

Cinética de reacción

Aspectos generales:

Velocidad de reacción Ley de velocidad (diferencial o integral) Mecanismos de reacción
 Empírico + elaborada +++ elaborada

Temario:

Factores que afectan a la velocidad de reacción
 Concentración ; Temperatura ; pH ; Catalizador

Efecto de la [] de reactivos sobre la velocidad de reacción
 velocidad media y velocidad instantánea

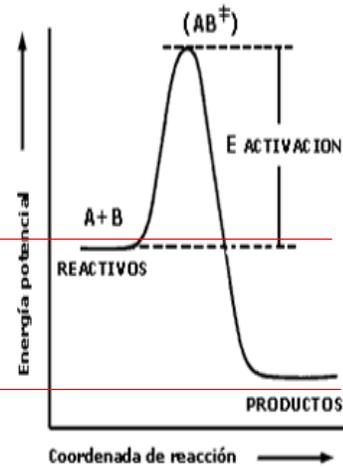
Leyes de velocidades diferenciales e integrales
 Análisis por ordenes 0, 1, 2 y fraccionarios, pseudos órdenes

Determinación de la cinética de una reacción
 Métodos gráficos, ajuste de ecuaciones, método integral,
 método de las velocidades iniciales

Efecto de la Temperatura sobre k. Ecuación de Arrhenius

Teoría del complejo activado o del estado de transición

Mecanismos de reacción. Coeficientes estequiométricos, orden y molecularidad
 Aproximación a Etapa Determinante de la velocidad
 Método del Estado Estacionario



Termoquímica
 Cinética

Generalidades

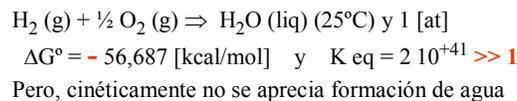
Cinética La cinética química estudia la velocidad de las reacciones

3 condiciones a nivel molecular.

- las moléculas deben **colisionar**
- han de estar situadas de modo que los **grupos funcionales** que van a reaccionar se encuentren juntos en un **estado de transición entre los reactivos y los productos**, y
- la colisión debe tener energía suficiente (**energía de activación**) para que se alcance el estado de transición y se formen los productos.

Las reacciones **rápidas** se dan cuando estas tres condiciones se cumplen con **facilidad**. Sin embargo, si uno de los factores presenta cierta dificultad, la reacción resulta especialmente lenta

Ejemplo1:



Dada la reacción: $a A + b B \Rightarrow c C$

Desde termoquímica: Determinamos $q_p = \Delta H_r^\circ$; $q_v = \Delta E_r^\circ = \Delta U_r^\circ$; ΔS_r° ; ΔG_r° ; K_{eq} y
 Espontaneidad, dG o dSu ($dS_{\text{reac}} + dS_{\text{prod}}$)

Cinética → Se estudian reacciones que sean termodinámicamente favorecidas = **Reacciones Espontáneas**

Cinética química implica el conocimiento de **3** aspectos relacionados:

Velocidad de reacción ⇔ **Ley de velocidad (diferencial o integral)** ⇔ **Mecanismo de reacción**
Empírico (experimental) **+ elaborada** **+++ elaborada**

Definiciones:

1°.- Velocidad de reacción = velocidad con que reactivos se convierten en productos y viceversa.

Es **empírica. (Hay que hacerla experimentalmente)**

Estequiometría de la reacción **no siempre** se encuentra relacionada con su cinética.

En primera instancia, consideraremos que: $v \rightarrow \gg v \leftarrow$ ó ; $v \text{ directa} \gg v \text{ indirecta}$; $v_1 \gg v_{-1}$

2°.- Ley de velocidad: Relación matemática (diferencial e integral) entre variables

$$v = dx / dt = k [A]^n [B]^m \quad (\text{Si orden 1}) \quad a/a_0 = \exp^{-kt} \quad \text{ó} \quad \ln [a/a_0] = -k t$$

[A], [B] = Concentración [Molar] o Presión [at] de las especies reactivas

n , m = orden de reacción experimental (≠ coeficientes estequiométricos)

k = constante cinética, constante de proporcionalidad entre velocidad y []

k ≠ K equilibrio K es adimensional y k si, tiene dimensión

3°.- Mecanismo de reacción:

Descripción **completa y detallada** de cómo las moléculas de reactivos se convierten en productos

Mecanismos se postulan y, se ratifican (intermediarios)

Nosotros deduciremos mayormente 1° y 2° aspectos. Éstos, generarán 3° (ingenio).

Reacciones Homogéneas versus Heterogéneas

Ejemplo2: Reacciones heterogéneas: $Zn^0 (s) + 2 HCl (ac) \Rightarrow ZnCl_2 (s) + H_2 (g)$



En general, > velocidad mientras > sea el área de contacto entre reactivos

Para ello, si en fase sólida, disgregar (moler, pulverizar reactivos) ó generar especies en solución

En esta asignatura, sólo reacciones **homogéneas** (no dependen del área de contacto)

En general, en química, con agitación constante (no **difusión**) y con **fuerza iónica constante** (no soluciones muy concentradas). (Símil de esto, compare la velocidad de reacción de un proceso cualquiera realizado en agua destilada comparada con una reacción realizada en agua de mar).

A estudiar en reacciones homogeneas

Factores que afectan a la velocidad de reacción

1°.- Naturaleza de los reactivos: Factores estructurales propios de la especie química (Energía de enlace, estado de agregación, etc.). Provocan que velocidad sea alta o baja

Y que reaccionen menos que 100% o en una fracción ó que reaccione hacia otros productos

Ejemplo3: $N_2O_4 (g) \Rightarrow 2 NO_2 (g)$ (a 25°C y 1 at) sólo reacciona 1/5 del N_2O_4

Ejemplo4: $H_2 (g) + \frac{1}{2} O_2 (g) \Rightarrow H_2O (liq)$ (a 25°C y 1 at) no se aprecia formación de agua

2°.- Concentración Generalmente a > [] > velocidad

3°.- Temperatura Generalmente reacciones **exotérmicas > T > velocidad** } (Cinética
 Generalmente reacciones **endotérmicas > T > velocidad** } no termoquímica)

4°.- pH Para reacciones catalizadas por ácidos o bases

5°.- Catalizador Especie acelere la reacción afectando la Energía de Activación

6°.- Fuerza iónica Siempre reacciones a fuerza iónica constante
 En TP a fuerza iónica constante y sin agitación

Variación de la concentración de reactivos y productos en función del tiempo

Dada la reacción de **isomerización** (cis-trans) o de decaimiento radiactivo

$$A \Rightarrow B$$

[A] concentración de reactivo A, decrece a medida que transcurre el tiempo t
tangente de la curva es negativa
velocidad (-)

[B] concentración de producto B, crece a medida que transcurre el tiempo t
tangente de la curva es positiva
velocidad (+)

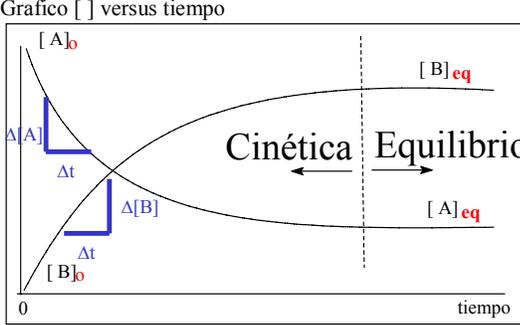
Hasta alcanzar el **equilibrio**
En esta región de la curva (ya visto en equilibrio químico) (Línea imaginaria)
velocidad A = velocidad B = constantes **pendientes no varían**

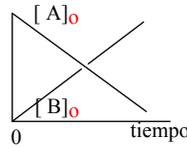
Sin embargo, existen 2 tipos de velocidades: **v medias** y **v instantáneas**:
Velocidad de reacción **media** = $v_{media} = -\Delta[A] / \Delta t$ ó $= +\Delta[B] / \Delta t$
si comportamiento fuera **lineal** (interpreta un comportamiento rectilíneo (**rectas**)).

Velocidad de reacción **instantánea** = $v = -d[A] / dt$ ó $= +d[B] / dt$
cuando pendiente varía **punto a punto** (interpreta comportamiento de una **curva**)

¿Cuál interpreta mejor el comportamiento de las "curvas" (v inst. o v medias)?
Por ello, siempre su estudio se realiza con velocidades instantáneas $v = dx/dt$

Excepto, al inicio, método de las velocidades iniciales (curvas, asemejan líneas)



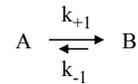


Inicio, también Velocidades iniciales

5

Idealización:

Existen ambas, velocidad directa e inversa, por lo que la reacción real o neta es:



velocidad **net**a = velocidad directa ($v \rightarrow$) - velocidad inversa ($v \leftarrow$)

En el equilibrio, la velocidad neta = 0. Ambas velocidades son iguales (así calculamos K_{eq})

En esta asignatura, por simplicidad consideraremos: **Idealización:**

$v \text{ directa } (v \rightarrow) \gg v \text{ inversa } (v \leftarrow)$ (por ahora)

- y, con **derivadas o velocidades instantáneas**, obviamente excepto al inicio, v_{media} es tan buena como $v_{instantánea}$

Calculo de la expresión de K (Química General I)

Para la reacción: $A \leftrightarrow B$

se define: **x e y = orden de reacción (empírico)**

$v \text{ directa, } v \rightarrow = -d[A] / dt = k_{+1} [A]^x$ (y si fuera primer orden, **experimental**) = $k_{+1} [A]^1$

$v \text{ indirecta, } v \leftarrow = -d[B] / dt = k_{-1} [B]^y$ (y si fuera primer orden, **experimental**) = $k_{-1} [B]^1$

En el equilibrio: $v_{neta} = 0$ Luego $v_{dir} = v_{indir}$ $k_{+1} [A]^1 = k_{-1} [B]^1$

Así: $[B]^1 / [A]^1 = K_{eq} = k_{+1} / k_{-1}$ **Nota:** $k_{+1} \neq k_{-1}$ y también $\neq K_{eq}$

¿Unidades de k y K? (K adimensional)

Cinética

En forma teórica, secuencia de la materia:

1.- Velocidad de reacción (empírica)

(hay que medirla experimentalmente)

2.- Ley de velocidad (diferencial → integral)

(Matemáticas) [] y velocidades o tiempos

3.- Mecanismos de reacción

(Se amalgama todo lo anterior)

Grado de elaboración



Grado de conocimiento de una reacción química

Experimentalmente:

2°.- Se supone conocemos ya las Leyes de velocidad (orden 0, 1, 2, etc.)

1°.- Realizamos el experimento y obtenemos tablas de datos (t, moles, [], etc.)

2°.- verificamos si los datos se ajustan a cada ley (0, 1, 2 etc.)
50% de los trabajos (papers) terminan aquí

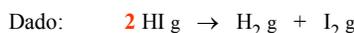
3°.- Mecanismos posibles (intermediarios), + información adicional

Información total de la cinética

7

1°.- Velocidad de reacción

Velocidad con que ocurre una reacción



Se verifica siempre que ... velocidad directa = $v_{\rightarrow} = \frac{d[x]}{dt} = + \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = + \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = - \frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt}$

Razones de estos signos y constantes (**Estas constantes = Son los coeficientes estequiométricos**):

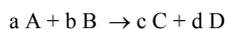
Estequiométricamente, deben reaccionar **2** moles de HI para generar **1** mol de productos

Así que la velocidad de descomposición de HI debe ser = **2 veces** la de H₂ (ó I₂) y

de **signo contrario** (una es de **formación** otra es de **descomposición** o de **deformación**)

$$-v_{\text{HI}} = +2 v_{\text{H}_2} \quad (\text{ó } +2 v_{\text{I}_2})$$

En general para la reacción:



Balanceda

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

Estas relaciones (dadas **por estequiometría**) hacen que la **velocidad de reacción** se pueda valorar midiendo la variación en concentración de cualquiera de las especies químicas en juego

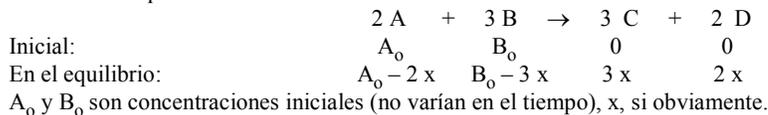
Idealmente, la que **desee**. Prácticamente, la que **pueda cuantificar** en forma experimental

8

Demostración de lo anterior, dada: $2 A + 3 B \rightarrow 3 C + 2 D$ **Balanceda** **Alcance**
 Según lo visto recién:

$$v = \frac{d[x]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[D]}{dt}$$

Haciendo estequiometría:



Variación en la concentración de A y de los demás :

$$\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[A_o - 2x]}{dt} = +\frac{d[A_o]}{dt}(\text{nulo}) - \frac{d[2x]}{dt} = -2\frac{d[x]}{dt} \quad \text{despejando,} \quad \frac{d[x]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = +\frac{d[B_o - 3x]}{dt} = +\frac{d[B_o]}{dt}(\text{nulo}) - \frac{d[3x]}{dt} = -3\frac{d[x]}{dt} \quad \text{despejando,} \quad \frac{d[x]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[B]}{dt}$$

$$\frac{d[C]}{dt} = +\frac{d[3x]}{dt} = +3\frac{d[x]}{dt} \quad \text{despejando,} \quad \frac{d[x]}{dt} = +\frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt}$$

$$\frac{d[D]}{dt} = +\frac{d[2x]}{dt} = +2\frac{d[x]}{dt} \quad \text{despejando,} \quad \frac{d[x]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[D]}{dt}$$

Uniendo todo:
$$v = \frac{d[x]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[D]}{dt}$$

Exactamente **igual** que lo indicado anteriormente 9

Ejercicio1: Dado: $2 O_3 \text{ g} \rightarrow hv \rightarrow 3 O_2 \text{ g}$

Si la velocidad de aparición de oxígeno, $v_{O_2} = d[O_2] / dt = +6 \text{ [M / s]}$
 ¿Cuanto vale la velocidad de desaparición ó de descomposición del ozono, O_3 ?

$$v = \frac{d[x]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[O_3]}{dt} = +\frac{1}{3} \frac{d[O_2]}{dt} \quad \text{despejando..} \quad \frac{d[O_3]}{dt} = -\frac{2}{3} \frac{d[O_2]}{dt} = -4 \text{ [M / s]}$$

Medición de la velocidad (experimental)

El medir el transcurso de la reacción implica medir **variación de las concentración de cualquiera** de las especies en función del tiempo

- Existen métodos químicos: (gral. Tomar una alícuota y determinar la concentración)
- Existen métodos físicos: Ventajas, generalmente son **más rápidos** no **destructivos**. (Una sonda (medir conductividad, pH, color, etc.))

Unidades de la velocidad

Reacciones en solución Molar / tiempo
 Reacciones en fase gaseosa Presión / tiempo

¿Unidades de k ?

Dependen del valor de x
 $v = k [A]^x$

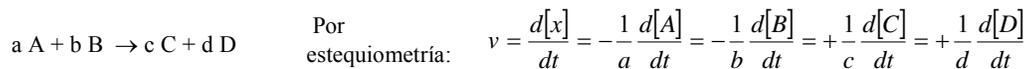
Una vez determinada experimentalmente la velocidad midiendo la variación en la concentración de **cualquiera** de las especies en juego se llega al punto 2 (¿Como son estos datos?)

2°.- Leyes de velocidad

Leyes de velocidad = Relaciones matemáticas entre la velocidad (tiempo) y [] de reactivos (Lo que se hace con estos datos)

2°.- Ley de velocidad:

Expresión matemática de la ecuación de velocidad (diferencial o integral)



Expresión diferencial de la ecuación : $v = k * [A]^x * [B]^y$

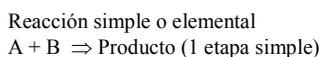
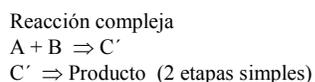
En que:

k	constante de proporcionalidad
	constante específica de velocidad
	característica de cada reacción, bajo las condiciones dadas
	= velocidad si la concentración de [A] y de [B] fueran = 1
[A], [B]	concentración de reactivos A y de B
x	Orden de reacción respecto de A. No necesariamente = a
y	Orden de reacción respecto de B. No necesariamente = b
x + y	Orden Total de la reacción

Nota : x e y , son **experimentales**, (no tienen relación con la estequiometría de la reacción) Generalmente son distintos.

Pero: En general, no se pueden inferir a partir de estos
Orden = coeficiente estequiométrico, si se trata de una reacción **elemental** (1 paso o 1 etapa)
Orden ≠ coeficiente estequiométrico, si se trata de una reacción **compleja** (más de una etapa)

Reacciones simples y complejas Etapas simples o complejas



Nota: Esto **NO** tiene que ver **solo** con la **velocidad global** del proceso sino también con el **número de etapas** para realizar una acción o un proceso dado y la **velocidad** de cada etapa

Ejemplo:

Un proceso industrial (generalmente de muchas etapas) puede ser en total más eficiente o más rápido que otro proceso cualquiera (artesanal o pre-industrial) realizado en una o menos etapas por un solo operario

El orden total o parcial puede adoptar los valores:

	1	Ej. Reacción de isomerización, desintegración radiactiva	
	2	Bimolecular, +++ común, el choque de 2 reactivos	
	3	Trimolecular o termolecular, implica choque de a lo menos 3 entes Por lo tanto, la probabilidad de ocurrencia es menor	¿Por que no dije 3 reactivos?
Total	Fracionario	Parcial solo enteros (2,1,0,-1,-2 etc.) Total : 3/2 (+1) ; 1/2 (-1) etc.	$v = k [A]^3 / [B]^2$
	0	pseudo orden (n-1) ejemplos: 0,1,2 etc.	$v = k [A]^3 / [B]^3$

2°.- Leyes de velocidad: diferenciales e integrales

Análisis por orden total

Orden 1: Isomerización (trans-cis), tautomerización (ceto-enol-amina-enamina), decaimiento radiactivo

\leftarrow Estequiometría \rightarrow ley de velocidad diferencial

$A \Rightarrow B$

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

Ordenado por el experimento
Hay que hacerlo

Se puede usar **cualquiera** de las especies $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1$ (uso la más conveniente)

Reordenando: $-\frac{d[A]}{[A]} = kdt$ e Integrando $-\int \frac{d[A]}{[A]} = \int kdt = -\ln A \Big|_{a_0}^a = kt \Big|_0^t$

En que:

a	Concentración de A a tiempo = t	Remanente
a_0	Concentración de A a tiempo = 0	Inicial
x	concentración consumida, $x = a_0 - a$	$a = a_0 - x$

$\int dx = x$
 $\int \frac{dx}{x} = \ln x$

Aplicando condiciones de borde: **$-\ln a + \ln a_0 = kt$** Ley **integral** para orden 1
 Resulta:

Distintas expresiones de lo mismo: (ecuaciones **integrales** de orden 1)

$$\ln \frac{a}{a_0} = -kt \qquad \frac{a}{a_0} = e^{-kt} \qquad a = a_0 e^{-kt} \qquad (a_0 - x) = a_0 e^{-kt}$$

13

Orden 1 Resolución gráfica:

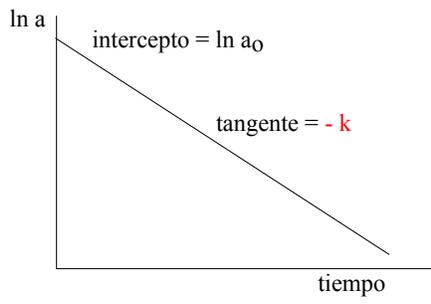
Utilizando la 1ª ecuación obtenida

$$-\ln a + \ln a_0 = kt$$

reordenando:

$$\ln a = -k t + \ln a_0$$

es la ecuación de una **recta**

$$y = m x + n$$


Nótese que: $\ln \frac{a}{a_0} = -kt$ reordeno $\ln \frac{a_0}{a} = +kt$ y $\ln \frac{a_0}{a_0 - x} = +kt$

También, se puede graficar cualquiera de estas 2 formas (con intercepto, n = 0)

Unidades de k (constante específica de velocidad, en orden 1):

Ya que, $v = k[A]^1 = \left[\frac{\text{Molar}}{\text{tiempo}} \right] = k [\text{?}] * [\text{Molar}]^1$ **$k = 1 / [\text{unidad de tiempo}]$**

Vida media, $t_{1/2}$ Tiempo necesario para que la concentración de A llegue a la mitad
 Tiempo para que: $a \rightarrow (a_0 / 2)$

En: $\ln \frac{a}{a_0} = -kt$ $\ln \frac{a_0/2}{a_0} = -kt_{1/2}$ $\ln \frac{1}{2} = -k t_{1/2}$

Finalmente: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ [tiempo] **Independiente de la cantidad de A**

Ejercicio2: El radioisótopo Pb^{214} tiene una vida media = 26,8 [minutos]. Calcule la cantidad de Pb remanente al cabo de 5 vidas medias ($t_{1/2}$) si la cantidad inicial de Pb = 10 [gramos]

De una de las maneras posibles de resolverlo:

$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ luego $k = (\ln 2) / t_{1/2} = 0,02586$ [minutos⁻¹]

Luego con: $a = a_0 \exp(-k t)$

$a = 10$ [gramos] $\exp(-0,02586$ [min⁻¹] * 5 * 26,8 [min])

$a = 0,3125$ [gramos] queda $\approx 3,1$ % del isótopo inicial

15

Orden 2 La más común o frecuente, implica el **choque** entre 2 especies reactivas

Nótese se pueden presentar dos tipos de casos:



ó



$v = k[A]^2$

$v = k[A]^1 * [B]^1$

Caso a.- y también caso b.- si es que $[A] = [B]$, es decir, $a_0 = b_0$

$v = + \frac{d[C]}{dt} = - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[B]}{dt} = k[A]^2$ utilizando v_A y reordenando

$-\frac{d[A]}{[A]^2} = kdt$

e Integrando,

$-\int \frac{d[A]}{[A]^2} = + \int kdt = + \frac{1}{a} \Big|_{a_0}^a = kt \Big|_0^t$

$\int dx = x$
 $\int \frac{dx}{x^2} = \frac{1}{x}$

Aplicando condiciones de borde resulta:

$\frac{1}{a} - \frac{1}{a_0} = kt$

Ley integral para **orden 2a**

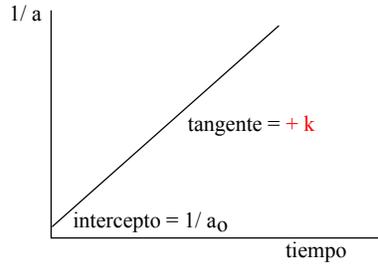
16

Orden 2a Resolución gráfica:

$$\frac{1}{a} = kt + \frac{1}{a_0}$$

ecuación de una recta

$$y = m x + n$$



Unidades de k (constante específica de velocidad, en orden 2):

Ya que, $v = k[A]^2 = \left[\frac{\text{Molar}}{\text{tiempo}} \right] = k [L]^? * [\text{Molar}]^2$ **k = 1 / [Molar * unidad de tiempo]**

Vida media, t 1/2 Tiempo necesario para que la concentración de A llegue a la mitad
 Tiempo para que a → (a0/2)

En $kt = \frac{1}{a} - \frac{1}{a_0}$ $kt_{1/2} = \frac{2}{a_0} - \frac{1}{a_0}$ y: $kt_{1/2} = \frac{1}{a_0}$

Finalmente: $t_{1/2} = \frac{1}{a_0 k}$ [tiempo] **Dependiente de la cantidad de A**
 Compare con anterior expresión

Orden 2 caso b.- en que: [A] ≠ [B], es decir, a0 ≠ b0



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

Nuevamente, elijo la más conveniente

Se define:

a, b	concentración de A y B a tiempo = t	Remanente
a0, b0	concentración de A y B a tiempo = 0	Inicial
x	concentración consumida, x = a0 - a concentración consumida, x = b0 - b	consumido

A	+	B	⇒	C
x	=	x		
a0 - a	=	b0 - b		

Por estequiometría x = x

Despejando: b = b0 - a0 + a

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k[A]^1[B]^1 = k[a] * [b_0 - a_0 + a]$$

Nota: Única variable a

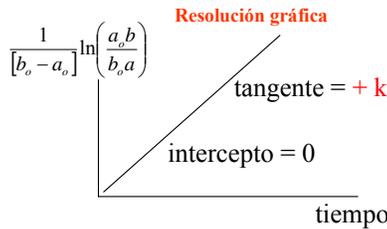
Reordeno: $- \frac{d[A]}{[a] * [b_0 - a_0 + a]} = kdt$

Integración (fracciones parciales)

Resulta, Ley Integral para orden 2b:

$$+ \frac{1}{[b_0 - a_0]} \ln \left(\frac{a_0 b}{b_0 a} \right) = kt$$

y = m x + n
 Ecuación de una recta
 con intercepto = n = 0



No se define t 1/2

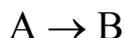
Depende de dos concentraciones

Tarea
 Unidades de k ?

Orden 0 = pseudo orden 1 pseudo orden (n-1)

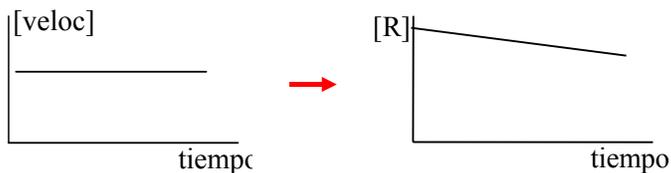
¿Que expresión tiene una reacción de orden cero (0)?

¿Cómo es el comportamiento del reactivo?



$-d[A]/dt = +d[B]/dt = k$?

$v = k [A]^0 = \text{constante}$



Velocidad es constante $v = k [A]^0 = k' = dx/dt = -d[A]/dt$ (**Detrimiento es constante**)
 Siempre, **A disminuye constantemente** (si no, NO habría reacción)

A nivel experimental:

Una reacción de orden n+1, $v = k [A]^1 [B]^n$

Se puede hacer *experimentalmente*, que [A] sea alta, por lo tanto su **variación es poco apreciable** (es como si *¿casi?* constante) Por lo tanto, de orden n+1 se transformó en orden n (se reduce en un orden)

Ejemplo5: De reacción de orden 0:

Inicialmente es una reacción de orden 1 $A \Rightarrow B$ $v = k [A]^1$ (**1 experimental**)
 en la cual hacemos a la concentración de [A] muy elevada, por lo que ya no se puede medir su **variación** de concentración. Se transforma en una pseudo reacción de orden 0 $v = k [A]^0 = k'$

Este es un recurso muy utilizado en cinética, se mantiene **alta** la concentración de una especie dada, con el fin de que su variación en [] no sea medible experimentalmente. (Nota, [A] **igual baja**). La reacción disminuye de grado y, es más fácilmente estudiada. *Se estudia la dependencia en concentración del otro reactivo*

Algo parecido a:

Calcule la cinética del aumento de masa del sistema = elefante
 Cinética = variación de la masa en función del tiempo

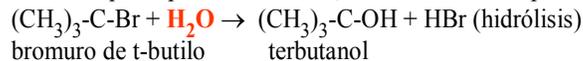


Alcance



Separar o aislar componentes

Ejemplo6: Una reacción de orden 2 que experimentalmente, la convertimos en pseudo orden 1



$$v = k [(\text{CH}_3)_3\text{-C-Br}]^1 [\text{H}_2\text{O}]^1 \Rightarrow v = k' [(\text{CH}_3)_3\text{-C-Br}]^1 [\text{H}_2\text{O}]^0 \text{ si en gran concentración de agua}$$

Orden 3 y superiores

- Existen expresiones integrales tales como las vistas antes $v = k [A]^i [B]^j [C]^k$

- Pero son experimentalmente poco probables (implica el choque de 3 **entes**) (¿Por qué no digo 3 **reactivos**?)

Indique someramente ¿Cuántas posibilidades existen? $A + B + C \rightarrow \text{Producto}$

- Estudio Cinético Normal: Se fija **alta** la concentración de uno de los reactivos y así, se reduce el orden en (n-1) y se investiga cinéticamente el orden respecto del otro reactivo y así, sucesivamente...

En este ejemplo: fijo 2 y mido el restante, luego se alterna

Ordenes fraccionarios Solo en ordenes totales, **NO en parciales**

$$v = k [A]^3 / [B]^2$$

Orden 3/2
(no +1)

$$v = k [A]^1 / [B]^3$$

orden 1/3
(no -2)

$$v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \left(\frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]} \right)}$$

orden ¿?

21

Fin Tratamiento teórico

Determinación experimental de la Cinética

- 1°.- Hacer el experimento cinético
- 2°.- Tratar estos datos experimentales

¿Cómo se determina el orden de una reacción?

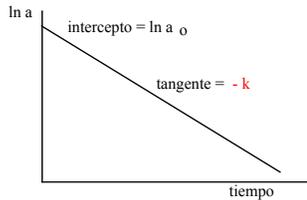
- Método **integral o gráfico** (sin ninguna idea a priori) *graficarlos* (se busca que *ecuaciones* se ajusten a los datos experimentales)
- Método de las **vidas medias** ($a_0 \rightarrow a_0/2$) (poco aplicable)
- Método de las **velocidades iniciales**.
- En **pruebas**. Enunciado del problema indica algo (principalmente unidades de k)

Ya se tienen datos experimentales y todas estas relaciones ¿Cuál es la cinética?

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad t_{1/2} = \frac{1}{a_0 k}$$

$$v = k * [A]^x * [B]^y$$

Orden 1 (pseudo orden 1)



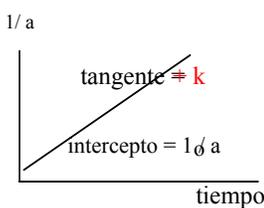
$$a = a_0 e^{-kt}$$

$$v = k * [A]^1$$

Orden 0 (pseudo orden 0)
 $v = k$

Tabla de valores experimentales	
tiempo	moles, [], veloc. etc.
t = 0	a₀
1	
2	
3	

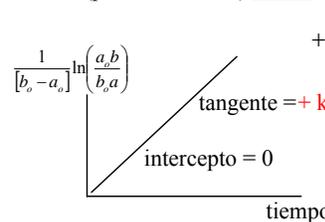
Orden 2 (pseudo orden 2) caso a



$$\frac{1}{a} - \frac{1}{a_0} = kt$$

$$v = k * [A]^2$$

Orden 2 (pseudo orden 2) caso b



$$\frac{1}{[b_0 - a_0]} \ln \left(\frac{a_0 b}{b_0 a} \right) = kt$$

$$v = k * [A]^1 [B]^1$$

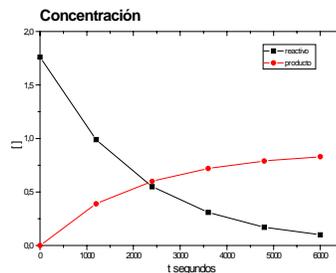
Ejercicio 3 fundamental:

Método integral y gráfico

Para la reacción: $N_2O_5 (g) \rightarrow N_2O_4 (g) + \frac{1}{2} O_2 (g)$ ocurriendo a 45°C
 Determine y/o calcule: **0°** Relación existente entre las velocidades (estequiometría) una vez y nunca más
 1°.- Ecuación de velocidad. 2°.- Orden total. 3°.- Cantidad de O₂ a los 50 minutos

Se han obtenido los siguientes resultados: **O₂ extra** (con fines didácticos)

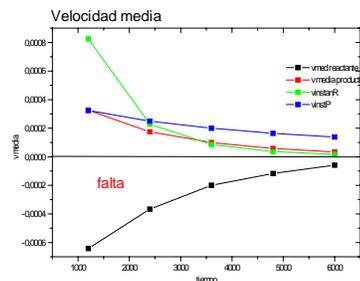
t (seg)	[N ₂ O ₅] M	[O ₂] M	Δ [N ₂ O ₅] / Δt	Δ [O ₂] / Δt
0	1,76	0	- 6,42 10 ⁻⁴	3,25 10 ⁻⁴
1200	0,99	0,39	- 3,67 10 ⁻⁴	1,75 10 ⁻⁴
2400	0,55	0,60	- 2,00 10 ⁻⁴	1,00 10 ⁻⁴
3600	0,31	0,72	- 1,17 10 ⁻⁴	5,83 10 ⁻⁵
4800	0,17	0,79	- 5,83 10 ⁻⁵	3,33 10 ⁻⁵
6000	0,10	0,83		



0°.- Calcule velocidades medias v media react = $\Delta [N_2O_5] / \Delta t = ? = k [N_2O_5]^n$
 v media prod = $\Delta [O_2] / \Delta t$ (didáctica)

Nótese:

- a.- Normalmente se da como dato la [] a tiempo 0 = **a₀**
- b.- Nótese signos
- c.- Velocidad **no** es constante. $v \neq k [A]^0 = k'$ **NO es orden 0** (Para orden 0 debería ser constante $v = k'$)
 Ojo **no dice** que sea de los otros ordenes ¡¡¡¡ (pruebas)
- d.- Nótese, *aproximadamente*: $-\Delta [N_2O_5] / \Delta t = + 2 \Delta [O_2] / \Delta t$
 Y en el límite $\Delta x \dots \dots dx$
 Se verifica que: $v = dx/dt = -d [N_2O_5] / dt = +d [N_2O_4] / dt = + 2 d [O_2] / dt$ (solo **Pregunta 0°**)



Continuación: **Cálculo del orden:** Presumo algún orden superior a 0:

1°.- Ecuación de velocidad. 2°.- Orden total $v_{inst} = dx/dt = k [A]^n$

Datos experimentales deben cumplir o satisfacer las leyes respectivas:

Orden 1 $a = a_0 e^{-kt}$; $\ln(a/a_0) = -kt$ $t_{1/2} = \ln 2 / k$

(Si datos No se ajustan a esta ley)

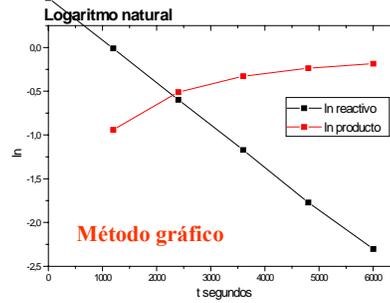
Orden 2 : $[1/a - 1/a_0] = kt$ $t_{1/2} = 1 / [k a_0]$

(caso a, caso fácil)

Si no se ajusta; Orden 2 (la difícil) y sino... ordenes superiores

Gráfico o aplico cada ecuación a los datos experimentales

t [seg]	[N ₂ O ₅] M		Orden 1	
0	1,76 = a ₀		ln(a/a ₀)	ln(a/a ₀) / t
1200	0,99	→	-0,5754	- 4,795 10 ⁻⁴
2400	0,55	→	-1,1632	- 4,85 10 ⁻⁴
3600	0,31	→	-1,7365	- 4,824 10 ⁻⁴
4800	0,17	→	-2,3373	- 4,86 10 ⁻⁴
6000	0,10	→	-2,8679	- 4,78 10 ⁻⁴
			k = 4,824 10⁻⁴	



Método integral y gráfico

Método gráfico

Preg 2. Orden 1
 Preg 2:
 Orden total = 1
 Preg. 1: $v = k [A]^1$
 k correcto

Demostración

Orden 2	
[1/a - 1/a ₀]	1d / t
0,442	3,68 10 ⁻⁴
1,250	5,20 10 ⁻⁴
2,657	7,38 10 ⁻⁴
5,314	1,10 10 ⁻³
9,432	1,57 10 ⁻³
No cte.	

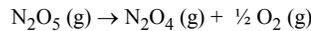
Obviamente si datos se ajustan a orden 1, no se investiga orden 2 (Similarmente, si es orden 1 no puede ser orden 2)

Método gráfico. Es el indicado, graficar cada función (Nota: Existiendo más de una manera de graficar (para orden 1))

25

3°.- Finalmente: [O₂] a los 50 min (3000 [seg]). Aplico ecuación de orden 1 Respuesta = 0,673 M

Gran repaso:



$$v = -d[N_2O_5] / dt = +d[N_2O_4] / dt = +2 d[O_2] / dt = k [N_2O_5]^x$$

$$v = k [N_2O_5]^1 \text{ orden 1 determinado experimentalmente (dados los datos),}$$

$$a = a_0 \exp^{-kt} \quad \text{con } k = 4,824 \cdot 10^{-4} \text{ (unid?) } \quad \text{y } t = 3000 \text{ [segundos]}$$

$$a \text{ (remanente)} = 1,76 \cdot [\exp - (3000 \cdot 4,824 \cdot 10^{-4})] = 1,76 \cdot 0,235 = \mathbf{0,414 [M]} \text{ de } N_2O_5$$

Pero, se pide [O₂]

Estequiometria:

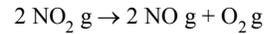
	$N_2O_5 (g) \rightarrow N_2O_4 (g) + \frac{1}{2} O_2 (g)$		
Inicial	1,76	0	0
Reacciona	1,76-x	x	x/2
Remanente	a		

Luego O₂ que queda o remanente es = **0,673 [M]**

26

Ejercicio4:

Determine ecuación de velocidad y/o calcule el orden de la reacción:
Dada la siguiente tabla de valores (tiempo versus []):



Datos iniciales del problema	
t [segundos]	[NO ₂] g [Molar]
0	0,01 = a _o
50	0,00787
100	0,00649
200	0,00481
300	0,00380

$\ln (a/a_o) = - kt$

$\ln (a/a_o)$	Id / t
-0,2395	-4,79 10⁻³
-0,4323	-4,32 10⁻³
-0,7319	-3,66 10 ⁻³
-0,9676	-3,23 10 ⁻³

$[1 / a - 1 / a_o] = kt$

$(1/a-1/a_o)$	Id / t
27,0648	0,541
54,0832	0,541
107,900	0,540
163,158	0,543

Orden 0? $v = k [A]^0 \quad v = k'$ constante (Igual que antes: $\Delta x / \Delta t$)
(-4,26 10⁻⁵ ; -2,76 10⁻⁵ ; -1,68 10⁻⁵ ; -1,01 10⁻⁵)

Orden 1: Grafico o aplico: $a = a_o \exp (- k t)$ (Y si no se ajusta a los datos)

Orden 2: Grafico o aplico: $1/a - 1/a_o = k t$ (Y si no se ajusta a los datos))

Habría que investigar órdenes superiores (Pero, no son esperables)

OJO. 2 avisos.
- Para los flojos
- Cifras significativas

Reacción no tiene cinética de orden 1

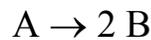
En pruebas valores más coincidentes que estos aún. (**Nótese:** si solo k₁ y k₂ parecieran dar bien)

Para cinética de orden 2: k = : 0,54 ; 0,54 ; 0,54 ; 0,54 (Respectivamente) (**Es** de orden 2)

27

Ejercicio5:

Determine y/o calcule el orden de la reacción dada la siguiente tabla de valores (tiempo versus [])



Datos iniciales del problema			
t [horas]	[A] [Molar]	$\ln (a/a_o)$	Id/t
0	0,01 = a _o		
50	0,00787	-0,2395	- 0,00479
100	0,00619	-0,4796	-0,004796
200	0,00383	-0,9597	-0,004799
300	0,00237	-1,4397	-0,004799

Orden 0? $v = k [A]^0 \quad v = k'$ constante (Nuevamente verificar)

Orden 1 Orden 2

Siempre datos con cifras significativas exageradas

Respuestas: Para cinética de orden 1:

Valores de k = 4,79 10⁻³ ; 4,79 10⁻³ ; 4,80 10⁻³ ; 4,80 10⁻³ (Respectivamente) (**Si** es de orden 1)

En **pruebas** se supone que datos se ajustan a algún comportamiento.

Pero, en un **experimento real siempre** hay que hacer **regresión lineal**

Observar la linealidad de datos experimentales **reales Regresión Lineal**

r = coeficiente de regresión (dependiente n° de datos) $r \rightarrow 1$ (recta perfecta) ($\pm 0,999$ (valor absoluto))

Calculadoras actuales: $y = mx + n$ dan : r, m, n, x e \hat{y} inferido (tongo)

Paréntesis, estadística

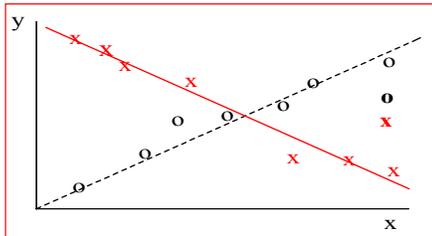
28

Método de los Mínimos Cuadrados. Regresión lineal o polinomial

Alcance

Un **comportamiento experimental** cualquiera realizado en el laboratorio, significa medir la variación de alguna variable dependiente (intensidad de color, Absorbancia, pH, [concentración], etc), en función de otra variable independiente (tiempo, [concentración], volumen, Temperatura, etc.)

Realizadas las experiencias y tomados los puntos experimentales, normalmente se grafica la ordenada (y) versus la abscisa (x) y **puede**, que encuentre el comportamiento mostrado en la figura siguiente. Comportamiento que Ud. asigna como **lineal**.



Ecuación del tipo. $y = a x + b$

En que: **a** = pendiente

b = intercepto

o corresponden a una pendiente positiva

x corresponden a una pendiente negativa

-¿Pasa por el origen?

-¿Cuáles datos están errados?

1°.- Observando los puntos experimentales, existen algunos que se alejan de la linealidad y por lo tanto, Ud. mediante su **criterio** puede **descartar**.

2.- Para los demás puntos, deberá ahora encontrar la “**mejor**” curva (o recta) que se ajuste al comportamiento experimental lineal observado

Para ello **Método de los mínimos cuadrados** (cualquier calculadora medianamente moderna).

Consiste en calcular varios parámetros de la recta

Más importante **r**, **coeficiente de regresión lineal**. Posteriormente, la pendiente (a); el intercepto (b); en algunos casos, determinar el valor de \hat{y} (y tongo) (también x tongo) **inferidos** de la curva.

29

Primero y el mas importante, r (coeficiente de regresión). Justeza o bondad del ajuste.

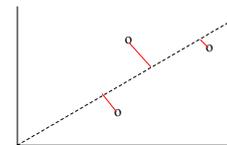
Alcance

r varía entre 0 y |1,0| (módulo). Entre más cercano a 1 resulta, más lineal es el comportamiento de los puntos experimentales observados (más cercanos a la recta). Por ello **coeficiente de regresión lineal**

Existen tablas que relacionan el valor mínimo que debe tener **r** para la población de **(n-1)** datos ingresados, según el grado de **confidencia** deseado (95%, 99% etc.).

Se define como: $r = a * a'$

Siendo (**a**) la pendiente de la curva (recta) estudiada y (**a'**) la pendiente de la curva (recta) normal o perpendicular a ella. **r** es una medida de la distancia de los puntos experimentales a la mejor curva. A < distancia r más cerca de |1| (valor absoluto)



Algoritmo Matemático

(ecuación 1) $y = a x + b$ (/ x, se obtiene): (ecuación 2): $x y = a x^2 + b x$

Sumatoria sobre todos los puntos.

(ecuación 1) $\sum y = a \sum x + n b$ (ecuación 2) $\sum (x y) = a \sum (x^2) + b \sum x$

despejando de ecuación 1 $b = [\sum y - a \sum x] / n$ en ecuación 2

$$a = \text{pendiente de la curva} = \frac{\{ n \sum (x y) - \sum x \sum y \}}{\{ n \sum (x^2) - (\sum x)^2 \}}$$

$$b = \text{intercepto} = [\sum y - a \sum x] / n$$

Por su parte: $a' = \text{pendiente curva normal} = \frac{\{ n \sum (x y) - \sum x \sum y \}}{\{ n \sum (y^2) - (\sum y)^2 \}}$

Luego, después de ingresar los pares de datos se pide el parámetro **r**, el cual le indicará la **bondad de su ajuste**.

Si se encuentra conforme con el valor, puede solicitar los demás parámetros.

Algoritmos matemáticos para demás comportamientos experimentales **no lineales**, ya sean: exponenciales o polinomiales (es decir, **curvas** de distinto grado) son relativamente similares a este.

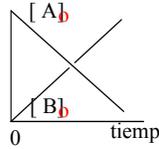
30

Recuerdo: Comportamiento de curvas es mejor descrito por **velocidades instantáneas** que por **velocidades medias**.

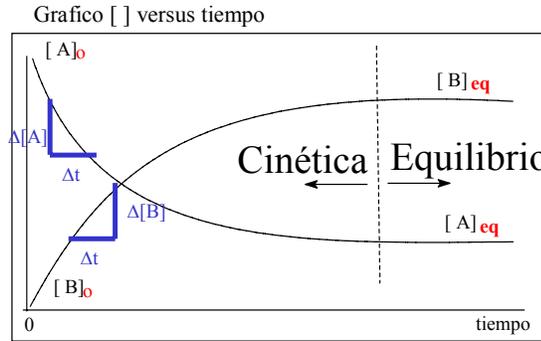
La pendiente va cambiando punto a punto.,

Alcance

Pero que ocurre, justamente al inicio??



Velocidades medias tan buenas como instantáneas



Método de las velocidades iniciales (curvas, asemejan líneas)

1º punto: Velocidades medias iniciales tan buenas como v instantáneas

2º punto: Elegir adecuadamente las [] iniciales de reactivos → →

Método de velocidades iniciales

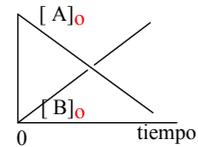
Dado: $a A + b B + c C \rightarrow P$ se tiene $v = k [A]^x [B]^y [C]^z$

Antes de realizar los experimentos cinéticos, se **diseñan** las distintas experiencias cinéticas **variando adecuadamente** la [] de cada reactivo y, se hacen las experiencias y se mide la velocidad experim. en c / caso.

	Ao	Bo	Co	Veloc.
Exp. 1	2	2	3	6
Exp. 2	2	1	3	3
Exp. 3	1	2	3	3
Exp. 4	1	2	1	3

[] y velocidades iniciales (sin unidades)

$$v = [\Delta x / \Delta t] \text{ iniciales}$$



Nótese la relación existente entre los valores de las concentraciones de reactivos entre experimentos dados. Algunas concentraciones iniciales de reactivos se hicieron iguales.

Es claro que dividiendo las **adecuadas** (v_i / v_j) se obtiene el orden en cada caso:

$$v_i = k [A_i]^x [B_i]^y [C_i]^z \quad v_1/v_2 = 2 = [2/1]^y \quad v_1/v_3 = 2 = [2/1]^x \quad v_3/v_4 = 1 = [3/1]^z$$

$$v_j = k [A_j]^x [B_j]^y [C_j]^z \quad y = 1 \quad x = 1 \quad z = 0$$

Así.. $v = k [A]^1 [B]^1 [C]^0$ (orden parcial y total)
 $v = k [A]^1 [B]^1$

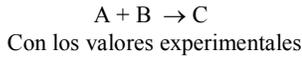
Establecidos los órdenes, se aplica la ecuación diferencial obtenida a cualquiera de los 4 experimentos (en realidad a todos para evitar errores) para calcular el valor de k cinética específica

Tendrían que resultar 4 valores de k (relativa o exactamente) iguales.

$$k_i = 1,5 ; 1,5 ; 1,5 ; 1,5 \text{ [unidades arbitrarias]} \quad v = 1,5 [A]^1 [B]^1$$

Tarea. ¿Cuál es la unidad de k?

Ejercicio6: Para la reacción:



	A [M]	B [M]	Veloc. Inicial [M / s]
Exp. 1	0,1	0,1	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Exp. 2	0,1	0,2	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Exp. 3	0,2	0,1	$1,6 \cdot 10^{-5}$

Calcule y/o infiera: **a.-** La ley o ecuación de velocidad, **b.-** el valor de la constante cinética, **k** **c.-** la velocidad de la reacción cuando $[A] = 0,05 [M]$ y $[B] = 0,1 [M]$

a.- $v = k [A]^x [B]^y$ con $v_1/v_2 = 1 = [0,5]^y$ luego $y = 0$ con $v_1/v_3 = 0,25 = [0,5]^x$ luego $x = 2$

Por lo tanto: $v = k [A]^2 [B]^0 = k [A]^2$ **No depende de B** (ver exp. 1 y 2)

b.- Respectivamente: $k = 4 \cdot 10^{-3}$; $4 \cdot 10^{-3}$; $4 \cdot 10^{-3} [1 / M s]$ **c.-** $v = 4 \cdot 10^{-3} [1 / M s] [0,05 [M]]^2 = 10^{-5} [M/s]$

Ejercicio7: Dada una reacción dependiente del pH. Calcule o infiera: Ecuación de velocidad y k

Exper.	$[H^+] M$	$V_i [M/s]$
1	0,05	$6,4 \cdot 10^{-7}$
2	0,1	$3,2 \cdot 10^{-7}$
3	0,2	$1,6 \cdot 10^{-7}$

$v = k [H^+]^n$ $v_2/v_1 = 0,5 = [2]^n$ luego $n = -1$
 $v_3/v_2 = 0,5 = [2]^n$ luego $n = -1$
 $v_3/v_1 = 0,25 = [4]^n$ luego $n = -1$
 Por lo tanto: $v = k [H^+]^{-1} = k / [H^+]$ $k = 3,2 \cdot 10^{-8} [M/s]$

Matemáticas $10^3 = 1000$ luego: $3 = \log_{base 10} 1000$ $2^3 = 8$ luego: $3 = \log_{base 2} 8$

Extra:

$a^x = y$ luego: $x = \log_{base a} y$

Cambio de base:

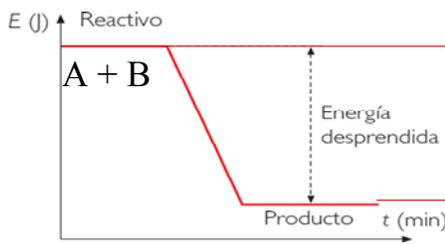
$\log_{base a} b = (\log_{base c} b / \log_{base c} a)$

Efecto de la temperatura sobre k

Energía de activación, E_a
Ecuación de Arrhenius

Termoquímica

Si $\Delta H < 0$ y si $\Delta S > 0$
Espontáneo



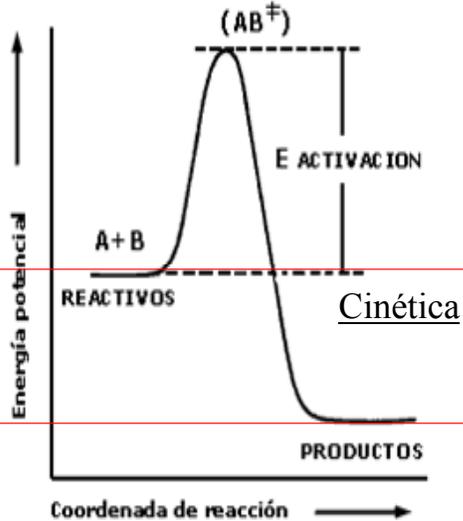
Barrera de energía

Energía de activación, E_a = Mínimo a superar para que moléculas de reactivos se conviertan en productos

Mirada clásica. *Deseo presentar también la siguiente idea*

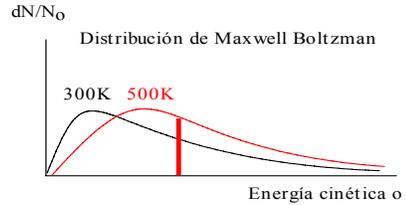
Afortunadamente existe E_a , porque sino todas reacciones exotérmicas y espontáneas serían rapidísimas

AB^\ddagger = **Complejo activado o Estado de transición**
= Entidad termodinámica ú ordenación **transitoria** de átomos con alta energía
(No son reactivos y no son aún productos)



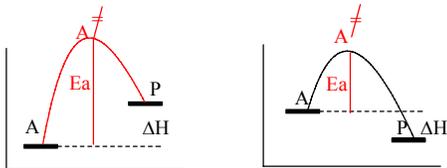
T Cinet Molec. Población es función de la temperatura (gases o grandes poblaciones).
(Distribución de Maxwell Boltzman)

$T_1 < T_2$	
	o
o	ooo
ooo	oooo
ooooo	oooooo



- A > temperatura existe una mayor fracción de moléculas con Energía dada suficiente como para reaccionar (Se sabe que cuando la T sube 10° la k cinética sube en un factor de 2 a 5)
- Esta fracción de moléculas **energizadas** son justamente las que **reaccionan para dar productos** (no las que tienen baja energía). Por lo tanto, una fracción de ellas desaparece.
- Como la distribución debe mantenerse, una **nueva fracción** de moléculas de baja energía se energizan.
- Así aún a bajas T existiría una fracción de moléculas con energía suficiente como para dar productos y la velocidad siempre sería baja o alta. Pero, todas llegarían a productos.

Existe una barrera de energía (**Energía de activación, Ea** = un mínimo a superar para participar en el proceso.) Este mínimo es necesario.

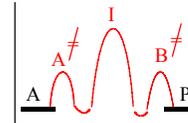


Endotérmicas:
 Necesita Q (+q) y Ea

Exotérmicas:
 Desprende Q (-q) y también "chispa"

A^\ddagger = **complejo activado** = Entidad termodinámica ú ordenación **transitoria** de átomos con alta energía

I = **Intermediario de reacción**, t ½ más elevada, aislable ?



35

Ecuación de Arrhenius:

$$k = A \exp \left[- \left(\frac{Ea}{RT} \right) \right]$$

- Donde: **A** Factor pre-exponencial $A = p * z$
p Factor estérico
z frecuencia de choques
Ea Energía de activación
R 1,987 [cal/mol K] ≈ 2 [cal/mol K]

A una temperatura T dada : > k si < Ea
 A una Ea dada : > k si > T

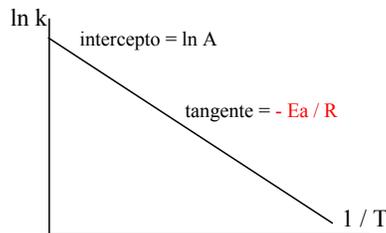
Sean Endotérmicas o Exotérmicas. (**Cinética** no Termodinámica). Mayor velocidad si > Temperatura
 ¿Cómo era el efecto de la temperatura en Termoquímica?

Determinación gráfica de Ea

Aplicando logaritmo natural a la expresión anterior

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT}$$

y = n + mx
 Ecuación de una **recta**



O similarmente, cuando una **misma reacción** a dos temperaturas diferentes

Con: $k_1 = A e^{-Ea / R T_1}$ $\frac{k_1}{k_2} = \exp \left\{ \frac{-Ea}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \right\}$ $\ln \left(\frac{k_1}{k_2} \right) = - \frac{Ea}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 * T_2} \right)$
 y $k_2 = A e^{-Ea / R T_2}$

Se puede construir una recta, con solo 2 puntos experimentales

36

2º teoría. **Teoría del complejo activado o del estado de transición (≠)**



$$K_{eq}^\ddagger = \frac{[A...B]^\ddagger}{[A] \cdot [B]}$$

velocidad = P * [#] Dada por [#] de especies activas o excitadas

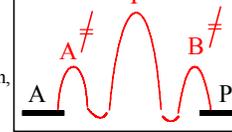
[#] = número de # que **desaparecen** / (volumen * tiempo)

$P = k T / h$ k = constante de Boltzman, h = constante de Plank, T = Temperatura absoluta

$$v = P \cdot [\#] = k T / h = (k T / h) K_{eq}^\ddagger [A] [B]$$

Compare con: $v = k [A]^n [B]^m$ (Expresión diferencial general)

Alcance



A^\ddagger = complejo activado.
($t_{1/2} \approx 10^{-13}$ seg.)
 I = Intermediario de reacción,
 $t_{1/2} >$, aislable.

Nuestra k cinética es
 $= (k T / h) K_{eq}^\ddagger$

Por otro lado: $K_{eq}^\ddagger = \exp [-\Delta G^{\ddagger} / RT]$ y reemplazando en ella: $\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$

$$K_{eq}^\ddagger = \exp [+ \Delta S^{\ddagger} / R] \cdot e [-\Delta H^{\ddagger} / RT]$$

Reemplazando esta K_{eq}^\ddagger en la ecuación de velocidad anterior

Resulta finalmente:

$$v = (k T / h) \cdot e [+ \Delta S^{\ddagger} / R] \cdot e [-\Delta H^{\ddagger} / RT] \cdot [A] [B]$$

Compare con expresión diferencial, $v = k_{cinética} \cdot [A]^n [B]^m$

(Si se incluye Arrhenius, Teor. Choques) $k_{cinética} = A \cdot e^{-E_a / RT}$

Comparando término a término (ambas teorías):

A (factor pre-exponencial) = $(k T / h) \cdot e [+ \Delta S^{\ddagger} / R]$

A es proporcional a la **Temperatura** y a (ΔS^{\ddagger}) (Cambio entrópico del complejo activado)

$A = p$ (factor estérico) * z (frecuencia de choques) (x teoría de choques)

E_a es muy similar a (ΔH^{\ddagger}) (Cambio entálpico del complejo activado)

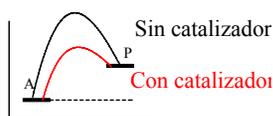
Término: $e^{-E_a / RT}$ = (número de complejos activados, #) / (número de moléculas reaccionantes)

37

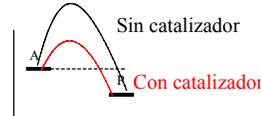
Efecto del catalizador. Catálisis

- **Aumentar** la velocidad (existen inhibidores)
- **Sin aparecer** en la reacción global estequiométrica ni en la ecuación de velocidad, (no K , ni k)
- Su función es proporcionar **caminos alternativos** al proceso (formando un complejo intermediario de $< E_a, > \Delta S^{\ddagger}$) que en la reacción sin catalizar, **dirigen y orientan** la reacción.
- Permanecen **inalterados** pero, **envejecen** o se **envenenan**.
- Se utilizan en bajas concentraciones

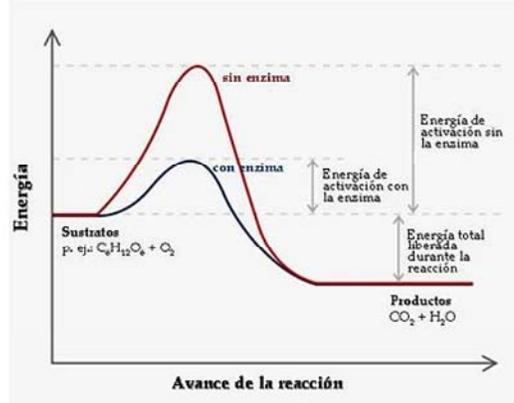
Reacción endotérmica



Reacción exotérmica



“Este resbalín”



38