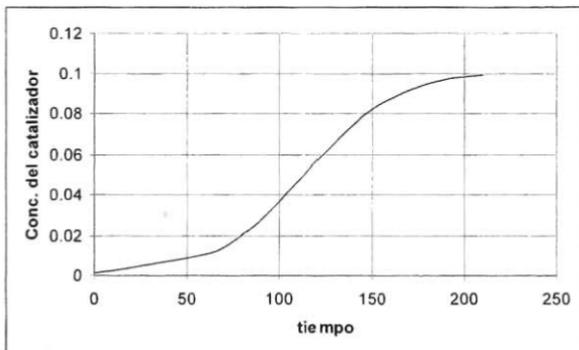


Figura 5.5 Gráfica del crecimiento de la concentración del catalizador durante una reacción autocatalítica

La ecuación se puede integrar por fracciones parciales y se obtiene

$$k_{\text{Cat}}t = \frac{1}{C_{A,0}} \ln \frac{x C_{A,0}}{C_{A,0} - x}$$

Esta ecuación no es válida para $t = 0$, dado que el numerador del argumento del logaritmo contiene a x (que es igual a cero a tiempo cero) y el $\ln 0 = -\infty$. Esto se debe a que el supuesto de la ecuación 5.14 es que la velocidad de la reacción no – catalizada es despreciable, por lo cual se necesita muchísimo tiempo para obtener un valor de x apreciable.

La figura 5.5 es la gráfica de la concentración respecto al tiempo y tiene la forma de S inversa a la de la figura 5.3, en el sentido de que la concentración crece. La forma de la curva $C_{\text{Cat},t}$ vs. t se ha encontrado en la descripción de la dinámica de crecimiento de poblaciones en recintos confinados con nutrientes limitados. El nutriente hace el papel del reactivo limitante A y la población se comporta de manera semejante a la concentración del catalizador, ya que la concentración del catalizador (o la población) crece en la medida en que el reactivo limitante desaparece.

En la figura 5.5, el valor límite del crecimiento de $C_{Cat,0}$ es $C_{A,0} + C_{Cat,0}$, ya que por la descomposición de una molécula A se genera una molécula de catalizador. El punto de inflexión de la curva de la figura 5.5 corresponde al valor de t (llamado t_i) en el cual la segunda derivada de $C_{Cat,t}$ respecto al tiempo se iguala a cero:

$$\left(\frac{d^2 C_{Cat}}{dt^2}\right)_i = \frac{d^2(C_{A,0} + x)}{dt^2} = \frac{d^2 x}{dt^2} = 0 \quad 5.16a$$

Considerando la ecuación 5.14 se tiene que

$$\left(\frac{d^2 x}{dt^2}\right)_i = k_{Cat} \left\{ \frac{dx}{dt} (C_{A,0} - x_i) + \frac{dx}{dt} (C_{Cat,0} + x_i) \right\} = 0 \quad 5.16b$$

entonces

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_i (C_{A,0} - C_{Cat,0}) = 2x_i \left(\frac{dx}{dt}\right)_i \quad 5.16c$$

y

$$x_i = \frac{C_{A,0} - C_{Cat,0}}{2} \quad 5.17$$

Con este valor de x_i , observar que

$$C_{Cat,0} + x_i = \frac{C_{A,0} + C_{Cat,0}}{2} = C_{A,0} - x_i \quad 5.18$$

y entonces la ecuación 5.15 se transforma en

$$k_{Cat} t_i = \left(\frac{1}{C_{A,0} - C_{Cat,0}}\right) \ln \frac{C_{A,0}}{C_{Cat,0}} \quad 5.19$$

Ejemplo 5.6 Se estudió el problema de la infestación de los ríos, laguna y embalses mexicanos por lirio acuático. En estudios de cultivo controlado en “ranchos” de 1 m^2 , con agua corriente y todos los nutrientes necesarios para su crecimiento, el lirio crece hasta que satura la superficie del rancho, con una biomasa total de 48 kg/m^2 (en base húmeda). Iniciando el cultivo con 1 kg/m^2 , se tomó muestras de biomasa cada 20 días y se encontró que el crecimiento de la misma sigue el siguiente ritmo:

Tiempo (días)	0	20	40	60	80
Biomasa (kg/m^2)	1	5.49	21.03	39.40	46.02

Dar la gráfica de crecimiento de la biomasa del lirio acuático. Hallar el valor de k_{Cat} , de la biomasa en el punto de inflexión de la curva de crecimiento y el tiempo al cual ocurre el punto de inflexión.

Respuesta: la superficie de 1m^2 hace el papel del nutriente limitante. La biomasa del lirio acuático se puede tomar como C_{Cat} y $C_{\text{Cat},0} = 1\text{ kg/m}^2$. Como $C_{\text{Cat},\infty}$ es $C_{A,0} + C_{\text{Cat},0}$, entonces $C_{A,0} = C_{\text{Cat},\infty} - C_{\text{Cat},0} = 48 - 1 = 47\text{ kg/m}^2$.

Para aplicar el procedimiento tabular se puede transformar la ecuación 5.15 en

$$(C_{A,0} - C_{\text{Cat},0}) k_{\text{Cat}} = \frac{1}{t} \ln \left\{ \frac{C_{A,0} (C_{\text{Cat},0} + x)}{C_{\text{Cat},0} (C_{A,0} - x)} \right\} = 46 k_{\text{Cat}}. \text{ Además: } \frac{C_{A,0}}{C_{\text{Cat},0}} = \frac{47}{1} = 47 = r$$

$$\text{y } \frac{(C_{\text{Cat},0} + x)}{(C_{A,0} - x)} = R. \text{ La tabla de valores es}$$

tiempo

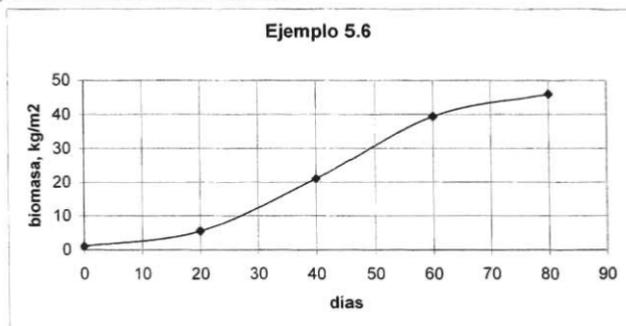
(días)	$C_{\text{Cat},0} + x$	x	$C_{A,0} - x$	Rr	$\ln Rr$	$\ln Rr/t$
0	1	0	47	1	0	-----
20	5.49	4.49	42.51	6.0698	1.803	0.0901
40	21.03	20.03	26.97	36.6485	3.601	0.0900
60	39.4	38.4	8.6	215.3256	5.372	0.0895
80	46.02	45.04	1.98	1092.39	6.996	0.0875

Promedio 0.0893

El último valor es el promedio de todos los eventos calculados de $\frac{1}{t} \ln \left\{ \frac{C_{A,0} (C_{\text{Cat},0} + x)}{C_{\text{Cat},0} (C_{A,0} - x)} \right\}$,

que es el promedio de $46 k_{\text{Cat}}$, por lo tanto el valor promedio de $k_{\text{Cat}} = 1.94 \times 10^{-3}\text{ kg}^{-1}\text{m}^2\text{d}^{-1}$.

La gráfica del crecimiento de la biomasa es



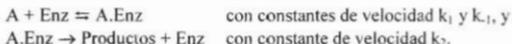
El valor de la biomasa en el punto de inflexión (ecuación 5.17) es $x_i = (C_{A,0} - C_{\text{Cat},0})/2 = 23\text{ kg/m}^2$, que corresponde a una biomasa total de 24 kg/m^2 . El tiempo necesario para alcanzar el punto de inflexión (ecuación 5.19) es

$$t_i = \frac{1}{k_{Cur}} \left(\frac{1}{C_{A,0} - C_{Cur,0}} \right) \ln \frac{C_{A,0}}{C_{Cur,0}} = \frac{1}{1.94 \times 10^{-3}} \frac{1}{46} \ln \frac{47}{1} = 43 \text{ días}$$

5.6 Cinética de Michaelis – Menten

Esta cinética se desarrolló fundamentalmente para el estudio de reacciones catalizadas por enzimas. Las enzimas son moléculas sintetizadas por organismos vivos que coadyuvan en el proceso de digestión de compuestos orgánicos relativamente grandes, degradándolos. Las enzimas tienen actividad catalítica muy específica. Así, las enzimas especializadas en la ruptura de los enlaces peptídicos de las proteínas se llaman proteasas y las especializadas en reacciones de reducción se llaman reductasas.

El modelo cinético propuesto por Michaelis y Menten es



En este modelo, la reacción de transformación sin enzima tiene velocidad cero ($k_0 = 0$)

Aplicando el formalismo de estado estacionario para el complejo sustrato-enzima (se llama sustrato a la molécula que puede ser degradada por la enzima) se obtiene:

$$\left(\frac{dC_{A \cdot \text{Enz}}}{dt} \right)_i = k_1 C_{A,i} C_{\text{Enz},i} - k_{-1} C_{A \cdot \text{Enz},i} - k_2 C_{A \cdot \text{Enz},i} = 0 \quad 5.20$$

Por lo general la concentración de la enzima es muy pequeña y la del complejo sustrato-enzima lo es todavía más y el análisis químico de estas especies es muy difícil. En un sistema reaccionante al que se le ha adicionado una cantidad conocida de enzima $C_{\text{Enz},0}$, después de cierto tiempo ésta solamente se puede encontrar en forma libre $C_{\text{Enz},i}$ o en forma asociada al sustrato, $C_{A \cdot \text{Enz},i}$, tal que la suma de los dos valores sien.pre será $C_{\text{Enz},0}$:

$$\begin{aligned} y \quad C_{\text{Enz},0} &= C_{\text{Enz},i} + C_{A \cdot \text{Enz},i} \\ y \quad C_{\text{Enz},i} &= C_{\text{Enz},0} - C_{A \cdot \text{Enz},i} \end{aligned} \quad 5.21$$

$$y \quad \left(\frac{dC_{A \cdot \text{Enz}}}{dt} \right)_i = k_1 C_{A,i} (C_{\text{Enz},0} - C_{A \cdot \text{Enz},i}) - (k_{-1} + k_2) C_{A \cdot \text{Enz},i} = 0$$

$$y \quad C_{A \cdot \text{Enz},i} = \frac{k_1 C_{A,i} C_{\text{Enz},0}}{k_{-1} + k_2 + k_1 C_{A,i}} \quad 5.22$$

La velocidad de la reacción será la velocidad con la cual la enzima puede modificar al sustrato A:

$$-\left(\frac{dC_A}{dt} \right)_i = k_2 C_{A \cdot \text{Enz},i} = \frac{k_1 k_2 C_{A,i} C_{\text{Enz},0}}{k_{-1} + k_2 + k_1 C_{A,i}} \quad 5.23$$

Dividiendo numerador y denominador por k_1 se tendrá

$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_t = \frac{k_2 C_{A,t} C_{Enz,0}}{k_{-1} + k_2 + C_{A,t}} = \frac{k_2 C_{A,t} C_{Enz,0}}{K_M + C_{A,t}} \quad 5.24$$

donde $K_M = (k_{-1} + k_2)/k_1$, por estar definida solamente con constantes, es una constante, llamada *constante de Michaelis* que relaciona las energías de interacción sustrato – enzima.

Cuando la reacción se inicia con una $C_{A,0}$ numéricamente mucho mayor que K_M , se tendrá que la velocidad inicial $v_0 = k_2 C_{Enz,0}$ y la ley de velocidad no será dependiente de $C_{A,t}$, por lo cual aparentemente la ecuación de velocidad es de orden cero y el trazo de $C_{A,t}$ vs. t será una línea recta. Según la figura 5.6, la línea recta tiene la pendiente mas elevada, por lo cual la velocidad definida en este lapso es la máxima que se puede encontrar en el experimento:

$$v_m = -\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{t=0} = k_2 C_{Enz,0} \quad \text{si } C_{A,t} \gg K_M \quad 5.25$$

A medida que avanza la reacción, A se va degradando. Cuando $C_{A,t}$ se vuelva numéricamente mucho menor que K_M , la ecuación 5.24 se transforma en

$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_t = \left[\frac{k_2}{K_M} C_{Enz,0}\right] C_{A,t} = k_{ap} C_{A,t} \quad 5.26$$

que corresponde a una reacción de orden 1, donde la constante de velocidad específica es una constante aparente.

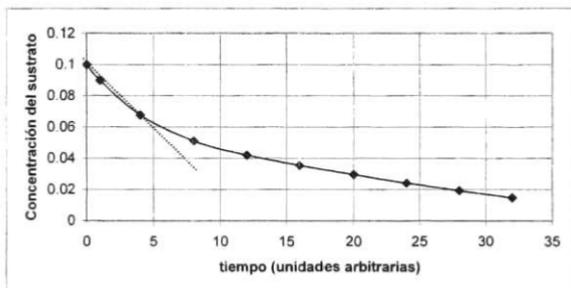
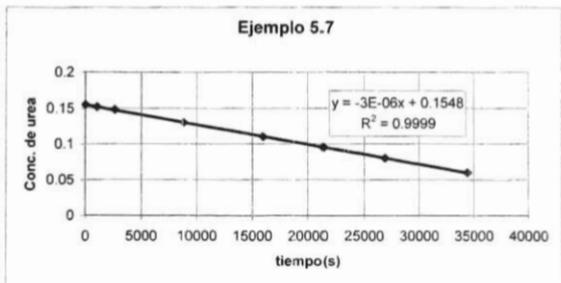


Figura 5.6 Curva de degradación enzimática del sustrato A.



Ejemplo 5.7 En una cinética enzimática de la hidrólisis de la urea a 25°C, fueron encontrados los siguientes datos:

Tiempo (s)	0	1056	2642	8839	15986	21407	26900	34400
C_{urea} (mol/L)	0.155	0.152	0.148	0.13	0.11	0.095	0.08	0.06

con $C_{Enz,0} = 0.001$ mol/L.

- Trazar la gráfica C_{urea} vs. tiempo
- Hallar los valores de v_m y de k_2 .

Respuesta:

- Se observa que el trazo es una línea recta, por lo cual se infiere que es una reacción de orden cero.
- La ecuación de la línea recta en este experimento es $C_{A,t} = -3 \times 10^{-6} t + 0.1548$, la tabla 2.4 indica que para una reacción de orden cero $C_{A,t} = -kt + C_{A,0}$. Se observa que la ordenada en el origen, 0.1548 es prácticamente igual a la concentración inicial 0.155. la pendiente es igual a $-k$, por lo cual $k = 3 \times 10^{-6} = v_m = k_2 C_{Enz,0}$. Como $C_{Enz,0}$ es 1×10^{-3} , entonces $k_2 = 3 \times 10^{-3} s^{-1}$.

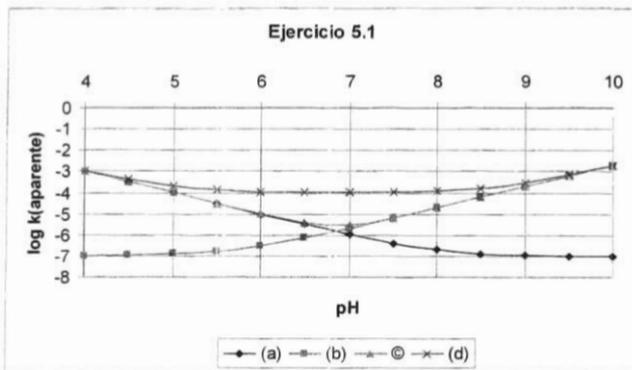
Ejercicios

Ejercicio 5.1 Trazar las gráficas de $\log k_{ap}$ vs. pH cuando

- $k_{ap} = 1 \times 10^{-7} + 10 C_{H^+}$
- $k_{ap} = 1 \times 10^{-7} + 20 C_{OH^-}$
- $k_{ap} = 1 \times 10^{-7} + 10 C_{H^+} + 20 C_{OH^-}$
- $k_{ap} = 1 \times 10^{-4} + 10 C_{H^+} + 20 C_{OH^-}$

entre los pH's 4 y 10.

Respuesta:



Ejercicio 5.2 Suponer que una reacción autocatalítica inicia con un catalizador ajeno al que produce la reacción:



Obtener la ecuación de velocidad e integrarla

Respuesta. Si suponemos que la velocidad de la reacción no - catalizada es despreciable, la ley de velocidad es

$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_i = \left(\frac{dx}{dt}\right)_i = k_{\text{cat1}}(x)(C_{A,0} - x) + k_{\text{cat2}}(C_{A,0} - x)C_{\text{cat2}}$$

La integración de esta ecuación es la suma de las integrales de ambos términos y produce la ecuación

$$k_{\text{cat1}}C_{A,0} + k_{\text{cat2}}C_{\text{cat2}} = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{A,0}(k_{\text{cat2}}C_{\text{cat2}} + k_{\text{cat1}}x)}{k_{\text{cat2}}C_{\text{cat2}}(C_{A,0} - x)}$$

Ejercicio 5.3 Integrar la ecuación 5.24

Respuesta:

Haciendo $C_{A,i} = C_{A,0} - x$ en la ecuación 5.24 $-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_i = \frac{k_2 C_{A,i} C_{E_{\text{cat},0}}}{K_M + C_{A,i}}$, se obtiene

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_i = \frac{k_2 C_{E_{\text{cat},0}} (C_{A,0} - x)}{K_M + (C_{A,0} - x)}$$

$$\text{o} \quad \frac{K_M dx + (C_{A,0} - x) dx}{C_{A,0} - x} = k_2 C_{Ene,0} dt$$

$$\text{o sea} \quad \int_{x=0}^x K_M \frac{dx}{(C_{A,0} - x)} + \int_{x=0}^x dx = \int_{t=0}^t k_2 C_{Ene,0} dt$$

$$\text{La integración que se obtiene es} \quad K_M \ln \frac{C_{A,0}}{C_{A,0} - x} + x = k_2 C_{Ene,0} t \quad 5.28$$

$$\text{y} \quad K_M = \frac{k_2 C_{Ene,0} t - x}{\ln \frac{C_{A,0}}{C_{A,0} - x}} \quad 5.29$$

Glosario

Ácido – base, catálisis. Reacciones que pueden ser catalizadas por una especie ácida o por una especie básica

Ácido – base, reacciones. Reacciones que ocurren entre un ácido y una base.

Ácido de Arrhenius. Es una especie química que contiene al menos un átomo de hidrógeno disociable: $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$.

Acción de masas, Ley de. La velocidad instantánea de una reacción es proporcional a la concentración de los reactivos en ese instante, elevada cada uno a un exponente que se determina experimentalmente. También se conoce como Ley de Guldberg y Wage.

Activación, energía de. Energía que es necesario aportarle a los reactivos para que puedan realizar los cambios necesarios para convertirse en productos. En la interpretación de Van't Hoff, es la energía mínima que deben tener los reactivos para que la colisión entre ellos sea reactiva.

Activación, energía libre de. ΔG^* . En la interpretación de Eyring, es la energía libre que corresponde a la constante de equilibrio que se establece entre el complejo activado y los reactivos, tal que $\Delta G^* = -RT \ln K^*$.

Activación, entalpía de. ΔH^* . La componente entálpica de la energía libre de activación en la ecuación de Gibbs: $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$.

Activación, entropía de. ΔS^* . La componente entrópica de la energía libre de activación en la ecuación de Gibbs $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$.

Actividad. Concentración efectiva de las especies en solución, en procesos termodinámicos.

Actividad, coeficiente de, f. Factor que convierte la concentración real en la efectiva, $f_x = a_x/C_x$.

Arrhenius, ácido de. HA, molécula que contiene al menos un hidrógenos disociable. $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$.

Arrhenius, base de. COH, molécula que contiene al menos un grupo OH disociable. $\text{COH} \rightleftharpoons \text{C}^+ + \text{OH}^-$.

Arrhenius, ecuación de. $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$. Obtenida por Jacopo Van't Hoff a partir de la teoría de las colisiones y que explicó la relación propuesta para $k = k(T)$ propuesta por Svante Arrhenius.

Arrhenius, factor de, A. Factor pre-exponencial o logarítmico que aparece en la ecuación de Arrhenius.

Arrhenius, la relación de. Svante Arrhenius propuso, a partir de evidencias experimentales, que la relación entre la temperatura y la constante de velocidad es $\ln k = \ln A - B/T$, a la cual se le llama la relación de Arrhenius.

Autocatálisis. Reacción que produce su propio catalizador.

Avance, grado de avance de una reacción. Es la fracción del reactivo limitante que ha sido transformada durante la una reacción. Si el reactivo limitante es A y la cantidad descompuesta es x, el grado de avance es $x/C_{A,0}$. También se llama conversión.

Base de Arrhenius. COH, molécula que contiene al menos un grupo OH disociable. $\text{COH} \rightleftharpoons \text{C}^+ + \text{OH}^-$.

Bidireccionales, reacciones. Reacciones que pueden proceder en ambas direcciones, de reactivos a productos y/o de éstos hacia los reactivos.

Catálisis. Efecto que tiene una sustancia ajena a la ecuación química de una reacción respecto a su velocidad.

Catálisis ácido – base. Efecto que tienen los iones H^+ o los iones OH^- sobre la velocidad de una reacción, en tanto que estos iones no sean parte de la ecuación química de la misma.

Catálisis ácido – base generalizada. Es como la catálisis ácido – base, en la cual las especies que tienen el efecto catalizador son los ácidos y bases de Löwry – Brönsted y sus especies conjugadas.

Catálisis homogénea. Se dice cuando la especie química que tiene efecto catalizador está en la misma fase (o estado físico) que los demás componentes del sistema reaccionante.

Catalizadas, reacciones. Reacciones cuya velocidad se modifica debido a la presencia de un catalizador.

Catalizador. Especie química que, sin estar presente en la ecuación química de una reacción, participa en ella modificando su velocidad.

Cinética de Michaelis – Menten. Cinética de reacción catalizada generalmente por enzimas y que obedece al modelo propuesto por estos autores.

Cinética química (definición). Es la parte de la fisicoquímica que estudia la forma y la velocidad con las que se desarrollan las reacciones.

Cinética teórica. La cinética teórica justifica la existencia de la ley de velocidad y los efectos que sobre ésta tienen la temperatura y la presión, a partir de principios físicos.

Coefficiente estequiométrico. Número que se asigna a cada reactante en una ecuación química.

Colisiones. Encuentros o choques entre las partículas que tienen libertad de movimiento, presentes en un sistema fluido.

Colisiones elásticas. Ocurren cuando la suma de los ímpetus (ímpetu = producto de la masa por velocidad) de las partículas que chocan se conserva antes y después de las colisiones.

Colisiones reactivas. Ocurren cuando el choque es suficientemente fuerte como para que parte de la energía de la colisión se utilice para provocar cambios químicos en las partículas.

Complejo activado. Estado de agregación de las partículas de los reactivos, en el que ocurren corrimientos de electrones que permiten la formación de los productos,

Composición. Conjunto de concentraciones o de números de moles de las sustancias que conforman un sistema.

Consecutivas, reacciones. Reacciones en las cuales los primeros productos son lo suficientemente reactivos como para dar origen a otra reacción. Las reacciones consecutivas se pueden dar en dos o más etapas.

Constante de equilibrio cinético. Relación de las constantes de velocidad directa y opuesta de una reacción bidireccional $K = k_{dir}/k_{op}$.

Constante de equilibrio de concentraciones. Constante de equilibrio termodinámica

$$K_c = \left[\frac{\prod_{\text{productos}} C_{\text{productos}}^m}{\prod_{\text{reactivos}} C_{\text{reactivos}}^m} \right]_{\text{equilibrio}}, \text{ donde } m \text{ es el coeficiente estequiométrico de cada especie química.}$$

Constante de Michaelis – Menten. Constante que se obtiene del modelo cinético de Michaelis – Menten y es igual a $K_M = (k_{-1} + k_2)/k_1$.

Conversión. Es la fracción del reactivo limitante que ha sido transformada durante la una reacción. Si el reactivo limitante es A y la cantidad descompuesta es x, la conversión es $x/C_{A,0}$. También se llama “**grado de avance**”.

Datos cinéticos. Datos obtenidos durante el monitoreo de una reacción. Es un conjunto formado por pares cartesianos (tiempo, observable).

Diferencial, método. Es el que resuelve la ecuación de velocidad de una reacción a partir de las mediciones de pendientes en la curva concentración – tiempo de uno o mas reactantes.

Ecuación de Arrhenius. $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$. Obtenida por Jacopo Van't Hoff a partir de la teoría de las colisiones y que explicó la relación propuesta para k como función de T propuesta por Svante Arrhenius.

Ecuación de Eyring. $k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = \left[\frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \right] e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$

Ecuación química. Expresión que describe, mediante fórmulas, la transformación química que ocurre en un sistema. La ecuación debe cumplir con el principio de conservación de la masa, por lo cual el número de átomos de cada especie debe ser igual en ambos miembros de la reacción.

Efecto salino primario. Efecto producido por iones disueltos en el medio reaccionante. Solamente se observa cuando el complejo activado tiene carga iónica.

Elemental, reacción. Es aquella que se produce mediante la colisión simple de dos reactivos o la que se realiza a cabo mediante solamente un complejo activado.

Energía de activación. Energía que es necesario aportarle a los reactivos para que puedan realizar los cambios necesarios para convertirse en productos. En la interpretación de Van't Hoff, es la energía mínima que deben tener los reactivos para que la colisión entre ellos sea reactiva.

Energía libre de activación. ΔG^\ddagger . En la interpretación de Henry Eyring, es la energía libre que corresponde a la constante de equilibrio que se establece entre el complejo activado y los reactivos, tal que $\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger$.

Entalpía de activación. ΔH^\ddagger . Es la componente entálpica de la energía libre de activación en la ecuación de Gibbs $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$.

Entropía de activación. ΔS^* . La componente entrópica de la energía libre de activación en la ecuación de Gibbs $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$.

Enzima. Proteínas sintetizadas por organismos vivos, que catalizan reacciones de degradación de moléculas orgánicas en procesos de digestión.

Equilibrio. Un sistema se encuentra en equilibrio cuando sus variables de estado permanecen sin alteración al transcurrir el tiempo.

Equilibrio cinético, constante de. Relación de las constantes de velocidad directa y opuesta de una reacción bidireccional $K = k_{dir}/k_{op}$.

Estado estacionario, formalismo del. Cuando un intermediario B resulta ser muy reactivo, su concentración es asíntótica a cero y $\left(\frac{dC_B}{dt}\right)_t = 0$ en cualquier momento t de la reacción.

Estequiométrico, coeficiente. Cada uno de los coeficientes que se asignan a las especies presentes en una ecuación química.

Etapas de iniciación. En un conjunto de reacciones sucesivas, la primera etapa que forma las especies inestables.

Etapas de propagación. En un conjunto de reacciones sucesivas, las etapas que transforman unas especies inestables en otras.

Etapas de terminación. En un conjunto de reacciones sucesivas, la etapa en la cual las especies inestables reaccionan para producir especies estables.

Eyring, ecuación de.
$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} = \left[\frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \right] e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}$$

Factor de Arrhenius A. Factor pre-exponencial en la ecuación de Arrhenius: $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$.

Factor de frecuencia. Sinónimo del Factor de Arrhenius.

Formalismo del estado estacionario. Cuando un intermediario B resulta ser muy reactivo, su concentración es asíntótica a cero y $\left(\frac{dC_B}{dt}\right)_t = 0$ en cualquier momento t de la reacción.

Fracción de vida. El tiempo en el cual se consume una fracción previamente establecida del reactivo limitante en una reacción.

Fracción mol. En un sistema multicomponente, la relación entre el número de moles de una especie química previamente definida y el total de moles presentes en el sistema.

Fracción residual. En un sistema reaccionante, la fracción no consumida del reactivo limitante.

Frecuencia, factor de. Sinónimo del Factor de Arrhenius.

Fuerza iónica. Medida de la ionicidad o cantidad de iones presentes en una solución.

Grado de avance de una reacción. Es la fracción del reactivo limitante que ha sido transformada durante la una reacción. Si el reactivo limitante es A y la cantidad descompuesta es x, el grado de avance es $x/C_{A,0}$. También se llama conversión.

Gráfico, procedimiento. Implica convertir la ecuación integrada de velocidad en la forma de una curva conocida. Si los datos cinéticos ajustan esa curva, se deduce que cumplen con esa ecuación de velocidad.

Guldberg y Wage, Ley de. La velocidad instantánea de una reacción es proporcional a las concentraciones de los reactivos, elevados cada uno a un exponente que se determina experimentalmente. O sea, $R_t = k' C_{A,t}^{\nu_A} C_{B,t}^{\nu_B} \dots$

Heterogénea, catálisis. Conjunto de reacciones químicas cuya velocidad ha sido modificada por un catalizador que se encuentra en un estado físico diferente del que tiene el sistema reaccionante.

Heterogéneas, reacciones. Reacciones químicas en las que al menos un componente del sistema se encuentra en un estado físico diferente.

Homogénea, catálisis. Conjunto de reacciones químicas cuya velocidad ha sido modificada por un catalizador que se encuentra en el mismo estado físico del que tiene el sistema reaccionante.

Homogéneas, reacciones. Reacciones químicas en las que todos los componente del sistema se encuentra en el mismo estado físico.

Iniciación, etapa de. En un conjunto de reacciones sucesivas, la primera etapa que forma las especies inestables.

Inhibidor. Catalizador negativo. Especie química que inhibe la velocidad de una reacción.

Integral, método. Consiste en integrar la ecuación de velocidad propuesta para una reacción, con el objeto de analizar si el conjunto de datos cinéticos satisfacen la ecuación integrada.

Intermediario reactivo. Especie química inestable. Significa que se destruye con mucho mayor velocidad que la velocidad con la que se forma.

Iónica, fuerza. Medida de la ionicidad de una solución. En la definición de Lewis, la fuerza iónica en una solución es $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i$, donde el subíndice i se aplica a los iones presentes en la solución, z_i es la carga eléctrica de cada uno de los iones y C_i es su concentración.

Maxwell-Boltzman, distribución de. Las moléculas presentes en un sistema fluido tienen libertad de movimiento trasnacional. El conjunto de sus velocidades forma una distribución de Maxwell – Boltzman.

Mecanismo de reacción. Conjunto de etapas que cursan los reactivos para convertirse en productos.

Media vida (de una reacción). Se dice del tiempo que una reacción tarda en convertir la mitad de la concentración inicial del reactivo limitante.

Método diferencial. Es el que resuelve la ecuación de velocidad de una reacción a partir de las mediciones de pendientes en la curva concentración – tiempo de uno o más reactivos.

Método integral. Consiste en integrar la ecuación de velocidad propuesta para una reacción, con el objeto de analizar si el conjunto de datos cinéticos satisfacen la ecuación integrada.

Michaelis – Menten, cinética de. Modelo propuesto para resolver la velocidad de las reacciones catalizadas con enzimas.

Michaelis – Menten, constante de. Constante que se obtiene del modelo cinético de Michaelis – Menten y es igual a $K_M = (k_{-1} + k_2)/k_1$.

Modelo de reacción (o reacción modelo). Ecuación química abstracta de la cual se supone que tiene la estequiometría y ley de velocidad tales que correspondan a una o más reacciones reales.

Molecularidad. Número de moles de moléculas participantes en el complejo activado que define la velocidad de una reacción.

Monodireccionales, reacciones. Reacciones que conducen a la formación de un único grupo de productos a partir de un único conjunto de reactivos y que se transforma en una sola dirección (Reactivos → Productos)

Observable. Propiedad física o química que permite el seguimiento o monitoreo de una reacción.

Opuestas, reacciones. Reacciones en las cuales los productos son lo suficientemente activos como para regenerar a los reactivos (Reactivos = Productos)

Orden de reacción, respecto a un reactivo. El exponente al que se eleva la concentración de un reactivo, en la ecuación que cumple la ley de velocidad.

Orden total de reacción. La suma de los órdenes de reacción respecto a cada reactivo en la ecuación que cumple la ley de velocidad de una reacción.

pH. Potencial de hidrógeno. Es la concentración de H^+ en una solución acuosa, expresada en forma logarítmica: $pH = -\log_{10} C_{H^+}$.

Principio de reversibilidad microscópica. En las reacciones opuestas, las reacciones directa y opuesta utilizan el mismo camino energético y, por lo tanto, forman los mismos complejos activados.

Procedimiento gráfico. Implica convertir la ecuación integrada de velocidad en la forma de una curva conocida. Si los datos cinéticos ajustan esa curva, se deduce que cumplen con esa ecuación de velocidad.

Procedimiento tabular. Consiste en establecer una tabla que tiene en las dos primeras columnas los datos cinéticos y las siguientes, las transformaciones indicadas en la ecuación integrada de velocidad, despejada de tal manera que la última columna dé el valor de k. Si los números que se obtienen en la última columna son razonablemente parecidos, el promedio de éstos es el valor promedio de k y el experimento satisface la ecuación integrada. No siempre se obtiene este resultado y es necesario proponer otra ecuación integrada y repetir el procedimiento tabular.

Proceso. En un sistema termodinámico esta ocurriendo un proceso cuando las variables que definen el sistema (presión, volumen, temperatura o composición) cambian con el transcurso del tiempo.

Productos. El conjunto de especies químicas que resultan de una reacción.

Propagación, etapa de. En un conjunto de reacciones sucesivas, las etapas que transforman unas especies inestables en otras.

Pseudo-orden, reacciones de. Cuando uno de los reactivos es el disolvente, su concentración y su orden de reacción no aparecen en la ecuación de velocidad y el orden total que se obtiene es un "pseudo-orden" de la reacción.

Reacción elemental. Es aquella que se produce mediante la colisión simple de dos reactivos o la que se realiza a cabo mediante solamente un complejo activado.

Reacción, mecanismo. Conjunto de etapas que cursan los reactivos para convertirse en productos.

Reacción modelo (o modelo de reacción). Ecuación química abstracta de la cual se supone que tiene la estequiometría y ley de velocidad tales que correspondan a una o mas reacciones reales.

Reacción química. Proceso mediante el cual cambia la composición de un sistema, tal que algunas especies disminuyen en número de moles y otras especies diferentes aparecen y/o aumentan en su número de moles.

Reacción, velocidad de. Cambio de número de moles o de la concentración de una especie química con respecto al tiempo.

Reacciones bidireccionales. Reacciones que pueden proceder en ambas direcciones, de reactivos a productos y/o de éstos hacia los reactivos.

Reacciones catalizadas. Reacciones cuya velocidad se modifica debido a la presencia de un catalizador.

Reacciones de pseudo orden. Cuando uno de los reactivos es el disolvente, su concentración y su orden de reacción no aparecen en la ecuación de velocidad y el orden total que se obtiene es un “pseudo – orden” de la reacción.

Reacciones consecutivas. Reacciones en las cuales los primeros productos son lo suficientemente reactivos como para dar origen a otra reacción. Las reacciones consecutivas se pueden dar en dos o mas etapas.

Reacciones heterogéneas. Reacciones químicas en las que al menos un componente del sistema se encuentra en un estado físico diferente.

Reacciones homogéneas. Reacciones químicas en las que todos los componente del sistema se encuentra en el mismo estado físico

Reacciones monodireccionales. Reacciones que conducen a la formación de un único grupo de productos a partir de un único conjunto de reactivos y que se transforma en una sola dirección (Reactivos \rightarrow Productos).

Reacciones opuestas. Reacciones en las cuales los productos son lo suficientemente activos como para regenerar a los reactivos (Reactivos \rightleftharpoons Productos).

Reacciones simultáneas. Las que ocurren con un mismo conjunto de reactivos, pero que dan conjuntos de productos diferentes simultáneamente.

Reactante. Cualquier especie química (reactivo o producto) que aparece en la ecuación química de una reacción.

Reactivos. Especies químicas que participan en una reacción y que se transforman o dan origen a otras especies (los productos)

Reversibilidad microscópica, Principio de la. En las reacciones opuestas, las reacciones directa y opuesta utilizan el mismo camino energético y, por lo tanto, forman los mismos complejos activados.

Salino primario, efecto. Efecto producido por iones disueltos en el medio reaccionante. Solamente se observa cuando el complejo activado tiene carga iónica.

Simultáneas, reacciones. Las que ocurren con un mismo conjunto de reactivos, pero que dan conjuntos de productos diferentes simultáneamente.

Tabular, procedimiento. Consiste en establecer una tabla que tiene en las dos primeras columnas los datos cinéticos y las siguientes, las transformaciones indicadas en la ecuación integrada de velocidad, despejada de tal manera que la última columna dé el valor de k . Si los números que se obtienen en la última columna son razonablemente parecidos, el promedio de éstos es el valor promedio de k y el experimento satisface la ecuación integrada. No siempre se obtiene este resultado y es necesario proponer otra ecuación integrada y repetir el procedimiento tabular.

Terminación, etapa de. En un conjunto de reacciones sucesivas, la etapa en la cual las especies inestables reaccionan para producir especies estables.

Velocidad de reacción. Cambio de número de moles o de la concentración de una especie química con respecto al tiempo.

Velocidad instantánea de reacción. Velocidad de reacción calculada en un instante dado.

Velocidad mas probable. En el modelo de colisiones, la velocidad de las partículas mas frecuentemente encontrada.

Vida fraccionaria (de una reacción). Se dice del tiempo que una reacción tarda en convertir el reactivo limitante hasta que su concentración sea la fracción f de la concentración inicial del reactivo limitante.

Vida media (de una reacción). Se dice del tiempo que una reacción tarda en convertir la mitad de la concentración inicial del reactivo limitante

Índice alfabético

A

- Ácido – base, catálisis 92
 - , específica 97
 - , generalizada 95
- Ácido – bases, reacciones 95
- Ácido de Arrhenius 92
- Acción de masa, ley de 13
- Activación, energía de 49
- Activación, energía libre de 54
- Activación, entalpía de 55
- Activación, entropía de 55, 57
- Actividad 58
- Actividad, coeficiente de 58
- Arrhenius, ácido de 92
- Arrhenius, base de 92
- Arrhenius, ecuación de 49
- Arrhenius, factor de 50
- Arrhenius, la relación de 47
- Autocatalisis 98
- Avance, grado de avance de una reacción 25

B

- Base de Arrhenius 92

C

- Catálisis 89
- Catálisis ácido – base 92
- Catálisis ácido – base generalizada 95
- Catálisis homogénea 89
- Catalizadas, reacciones 9, 90
- Catalizador 9, 89
- Cinética de Michaelis – Menten 103

Cinética química (definición) 1
Cinética teórica 43
Coeficiente estequiométrico 1,6
Colisiones 48
Colisiones elásticas 49
Colisiones reactivas 49
Complejo activado 50
Consecutivas, reacciones 67, 79
Constante de equilibrio cinético 73
Constante de Michaelis – Menten 103
Constante de equilibrio de concentraciones 73
Conversión 25, 27

D

Datos cinéticos 14
Debye – Hückel 59
Diferencial, método 16

E

Ecuación de Arrhenius 49
Ecuación de Eyring 54
Ecuación química 1
Efecto salino primario 58
Elemental, reacción 84
Energía de activación 49
Energía libre de activación 54
Entalpía de activación 55
Entropía de activación 55
Enzima 103
Equilibrio cinético, constante de 73
Estado estacionario, formalismo del 83
Estequiométrico, coeficiente 1, 6
Etapa de iniciación 85
Etapa de propagación 85
Etapa de terminación 85
Eyring, ecuación de 54

F

Factor de Arrhenius 50
Factor de frecuencia 50
Formalismo del estado estacionario 83
Fracción de vida 27
Fracción mol 26
Fracción residual 25
Frecuencia, factor de 50
Fuerza iónica 59

G
Grado de avance de una reacción 25
Gráfico, procedimiento 20
Guldberg y Wage, Ley de 13

H
Heterogéneas, reacciones 8
Homogénea, catálisis 89
Homogéneas, reacciones 8

I
Iniciación, etapa de 85
Inhibidor 89
Integral, método 19
Intermediario reactivo 83
Iónica, fuerza 59

M
Maxwell-Boltzman, distribución de 48
Mecanismo de reacción 51
Media vida(de una reacción) 28
Método diferencial 16
Método integral 19
Michaelis – Menten, cinética de 103
Michaelis – Menten, constante de 104
Modelo de reacción 30
Molecularidad 57
Monodireccionales, reacciones 9

O
Observable 36
Opuestas, reacciones 66, 72
Orden de reacción, respecto a un reactivo 13
Orden total de reacción 13

P
pH 94
Principio de reversibilidad microscópica 78
Procedimiento gráfico 20
Procedimiento tabular 21 – 24
Proceso 1
Producto 1
Propagación, etapa de 85
Pseudo-orden, reacciones de 31

R
Reacción elemental 84

Reacción, mecanismo 51
Reacción modelo 30
Reacción química 1, 50
Reacciones catalizadas 9, 90
Reacciones de pseudo orden 31
Reacciones consecutivas 67, 79
Reacciones heterogéneas 8
Reacciones homogéneas 8
Reacciones monodireccionales 9
Reacciones opuestas 66,72
Reacciones simultáneas 65, 68
Reactante 2
Reactivo 2
Reversibilidad microscópica, principio de la 78

S

Salino primario, efecto 58
Simultáneas, reacciones 65, 68
Sustitución nucleofílica unimolecular (SN1) 51
Sustitución nucleofílica bimolecular (SN2) 51

T

Tabular, procedimiento 21 - 24
Terminación, etapa de 85
Término dominante 43

V

Van't Hoff, J. H. 48
Velocidad de reacción 2
Velocidad instantánea de reacción 2
Velocidad mas probable 48
Vida fraccionaria (de una reacción) 27
Vida media (de una reacción) 28

**Este material fue aprobado para su publicación por
el Consejo Editorial de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería
de la UAM-Azcapotzalco en su sesión del día 18 de agosto de 2008**

*CINÉTICA Y CATALISIS DE LAS REACCIONES
QUÍMICAS EN FASE HOMOGÉNEA*

SE TERMINÓ DE IMPRIMIR EN EL MES DE
MAYO DE 2010 EN LOS TALLERES DE LA SECCIÓN
DE IMPRESIÓN Y REPRODUCCIÓN DE LA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD AZCAPOTZALCO

SE IMPRIMIERON 200 EJEMPLARES
MÁS SOBRANTES PARA REPOSICIÓN

LA EDICIÓN ESTUVO A CARGO DE LA
SECCIÓN DE PRODUCCIÓN Y DISTRIBUCIÓN EDITORIALES
DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD AZCAPOTZALCO

ISBN: 978-970-31-1021-6



9 789703 110216

CINETICA Y CATALISIS DE LAS REACCIONES QUIM
DAGMAR * SECCION DE IMPRESION

73974

R. 40



\$ 28.00

40-ANTOLOGIAS CBI * C1-CBI