

## 1. Conceptos Generales



### Velocidad de Reacción:

#### Consumo de Reaccionantes:

$$v_A \equiv -\frac{d[A]}{dt} \quad v_B \equiv -\frac{d[B]}{dt}$$

#### Formación de Productos:

$$v_Z \equiv \frac{d[Z]}{dt}$$

$$v_A = \frac{1}{3}v_B = \frac{1}{2}v_Z$$

### Extensión de una reacción:

$$\xi = \frac{n - n^0}{\phi}$$

$n^0$ : cantidad de sustancia inicial  
 $n$ : cantidad de sustancia al tiempo  $t$   
 $\phi$ : coeficiente estequiométrico correspondiente a la especie

Para  $A + 3B \rightarrow 2Z$  :

$$\xi = \frac{\Delta n_A}{1} = \frac{\Delta n_B}{3} = \frac{\Delta n_Z}{2}$$

El valor de  $\xi$  es único para cada reacción

**Velocidad de Reacción:**

$$v \equiv \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \xrightarrow{\xi = \frac{n-n^0}{\phi}} v = \frac{1}{V\phi_i} \frac{dn_i}{dt} \xrightarrow{V \text{ cte}} v = \frac{1}{\phi_i} \frac{dc_i}{dt}$$



$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{y} \frac{d[Y]}{dt} = \frac{1}{z} \frac{d[Z]}{dt}$$

Unidades:  
mol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>  
mol L s<sup>-1</sup>  
molécula cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>

**Constante de Velocidad:     aA + bB + ... → ... + yY + zZ**

$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta \dots$$

$\alpha, \beta, \dots$  : órdenes parciales de la reacción

$k$ : constante conocida como constante de velocidad

Unidades:  
s<sup>-1</sup>  
m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>  
L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>  
cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>

**Orden Total de Reacción:**

$$n = \alpha + \beta + \dots$$

## 1. Conceptos Generales



### Velocidad de Reacción:

#### Consumo de Reaccionantes:

$$v_A \equiv -\frac{d[A]}{dt} \quad v_B \equiv -\frac{d[B]}{dt}$$

#### Formación de Productos:

$$v_Z \equiv \frac{d[Z]}{dt}$$

$$v_A = \frac{1}{3}v_B = \frac{1}{2}v_Z$$

### Extensión de una reacción:

$$\xi = \frac{n - n^0}{\phi}$$

$n^0$ : cantidad de sustancia inicial  
 $n$ : cantidad de sustancia al tiempo  $t$   
 $\phi$ : coeficiente estequiométrico correspondiente a la especie

Para  $A + 3B \rightarrow 2Z$  :

$$\xi = \frac{\Delta n_A}{1} = \frac{\Delta n_B}{3} = \frac{\Delta n_Z}{2}$$

El valor de  $\xi$  es único para cada reacción

**Velocidad de Reacción:**

$$v \equiv \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \xrightarrow{\xi = \frac{n-n^0}{\phi}} v = \frac{1}{V\phi_i} \frac{dn_i}{dt} \xrightarrow{V \text{ cte}} v = \frac{1}{\phi_i} \frac{dc_i}{dt}$$



$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{y} \frac{d[Y]}{dt} = \frac{1}{z} \frac{d[Z]}{dt}$$

Unidades:  
mol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>  
mol L s<sup>-1</sup>  
molécula cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>

**Constante de Velocidad:     aA + bB + ... → ... + yY + zZ**

$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta \dots$$

$\alpha, \beta, \dots$  : órdenes parciales de la reacción

$k$ : constante conocida como constante de velocidad

Unidades:  
s<sup>-1</sup>  
m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>  
L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>  
cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>

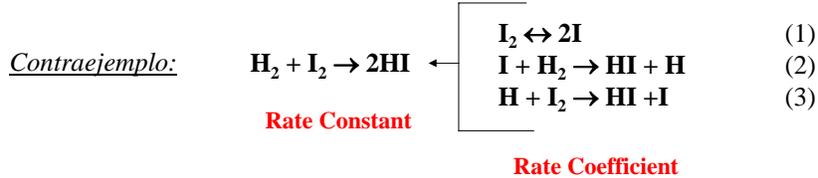
**Orden Total de Reacción:**

$$n = \alpha + \beta + \dots$$

### Reacción Elemental:

Ocurre en un solo paso, sin ningún intermediario detectable.

Cuando no se han detectado intermediarios, *tentativamente* la reacción se asume como elemental.



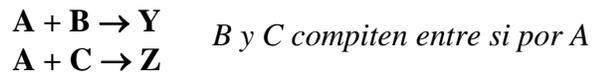
### Molecularidad:

Número de partículas de reaccionantes (átomos, moléculas, iones o radicales libres) involucradas en cada evento químico individual en reacción elemental.

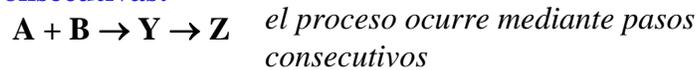
- (1) Molecularidad 1
- (2) Molecularidad 2
- (3) Molecularidad 2

### Mecanismos Complejos:

#### **Reacciones Simultáneas o Paralelas:**

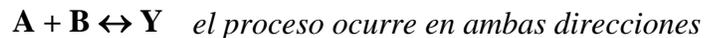


#### **Reacciones Consecutivas:**



#### **Reacciones en Equilibrio o Reversibles**

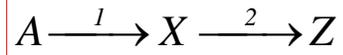
*(opposing):*



**Y todas las combinaciones posibles entre ellas.**

**Cinética de Reacciones Complejas:**

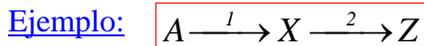
Se consideran las velocidades de las diferentes reacciones elementales como si estas ocurrieran de forma independiente:



**Aproximación del estado estacionario (steady state):**

Establece que en condiciones tales que la concentración del intermediario sea siempre mucho menor que la concentración de los reaccionantes, [X] alcanzará rápidamente un valor que permanecerá prácticamente constante durante todo el curso de la reacción.

Para  $k_2 \gg k_1$ : 
$$\frac{d[X]}{dt} = 0$$



$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A] - k_2[X]$$

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_2[X]$$

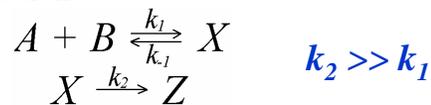
Para  $k_2 \gg k_1$ : 
$$\frac{d[X]}{dt} = 0$$

$$0 = k_1[A] - k_2[X]$$

$$k_1[A] = k_2[X]$$

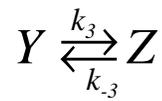
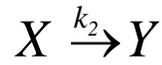
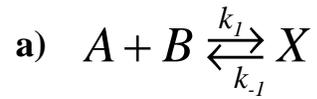
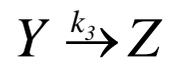
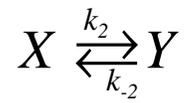
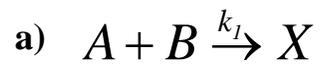
$$\frac{d[Z]}{dt} = k_1[A]$$

**Ejercicio:** Resolver ahora las ecuaciones de velocidad para la siguiente reacción:



a) Analizar los casos extremos ( $k_2 \gg k_1$  y  $k_2 \ll k_1$ )

Ejercicio: Resolver ahora las ecuaciones de velocidad para las siguientes reacciones:



$$k_2 \gg k_1$$

$$k_3 \gg k_2$$