



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

La constante cinética k y sus unidades

Apellidos, nombre	Atarés Huerta, Lorena (loathue@tal.upv.es)
Departamento	Departamento de Tecnología de Alimentos
Centro	ETSIAMN (Universidad Politécnica de Valencia)



1 Resumen de las ideas clave

En este artículo vamos a describir los conceptos ecuación cinética, ecuaciones integradas de velocidad y constante cinética (k). Además, se mostrarán dos maneras de deducir las unidades de la constante cinética.

2 Introducción

La cinética química estudia la velocidad de las reacciones químicas. Esta velocidad se puede expresar a través de la denominada ecuación cinética, en la que aparece la constante cinética k. El cálculo de esta constante es un requerimiento muy habitual en problemas de cinética química, por lo que obtener su valor correcto, así como sus unidades correctas, son aspectos importantes.

3 Objetivos

Con la redacción del presente artículo docente, se pretende que el alumnado sea capaz de:

- Comprender el procedimiento para la obtención de la constante cinética k
- Obtener las ecuaciones integradas de velocidad.
- Deducir las unidades de k en función del orden de reacción n.

4 Desarrollo

La cinética química estudia la velocidad de las reacciones químicas y los mecanismos a través de los cuales ocurren ^[1].

Para una reacción donde el reactivo A da productos, la velocidad de la reacción (v) podrá definirse como la velocidad de cambio de la concentración de A con el tiempo (las unidades de v serán de concentración · tiempo⁻¹). Puesto que esta diferencial tiene un valor negativo (la concentración de A disminuye con el tiempo), se añade un signo negativo para que la velocidad de reacción sea, por definición, positiva.

Al estudiar su comportamiento en el laboratorio, se observó que muy habitualmente la velocidad de las reacciones se puede expresar a través de una ecuación del tipo:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta} \cdot \dots$$

Ecuación 1. ecuación cinética

Donde A y B son especies que aparecen en la reacción (reactivos, productos, intermedios o catalizadores), α y β son los órdenes parciales (α respecto a A, β respecto a B), y k es la constante cinética.

La suma de los órdenes parciales recibe el nombre de orden global (n).

La ecuación cinética para una reacción en unas condiciones dadas no se puede predecir de manera teórica, y se debe determinar de manera experimental. El motivo de ello, es que la ecuación cinética es una consecuencia del mecanismo de la reacción, y no solamente de la estequiometría. En la medida en que el mecanismo de reacción se vuelve más complicado, también lo hará la ecuación cinética, que podría dejar de poder describirse según una expresión matemática como la ecuación 1.

4.1 Integración de la ecuación cinética

Muy habitualmente en cinética química nos encontramos ante problemas numéricos en los que se nos pide que hallemos el valor de k. Para ello, se parte de la ecuación 1 y, haciendo ciertas suposiciones previas, se integra para obtener las ecuaciones integradas de velocidad.

Suposiciones previas:

1. La temperatura es constante y por tanto la constante cinética k no sufre cambios debidos a la temperatura
2. El volumen es constante y por tanto los cambios de concentración de reactivos y productos se deben únicamente al transcurso de la reacción
3. La constante de equilibrio de la reacción es muy elevada, de modo que a tiempo infinito la concentración de reactivo será nula
4. Solamente un reactivo de la reacción aparece en la ecuación cinética.

Dependiendo del valor de n, el punto de partida para la integración será diferente, como indica la tabla 1:

n=0	n=1	n=2
$\frac{d[A]}{dt} = -k$	$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$	$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$

Tabla 1. Ecuación diferencial previa a la integración para orden 0, 1 y 2

Una vez se realiza la separación de variables y la integración, dependiendo del valor de n se obtendrán diferentes ecuaciones integradas que describen cómo la concentración de A disminuye con el tiempo [2]. Los tres casos más habitualmente estudiados son aquellos en los que n vale 0, 1 y 2 (ecuaciones 2, 3 y 4).

$$[A] = [A]_0 - k \cdot t$$

Ecuación 2. ecuación integrada para orden 0

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

Ecuación 3. ecuación integrada para orden 1

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Ecuación 4. ecuación integrada para orden 2

En los tres casos se han obtenido ecuaciones lineales (del tipo $Y = \text{ordenada en el origen} + \text{pendiente} \cdot X$), donde la variable independiente X siempre es el tiempo. Para orden 0 y 1 la pendiente será $-k$, y para orden 2 la pendiente será k , de tal manera que el valor de k en todos los casos será positivo.

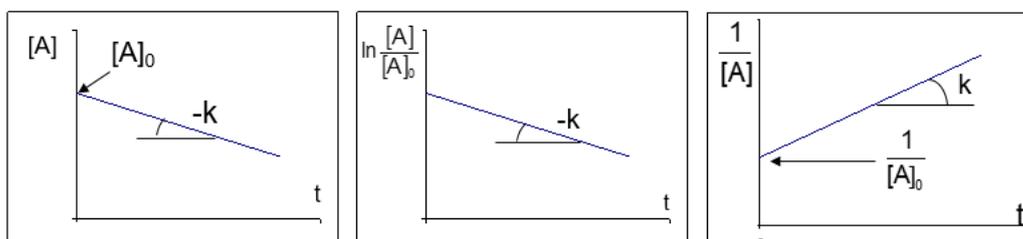


Figura 1. Ajustes lineales correspondientes a cinéticas de orden 0 (izquierda), orden 1 (centro) y orden 2 (derecha).

Así pues, para obtener el valor de k en cualquier caso, se debe hacer el correspondiente ajuste lineal y obtener el valor de la pendiente. Para orden 0 y 1 se cambia el signo de la pendiente para obtener el valor de k (pendiente = $-k$), mientras que para orden 2 no se realiza este cambio (pendiente = k).

Si de entrada no se conociera el orden de reacción, se procede realizando los tres ajustes lineales y eligiendo aquél en el que se obtiene el mejor ajuste a una línea recta.



4.2 Las unidades de la constante cinética k

Puesto que en muchos problemas numéricos de cinética química se nos pide que hallemos el valor de k, será necesario no sólo responder al problema con el valor numérico, sino también con las unidades correctas.

El valor del orden global n determina las unidades de k que se tendrán. A continuación, vamos a deducir estas unidades para orden 0, 1 y 2, de dos maneras diferentes.

4.2.1 Dedución a partir de la ecuación cinética

Suponiendo como hemos dicho, que solamente un reactivo aparece en la ecuación cinética, esta sería:

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

Ecuación 5. ecuación cinética en la que aparece un único reactivo

En esta ecuación, las unidades de v son de concentración \cdot tiempo⁻¹ (podrían ser moles litro⁻¹ segundo⁻¹, o mmoles metro⁻³ hora⁻¹, por ejemplo), mientras que las de [A] son de concentración. Para concretar, imaginemos que v se mide en moles litro⁻¹ segundo⁻¹ y [A] en moles litro⁻¹. Si se sustituyen estas unidades en la ecuación 5, y se da a n el valor correspondiente (0, 1 o 2) se puede despejar y obtener las unidades de k para cada uno de los tres casos (y cualquier otro que se planteara).

4.2.2 Dedución a partir de los ajustes lineales

Como hemos indicado (figura 1), k corresponde a la pendiente, cambiada de signo o no, de los tres ajustes lineales (ecuaciones 2, 3 y 4). Por este motivo, las unidades de k serán las unidades de las pendientes, que como sabes se calcularían como $\Delta Y/\Delta X$. Así pues, para hallar las unidades de k en cada uno de los tres casos, sólo habría que dividir las unidades de la Y del ajuste entre las unidades de la X (el tiempo).

4.2.3 Propuesta final

Te proponemos que deduzcas las unidades de k por ambos métodos para orden 0, 1 y 2. Suponiendo que v se mida en moles litro⁻¹ segundo⁻¹ y [A] en moles litro⁻¹, deberías obtener las siguientes soluciones:

- si n =0: mol l⁻¹ s⁻¹
- si n =1: s⁻¹
- si n =2: l mol⁻¹ s⁻¹



5 Cierre

En este objeto de aprendizaje hemos hecho un resumen de las bases de cinética con el fin de exponer dos modos diferentes de deducir las unidades de k en cualquier situación. De este modo, el alumno será capaz, una vez calculado el valor numérico de k , de dar respuesta a problemas de cinética química aportando las unidades correctas.

6 Bibliografía

6.1 Libros:

[1] FISICOQUÍMICA. Levine, I. N. McGraw-Hill. 1991

[2] FISICOQUÍMICA. Metz, C.R. Ed. McGraw-Hill. Interamericana. 1991