



UNIVERSIDAD  
POLITECNICA  
DE VALENCIA

## Resolución de un problema básico de Cinética Química: hallar $n$ y $k$

<b>Apellidos, nombre</b>	Atarés Huerta, Lorena (loathue@tal.upv.es)
<b>Departamento</b>	Departamento de Tecnología de Alimentos
<b>Centro</b>	ETSIA (Universidad Politécnica de Valencia)



## 1 Resumen de las ideas clave

En este artículo vamos a presentar el procedimiento de resolución de un problema modelo de Cinética Química. Este tipo de problemas es sencillo en su resolución, en ocasiones algo mecánica, pero presenta cierta dificultad en cuanto a los conceptos teóricos implicados. En el presente artículo revisamos las bases teóricas y las herramientas matemáticas necesarias para hallar los parámetros que se nos piden, y veremos un ejemplo de aplicación a un problema.

## 2 Introducción

La palabra *cinética* por sí misma significa velocidad. En principio se puede estudiar la cinética de cualquier proceso (deshidratación, crecimiento microbiano, cristalización...). En el caso concreto de que el objeto de estudio sean las reacciones químicas, la disciplina implicada se denomina Cinética Química (CQ).

El estudio de la velocidad de las reacciones químicas tiene aplicaciones numerosas. En la síntesis industrial de sustancias, las velocidades de reacción son tan importantes como las constantes de equilibrio. El equilibrio termodinámico nos indica la máxima cantidad de producto que puede obtenerse a partir de los reactivos a una temperatura y presión dadas, pero si la velocidad de reacción es muy baja la obtención industrial de dicho producto no será rentable.

Para comprender y predecir el comportamiento de una reacción química deben considerarse conjuntamente la Termodinámica y la Cinética Química.

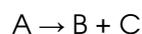
## 3 Objetivos

Con la redacción del presente artículo docente, se pretende que el alumnado adquiera la capacidad de:

- Comprender las bases teóricas de la CQ en cuanto a la diversidad de comportamientos de las reacciones químicas
- Resolver un problema modelo de CQ en el que, a partir de datos de concentración de reactivo en función del tiempo se ha de hallar el valor del orden de reacción ( $n$ ) y la constante cinética ( $k$ ).

## 4 Desarrollo

La Cinética Química estudia la velocidad de las reacciones químicas. Un ejemplo muy sencillo de una reacción química sería:



donde una molécula del reactivo A se descompone para dar lugar a dos moléculas de los productos B y C. Ante esta reacción, nos planteamos de qué modo cuantificar la velocidad a la que ocurre. ¿Deberíamos considerar la velocidad a la que se consume el reactivo? ¿O bien la velocidad a la que se



forman los productos? ¿O ambas? Con el fin de definir la velocidad de reacción, planteamos la **ecuación diferencial de velocidad** (1):

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

*Ecuación 1. Ecuación diferencial de velocidad*

Como vemos en esta ecuación, la velocidad de reacción se puede definir a partir de cualquier especie presente en la misma, tanto reactivos como productos. Cada diferencial de esta ecuación se refiere al cambio de concentración de A, B o C en función del tiempo. En el caso de los productos el diferencial será positivo, puesto que sus concentraciones aumentan con el tiempo. Por el contrario, el reactivo se va descomponiendo y por lo tanto (A) disminuye con el tiempo, por lo que  $d(A)/dt$  sería negativa. Por lo tanto, es necesario añadir un signo negativo al diferencial en el caso de los reactivos para que se cumpla la igualdad (1).

Así pues, la velocidad de reacción viene definida a través de la ecuación diferencial de velocidad, puede definirse a partir de reactivos o productos, siempre será positiva, y tiene dimensiones de concentración entre tiempo (por ejemplo, moles · litro<sup>-1</sup> · minuto<sup>-1</sup>).

Por otro lado, cuando las reacciones químicas se estudian experimentalmente, se ha observado que en muchas ocasiones su velocidad se puede expresar según la **ecuación cinética** (2):

$$v = k [A]^n$$

*Ecuación 2. Ecuación cinética*

Donde n se denomina orden de reacción (adimensional) y k es la constante cinética, cuyas unidades dependen del valor de n. Así pues, ya tenemos dos expresiones diferentes para la velocidad de reacción: la ecuación diferencial y la ecuación cinética. Si igualamos ambas e integramos para diferentes valores de n (0, 1 y 2) obtendremos tres ecuaciones que describen cómo (A) desciende en función del tiempo en esos tres supuestos. Los resultados de estas integraciones se ilustran en la **figura 1**:

n=0	n=1	n=2
$\frac{d[A]}{dt} = -k$	$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$	$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$
$[A] = [A]_0 - k \cdot t$	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

*Figura 1: Ecuaciones que resultan de la integración en tres supuestos: orden 0, orden 1 y orden 2*



Como puede observarse, en los tres supuestos se obtienen ecuaciones de líneas rectas, es decir, que se asemejan a la ecuación (3):

$$Y = \text{ordenada en el origen} + \text{pendiente} \cdot X$$

*Ecuación 3. Ecuación de una línea recta*

Por lo tanto, si en un problema dado partimos de una tabla de datos de (A) en función del tiempo, podremos muy fácilmente hallar el orden de reacción  $n$  y la constante cinética  $k$  confirmando cuál de estos tres supuestos se cumple:

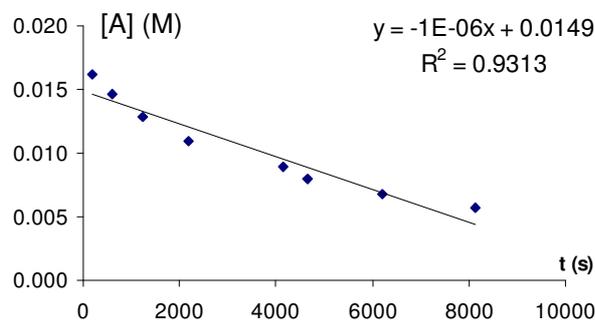
- Si (A) disminuye de modo lineal respecto al tiempo, el orden de reacción será 0, y la pendiente cambiada de signo será  $k$ .
- Si  $\ln(A)$  disminuye de modo lineal respecto al tiempo, el orden de reacción será 1, y la pendiente cambiada de signo será  $k$ .
- Si  $1/(A)$  aumenta de modo lineal respecto al tiempo, el orden de reacción será 2, y la pendiente será  $k$ .

Partiendo de estas premisas, vamos a enfrentarnos a un problema típico para mostrar el procedimiento de resolución. Éste es el enunciado:

*Los datos siguientes dan la concentración de butadieno gaseoso a 500°C en función del tiempo. Determinar el orden y la constante de velocidad.*

t (s)	195	604	1246	2180	4140	4655	6210	8135
(A)(M)	$1.62 \cdot 10^{-2}$	$1.47 \cdot 10^{-2}$	$1.29 \cdot 10^{-2}$	$1.10 \cdot 10^{-2}$	$0.89 \cdot 10^{-2}$	$0.80 \cdot 10^{-2}$	$0.68 \cdot 10^{-2}$	$0.57 \cdot 10^{-2}$

Comenzamos por preguntarnos si la cinética de la reacción será de orden 0. Para averiguarlo debemos comprobar si (A) disminuye de modo lineal frente al tiempo. Cuando hacemos la representación y el ajuste lineal obtenemos:



*Figura 2: Representación de (A) frente al tiempo*

Vemos que los puntos experimentales no se ajustan a una línea recta, y que el valor del factor de correlación  $R^2$  no es muy próximo a 1. Por lo tanto, concluimos que la cinética de la reacción no es de orden 0.



El siguiente paso sería preguntarnos si la cinética es de orden 1. Para ello debemos confirmar si  $\ln(A)$  disminuye de modo lineal respecto al tiempo, por lo que agregamos en la tabla una columna con  $\ln(A)$  y hacemos el ajuste lineal correspondiente.

t (s)	[A] (M)	$\ln [A]$
195	$1.62 \cdot 10^{-2}$	-4.12
604	$1.47 \cdot 10^{-2}$	-4.22
1246	$1.29 \cdot 10^{-2}$	-4.35
2180	$1.10 \cdot 10^{-2}$	-4.51
4140	$0.89 \cdot 10^{-2}$	-4.72
4655	$0.80 \cdot 10^{-2}$	-4.83
6210	$0.68 \cdot 10^{-2}$	-4.99
8135	$0.57 \cdot 10^{-2}$	-5.17

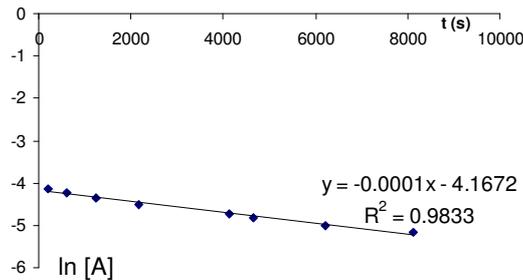


Figura 3: Tabla de datos y representación de  $\ln (A)$  frente al tiempo

En este caso, vemos que los puntos experimentales se ajustan mejor a una línea recta ( $R^2$  es más próximo a 1). Pasamos ahora a comprobar si el ajuste para orden 2 es todavía mejor. Con este fin, añadimos una columna más calculando  $1/(A)$  y confirmamos si aumenta linealmente respecto al tiempo.

t (s)	[A] (M)	$\ln [A]$	$1/[A]$ (M <sup>-1</sup> )
195	$1.62 \cdot 10^{-2}$	-4.12	61.73
604	$1.47 \cdot 10^{-2}$	-4.22	68.03
1246	$1.29 \cdot 10^{-2}$	-4.35	77.52
2180	$1.10 \cdot 10^{-2}$	-4.51	90.91
4140	$0.89 \cdot 10^{-2}$	-4.72	112.36
4655	$0.80 \cdot 10^{-2}$	-4.83	125.00
6210	$0.68 \cdot 10^{-2}$	-4.99	147.06
8135	$0.57 \cdot 10^{-2}$	-5.17	175.44

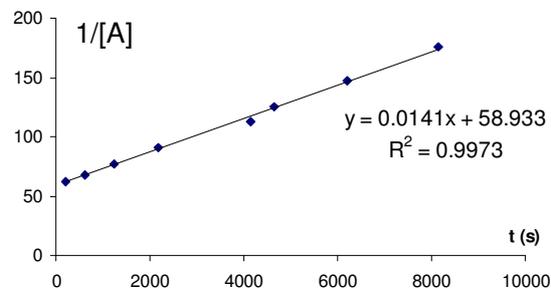


Figura 4: Tabla de datos y representación de  $1/ (A)$  frente al tiempo

Vemos que, de los tres supuestos, es en el último donde se obtiene la mejor correlación lineal con el tiempo.

## 5 Cierre

Tras añadir a la tabla todas las columnas necesarias y realizar los tres ajustes lineales, concluimos que el mejor ajuste es aquél que corresponde a  $n=2$ . Por lo



tanto solucionamos el problema afirmando que la reacción es de orden 2 y que la constante cinética es la pendiente de la representación:  $k=0.0141\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$

## 6 Bibliografía

- FISICOQUÍMICA. Levine, I. N. McGraw-Hill. 1991
- QUÍMICA, CURSO UNIVERSITARIO. B.H. Mahan. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana. 1990
- FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA. S.R. Logan. Ed. Addison Wesley. 2000
- CINÉTICA Y DINÁMICA MOLECULAR QUÍMICA. Ángel Gómez Ureña. Ed. Eudema Universidad. 2001