

UNIDAD Nº 4: CINÉTICA QUÍMICA

4.1 INTRODUCCIÓN

4.1.1 CONTENIDOS TEÓRICOS

Interpretación submicroscópica de una reacción química. Coordenada y perfil de reacción. Estado de transición y energía de activación. El enfoque macroscópico: definición de la velocidad de reacción. Ecuación de velocidad: constante de reacción y órdenes de reacción. Evolución de la concentración en el tiempo: expresión de la concentración en función del tiempo para algunas ecuaciones de velocidad. Tiempo de vida media. Determinación de la ecuación de velocidad. Condiciones de pseudo-orden. Dependencia de la cinética de una reacción con la temperatura. Ecuación de Arrhenius y energía de activación. Mecanismos de reacción. Pasos elementales, molecularidad e intermediarios. Caso particular de reacciones con un paso determinante de la velocidad. Obtención de la ecuación de velocidad utilizando la aproximación de estado estacionario. Catálisis.

4.1.2 RESUMEN DE LOS CONTENIDOS

4.1.2.1 Reacciones químicas: el enfoque submicroscópico

A escala atómico-molecular, una reacción química involucra la formación y la ruptura de enlaces entre átomos de modo de transformar a los reactivos en los productos. Tomemos por ejemplo la reacción del óxido nitroso (N2O) con el óxido nítrico (NO) para dar dinitrógeno (N2) y dióxido de nitrógeno (NO2), una reacción de gran importancia en la formación de lluvia ácida:

$$N_2O_{(g)} + NO_{(g)} \rightarrow N_{2(g)} + NO_{2(g)}$$

Esta reacción implica la ruptura de un enlace N–O en la molécula de óxido nitroso y la formación de un nuevo enlace N–O en la molécula de óxido nítrico para dar el dióxido de nitrógeno. La formación del nuevo enlace requiere que las dos moléculas de reactivos colisionen. Con la ayuda de la teoría cinética de los gases ideales (Unidad 1) podemos calcular la frecuencia con que estas dos moléculas colisionan. Esta **frecuencia de choques** depende de la temperatura y de las propiedades de las especies que reaccionan, pero es del orden de 10³⁰ encuentros por segundo a temperatura ambiente. Es decir que por segundo se producen más de un millón de moles de encuentros. Esta frecuencia es mucho mayor que la velocidad observada para la gran mayoría de la reacciones, lo que muestra que, si bien es necesario que ocurra una colisión de reactivos para que se produzca una reacción, ello no garantiza que la misma suceda.

Hay otros aspectos que debemos tener en cuenta. Para que una reacción química tenga lugar es necesario que el encuentro entre reactivos se dé con una cierta orientación (configuración nuclear). En la Figura 1 se representan dos configuraciones de encuentro posibles para el ejemplo anterior. En una, el átomo de oxígeno del óxido nitroso se acerca al átomo de



nitrógeno del óxido nítrico, lo que puede resultar en un enlace entre estos átomos y la formación de una molécula de dióxido de nitrógeno y otra de dinitrógeno, los productos. En cambio, si el átomo de oxígeno del óxido nitroso se acerca al átomo de oxígeno del óxido nítrico no se producirá reacción.

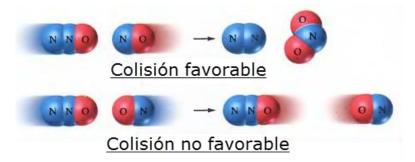


Figura 1. Representación de dos posibles configuraciones de encuentro entre N₂O y NO, una favorable que puede resultar en reacción (arriba) y otra desfavorable que no produce reacción (abajo).

Otro aspecto muy importante es la energía cinética con que colisionan las moléculas, puesto que las colisiones que conduzcan a reacción deberán involucrar colisiones entre moléculas con cierta **energía cinética** mínima. Veamos por qué esto es necesario.

Aún en el caso de una colisión con orientación favorable, para que el encuentro resulte en una transformación química también deben modificarse las posiciones relativas de todos los átomos, partiendo de las posiciones atómicas que caracterizan a los reactivos, llevándolas hasta la configuración característica de los átomos en los productos. Este cambio necesariamente ocurre a través de una serie de configuraciones atómicas intermedias entre reactivos y productos, que poseen mayor energía que éstas, pero que necesariamente el sistema tiene que atravesar para ir de una a otra. Por ejemplo, en la Figura 2 el átomo de oxígeno del óxido nitroso se alejará del grupo N₂, debilitando el enlace que lo mantenía unido a los átomos de nitrógeno, a la vez que se irá acercando al átomo de nitrógeno del óxido nítrico y se irá formando un nuevo enlace, el cual inicialmente será más débil que el que se observa en el producto NO₂, e irá fortaleciéndose a medida que la distancia N–O se optimice.

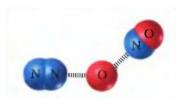


Figura 2. Una posible configuración en el camino de reacción entre el N₂O y el NO.



La Figura 3 muestra una forma de graficar este proceso, que llamamos perfil de reacción. En la abscisa graficamos la coordenada de reacción, que es una combinación de distancias y ángulos entre los átomos que permite identificar a las distintas configuraciones que pueden adoptar los núcleos. Rigurósamente hablando, que la coordenada de reacción es una función de las coordenadas de todos los átomos que forman los reactivos, es decir que es

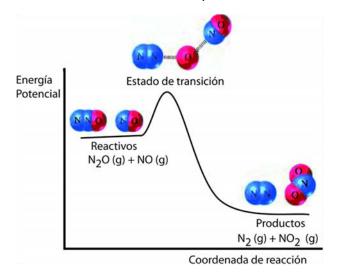


Figura 3. Perfil de la reacción para la reacción entre N₂O y NO y modelos moleculares para los reactivos, los productos y el estado de transición.

una función multivariable, no puede en principio representarse en un único eje. En cambio, lo que representaremos en la abscisa es una combinación lineal de coordenadas que describe el camino que lleva de reactivos a productos. Podemos pensarlo como un camino lineal en una superficie multidimensional. Por otro lado, en la ordenada graficamos la energía potencial característica para cada configuración adoptada, que podemos calcular empleando la ecuación de Schrödinger (Unidad 2). De todos los caminos posibles entre reactivos y productos, el perfil de energía potencial de la reacción corresponde al de menor energía potencial, es decir, a aquel que paso a paso avanza usando la configuración más conveniente (seleccionando siempre la configuración de menor energía de entre todas las opciones). A pesar de ello, tal como se advierte en el perfil de reacción de la Figura 3, las configuraciones intermedias entre reactivos y productos incrementan su energía al partir de reactivos hacia productos o viceverza. En particular, existe una configuración de energía máxima en la coordenada de reacción que llamamos estado de transición o complejo activado (Figura 3).

Este gráfico nos permite establecer algunas definiciones. Si la energía de los productos es mayor que la energía de los reactivos, diremos que la reacción es **endotérmica**. Si en cambio es menor, diremos que es **exotérmica** (corresponde con el caso de la Figura 3). A la diferencia de energía entre las configuraciones del complejo activado y los reactivos la llamamos **energía de activación** del proceso directo (E_a) . Asimismo, también existe una energía de



activación para el proceso inverso dada por la diferencia de energía entre las configuraciones del complejo activado y los productos.

Este gráfico nos ofrece una interpretación de la energía de activación. Puede pensarse que su magnitud debe ser alcanzada como mínimo por la energía cinética de una dada colisión para que tenga lugar la reacción.

La energía de activación de la reacción está relacionada con los cambios estructurales ocurridos al pasar de la configuración del complejo activado a la de los reactivos. Si en el complejo activado se debilitan enlaces fuertes y no se forman otros, la energía de activación será grande. Si, en cambio, el complejo activado tiene una configuración muy similar a la de los reactivos, la energía de activación será pequeña.

Para anticipar cuáles serán los factores que gobiernan la velocidad de una reacción o cómo podríamos modificarlos, veamos primero cómo se describe el proceso desde un punto de vista macroscópico.

4.1.2.2 Velocidad de reacción

Las reacciones químicas ocurren en diferentes escalas de tiempo que van desde los nanosegundos o picosegundos (ej.: reacciones ácido-base) hasta escalas de tiempo geológicas. La cinética química abarca no sólo la caracterización de la magnitud de la velocidad de una reacción, sino también los factores que influyen en la misma, y la forma en que dicha reacción procede.

En general, una velocidad se cuantifica según algún cambio producido en función del tiempo. Así como la velocidad de movimiento translacional es la distancia recorrida en un dado lapso de tiempo – dx/dt –, y tiene dimensiones de longitud sobre tiempo (ej.: km/h), la velocidad de una reacción química se define a partir del cambio temporal de una variable química, tal como la concentración de alguna sustancia interviniente. Supongamos que queremos determinar la velocidad de la transformación:

$$3 H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightarrow 2 NH_{3(g)}$$

podemos vincular la **velocidad de la reacción** (ν) con la rapidez con la que desaparecen los reactivos en un dado volumen, o con la que aparecen los productos en un dado volumen, pero ¿de cuál de ellos? Sabemos que las concentraciones de los reactivos y los productos no pueden variar independientemente en una reacción, sino que deben hacerlo sujetas al vínculo impuesto por la estequiometría. Es decir, en este caso, en el tiempo en el que se consume un mol de N_2 , se consume tres veces esa cantidad de H_2 y se produce dos veces esa cantidad de NH_3 (en el mismo volumen). Por lo tanto, para poder definir la velocidad de una reacción sin ambigüedad debemos descontar este efecto.

Definimos entonces la velocidad de la reacción como el módulo de la variación de la concentración de un producto o de un reactivo por unidad de tiempo, dividida por el coeficiente estequiométrico con que aparece en la reacción.



Según esta definición, la velocidad de la reacción siempre tiene magnitud positiva y sus unidades son M s⁻¹. Si aplicamos esta definición a la reacción anterior resulta:

$$v = -\frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[N_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{dt}$$
 (1)

Notar que como la variación temporal de la concentración de los reactivos posee signo opuesto ($d[H_2]/dt < 0$ y $d[N_2]/dt < 0$) a la de los productos ($d[NH_3]/dt > 0$), debe introducirse un signo negativo cuando se define v en términos de concentraciones de reactivos.

Es importante considerar que la velocidad de una reacción puede variar con el tiempo, es decir que en general ésta no es constante. En la Figura 4 se muestra la evolución de la concentración (C) de N_2 , H_2 y NH_3 en función del tiempo. En dicha figura se aprecia que dC/dt adquiere valores distintos a lo largo del tiempo: para ello, advierta que siendo ν proporcional a las tangentes a las curvas de concentración en función del tiempo, la velocidad va disminuyendo al pasar de t_1 a t_2 a t_3 .

Asimismo, en la Figura 4 se muestra que la velocidad de la reacción a tiempo t_1 está asociada con las pendientes de las curvas de las 3 sustancias intervinientes, tomadas a lo largo de la línea vertical de trazos, de acuerdo con la estequiometría de la reacción. Se nota, por ejemplo, que la pendiente negativa de la curva de H_2 es 3 veces mayor que la del otro reactivo N_2 , mientras que la pendiente de la curva de N_3 posee signo positivo y su módulo es 2 veces mayor que la pendiente de la curva de N_2 .

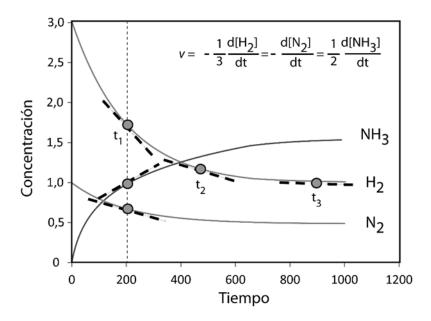


Figura 4. Evolución de la concentración de reactivos y producto en función del tiempo para la reacción de formación de amoníaco. En el gráfico se indican las rectas tangentes (dC/dt) a las curvas de concentración para tres tiempos t_1 , t_2 y t_3 . Se observa que las tangentes tienen distintos valores para las curvas de las distintas especies y a distintos tiempos.



¿Cómo se puede medir la velocidad de una reacción? La propia definición sugiere que midamos la concentración de alguno de los reactivos o productos en función del tiempo. Experimentalmente, se mide alguna propiedad del sistema que varíe en el tiempo y que se relacione con la concentración, como por ejemplo la absorbancia, la conductividad, la presión total, etc.

Para pensar:

¿Qué otras propiedades pueden utilizarse para medir la variación de la concentración con el tiempo?

En el ejemplo anterior de la síntesis del amoníaco, y dado que la reacción ocurre en fase gaseosa, podríamos medir la presión total en función del tiempo. La presión total viene dada por la expresión:

$$p_{total} = p_{NH_3} + p_{N_2} + p_{H_2} \tag{2}$$

Si la reacción ocurre a temperatura y volumen constantes, y suponiendo que la ley de gases ideales describe satisfactoriamente el comportamiento del sistema, entonces la variación de presión total se corresponderá con la variación en el número *total* de moles. Como dijimos, por cada n moles de N_2 que reaccionan, desaparecerán también 3n moles de H_2 y se formarán 2n moles de N_3 , resultando el proceso en una desaparición neta de 2n moles de gas. Entonces $\Delta n_{N_2} = \frac{1}{2} \Delta n_{total}$ y consecuentemente la expresión de la velocidad puede escribirse según:

$$v = -\frac{d\left[N_{2}\right]}{dt} = -\frac{d\left[\frac{n_{N_{2}}}{V}\right]}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{d\left[\frac{n_{total}}{V}\right]}{dt} = -\frac{1}{2RT}\frac{dP_{total}}{dt}$$
(3)

Observación: no siempre se puede seguir la velocidad de una reacción en fase gaseosa a través de medidas de la presión total. En qué caso no podría hacerse?

4.1.2.3 La ecuación de velocidad

La ecuación que vincula la velocidad de reacción con las concentraciones de reactivos y productos se denomina **ecuación de velocidad** (en la literatura también se la suele llamar ley de velocidad). Una forma posible para la ecuación de velocidad en una reacción del tipo:

$$aA+bB \rightarrow cC$$

es la siguiente:

$$v = k \left[\mathbf{A} \right]^{x} \left[\mathbf{B} \right]^{y} \left[\mathbf{C} \right]^{z} \left[\mathbf{D} \right]^{w} \tag{4}$$



donde en este caso: x, y son **órdenes** respecto a los reactivos de la reacción, z es un **órden** respecto al producto, y w representa un **órden** respecto a otras especies que puedan afectar la velocidad de reacción. Los órdenes son números enteros pequeños o fraccionarios, que no tienen por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos, debiéndo ser determinados de manera experimental. La ecuación de velocidad no tiene por qué depender de las concentraciones de todos los reactivos y productos; es decir, los órdenes pueden ser cero en muchos casos. La suma de los órdenes se llama orden total o global de reacción. El parámetro k que aparece en la ecuación de velocidad se denomina constante de velocidad. Es característica de la reacción que se estudia, es decir, de los reactivos presentes, de la presencia o ausencia de catalizadores (ver última sección de esta unidad), del solvente usado en caso de que la reacción ocurra en fase condensada, etc. Su valor también depende de la temperatura de trabajo. Las unidades de la constante de velocidad dependen del orden global de la reacción, de modo tal que la velocidad siempre quede expresada en M s⁻¹. Por ejemplo, para la reacción:

$$F_{2(g)} + 2 CIO_{2(g)} \rightarrow 2 FCIO_{2(g)}$$

la ecuación de velocidad que se encuentra experimentalmente es:

$$v = k \lceil F_2 \rceil [ClO_2]$$
 (5)

donde el orden es 1 respecto de F_2 , 1 respecto de CIO_2 , y 0 respecto de $FCIO_2$. El orden total o global en este caso es 2, y las unidades de k son M^{-1} s⁻¹.

En el ejemplo anterior, la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de dos de las sustancias que intervienen en la reacción. En caso que la velocidad sea *inversamente* proporcional a la concentración de una sustancia X (reactivo o producto), se dirá que hay *inhibición* por X. En este caso, el orden con respecto a esa especie será (–1), por lo que la concentración de X aparecerá dividiendo en la ecuación de velocidad, verificándose una menor velocidad de la reacción al incrementarse la concentración de X. Un ejemplo clásico es la reacción de formación de HBr_(g), descripta por una ecuación de velocidad compleja, que es inhibida por el propio HBr formado (inhibición por producto).

4.1.2.4 Evolución de la concentración en función del tiempo

Muchas veces necesitamos conocer cómo evolucionarán con el tiempo las concentraciones de reactivos y productos. Esto puede ser interesante, por ejemplo, para determinar en cuánto tiempo desaparecerá un contaminante, cuánto cloro se produce por hora en un proceso industrial, o qué fracción de un medicamento estará presente luego de almacenarlo durante seis meses. Estas preguntas pueden responderse a partir de integrar la ecuación de velocidad experimental. Esta operación es semejante a calcular la distancia recorrida por un móvil integrando la expresión de la velocidad con respecto al tiempo. Ejemplificaremos esta operación analizando distintos casos.

Supongamos que la siguiente reacción a temperatura constante:



$$aA+bB \rightarrow cC+dD$$

es de orden cero para reactivos y productos. Entonces:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d\left[\mathbf{A}\right]}{dt} = k \tag{6}$$

Integrando con respecto al tiempo obtenemos:

$$[A]_{t} = [A]_{0} - akt \tag{7}$$

donde $[A]_t$ representa la concentración de A al tiempo t y $[A]_0$ es la concentración de dicha sustancia a t = 0. La ecuación 7 indica que la variación de la concentración del reactivo A con el tiempo es lineal y decreciente.

En cambio, si el orden respecto de A es 1 y los órdenes respecto de B, C y D son cero, entonces:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \tag{8}$$

Reordenando la ecuación anterior tendremos que:

$$v = \frac{1}{a} \frac{d[A]}{[A]} = -kdt \tag{9}$$

Integrando el término de la izquierda entre $[A]_{0 y}[A]_{t}$ y el término de la derecha entre 0 y t obtenemos:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -ak \int_0^t dt \tag{10}$$

Resolviendo a ambos lados de la igualdad y usando la primitiva $\int \frac{dx}{x} = \ln x + cte$ obtenemos la siguiente expresión:

$$\left(\ln\left[A\right]_{t} - \ln\left(\left[A\right]_{0}\right) = \ln\left(\frac{\left[A\right]_{t}}{\left[A\right]_{0}}\right) = -akt \tag{11}$$

la cual puede y reescribirse como:

$$\frac{\left[A\right]_{t}}{\left[A\right]_{0}} = e^{-akt} \Longrightarrow \left[A\right]_{t} = \left[A\right]_{0} e^{-akt} \tag{12}$$

a partir de la cual se observa que la concentración del reactivo disminuye en el tiempo de forma exponencial.



Las expresiones de [A]_t como la 7 y la 12 también se denominan ecuaciones de velocidad integradas.

Para ecuaciones de velocidad con otro orden con respecto a la concentración de A se puede aplicar un procedimiento similar y obtener la expresión correspondiente de la concentración en función del tiempo. Los resultados para los órdenes de reacción 0, 1 y 2 se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Expresión de la ecuación de velocidad integrada para distintos órdenes de reacción.

Orden de reacción en A	Ecuación de velocidad integrada
0	$[A]_{t} = [A]_{0} - akt$
1	$[A]_{t} = [A]_{0} e^{-akt}$
2	$[A]_t = [A]_o / (1 + [A]_o ak t)$

Un parámetro muy útil para para caracterizar la evolución de una concentración con el tiempo es el **tiempo de vida media**, $t_{1/2}$. Este es el tiempo necesario para que la concentración de un reactivo disminuya a la mitad de su valor inicial. Por ejemplo, en el caso del reactivo A, es el tiempo en el cual la concentración de A se hace igual a $[A]_0/2$. Entonces una reacción rápida será aquella que tenga un tiempo de vida pequeño.

La expresión de este parámetro puede deducirse de la ecuación de velocidad integrada. Por ejemplo, para una reacción de primer orden en A, tendremos:

$$\ln\left(\frac{\left[A\right]_{t}}{\left[A\right]_{0}}\right) = \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -\ln\left(2\right) = -akt_{1/2}, \text{ entonces } t_{1/2} = \ln\left(2\right)/ak$$
(13)

De modo similar se pueden obtener las expresiones para $t_{1/2}$ para reacciones con otros órdenes de reacción a partir de las expresiones de la tabla 1. En todas estas expresiones la constante de velocidad aparece dividiendo, por lo que hay que esperar que a mayor constante de velocidad, el tiempo de vida media sea menor en todos los casos.

Tabla 2. Expresión del tiempo de vida media para distintos órdenesde reacción.

orden	<i>t</i> ½
0	$[A]_0 / 2ak$
1	$\ln(2)/ak$
2	$1/ak[A]_0$

Notar que sólo en el caso de orden 1 el tiempo de vida media es una constante, en el resto de los casos su valor depende de la concentración inicial de reactivo. Debido a ello, el uso aplicación de $t_{1/2}$ para caracterizar la cinética de una reacción suele restringirse a casos de orden 1.

4.1.2.5 Obtención de los órdenes de reacción y la constante de velocidad

Ya hemos visto que la ecuación de velocidad nos permite caracterizar la cinética de una reacción, pero ¿cómo se determina experimentalmente? Habitualmente se emplean dos métodos diferentes para la determinación de los órdenes y las constantes de velocidad.

Una primera estrategia es analizar el comportamiento de la concentración con el tiempo y evaluar si se ajustan los datos experimentales a alguna de las ecuaciones integradas de velocidad que presentamos en la sección anterior. Este método se denomina **método integral.**

Consideremos la reacción general que ya presentamos

$$aA+bB \rightarrow cC+dD$$

y supongamos que sea de orden 1 con respecto a A. En ese caso debe cumplirse que

$$[A]_t = [A]_0 e^{-akt}$$
, entonces $\ln[A]_t = \ln[A]_0 - akt$ (14)

Así, basta con graficar $\ln[A]_r$ en función del tiempo y verificar si presenta un comportamiento lineal. Si esto se verifica, entonces podemos afirmar que el orden de la reacción con respecto a A es 1. Adicionalmente podemos obtener la constante cinética k del valor de la pendiente.

Asimismo, en el caso de que A presentara un orden 0 o 2 se obtendrá comportamiento lineal al graficar los datos experimentales según: [A] vs t o 1/[A] vs t, respectivamente. Las expresiones linealizadas de las ecuaciones de velocidad de la tabla 1 se resumen a continuación:

Tabla 3. Expresión linealizada de la ecuación de velocidad integrada para distintos órdenes de reacción.

Orden	Forma linealizada de la ecuación de velocidad integrada
0	$\left[A\right]_{t} = \left[A\right]_{0} - akt$
1	$\ln\left[A\right]_{t} = \ln\left[A\right]_{0} - akt$
2	$\frac{1}{\left[A\right]_{t}} = \frac{1}{\left[A\right]_{0}} + akt$



Para órdenes de reacción distintos de 0, 1 o 2, la aplicación del método integral resulta menos frecuente, debiéndose derivar en cada caso la expresión correspondiente.

El método integral que presentamos hasta ahora nos permite analizar reacciones que no presentan dependencia con la concentración de reactivos y productos (orden 0) o que muestra dependencia de sólo una especie. Sin embargo, la velocidad puede depender simultáneamente de la concentración de varios reactivos y/o productos, e incluso de especies que no aparecen en la ecuación química. ¿Cómo procedemos en este caso?

Para separar el efecto de la concentración de múltiples especies, podemos establecer ciertas condiciones en las cuales el efecto de todas las especies, salvo una, quede anulado. Para esto debemos lograr que la concentración de ciertas especies permanezca constante durante el curso de la reacción. Experimentalmente, esto puede lograrse fijando la concentración de una especie a través de algún equilibrio químico (por ejemplo, la concentración de H⁺ puede mantenerse constante por la acción de una solución buffer, o reguladora), o simplemente, trabajando en condiciones de gran exceso para la especie (o las especies) cuya concentración se desea mantener constante.

Por ejemplo supongamos que nuestra reacción tenga dependencia con la concentración de A y de B. Para estudiar el efecto de la concentración de A en la cinética de la reacción es conveniente anular la dependencia con la concentración de B. Para ello, trabajamos en presencia de una concentración de B mucho mayor que de A, es decir $[B]>> \frac{a}{b}[A]$ considerando los coeficientes estequiométricos. Al final de la reacción, la concentración de B habrá disminuido en apenas $\frac{a}{b}[A]$, por lo que podremos considerar que la concentración de B se mantuvo constante durante la reacción. En este caso, dicha concentración será conocida, y se podrá agrupar con la constante k en la expresión de la ecuación de velocidad, independientemente del valor del orden de reacción respecto de este reactivo.

$$v = k [A]^n [B]_{constante}^m = k' [A]^n$$
(15)

donde $k' = k[B]^m$.

Esta última expresión significa que, si bien el orden total de la reacción es m+n, la reacción se comporta **como si** fuera de orden n. En esta situación diremos que la reacción es de **pseudo-orden** n. Como ahora la dependencia de la reacción es en único reactivo, podemos emplear el método integral que vimos más arriba, y calcular el orden de reacción en A y la constante k, que es la **constante de pseudo-orden** n.

Y luego, ¿cómo calculamos el orden de reacción en B? Claramente, podemos repetir el procedimiento anterior para distintas concentraciones B (manteniendo la condición $[B]>> \frac{a}{b}[A]$) de manera tal de obtener distintos valores de k'. El valor de la constante k y el orden m se determinan finalmente a partir del gráfico de $\ln(k')$ vs. $\ln([B])$.



El procedimiento anterior se pondrá a la práctica en el trabajo de laboratorio (sección 4.3). Si la velocidad de reacción dependiera de la concentración de más de dos especies, bastará con realizar experimentos donde mantenemos constante la concentración de todas las especies, salvo de aquella cuyo orden se va a determinar. Luego, bastará repetir el proceso para todas las especies, hasta determinar el orden de reacción con respecto a todas ellas y, en consecuencia, la ecuación completa de velocidad.

Una alternativa al método integral para determinar órdenes y constantes de velocidad es el llamado **método diferencial**. Se basa en graficar el valor de la velocidad de reacción en función del tiempo t. El valor de v puede calcularse a partir de la pendiente de la recta tangente a la curva experimental de concentración vs. tiempo. Por ejemplo, supongamos que se comprobó que la velocidad de una dada reacción depende sólo del reactivo A y se ha medido la curva experimental de [A] vs. t. Practicando la tangente a dicha curva para un cierto tiempo t_x (d[A]/dt) $_{t=tx}$, es posible calcular la velocidad de reacción a $t = t_x$ según:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} \tag{16}$$

Típicamente, en la mayor parte de los casos, la forma analítica de [A] como función del tiempo es desconocida y, en cambio, se cuenta con los valores experimentales de dicha concentración para una serie **discreta** de tiempos. De esta manera, una aproximación muy usada para obtener la velocidad de la reacción a un dado tiempo es suponer que los diferenciales en la expresión de la velocidad pueden aproximarse por intervalos finitos.

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} \approx -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$
 (17)

A esta velocidad la llamamos **velocidad media** para distinguirla de $v = -\frac{1}{a}\frac{d\left[A\right]}{dt}$, a la que llamamos **velocidad instantánea**.

Para pensar:

¿La velocidad media es constante para las reacciones de orden cero? ¿ Y para las reacciones de orden uno?

Una vez que se han recogido varios valores de v a lo largo del transcurso de la reacción, estamos en condiciones de calcular la constante de velocidad y el orden de reacción. Como la ecuación de velocidad tiene la forma general: $v = k \left[A \right]^n$, aplicando logaritmos en ambos lados de la igualdad obtenemos:

$$\ln(v) = \ln(k) + n\ln([A]) \tag{18}$$



Entonces, graficando los datos experimentales según $\ln(v)$ vs. $\ln([A])$, éstos podrán ajustarse a una recta a partir de la cual podemos derivar n de la pendiente y k de la ordenada al origen.

Para algunas reacciones puede ser de interés conocer la velocidad en el instante inicial, cuando se ponen en contacto los reactivos. Este procedimiento también posee la ventaja de que en ese instante las concentraciones de todos los reactivos son conocidas (y corresponden a las que fueron seleccionadas por el experimentador). Esto es útil en el caso de reacciones donde luego los productos participan de la reacción, lo que suele complicar la interpretación de la cinética. En estos casos, determinamos la **velocidad inicial**, la cual está dada por la tangente a la curva de concentración vs tiempo a t = 0. La variación sistemática de las concentraciones iniciales de cada reactivo y cada producto nos permite calcular los órdenes de reacción y la constante de velocidad.

4.1.2.6 Dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura

La ley de velocidad nos da una descripción precisa de la dependencia de la velocidad con las concentraciones de productos y reactivos. Sin embargo, para completar la descripción, debe considerarse la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura. Este efecto suele ser muy importante y viene dado por el valor de la constante de velocidad k, que debe determinarse para cada temperatura.

En 1884 el químico holandés J. H. van't Hoff propuso una relación empírica (es decir, solo basada en resultados experimentales) que permite calcular la variación de la constante de velocidad k con la temperatura.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \qquad o \qquad k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$
 (19)

donde A, llamado **factor pre-exponencial**, representa la frecuencia de colisiones exitosas entre los reactivos y tiene las unidades de la constante de velocidad; E_a es la energía de activación de la reacción y tiene unidades de energía por cantidad de sustancia (por ej.: kJ mol⁻¹); R es la constante de los gases ideales cuyo valor en unidades SI es 8,31 J K⁻¹mol⁻¹ y T es la temperatura expresada en kelvin.

Esta relación se denomina ecuación de Arrhenius, ya que fue el químico sueco Svante Arrhenius quien en 1889 diera una interpretación física a la misma, similar a la que luego presentaremos.

Si se conoce la constante de reacción a una dada temperatura (digamos a T_1) puede reordenarse la ecuación 19 según:

$$\ln\left(\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}\right) = \ln k_{T_2} - \ln k_{T_1} = \ln A - \frac{E_a}{RT_2} - \left(\ln A - \frac{E_a}{RT_1}\right) = \frac{E_a}{R} \frac{\left(T_2 - T_1\right)}{T_2 T_1}$$
(20)

y calcular la constante a una nueva temperatura (T_2). A este nivel de desarrollo, consideramos que A y E_a no dependen de T.



A temperatura ambiente, un aumento de T en 10 °C resultará en un incremento de k del 14% para reacción con una $E_a = 10$ kJ mol⁻¹, pero del 120% para una reacción con una $E_a = 60$ kJ mol⁻¹.

¿Cómo podemos explicar esta observación considerando el comportamiento cinético molecular?

Como vimos, para que la reacción suceda se requiere que los reactivos se encuentren (colisionen). La frecuencia con que ocurre una colisión depende de la velocidad de las moléculas de los reactivos o, con más propiedad, de la velocidad promedio de los reactivos, ya que como vimos en la Unidad 1, no todas las moléculas presentan la misma velocidad, sino que responden a la función de distribución de Maxwell-Boltzmann. Un aumento de temperatura significa que el sistema adopta una nueva distribución y la velocidad promedio de las moléculas de los reactivos aumentará, por lo que la frecuencia con que

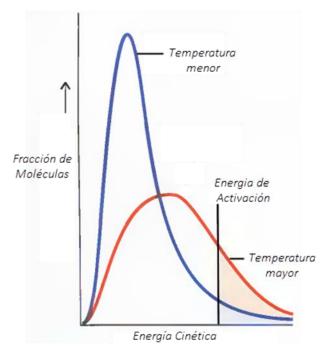


Figura 5. Fracción de las moléculas de los reactivos que posee una energía cinética igual o mayor a E_a a dos temperaturas.

se encuentran los reactivos también aumentará, así como la energía media de las colisiones. Es posible calcular este aumento, resultando que un aumento de $10\,^{\circ}$ C a temperatura ambiente genera un incremento de solo el 2% de la frecuencia de encuentros. Sin embargo, la ecuación de Arrhenius nos dice que el efecto de la temperatura sobre k es mucho mayor y que su efecto relativo crece con el valor de la energía de activación. Evidentemente la temperatura debe tener algún otro efecto.

Como ya discutimos, el encuentro de los reactivos no garantiza la reacción, sino que deben poseer la suficiente energía cinética que luego del choque se transformará en potencial al alcanzar la configuración del complejo activado. Recordemos que llamamos energía de activación a la diferencia entre la energía potencial del complejo activado y la de los reactivos. Entonces, las moléculas de los reactivos deben poseer al menos una energía cinética equivalente a la energía de activación para que puedan alcanzar la



configuración del estado activado, y continuar hacia la formación de productos. A una dada temperatura, hay una fracción de moléculas que posee la energía cinética requerida, y que por lo tanto pueden reaccionar. Al aumentar la temperatura, la fracción de moléculas de los reactivos con energía cinética mayor que la energía de activación aumentará (ver la Figura 5), lo que explica que un mayor número de moléculas reaccione y en consecuencia aumente la velocidad de la reacción.

Si bien poseer una energía cinética mayor a E_a es una condición necesaria para que ocurra la reacción, no es una condición suficiente. Como ya discutimos en la primera sección de esta unidad, también se requiere que los reactivos se acerquen en una cierta orientación que favorezca la reacción. Este factor, que llamamos **factor estérico**, depende de la naturaleza de los reactivos. Por ejemplo si uno o ambos reactivos poseen grupos muy voluminosos que no participan de la reacción, pero que dificultan el encuentro entre los átomos que van a formar los nuevos enlaces, la velocidad de reacción puede disminuir en forma considerable.

En resumen la constante de velocidad *k* resulta igual a:

$$k = P \ \sigma < v_{rel} > N_A^2 \ e^{-E_a/RT}$$
 (21)

donde P es el factor estérico, σ es radio efectivo de cada reactivo en la colisión, $< v_{rel} >$ es la velocidad relativa media entre dos moléculas de reactivo, N_A es el número de Avogadro, $\sigma < v_{rel} > N_A^2$ es la frecuencia con que ocurre una colisión y $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ es el factor que expresa el requisito de poseer la suficiente energía cinética.

La ecuación 21 arroja una conclusión muy importante. Si el factor estérico es muy pequeño o si $E_{\rm a}$ es muy grande, la velocidad de una reacción puede ser tan pequeña que en la práctica no se observa nunca la formación de producto. En la secciones siguientes veremos cómo podemos acelerar la velocidad de la reacciones de estas características.

4.1.2.7 Mecanismos de reacción

Desde el punto de vista atómico-molecular, la transformación de reactivos a productos en una reacción química puede ocurrir a través de un único choque entre moléculas (formando el complejo activado correspondiente antes de proceder hacia los productos) o suele más comúnmente necesitar de una secuencia de choques reactivos (a través de sendos complejos activados) antes de lograrlo. A cada uno de esos pasos se los denomina **paso elemental**, mientras que a la secuencia de pasos elementales se la denomina **mecanismo de reacción**.

Por ejemplo, podría pensarse que a escala molecular la descomposición de ozono (O₃) para dar oxígeno (O₂) ocurre en un único paso elemental:

Paso elemental 1 $2 O_3 \rightarrow 3 O_2$



De darse este proceso bimolecular (encuentro de dos moléculas de ozono) involucraría la ruptura simultánea de dos enlaces O-O y la formación de un nuevo enlace O=O, tal como se ilustra en la Figura 6.

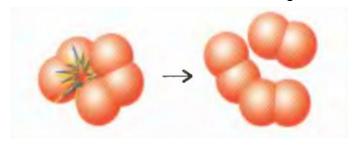


Figura 6. Representación de un posible mecanismo en una sola etapa para la descomposición del ozono. La reacción ocurre en un encuentro y requiere de la ruptura simultánea de dos enlaces.

La ley de velocidad esperada para el proceso de la Figura 6 sería de orden 2 en ozono. Sin embargo, la ley de velocidad que surge de los estudios experimentales es diferente. Sólo este hecho nos permite afirmar que la descomposición de O₃ transcurre a nivel molecular de otra manera. Un nuevo mecanismo posible es el siguiente:

Paso elemental 1	$O_3 \rightarrow O_2 + O$
Paso elemental 2	$O_2 + O \rightarrow O_3$
Paso elemental 3	$O_3 + O \rightarrow 2 O_2$

En este caso, el mecanismo posee tres pasos elementales. En el paso elemental 1 la molécula de ozono se descompone para dar una molécula de oxígeno + un átomo de oxígeno, siendo el segundo paso del mecanismo el inverso del anterior. En un tercer paso, el átomo de oxígeno formado en primera instancia ataca a una segunda molécula de ozono y da lugar a dos nuevas moléculas de oxígeno. Uno de los actores en este mecanismo es la especie atómica O, la cual participa en todos los pasos elementales, pero no forma parte de la reacción química global:

$$2 O_3 \rightarrow 3 O_2$$

La especie O actúa entonces como un **intermediario de reacción**, formándose en el primer paso y consumiéndose en los dos siguientes. Desde el punto de vista de la cinética química, la condición necesaria para que una especie sea tratada como intermediario y, por lo tanto, no considerarse reactivo o producto de las reacciones involucradas, es que debe ser exhibir una alta reactividad. Esto conduce inevitablemente a que el intermediario se mantiene en baja proporción durante el proceso, siendo la dependencia temporal de su concentración muy baja. El tiempo de vida de los intermediarios es tan corto que ni siquiera se los tiene en cuenta al plantear la conservación de masa (estequiometría) de la reacción.

Un intermediario no debe confundirse con el complejo activado. El intermediario se encuentra en un mínimo local de energía potencial a lo largo de la coordenada de reacción y, por lo tanto, presenta una cierta estabilidad marginal (de hecho, en ciertas condiciones extremas, puede inclusive ser



aislado experimentalmente). Por otro lado, el complejo activado se encuentra en un máximo local de energía potencial, por lo que no puede considerarse una especie estable. Es decir, la configuración del complejo activado sólo puede adoptarse al ir transitando la curva, y no perdura por más tiempo que el que caracteriza a una vibración molecular (algunos femtosegundos).

La Figura 7 ilustra un perfil de reacción para un mecanismo de 2 pasos elementales tal como el descripto: se advierte la presencia de un intermediario de reacción y dos complejos activados (también llamados estados de transición). El primero de ellos se ubica en el máximo de energía potencial entre reactivos y el intermediario, mientras que el segundo lo hace en el máximo de energía potencial entre el intermediario y los productos.

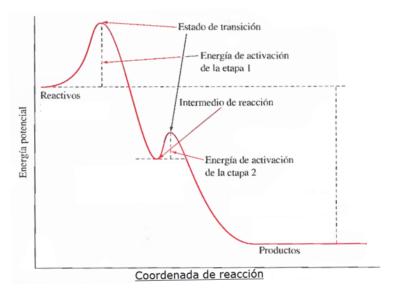


Figura 7. Perfil de reacción para una reacción con dos pasos elementales.

En este mecanismo, el primer paso elemental es mucho más lento que el segundo (como podemos deducir de observar que la E_a de la etapa elemental 1 es mayor que la E_a de la etapa 2). La pequeña barrera de potencial dada por $E_a(2)$ es responsable en este caso de que el intermediario de reacción tenga una vida corta.

Cuando uno de los pasos elementales es mucho más lento que los restantes, se dice que es **el paso determinante de la velocidad**. En ese caso, la velocidad de la reacción es igual a la velocidad de ese paso elemental (efecto cuello de botella).

¿Cómo podemos calcular la velocidad de cada paso elemental? La velocidad de cada uno de estos pasos elementales está dada por la constante de velocidad de dicho paso, multiplicada por la concentración de las moléculas, átomos o iones que reaccionan. Si dos moléculas idénticas participan de un paso elemental, la velocidad de este paso elemental dependerá del cuadrado de la concentración de estas moléculas. Es decir que, para los pasos elementales, el orden de reacción de un reactivo coincide con el coeficiente estequiométrico del reactivo en ese paso. En el caso particular del mecanismo que venimos analizando tendremos:



Paso elemental 1 $O_3 \rightarrow O_2 + O$ $v_1 = k_1 [O_3]$ Paso elemental 2 $O_2 + O \rightarrow O_3$ $v_2 = k_2 [O_2][O]$ Paso elemental 3 $O_3 + O \rightarrow 2 O_2$ $v_3 = k_3 [O_3][O]$

donde k_1 , k_2 y k_3 son las constantes de velocidad para los pasos elementales (1), (2) y (3).

Denominamos **molecularidad** de un paso elemental a la cantidad de moléculas, átomos o iones que intervienen como reactivos en dicho paso. Por ejemplo, en el mecanismo anterior, la molecularidad del primer paso es 1, ya que se trata de la descomposición de una única molécula (O₃), mientras que la de los 2 pasos siguientes es 2, ya que respectivamente se trata de una molécula de oxígeno reaccionando con un átomo de oxígeno o una molécula de ozono reaccionando con un átomo de oxígeno.

Es importante notar que la reacción de descomposición del ozono también puede igualarse de modo tal que refiera a 1 mol de reactivo:

$$O_3 \rightarrow \frac{3}{2}O_2 \tag{22}$$

Aunque esta reacción es absolutamente equivalente a la que se consideró antes, la expresión de velocidad es ahora directamente: $v = - d[O_3]/dt$.

4.1.2.8 Relación entre el mecanismo de reacción y la ecuación de velocidad de reacción

Para que un mecanismo *propuesto* pueda considerarse como posible tiene que predecir correctamente a la ecuación de velocidad observada experimentalmente.

En general no es sencillo deducir cuál es la ecuación de velocidad que corresponde a un mecanismo, pero veremos algunos casos donde usando algunas aproximaciones esto puede lograrse.

Por ejemplo, si escribimos la velocidad de la reacción de descomposición del ozono (22) en función de la desaparición del reactivo, y desarrollamos dicha derivada en función de las constantes de velocidad y de las concentraciones de las especies involucradas en el mecanismo, tenemos:

$$v = -\frac{d[O_3]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 = k_1[O_3] - k_2[O_2][O] + k_3[O_3][O]$$
(23)

Para poder emplear esta ecuación, sin embargo, se requiere conocer (además de las concentraciones del reactivo O_3 y el producto O_2) la concentración de los átomos de oxígeno ([O]), que en general no está disponible por ser un intermediario muy reactivo. ¿Cómo procedemos entonces en estos casos? Puede aprovecharse el hecho que los intermediarios suelen ser muy reactivos y se consumen tan pronto como se forman. Bajo estas condiciones, es razonable suponer que las concentraciones de los intermediarios de reacción se mantienen *constantes* durante el transcurso de la reacción (**condición de estado estacionario**). En el caso de la reacción que estamos considerando, la condición de estado estacionario para el átomo de oxígeno es:



$$\frac{d[O]}{dt} \cong 0 \tag{24}$$

Como los átomos de oxígeno aparecen en el paso elemental (1) y desaparecen en los pasos elementales (2) y (3), entonces:

$$\frac{d[O]}{dt} = v_1 - v_2 - v_3 = k_1[O_3] - k_2[O_2][O] - k_3[O_3][O] \cong 0$$
 (25)

siendo entonces:

$$k_1[O_3] = k_2[O_2][O] + k_3[O_3][O]$$
 (26)

lo que permite despejar una expresión para la concentración del intermediario:

$$[O] = \frac{k_1[O_3]}{k_2[O_2] + k_3[O_3]}$$
 (27)

Si reemplazamos la expresión (27) obtenida para [O] en la expresión de la velocidad (23) y reordenando, se llega a:

$$v = \frac{2k_1 k_3 [O_3]^2}{k_2 [O_2] + k_3 [O_3]}$$
 (28)

Si ahora comparamos la ecuación (28) con la ecuación de velocidad para esta reacción determinada experimentalmente:

$$v = \frac{k_{obs} \left[O_3\right]^2}{\left[O_2\right]} \tag{29}$$

observamos que ambas serían concordantes sólo si la reacción del átomo de oxígeno con la molécula de oxígeno fuera mucho más rápida que su reacción con ozono, es decir, que $k_3[O_3] << k_2[O_2]$, quedando entonces:

$$k_2[O_2] + k_3[O_3] \cong k_2[O_2]$$
 (30)

y por lo tanto:

$$v = \frac{2k_1 k_3 [O_3]^2}{k_2 [O_2]}$$
 y $k_{obs} = \frac{2k_1 k_3}{k_2}$ (31)

Notar que en el mecanismo propuesto, son los pasos 2 y 3 los compiten por el intermediario. Sólo en el caso en que el paso elemental 2 sea más veloz que el 3 podremos afirmar que el mecanismo propuesto es admisible. La condición $k_3[O_3] << k_2[O_2]$ tendría que verificarse a partir de experimentos adicionales.



Para pensar:

¿Es compatible la situación anterior con el perfil de energía potencial vs coordenada de reacción de la Figura 7?

Si, en caso contrario, la competencia por el intermediario atómico O hubiera favorecido al paso elemental 3, la expresión (28) para la velocidad de la reacción predice primer orden en ozono, es decir, $v = 2 k_1 [O_3]$, que no se corresponde con lo observado en el laboratorio.

4.1.2.9 Catálisis

Los **catalizadores** son especies que no aparecen en la ecuación estequiométrica y sin embargo alteran el camino por el cual se llega de reactivos a productos. El catalizador interactúa con un reactivo o con un intermediario y por lo tanto modifica el mecanismo de reacción. En presencia de un catalizador la reacción ocurre a través de nuevos pasos elementales, que poseen globalmente una menor energía de activación que la del mecanismo original. Es por ello que el agregado de un catalizador acelera la velocidad de la reacción. En cambio, un inhibidor es una substancia que evita que la reacción ocurra por la ruta de menor energía de activación, cambiando nuevamente el mecanismo, usando una ruta energéticamente más costosa. En consecuencia, el agregado de un inhibidor a la mezcla de reacción cause la disminución de la velocidad de reacción.

Es importante tener en cuenta que los catalizadores no modifican la energía potencial de reactivos y productos, por lo que no alteran el carácter endotérmico o exotérmico de la reacción, sino sólo la energía de activación. La Figura 8 muestra los perfiles de energía potencial para la misma reacción, con y sin catalizador.

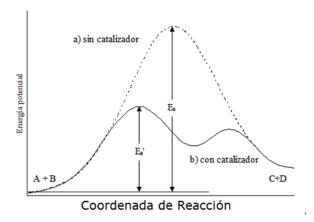


Figura 8. Comparación entre las barreras de energía de activación de una reacción no catalizada y de la misma reacción en presencia de un catalizador. Las coordenadas de reacción para ambas reacciones son distintas, pero se superponen para facilitar la comparación de los perfiles.

Vemos que la presencia del catalizador no sólo disminuye la energía de activación, sino que hace que se transite a lo largo de una coordenada de reacción distinta. Es decir, la secuencia de estructuras que adoptan las



moléculas de camino a los productos es ahora diferente, en particular la del complejo activado.

Existen tres tipos generales de catálisis dependiendo de la naturaleza de la sustancia que aumenta la velocidad: heterogénea, homogénea y enzimática.

4.1.3 OBJETIVOS

Cuando usted termine de leer este tema (en la bibliografía y en este resumen) deberá ser capaz de:

- Explicar cómo ocurre una reacción química en términos de los cambios ocurridos en las posiciones de los átomos que forman los reactivos.
- Describir un perfil de reacción identificando sus distintos componentes tales como complejo activado y energía de activación.
- Definir la ecuación de velocidad a partir de las concentraciones de reactivos y productos.
- Interpretar la expresión de una ecuación de velocidad.
- Conocer la expresión de concentración en función del tiempo (ecuación de velocidad integrada) que corresponde a ecuaciones de velocidad de orden cero, uno y dos en un reactivo.
- Conocer la expresión del tiempo de vida media para ecuaciones de velocidad de orden cero, uno y dos en un reactivo.
- Conocer distintos procedimientos para obtener el orden de reacción con respecto a reactivos y productos y la ecuación de velocidad a partir de la variación en el tiempo de alguna variable experimental.
- Explicar el origen de la dependencia de la velocidad con la temperatura utilizando conceptos de la teoría cinética.
- Interpretar la energía de activación correspondiente a un estado de transición como un balance entre interacciones que desaparecen y otras que se establecen.
- Definir un mecanismo en término de pasos elementales.
- Explicar el rol de un catalizador en términos de una modificación del mecanismo de reacción.

4.1.4 BIBLIOGRAFÍA

- Atkins, P. W.; Jones, L. Principios de química: los caminos del descubrimiento; Ed. Médica Panamericana, 2006.
- Petrucci, R. H.; Hardwood, W. S.; Herring, F. G. Química General: Principios y Aplicaciones; 8va edición; Ed. Pearson, 2008.



4.2 SERIE DE PROBLEMAS

4.2.1 Velocidad de reacción

Problema 1 (Desafíos Adicionales)

Indique, en base al análisis de los enlaces químicos que se forman o rompen en la reacción, el orden de magnitud que espera para la energía de activación de los siguientes procesos:

- 1) $F_{(g)} + H_{(g)} \rightarrow HF_{(g)}$
- 2) $F_{2(g)} + H_{2(g)} \rightarrow HF_{(g)}$
- 3) C (diamante) \rightarrow C (grafito)

Puede buscar en bibliografía o internet las estructuras de los compuestos, si lo necesita.

Problema 2 (Para resolver en forma autónoma)

Para cada una de las siguientes reacciones exprese la velocidad de reacción en función del parámetro a medir experimentalmente y el tiempo, según se indica en cada caso:

- i) CH₃SO₄⁻ (ac) + H₂O \rightarrow SO₄²- (ac) + H⁺(ac) + CH₃OH (ac) midiendo el pH
- ii) $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightarrow 2 HI_{(g)}$ midiendo la absorbancia del I_2
- iii) ClCOOCCl_{3(g)} → 2 Cl₂CO_(g) midiendo la presión total

Rta: i) $v = d(10^{-pH})/dt$; ii) $v = (-1/\epsilon I) dA(I_2)/dt$; iii) $v = (RT)^{-1} dp_{total}/dt$.

4.2.2 Empleo de la ecuación de velocidad

Problema 3 (Puede requerir alguna explicación extra, en clase)

Para la siguiente reacción

$$2 \text{ NOCl}_{(g)} \rightarrow 2 \text{ NO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$$

se determinó experimentalmente que la ecuación de velocidad es $v = k[NOCI]^2$ y que a 300 K la constante de velocidad tiene un valor de 2,8×10⁻⁵ M⁻¹ s⁻¹.

- a) Exprese la velocidad de reacción en función de la desaparición del reactivo y de la aparición de cada uno de los productos y grafique la concentración en función del tiempo para reactivos y productos.
- b) Calcule la velocidad de aparición de Cl₂ si la velocidad de desaparición de NOCl es 0,4 M/s.
- c) Calcule el tiempo de vida media (expresado en horas) a 300 K para una concentración inicial de NOCI de 0,001 M y muestre cómo llega al valor calculado.
- d) Para la situación anterior, calcule en cuánto tiempo la concentración de NOCI será menor que 0,0001 M.



Rta: a)
$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[NOCl]}{dt} = \frac{d[Cl_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO]}{dt}$$
 b) 0,2 M s⁻¹ c) $t_{\frac{1}{2}}$ = 4960 hs. d) t = 5,1 años

Link Video Explicación:

https://drive.google.com/file/d/1QiYTb2I4ZLIMtyldMmWkiF8c0PQbeVYt/view?usp=share_link

Problema 4 (Para resolver en forma autónoma)

La descomposición de NO2 a 573 K:

$$NO_{2(g)} \rightarrow NO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$$

es de segundo orden en NO_2 con k = 0,54 M⁻¹ s⁻¹.

- a. Para una muestra de NO₂ cuya presión inicial es 1 bar, ¿cuánto tiempo tarda en descomponerse la mitad de las moléculas de dicho gas? ¿Y en descomponerse las 3/4 partes?
- b. Compare sus resultados con los obtenidos suponiendo que la reacción es de primer orden en NO₂. ¿Cómo es el gráfico de concentración vs. tiempo para cada caso?

Rta: Orden 2: $t_{1/2} = 88.2 \text{ s}$; $t_{3/4} = 264.6 \text{ s}$

4.2.3 Cálculo de la velocidad inicial

Problema 5 (Desafíos Adicionales)

Durante la síntesis de urea a partir de amonio (NH₄) y cianato (OCN-):

$$NH_4^+$$
 (ac)+ OCN^- (ac) \rightarrow $(NH_2)_2CO$ (ac)

se encuentra que a 300 K la reacción es de primer orden en iones amonio y en iones cianato (OCN⁻); y que la constante k de velocidad de la reacción directa vale 2.5×10^{-4} M⁻¹ s⁻¹.

¿Cuál es la velocidad inicial de formación de urea ((NH₂)₂CO) a 300 K, si la concentración inicial de reactivos es: $[NH_4^+] = 0.1 \text{ M}$ y; $[OCN^-] = 10^{-4} \text{ M}$?

Rta: $v = 2.5 \times 10^{-9} \text{ M s}^{-1}$.

4.2.4 Determinación del orden de reacción en una especie y obtención de la ecuación de velocidad experimental

Problema 6 (Desafíos Adicionales)

Cuando se descompone NH₃ por calentamiento a 1123 K mediante el pasaje de electricidad a través de un alambre de wolframio (o tungsteno), se encuentra que cuando la presión inicial es 133,32 hPa, después de 100 s el contenido de NH₃ decrece 1801 Pa y cuando la presión inicial es 266,64 hPa decrece



1808 Pa transcurrido el mismo tiempo. ¿Cuál es el orden de reacción con respecto a NH₃?

Problema 7 (Puede requerir alguna explicación extra, en clase)

Considere la siguiente reacción:

$$2 \text{ NO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{ NOCl}_{(g)}$$

- a. Experimentalmente se observa que duplicando la concentración inicial de cloro, la velocidad inicial aumenta al doble. ¿Cuál es el orden de reacción con respecto al cloro?
- b. Si se duplica la concentración inicial de NO, la velocidad inicial observada se cuadruplica. ¿Cuál es el orden de reacción con respecto al NO? ¿Cuál es el orden de reacción total?
- c. ¿Cuánto aumenta la velocidad inicial si se duplica la concentración de ambos reactivos?

Rta: a) orden respecto de $Cl_2 = 1$; b) orden respecto de NO = 2; orden total = 3; c) 8 veces.

Problema 8 (Para resolver en forma autónoma)

Mediante tres experiencias, se obtuvieron los siguientes datos de velocidad a 298 K para la reacción de descomposición de ozono:

$$2 O_{3(g)} \rightarrow 3 O_{2(g)}$$

	Exp. I	Exp. II	Exp. III
Presión parcial inicial de O ₃ (Pa)	53,30	26,65	26,65
Presión parcial inicial de O ₂ (Pa)	133,32	66,66	133,32
Velocidad inicial (Pa s ⁻¹)	1600	800,0	400,0

Determine la ecuación de velocidad para esta reacción.

Rta:
$$v = k$$
. $p_{O3}^2 (p_{O2})^{-1}$; $k = 75 \text{ s}^{-1}$.

Link Video Explicación:

https://drive.google.com/file/d/1zgPuwzFD hKc B2iGqbtrCyVZcdFRK6/view?usp=share link

Problema 9 (Puede requerir alguna explicación extra, en clase)

Los siguientes datos corresponden a la descomposición de N_2O_5 en fase gaseosa.

$$N_2O_{5(g)} \rightarrow 2 \ NO_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$$
 a 298 K

t/s	0	4000	8000	12000	24000	36000	48000
[N ₂ O ₅] / mM	2,15	1,88	1,64	1,43	1,04	0,75	0,51

a) Determine el orden de reacción y la constante de velocidad para esta reacción (los productos no intervienen en la ecuación de velocidad).



b) ¿A qué conclusión habría arribado si sólo se hubiera registrado la reacción hasta los 12000 segundos?

Rta: $V = k [N_2O_5]; k = 3,4 10^{-5} s^{-1}.$

Link Video Explicación:

https://drive.google.com/file/d/14A G5IqhhFrCTsvrfUS3-Mj9aXpGTsSW/view?usp=share link

Problema 10 (Puede requerir alguna explicación extra, en clase)

Los datos de la tabla corresponden a un estudio experimental de la descomposición del pentóxido de nitrógeno en solución de CCI₄, según la siguiente ecuación:

$$N_2O_5$$
 (CCI₄) $ightarrow$ 2 NO_2 (CCI₄) + $\frac{1}{2}$ O_2 (CCI₄)

t/s	0	184	319	526	867	1198	1877	2315	3144
[N ₂ O ₅] /mM	2,33	2,08	1,91	1,67	1,36	1,11	0,72	0,55	0,34

- a) Determine la ecuación de velocidad, es decir el orden en el reactivo y el valor de la constante de velocidad.
- b) ¿Cómo supone usted que se midió experimentalmente la velocidad de esta reacción?
- c) Compare el valor de la constante de velocidad con el obtenido en el problema 9. Interprete la diferencia de estos resultados.

Rta: a) $v = k[N_2O_5]$; $k = 6.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Problema 11 (Para resolver en forma autónoma)

El ácido p-aminosalicílico (PAS) se hidroliza en presencia de humedad ambiente. En ciertas condiciones se encontraron los siguientes resultados:

t / horas	0	2	4	8	12	16	20
% PAS descomp.	0	6	12	25	37	48	60

Determine el orden de la reacción y calcule la constante de velocidad.

Rta: Orden cero; $v = k = 3\% h^{-1} = 8.3 \times 10^{-4} \% s^{-1}$.

Problema 12 (Desafíos Adicionales)

- a. El tiempo de vida media para la desintegración radiactiva de primer orden del ¹⁴C es aproximadamente de 5720 años. Calcule la constante de velocidad de la reacción de desintegración.
- b. La abundancia natural del isótopo ¹⁴C es 1,1×10⁻¹³ moles /100 g (mol %) de materia viva. El análisis radioquímico de un objeto que se encontró en una excavación arqueológica indicó que el contenido del isótopo ¹⁴C era 3,28×10⁻¹⁴ mol %. Calcule la edad del objeto.

Rta: a) $k = 1,212 \times 10^{-4} \text{ año}^{-1}$; b) Approximadamente 10.000 años.



Problema 13 (Puede requerir alguna explicación extra, en clase)

Para la reducción de cromato ácido (HCrO₄⁻) mediante bisulfito (HSO₃⁻):

$$4 H^{+}_{(ac)} + HCrO_{4^{-}_{(ac)}} + {}^{3}/_{2} HSO_{3^{-}_{(ac)}} \rightarrow Cr^{3+}_{(ac)} + {}^{3}/_{2} HSO_{4^{-}_{(ac)}} + {}^{5}/_{2} H_{2}O_{(l)}$$

la expresión de la velocidad depende de la concentración de $HCrO_4^-$ (orden 1), de la concentración de HSO_3^- (orden 2) y de la concentración de H^+ . Partiendo de concentraciones iniciales $[HCrO_4^-] = 10^{-4}$ M y $[HSO_3^-] = 0.1$ M se obtienen los siguientes resultados:

- 1. Con *buffer* a pH = 5 la concentración de HCrO₄⁻ luego de 15 s es 5×10^{-5} M.
- 2. Con buffer a pH = 3 la concentración de HCrO₄- luego de 1500 s es 5×10^{-5} M
 - a. ¿Cuánto vale la constante de velocidad? ¿Depende del pH?
 - b. ¿A qué tiempos se obtendrá una concentración de HCrO₄⁻ de 1,25×10⁻⁵ M en los casos 1) y 2)?

Rta: a) $k = 1,16 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; b) t = 45 s a pH = 5, t = 4500 a pH = 3.

4.2.5 Dependencia de la velocidad de una reacción con la temperatura

Problema 14 (Desafíos Adicionales)

Explique cualitativamente, utilizando la curva de distribución de Maxwell-Boltzmann y el concepto de energía de activación, por qué un aumento no muy significativo en la temperatura (por ej. 10 °C) produce un aumento significativo en la velocidad de reacción (para el caso de reacciones bimoleculares que ocurren en fase gaseosa, generalmente la velocidad aumenta entre 1,5 y 5 veces).

Rta: El aumento de la temperatura aumenta la proporción de moléculas que pueden alcanzar la energía activación. Como la relación es exponencial, un pequeño cambio en la temperatura aumenta significativamente la proporción de moléculas que reaccionan.

Problema 15 (Puede requerir alguna explicación extra, en clase)

Para la reacción de isomerización de ciclopropano en propeno en fase gaseosa:

$$H_{3} \stackrel{\stackrel{\circ}{\leftarrow}}{\longrightarrow} CH_{3}CH = CH_{2}.$$

Se dispone de la siguiente información experimental para la reacción

T/K	750	800	850	900
k/s ⁻¹	1.8×10^{-4}	2.7×10^{-3}	3.0×10^{-2}	0,26

- a. grafique el logaritmo natural de la constante de velocidad en función de la inversa de la temperatura absoluta. ¿Qué conclusión puede obtener acerca de la relación funcional entre *k* y *T*?
- b. Calcule el valor de la energía de activación de la reacción.



Rta: $E_a = 272 \text{ kJ mol}^{-1}$

Problema 16 (Puede requerir alguna explicación extra, en clase)

Para la reacción de formación de HI a partir de H₂ y I₂ la constante de velocidad a distintas temperaturas vale:

T/°C	360	394	437	465
k/M ⁻¹ s ⁻¹	1,31 × 10 ^{−3}	$6,68 \times 10^{-3}$	$4,69 \times 10^{-2}$	$1,39 \times 10^{-1}$

- a. ¿Cuánto vale la energía de activación para la formación de HI en ese intervalo de temperaturas?
- b. Si la reacción es endotérmica y $\Delta E = 12,54$ kJ/mol, calcule la energía de activación de la reacción opuesta (descomposición del HI).
- c. Grafique en forma esquemática la energía potencial en función de la coordenada de reacción e identifique la energía interna de los reactivos y de los productos y la energía de activación de las reacciones directa e inversa. Si se cataliza la reacción, ¿cómo se altera cualitativamente la curva de energía potencial?

Rta: a) 173,4 kJ mol⁻¹; b) 160,9 kJ mol⁻¹.

Link Video Explicación:

https://drive.google.com/file/d/1K7yqQDlgZQdh_4lLFuK4cKp8qF3_BJQi/view?usp=share_link

Problema 17 (Desafíos Adicionales)

Cerca de la temperatura ambiente, 300 K, una regla empírica química dice que la constante de velocidad de una reacción se duplica si la temperatura aumenta en 10 K. Calcule el valor de la energía de activación que debería tener la reacción si la regla se cumpliera exactamente.

Rta: $E_a \cong 53.6 \text{ kJ mol}^{-1}$

4.2.6 Mecanismos de reacción

Problema 18 (Para resolver en forma autónoma)

¿Es correcto afirmar que:

- a. una estequiometría sencilla asegura un mecanismo de reacción sencillo?
- b. en una reacción que presenta varios pasos elementales, la velocidad de la reacción está determinada por la velocidad del paso más rápido?
- c. la constante de velocidad de una reacción depende sólo de la temperatura?
- d. la velocidad de una reacción depende de la temperatura y de las concentraciones instantáneas de los reactivos?
- e. una ecuación de velocidad sencilla indica que la reacción ocurre en un sólo paso?



f. la reacción C(diamante) → C(grafito) es muy rápida ya que ocurre en fase sólida donde los átomos de carbono están muy cerca?

Rta: a) F b) F c) V d) V e) F f) F

Problema 19 (Puede requerir alguna explicación extra, en clase)

Se determinó experimentalmente la velocidad inicial de la reacción 2A + B \rightarrow D obteniéndose los siguientes resultados:

Experiencia	[A] ₀ / M	[B] ₀ / M	$v_0 / {\rm M \ s^{-1}}$
1	0,3	0,1	2,5×10 ⁻³
2	0,3	0,05	2,5×10 ^{−3}
3	0,6	0,05	5×10 ⁻³

- a. Obtenga el orden con respecto a cada reactivo y la constante de velocidad.
- b. El siguiente mecanismo fue propuesto como una descripción de la reacción:

$$2A \rightarrow C$$
 (controlante) $C + B \rightarrow D$

¿Es consistente este mecanismo con los resultados obtenidos en (a)?

Rta: a) $n_A = 1$; $n_B = \text{cero}$; $k = 8,33 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; b) no es consistente

Problema 20 (Desafío adicional)

Para la reacción:

$$(CH_3)_3CBr + I^- \rightarrow (CH_3)_3CI + Br^-$$

se midió la velocidad en las condiciones que se indican en la tabla:

[(CH ₃) ₃ CBr] / M	[I ⁻] / M	$v / M s^{-1}$
0,1	0,1	0,12
0,2	0,05	0,24
0,4	0,1	0,48

Interprete los resultados anteriores en base al siguiente mecanismo:

$$(CH_3)_3CBr \xrightarrow[k_{-1}]{k_1} (CH_3)_3C^+ + Br^-$$

 $(CH_3)_3C^+ + I^- \xrightarrow{k_2} (CH_3)_3CI$

Rta: Suponer que $v_2 >> v_{-1}$.

Problema 21 (Para resolver en forma autónoma)

Una joven científica está interesada en la síntesis del bromuro de nitrosilo (NOBr):



$$2NO_{(g)} + Br_{2(g)} \rightarrow 2NOBr_{(g)}$$

Experimentalmente determinó para esa reacción que la velocidad sigue la ley: $v = k [NO]^2 [Br_2]$

Para entender mejor esta reacción, la científica propone el siguiente mecanismo:

Paso 1
$$NO_{(g)} + Br_{2(g)} \xrightarrow{k_1} NOBr_{2(g)}$$
 (rápido)
Paso 2 $NOBr_{2(g)} + NO_{(g)} \xrightarrow{k_2} NOBr_{(g)} + NOBr_{(g)}$ (lento)

- a. Identifique reactivos, productos, intermediarios.
- Esquematice un perfil de reacción para la reacción global, que se sabe que es exotérmica. Marque en el diagrama las especies que intervienen en la reacción y las energías de activación de cada paso.
- c. Determine la ecuación de velocidad correspondiente al mecanismo propuesto e indique si es consistente con el resultado experimental.

Rta: a) NO y Br₂ reactivos; NOBr₂ intermediario; NOBr producto; c) Sí, es consistente.

Link Video Explicación:

https://drive.google.com/file/d/1JREa9sN2Pgd07LUMJ3UTPSJr2w71XeCz/view?usp=share_link

4.2.7 Catálisis

Problema 22 (Para resolver en forma autónoma)

Elija la o las respuestas correctas que expliquen cómo la presencia de un catalizador altera el mecanismo de una reacción:

- a. El efecto neto de introducir un catalizador a una dada temperatura es producir una disminución de la energía de activación de la reacción.
- b. Aumenta la constante de velocidad de la reacción directa y de la inversa.

Rta: a) V b) V

Problema 23 (Sugerida explicación / discusión por zoom)

La descomposición de H₂O₂ en presencia de l⁻ sigue el siguiente mecanismo:

i)
$$H_2O_{2(ac)} + I^{-}_{(ac)} \rightarrow H_2O_{(l)} + IO^{-}_{(ac)}$$

ii)
$$H_2O_{2(ac)} + IO^{-}_{(ac)} \rightarrow H_2O_{(l)} + O_{2(g)} + I^{-}_{(ac)}$$

Se observa experimentalmente que la ecuación de velocidad es:

$$V = k[H_2O_2][I^-]$$

- a. ¿Cuál es el paso controlante del mecanismo?
- b. ¿Qué papel juegan el yoduro y el hipoyodito?

1º Cuatrimestre 2023



- c. Se realizó una experiencia utilizando 300,0 mL de solución a 25 °C con una concentración inicial de yoduro de 0,10 M, obteniéndose los siguientes resultados:
 - i. t / min 0,0 5,0 10,0 15,0

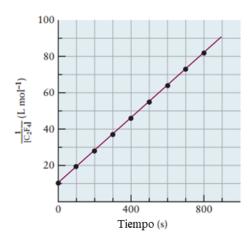
ii. [H₂O₂] / M 0,100 0,084 0,0648 0,0519

Calcule las concentraciones de l⁻ y de H₂O₂ a los 20 minutos de iniciado el experimento.

d. Si la reacción se realiza en un recipiente previamente evacuado de 10,0 L, ¿cuál será la presión medida al cabo de 20 minutos?

Rta: a) el primero; c) $[H_2O_2]$ (20 min) = 0,041 M; d) p = 2260 Pa.

Problema 24 - integrador/repaso:



a) El grafico de la izquierda muestra datos obtenidos experimentalmente y procesados adecuadamente para la dimerización en fase gaseosa del tetrafluoroetileno (C₂F₄) a octafluorociclobutano (C₄F₈):

$$2 C_2F_4 (g) \rightarrow C_4F_8 (g)$$

- i) Indique cuál es el orden de reacción respecto del reactivo.
- ii) Escriba la ecuación de velocidad que surge de este experimento y calcule la constante de velocidad específica.
- iii) ¿Espera que el valor de la constante de velocidad aumente, disminuya, o se mantenga constante si el estudio se llevara a cabo a una temperatura mayor? Fundamente.
- iv) ¿Es consistente la ecuación de velocidad hallada con un mecanismo de un único paso elemental?



TRABAJO PRÁCTICO Nº 4: ESTUDIO DE LA CINETICA DE LA OXIDACION DE ETANOL POR Cr(VI)

4.1. OBJETIVOS

- Estudiar la velocidad de una reacción química siguiendo la evolución temporal de la concentración de uno de los reactivos por métodos espectroscópicos.
- Utilizar condiciones de pseudo-orden para estudiar el efecto de la concentración de un reactivo en la velocidad de una reacción.
- Obtener una expresión analítica que se ajuste a los resultados experimentales.
- Determinar los órdenes de reacción y la ecuación de velocidad para la reacción de oxidación de etanol por Cr(VI).

4.2. INTRODUCCIÓN

La oxidación de alcoholes por acción del Cr(VI) es la reacción empleada por los dispositivos que se utilizan en el control de alcoholemia de los conductores. En estos controles, la concentración de acción en sangre se infiere a través de la determinación de la cantidad de alcohol en el aire exhalado; esta, a sus vez, se mide a través de la siguiente reacción química:

$$3 \text{ CH}_3 \text{CH}_2 \text{OH} + 4 \text{ HCrO}_4^- + 16 \text{ H}^+ \longrightarrow 3 \text{ CH}_3 \text{COOH} + 4 \text{ Cr}^{3+} + 13 \text{ H}_2 \text{O}$$
 (1)

donde CH₃CH₂OH y CH₃COOH son las fórmulas químicas del etanol y del ácido acético, respectivamente, y HCrO₄⁻ es la del ión cromato ácido, una especie de Cr(VI). Observar que esta reacción sucede en un medio ácido, es decir que intervienen protones (H⁺), provistos, por ejemplo, por ácido sulfúrico (H₂SO₄) (curiosidad adicional: ¿En qué productos de uso común están presentes el etanol y el ácido acético?)

En solución acuosa, el ión dicromato (Cr₂O₇²⁻) está en equilibrio con el ión cromato ácido (HCrO₄⁻) según la siguiente reacción.

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_I} 2 \text{ HCrO}_4^- \qquad (K = 3,0 \times 10^{-2} \text{ a } 298 \text{ K})$$
 (2)

Las reacciones involucradas en (2) son muy rápidas, por lo que el equilibrio se alcanza en la escala de tiempo en la que se mezclan los reactivos. En las condiciones de trabajo del experimento que llevaremos a cabo, el equilibrio está muy desplazado hacia la derecha (soluciones diluidas), por lo tanto es indistinto emplear cromato ácido o dicromato como reactivo, ya que este último reaccionará (ecuación 2) completamente para dar cromato ácido.

Como el ión cromato ácido es coloreado absorbe energía en la zona de luz visible del espectro electromagnético. Esta característica permite seguir espectrofotométricamente la evolución de su concentración registrando los cambios en la absorbancia a la longitud de onda donde el ión presenta un máximo de absorción (ver espectro de la figura 1).

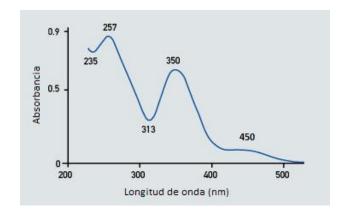


Figura 1: Espectro de absorción de una solución ácida de K₂Cr₂O₇ (1.10⁻⁴ M)

Dado que los equipos que utilizaremos en el laboratorio permiten medir el espectro de absorción de una solución a partir de los 400 nm se seguirán los cambios de absorbancia a 450 nm, donde el dicromato presenta un máximo en una de sus bandas de absorción.

Este seguimiento se ve favorecido porque los productos de reacción tienen mucha menor absorbancia en el visible (menor coeficiente de absorción molar, ϵ), lo que resulta en una marcada decoloración de la mezcla de reacción, propiedad que hace a esta reacción atractiva para el control de alcoholemia.

Para comenzar a estudiar desde el punto de vista cinético esta reacción vamos a suponer que la ecuación de velocidad de la reacción (1) puede escribirse como:

$$v = k \left[HCrO_4^{-} \right]^a \cdot \left[CH_3CH_2OH \right]^b \cdot \left[H^{+} \right]^c$$
(3)

donde *a*, *b* y *c* representan los órdenes de reacción con respecto al oxidante, al alcohol y al ácido usado, respectivamente. Trabajaremos en condiciones en las que las concentraciones del alcohol y del ácido sean mucho mayores que la del oxidante, de manera tal que se consumirá una muy pequeña cantidad de los dos primeros y podremos considerar que sus concentraciones se mantendrán prácticamente constantes y altas durante la reacción. Por lo tanto, la ecuación (3) se transforma en:

$$v = k' \left[HCrO_{4}^{-} \right]^{a}$$
 (4)

Donde $k' = k [CH_3CH_2OH]^b [H^+]^c$

Es decir, se trabajará en condiciones de pseudo-orden y por lo tanto, la constante k' será la constante de pseudo-orden. Además, la velocidad de reacción se relaciona con las concentraciones de los reactivos y de los productos por medio de la siguiente expresión (ver ecuación 1):

$$v = -\frac{1}{4} \frac{d \left[\text{HCrO}_{4}^{-} \right]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d \left[\text{CH}_{3} \text{CH}_{2} \text{OH} \right]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d \left[\text{Cr}^{3+} \right]}{dt}$$
 (5)

1º Cuatrimestre 2023

Por otra parte la variación de la concentración del ión cromato ácido es proporcional a la variación de la absorbancia de la solución a 450 nm de acuerdo a la ley de Lambert-Beer.

$$(A_{450}(t)-A_{450}(\infty)) = \varepsilon. \ I. \ [HCrO_4^-]_t$$
 (6)

donde $A_{450}(t)$ es la absorbancia a 450 nm al tiempo t, $A_{450}(\infty)$ es la absorbancia a 450 nm a tiempo muy largo, [HCrO₄⁻]_t es la concentración del ión cromato ácido a tiempo t, I es el paso óptico de la celda y ϵ es el coeficiente de absorción molar del HCrO₄⁻ a 450 nm.

Conociendo la concentración del ión cromato ácido en función del tiempo, en cada experimento, se puede determinar, usando el método integral, el orden de reacción en este reactivo y la constante de *pseudo* orden k'. Luego, realizando experimentos con distintas concentraciones de etanol, se podrá determinar el orden respecto de etanol y la constante cinética k'' (k'' = k [H+]c). En el apéndice de esta guía se puede encontrar un resumen de las ecuaciones necesarias, las que pueden ser deducidas como se muestra en la introducción teórica. Estrictamente hablando, conocer la concentración de HCrO4- a partir de sus absorbancia a 450 nm requiere conocer el valor de ϵ_{450} ; un tratamiento alternativo de los datos consiste en analizar la variación con el tiempo de $(A_{450}(t)-A_{450}(\infty))$ (proporcional a la concentración), inferir de ese análisis el orden en HCrO4-, y luego, eventualmente, convertir la pendiente del gráfico apropiado a las unidades adecuadas utilizando ϵ_{450} .

4.3. TRABAJO EXPERIMENTAL

Materiales

Soluciones acuosas de etanol 0,4 M y 0,8 M
Solución de K₂Cr₂O₇ 0,002 M en H₂SO₄ 4 M
Solución de H₂SO₄ 4 M
Pipetas aforadas de 1, 5 y 10 ml
Erlenmeyers de 125 mL
Vasos de precipitados
Espectrofotómetro
Cubetas para medida de absorbancia de 1 cm de paso óptico

Procedimiento Experimental

 Colocar en un Erlenmeyer de 125 mL (limpio y seco) los volúmenes de cada reactivo que se indican en la tabla siguiente, agregando el alcohol en último lugar y al lado del espectrofotómetro. Tenga en cuenta que la reacción comienza apenas agrega el etanol, por lo tanto debe tener el espectrofotómetro en condiciones para comenzar a medir la cinética.



Experiencia	K ₂ Cr ₂ O ₇ 0,002 M (*)	H ₂ SO ₄ 4 M	Etanol 0,4 M	Etanol 0,8 M
	(en H ₂ SO ₄ 4M)		,	,
1	10 ml	-	1 ml	
2	5 ml	5 ml	1 ml	
3	10 ml	-		1 ml
4	5 ml	5 ml		1 ml

(*) Corresponde aproximadamente a [HCrO₄-] = 0,004 M

Tabla 1: Esquema de trabajo.

- Inmediatamente después del agregado del alcohol, agitar el Erlenmeyer suavemente para homogeneizar la solución. Este paso debe realizarse rápidamente ya que de lo contrario perderá los primeros puntos de la cinética (Ver "Precauciones" a continuación).
- 3. Llenar la cubeta con la mezcla de reacción y colocarla en el equipo. Medir la absorbancia en función del tiempo según lo detallado en el anexo. (Nota: Tener cuidado que al mover la cubeta cambia la entrada de luz, por lo tanto puede haber un pequeño cambio en la intensidad de luz transmitida y en el blanco realizado).
- 4. Se trabajará a temperatura ambiente para todas las experiencias.

Precauciones

Ser MUY cuidadoso/a al manipular la solución de H₂SO₄ ya que puede causar lesiones en la piel, evitar su inhalación y el contacto directo. Las soluciones que contienen cromo pueden ser altamente tóxicas, evitar el contacto con la piel. Por lo tanto para la manipulación de ambas soluciones utilizar guantes y anteojos de seguridad.

NO descarte estas soluciones en la pileta; habrá contenedores de descarte para las soluciones de esta práctica en el laboratorio.

La cubeta debe enjuagarse entre experimentos y se debe verificar que las paredes de la misma se encuentren limpias evitando que queden gotas adheridas.

<u>Tratamiento de los resultados</u>

Para determinar el orden de reacción respecto del oxidante utilizar el método integral (ver Apéndice). Para ello es necesario graficar los resultados de los valores obtenidos de absorbancia en función del tiempo considerando las situaciones en las que el orden es 0, 1 o 2. Repita el procedimiento para todas las experiencias realizadas. Calcule el tiempo de vida media, t½, para cada una de las experiencias.

Una vez determinado el orden respecto a $HCrO_4$, calcule la constante de pseudo-orden, k', para cada una de las experiencias y con esos valores determine el orden con respecto a etanol.



4.4. PREGUNTAS PARA AFIANZAR LOS CONCEPTOS DE LA UNIDAD (se sugiere discutirlas en grupo)

- 1) ¿Qué otros métodos experimentales podrían usarse para el estudio de la cinética de esta reacción? ¿Qué ventajas ofrece el método elegido?
- **2)** ¿Por qué se resta la "absorbancia a 450 nm a tiempo muy largo" $(A_{450}(\infty))$?
- 3) En las experiencias 1 y 3 puede observarse al final de la reacción una coloración verde-azulada debido a la formación del producto (Cr³+):
- **a-** Discutir si es posible seguir la formación de este producto en vez de la desaparición de cromato.
- **b-** Discutir cómo afectaría la absorbancia de este producto en 450 nm a la determinación del orden de reacción respecto de cromato.
- **4)** ¿Por qué la concentración de HCrO₄⁻ utilizada es del orden de 10⁻⁴ M mientras que la de etanol es superior a 0,1 M? Para determinar el orden en etanol, utilizando los mismos instrumentos de medición ¿podría haberse trabajado en gran exceso de HCrO₄⁻?
- **5)** ¿Cómo podríamos emplear la medición del tiempo de vida media para la determinación del orden de una reacción? ¿Puede aplicarse este método en cualquier circunstancia?
- 6) ¿Qué ventajas y desventajas presenta el método diferencial comparado con el integral para la determinación de órdenes de reacción y de constantes de velocidad? ¿Qué ventajas presenta la utilización de ambos métodos combinados?
- 7) ¿Qué metodología podríamos emplear para determinar el orden de reacción respecto del ácido, para la reacción estudiada?

3.B.5. BIBLIOGRAFIA

M. E. Finlayson y D.G. Lee, J. Chem. Ed. 48 (1971) 473



3.B.6. APÉNDICE

Se presenta a continuación un resumen (a modo de ayuda-memoria) de ecuaciones útiles para hallar el orden de reacción y la constante de velocidad utilizando el método integral:

a) Orden cero:
$$v = -(1/\alpha) \ d[R]/dt = k$$
, $[R] = [R]_0 - \alpha \ k \ t$, $t_{1/2} = \frac{[R]_0}{2\alpha . k}$

b) Orden uno:
$$v = -(1/\alpha) \ d[R]/dt = k[R]$$
 , $\ln [R] = \ln [R]_0 - \alpha \ k \ t$, $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha \ k}$

c) Orden dos:
$$v = -(1/\alpha) \cdot d[R]/dt = k[R]^2$$
, $1/[R] = 1/[R]_0 + \alpha k t$, $t_{1/2} = \frac{1}{[R]_0 \alpha \cdot k}$

donde R es el reactivo, α su coeficiente estequiométrico, k la constante de velocidad y t el tiempo.

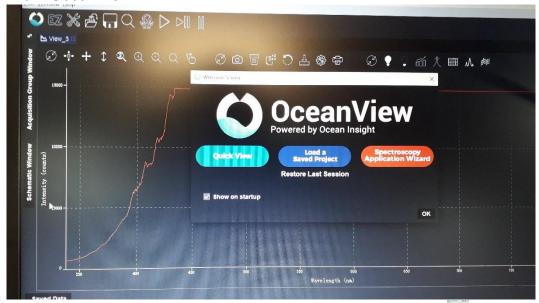
Ud. está en condiciones de deducir estas ecuaciones, consultando la introducción teórica u otras fuentes de ser necesario.



ANEXO

Uso del espectrofotómetro "Ocean Optics" y el programa "Ocean View"

1. Abrir OceanView



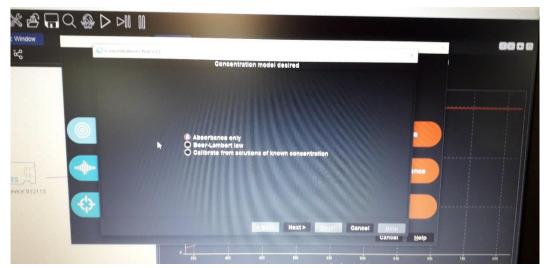
- 2. Cerrar ventana de inicio y hacer click en sìmbolo Ocean View
 - a. Se abre el siguiente menú:



Seleccionar Absorbancia

b. Seleccionar absorbance only Hacer click en Next>





c. Se abre la ventana "Set Aquisition Parmameters". Ingresar:

Integration time: 40 ms Scans to average: 1

Strobe/Enable Lamp: tildar



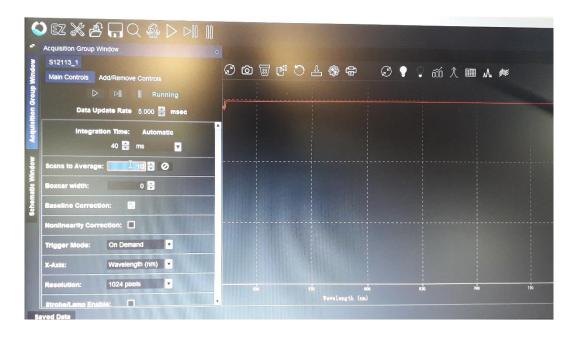
e. Retirar el blanco y colocar el background (celda negra). Hacer click en el ícono de la lamparita (al hacer click se colorea de celeste como se observa en la siguiente figura). Esperar a que aparezca el espectro en la ventana Background Spectrum Preview





Hacer click en Finish

3. Aquisition group window

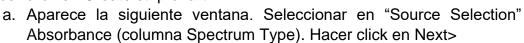


Data update rate: 5000 msIntegration time: 40 ms

• Scans 1

• Strobe/enable lamp: marcar

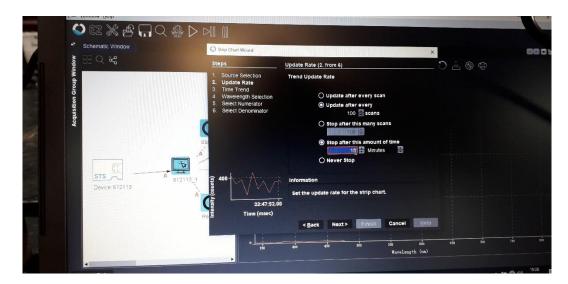
4. Hacer click en Create strip chart:





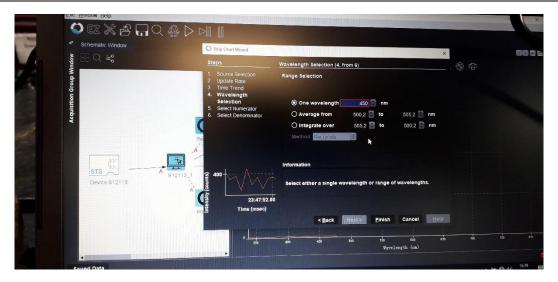


b. Seleccionar "Update after every scan". Seleccionar "Stop after this amount of time" e ingresar 20 minutos para las expriencias 1 y 3 y 40 minutos para 2 y 4 Next>



- c. En la siguiente ventana "Time Trend" no cambiar nada. Next>
- d. Ventana Wavelenght. Seleccionar One Wavelenght e ingresar 450 nm. Next>



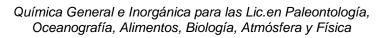


En este punto ya está todo seteado para comenzar la medida. **Tener todo preparado, pues al presionar "Finish" comienza la medida.** No olvidar colocar la cubeta con la solución en la posición correcta. Se recomienda largar un cronómetro (puede ser el del celular) al momento de mezclar los reactivos

5. Para exportar los datos hacer click en en la barra superior. Pegar en una hoja de cálculos como Excel o similar

Notas:

- La ventana de adquisición de absorbancia en tiempo real demora unos segundos en actualizar.
- Hay una diferencia entre el tiempo ingresado de duración de la medida (20 o 40 minutos) y el tiempo durante el cual realmente mide el equipo (mide menos tiempo que el ingresado). De todas formas, luego de unas
 - 10 mediciones de absorbancia constante se puede presionar y copiar los datos hasta ese tiempo en el cual queda la absorbancia constante.



Unidad 4

EXACTAS

1º Cuatrimestre 2023



Modelo de Informe TP N°4

Estudia Turno d	nte: le Laboratorio:			
ESTUE	DIO DE LA CINÉT	ICA DE LA OXIDA	ACIÓN DE ETANC	DL POR Cr(VI)
A. Ob	jetivos			
	uación general de os a determinar	velocidad para l	a reacción en est	udio; parámetros
C. Est	rategia general d	e trabajo		
Propied	ad a medir:			
	gia a seguir y condic			
<u> </u>	ndiciones Evneri	montales		
C. Co	ndiciones Experi	mentales		
	ndiciones Experi Equipo empleado:	mentales		
C.1.	-		Etanol 0,4 M / ml	Etanol 0,8M / ml

Exp. $K_2Cr_2O_7 M / ml$ $H_2SO_4 4 M / ml$ Etanol 0,4	M / ml Etanol 0,8M / ml



C.3. Método empleado para el análisis cinético:							
D.	Resul	tados obten	idos				
exp	a) Adjuntar los gráficos correspondientes a las experiencias (una página por cada experiencia), incluyendo los análisis correspondientes para hallar en cada caso el orden respecto de HCrO ₄						
		e a esos análi -con las unida			iiente, info	rmando los pa	arámetros
	Ехр.	Co K ₂ CrO ₄ / M	Co H ₂ SO ₄ / M	Co etanol / M	Orden en HCrO ₄ -	Constante k'	t ½
•						i de la reacc ida en pag.	•
		ulos en hoja			(p.:9:	,-
E. Conclusiones							
F. Bibliografía							
G.	G. Apéndice (adjuntar las hojas requeridas)						