



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Leyes integradas de velocidad

Apellidos, nombre	Morais Ezquerro, Sergi B. (smorais@upv.es) Atienza Boronat, Julia (matien@qim.upv.es)
Departamento	Departamento de Química
Centro	ETSIAMN (Universitat Politècnica de València)



1 Resumen de las ideas clave

En este objeto de aprendizaje vas a estudiar los siguientes contenidos:

- a) **Las Leyes integradas de velocidad** para las reacciones de orden cero, uno y dos. Estas leyes expresan como varía la concentración del reactivo con el tiempo.
- b) **El tiempo de semirreacción** asociado a cada orden de reacción (orden cero, uno y dos), definido como el tiempo necesario para que la concentración inicial de reactivo disminuya a la mitad.

2 Introducción

La Ley diferencial de velocidad permite calcular la velocidad de reacción a partir de la constante de velocidad y de la concentración de reactivos. Las **leyes integradas de velocidad**, por su parte, permiten determinar la concentración de reactivo en función del tiempo o viceversa. Así pues, conociendo la variación de la concentración del reactivo a lo largo del tiempo de reacción, podremos determinar la constante de velocidad y el orden de reacción.

Como la concentración del reactivo disminuye a medida que transcurre una reacción, se introduce el concepto de **tiempo de semirreacción ($t_{1/2}$)**. Este concepto es importante para responder a preguntas como ¿Cuál es la persistencia de un plaguicida?, ¿Es la absorción de un fertilizante la indicada por el fabricante?

3 Objetivos

El objetivo principal de este artículo es el estudio de la velocidad de reacción. Este objetivo general se desglosa en los siguientes objetivos particulares:

- Determinar la velocidad a la que se produce una reacción química
- Establecer la relación entre constante de velocidad y constante de desaparición del reactivo

4 Desarrollo

4.1 Leyes integradas de velocidad

Las leyes integradas de velocidad relacionan la variación de la concentración del reactivo con el tiempo y se obtienen por integración de la ley de velocidad.

4.1.1 Reacciones de orden uno

Dada la reacción: $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ (**r.1**), experimentalmente se ha determinado que el orden de esta reacción respecto a la concentración de N_2O_5 es 1 ($n=1$), y por tanto:

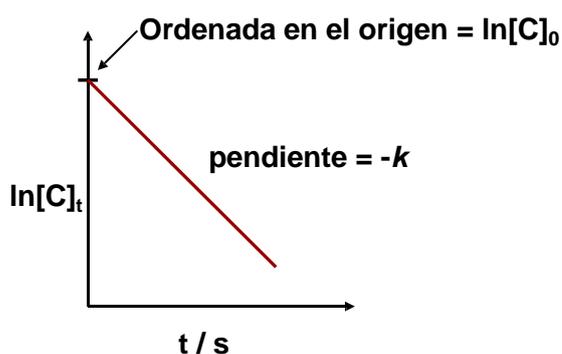


$v = -\frac{dC}{dt} = kC$ (Ec. 1), siendo $C = [N_2O_5]$. Al reordenar las variables de la

ecuación 1 se obtiene la ecuación 2: $-\frac{dC}{C} = kdt$ (Ec. 2)

Si se integra la ecuación 2 entre el tiempo inicial ($t=0$) y el final t , la concentración variará de C_0 a C :

$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = k \int_0^t dt$ (Ec. 3), al integrar: $-\ln \frac{C}{C_0} = kt$ (Ec. 4)



Por las propiedades de los logaritmos la ecuación 4 la podemos escribir como: $\ln C - \ln C_0 = -kt$ (Ec. 5). Esta expresión es la de una recta de ordenada en el origen $\ln C_0$ y pendiente negativa k , tal como se aprecia en la Figura 1. Resaltar que k es la constante de desaparición del reactivo.

Figura 1. Representación gráfica de una reacción de orden 1.

Para las reacciones en fase gaseosa, se puede reemplazar lo términos de concentración de la ecuación 5 por las presiones: $\ln P - \ln P_0 = -kt$ (Ec. 6)

En la reacción, $N_2O_5(g) \rightarrow 2 NO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$ (r.1) el coeficiente estequiométrico del reactivo es uno y la velocidad de reacción (v_r) coincide con la velocidad de desaparición del reactivo ($v_{N_2O_5}$). Por tanto, $v_r = v_{N_2O_5}$. Sustituyendo el valor de las velocidades, $v = k [N_2O_5]$ y $v_{N_2O_5} = k_{N_2O_5} [N_2O_5]$, se obtiene la relación entre la constante de velocidad k y la constante de desaparición $k_{N_2O_5}$. En este caso, se deduce que $k [N_2O_5] = k_{N_2O_5} [N_2O_5]$, por lo que, en este caso $k = k_{N_2O_5}$,

A tener en cuenta: En una reacción en el que el reactivo tiene un coeficiente estequiométrico de valor uno, como las velocidades de desaparición del reactivo y la velocidad de reacción (v_r) coinciden, la constante de velocidad (k) y la constante de desaparición ($k_{N_2O_5}$) son iguales $k = k_{N_2O_5}$.

¿Influye la estequiometría, en el cálculo del valor de k ? ¿Qué ocurre si el coeficiente estequiométrico del reactivo no es uno?

Dada la reacción $2N_2O_5(g) \rightarrow 4 NO_2(g) + O_2(g)$ (r.2), en la que el coeficiente estequiométrico del reactivo es 2, entonces la relación entre v_r y la velocidad de desaparición del reactivo ($v_{N_2O_5}$) será:

$v_r = \frac{1}{2} v_{N_2O_5}$ y como: $v_r = k [N_2O_5]$ y $v_{N_2O_5} = k_{N_2O_5} [N_2O_5]$ concluimos que:

$k [N_2O_5] = \frac{1}{2} k_{N_2O_5} [N_2O_5]$, y por tanto $k = \frac{1}{2} k_{N_2O_5}$

Conclusión:

- En ambas reacciones (r.1 y r.2) La velocidad de desaparición del reactivo ($v_{N_2O_5}$) es la misma



- En la reacción 1 el valor de la velocidad de desaparición coincide con el de la v_r , pero en la 2 no ocurre.
- Así, la velocidad puede presentar un valor numérico diferente según la estequiometría de la reacción.
- Con las leyes integradas de velocidad, siempre se determina la constante de desaparición del reactivo. Si el coeficiente estequiométrico del reactivo es uno (como en la (r.1)), la constante de velocidad coincidirá con la constante de desaparición del reactivo ($k = k_{N2O5}$).
- Si el coeficiente estequiométrico es n , el valor de la constante de velocidad será $k = 1/n k_{N2O5}$ (Ec. 7).

Tiempo de semirreacción ($t_{1/2}$) es el tiempo necesario para que la concentración inicial del reactivo disminuya a la mitad, es decir $C = C_0/2$. Al sustituir este valor de C en la ley integrada de velocidad para una reacción de orden uno (Ec. 5) se obtiene:

$$\ln \frac{C_0}{2} - \ln C_0 = -kt_{1/2}, \quad \ln \frac{C_0/2}{C_0} = -kt_{1/2} \quad \text{en definitiva: } t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

De esta expresión se deduce que la **vida media de una reacción de primer orden es independiente de la concentración inicial del reactivo**.

4.1.2 Reacciones de orden dos

En las reacciones de orden dos, la velocidad depende de la concentración del reactivo elevada al cuadrado. Un ejemplo de este tipo de reacciones es la dimerización del butadieno. Así, la ley de velocidad para la reacción $C_4H_6(g) \rightarrow \frac{1}{2} C_8H_{12}(g)$, es:

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC^2 \quad \text{(Ec. 8)}, \quad \text{siendo } C = [C_4H_6].$$
 Reordenando las variables de la

ecuación 8 ($-\frac{dC}{C^2} = kdt$), e integrando entre el tiempo inicial ($t = 0$) y el final t ,

la concentración variará de C_0 a C ($-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^2} = k \int_0^t dt$), obtenemos la ecuación

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt \quad \text{(Ec. 9)}$$

La ecuación 9 representa una recta de ordenada en el origen $1/C_0$ y pendiente positiva k , tal y como se muestra en la Figura 2. Resaltar que k , de nuevo es la constante de desaparición del reactivo.

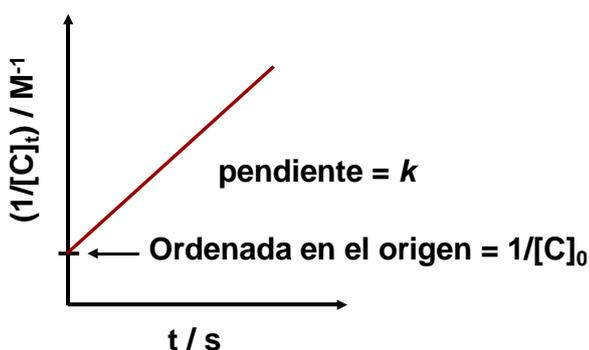


Figura 2. Representación gráfica de una reacción de orden 2.



El tiempo de semirreacción en este caso será: $\frac{1}{C_0/2} - \frac{1}{C_0} = kt_{1/2}$, de donde

$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$. En este caso, el tiempo de semirreacción es inversamente proporcional a la concentración inicial del reactivo.

4.1.3 Reacciones de orden cero

Las reacciones de orden cero son poco comunes. En este caso, la ley de velocidad viene dada por la ecuación $v = kC^0 = k$, y se cumple que $v = -\frac{dC}{dt} = k$ (Ec. 10). Al integrar la ecuación 10, obtenemos la ecuación $C - C_0 = -kt$ (11) que representa una recta de ordenada en el origen C_0 y pendiente negativa k (Figura 3). Resaltar que k es la constante de desaparición del reactivo.

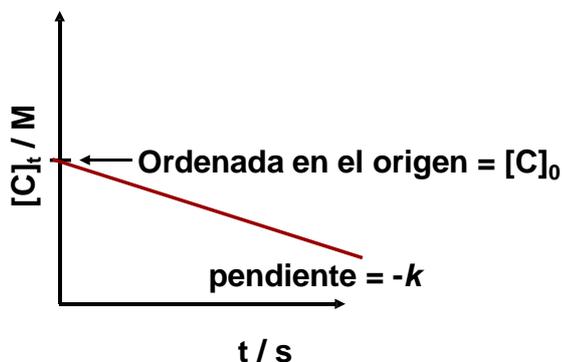


Figura 3. Representación gráfica de una reacción de orden 0.

El tiempo de semirreacción de las reacciones de orden 0 es: $t_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$

La siguiente tabla muestra un resumen de lo aprendido hasta ahora:

orden	Ley de velocidad	Ley integrada	tiempo de semirreacción
0	$v = k$	$C - C_0 = -kt$	$t_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$
1	$v = kC$	$\ln C - \ln C_0 = -kt$	$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$
2	$v = kC^2$	$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$	$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$

4.2 Resolución problemas

En este apartado vamos a determinar el orden de reacción y la constante de velocidad mediante las leyes integradas, empleando el método gráfico y el matemático.



4.2.1 Método gráfico

Problema: El cianato de amonio en presencia de agua origina urea, según la siguiente reacción: $\text{NH}_4\text{NCO}(\text{ac}) \rightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO}(\text{ac})$. Usando los datos de la tabla adjunta, calcular el orden y la constante de velocidad.

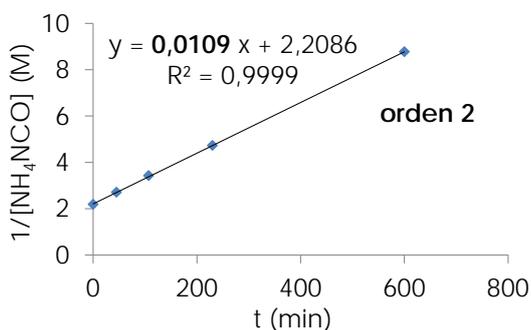
t (min)	0	45	107	230	600
$[\text{NH}_4\text{NCO}]$ (M)	0,458	0,370	0,292	0,212	0,114

Procedimiento de solución:

1. Comprobar que la concentración que nos proporcionan es la del reactivo.
2. Completar la tabla, hallando los valores de $\ln[\text{NH}_4\text{NCO}]$ y $1/[\text{NH}_4\text{NCO}]$ para cada tiempo.

t (min)	0	45	107	230	600
$[\text{NH}_4\text{NCO}]$ (M)	0,458	0,370	0,292	0,212	0,114
$\ln[\text{NH}_4\text{NCO}]$	-0,78	-0,99	-1,23	-1,55	-2,17
$1/[\text{NH}_4\text{NCO}]$ (M)	2,18	2,70	3,42	4,72	8,77

3. Representar gráficamente $[\text{NH}_4\text{NCO}]$, $\ln[\text{NH}_4\text{NCO}]$ y $1/[\text{NH}_4\text{NCO}]$ frente al tiempo. Los pares de datos que gráficamente se ajusten a una recta proporcionan el orden de la reacción. En este caso, representando los datos $1/[\text{NH}_4\text{NCO}]$ frente al tiempo, nos proporciona una recta (Figura 4), lo que significa que el orden de reacción es 2.



La constante de velocidad se determina a partir de la pendiente de la recta ($k = 0,0109 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

Figura 4. Representación gráfica de los datos para la reacción de orden 2.

4.2.2 Método matemático

El planteamiento para el cálculo de la constante de velocidad mediante el método matemático consiste en despejar el valor de k de la ecuación de cada ley integrada y sustituir los valores de concentración y tiempo para cada orden de reacción. Para el ejemplo anterior, haciendo los cálculos matemáticos se obtienen cuatro valores de k para cada orden. Puedes comprobar que el valor de k es constante en el caso de una reacción de orden 2, obteniendo un valor promedio de $0,0109 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$.



EJEMPLOS

1) Un reactivo A se descompone según la reacción: $A \rightarrow B + 1/2 C$. Al medir la concentración de A conforme avanza el tiempo se obtienen los datos indicados en la tabla. Determinar el orden de reacción y el valor de la constante de velocidad.

t (s)	0	458	776	1108	1559	1916
[A] (M)	1,46	1,09	0,89	0,72	0,54	0,43

a) calcular los valores del $\ln[A]$ y $1/[A]$ para cada de tiempo y completar la Tabla 1.a:

Tabla 1.a. Valores de $\ln[A]$ y $1/[A]$ para cada tiempo

t(s)	0	458	776	1108	1559	1916
[A] (M)	1,46	1,09	0,89	0,72	0,54	0,43
$\ln[A]$	0,378	0,086	- 0,116	- 0,328	- 0,616	- 0,844
$1/[A]$	0,685	0,917	1,123	1,389	1,852	2,325

b) Sustituir cada valor de [A], $\ln [A]$ y $1/[A]$ en las correspondientes ecuaciones de las leyes integradas de orden 0, 1 y 2, para cada valor de tiempo, con el fin de obtener las constantes de velocidad. Según los cálculos siguientes (que sólo aparecen para los tiempos de 458 y 776 s):

$$n = 0; C - C_0 = kt$$

$$1,09 - 1,46 = -k \cdot 458; k = 8,08 \cdot 10^{-4}$$

$$0,89 - 1,46 = -k \cdot 776; k = 7,35 \cdot 10^{-4}$$

$$n = 1; \ln C - \ln C_0 = kt$$

$$0,086 - 0,378 = -k \cdot 458; k = 6,37 \cdot 10^{-4}$$

$$-0,116 - 0,378 = -k \cdot 776; k = 6,37 \cdot 10^{-4}$$

$$n = 2; 1/C - 1/C_0 = kt$$

$$0,917 - 0,685 = -k \cdot 458; k = 5,06 \cdot 10^{-4}$$

$$1,123 - 0,685 = -k \cdot 776; k = 5,60 \cdot 10^{-4}$$

A partir de las ecuaciones integradas y realizando las operaciones matemáticas, se determina el valor de la constante de desaparición de A (k_A) para cada valor de tiempo (Tabla 1.b)

Tabla 1.b. Resultados de k_A para cada orden

t(s)	0	458	776	1108	1559	1916
[A] (M)	1,46	1,09	0,89	0,72	0,54	0,43
$\ln[A]$	0,378	0,086	- 0,116	- 0,328	- 0,616	- 0,844
$1/[A]$	0,685	0,917	1,123	1,389	1,852	2,325
$k_A (n = 0)$	-	$8,08 \cdot 10^{-4}$	$7,35 \cdot 10^{-4}$	$6,68 \cdot 10^{-4}$	$5,90 \cdot 10^{-4}$	$5,38 \cdot 10^{-4}$
$k_A (n = 1)$	-	$6,37 \cdot 10^{-4}$	$6,37 \cdot 10^{-4}$	$6,37 \cdot 10^{-4}$	$6,37 \cdot 10^{-4}$	$6,38 \cdot 10^{-4}$
$k_A (n = 2)$	-	$5,06 \cdot 10^{-4}$	$5,60 \cdot 10^{-4}$	$6,35 \cdot 10^{-4}$	$7,48 \cdot 10^{-4}$	$8,56 \cdot 10^{-4}$

c) Al observar los valores de las constantes calculados para los órdenes de reacción, 0, 1 y 2 verás que el valor de k_A es constante para el orden de reacción 1, luego la reacción será de orden 1, y el valor de la constante de desaparición del reactivo A será el promedio de las constantes ($k_A = 6,37 \cdot 10^{-4}$). La constante de velocidad será $k = 6,37 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, ya que:



- Como el coeficiente estequiométrico del reactivo A es 1, la constante de velocidad de reacción y la de desaparición van a coincidir, dado que $v = v_A$, y por tanto, $k [A] = k_A [A]$, de modo que $k = k_A = 6,37 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

- Como la ley de velocidad de una ecuación de orden uno es $v = k [A]$, la constante de velocidad k ($k = v/[A]$;) tiene unidades de t^{-1} .

2) Un reactivo A se descompone según la reacción: $2A \rightarrow 2B + C$. Al medir la concentración de A conforme avanza el tiempo se obtienen los datos indicados en la tabla. Determinar el orden de reacción y el valor de la constante de velocidad.

t (s)	0	184	319	526
[A] (M)	1,46	1,30	1,19	1,04

a) Calcular los valores de [A], $\ln [A]$ y $1/[A]$ para cada tiempo y sustituir cada valor de tiempo tal y como se ha hecho en el problema anterior. Según los cálculos siguientes (que sólo aparecen para los tiempos de 184 y 319 s):

$$n = 0; C - C_0 = kt$$

$$1,30 - 1,46 = -k \cdot 184; k = 8,69 \cdot 10^{-4}$$

$$1,19 - 1,46 = -k \cdot 319; k = 8,46 \cdot 10^{-4}$$

$$n = 1; \ln C - \ln C_0 = kt$$

$$0,260 - 0,378 = -k \cdot 184; k = 6,40 \cdot 10^{-4}$$

$$0,175 - 0,378 = -k \cdot 319; k = 6,36 \cdot 10^{-4}$$

$$n = 2; 1/C - 1/C_0 = kt$$

$$0,769 - 0,685 = -k \cdot 184; k = 4,56 \cdot 10^{-4}$$

$$0,840 - 0,685 = -k \cdot 319; k = 4,85 \cdot 10^{-4}$$

Al realizar dichas operaciones, se obtendrá el valor de k_A para cada valor de tiempo (Tabla 2.a).

Tabla 2.a. Resultados de k_A para cada orden

t(s)	0	184	319	526
[A] (M)	1,46	1,30	1,19	1,04
$\ln [A]$	0,378	0,260	0,175	0,04
$1/[A]$	0,685	0,769	0,840	0,961
k_A (n = 0)		$8,69 \cdot 10^{-4}$	$8,46 \cdot 10^{-4}$	$8,55 \cdot 10^{-4}$
k_A (n = 1)		$6,40 \cdot 10^{-4}$	$6,36 \cdot 10^{-4}$	$6,42 \cdot 10^{-4}$
k_A (n = 2)		$4,56 \cdot 10^{-4}$	$4,85 \cdot 10^{-4}$	$5,24 \cdot 10^{-4}$

b) Al observar los valores de las constantes de velocidad calculados para los diferentes órdenes de reacción, verás que el valor de k_A es constante para el orden de reacción 1, luego la reacción será de orden 1, y el valor de la constante de desaparición del reactivo A es el promedio de las constantes obtenidas ($k_A = 6,39 \cdot 10^{-4}$).

c) En este ejemplo, el coeficiente estequiométrico del reactivo A es 2. Por tanto, la constante de velocidad y la constante de desaparición **NO van a coincidir**, ya que: $v = \frac{1}{2} v_A$, y en consecuencia, $k = \frac{1}{2} k_A$.



3) Un reactivo A se descompone según la reacción: $3 A (g) \rightarrow B (g) + C (g)$. Al medir la concentración de A conforme avanza el tiempo se obtienen los datos indicados en la tabla. Determina el orden de reacción y el valor de la constante de velocidad.

t (min)	0	10	25	50	75
P _T (mm Hg)	492	427	375	342	332

Las consideraciones a tener en cuenta son:

- 1) Los reactivos y productos se encuentran en estado gaseoso y los datos se proporcionan en presión total [P_T (mmHg)].
- 2) No es necesario pasar los datos a concentración, ni pasar los mm de Hg a atmósferas.
- 3) No se puede trabajar con datos de P_T, por lo que hay que calcular la presión del reactivo A (P_A) en función del tiempo. Para ello, hay que tener en cuenta la estequiometría de la reacción (tabla 3.a).

Tabla 3.a. Estequiometría de la reacción

$3 A (g) \rightarrow B(g) + C(g)$			
P _i	492		
P _T	492 - 3x	x	x

a) A continuación, se calcula el valor de x (siendo x la disminución que sufre P_A (ya que para cada del tiempo existe una P_T). Así, P_T = P_A + P_B + P_C, por tanto

$$P_T = 492 - 3x + x + x = 492 - x.$$

Reordenado términos, $x = P_T - 492$. De modo que a t = 0, $x = 492 - 492 = 0$, mientras que a t = 10, $x = 492 - 427 = 65$

Comprobad que el valor de x, para cada tiempo, coincide con los obtenidos en la tabla 3.b.

Tabla 3.b. Valores de x

t(min)	0	10	25	50	75
P _T (mm Hg)	492	427	375	342	332
x	0	65	117	150	160

b) calcular el valor de la P_A (P_A = 492 - 3x), sustituyendo el valor de x para cada tiempo. A modo de ejemplo se realizan los cálculos para los tiempos de 0 y 10 minutos:

$$\text{A } t = 0, P_A = 492 - 3x = 492 - 3 \cdot 0 = 492$$

A t = 10, $P_A = 492 - 3x = 492 - 3 \cdot 65 = 297$. *comprobar que el valor de P_A coincide con los de la tabla 3.c.

Tabla 3.c. Valores de P_A

t (min)	0	10	25	50	75
P _T (mm Hg)	492	427	375	342	332
x	0	65	117	150	160
*P _A (mm Hg)	492	297	141	40	11



c) Con el valor de P_A , se opera igual que en los dos primeros ejercicios, y de este modo se calcula el orden de reacción (n). Ahora completa las celdas vacías de la tabla 3.d y calcula la constante de velocidad.

Tabla 3.d. Valores de K_A para cada orden de reacción

t (min)	0	10	25	50	75
P_T (mm Hg)	492	427	375	342	332
x	0	65	117	150	160
P_A (mm Hg)	492	297	141	40	11
$\ln P_A$	6,19		4,95		
$1/P_A$		$3,35 \cdot 10^{-3}$		0,024	
k_A (n = 0)			14,04		6,4
k_A (n = 1)		0,051			
k_A (n = 2)		$1,32 \cdot 10^{-4}$			

El valor de la constante de velocidad es 0,017. Si no obtienes este resultado es porque no has tenido en cuenta la estequiometría del reactivo. No olvides que para esta reacción $k = 1/3 k_A$, y acuérdate de ponerle unidades a la constante de velocidad.

5 Cierre

A lo largo de este artículo docente, se han introducido términos como Leyes integradas de velocidad (que indican como varía la concentración de un reactivo con el tiempo), y tiempo de semirreacción que es el tiempo necesario para que la concentración inicial de un reactivo disminuya un 50%.

Se ha enfatizado, también, en la influencia de la estequiometría en el valor de la constante de velocidad. Por último, se proporcionan distintos ejercicios para que el alumno practique y resuelva las dudas más habituales.

6 Bibliografía

6.1 Libros:

[1] Chang, R.: "Química" 10ª edición, Ed. McGraw-Hill, México, 2010, pág. 570-579

[2] Herrero, M.A; Atienza J, Noguera P, Tortajada, L y Morais S.: "Problemas y Cuestiones de Química" Universitat Politècnica de València, Valencia, 2015.