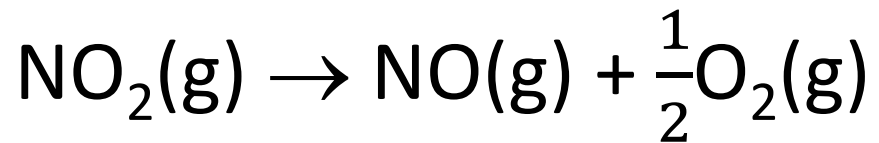


Hemos definido la **velocidad instantánea** para una reacción $A \rightarrow B$ como $v = -\frac{d[A]}{dt}$

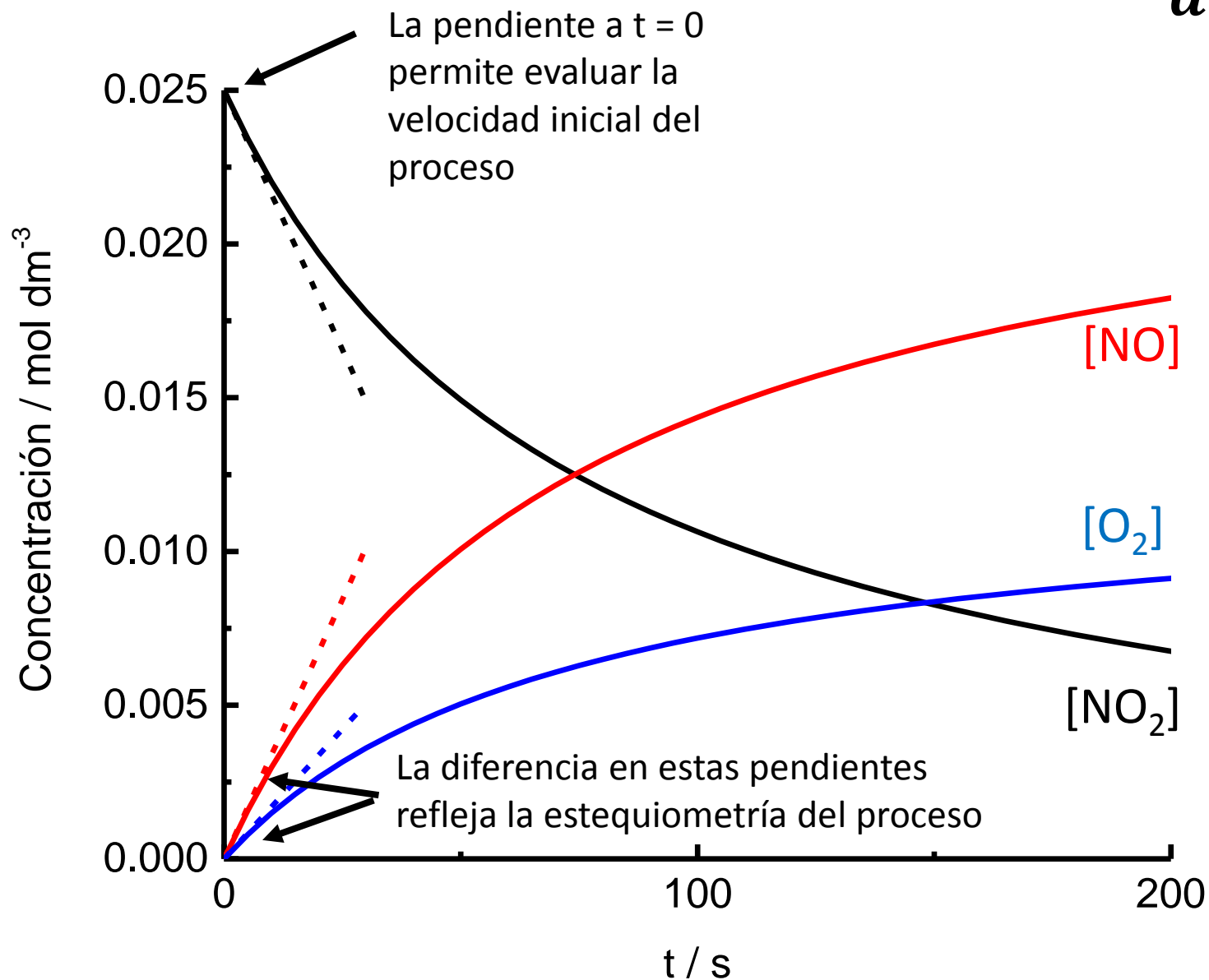
y para un caso más general en el que la estequiometría puede ser más complicada

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \quad v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

- ▶ La velocidad de la reacción es una magnitud positiva
- ▶ Varía a lo largo del tiempo
- ▶ Su valor no depende de la elección de la especie que se monitorea

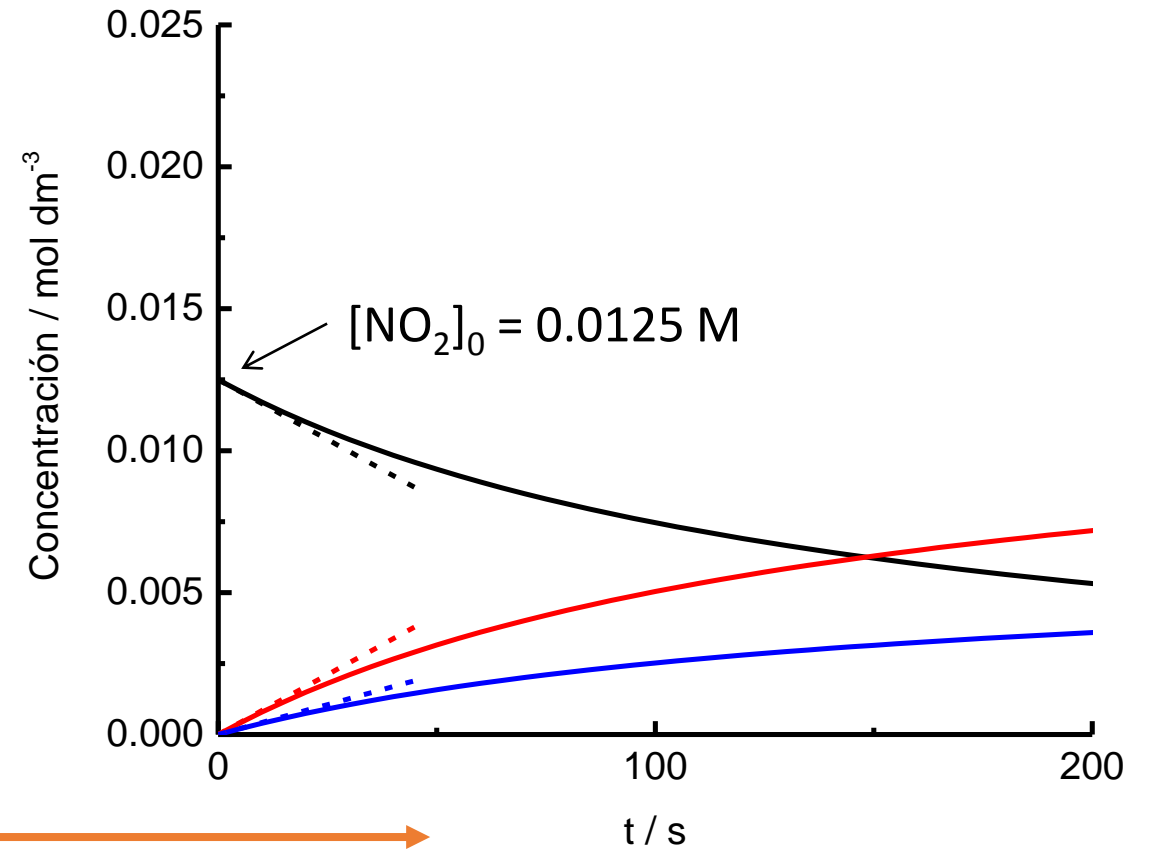
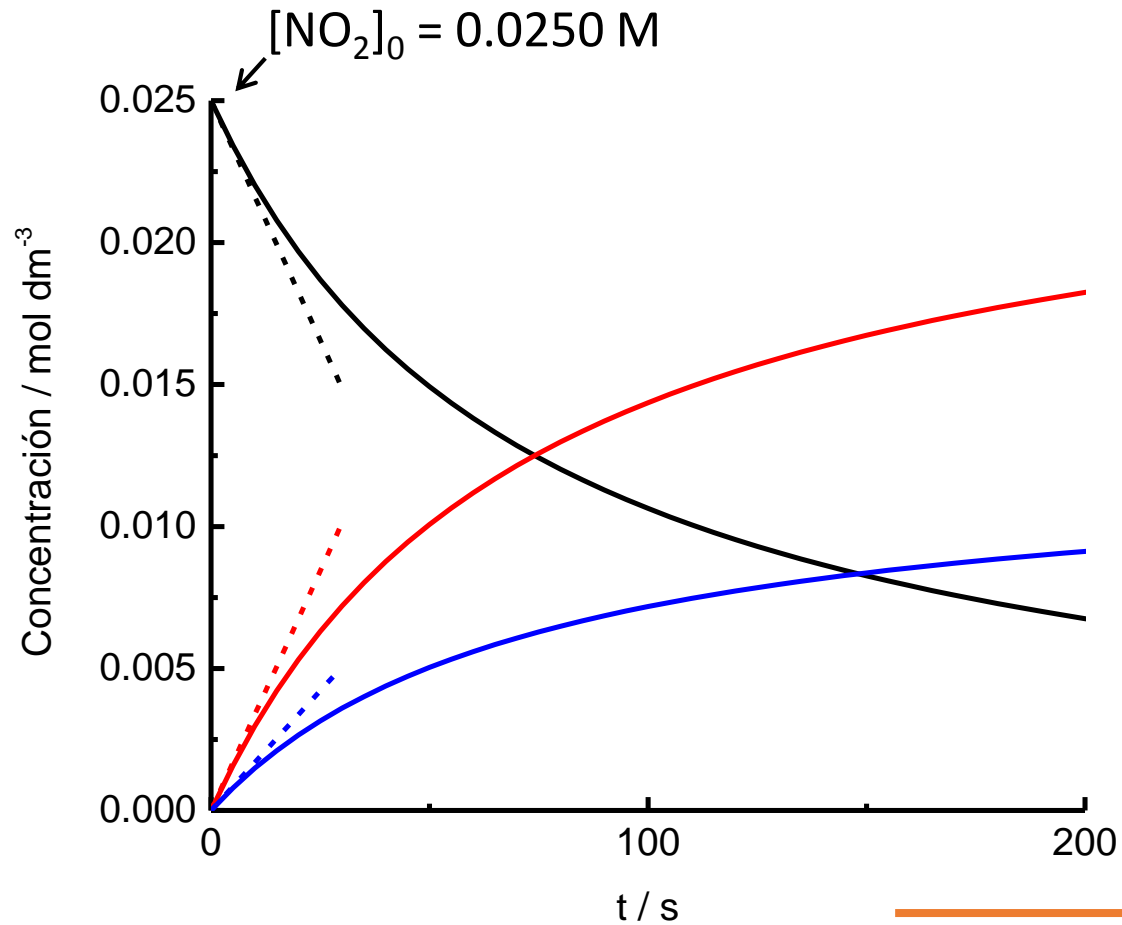


$$v = -\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2\frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$



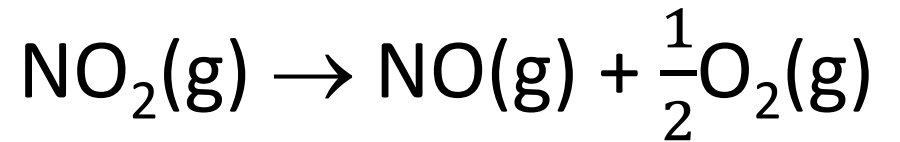
$$v_{\text{inicial}} \left[\begin{array}{l} \left(\frac{d[\text{NO}]}{dt} \right)_{t=0} \\ 2 \left(\frac{d[\text{O}_2]}{dt} \right)_{t=0} \\ - \left(\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} \right)_{t=0} \end{array} \right]$$

¿Qué ocurre al cambiar la concentración inicial del reactivo?

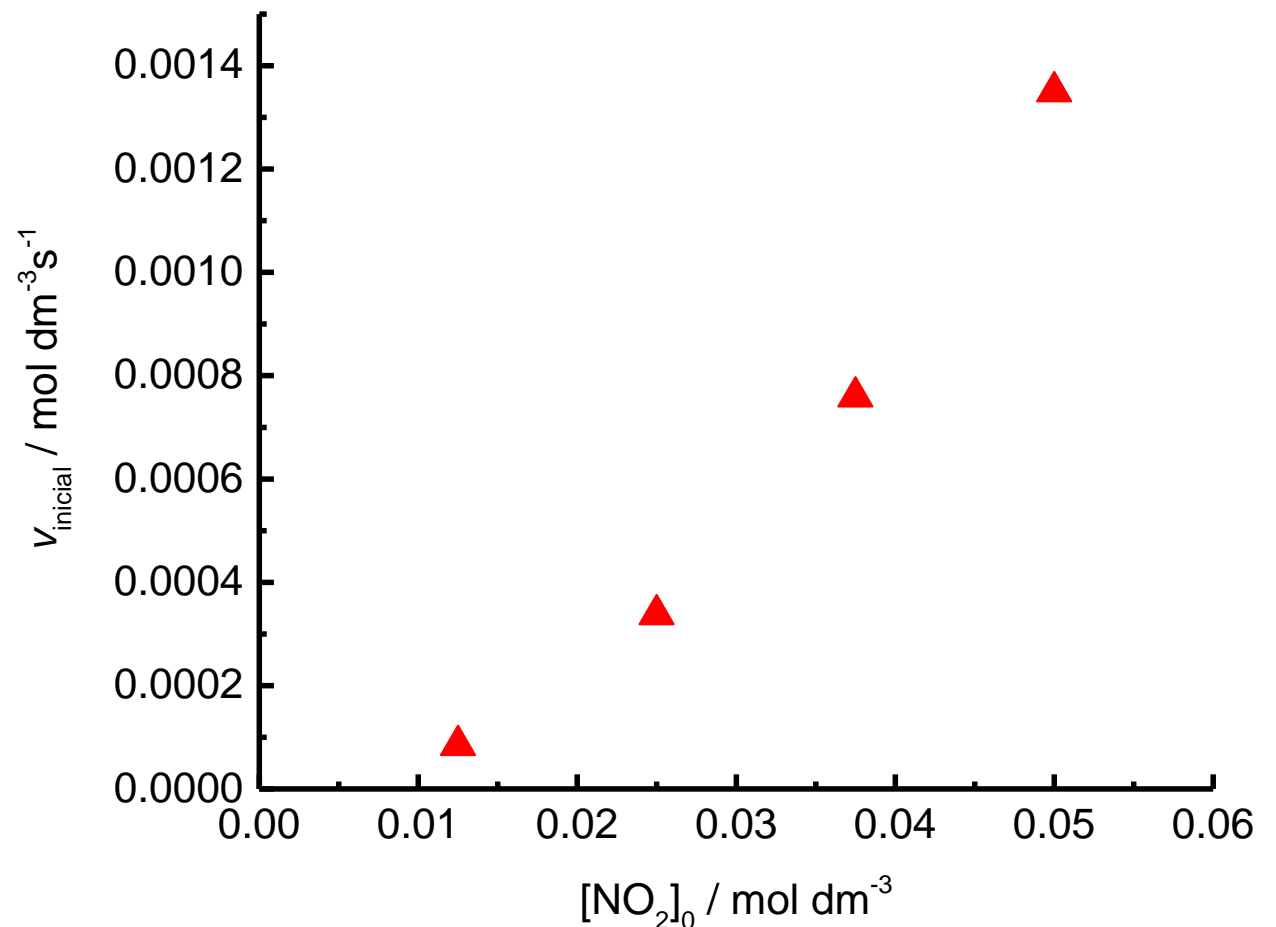


$< [\text{NO}_2]_0 \Rightarrow < v_{\text{inicial}}$

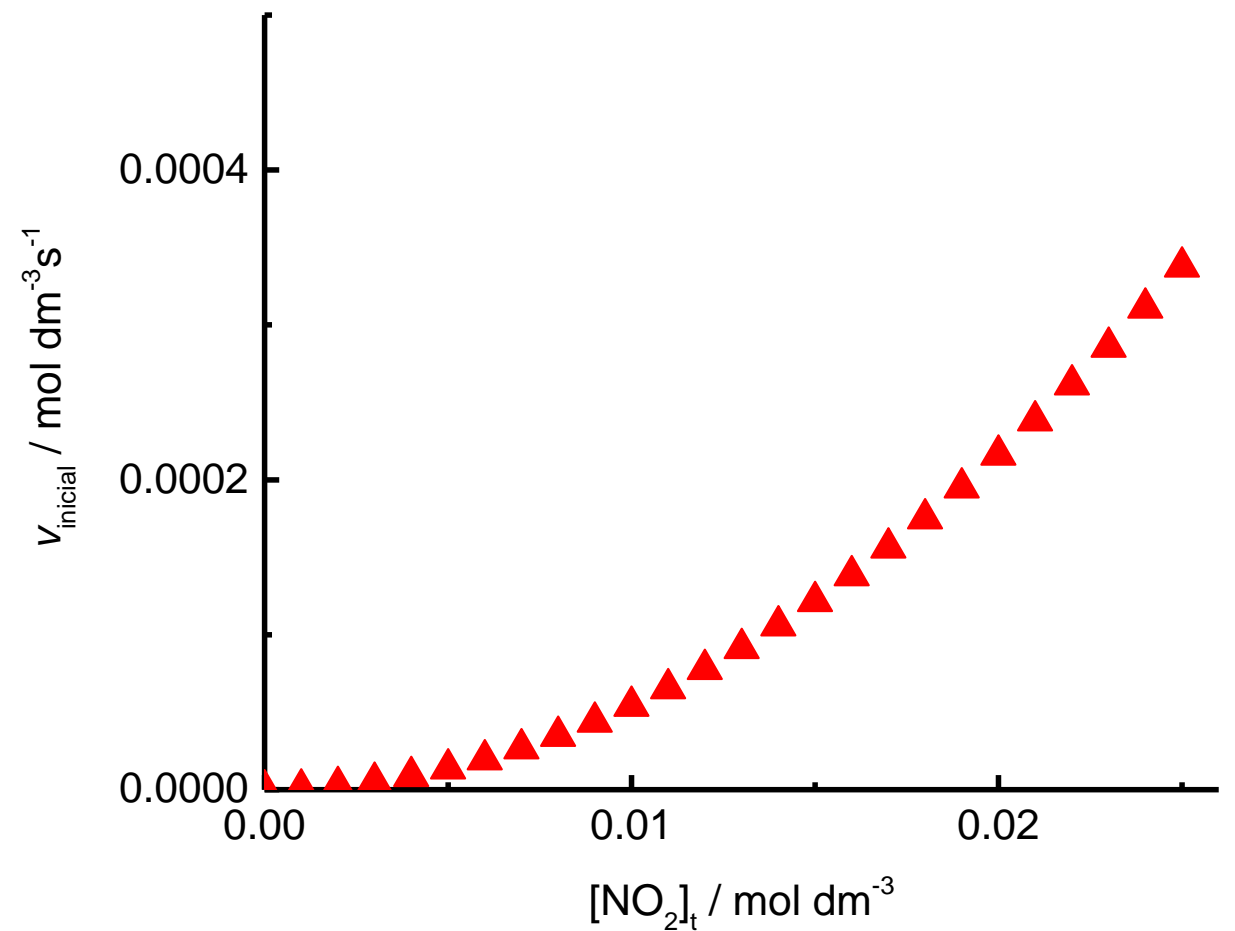
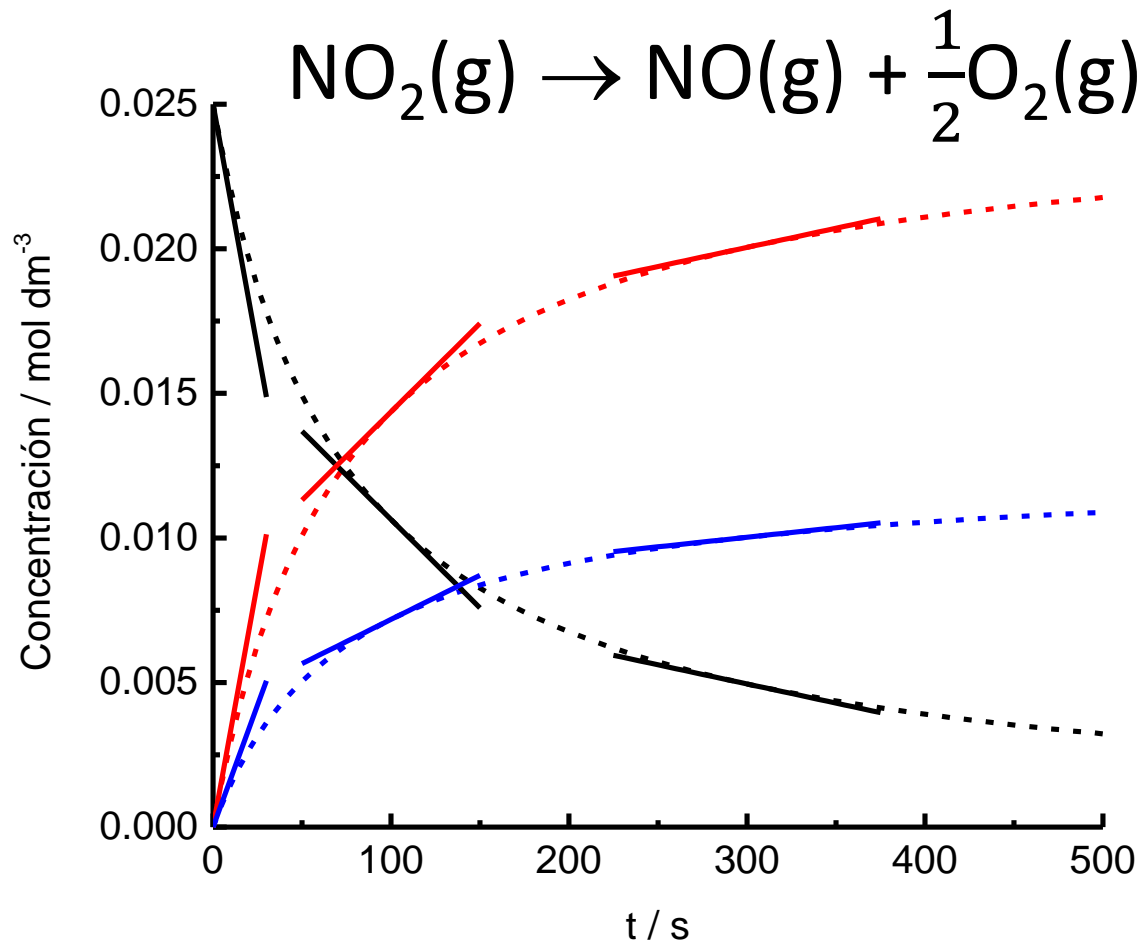
Experimentos a **distintas concentraciones iniciales** de NO_2 muestran una dependencia cuadrática entre la velocidad inicial del proceso y la concentración inicial del reactivo

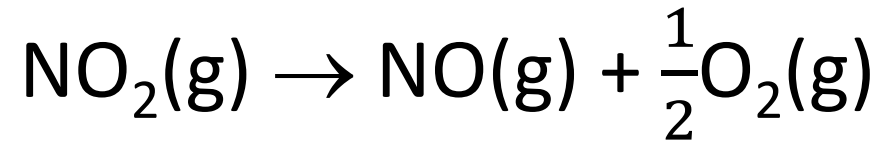


$[\text{NO}_2]^0$ mol dm^{-3}	V_{inicial} $\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
0.0125	8.44E-05
0.0250	3.38E-04
0.0375	7.59E-04
0.0500	1.35E-03



La determinación de la velocidad instantánea a distintos tiempos muestra el mismo tipo de dependencia





En este proceso se observa que la velocidad (tanto la inicial como la instantánea) guardan una relación con la concentración del reactivo

$$v \sim [\text{NO}_2]^2$$



La velocidad es proporcional al cuadrado de la concentración del reactivo

Esta relación puede escribirse como:

$$v = k[\text{NO}_2]^2$$

“Ley de velocidad experimental para la reacción”

La dependencia **experimental** ente la velocidad y la concentración de las especies en solución es algo común todas las reacciones

Para un proceso del tipo $aA + bB \rightarrow cC$

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

Por definición. Conocer $v(t)$ requiere estudiar la variación de $[A]$, $[B]$ ó $[C]$ con el tiempo

La ley de velocidad del proceso surge del experimento y adopta la forma general

Orden de la reacción
en el reactivo A

Orden de la reacción
en el reactivo B

$$v = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta}$$

Constante específica de velocidad
(o simplemente “constante de
velocidad”) del proceso

$\alpha + \beta =$ “orden global de la reacción”



$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

La velocidad es una magnitud positiva, lo mismo que las concentraciones. Por lo tanto $k > 0$

No existen limitaciones para los valores que pueden adoptar los ordenes α y β . Pueden ser cualquier número real (entero o no), positivos o negativos o incluso adoptar un valor nulo

¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad k ?

$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

Tiene unidades de concentración
por unidad de tiempo
típicamente $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$

Sus unidades dependerán del
orden global de la reacción

Orden global	Unidades de k
0	$\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$
1	s^{-1}
2	$\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$

Para un proceso sencillo del tipo $A \rightarrow B$ la ley de velocidad puede entonces escribirse como:

$$v = k[A]^\alpha$$

Como $v = -\frac{d[A]}{dt}$ (por definición)

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha$$

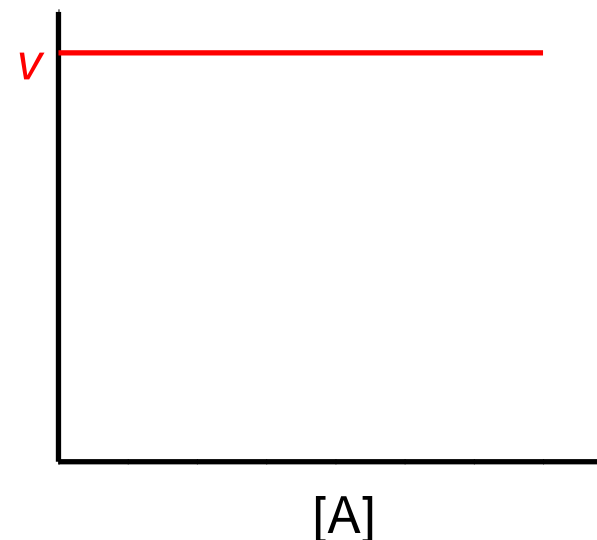
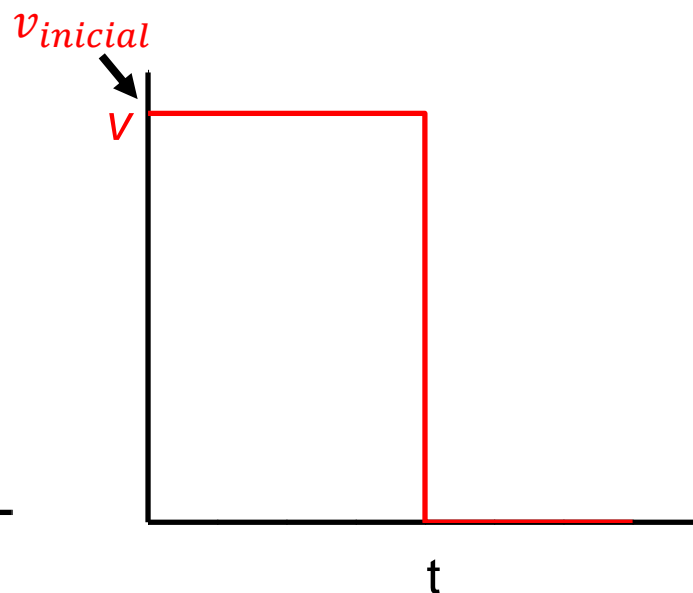
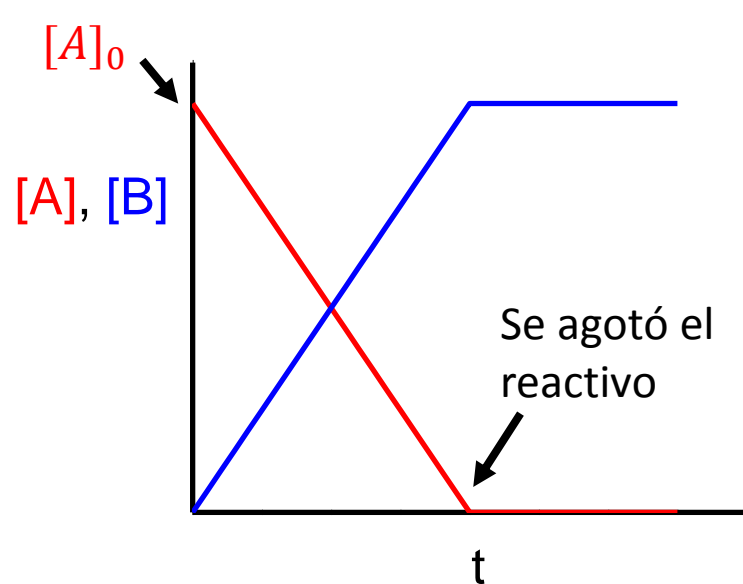
Las **soluciones** de esta **ecuación diferencial** son funciones que describen la **dependencia entre $[A]$ y t** . La dependencia funcional entre $[A]$ y t depende del valor que adopte el orden de la reacción.

$a = 0$ (orden cero) $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$

La resolución conduce a: $[A]_t = [A]_0 - kt$ ← “Ley de velocidad integrada”

En una reacción con estequiometría $A \rightarrow B$ cada vez que se consume una molécula de A se forma una del producto B. De manera que en todo momento se verifica que $[A]_t + [B]_t = [A]_0$. Consecuentemente

$$[B]_t = [A]_0 - [A]_t = [A]_0(1 - kt)$$

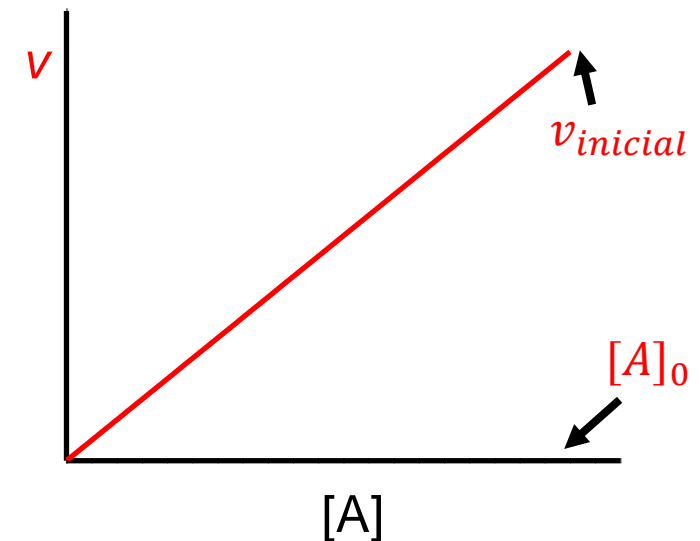
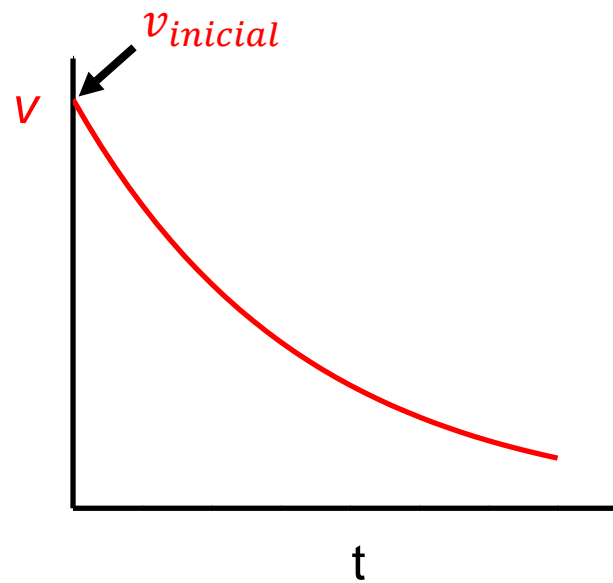
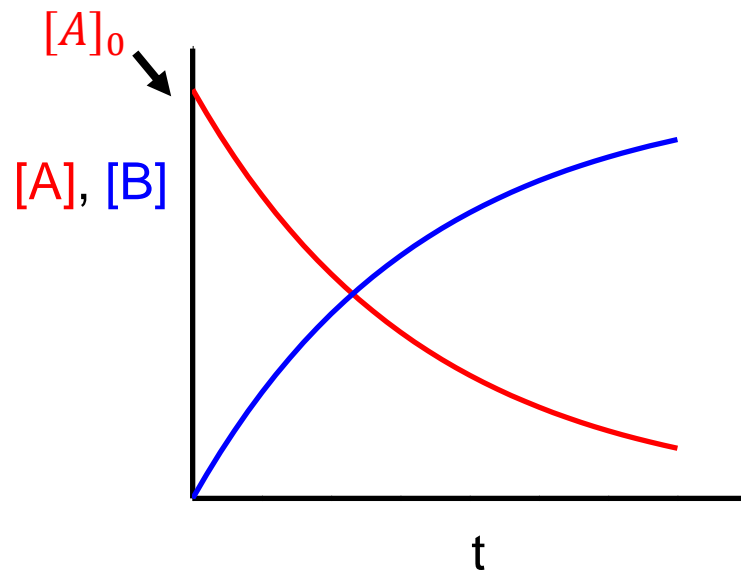


$a = 1$ (orden uno) $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$

La ley de velocidad integrada es en este caso: $[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$

En todo momento se verifica que $[A]_t + [B]_t = [A]_0$. Entonces:

$$[B]_t = [A]_0 - [A]_t = [A]_0(1 - e^{-kt})$$



Una forma alternativa de representación permite apreciar mejor la dependencia temporal de la concentración

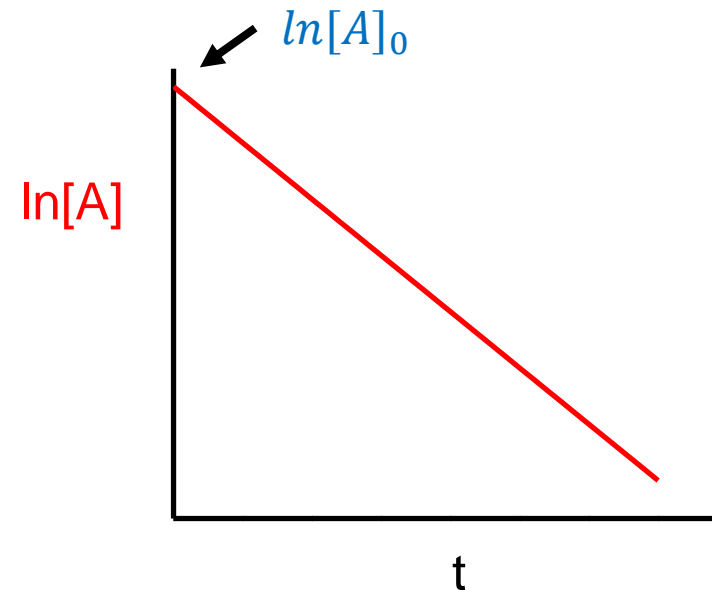
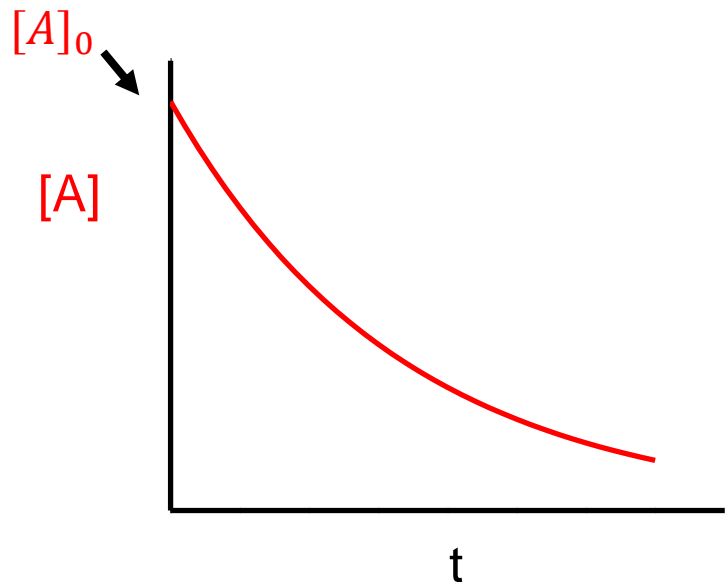
$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

Tomando el logaritmo natural (en base e) de ambos miembros de la igualdad

$$\ln[A]_t = \ln([A]_0 e^{-kt})$$

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

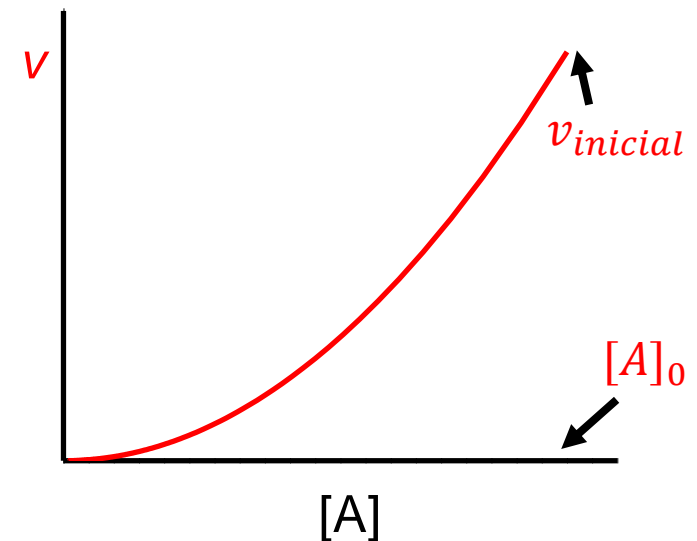
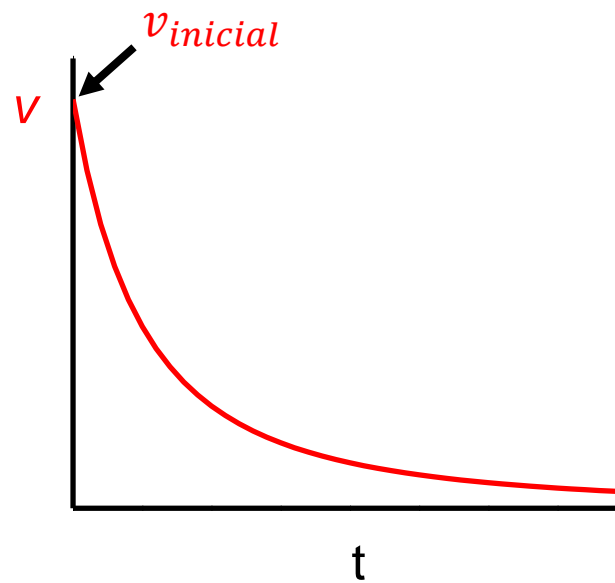
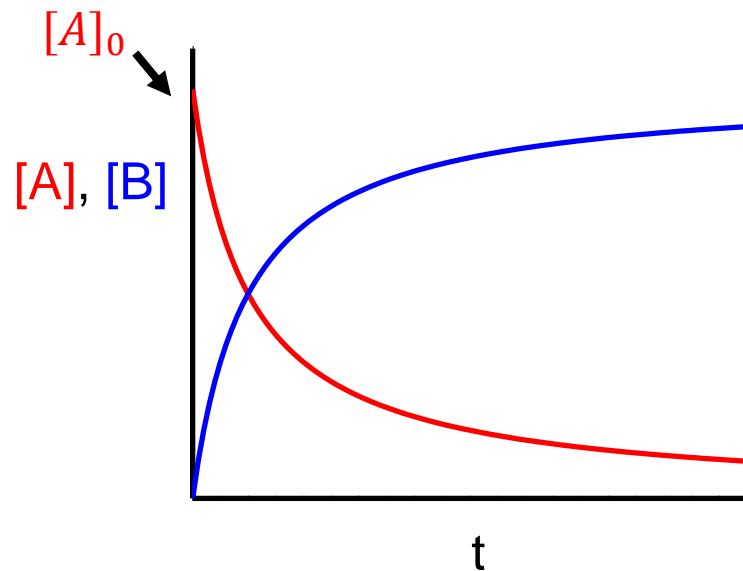
Representa la ecuación de una recta de **pendiente = $-k$**
y **ordenada al origen = $\ln[A]_0$**



$a = 2$ (orden dos) $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$

La resolución conduce a: $[A]_t = \frac{1}{\frac{1}{[A]_0} + kt}$

$$[B]_t = [A]_0 - [A]_t = \frac{kt[A]_0}{\frac{1}{[A]_0} + kt}$$

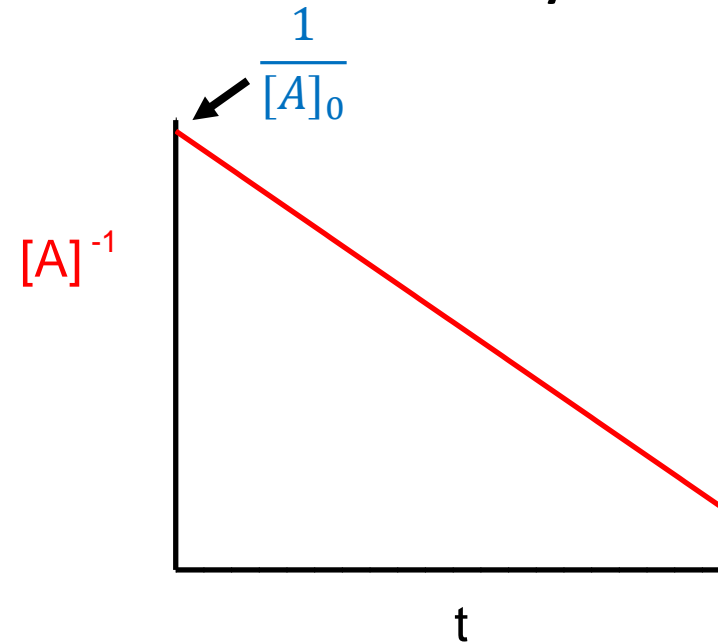
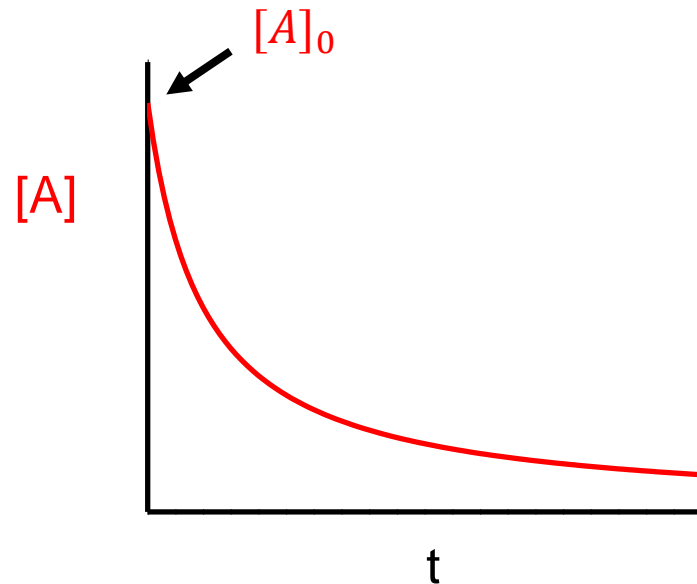


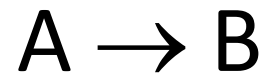
También en este caso una transformación simple permite ver mejor el comportamiento

$[A]_t = \frac{1}{\frac{1}{[A]_0} + kt}$ puede reordenarse para expresarse de la siguiente manera:

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

También representa la ecuación de una recta, ahora de **pendiente = k**
y **ordenada al origen = $\frac{1}{[A]_0}$**





$$v = k[A]^{\alpha}$$

Una magnitud útil para asistir en la determinación de la constante de velocidad de un proceso químico es el tiempo requerido para que se consuma la mitad del reactivo existente al comienzo de la reacción. Esta cantidad se denomina **“tiempo de vida medio”** y se representa como $t_{1/2}$

Se puede deducir el vínculo entre el $t_{1/2}$ y la constante de velocidad utilizando la ley de velocidad integrada. La expresión resulta dependiente del orden de la reacción

$t_{1/2}$ para el caso $a = 0$ (orden cero)

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

Transcurrido un intervalo de tiempo **$t_{1/2}$** , $[A]_t = \frac{[A]_0}{2}$ (pues así se define el **$t_{1/2}$**)

Reemplazando en la expresión de la ley de velocidad integrada:

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

Despejando

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

$t_{1/2}$ para el caso $\alpha = 1$ (orden uno)

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

Transcurrido un intervalo de tiempo **$t_{1/2}$** , $[A]_t = \frac{[A]_0}{2}$. Reemplazando en la expresión de la ley de velocidad integrada:

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 e^{-k \mathbf{t_{1/2}}} \xrightarrow{\text{Despejando}} \mathbf{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{k}$$

Notar que en este caso el **tiempo de vida medio es independiente de la concentración inicial del reactivo**

$t_{1/2}$ para el caso $a = 2$ (orden dos)

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Transcurrido un intervalo de tiempo **$t_{1/2}$** , $[A]_t = \frac{[A]_0}{2}$. Reemplazando en la expresión de la ley de velocidad integrada:

$$\frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + k\mathbf{t_{1/2}} \xrightarrow{\text{Despejando}} \mathbf{t_{1/2}} = \frac{1}{[A]_0 k}$$

Resumiendo

Orden	Ley de Velocidad	Ley de Velocidad Integrada	$t_{1/2}$
0	$v = k$	$[A]_t = [A]_0 - kt$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$
1	$v = k[A]$	$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$v = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$	$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 k}$