



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Cinètica química:

Ley diferencial 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:

- La velocidad de reacción y su dependencia con la concentración de los reactivos
- La relación entre velocidad y estequiometría de la reacción, y por ende con la velocidad de aparición y de desaparición de los productos y reactivos, respectivamente
- La ley de velocidad de reacción en función de la constante de velocidad y el orden de reacción

2 Introducción

La **cinética química** es un área de la química que se ocupa del estudio de la velocidad de reacción. Existen reacciones químicas que están favorecidas termodinámicamente, sin embargo son muy lentas. Así, por ejemplo, la fotosíntesis y las reacciones nucleares en cadena se producen rápidamente (10^{-12} - 10^{-6} s), mientras que otros procesos químicos como la conversión del grafito en diamante necesitan millones de años. **¿Por qué existe esa diferencia de velocidad entre las reacciones?** A lo largo de este objeto, se elucidará la respuesta. Precisamente, la cinética química es la parte de la química que proporciona las herramientas para determinar la velocidad de una reacción y conocer por qué unas reacciones se producen rápidamente o no. **¿Por qué es útil conocer la velocidad de las reacciones?** Obviamente, el conocimiento de la velocidad de reacción proporciona conocimientos cinéticos básicos sobre por ejemplo, la contaminación, síntesis de fármacos y el procesado de alimentos.

Este objeto de aprendizaje comenzará introduciendo el concepto de **velocidad de reacción**, su dependencia con la concentración de los reactivos (**ley diferencial de velocidad**) y cómo obtener la ley de velocidad, mediante el método de las **velocidades iniciales**.

3 Objetivos

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

- Conocer la velocidad de una reacción en función de la concentración de los reactivos
- Establecer como la velocidad de reacción se relaciona con la estequiometría de dicho proceso
- Introducir conceptos como, constante de velocidad y orden de reacción
- Determinar la Ley de velocidad experimentalmente

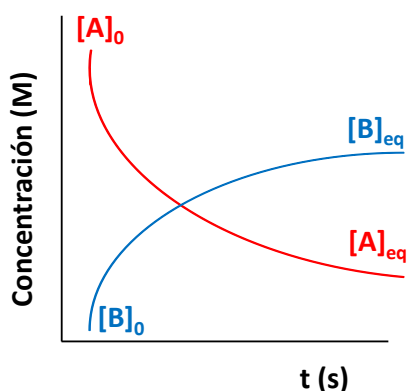


4 Desarrollo

En este artículo se introduce el concepto de **velocidad de reacción**, su expresión en función de las concentraciones, la influencia de la estequiometría de una reacción en el valor de la velocidad, para ello es necesario entender conceptos como **velocidad de formación y desaparición**. Por último se introduce la **Ley diferencial de velocidad**, la **constante de velocidad (k)** y el **orden de reacción (n)**, para finalmente determinar k, el orden y la Ley de velocidad mediante el método de las **velocidades iniciales**

4.1 Velocidad de reacción (v_r)

La velocidad de reacción expresa cómo cambia la concentración de un reactivo (**A**) y la de un producto (**B**) con el tiempo. Así, por ejemplo para una reacción genérica **A → B**, la variación de la concentración de reactivo A y producto B se muestra en la Figura 1.



Se observa que al comienzo de la reacción, las concentraciones cambian rápidamente con el tiempo, luego lo hacen más lentamente, porque se alcanza el equilibrio. Por otro lado, a medida que avanza la reacción la concentración de reactivo A disminuye y la del producto B aumenta. De modo que la velocidad de reacción se expresa, como: $v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$ o $v = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$, donde $\Delta[A]$ y $\Delta[B]$ son los cambios de concentración expresadas en molaridad (M) en un intervalo de tiempo Δt .

Figura 1. Representación gráfica de la velocidad de reacción

Como la concentración del reactivo A disminuye con el tiempo, la concentración final es menor que la inicial, y el incremento de concentración de A es negativo. Por ello, se asigna un signo negativo al término de la ecuación para que la velocidad sea positiva. Por otro lado, como la concentración de B aumenta con el tiempo, es decir, la concentración final es mayor que la inicial, la velocidad de aparición de producto es también positiva. Estas velocidades son **velocidades medias**, porque obtenemos un valor medio en un periodo de tiempo Δt .

Cuando más pequeño sea el valor de Δt , más nos acercamos al verdadero valor de velocidad, así cuando $\Delta t \rightarrow 0$, obtenemos la **velocidad instantánea**.

¿Cuál es la diferencia entre ambas? Para comprender la diferencia entre velocidad media e instantánea, un ejemplo de cinemática es muy útil. Si un recorrido de 160 Km de longitud se realiza en 2 horas, la velocidad media será 80 km/h, mientras que la velocidad instantánea es la que indique la lectura del velocímetro en ese instante.

En el caso de reacciones reversibles ($A \rightleftharpoons B$), aquellas que pueden ocurrir en los dos sentidos, la velocidad total es la diferencia de la velocidad



correspondiente a la reacción directa y la inversa, es decir, $v = k_1 \cdot [A] - k_2 \cdot [B]$
($V_{\text{neta}} = V_{\text{directa}} - V_{\text{inversa}}$).

	A	\rightleftharpoons	B	velocidad
t = 0	[A] ₀		0	$v_0 = k_1 [A]_0$
t = t _t	[A] = [A] ₀ - x		[B] = x	$v = k_1 [A] - k_2 [B]$
t = t _{eq}	[A] _{eq} = [A] ₀ - x _{eq}		[B] _{eq} = x _{eq}	$v = k_1 [A]_{\text{eq}} - k_2 [B]_{\text{eq}} = 0$

En el equilibrio, la velocidad neta es cero, por tanto, $V_{\text{directa}} = V_{\text{inversa}}$.

4.2 Velocidad de reacción y estequiometría

Hemos visto que para la reacción genérica $A \rightarrow B$, $v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt}$.

Recordemos que las velocidades que llevan signo negativo es porque son **velocidades de desaparición del reactivo**, y que la **velocidad de aparición de los productos, B**, tendrá signo positivo. Para esta reacción, $v_r = v_A = v_B$, siendo las velocidades de desaparición de A (v_A) y de aparición de B (v_B), respectivamente.

Si consideramos una reacción con distinta estequiometría, p.e. $2A \rightarrow B$, en la que desaparecen dos moles de A y se forma uno de B, la v_r vendrá dada por:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} \quad \text{ó} \quad v = \frac{d[B]}{dt}$$

Así, en esta reacción la relación entre la velocidad de reacción, la velocidad de desaparición de B y la de aparición de A viene dado por:

$$v_r = \frac{1}{2} v_A = v_B$$

Lo que nos indica que las concentraciones de reactivos y productos pueden variar a velocidades distintas según la estequiometría. Por eso, como criterio se define la velocidad de reacción como la derivada primera de la concentración respecto al tiempo dividido por el coeficiente estequiométrico correspondiente y convertido en número positivo.

Para la reacción general:

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

$$v = \frac{1}{a} v_A = \frac{1}{b} v_B = \frac{1}{c} v_C = \frac{1}{d} v_D, \text{ podemos deducir que:}$$

$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} \text{ (velocidad de desaparición) y } v_C = \frac{d[C]}{dt} \text{ (velocidad de aparición)}$$



Actividad

Completar la tabla, escribiendo la velocidad de reacción de las siguientes reacciones en función las velocidades de desaparición de los reactivos y de aparición de los productos.

a) $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$V = \frac{1}{2} V_{\text{N}_2\text{O}_5} = \quad = V_{\text{O}_2}$
b) $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$V = \frac{1}{4} V_{\text{NH}_3} = \frac{1}{5} V_{\text{O}_2} = \quad =$
c) $4\text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$	$V =$

4.3 Ley diferencial de velocidad

A la expresión matemática que indica en qué forma la velocidad de reacción depende de la concentración se le denomina **Ley diferencial de velocidad**. Esta Ley se expresa como producto de las concentraciones de los reactivos elevados a una potencia. Así para la reacción: $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$, la Ley de diferencial de velocidad es:

$$v = \frac{1}{2} v_A = \frac{1}{b} v_B = \frac{1}{c} v_C = \frac{1}{d} v_D = k[\text{A}]^n [\text{B}]^m$$

De esta ecuación se deduce que la velocidad solo depende de la concentración de los reactivos y que debe determinarse experimentalmente.

4.3.1 ¿Qué son m y n?

- m y n, son el orden de reacción respecto B y A
- m y n, no tienen por qué coincidir con el coeficiente estequiométrico de los reactivos
- m + n es el orden total de reacción
- m y n generalmente son números enteros
- m y n deben determinarse experimentalmente

Esto se puede ilustrar con los siguientes ejemplos:

Para la reacción $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$, la ecuación de velocidad hallada experimentalmente, es $v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$, es decir esta reacción es de orden uno respecto a H_2 y de orden uno respecto a I_2 y de orden total 2.

4.3.2 ¿Qué es k?

- o **k es la constante de velocidad**
- o cada reacción tiene una constante característica
- o su valor viene determinado por la naturaleza de los reactivos y la temperatura



- o cuando la [Reactivos] = 1, $k = v$ y se le llama **constante específica de velocidad**
- o Las dimensiones de k se deducen de la ecuación diferencial de velocidad:

orden	Ley de velocidad	Unidades k
0	$v = k [A]^0 = k$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{t}^{-1}$
1	$v = k [A]$	t^{-1}
2	$v = k [A]^2$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{t}^{-1}$
n	$v = k [A]^n$	$\text{mol}^{1-n} \cdot \text{L}^{n-1} \cdot \text{t}^{-1}$

4.4 Determinación de la Ley de velocidad: método velocidades iniciales

Tanto el orden de reacción como la constante de velocidad tienen que ser determinadas experimentalmente.

Para la reacción $aA + bB \rightarrow cC + dD$, la ley de velocidad vendría dada por

$v_r = k[A]^n[B]^m$. Así, para determinar el orden de reacción respecto A, es decir n , se procede de la siguiente forma:

- Se preparan una serie de mezclas en las que la concentración de A varíe y la de B permanezca constante, eso implica que:

$v_r = k[A]^n[B]^m = k'[A]^n$, es decir que la v_r solo depende de la $[A]$, dado que: $k' = k [B]^m$

- La velocidad inicial de reacción de cada mezcla se halla midiendo el cambio de la concentración de A, en un intervalo de tiempo muy pequeño, de manera que $\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \approx \frac{d[A]}{dt}$

- Hemos visto que: $v = k'[A]^n$, de manera que si :

Al duplicar la $[A]_0$ ($[A]_0 \times 2$) la velocidad se duplica ($v \times 2$) $n = 1$

Al duplicar la $[A]_0$ ($[A]_0 \times 2$) la velocidad se cuadruplica ($v \times 4$) $n = 2$

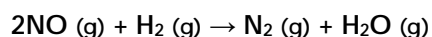
Para determinar m (orden respecto a B), bastará preparar unas mezclas en las que la concentración de B varíe y la de A permanezca constante

- Conocidos n y m se calcula k a partir de la ecuación de velocidad

correspondiente: $k = \frac{v}{[A]^n [B]^m}$

4.4.1 Ejemplo práctico

Los datos de la tabla adjunta se obtuvieron para la reacción:



- Indicar la Ley de velocidad
- ¿Cuál es el orden global de la reacción?
- ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad?

Exp.	[NO] (M)	[H ₂] (M)	V _{inicial} (M. min ⁻¹)
1	0,150	0,80	0,500
2	0,075	0,80	0,125
3	0,150	0,40	0,250

Para la reacción propuesta la ecuación de velocidad sería $v = k [\text{NO}]^m [\text{H}_2]^n$

a1) En primer lugar vamos a determinar el orden respecto al NO, es decir m, para ello buscamos experiencias en las que la [NO] varíe y la de [H₂] no cambie, p.e. las experiencias 1 y 2:

En la tabla se dan tres medidas de velocidad para diferentes concentraciones de reactivos. Si consideramos las experiencias 1 y 2, vemos que al multiplicar la [NO] × 2, siendo constante la concentración de H₂, la velocidad inicial, se multiplica por 4, eso implica que m = 2.

También se puede realizar de la siguiente forma:

De la experiencia 1 se deduce que $v_1 = k (0,150)^m (0,80)^n = 0,500$, mientras que de la experiencia 2, $v_2 = k (0,075)^m (0,80)^n = 0,125$. Si dividimos miembro a

$$\text{miembro: } \frac{v_1}{v_2} = \frac{(0,150)^m}{(0,075)^m} = \frac{0,500}{0,125} \quad \text{por tanto } 2^m = 4, \text{ y } m = 2$$

a2) Para determinar el orden respecto al H₂, es decir n, buscamos experiencias en las que la [H₂] varíe y la de [NO] sea constante, en este caso la 1 y la 3:

Así, se observa que al multiplicar la [H₂] × 2 la velocidad inicial se multiplica por 2, eso implica que n = 1. También se puede realizar de la siguiente forma:

De la experiencia 1 y 3 se deduce que $v_1 = k (0,150)^m (0,80)^n = 0,500$ y $v_3 = k (0,150)^m (0,40)^n = 0,250$.

$$\text{si dividimos miembro a miembro: } \frac{v_1}{v_3} = \frac{(0,80)^n}{(0,40)^n} = \frac{0,500}{0,250} \quad \text{por tanto } 2^n = 2 \text{ y } n = 1$$

La ecuación de velocidad será: $v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$

b) el orden global = m + n = 2 + 1 = 3

c) $k = \frac{v}{[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]}$, sustituyendo los valores para cada experimento obtenemos:

$$k_1 = 27,77 \quad k_2 = 27,77 \quad k_3 = 27,77, \text{ por tanto } k = 27,77 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{t}^{-1}$$

$$\text{dado que } k = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}{\text{mol}^3 \cdot \text{L}^3} = \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$$



Actividad

Calcular el orden de reacción, la constante de velocidad y la ley de velocidad, para la reacción $A + B \rightarrow C$, para la cual se obtuvieron los siguientes datos:

exp	[A] (M)	[B] (M)	V_{inicial} (M.s ⁻¹)
1	0,10	0,010	$1,2 \cdot 10^{-3}$
2	0,10	0,040	$4,8 \cdot 10^{-3}$
3	0,20	0,010	$2,4 \cdot 10^{-3}$

Solución: orden 2; $k = 1,2 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{t}^{-1}$; $v = [A] [B]$

5 Cierre

A lo largo de este artículo docente, se han introducido contenidos como:

- **velocidad de reacción**, que indica a qué velocidad se producen las reacciones químicas.

- **velocidad desaparición y de aparición**, que proporcionan la velocidad con la que desaparecen los reactivos y con la que aparecen los productos.

- También se establece la relación que existe entre ellas, y cómo influye la estequiometría de la reacción.

- Se introduce **la ley diferencial de velocidad**, viendo que la velocidad depende de la **constante de reacción (k)** y de **las concentraciones de los reactivos elevados a una potencia, que es el orden de reacción**.

- Por último, se procede a calcular dicha ley utilizando el **método de las velocidades iniciales**.

6 Bibliografía

6.1 Libros:

[1] Chang, R.: "Química" 10ª edición, Ed. McGraw-Hill, México, 2010, pág. 559-569

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