



**UNIVERSIDAD DE MATANZAS  
"CAMILO CIENFUEGOS"  
FACULTAD DE INGENIERIAS QUÍMICA – MECANICA.**

# **MONOGRAFÍA**

**APRENDER CINÉTICA QUÍMICA  
2<sup>da</sup> Parte**

Dr. Andrés Hassán Hernández  
Departamento de Química e Ingeniería Química.

**Noviembre, 2007**

## **Aprende Cinética Química. 2da parte.**

**Dr. Andrés Hassán Hernández. Profesor Titular.  
Departamento de Química e Ingeniería Química. Facultad de Química Mecánica.  
Universidad de Matanzas “ Camilo Cienfuegos”. Matanzas, Cuba.**

### **TEMÁTICA.**

#### **II.1. Introducción.**

#### **II.2. Métodos Cinéticos Experimentales. El método de la propiedad física.**

##### **II.2.1. Requisitos de la propiedad física.**

##### **II.2.2. Métodos en que se desconoce la lectura final.**

##### **II.3.1. Reacciones complejas. Tratamiento cinético.**

##### **II.3.2. Método del estado estacionario.**

##### **II.3.3. Balance de materiales en reacciones complejas.**

##### **II.3.4. Tratamiento cinético de las reacciones complejas a volumen y temperatura constante.**

###### **II.3.4.1. Reacciones reversibles**

###### **II.3.4.2. Reacciones Paralelas o competitivas.**

###### **II.3.4.3. Reacciones Consecutivas o en serie.**

#### **Conclusiones.**

#### **Bibliografía**

#### **II.1. Introducción.**

La cinética de una reacción no es posible establecerla a partir de la ecuación estequiométrica de la misma. Por el contrario, requiere de un riguroso estudio experimental. Por otra parte, según ha sido analizado, la velocidad de una reacción puede usualmente ser calculada a partir de la determinación concentración tiempo de un reaccionante o producto y esto conlleva el empleo de una técnica de análisis cuantitativo que no siempre se puede llevar a efecto, por las dificultades experimentales que puede entrañar. Afortunadamente existen métodos cinéticos que no requieren de estas mediciones generalmente complejas y que usualmente consumen largo tiempo de experimentación.

#### **II.2. Métodos Cinéticos Experimentales. El método de la propiedad física.**

En general los procedimientos pueden ser clasificados en métodos químicos y físicos. Los métodos químicos implican el uso de las técnicas analíticas comunes como son la volumetría y gravimetría entre otras, para determinar la concentración presente en el sistema de reacción de uno de los reactantes o productos. La ventaja fundamental de estos métodos es que permiten obtener datos experimentales directos de la concentración en el tiempo Sin embargo, esto plantea una de sus principales limitaciones, ya que como es evidente, el método empleado tiene que ser más rápido que la reacción estudiada. De no ser así, esta debe ser detenida, por enfriamiento rápido, adición de un inhibidor o remoción del catalizador o uno de los reactantes..

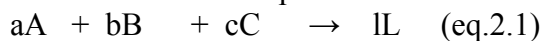
Sin embargo los métodos físicos suelen ser más convenientes. Estos, están basados en la medición de una propiedad física de la mezcla de reacción que cambie a medida que la reacción progresa. Por ello debe haber una diferencia significativa en cuanto a la contribución a la propiedad seleccionada, de los reactantes y productos. Las propiedades

físicas más utilizadas son las mediciones de presión, la dilatometría o cambio en el volumen, métodos ópticos, como la polarimetría, la refractometría y la colorimetría entre otros. Es factible en principio emplear cualquier propiedad física para estudiar la cinética de una reacción, como pueden ser la conductividad, el calor de reacción y muchos más. Estos métodos tienen numerosas ventajas como son su rapidez, la facilidad de medición de la propiedad y su control, mediante instrumentos automatizados desde el seno de la reacción, por lo que no requieren de muestreo, eliminando una fuente importante de errores. No son métodos que influyan sobre la reacción. Sin embargo, poseen dos limitaciones importantes. No permiten obtener valores directos de concentración y pueden llevar a amplificar los errores debido a que los productos de reacciones colaterales no tomadas en cuenta pueden influir sobre el valor de la propiedad medida, como puede ser la coloración de impurezas presentes en una determinación colorimétrica. Por ello, para un estudio completo de una reacción es importante aplicar varios métodos para evitar estas situaciones analizadas. Por ello es muy importante verificar la estequiometría de la reacción para tener la certeza de que los productos obtenidos coinciden con la reacción estudiada.

### II.2.1. Requisitos de la propiedad física.

Como fue señalado anteriormente el requisito primordial es que la propiedad objeto de medición debe diferir significativamente en reactantes y productos. Por otra parte, la propiedad debe variar en relación sencilla con la concentración. La manera más simple es que esta propiedad sea función lineal de la concentración. Ejemplo de ello son la presión, la conductividad eléctrica, densidad óptica, rotación de la luz polarizada, entre otras. Cuando se emplean disoluciones diluidas es posible además utilizar propiedades como el índice de refracción, volumen específico y presión de vapor entre otros.

Para ilustrar el método se puede analizar una reacción general como sigue:



Se considera que la reacción ocurre hasta su completamiento y L incluye todos los productos.

Si se considera que  $\lambda$  es la propiedad física que va a ser medida en el tiempo entonces:

$$\lambda = \lambda_M + \lambda_A + \lambda_B + \lambda_C + \lambda_L ; \quad (\text{Ec 2.1})$$

siendo  $\lambda_M$  la contribución del medio.

Si existe una relación lineal de la propiedad medida para los reactantes y productos con la concentración entonces:

$$\lambda_i = k_i C_i \quad (\text{Ec.2.2}),$$

donde  $k_i$  es la constante de proporcionalidad correspondiente.

Si se consideran las concentraciones iniciales como  $C_{A_0}$ ,  $C_{B_0}$ ,  $C_{C_0}$ , respectivamente, asumiendo que A es la sustancia limitante y que en un tiempo t reaccionan x equivalentes, entonces.:

$$\lambda = \lambda_M + k_A(C_{A_0} - ax) + k_B(C_{B_0} - bx) + k_C(C_{C_0} - cx) + k_Llx \quad (\text{Ec.2.3})$$

mientras que: para  $t = 0$

$$\lambda_0 = \lambda_M + k_A C_{A_0} + k_B C_{B_0} + k_C C_{C_0}; \quad (\text{Ec.2.4})$$

para  $t =$

de modo que al cabo de un tiempo suficientemente largo como para considerar finalizada la reacción:

$$M \quad k_B C_{B_0} + bC_{A_0}/a \quad k_C C_{C_0} + cC_{A_0}/a \quad k_L l.C_{A_0}/a \quad (\text{Ec.2.5})$$

Por lo que:

$$o \quad k_L \frac{l.C_{A_0}}{a} + k_A C_{A_0} + k_B \frac{bC_{A_0}}{a} + k_C \frac{c.C_{A_0}}{a}; \text{ y:} \quad (\text{Ec. 2.6})$$

$$o \quad k_L l x + k_A a l + k_B b x + k_C c x \quad (\text{Ec.2.7})$$

; sacando factor común y agrupando términos:

$$o \quad x k \quad (\text{Ec. 2.8})$$

finalmente se obtienen las siguientes relaciones:

$$\frac{ax}{C_{A_0}} = \frac{o}{C_{A_0}} \quad (\text{Ec.2.9})$$

$$\frac{C_{A_0}}{C_{A_0}} = \frac{o}{ax} \quad (\text{Ec.2.10})$$

Lo que da:

$$\frac{C_{A_0}}{C_A} = \frac{o}{C_A} \quad (\text{Ec.2.11})$$

También es posible expresar las concentraciones de B y C en función de la variable medida:

$$\frac{C_{B_0}}{C_B} = \frac{C_{B_0}/C_{A_0} + o}{C_{B_0}/C_{A_0} + o + b/a + o} \quad (\text{Ec.2.12})$$

De modo que puede ser estudiada la cinética de una reacción mediante la determinación de una propiedad física y el tratamiento de los datos experimentales se realiza de modo similar mediante el método integral o cualquier otro. La desventaja que se puede si se observan las relaciones obtenidas es que se requiere realizar mediciones de la propiedad hasta la conclusión de la relación para de esta manera poder determinar  $\lambda_0$ .

Esta dificultad puede ser resuelta aplicando el método de Guggenheim que será analizado a continuación.

### II.2.2. Métodos en que se desconoce la lectura final.

Guggenheim desarrolló un método en que es posible determinar la cinética de una reacción de primer orden donde se determina la concentración que ha reaccionado directamente ( $x$ ) y donde no se conoce la concentración inicial o la concentración final no ha sido determinada. Este procedimiento es aplicable a reacciones de primer orden en que no es posible hacer mediciones hasta la conclusión de la reacción o hasta que el equilibrio se alcance. Para ello se requiere mediciones de tiempo,  $t_1, t_2, \dots, t_1 + \Delta, t_2 + \Delta$ , donde  $\Delta$  es un incremento constante de tiempo.

Para una ecuación de primer orden se cumple:

$$\frac{C_{Ao}}{C_A} = kt \quad (\text{Ec.2.13})$$

; aplicando el método de la propiedad física a una reacción de primer orden, se tiene que a tiempo  $t_1$  se cumplirá:

$$\lambda_1 = \frac{C_{Ao}}{C_A} = e^{-kt_1} \quad ; \quad (\text{Ec. 2.14})$$

Siendo  $\lambda_1$  y  $\lambda_1'$  los valores de la propiedad física medidas a  $t_1$  y  $t_1 + \Delta$  respectivamente. Si se restan ambas ecuaciones:

$$\lambda_1 - \lambda_1' = e^{-kt_1} - e^{-k(t_1 + \Delta)} \quad (\text{Ec.2.15})$$

$$kt_1 \ln \frac{\lambda_1 - \lambda_1'}{\lambda_1} = \ln \left( 1 - e^{-k\Delta} \right) \quad \text{constante.}$$

La ecuación anterior es válida para cualquier tiempo de modo que puede generalizarse:

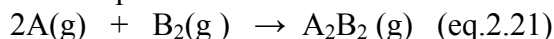
$$kt \ln \frac{\lambda_1 - \lambda_1'}{\lambda_1} = \ln \left( 1 - e^{-k\Delta} \right) \quad \text{constante} \quad (\text{Ec.2.16})$$

Esta ecuación sólo será válida para reacciones simples de primer orden. En caso de que las reacciones sean complejas como puedan ser una reacción reversible o paralela de primer orden entonces por este método sólo se obtienen velocidades aparentes. El intervalo  $\Delta$  de tiempo debe ser dos o tres veces mayor que el  $t_{1/2}$  para que los resultados sean precisos. De modo que al graficar  $\log(\lambda_1 - \lambda_1')$  contra el tiempo se obtiene una recta de pendiente  $-k/2,303$ . De aquí se obtiene la constante de velocidad, que da un resultado similar a si se hubiera considerado teniendo el valor de la propiedad medida a tiempo infinito. De esta forma se resuelve la dificultad de tener que medir la propiedad al finalizar la reacción usando el método de Guggenheim.

### II.3.1. Reacciones complejas. Tratamiento cinético.

En su generalidad una ecuación química representa el cambio neto resultante de una reacción. De modo que en general, la mayoría de las reacciones químicas en general es posible representarlas mediante un mecanismo que comprende un grupo de etapas elementales que en su conjunto dan lugar al cambio químico representado por la ecuación.

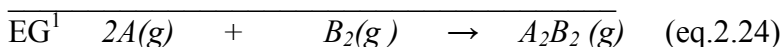
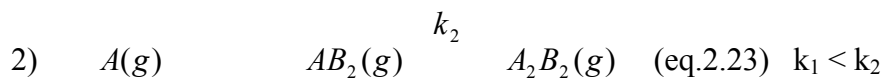
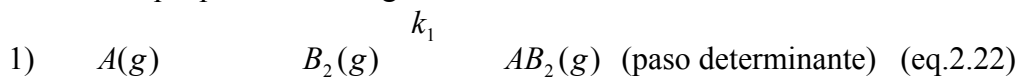
Lo anterior se puede ilustrar utilizando una ecuación hipotética:



Experimentalmente fue determinada la ley de velocidad para esta reacción y resultó:

$$r = k \cdot c_A c_{B_2} \quad (\text{Ec.2.21})$$

Por lo cual se puede descartar que la reacción sea elemental ya que por una parte, la ecuación estequiométrica no se corresponde con la ley de velocidad y además, es muy poco probable que en esta reacción se produzca una colisión de dos átomos de A con B<sub>2</sub> de forma simultánea. De modo que el cambio químico debe ser representado por un mecanismo que puede ser el siguiente:



El mecanismo anterior consta de dos etapas elementales, cuya suma da la reacción global planteada, de modo que se ajusta a esta desde el punto de vista estequiométrico. Por otra parte, la ley de velocidad se corresponde con la etapa 1, por lo cual a esta se le denomina paso o etapa determinante. Es común encontrar en los textos que se indique que la etapa más lenta del mecanismo es la etapa determinante, lo cual es un error carente de rigor científico, puesto que la velocidad de reacción como hemos visto depende de la concentración de los reaccionantes y esta no se mantiene constante sino que va decreciendo a medida que la concentración de estos va disminuyendo, por lo tanto, la rapidez o lentitud de una etapa no está determinada por la etapa en sí, sino por la concentración de la especie influyente en la velocidad de reacción, por lo que una etapa puede ser muy rápida inicialmente pero a medida que decrece la concentración del reaccionante que influye en la misma, esta decrece notablemente. El paso determinante por tanto hay que determinarlo no por la rapidez o lentitud de la etapa, sino por el valor de la constante específica de velocidad de la misma, que en el paso determinante es la que posee el menor valor y esta si no depende del tiempo de reacción, sino que depende en una reacción dada sólo de la temperatura. Por lo que podemos asegurar que la etapa 1 es la determinante en el mecanismo anterior porque  $k_1 < k_2$ .

Indudablemente que el tratamiento cinético de una reacción estará determinado por las características de la reacción. Sin embargo cuando se trata de una reacción compleja, independientemente de su naturaleza es importante considerar las siguientes reglas:

1. Planteo de la ecuación química y su mecanismo.

Tomemos como ejemplo una reacción reversible del tipo:

---

<sup>1</sup> Ecuación Global.

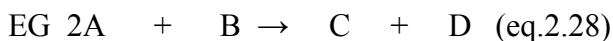
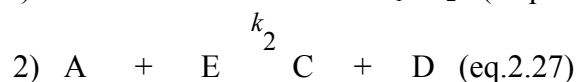
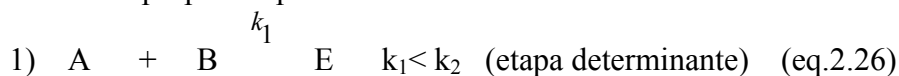


Para establecer el mecanismo de la reacción es muy importante su estudio experimental e identificar las especies que pueden presentarse durante el transcurso y al completarse la misma.

El mecanismo propuesto debe estar en correspondencia tanto con la estequiometría de la reacción global (la suma de sus etapas elementales debe ser idéntica a la global) como con su comportamiento cinético experimental, de modo que si existe un paso determinante (el de la menor constante específica de velocidad), los coeficientes de los reaccionantes en esta ecuación, sean iguales a los exponentes de las concentraciones respectivas en la ley de velocidad.

Tomando en consideración lo anterior se tiene:

Mecanismo propuesto para la reacción:



Nótese que en el mecanismo propuesto, la especie E es un intermediario, de modo que se forma en la primera etapa y desaparece en la segunda, por lo que no aparece en la ecuación química del proceso neto.

Por lo tanto como la etapa determinante es una etapa elemental entonces la ley de velocidad para la reacción será:

$$r = k_1 c_A \cdot c_B \quad (\text{Ec.2.22})$$

Observe que los coeficientes de A y B coinciden con los órdenes respectivos.

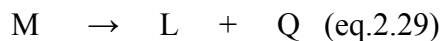
### II.3.2. Método del estado estacionario.

La ley de velocidad de una reacción puede variar en dependencia de las condiciones en que esta se desarrolle. Veamos a continuación un ejemplo de una reacción cuyo comportamiento cinético va a depender de si esta se efectúa con una elevada concentración inicial del reaccionante o por el contrario, si se parte de una concentración moderada. Para el análisis cinético de esta reacción se hará uso del método del estado estacionario.

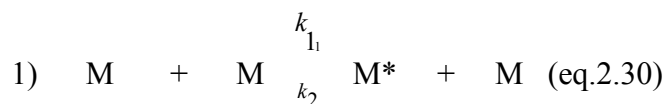
A menudo se encuentran reacciones en las que se producen intermediarios muy reactivos y debido a ello se puede considerar que en todo momento la concentración de esta especie es muy baja lo que permite un tratamiento que simplifica el estudio cinético de estas reacciones.

Ejemplo:

Considere la reacción:



Cuyo mecanismo se puede considerar como sigue:





En este caso se puede plantear como ecuación cinética del paso 1:

$$\frac{dM}{dt} = k_1 M^2 - k_2 M^* M \quad (\text{Ec.2.23})$$

La velocidad de formación del intermediario reactivo  $M^*$  será:

$$\frac{dM^*}{dt} = k_3 M^* - k_1 M^2 - k_2 M^* M \quad (\text{Ec.2.24})$$

Como la concentración de  $M^*$  por ser intermediario reactivo se puede considerar que se mantiene muy baja, y prácticamente constante, la ecuación anterior puede igualarse a cero según:

$$k_3 M^* - k_1 M^2 - k_2 M^* M = 0 \quad (\text{Ec.2.25}) \quad ; \quad \text{despejando } M^* \text{ quedaría:}$$

$$M^* = \frac{k_1 M^2}{k_2 M + k_3} \quad (2.26) \quad ; \quad \text{sustituyendo a } M^* \text{ en la ecuación (2.24)}$$

$$\frac{dM}{dt} = k_1 M^2 - k_2 M \frac{k_1 M^2}{k_2 M + k_3} \quad (\text{Ec.2.25})$$

$$\frac{dM}{dt} = \frac{k_1 k_2 M^3 - k_1 k_2 M^3 - k_1 k_3 M^2}{k_2 M + k_3} \quad (\text{Ec.2.26})$$

$$\frac{dM}{dt} = \frac{k_1 k_3 M^2}{k_2 M + k_3} \quad (\text{Ec.2.27})$$

De modo que si la concentración de  $M$  es alta, entonces la reacción sigue una cinética de primer orden .pues se puede desprejciar  $k_3$  en la ecuación anterior.

$$\frac{dM}{dt} = k M \quad (\text{Ec.2.28})$$

Mientras que a altas concentraciones sigue una cinética de segundo orden.:

$$\frac{dM}{dt} = k M^2 \quad (\text{Ec.2.29})$$

De modo que en una reacción compleja, un cambio en las condiciones de reacción puede dar lugar a un cambio en la cinética de la misma, como ya había sido apuntado.

### II.3.3.. Balance de materiales en reacciones complejas.

En el trabajo ingenieril, el balance de masa juega un papel esencial para el estudio de diferentes procesos. En el caso del estudio cinético de una reacción igualmente es un aspecto esencial a tener en cuenta para poder cumplimentar uno de los objetivos esenciales de la cinética química, que es poder determinar la data completa concentración-tiempo para reaccionantes y productos. Para efectuar el balance de masa se debe proceder de modo organizado y sistemático para evitar errores que pueden llevar a un fracaso en el estudio cinético desarrollado.

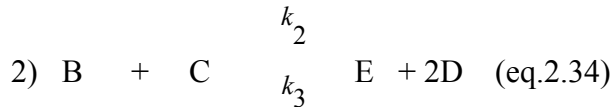
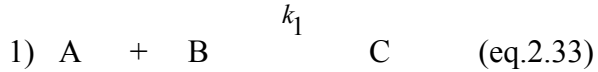


Para ello hay que tomar en cuenta no solo la ecuación global de la reacción sino su mecanismo.

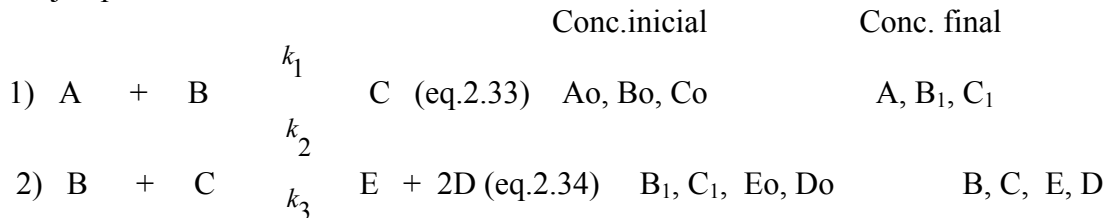
Pongamos por ejemplo una reacción cualquiera:



Cuyo mecanismo es el siguiente:



Una vez identificado el mecanismo se numera cada una de las etapas elementales y se denotan las concentraciones iniciales de reaccionantes y productos mediante la fórmula con un subíndice "o" y las concentraciones finales en la etapa denotándolo con un subíndice indicativo del número de la etapa si la especie vuelve a aparecer o solo con la fórmula en caso de que no aparezca más. Vea que las etapas sucesivas, la concentración inicial de los reaccionantes será la final de la etapa anterior si participó en ella. Observe el ejemplo.



Para efectuar el balance es necesario expresarlo sólo en función de las concentraciones medibles, que son las iniciales y finales, de modo que en este ejemplo se deben tratar eliminar las concentraciones intermedias que aparecen en las etapas. Siguiendo la estequiometría de las mismas es posible relacionar las concentraciones de reaccionantes y productos entre sí.

Para la primera etapa, se tiene que la concentración de A que reacciona será:

$$A_o - A \quad (\text{Ec.2.30})$$

de modo que la concentración de A que ha reaccionado sea positiva, ya que A decrece con el transcurso de la reacción por tratarse de un reaccionante..Observe que cuando se trata de un producto, como es el caso de C, la concentración de este crece y por eso se escribe primero la concentración final, para que las concentraciones den positivas., de modo que se puede plantear:

$$1) A_o - A = B_o - B_1 = C_1 - C_o \quad (\text{Ec.2.31})$$

$$\text{En que: } C_1 = A_o - A + C_o \quad (\text{Ec.2.32})$$

$$\text{Mientras que: } B_1 = B_o + A - A_o \quad (\text{Ec.2.33})$$

para la etapa 2:

$$2) B_1 - B = C_1 - C = E - E_0 = \frac{D}{2} \frac{D_0}{2} \quad (\text{Ec.2.34})$$

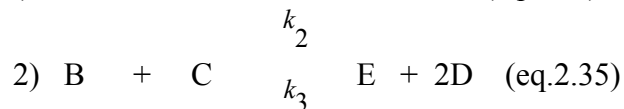
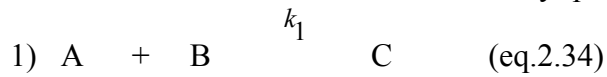
$$C_1 = E - E_0 \quad B_1 = \frac{D}{2} \frac{D_0}{2} + B \quad (\text{Ec.2.35})$$

Para eliminar las concentraciones intermedias se igualan las expresiones para  $C_1$  y  $B_1$  obtenidas en cada etapa de modo que se obtienen dos ecuaciones de balance:

$$1) A_0 - A + C_0 = E - E_0 \quad (\text{Ec.2.36})$$

$$2) B_0 + A - A_0 = \frac{D}{2} \frac{D_0}{2} + B \quad (\text{Ec.2.37})$$

Para obtener la data completa de valores en el tiempo, es necesario obtener las ecuaciones cinéticas de reaccionantes y productos e integrarlas convenientemente.



Para ello es necesario tener en cuenta las etapas del mecanismo y si la especie es un reaccionante (la derivada de la concentración con el tiempo debe llevar signo negativo ya que siempre la velocidad de reacción tiene que ser positiva), o un producto. Por otro lado se deben plantear como velocidad global pues como se aprecia:

$$r_A = r_B = r_C \quad (\text{Ec.2.38}) \text{ en (eq.2.34) pero}$$

$$r_B = r_C = \frac{1}{2} r_D \quad (\text{Ec.2.39})$$

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 C_A C_B \quad (\text{Ec.2.40})$$

$$\frac{dc_B}{dt} = -k_1 C_A C_B + k_2 C_B C_C - k_3 C_E C_D \quad (\text{Ec.2.41})$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_B C_C + k_3 C_E C_D \quad (\text{Ec.2.42})$$

$$\frac{dc_E}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_B C_C + k_3 C_E C_D \quad (\text{Ec.2.43})$$

$$\frac{1}{2} \frac{dc_D}{dt} = k_2 C_B C_C - k_3 C_E C_D \quad (\text{Ec. 2.44}) \quad \text{y}$$

$$\frac{dc_D}{dt} = 2 k_2 C_B C_C - k_3 C_E C_D \quad (\text{Ec.2.45})$$

Ya que la velocidad de formación de D es el doble que para E. Por tanto puede expresarse la velocidad de reacción mediante estas cinco ecuaciones diferenciales que al integrarlas convenientemente pueden ofrecernos la data completa de concentración-tiempo para reaccionantes y productos. Ahora nos preguntamos, ¿será necesario integrar las cinco ecuaciones anteriores con este fin?

Queda claro que la integración de estas ecuaciones permitirá obtener expresiones de la concentración de cada uno de los reaccionantes y productos en función del tiempo, más no es necesario resolver todas estas ecuaciones para obtener la data completa, ya que poseemos además las ecuaciones de balance de masa ya efectuado. Para saber el número de ecuaciones necesarias basta analizar las ecuaciones de balance obtenidas:

$$1) A_o - A + C_o = E - E_o \quad (\text{Ec.2.46})$$

$$2) B_o + A - A_o = \frac{D - D_o}{2} + B \quad (\text{Ec.2.47})$$

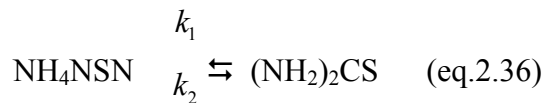
Las concentraciones iniciales de reaccionantes y productos siempre son conocidas pues se trata de las concentraciones que se mezclan al iniciar el experimento las que son fijadas por el investigador. Como se aprecia en las (Ec.2.46 y 2.47) conociendo las concentraciones de dos de los componentes de la reacción, el resto quedaría determinado, Así si se conoce por ejemplo A y D, quedan fijadas ya B y E. Por eso se requiere integrar solo dos ecuaciones para tener la data completa de todos los participantes en la reacción. De modo que mediante la utilización del balance de masa y las ecuaciones cinéticas convenientemente integradas es posible contar con la data completa de concentración- tiempo de gran utilidad para el trabajo ingenieril, pues de este modo es posible completar el estudio cinético de una reacción para el diseño del reactor más conveniente y el correspondiente cálculo económico imprescindible para la industria química.

### **II.3.4. Tratamiento cinético de las reacciones complejas a volumen y temperatura constante.**

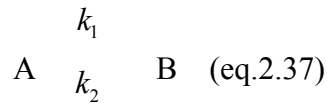
El estudio cinético desarrollado hasta el presente para las reacciones complejas, ha sido desde el punto de vista más general. A continuación se abordan estas reacciones efectuando un análisis de sus particularidades.

#### **II.3.4.1. Reacciones reversibles**

Una reacción reversible se reconoce porque al completarse, independientemente de que se empleen cantidades estequiométricas de los reaccionantes, esta no procede hasta su completamiento. Un ejemplo de estas reacciones es: la conversión del tiocianato de amonio en tiocarbamida.



Como se aprecia cada etapa se caracteriza por una constante. Para este estudio cinético será aplicado el método integral, de modo que es preciso asumir un orden y plantear la ley de velocidad correspondiente. Si asumimos para facilitar el análisis una reacción cualquiera reversible de primer orden se tendría:



Puede plantearse que la ecuación cinética en función de la desaparición de A sería:

$$\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \quad (\text{Ec.2.48})$$

Para expresar la ecuación anterior en función sólo de A, es necesario considerar la conversión fraccional como:

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (\text{Ec.2.49})$$

como la reacción es a volumen constante entonces dividiendo ambos miembros de esta ecuación entre el volumen se obtendrá:

$$X_A = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}} \quad (\text{Ec.2.50})$$

; por lo que despejando y agrupando queda:

$$c_A = c_{A0} (1 - X_A) \quad (\text{Ec.2.51})$$

Se puede expresar la velocidad de reacción en términos de la conversión fraccional  $X_A$  derivando la expresión anterior:

$$\frac{dc_A}{dt} = -c_{A0} \frac{dX_A}{dt} \quad (\text{Ec.2.52})$$

; así la ecuación de velocidad quedará:

$$\frac{dX_A}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \quad (\text{Ec.2.53})$$

Si se define la relación inicial de concentraciones como M:

$$M \frac{C_{Bo}}{C_{Ao}} \quad (\text{Ec.2.54})$$

$$; \text{ y } C_{Bo} = M \cdot C_{Ao} \quad (\text{Ec.2.55})$$

Por lo que

$$\frac{dX_A}{dt} = k_1 C_{Ao} (1 - X_A) - k_2 \cdot M \cdot C_{Ao} \quad (\text{Ec.56})$$

Por otra parte la reacción reversible se detendrá al alcanzarse el estado de equilibrio. A partir de entonces la velocidad directa será igual a la velocidad inversa por lo que:

$$k_1 C_{AE} = k_2 C_{BE} \quad (2.57)$$

$$\text{de aquí que: } \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{BE}}{C_{AE}} ; \quad (2.58)$$

$$\text{por lo que: } k_2 = \frac{k_1 C_{EA}}{C_{BE}} \quad (2.59)$$

; y se habrá alcanzado la conversión de equilibrio  $X_{AE}$  por lo que::

$$k_2 = \frac{k_1 C_{Ao} \cdot (1 - X_{AE})}{M C_{Ao} - C_{Ao} X_{AE}} \quad (2.60)$$

De manera que:

$$k_2 = \frac{k_1 (1 - X_{AE})}{M (1 - X_{AE})} \quad (2.61)$$

Tomando en cuenta las ecuaciones y sustituyéndolas en se tiene:

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{k_1 (M - 1) \cdot X_{AE} - X_A}{M - X_{AE}} \quad (2.62)$$

Cuya integración será:

$$\int_{X_{AE}}^{X_A} \frac{dX_A}{X_{AE} - X_A} = \int_0^t \frac{k_1 (M - 1)}{M - X_{AE}} dt \quad (2.63)$$

; resultando:

$$\ln\left(1 - \frac{X_A}{X_{AE}}\right) = \frac{M - 1}{M - X_{AE}} k_1 t \quad (2.64)$$

Que también es factible expresar en función de la concentración:

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} \frac{C_{AE}}{C_{AE} - C_A} = \frac{M}{M - X_{AE}} \frac{1}{X_{AE}} k_1 t \quad (2.65)$$

De modo que aplicando el método gráfico se puede determinar el orden de la reacción a partir de los datos cinéticos correspondientes mediante las ecuaciones integradas anteriores:

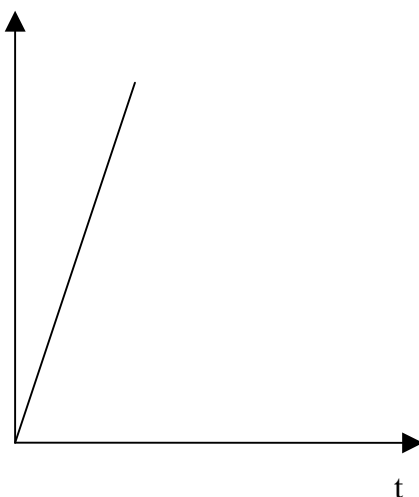


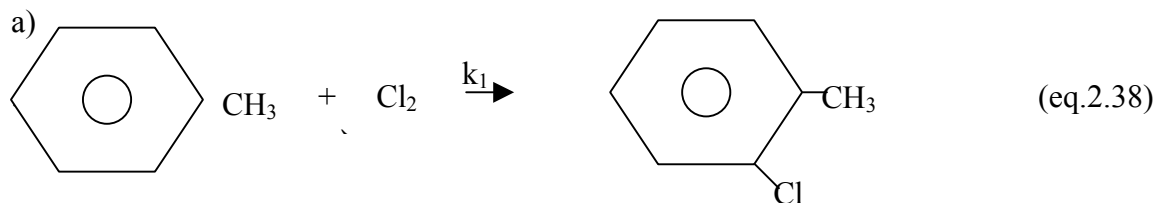
Fig.2.1. Gráfico correspondiente a la aplicación del método integral a una reacción reversible de primer orden..

Como se aprecia, en caso de que los datos experimentales se ajusten a la recta, como en la figura anterior entonces se puede afirmar que la reacción es una reacción reversible de primer orden.

De forma análoga se puede proceder a graficar en función de las concentraciones.

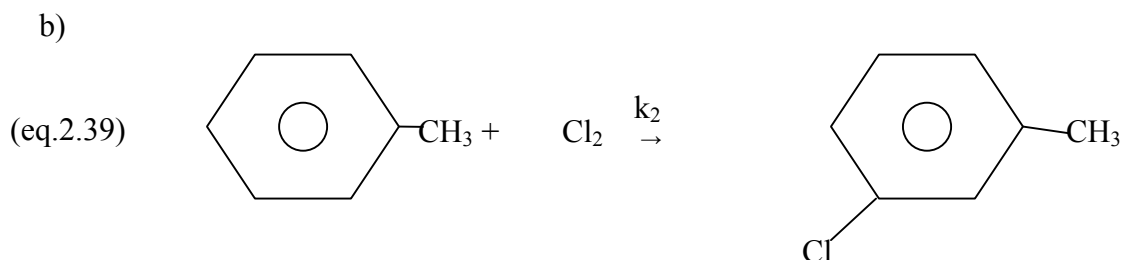
### II.3 4.2. Reacciones Paralelas o competitivas.

A continuación nos detendremos a estudiar las reacciones paralelas o competitivas, de gran importancia especialmente en Química Orgánica. Como lo indica su nombre en este tipo de reacción tenemos reacciones simultáneas del mismo reactivo, dando lugar a productos diferentes. Un ejemplo común de estas reacciones ocurre en la halogenación del tolueno:



Tolueno

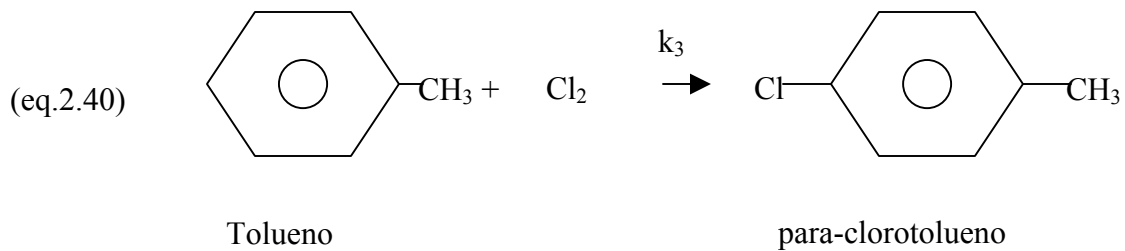
orto-clorotolueno



Tolueno

meta-clorotolueno

c)



Para el facilitar tratamiento cinético de estas reacciones utilizaremos un ejemplo general:

1- Se parte de plantear el mecanismo de reacción.



Se planteará un mecanismo de dos etapas.

2-A continuación se plantean las ecuaciones cinéticas correspondientes.

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A - k_2 C_A \quad (\text{Ec.2.67})$$

; de modo que sacando factor común:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 - k_2 C_A \quad (\text{Ec.2.68})$$

Como se aprecia se obtiene una expresión cinética similar a la correspondiente a una ecuación de primer orden irreversible. ¿Cómo es posible distinguir entre una reacción irreversible común y una reacción paralela?

Para ambos productos las expresiones cinéticas serían:

$$\frac{dC_L}{dt} = k_1 C_A \quad (\text{Ec.2.69})$$

Observe que para L y M como se trata de productos, la concentración crece y por ello la velocidad es positiva. Y no requiere el signo (-)

$$\frac{dC_M}{dt} = k_2 C_A \quad (\text{Ec.2.70})$$

De modo que al aplicar el método integral al reaccionante A se obtiene:

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -(k_1 + k_2)t \quad (\text{Ec.2.71})$$

Ecuación integrada para el reaccionante A en una reacción paralela de primer orden. Dividiendo las expresiones para la velocidad de M y L e integrando se obtiene:

$$\frac{C_M - C_{M0}}{C_L - C_{L0}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (\text{Ec.2.72})$$

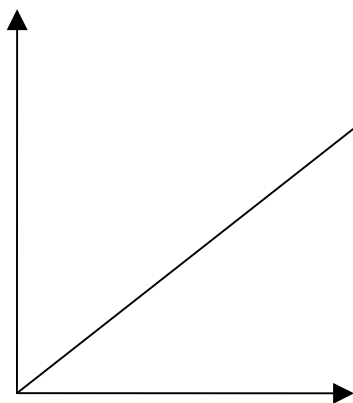
ecuación integrada para los productos.

Como se aprecia en la (Ec.2.72) queda una expresión en función de las concentraciones inicial y final de los productos en función de la relación de las constantes.

La determinación de las constantes puede hacerse de modo gráfico de la forma siguiente:

Graficando la ecuación:  $\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -(k_1 + k_2)t$  mediante papel semilogarítmico:

$$\log \frac{C_A}{C_{A0}} = -\frac{(k_1 + k_2)}{2.3}t \quad (\text{Ec.2.73})$$



(Ec.2.74)

Fig.2.2. Gráfico de una reacción paralela de primer orden aplicando el método integral.



De modo análogo puede realizarse un gráfico de la ecuación integrada respecto a los productos L y M. Si se asume que se parte inicialmente sólo del reactivo A, la ecuación

$$\frac{C_M - C_{M0}}{C_L - C_{L0}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (\text{Ec.2.75})$$

queda:

$$\frac{C_M}{C_L} = \frac{k_1}{k_2} \quad (\text{Ec.2.76})$$

de forma tal que al graficarse convenientemente se obtiene:

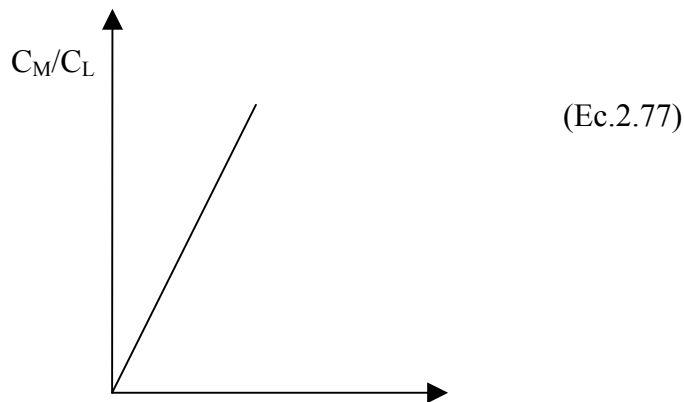


Fig. 2.3.. Gráfico correspondiente a los productos de una reacción paralela.

De este modo de por la determinación de ambas pendientes es posible determinar las constantes cinéticas de la reacción. Para obtener la data completa de concentración tiempo se procede como sigue:

De la ecuación integrada respecto al reactivo A::

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -(k_1 + k_2)t \quad (\text{Ec.2.78})$$

aplicando las propiedades de los logaritmos se tendrá:

$$C_A = C_{A0} e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (\text{Ec.2.79})$$

; Una vez determinadas las constantes gráficamente como fue explicado, es posible obtener la data completa de concentraciones para A por la ecuación anterior.

De forma análoga se puede proceder con los productos L y M, de modo que:

$$\frac{dC_L}{dt} = k_1 C_A \quad (\text{Ec.2.80})$$

; sustituyendo  $C_A$  de acuerdo a la ecuación se tiene

$$\frac{dC_L}{dt} = k_1 C_{A0} e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (\text{Ec.2.81})$$

Al integrarla se obtiene:

$$C_L = \frac{k_1 C_{A0}}{(k_1 + k_2)} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}) \quad (\text{Ec.2.82})$$

$$\text{Como por otra parte } C_{A0} = C_A + C_L + C_M \quad (\text{Ec.2.83})$$

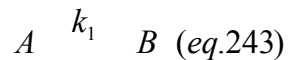
Se tendrá para  $C_M$ :

$$C_M = \frac{k_1 C_{A0}}{(k_1 + k_2)} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}) \quad (\text{Ec.2.84})$$

Por lo que se tendrá la data completa concentración tiempo para cada uno de los reaccionantes y productos de la reacción.

### II.3.4.3. Reacciones Consecutivas o en serie.

Un gran número de reacciones de hidrólisis sigue un mecanismo del tipo:



$B \xrightarrow{k_2} C \quad (\text{eq.2.44})$  En este tipo de reacciones como puede apreciarse de su mecanismo, el producto de la reacción anterior es el reaccionante de la siguiente. Por ello reciben el nombre de reacciones serie o consecutivas. La ley de velocidad para el reactivo A será:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \quad (\text{Ec.2.85})$$

; mientras que para B se tendrá:

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (\text{Ec.2.86})$$

; para C sería:

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B \quad (\text{Ec.2.87})$$

Observa que para B y C la velocidad se expresa como formación de ambos, lo que se refleja en las expresiones respectivas.

La ecuación integrada de A dará:

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -k_1 t \quad (\text{Ec.2.88}) \quad ; \text{ por lo que quedará:}$$

$$C_A = C_{A0} e^{-k_1 t} \quad (\text{Ec.2.89})$$

Para B se tendría sustituyendo  $C_A$  en

$$\frac{dC_B}{dt} = k_2 C_B - k_1 C_{A0} e^{-k_1 t} \quad (\text{Ec.2.90})$$

que integrada resulta:

$$C_B = \frac{C_{A0} k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} - \frac{C_{A0} k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \quad (\text{Ec.2.91})$$

Como:  $C_{A0} = C_A + C_B + C_C$ ; (Ec.2.92) resulta:

$$C_C = C_{A0} - C_A - C_B \quad ; \quad (\text{Ec.2.93})$$

de modo que sustituyendo convenientemente

$$C_C = C_{A0} \left[ 1 - \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right] \quad (\text{Ec.2.94})$$

De esta forma se tiene toda la data completa de concentraciones a partir de dos de estas ecuaciones integradas.

Es interesante observar que en dependencia del valor relativo de las  $k_1$  se puede plantear la existencia de una etapa o paso determinante. Así si  $k_2 \gg k_1$  se desprecia el segundo término de la ecuación y queda:

$$C_C = C_{A0} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Ec.2.95})$$

de modo que coincide con la cinética correspondiente al primer paso, que es el que controla la reacción, siendo la etapa determinante.

Si analizamos un gráfico de concentración- tiempo para reaccionantes y productos, se tendrá:

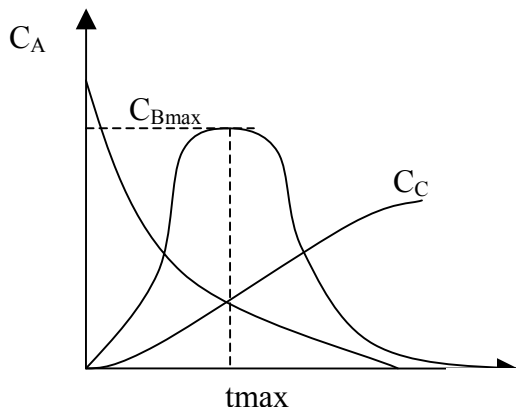


Fig.2.4. Comportamiento concentración tiempo para una reacción en serie de primer orden  $A \rightarrow B \rightarrow C$ .

Como se observa, al cabo de un cierto tiempo ( $t_{max}$ ) la concentración del producto B se hace máxima. Aquí como es evidente se alcanza la velocidad máxima de formación de C. Este tiempo puede ser calculado derivando la ecuación cinética e igualando a cero,  $\frac{dC_b}{dt} = 0$ , condición de extremo, resultando,

$$t_{max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} \quad (\text{Ec.2.96})$$

Por lo que sustituyendo este tiempo en la ecuación integrada de  $C_B$  daría:

$$C_B = C_{A0} \frac{k_1}{k_2} \left( \frac{k_2}{k_1} \right)^{k_2/k_2 - k_1} \quad (\text{Ec.2.97})$$

El mecanismo de una reacción compleja puede comprender combinaciones de estos tipo de reacciones, es decir, puede comprender etapas paralelas, reversibles, etc, lo cual como ya ha sido expuesto anteriormente, requiere de su estudio experimental específico.

### Conclusiones.

1. Ha sido estudiada la cinética de reacciones aplicando el método de la propiedad física. Mediante la medición de una propiedad física es posible de modo relativamente simple seguir la cinética de una reacción química, teniendo la posibilidad de ser automatizado con relativa facilidad su seguimiento.
2. El método de Guggenheim permite resolver la desventaja que significa estudiar hasta su fin una reacción por el exceso de tiempo que puede ser requerido.
3. Fue analizado el balance de material para reacciones complejas y el tratamiento requerido para obtener la data completa de concentraciones para todas las especies involucradas en la reacción química.
4. Fue abordado a su vez el estudio de reacciones complejas reversibles, paralelas y consecutivas aplicando el método integral para determinar los parámetros cinéticos correspondientes.

## **Bibliografía**

1. Carlos Furió\* y Cristina Furió\*\*Educación Química 11[3] DE ANIVERSARIO  
Julio de 2000 301
2. Coll, C., 1989, Aprendizaje escolar y construcción del conocimiento,  
Editorial Piados Editor
3. Furió, C. y Calatayud, M.L., Difficulties with the geometry and polarity of  
molecules: beyond misconceptions, Journal of Chemical Education, 73, 37-  
41, 1996.
4. Gabel, D.L (ed), Handbook of Research on Science Teaching and Learning,  
MacMillan Pub Co, N.Y, 1994.
5. Gabel, D.L , The complexity of chemistry and implications for teaching. En  
B. Fraser y K. Tobin (ed.) International Handbook of Science Education,  
Kluwer, London, 1998.
6. Johnstone, A.H., Sleet, R.J. y Vianna, J.F., An information processing model  
of learning: its application to an undergraduate laboratory course in  
Chemistry, Studies in Higher Education, 19, 77-87, 1994.
7. Pozo, J.I. y Gomez, M.A., Aprender y enseñar ciencia. Del conocimiento  
cotidiano al conocimiento científico, Ediciones Morata S.L., Madrid, 1998.
8. Hassán, A. Estrategias docentes para un aprendizaje significativo de la  
Química en Ciencias Técnicas. Revista Educación Universitaria. No. 5.  
2003.