

ECUACIÓN DE VELOCIDAD. MÉTODO DE VELOCIDADES INICIALES

Para una reacción del tipo $aA + bB \rightarrow cC$, la **ley de velocidad de reacción** establece una proporcionalidad directa con la concentración de los reactivos, esto es:

$$v_t = k[A]_t^\alpha [B]_t^\beta \quad (1)$$

donde α y β son los **órdenes parciales** de los reactivos A y B, respectivamente. Estos órdenes no coinciden con los coeficientes estequiométricos de la reacción salvo que se trate de una reacción elemental. En ese caso estos órdenes estarán referidos a la **molecularidad** de la **reacción elemental**: número exacto de especies químicas que participan en el **estado de transición**. Así pues, la velocidad de reacción, en un tiempo t , será proporcional a la concentración de reactivos en ese instante de tiempo. La influencia de la concentración de un reactivo será nula cuando el orden parcial respecto a este sea cero. En la Figura 1 se observa que a **mayor concentración inicial** de un reactivo A, la reacción se completa en un **menor tiempo**.

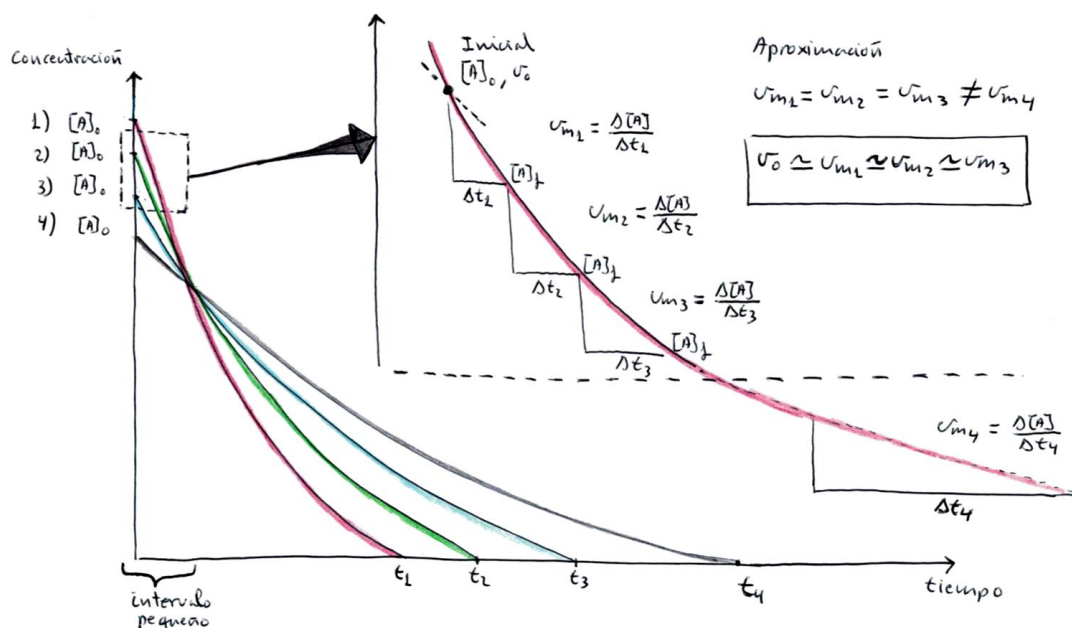


Figura 1. Seguimiento de reacción: cuatro experiencias (1-4) con distintas concentraciones iniciales. La reacción se completa en un menor tiempo cuanto más alta es la concentración inicial del reactivo A.

Por otro lado, la **velocidad media** de la reacción, en un tramo determinado, está dada por:

$$v_m = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = +\frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} \quad (2)$$

siendo $\Delta[A]$ la variación de la concentración del reactivo A que tiene lugar en el intervalo tiempo Δt . Nótese que el factor $(1/a)$, $(1/b)$ o $(1/c)$ iguala los valores de **velocidad de desaparición o formación** de un producto (referida a una especie química en particular, por ej.: $v_A = \Delta[A]/\Delta t$), a la velocidad de reacción, Ecuación 2.

Si se conoce la dependencia de A con el tiempo, $[A]=f(t)$, su derivada proporciona la velocidad de reacción en cada instante de tiempo. En esta ocasión consideraremos que no se dispone de tal información, sin embargo, el proceso se estudiará en los **momentos iniciales de la reacción** a través de un procedimiento que se explica a continuación.

El **método de velocidades iniciales** es útil para recabar información en los instantes iniciales de la misma. La pendiente de la curva, en muchas ocasiones, apenas varía en ese tramo y puede considerarse que la velocidad media (Ecuación 2) es igual a la pendiente de la curva en el momento inicial ($t=t_0$), es decir, se aproxima a la velocidad que tendría inicialmente la reacción (v_0) para una concentración inicial $[A]_0$. En otras palabras, la velocidad se mantiene constante en este pequeño intervalo y, por ello, podemos considerar la siguiente igualdad: **$v_m = v_0$**

Para simplificar los cálculos consideraremos una reacción del tipo **aA → Productos**. La ecuación de velocidad en el instante inicial $t=t_0$ viene dada por: $v_0=k[A]_0^\alpha$. Y la velocidad media por: $v_m = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$

Para los instantes iniciales de la reacción podemos utilizar la aproximación $v_m=v_0$, esto es:

$$-\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]_0^\alpha \quad (3)$$

Ahora bien, para el instante inicial ($t=0$ s) se conoce la concentración de la disolución inicialmente añadida al matraz de reacción, $[A]_0$. Sin embargo, no conoceremos su concentración en un tiempo posterior.

En algunos casos es posible detectar alguna señal visual referida a algunos de los reactivos o productos, por ejemplo, un cambio de color, la aparición de un precipitado, una señal de luminiscencia...

La estrategia es, para el método de velocidades iniciales, fijar una **señal de referencia** que pueda ser observada en un tiempo posterior t . Si se disminuye la concentración inicial, la señal de referencia se apreciará más tarde, en cambio, si se aumenta la concentración, la señal se observará antes.

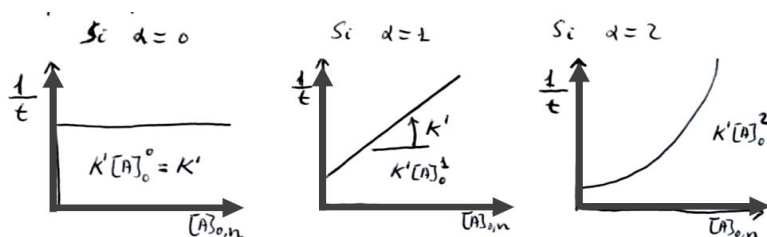
La reacción de **descomposición de tiosulfato de sodio con ácido clorhídrico** para dar azufre coloidal es un ejemplo de este caso, donde el matraz de reacción se va enturbiando progresivamente. Aquí, en esta reacción, se puede tomar como referencia el tiempo que tarda en dejarse de ver una marca o cruz situada en la parte inferior del matraz. Esta señal estará asociada a una concentración posterior de alguno de los reactivos o productos de la reacción. En el momento en el que aparece la señal de referencia, no se conoce el valor de concentración, pero sí el tiempo en el que ocurre. A partir de la Ecuación 3 se obtiene $1/\Delta t$ en función de la concentración inicial:

$$\frac{1}{\Delta t} = -\frac{a}{\Delta[A]} k[A]_0^\alpha$$

donde $k' = -ak/\Delta[A]$, esto es:

$$\frac{1}{\Delta t} = k'[A]_0^\alpha$$

Al realizar varias experiencias con distintas concentraciones iniciales y registrando el tiempo en el que la reacción alcanza la señal de referencia (cuando la marca en cruz no se aprecia), podemos determinar **gráficamente** el orden parcial. Para ello representamos $1/\Delta t$ frente a $[A]_0$, y analizamos los casos posibles:



Una vez determinado el orden parcial, podemos determinar la **pseudo constante k'** .

$a A \rightarrow \text{Productos}$

$$v_0 = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} \Big|_0 = K[A]_0^d$$

$$v_m = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \Delta t \rightarrow 0 \quad v_m = v_0$$

$$-\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = K[A]_0^d$$

$$\frac{1}{\Delta t} = \frac{-aK}{\Delta[A]} [A]_0^d \quad \Delta t = t_f - 0$$

$$\boxed{\frac{1}{t} = K' [A]_0^d}$$

TABLA DE DATOS

Exp	v_0	$[A]_0$	Δt
1	v_{01}	$[A]_{01}$	Δt_1
2	v_{02}	$[A]_{02}$	Δt_2
3	v_{03}	$[A]_{03}$	Δt_3
4	v_{04}	$[A]_{04}$	Δt_4

$$\frac{1}{t} = K' [A]_0^d$$

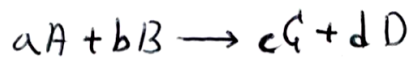
Concentración

- 1) $[A]_0$
- 2) $[A]_0$
- 3) $[A]_0$
- 4) $[A]_0$

$[A]_t$

Concentración a la que se observa la señal visual de referencia





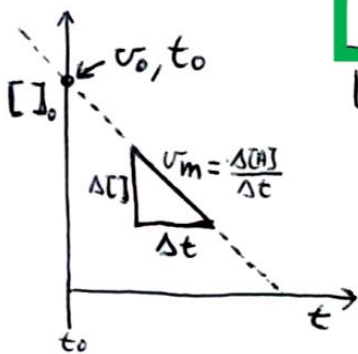
Ley de velocidad para $v_t = k[A]_t^\alpha [B]_t^\beta$
un tiempo t

ley diferencial $v_t = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$

para $t = t_0$ (inicial) y $[B] = \text{cte.}$

$\Downarrow$

$$v_0 = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} \Big|_{t=0} = \underbrace{k[B]_{\text{cte}}^\beta}_{\text{cte.}} \cdot [A]_0^\alpha =$$



Método de velocidades iniciales

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} v_m = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \simeq v_0 \equiv \text{pendiente}$$

$$v_m \simeq v_0 = k[B]_{\text{cte}}^\beta [A]_0^\alpha$$

$$-\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[B]_{\text{cte}}^\beta [A]_0^\alpha$$

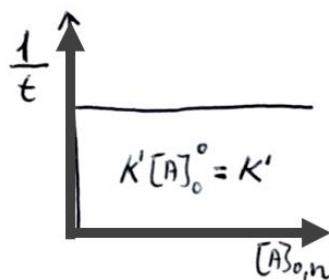
$$\frac{1}{\Delta t} = -a \frac{k[B]_{\text{cte}}^\beta}{\Delta[A]} [A]_0^\alpha$$

$$\frac{1}{\Delta t} = \frac{1}{t_n} = k' [A]_{0n}^\alpha \quad \text{para un experimento } n$$

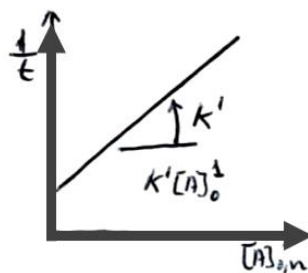
$t_0 = 0 \quad \hookrightarrow y = mx^a$

	t_n	$[A]_{0n}$	$1/t_n$
Exp1	t_1	$[A]_{01}$	$1/t_1$
Exp2	t_2	$[A]_{02}$	$1/t_2$
Exp3.	t_3	$[A]_{03}$	$1/t_3$
	$\vdots$	$\vdots$	

Si $\alpha = 0$



Si $\alpha = 1$



Si $\alpha = 2$

