



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

Fundamentos de Cinética Química: ecuación diferencial de velocidad

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 objeto de aprendizaje se van a tratar las bases teóricas de la Cinética Química. A modo de introducción, se describirá el objeto de estudio de dicha área. Se definirá la velocidad de reacción a través de la denominada ecuación diferencial de velocidad, describiendo el efecto de la estequiometría sobre ésta y generalizándola para cualquier reacción química. Se concluirá con un ejemplo numérico donde se aplicarán los conceptos tratados (velocidad de reacción, velocidad de consumo de los reactivos y velocidad de formación de los productos).

2 Introducción

La palabra "cinética" proviene del griego "kinesis" que significa "movimiento o acto de mover" [1]. Estudiar la cinética de un proceso implica estudiar su evolución en función del tiempo.

La Cinética Química (CQ) se encarga de estudiar la velocidad de las reacciones químicas, así como los mecanismos a través de los cuales ocurren [2].

El estudio de la velocidad de las reacciones químicas requiere como paso previo la definición de tal concepto. Puesto que en una reacción química la materia no se crea ni se destruye, la velocidad de reacción se podrá definir bien a partir de los reactivos (cuya concentración va disminuyendo paulatinamente con el tiempo) o bien en función de los productos (cuya concentración es cada vez mayor).

3 Objetivos

Con la redacción de este artículo docente se persigue que los alumnos adquieran la capacidad de:

- Comprender la definición de velocidad de reacción expresada a través de la ecuación diferencial de velocidad
- Resolver problemas numéricos relacionados con los conceptos expuestos

4 Desarrollo

Para comenzar, en el apartado 4.1. se va a exponer el concepto de velocidad de reacción a través de la ecuación diferencial de velocidad. Se comentará el efecto de la estequiometría sobre esta ecuación, para terminar dando una expresión general para la misma.

En el apartado 4.2. se planteará un problema numérico relativo a los conceptos teóricos tratados en el apartado 4.1.

4.1 Ecuación diferencial de velocidad

Supongamos que tenemos que estudiar la cinética de una reacción química. Para partir de la situación más sencilla posible, pensemos que dicha reacción es:



Como vemos, una sola molécula de un único reactivo A se transforma en una sola molécula de un único producto B.

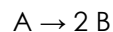
La velocidad de reacción (v) se definiría como la velocidad a la que se consume A o bien la velocidad a la que se forma B. Matemáticamente, estas velocidades se expresarían como las diferenciales de la ecuación:

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

Por lo tanto, las dimensiones de v serían de concentración entre tiempo. Si la concentración se expresara en mol/l y el tiempo en s, las unidades de velocidad serían mol l⁻¹ s⁻¹.

Es importante darse cuenta de por qué aparece un signo negativo en el caso del reactivo. Puesto que A se consume para transformarse en B, [A] va disminuyendo con el tiempo, y por lo tanto la diferencial $d[A]/dt$ tendría un valor negativo. Al añadir el signo negativo, se cumple la igualdad con $d[B]/dt$. Así pues, tanto la velocidad de desaparición de A, como la de aparición de B, como la de reacción son valores positivos.

Veamos ahora el efecto que tendrá la presencia de coeficientes estequiométricos diferentes de 1 sobre la ecuación diferencial. Supongamos que A se descompone para dar dos moléculas de B:



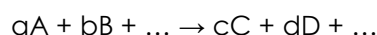
En este supuesto, por cada mol de A que se descompusiera, se generarían dos moles de B. Por lo tanto, si por cada litro y minuto desapareciera 1 mol de A, aparecerían dos moles de B. Para igualar las diferenciales, sería necesario entonces tener en cuenta el coeficiente estequiométrico de este modo:

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

De modo general, si tuviéramos la reacción $aA \rightarrow bB$, la ecuación diferencial quedaría:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt}$$

Y en el supuesto de que hubieran más reactivos y productos...



$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$



Con lo que hemos generalizado la expresión de la ecuación diferencial de velocidad. Esta ecuación define la velocidad de reacción, y constata que v se puede definir en función de cualquier reactivo o producto.

La velocidad de reacción tiene siempre signo positivo, al igual que la velocidad de formación de producto y la de consumo de reactivos.

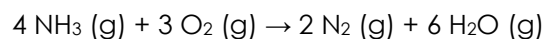
Como conclusión, la ecuación diferencial:

- Es una definición de la velocidad de reacción
- Permite concluir que la velocidad de reacción puede definirse a partir de cualquier especie química presente
- Es deducible a partir de la reacción ajustada, sin que sea necesario ningún otro tipo de información
- No sirve, por sí misma, para resolver problemas en los que se requiere conocer cómo varía la concentración de un reactivo frente al tiempo (para ello haría falta integrar)
- Sirve para saber, en un momento puntual, la relación entre la velocidad de consumo de cada reactivo y la velocidad de formación de cada producto (y la de ambas con la velocidad de reacción en ese mismo momento).

4.2 Ejemplo de aplicación

Tras haber expuesto los conceptos de ecuación diferencial, velocidad de reacción, velocidad de consumo de un reactivo y velocidad de formación de un producto, pasemos a resolver un problema numérico que relaciona todas ellas.

Se quiere estudiar la siguiente reacción:



Se determinó que, en un momento dado, la velocidad de formación del N_2 (g) era $0.27 \text{ moles l}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

- a) plantear la ecuación diferencial de velocidad
- b) hallar la velocidad de reacción en el mismo momento
- c) hallar la velocidad de formación del H_2O en el mismo momento
- d) hallar la velocidad a la que se consume el NH_3 en el mismo momento
- e) hallar la velocidad a la que se consume el O_2 en el mismo momento

a) Como hemos visto en el apartado anterior, la ecuación diferencial de velocidad puede escribirse a partir de la reacción ajustada, teniendo en cuenta que para cada reactivo y producto se debe escribir la diferencial de la concentración frente al tiempo, con signo negativo en el caso de los reactivos, y multiplicar cada una por la inversa del coeficiente estequiométrico correspondiente. Así pues, en este caso la ecuación diferencial quedaría así:



$$v = -\frac{1}{4} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

b) La velocidad de reacción (v) se halla utilizando la ecuación diferencial, a partir del dato que se nos da en el enunciado.

Si en un momento dado, la velocidad de formación del N_2 (g) era $0.27 \text{ moles l}^{-1} \text{ s}^{-1}$, la velocidad de reacción será la mitad de este valor puesto que:

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2]}{dt}$$

Por lo tanto, $v = 0.135 \text{ M s}^{-1}$

Una vez conocido el valor de la velocidad de reacción en ese momento, los tres últimos apartados se resuelven de modos análogos, teniendo en cuenta el coeficiente estequiométrico en cada caso.

c) velocidad de formación del H_2O

$$v = \frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

La velocidad de formación del H_2O será $6v$: 0.81 Ms^{-1} (por cada litro y segundo se forman 0.81 moles de H_2O).

d) velocidad a la que se consume el NH_3

$$v = -\frac{1}{4} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

La velocidad a la que se consume el NH_3 será $4v$: 0.54 Ms^{-1} (por cada litro y segundo se consumen 0.54 moles de O_2).

e) velocidad a la que se consume el O_2

$$v = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

La velocidad a la que se consume el O_2 será $3v$: 0.405 Ms^{-1} (por cada litro y segundo se consumen 0.405 moles de O_2).

Para finalizar este apartado, queremos recalcar que hemos considerado todas las velocidades como valores positivos. Si habláramos de "velocidad de cambio" de concentración, sería necesario utilizar un código de signos que indicara en qué sentido ocurre este cambio (si la concentración aumenta o disminuye). Sin embargo, hemos hablado de "velocidad de consumo" y "velocidad de formación", por lo que desaparece la necesidad de utilizar un criterio de signos.



5 Cierre

En este objeto de aprendizaje se han expuesto las bases teóricas de la Cinética Química. Se ha definido la velocidad de reacción a través de la ecuación diferencial de velocidad, y se ha aplicado la misma en un ejemplo teórico. Esta ecuación permite relacionar las velocidades de cambio de concentración de reactivos y productos en una reacción química. Sin embargo, no es útil para estudiar el comportamiento de la reacción en función del tiempo. Para ello, se deberán obtener ecuaciones integradas a partir de esta ecuación diferencial, pero esto será tratado en otro artículo docente...

6 Bibliografía

[1] <http://es.wikipedia.org/wiki/Cin%C3%A9tica>

[2] http://es.wikipedia.org/wiki/Cin%C3%A9tica_qu%C3%ADmica