

## **TEMA 1.- CINÉTICA FORMAL (I)**

### 1.- CINÉTICA QUÍMICA

### 2.- VELOCIDAD DE REACCIÓN Y ECUACIONES DE VELOCIDAD.

2.1.- *Velocidad de Reacción*

2.2.- *Ecuaciones de Velocidad. Orden de reacción*

2.3.- *Mecanismo de Reacción. Molecularidad*

### 3.- MÉTODOS DE ANÁLISIS DE DATOS CINÉTICOS

3.1.- *Método de Integración*

3.2.- *Método del Tiempo de Semivida*

3.3.- *Método de Aislamiento*

3.4.- *Método Diferencial*

3.5.- *Comparación de Métodos*

### 4. - TÉCNICAS EXPERIMENTALES EN CINÉTICA QUÍMICA

4.1.- *Realización de un estudio cinético*

4.1.1.- *Seguimiento de una Reacción*

#### 4.1.2.- *Tipos de técnicas experimentales*

#### 4.2.- *Métodos dinámicos*

##### 4.2.1.- *Transformación de las ecuaciones de velocidad*

##### 4.2.2.- *Aplicación de algunos Métodos Físicos*

##### 4.2.2.1.- *Técnicas espectrofotométricas (Espectroscopia de Absorción)*

##### 4.2.2.2.- *Técnicas conductimétricas*

##### 4.2.2.3.- *Medida de la presión total en sistemas gaseosos*

#### 4.3.- *Técnicas para el Estudio de Reacciones Rápidas*

##### 4.3.1.- *Métodos de Flujo*

##### 4.3.1.1.- *Flujo Continuo*

##### 4.3.1.2.- *Flujo Detenido*

##### 4.3.2.- *Técnicas de Relajación*

### ***BIBLIOGRAFIA***

(\*) I. N. LEVINE, *Fisicoquímica*, McGraw-Hill

S.R. LOGAN, *Fundamentos de Cinética Química*, Addison Wesley

## 1.- CINÉTICA QUÍMICA

- Puntos de vista en el estudio de una reacción química:

“*Estático*”, mediante la Termodinámica Química:

- establece la dirección y la extensión de la reacción

- pero no informa acerca de la duración del proceso - no incluye la variable tiempo – ni del mecanismo por el cual el sistema pasa de un estado inicial (reactivos) a uno final (productos).

“*Dinámico*”, es el objeto de la Cinética Química que podemos definir como:

**“Rama de la Química Física que se encarga de la evolución temporal de las reacciones químicas y de los principios y leyes que la gobiernan”**

- La Termodinámica Química proporciona el criterio de evolución espontánea de la reacción
- La Cinética Química proporciona información acerca de su **velocidad y de los factores** (presión, temperatura, concentración, disolvente, estado de agregación, catalizadores, etc.) que influyen en la misma.

Sin embargo, ese no es el objetivo final:

***El fin último de la Cinética Química es la interpretación a nivel molecular de la velocidad de reacción y el establecimiento del mecanismo, es decir, el camino detallado por el que transcurre la reacción***

## Ejemplo de la diferencia entre el estudio termodinámico y cinético de una reacción

Formación del agua:  $2\text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} (\text{l})$ :

- es **muy exotérmica** ( $\Delta H^\circ \lll 0$ )
- está **muy desplazada hacia la derecha** ( $K_{\text{eq}} \ggg 0$ , en el equilibrio todo es  $\text{H}_2\text{O}$ )
- a pesar de eso **SOLO** hay reacción con la intervención de una **chispa eléctrica** que provoca una reacción violenta y explosiva (es decir muy rápida y con desprendimiento importante de calor)
- mecanismo aparente: colisión **simultánea** de 3 moléculas, según la ecuación termodinámica. Fenómeno muy improbable: no habría reacción o sería muy lenta, no explosiva, en contra de la experiencia.
- mecanismo complejo: una serie de **etapas** que no son lo que dice la ecuación termodinámica. La chispa provoca  $\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}$  y el O atómico inicia un mecanismo una de cuyas etapas o pasos es  $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$  (**intermedios**), los cuales continúan el mecanismo hasta que la reacción global tiene lugar.

Quiere esto decir que la Termodinámica no es capaz de explicar todo lo que importa de una reacción

*Hay reacciones muy favorables termodinámicamente, pero eso no significa que en la práctica tengan que producirse, porque su “velocidad” es muy pequeña (son poco favorables cinéticamente)*

¿Cómo es el estudio cinético de una reacción? Puede hacerse desde un

- punto de vista **experimental (formal)**, más interesante en Ciencias del Mar: estudio puramente empírico de la velocidad, sus factores y dependencia, así como la propuesta de un mecanismo que sea acorde con esa información
- punto de vista **teórico**: cálculo e interpretación de la velocidad de la reacción en función de las características individuales de las partículas que intervienen. Lo que se llama ***Dinámica de las reacciones químicas***, es menos importante a los efectos de esta asignatura y requiere además conocimientos detallados de otras ramas de la ciencia como la mecánica cuántica, la mecánica estadística, etc.

**¿Qué importancia tiene la Cinética Química?** Si se conocen los factores que influyen en la velocidad de una reacción y su mecanismo se puede **controlarla**:

- para hacerla mas lenta o mas rápida
- para producir mas o menos productos principales o secundarios, etc.

Por tanto, además del interés científico de conocer los mecanismos de las reacciones, tiene aplicación práctica en muchos campos de la ciencia aplicada:

- en la industria química para mejorar rendimientos y economía
- en la síntesis de productos químicos
- en todos los procesos de contaminación (líquida o atmosférica) para controlarlos
- en el funcionamiento de los organismos vivos (importancia: catalizadores, enzimas)
- en la producción de polímeros (plásticos), etc. etc.

El tiempo es una variable clave **¿qué valores tiene en Cinética Química?**  
Rango amplísimo, desde reacciones que duran un **fs ( $10^{-15}$  s)** hasta las que tardan  **$10^{17}$  s**, la edad del universo

## 2.- VELOCIDAD DE REACCIÓN Y ECUACIONES DE VELOCIDAD

### 2.1.- *Velocidad de Reacción*

- Velocidad: variación de “*algo*” con el tiempo
- en una reacción química lo único que podemos determinar es la *cantidad* (moles, concentración,...) de cada una de las especies que intervienen
- primera [definición](#) de velocidad de reacción como:

$$v = \frac{d[i]}{dt}$$

*variación de la [concentración molar] de una especie i con el tiempo*

- definición *ni rigurosa ni universal* entre otras razones, porque su valor depende de la especie *i*



- $N_2 (g) + 3H_2 (g) \leftrightarrow 2NH_3 (g)$
- por 1 molécula que desaparece de  $N_2$  aparecen 2 de  $NH_3$  de modo que, para que se cumpla el balance de materia, ha de ser

$$v_{NH_3} = + \frac{d[NH_3]}{dt} = -2 \frac{d[N_2]}{dt} \equiv 2v_{N_2}$$

y así una velocidad es el doble de la otra.

- Definición mucho más universal

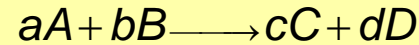
$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[i]}{dt}$$

$M s^{-1}$  (SI)

[1]

*derivada respecto al tiempo de la [concentración molar] de **cualquier reactivo** o **producto**, dividida por su correspondiente coeficiente estequiométrico,  $\nu_i$ .*

Para una reacción genérica:



podemos escribir

$$v = \frac{1}{-a} \frac{d[A]}{dt} \equiv \frac{1}{-b} \frac{d[B]}{dt} \equiv \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} \equiv \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

La definición:

- sólo es admisible cuando el **volumen total es constante**, porque sólo en ese caso tiene sentido la idea de concentración. Es así para la mayoría de las reacciones químicas
- se elige siempre aquella especie cuya concentración podamos determinar más fácilmente y con mayor precisión. A esta especie se le denomina **ESPECIE DE CONTROL**

Experimentalmente la velocidad se mide a partir de datos de la concentración de la especie de control con el tiempo: *la  $d[A]/dt$  en un instante dado,  $t$ , es la pendiente de la curva en ese punto  $t$*

## 2.2.- Ecuaciones de Velocidad. Orden de reacción

### ECUACIÓN DE VELOCIDAD (O ECUACIÓN CINÉTICA):

- expresión analítica (**diferencial**) de la velocidad de reacción:
  - o información acerca de **todos los factores** de los que depende
  - o **dos términos** según los distintos factores

$$v = f(T, P, \text{disolvente, agitación, ...}) \cdot g\left(\left[ \text{Reactivos} \right], \left[ \text{Productos} \right]\right)$$

En general, con el resto de las condiciones constantes:

$$v = f(T) \cdot g\left(\left[ \text{Reactivos} \right], \left[ \text{Productos} \right]\right)$$

- $f(T)$ : **CONSTANTE DE VELOCIDAD (k)**, contiene también la influencia del resto de los factores.

Las ecuaciones de velocidad:

- no son deducibles teóricamente
- se determinan de forma experimental
- casi siempre tienen la forma general:

$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[C]^{\gamma} \dots [P]^{\pi}[R]^{\rho} \quad [2]$$

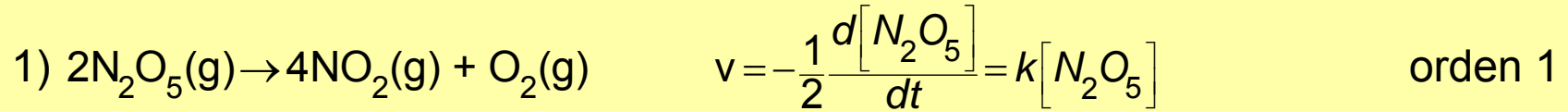
donde A, B, C, ..., P, R,... son especies reactivos y/o productos

- en estos casos, y sólo en ellos, podemos definir:

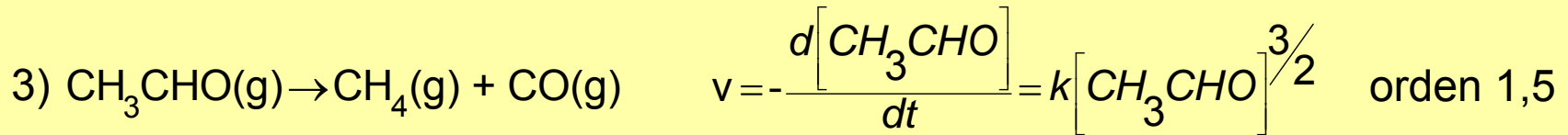
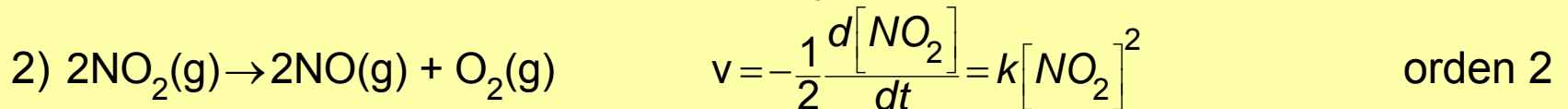
- **ÓRDENES PARCIALES DE REACCIÓN:**  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$
- **ORDEN TOTAL DE REACCIÓN (n):**  $n = \alpha + \beta + \gamma + \dots$

- números enteros sencillos (positivos o negativos), pero a veces no
- se determinan experimentalmente (ajuste de los datos a una ecuación)
- en general, no tienen nada que ver con los coeficientes estequiométricos (pero pueden coincidir en valor)
- debe insistirse en su sentido empírico, que **NO** está relacionado tampoco con el número de moléculas chocan para producir reacción

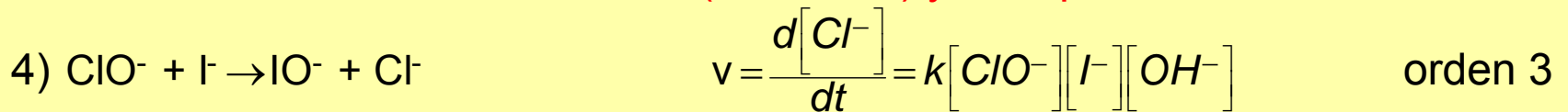
Algunas ecuaciones de velocidad:



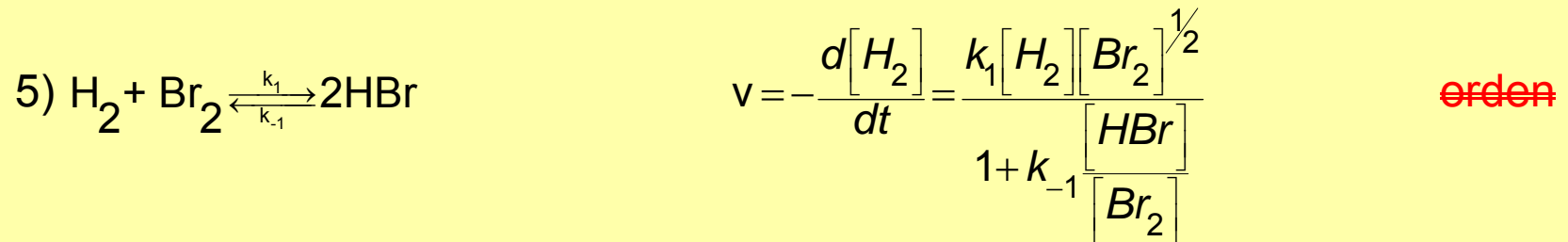
No coincide orden y estequiometría



No coincide orden (no entero) y estequiometría



Parciales : 1 + 1 + 1



No hay orden porque la ecuación no es del tipo [2]



El NO acelera la reacción pero no es reactivo ni producto (es un catalizador)

- **ordenes no enteros, o cuando no tienen sentido**: indicio de posible mecanismo complejo, (pero esto no es ni regla ni ley)

**Importancia práctica de las ecuaciones de velocidad** Con ella se calculan:

- tiempos de reacción
- rendimientos
- condiciones económicas óptimas
- reducir o eliminar un proceso contaminante, etc.
- punto de partida para llegar al objetivo final: **el establecimiento del mecanismo de la reacción**, ya que debe ser consistente con su ecuación de velocidad.

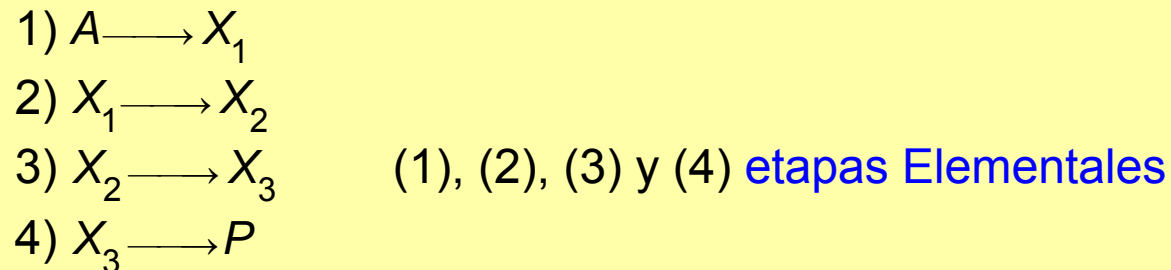
Para ecuaciones de la forma [2] las dimensiones de la constante de velocidad,  $k$ , son  $[\text{molaridad}]^{1-n}(\text{tiempo})^{-1}$  y es una pieza clave en la interpretación molecular de reacciones químicas.

### 2.3.- Mecanismo de Reacción. Molecularidad

En la mayoría de los casos las reacciones químicas son **complejas**: paso de reactivos a productos, a nivel molecular, por etapas.

- **MECANISMO DE REACCIÓN**: conjunto de pasos o etapas que describen íntimamente el curso de una reacción
- **REACCIÓN (O ETAPA) ELEMENTAL**: cada una de las etapas del mecanismo

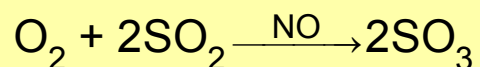
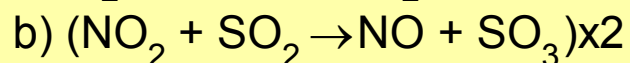
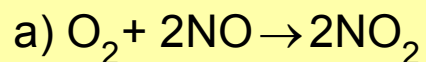
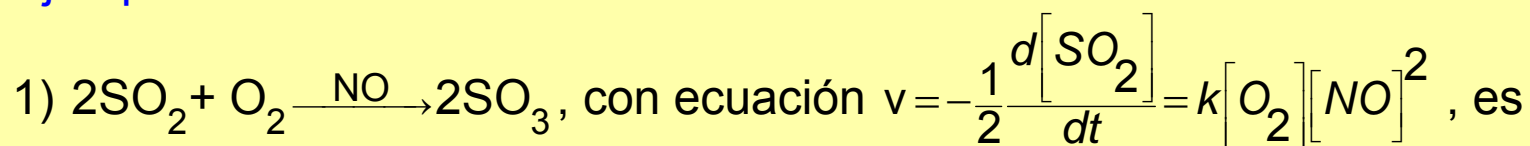
**Ejemplo**: una reacción aparentemente sencilla cuya ecuación global es  $A \longrightarrow P$  podría transcurrir a través de un mecanismo como:



**MOLECULARIDAD**: “*número de átomos o moléculas de reactivos que intervienen (que se “encuentran unas con otras”) en una etapa elemental*”

- Unimoleculares: Una única molécula
  - Bimoleculares: Dos moléculas
  - Trimoleculares: Tres moléculas (Son muy escasas)
- La molecularidad **ES** la suma de los coeficientes estequiométricos de los reactivos de la reacción elemental
  - No debe confundirse con el orden de reacción. Coinciden si la reacción es elemental y, en ese caso, podemos escribir directamente la ecuación de velocidad.

### Ejemplos de mecanismos:





- Dos etapas tri y bimoleculares. El óxido nitroso NO es un **catalizador** (se gasta en a) y se produce en b)) y el NO<sub>2</sub> es un **intermedio** de reacción (se crea en una etapa y se destruye en otra, pero no aparece en la global).

2) La reacción  $I_2 + H_2 \rightarrow 2HI$ , con ecuación  $v = -\frac{d[H_2]}{dt} = k[H_2][I_2]$ , es

- única etapa elemental bimolecular (aunque el mecanismo de esta reacción ha sido y es muy discutido)

### **3.- MÉTODOS DE ANÁLISIS DE DATOS CINÉTICOS**

**Objetivo fundamental** de la Cinética Formal: obtención de la ecuación de velocidad a partir de datos experimentales  $[ ] / t$

- Hay métodos para obtener la ecuación de velocidad: **k** y **órdenes de reacción**
- **No hay** un método único. Cada uno de los disponibles tiene su **rango** y **validez** de aplicación.

### 3.1.- Método de Integración

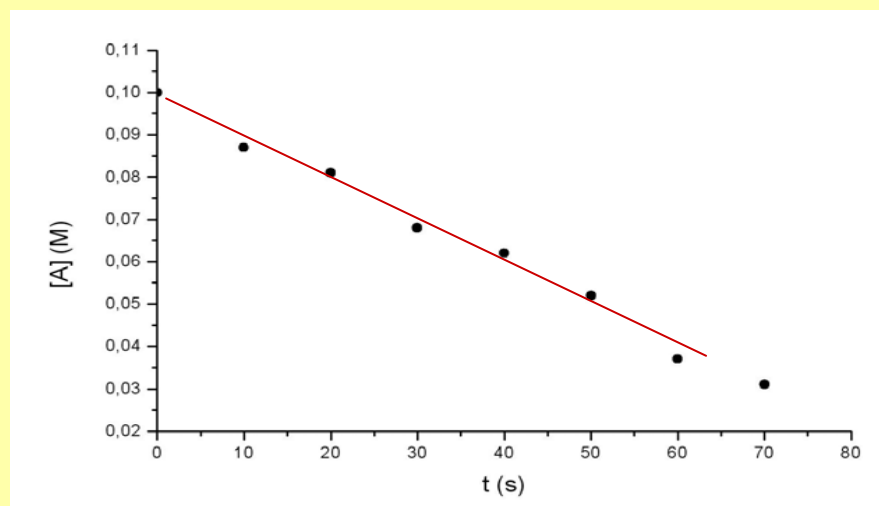
- Integración de la ecuación diferencial de velocidad para transformarla en expresión de  $[ ] / t$  y comparación directa con los datos experimentales
- Procedimiento (siempre el mismo):
  - se supone una ecuación de velocidad adecuada y se integra
  - se comprueba si los datos  $[ ] / t$  se ajustan a esa ecuación integrada (métodos gráficos o analíticos)
  - si no se ajustan, se supone una nueva ecuación y se repite (método iterativo de prueba y error) el proceso
- **Importante**: que la reacción haya transcurrido un tiempo grande en comparación a su extensión total, para asegurarse de que el tratamiento matemático de los datos sea válido ( $\approx$  hasta el 90 %, problemas si hay reacciones secundarias).
- De aquí en adelante se supone:  
**volumen constante**;  $k$  solo depende de  $T$  y  $T$  es **constante**; reacción **irreversible** (sólo ocurre en un sentido hasta el equilibrio)

## Orden 0

- Esquema:  $aA \xrightarrow{k} \text{Productos}$ , ecuación de velocidad  $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$
- Integración: entre  $t = 0$ , donde la concentración de reactivo es la inicial,  $[A]_0$ , y  $t = t$ , donde la concentración es  $[A]$ , conduce a la ecuación de una recta de **pendiente  $k'$**  y **ordenada en el origen  $[A]_0$** :

$$[A] = [A]_0 - k't \quad (\text{con } k' = ak) \quad [3]$$

| [A] | t |
|-----|---|
|     |   |
|     |   |
|     |   |
|     |   |



## Orden 1

-  $aA \xrightarrow{k} \text{Productos}$ , ecuación diferencial  $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$

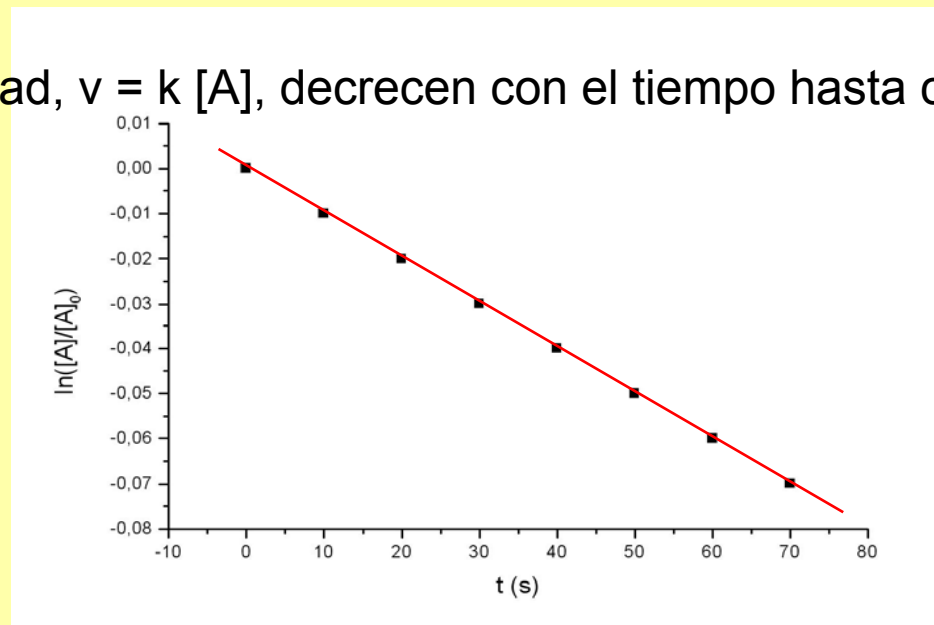
- integración: entre  $t = 0$ , donde la concentración de reactivo es la inicial,  $[A]_0$ , y  $t = t$ , donde la concentración es  $[A]$ , conduce a la ecuación de una recta de **pendiente  $k'$**  y **ordenada en el origen  $\ln([A]/[A]_0)$** :

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k't \quad \Rightarrow \quad \ln[A] = \ln[A]_0 - k't \quad (\text{con } k' = ak; \text{ unidades } s^{-1}), \quad \text{ó} \quad [4]$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k't}$$

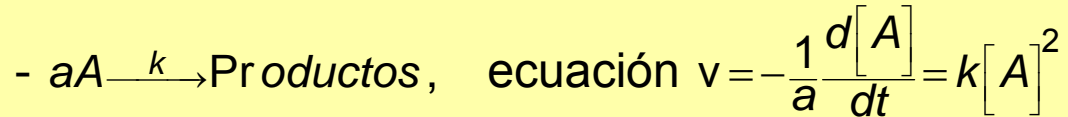
$[A]$  y la velocidad,  $v = k[A]$ , decrecen con el tiempo hasta cero.

| [A] | t |
|-----|---|
|     |   |
|     |   |
|     |   |
|     |   |



## Orden 2

- *Respecto a un único reactivo:*

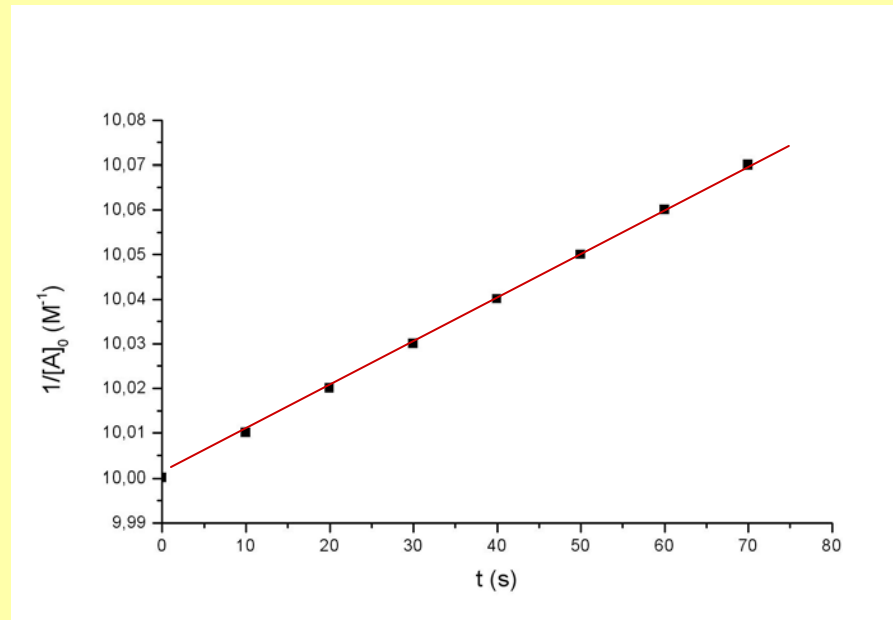


- integración lleva a la ecuación de la recta de **pendiente  $k'$**  y **ordenada en el origen  $1/[A]_0$** :

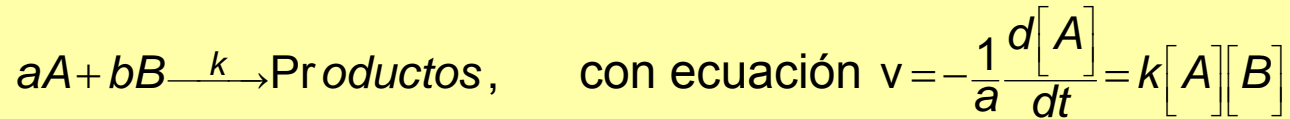
$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k't$$

(con  $k' = ak$ ; unidades  $\text{mol}^{-1} \text{l s}^{-1}$ ) [5]

| [A] | t |
|-----|---|
|     |   |
|     |   |
|     |   |
|     |   |
|     |   |



- *Respecto a dos reactivos:*



Caso a: concentraciones iniciales en proporción estequiométrica y ésta se mantiene durante la reacción, es decir  $\frac{[B]_0}{[A]_0} = \frac{[B]}{[A]} = \frac{b}{a}$ , la ecuación integrada es la misma [5]

Caso b: Cuando  $\frac{[B]_0}{[A]_0} \neq \frac{b}{a}$  la integración entre los límites  $[A]_0$ ,  $[B]_0$  para  $t = 0$  y  $[A]$ ,  $[B]$  para  $t = t$ , **es complicada** y conduce a

$$\ln \left( \frac{[B]}{[A]} \right) = \ln \left( \frac{[B]_0}{[A]_0} \right) + \left( a[B]_0 - b[A]_0 \right) kt \quad [6]$$

Ecuación de una recta de **pendiente**  $\left( a[B]_0 - b[A]_0 \right)$  y **ordenada**  $\ln \left( \frac{[B]_0}{[A]_0} \right)$ .

**Orden n (respecto a un único reactivo)**

- En procesos sencillos es raro encontrar  $n > 2$

- Se puede generalizar el caso de  $n = 2$ ,

-  $aA \xrightarrow{k} \text{Productos}$ , ecuación  $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$

- integración da

$$\frac{1}{[A]^{n-1}} = \frac{1}{[A]_0^{n-1}} + (n-1)k't \quad (\text{con } k' = ak) \quad (\text{sólo vale para } n \neq 1) \quad [7]$$

- vale para obtener órdenes enteros o fraccionarios

Hay **tablas de ecuaciones integradas para otros casos**: orden 3 total, pero parcial de 1 para cada reactivo, o parciales de 2 y 1, etc. en diferentes casos: con coeficientes estequiométricos iguales o distintos; con concentraciones iniciales iguales o distintas, etc.

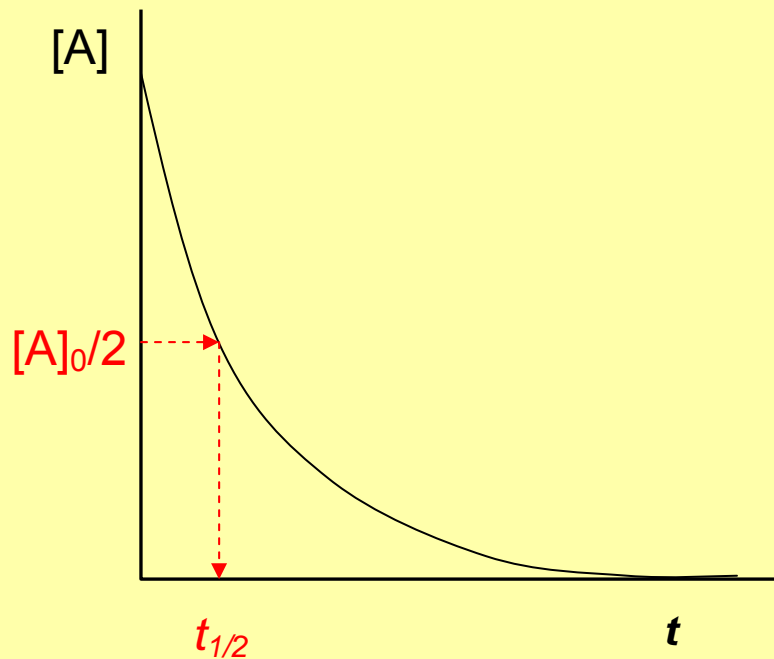
-Deben probarse para encontrar la de mejor ajuste y deducir  $n$  y  $k$ .

### 3.2.- Método del Tiempo de Semivida (F.W. Ostwald, (1888))

- **TIEMPO DE SEMIVIDA O DE SEMIREACCIÓN ( $t_{1/2}$ ):** “**tiempo necesario para que la concentración de un reactivo se reduzca a la mitad de su valor inicial**”

- Si  $t = t_{1/2}$  entonces  $[A] = \frac{[A]_0}{2}$

- Se determina por interpolación y con distintas experiencias se construye la tabla:



| $[A]_0$ | $t_{1/2}$ |
|---------|-----------|
|         |           |



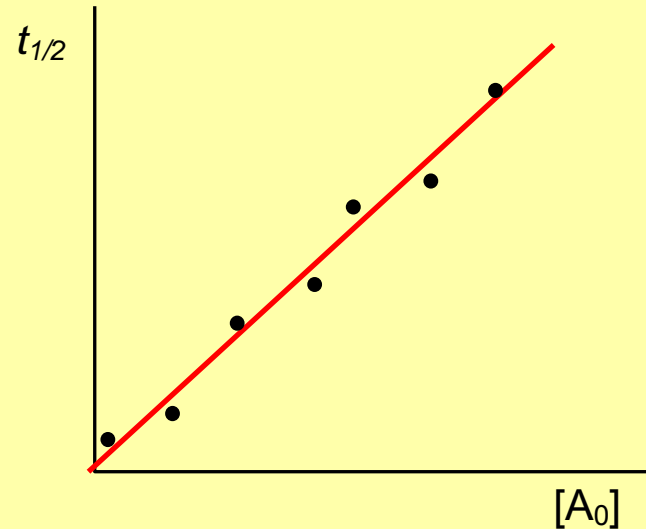
## El comportamiento es distinto según el orden de reacción:

### Orden 0

- De la integrada [3] se obtiene:  $[A]_0 / 2 = [A]_0 - k't_{1/2}$

- Por tanto  $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k'}$  (**directamente proporcional** a  $[A]_0$ )

[8]

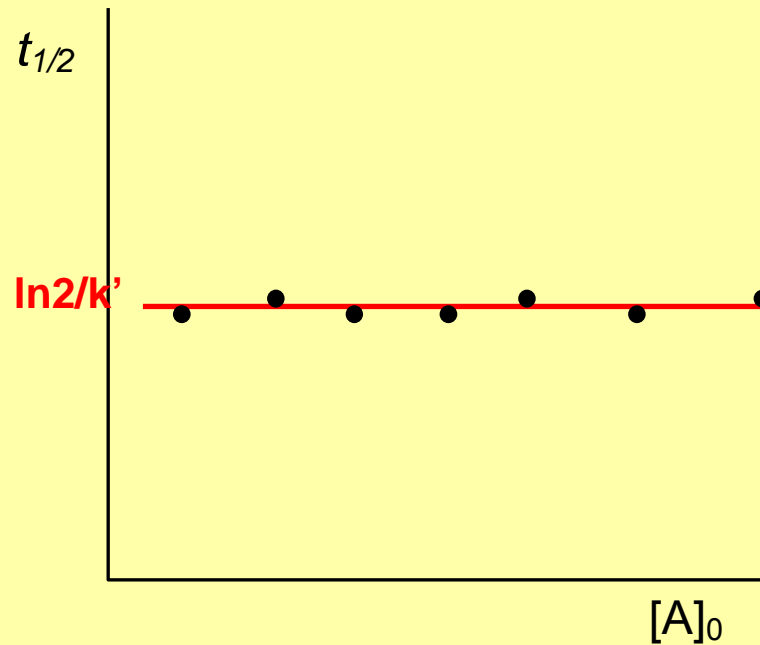


## Orden 1

- De la integrada [4] se obtiene:  $\ln([A]_0/2) = \ln[A]_0 - k't_{1/2}$

- Por tanto  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'}$  (independiente de  $[A]_0$ )

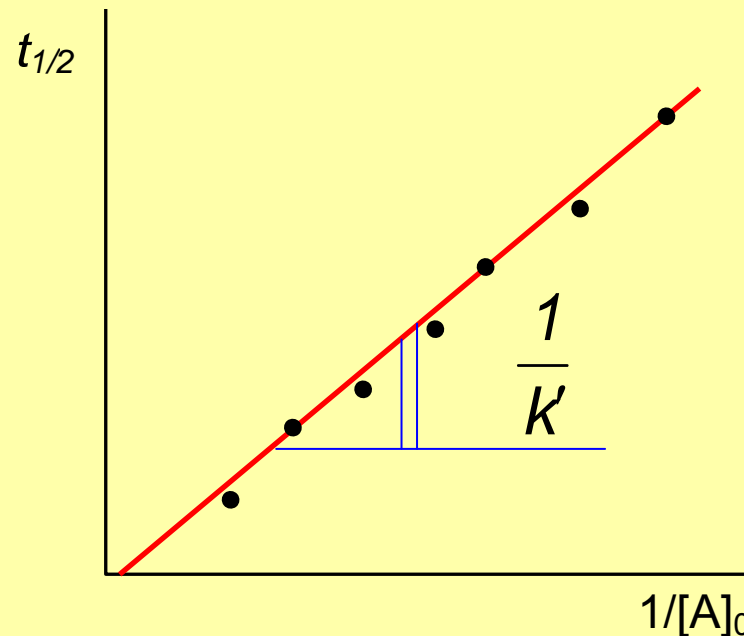
[9]



## Orden 2 *Un reactivo*

- De la integrada [5] se obtiene: 
$$\frac{1}{[A]_0/2} = \frac{1}{[A]_0} + k't_{1/2}$$

- Por tanto: 
$$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 k'} \quad (\text{inver. proporcional a } [A]_0) \quad [10]$$



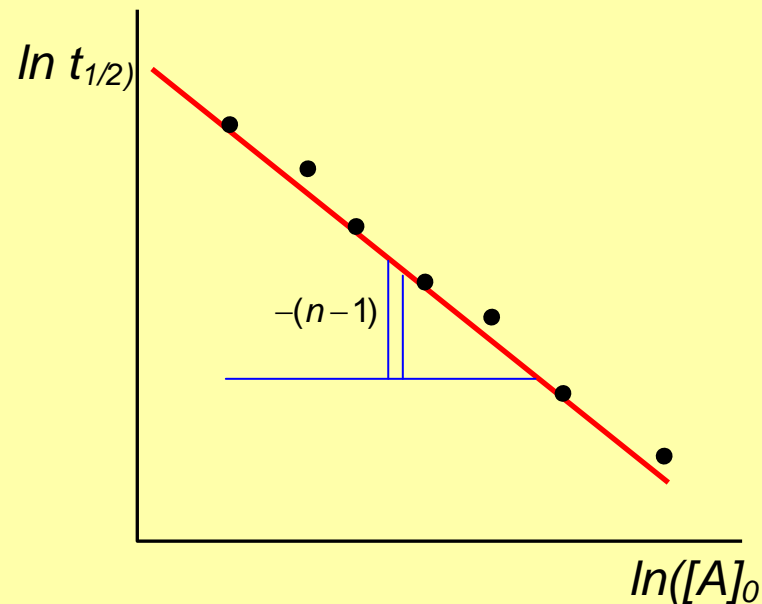
*Dos reactivos*: tiempo de semivida para cada uno (si no hay exceso de uno)

## Orden n

- De la integrada [7] se obtiene: 
$$\frac{1}{([A]_0/2)^{n-1}} = \frac{1}{[A]_0^{n-1}} + (n-1)k't_{1/2}$$

- Por tanto:  $t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k'[A]_0^{n-1}}$  o  $\ln t_{1/2} = \ln\left(\frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k}\right) - (n-1)\ln[A]_0$  ( $n \neq 1$ ) [11]

-  $\ln t_{1/2}$  frente a  $\ln [A]_0$  debe ser recta de cuya pendiente se deduce el valor de  $n$



- El método de semivida puede aplicarse con **dos procedimientos**:
  - a) **diferentes experiencias** partiendo de concentraciones iniciales diferentes,  $[A]_0$ , y se mide el  $t_{1/2}$  en cada una,
  - b) **una única experiencia** y se toma la concentración a  $t = t_{1/2}$  como la inicial para la medida de un nuevo tiempo  $t = t_{3/4}$ , donde ya  $[A] = [A]_0/4$ , y luego esta para medir otro tiempo  $t = t_{7/8}$ , donde  $[A] = [A]_0/8$ , etc.  
**Inconveniente**: la reacción debe ejecutarse hasta un % elevado.
- Sólo será de aplicación si la **constante de velocidad es la misma** en todos los experimentos, lo cual quiere decir que ha de ser independiente de las concentraciones iniciales y han de mantenerse constantes el resto de los parámetros externos. En reacciones complejas puede conducir a errores graves.
- Puede aplicarse la misma filosofía a **otros tiempos distintos** al de semivida
- En general **no** se recomienda para determinar **constantes de velocidad**.

### 3.3.- Método de Aislamiento (A.G.V. Harcourt y W. Esson (1867); Ostwald (1902))

- Útil cuando hay **órdenes parciales** respecto a varios reactivos
- Varios experimentos distintos con las concentraciones de todos los reactivos **menos uno** en gran exceso (p.ej. 0,1 mol l<sup>-1</sup>) respecto a este último (p.ej. 10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup>)

- Reacción genérica:  $aA + bB \xrightarrow{k} \text{Productos}$ , con ecuación  $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha [B]^\beta$

- Condiciones de aislamiento: si  $[B]_0 \gg \gg [A]_0$ , se puede considerar que

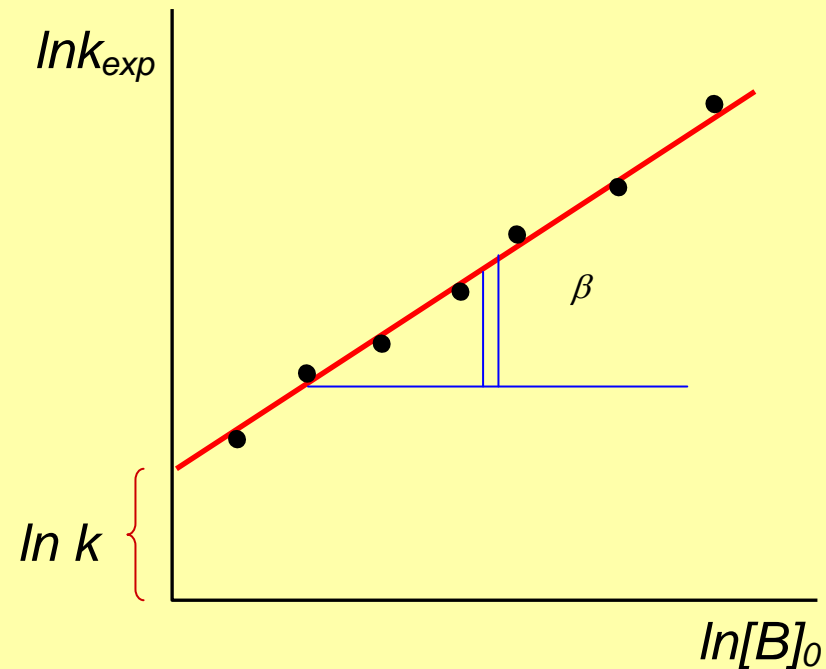
( $[B] \cong [B]_0 \approx \text{constante}$ ) y  $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k_{\text{exp}} [A]^\alpha$  dónde  $k_{\text{exp}} = k [B]_0^\beta$

- $k_{\text{exp}}$ : **PSEUDOCONSTANTE DE VELOCIDAD** de orden  $\alpha$ , función de  $[B]_0$
- Aplicando **alguno de los otros métodos** se determina el orden parcial respecto a A

- Además con distintos experimentos (en condiciones de aislamiento) con distintas  $[B]_0$ , tomando logaritmos:

$$\ln k_{\text{exp}} = \ln k + \beta \ln [B]_0 \quad [12]$$

y se determinan la constante de velocidad y el orden parcial respecto a  $B$



- El método es **aplicable si**  $[B]_0 \geq 10$  veces  $[A]_0$  (para estequiometría 1:1)
- Para **más de dos reactivos**, se repite el procedimiento para cada uno de ellos manteniendo constante en exceso la concentración de los demás
- **Problema fundamental:** **elevado número de experimentos** y las altas concentraciones de los reactivos en exceso pueden llevar a **órdenes falsos**.

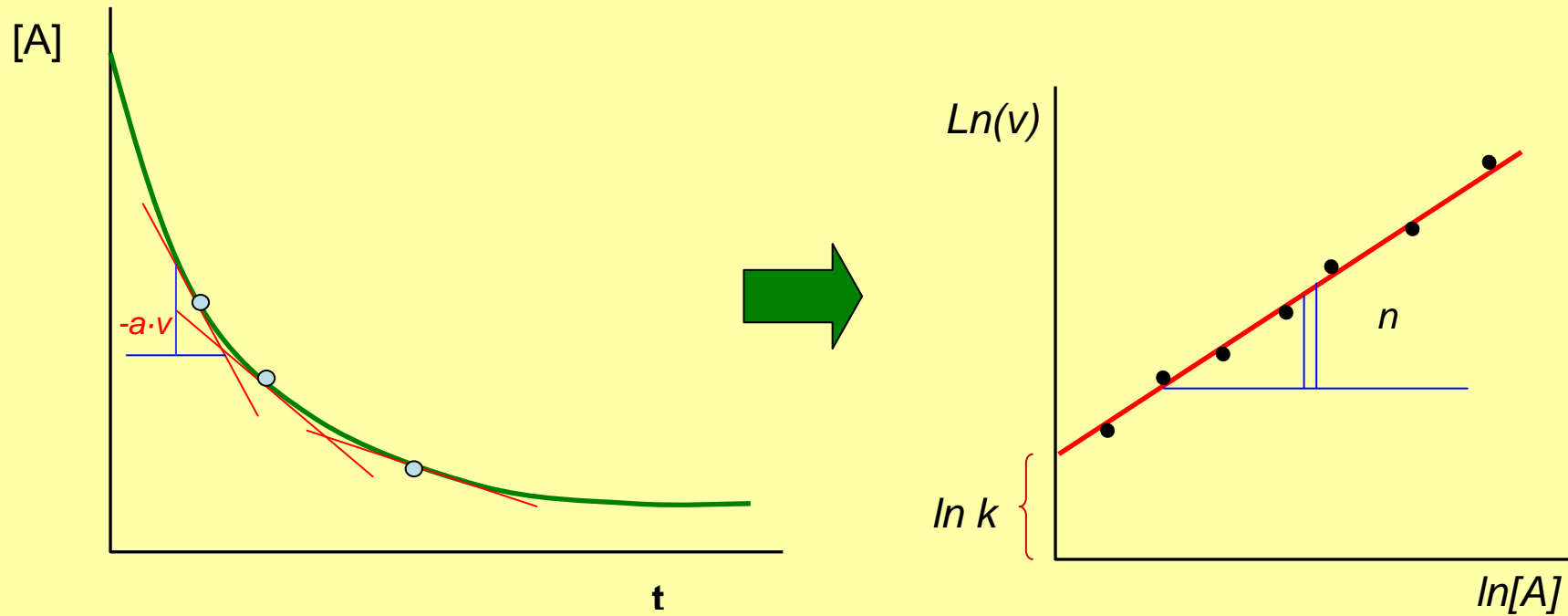
### 3.4.- Método Diferencial (J.H. Van't Hoff (1884))

- Trabaja directamente con las ecuaciones **diferenciales** de velocidad
- Los valores de la velocidad se obtienen de las **pendientes**, tangentes a la curva de datos  $[A]/t$ , a distintos tiempos
- Reacción genérica de orden  $n$ :  $aA \xrightarrow{k} \text{Productos}$ , con  $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$ , tomando logaritmos

$$\ln v = \ln k + n \ln [A]$$

[13]





- La representación permite obtener directamente los valores de  $k$  y  $n$ .
  - **Principal problema:** determinación **precisa** de las velocidades
- Hay dos formas de aplicar este método:

## Método de las Velocidades Iniciales

- Medir la velocidad en los instantes iniciales de la reacción en una serie de experimentos (mismas condiciones experimentales), con diferentes concentraciones iniciales de los reactivos (puede usarse el método de aislamiento y determinar los órdenes parciales)
- Para la reacción genérica anterior, en los instantes iniciales de la reacción

$$v_0 = k[A]_0^n \quad \text{ó} \quad \boxed{\ln v_0 = \ln k + n \ln [A]_0} \quad [14]$$

- La determinación de  $v_0$  puede hacerse: **gráficamente** (poco recomendable) o bien tomar  $\approx 5\%$  de la reacción y **ajustar los datos a una recta**, cuya pendiente será  $v_0$
- A veces es mejor **ajustar los datos**  $[A]/t$ , a una curva  $[A] = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + \dots + a_n t^n$  (grado 2 o 3 es suficiente), y calcular el valor de la derivada a  $t = 0$
- Esta versión **evita problemas de posibles interferencias** de los productos de reacción que puedan inhibir, acelerar o modificar la reacción haciéndola compleja

- En **reacciones complejas** puede existir dependencia de la constante de velocidad con las concentraciones iniciales de los reactivos. Entonces es más conveniente el:

### Método de las Velocidades Instantáneas

- Experimento **único**. Sobre la curva de datos [ ]/t se determinan los valores de la velocidad  $v_t$  a distintos tiempos t y distintas concentraciones  $[A]_t$
- **Problema fundamental**: a medida que avanza la reacción, los **valores de la velocidad son cada vez más imprecisos** (pendiente cada vez menor)
- Para la reacción genérica anterior:

$$v_i = k[A]_i^n \quad \text{ó} \quad \boxed{\ln v_i = \ln k + n \ln [A]_i} \quad [15]$$

- Determinación de  $v_i$  puede hacerse: **gráficamente** ó mejor **ajustar los datos [ ]/t a una curva**, derivar y calcular los valores a distintos  $t_i$

- El Método Diferencial en sus dos versiones conduce, en ocasiones, a **órdenes de reacción distintos** lo cual no es extraño porque en un caso  $t \approx 0$  y en el otro  $t \gg 0$

- **Velocidades Iniciales**: **orden respecto a las Concentraciones** ( $n_c$ ), ya que son estas las que varían, mientras que  $t \approx 0$ . Orden cuando la reacción está empezando y sin posibles interferencias secundarias. Es como un orden “*ideal*”
- **Velocidades Instantáneas**: **orden respecto al tiempo** ( $n_t$ ), ya que se miden velocidades a distintos  $t$ . Puede haber interferencias secundarias y es como un orden “*real*”

- **Si son distintos** puede ser **indicio del mecanismo** ya que puede sospecharse que si:

$n_t > n_c$  : Posible existencia de un proceso de inhibición provocado por algún producto de la reacción

$n_t < n_c$  : Posible existencia de un proceso de activación provocado por algún producto de la reacción (Autocatálisis)

### 3.5.- Comparación de Métodos

- En principio, si no se conoce el orden el **más adecuado** es el Método Diferencial porque:

- no hay que decidir previamente cual es el orden de reacción
- distingue entre  $n_c$  y  $n_t$ , importante para el establecimiento de mecanismos de reacción
- **Inconveniente**: dificultad de medir las velocidades de forma **precisa**

- Si se conoce con precisión el orden de reacción, el Método de Integración puede proporcionar valores muy precisos de la constante de velocidad. En otro caso, su aplicación puede ser **engañosa** por:

- Favorece órdenes enteros o fraccionarios sencillos porque es demasiado rígido
- A menudo es muy difícil decidir que representación se acerca mejor a una recta, sobre todo si el avance de la reacción es corto
- **Inconveniente**: muchas dificultades cuando  $n_c$  y  $n_t$  son distintos

- Método del Tiempo de Semivida: aplicación **muy problemática** porque  $t_{1/2}$  involucra por si mismo a  $n_t$ , pero su variación con la [ ] incluye a  $n_c$  por lo que el orden de reacción que se determina puede ser una **mezcla confusa** de ambos tipos
  - Puede emplearse con tiempos mas cortos que el de semivida, para que el avance de la reacción no sea tan elevado.
- Método de aislamiento: se aplica mejor combinado con el diferencial para medir los órdenes parciales
- Hay otros métodos: Powell, comparación de tiempos, Guggenheim (para orden uno), etc. No añaden nada conceptualmente. Son variantes de los anteriores
- **Lo mejor**: **probar diferentes métodos**, ya que no hay uno universal, para contrastar conclusiones, sobre todo cuando la reacción no tiene un orden sencillo de modo que no hay posibilidad de un estudio sistemático. Si los datos son buenos y el orden sencillo los métodos coincidirán. En otro caso el integrado es confuso
- **Fundamental**: **buen tratamiento estadístico de los datos**, llevando a cabo ajustes por mínimos cuadrados pero con criterio químico