

# Química Física II – 1er Cuat. 2019

Cinética Química  
Alejandro Wolosiuk

# Programa

## 5. CINÉTICA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

a) Fundamentos de la cinética química. Velocidad de reacción. Orden de reacción y constante de velocidad. Integración de ecuaciones de velocidad. Tiempo de vida media. Ecuación de Arrhenius. Reacciones elementales y mecanismos de reacción. Reacciones paralelas, consecutivas y opuestas. Intermediarios de reacción y estado estacionario.

b) Métodos experimentales para el seguimiento de reacciones en fase gaseosa y en fase líquida. Métodos de flujo, de destello y de relajación. Análisis espectroscópico de concentraciones. Métodos electroquímicos.

## 6. TEORÍAS DE LA CINÉTICA QUÍMICA

a) Reacciones bimoleculares en fase gaseosa. Teoría de colisiones. Superficies de energía potencial y coordenada de reacción. Teoría del complejo activado. Formulación termodinámica y estadística. Reacciones unimoleculares. Mecanismo de Lindemann. Otras teorías. Reacciones de asociación.

b) Reacciones en solución. Control activado y control difusional. Efecto caja y otros efectos del solvente. Reacciones entre iones: efectos de la fuerza iónica y de la constante dieléctrica. Reacciones de transferencia de electrones.

# Programa - Bibliografía

## 7. MECANISMOS DE REACCIÓN

- a) Reacciones complejas. Reacciones en cadena: iniciación, propagación, terminación, ramificación. Longitud de cadena. Catálisis homogénea. Relaciones lineales de energía libre. Catálisis enzimática.
- b) Fotoquímica. Transiciones radiativas y no radiativas. Diagramas de Jablonski. Rendimiento cuántico. Gráficos de Stern-Volmer. Fotodisociación. Fotosensibilización. Métodos para el estudio de reacciones rápidas y ultrarápidas.

## 8. REACCIONES HETEROGÉNEAS

Adsorción y catálisis: mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Fotocatálisis. Cinética de electrodo: energía de activación y potencial de electrodo. Relación corriente-potencial. Sobrepotencial. Control activado: ecuación de Butler-Volmer. Control difusional. Reacciones en ambientes restringidos (micelas, liposomas, células, sólidos microporosos).

### Bibliografía recomendada:

- a) Chemical Kinetics, K.J. Laidler (3ª ed)
- b) Chemical Kinetics: The study of reaction rates in solution, Kenneth A. Connors
- c) Modern liquid phase kinetics (Oxford Chemistry Primers), B. G. Cox
- d) Chemical Kinetics: From molecular structure to chemical reactivity, Arnaut & Formosinho
- e) Reaction kinetics (Pilling & Seakins)
- f) Textos generales de Fisicoquímica, Atkins / Levine

# Universo no está en equilibrio

Proceso químico / físico

$$\Delta S_{univ} \geq 0$$

“FLECHA DEL TIEMPO”



CINÉTICA “reloj” de la FLECHA DEL TIEMPO

# Termodinámica vs cinética



$$p_{CO_2} \sim 2.5 \text{ atm}$$



$$p_{CO_2} = k_{H,CO_2} \cdot x_{CO_2}$$

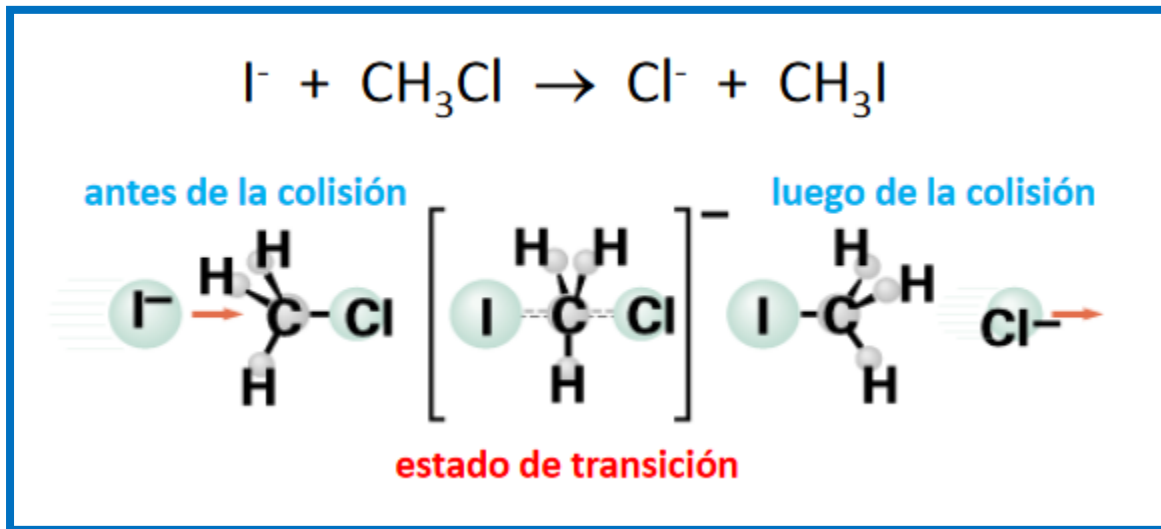
$$p_{CO_2,terrestre} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$$

¿Cuánto es  $x_{CO_2}$  si se abre la botella?

¿Lo hace de golpe?

¿De qué depende?

# Cinética Química



- Gaseosa
- Líquida (Solución)
- Sólidos

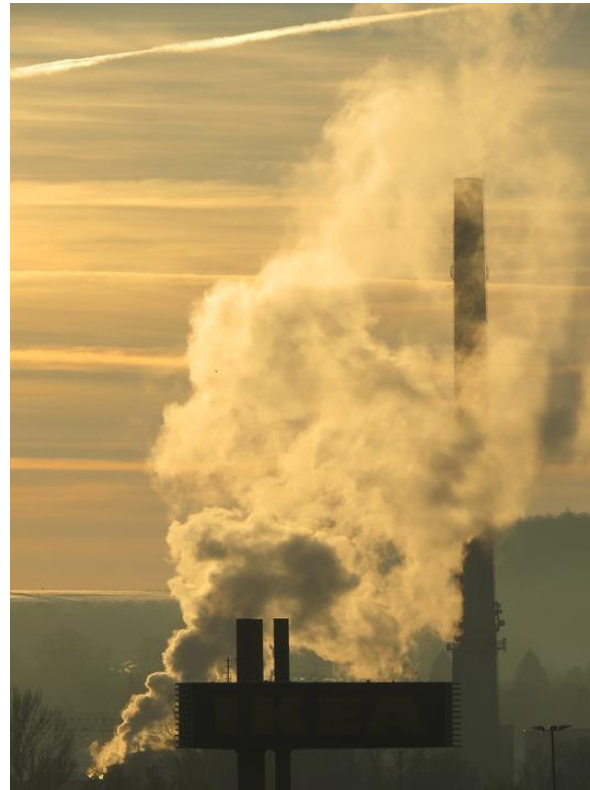
Velocidad de una reacción química  
Conocer / analizar mecanismos

Estequiométricos  
Termodinámicos

# Cinética química



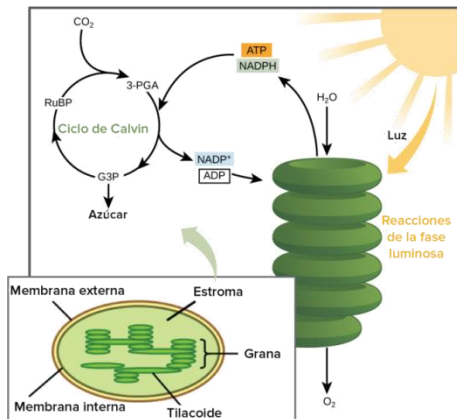
Económica  
(oxidación)



Ambiental  
(polución)



Alimentos  
(maduración vino)

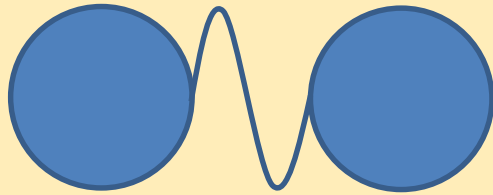


Biológica (procesos bioquímicos)

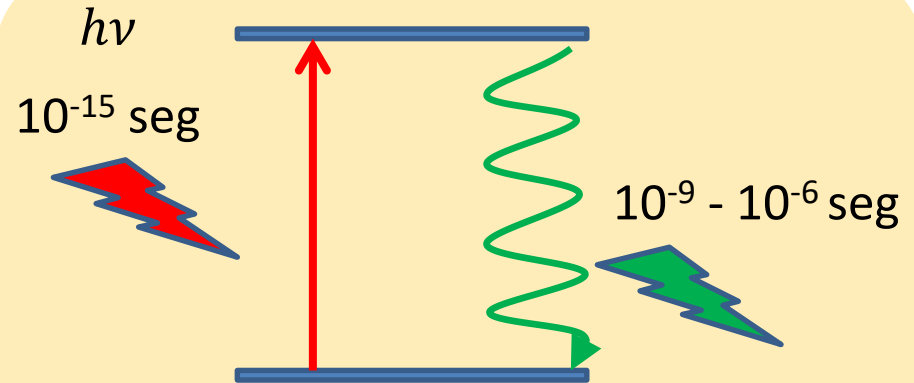


Salud (farmacocinética)<sup>7</sup>

# Escalas de tiempo



Vibraciones ( $300 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$ )  
 $10^{-14} - 10^{-13} \text{ seg}$



80 años  $\sim 2.5 \cdot 10^9 \text{ segs}$

Latido humano  $\sim 1 \text{ segundo}$

Síntesis de macromoléculas / DNA  $\sim$

$10^6 \text{ seg} / 10^2 \text{ seg}$

Formación de bases de DNA  $\sim 10^{-7} \text{ seg}$

## Decaimientos radioactivos

$^{238}\text{U}$   $t_{1/2} \sim 4.5 \cdot 10^9 \text{ años}$

$^{14}\text{C}$   $t_{1/2} \sim 5570 \text{ años}$

$^{90}\text{Sr}$   $t_{1/2} \sim 30 \text{ años}$

$^{131}\text{I}$   $t_{1/2} \sim 8 \text{ días}$

$^{90}\text{Y}$   $t_{1/2} \sim 64 \text{ horas}$



# Velocidad de reacción



- Coef. estequiométricos
- Balanceados e indep de t
- Reacción en recipiente cerrado (no pierdo masa)

Formación de productos

$$\frac{n_Y - n_Y^0}{y} = \frac{n_Z - n_Z^0}{z} > 0 \quad (\text{ej. } n_Y > n_Y^0)$$

Consumo de reactivos

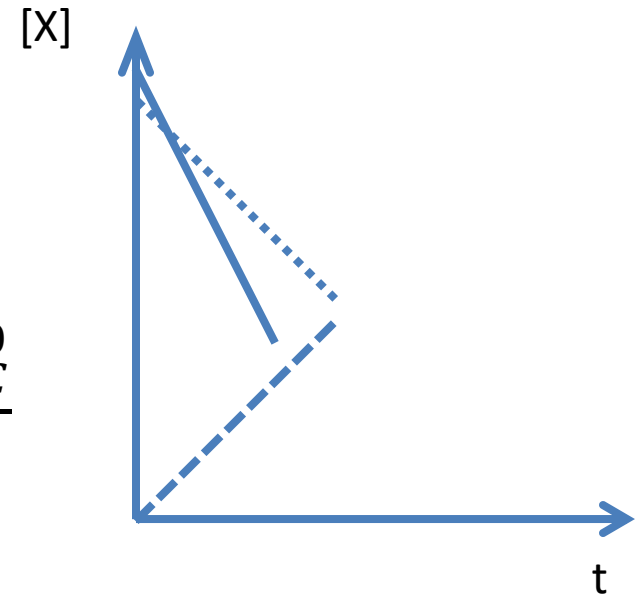
$$\frac{n_A - n_A^0}{a} = \frac{n_B - n_B^0}{b} < 0 \quad (\text{ej. } n_A < n_A^0)$$

$$-\frac{n_A - n_A^0}{a} = -\frac{n_B - n_B^0}{b} = \frac{n_Y - n_Y^0}{y} = \frac{n_Z - n_Z^0}{z}$$

# Grado de avance - $\xi$



$$-\frac{n_{A(t)} - n_A^0}{1} = -\frac{n_{B(t)} - n_B^0}{2} = \frac{n_{C(t)} - n_C^0}{1}$$



$$\xi(t) = -\frac{n(t) - n^0}{\nu_n}$$

## Grado de avance

Es la misma para reactivos y productos  
Variable extensiva

# Velocidad de reacción

$$vel = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i V} \frac{dn_i}{dt}$$

Velocidad de una reacción

Divido por V para independizarme del número de moles  
(Esto es válido si V = cte, solución)

¿V no es constante?

$$C_i = \frac{n_i}{V} \longrightarrow dn_i = V dC_i + C_i dV$$

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i/V}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt}$$

$$vel = \frac{1}{\nu_i V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu_i V} \left( V \frac{dC_i}{dt} + C_i \frac{dV}{dt} \right)$$

# Ley Empírica De Velocidad

$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta} \dots [P]^{\pi}$$

$\alpha, \beta, \pi$

Órdenes de reacción

Enteros, fraccionarios, negativos  
Pueden ser distintos al coeficiente estequiométrico

Suma  $\rightarrow$  Orden global

$k$

Constante de velocidad

Define proporcionalidad

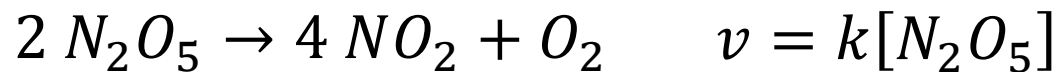
Depende de T (P, en menor medida)

Unidades dependen del orden

| Orden global | Ley de velocidad                | [k]               |
|--------------|---------------------------------|-------------------|
| 0            | $v = k$                         | $M s^{-1}$        |
| 1            | $v = k [A]$                     | $s^{-1}$          |
| 2            | $v = k [A]^2$<br>$v = k [A][B]$ | $M^{-1} s^{-1}$   |
| 1,5          | $v = k [A][B]^{1/2}$            | $M^{-1/2} s^{-1}$ |

# Ley de Velocidad - Estequiometría

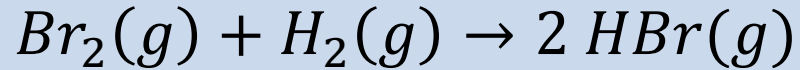
Ley de velocidad *puede ser distinta* a la estequiometría de la reacción



$$-\frac{d[N_2O_5]}{2 dt} = \frac{d[NO_2]}{4 dt}$$

\*\*\*variación de productos y reactivos  
tiene que respetar la estequiometría\*\*\*

# Ley de Velocidad - Condiciones



$$1 \gg k'' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}$$

$$v = \frac{k'[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k'' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} = k'[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$$

$$v = \frac{k'[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k'' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

$$k_{obs} = k'$$

$$1 \ll k'' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}$$

$$v = \frac{k'[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k'' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} = \frac{k'[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k'' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

Valor de k observado puede depender de cómo haga el experimento

$$k_{obs} = k' / k''$$

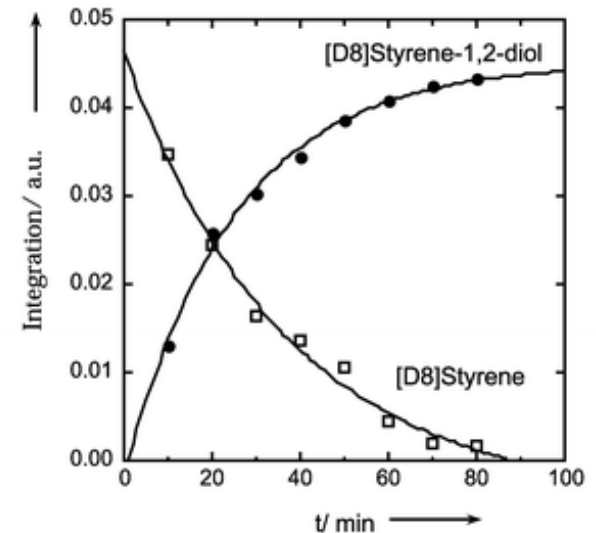
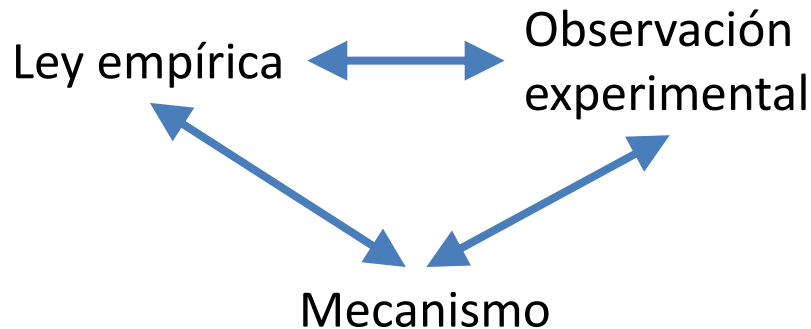
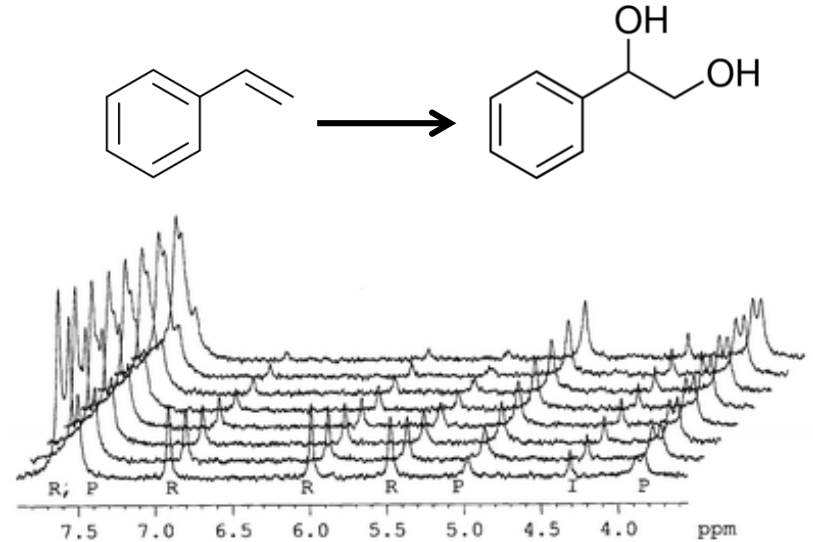
# Cómo determinar órdenes y k

- $d[C]/dt$  - variable experimental
  - Absorbancia
  - Conductividad
  - Potenciometría
  - RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}$ )
  - Dispersión de rayos X, luz, neutrones
  - Polarimetría
- Métodos “convencionales”
  - Velocidades iniciales
  - Método diferencial
  - Método integral
  - Tiempos de vida
- Métodos avanzados (otra clase)

# Cómo determinar órdenes y k



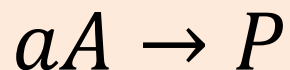
$$v = k[A] = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$





# Expresiones analíticas de casos cinéticos simples

- Resolver ecuaciones diferenciales simples
  - Resolución analítica de casos cinéticos
- (ver contenidos teóricos Inorgánica I 1er Cuat 2018 – Unidad 4)



$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha$$

Vamos a ir variando  $\alpha$

# Expresiones analíticas simples

## Orden cero

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -a \cdot k \cdot \int_{t=0}^t dt$$

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

## Orden uno

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_{t=0}^t a k dt$$

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - a \cdot k \cdot t$$

$$[A]_t = [A]_0 e^{-(a \cdot k \cdot t)}$$

# Expresiones analíticas simples

Orden dos

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

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = - \int_{t=0}^t a \cdot k \cdot dt$$

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = a \cdot k \cdot t$$

# Obteniendo parámetros cinéticos

## Método integral

- A partir de [ ] vs t aplico ecuaciones integrales a los datos (expresiones analíticas)
- Evaluar un gran rango de [ ]
- Calcula bien k (n no tanto)

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

$$[A]_t \text{ vs } t$$

$$[A]_t = [A]_0 e^{-(a \cdot k \cdot t)}$$

$$\ln[A]_t \text{ vs } t$$

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = a \cdot k \cdot t$$

$$\frac{1}{[A]_t} \text{ vs } t$$

# Obteniendo parámetros cinéticos

## Método vidas medias

$$t_{1/2} \rightarrow [A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2} \rightarrow \text{Partiendo de } [A]_0 \text{ variable, mido } t$$

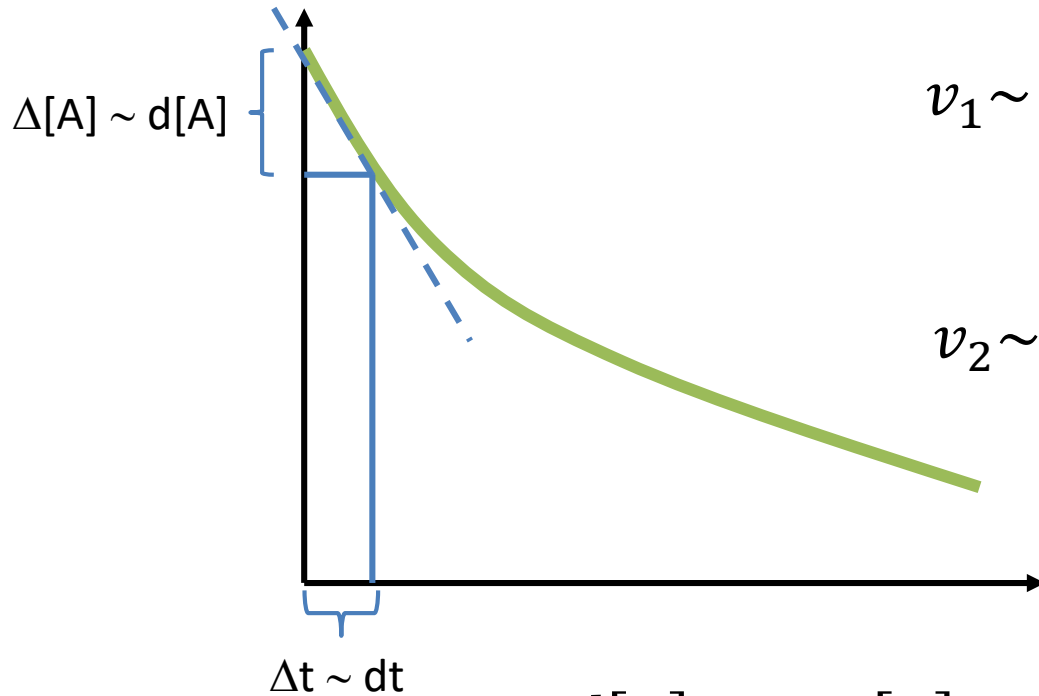
$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 \cdot a \cdot k} \quad \text{Orden 0}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{a \cdot k} \quad \text{Orden 1} \quad \text{Independiente de } [A]_0$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{a \cdot k \cdot [A]_0} \quad \text{Orden 2}$$

# Obteniendo parámetros cinéticos

## Método velocidades iniciales



$$v_1 \sim - \left( \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \right)_1 = k[A]_1^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma$$

$$v_2 \sim - \left( \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \right)_2 = k[A]_2^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma$$

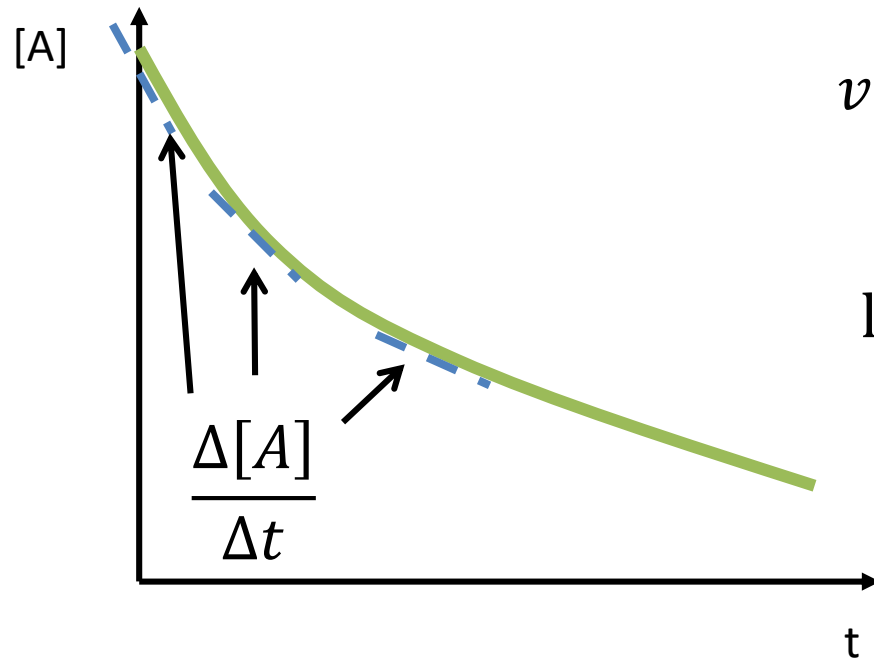
constante

$$-\frac{d[A]}{dt} \approx -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$$\log \frac{v_1}{v_2} = \alpha \log \frac{[A]_1}{[A]_2}$$

# Obteniendo parámetros cinéticos

## Método diferencial



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

$$\ln v = \ln k + \alpha \cdot \ln[A]$$

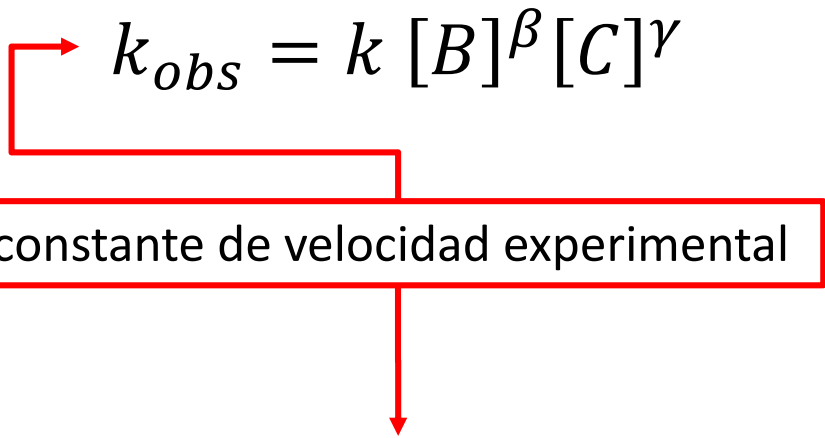
Calculo órdenes (k extrapolado, mayor error)

Obtengo  $\alpha$  en función del tiempo

# Obteniendo parámetros cinéticos: Pseudo orden

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

$$[A]^\alpha \ll [B]^\beta [C]^\gamma$$


$$k_{obs} = k [B]^\beta [C]^\gamma$$

constante de velocidad experimental

$$v = k_{obs} [A]$$

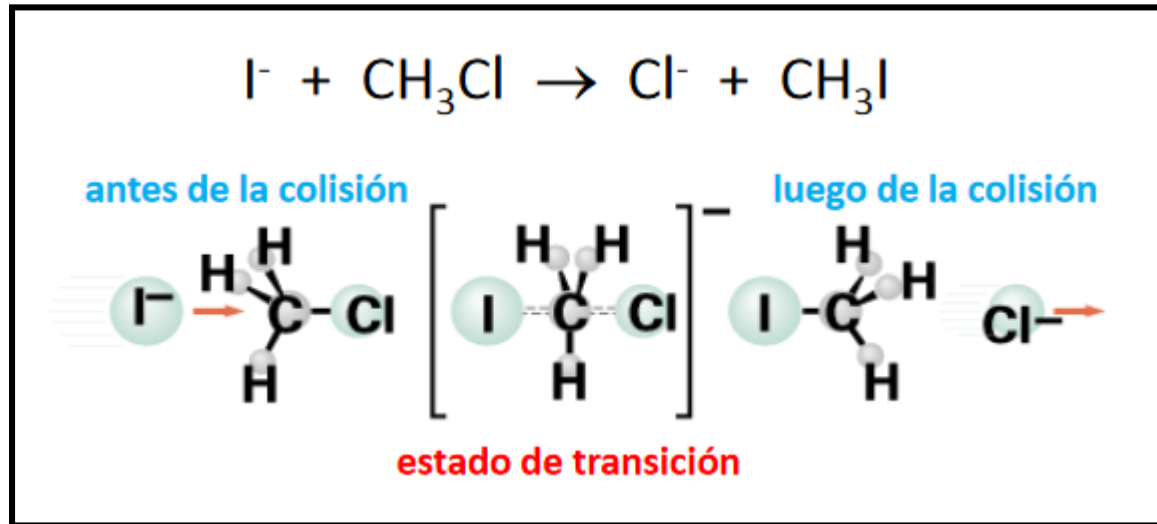
Si  $\alpha=1$ , constante de pseudo-primer orden  
Si  $\alpha=n$ , constante de pseudo-n orden

Mantener  $[B], [C] \gg [A]$

- Masa
- Buffer (si  $H^+/HO^-$  intervienen)
- Disolución de un sólido (reacción orden?)

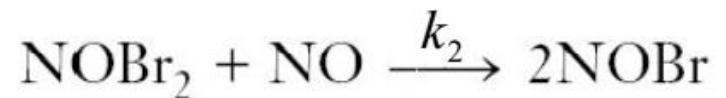
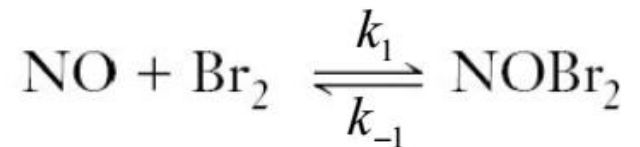


# Reacciones químicas son un poco más complicadas...



Reacción química (proceso físico)

Secuencia de pasos elementales

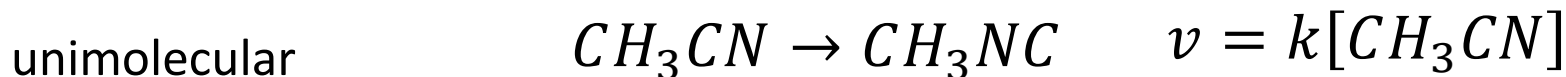


# Mecanismos: pasos y molecularidad

**Paso elemental:** orden de reacción= coeficiente estequiométrico  
(coincide descripción microscópica y macroscópica)

**Mecanismo de reacción:** secuencia de pasos elementales que describen lo que ocurre en la reacción estequiométrica

**Molecularidad:** n° de moléculas en un paso elemental a nivel molecular



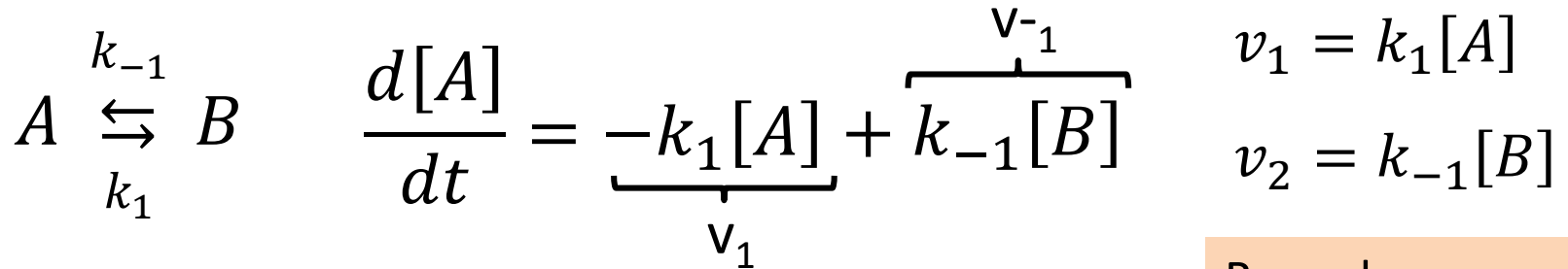
bimolecular



Termolecular (poco probables)<sup>26</sup>

# Expresiones analíticas de mecanismos cinéticos simples

# Reacciones opuestas



En equilibrio ambas velocidades son IGUALES

Recordar que son pasos elementales

$$v_{1,eq} = k_1[A]_{eq} \quad v_{-1,eq} = k_{-1}[B]_{eq}$$

$$k_1[A]_{eq} = k_{-1}[B]_{eq}$$

$$[A]_{eq} = [A] - x \quad [B]_{eq} = [B] + x$$

x es una variable que define cuán alejado estoy del equilibrio

# Reacciones opuestas

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B]$$

$$x = [A] - [A]_{eq}$$

$$dx = d[A]$$

$$x = [B]_{eq} - [B]$$

$$dx = -d[B]$$

$$\frac{dx}{dt} = -k_1 \underbrace{([A]_{eq} + x)}_{[A]} + k_{-1} \underbrace{([B]_{eq} - x)}_{[B]}$$

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= -x \cdot (k_1 + k_{-1}) + \underbrace{k_{-1}[B]_{eq} - k_1[A]_{eq}} \\ &= 0 \quad (v_{-1} = v_1), \text{ equilibrio} \end{aligned}$$

# Reacciones opuestas

$$\frac{dx}{dt} = -x \cdot (k_1 + k_{-1}) \quad dx = -x \cdot (k_1 + k_{-1}) dt$$

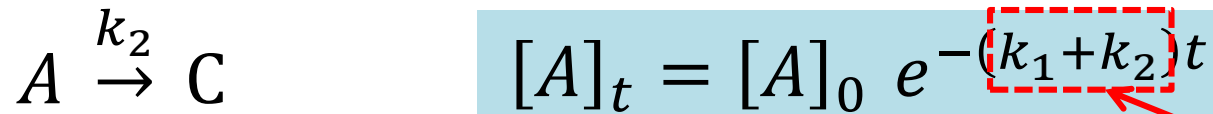
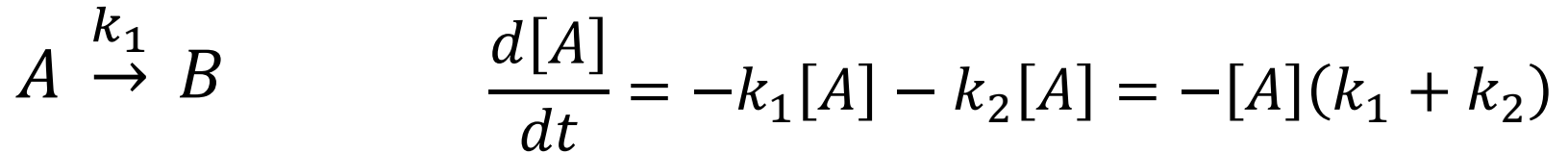
$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A] - [A]_{eq}} = - \int_0^t (k_1 + k_{-1}) dt$$

$$\ln \frac{[A] - [A]_{eq}}{[A]_0 - [A]_{eq}} = - (k_1 + k_{-1}) t$$

Constante de velocidad aparente

$$[A] - [A]_{eq} = ([A]_0 - [A]_{eq}) e^{-(k_1 + k_{-1}) t}$$

# Reacciones paralelas



Constante "aparente"

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] = k_1[A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$$
$$\int_{t=0}^t d[B] = k_1[A]_0 \int_{t=0}^t e^{-(k_1+k_2)t} dt$$

# Reacciones paralelas

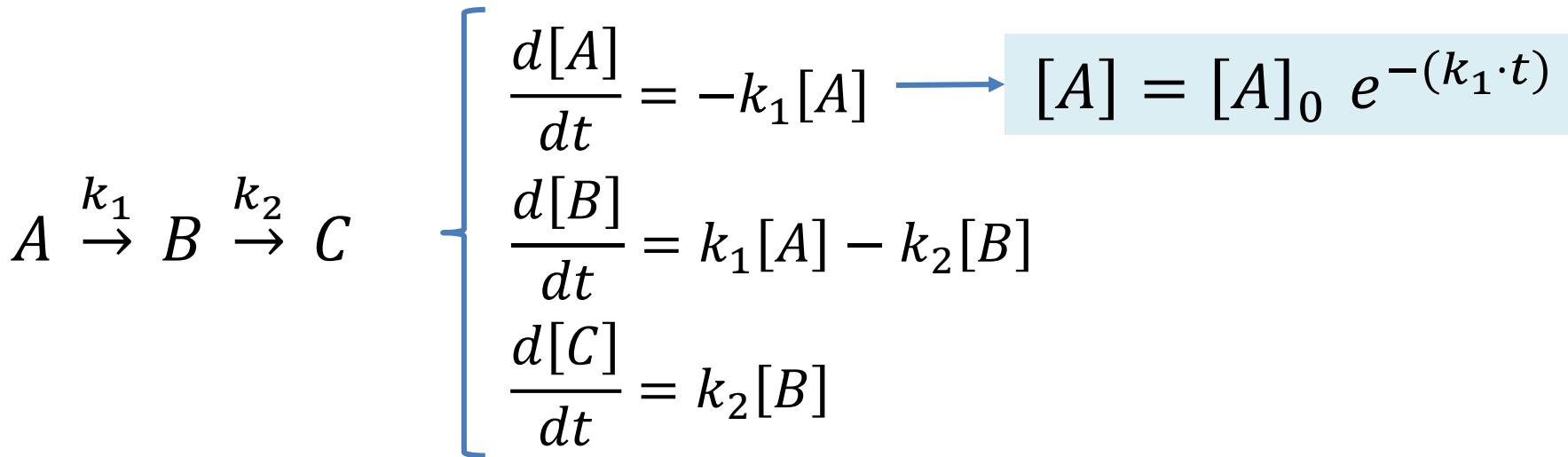
$$[B]_t - [B]_0 = \frac{k_1[A]_0}{-(k_1 + k_2)} e^{-(k_1+k_2)t} \Big|_0^t$$

$$[B]_t = \frac{k_1[A]_0}{(k_1 + k_2)} \cdot [1 - e^{-(k_1+k_2)t}] ; ([B]_0 = 0)$$

$$[C]_t = \frac{k_2[A]_0}{(k_1 + k_2)} \cdot [1 - e^{-(k_1+k_2)t}] ; ([C]_0 = 0)$$



# Reacciones consecutivas



$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 e^{-(k_1 \cdot t)} - k_2[B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-(k_1 \cdot t)} \longrightarrow \frac{dy}{dx} + Q(x)y = f(x)$$

Ecuación diferencial no homogénea

# Reacciones consecutivas

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-(k_1 \cdot t)}$$

Multiplico por un factor de integración  $e^{k_2 t}$

$$e^{k_2 t} \frac{d[B]}{dt} + k_2 e^{k_2 t} [B] = k_1 [A]_0 e^{-(k_1 \cdot t)} e^{k_2 t}$$

$$e^{k_2 t} \frac{d[B]}{dt} + k_2 e^{k_2 t} [B] = k_1 [A]_0 e^{(k_2 - k_1)t}$$

$$\left( \frac{d[B]}{dt} + k_2 [B] \right) e^{k_2 t} = k_1 [A]_0 e^{(k_2 - k_1)t}$$

# Reacciones consecutivas

$$\left( \frac{d[B]}{dt} + k_2[B] \right) e^{k_2 t} = k_1[A]_0 e^{(k_2 - k_1)t}$$

$$\left( \frac{d(e^{k_2 t}[B])}{dt} \right) = \left( \frac{d[B]}{dt} + k_2[B] \right) e^{k_2 t}$$

$$\left( \frac{d(e^{k_2 t}[B])}{dt} \right) = k_1[A]_0 e^{(k_2 - k_1)t}$$

$$\int d(e^{k_2 t}[B]) = k_1[A]_0 \int e^{(k_2 - k_1)t} dt$$

# Reacciones consecutivas

$$e^{k_2 t} [B] = \frac{k_1 [A]_0}{(k_2 - k_1)} e^{(k_2 - k_1)t} + Const$$

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{(k_2 - k_1)} e^{(k_2 - k_1)t} + Const$$

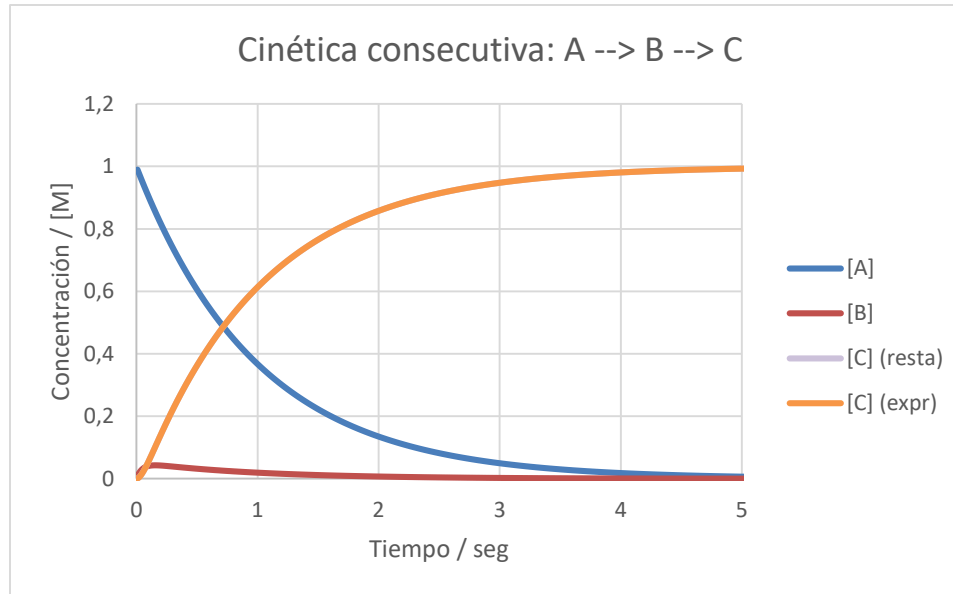
si a  $t = 0$ ,  $[B] = 0$

$$Const = -\frac{k_1 [A]_0}{(k_2 - k_1)}$$

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{(k_2 - k_1)} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$[B] = k_1 [A]_0 t e^{-k_1 t}; (k_1 = k_2)$$

# Reacciones consecutivas



- [A] decae exponencialmente y es consumido a lo largo de toda la reacción
- [B] tiene una fase de crecimiento y otra de decrecimiento

[B] pasa por un máximo:

$$\frac{d[B]}{dt} = 0 ; [B]_{m\acute{a}x}$$

# Reacciones consecutivas

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{(k_2 - k_1)} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_1[A]_0}{(k_2 - k_1)} (-k_1 e^{-k_1 t} - (-k_2) e^{-k_2 t})$$

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_1[A]_0}{(k_2 - k_1)} \underbrace{(-k_1 e^{-k_1 t} - (-k_2) e^{-k_2 t})}_{= 0} = 0 ; [B]_{\text{máx}}$$

$$k_1 e^{-k_1 t} = k_2 e^{-k_2 t}$$

$$t_{\text{max}} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{(k_1 - k_2)}$$

# Hipótesis del estado estacionario

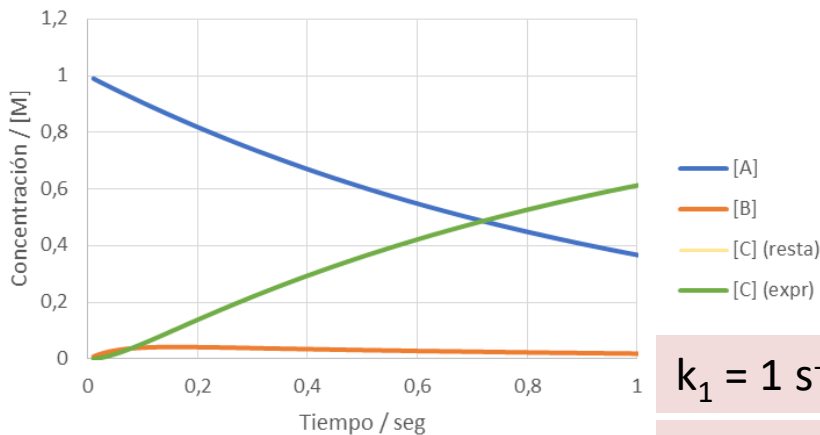
- Aproximación (simplifica cinéticas de mecanismos complicados)
- Es una hipótesis → hay que validarlo
- Aplicable a especies que son intermediarios ( $A \rightarrow B \rightarrow C$ )

$$\frac{d[B]}{dt} = 0$$

$$[B] = cte \text{ y } \Downarrow\Downarrow$$

([B] debe ser altamente reactivo)

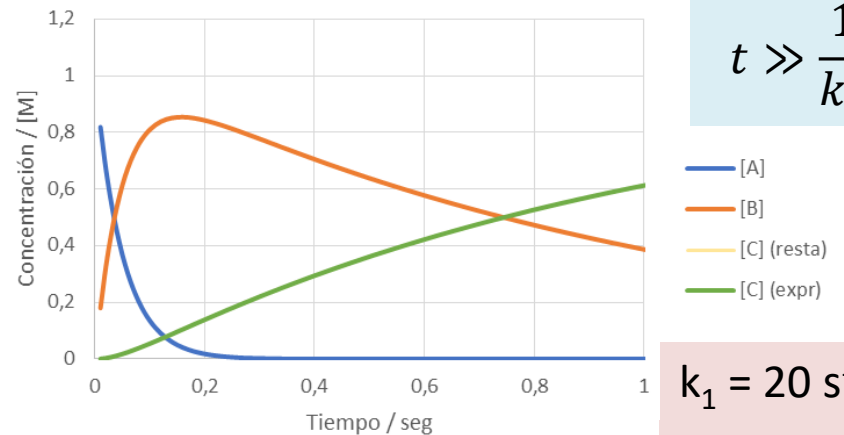
Cinética consecutiva:  $A \rightarrow B \rightarrow C$



$$k_1 = 1 \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 20 \text{ s}^{-1}$$

Cinética consecutiva:  $A \rightarrow B \rightarrow C$

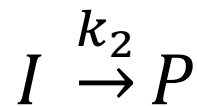
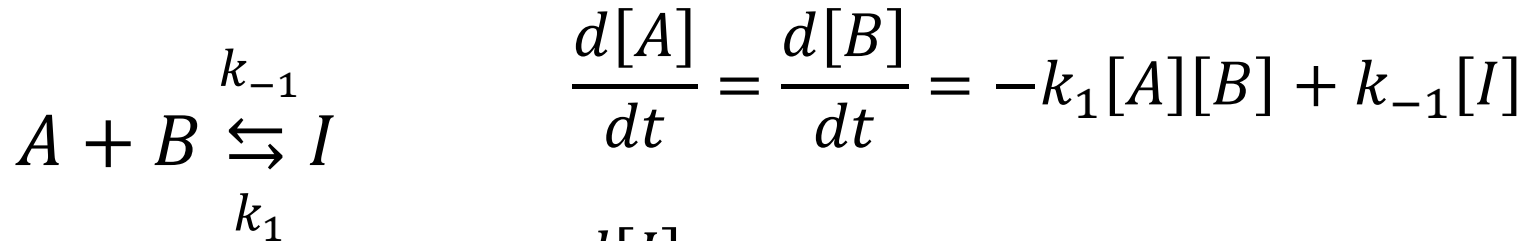


$$k_2 \gg k_1$$
$$t \gg \frac{1}{k_2}$$

$$k_1 = 20 \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$$

# Hipótesis del estado estacionario



$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[I] - k_2[I]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[I]$$

No hay solución  
explícita (analítica)  
sí numérica

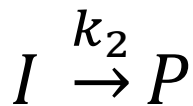
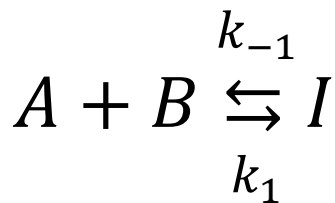
$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[I] - k_2[I] = 0 ; (\text{EE}, v_p \gg v_I)$$

$$[I] = \frac{k_1[A][B]}{k_{-1} + k_2}$$

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[I] = \frac{k_1 k_2 [A][B]}{k_{-1} + k_2} \rightarrow k_{\text{obs}}$$



# Otro extremo: $v_p \ll v_I$



$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -k_1[A][B] + k_{-1}[I] = 0$$

Equilibrio

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[I] - k_2[I]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[I]$$

$$-k_1[A][B] + k_{-1}[I] = 0$$

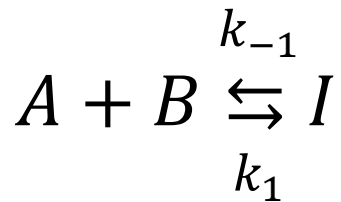
$$\frac{[I]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_{eq}$$

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[I] = \frac{k_2 k_1 [A][B]}{k_{-1}} = k_2 K_{eq} [A][B]$$

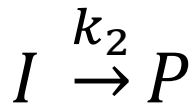
  $k_{obs}$

\*Más adelante veremos casos intermedios.

# Mismo mecanismo – $k$ diferentes

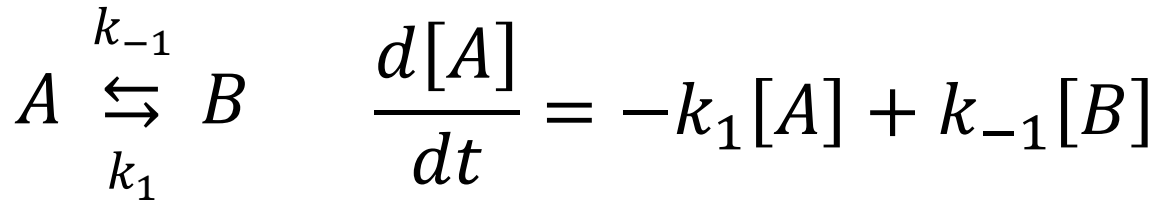


$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[I] = \frac{k_1 k_2 [A][B]}{k_{-1} + k_2}$$



$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[I] = \frac{k_2 k_1 [A][B]}{k_{-1}} = k_2 K_{eq} [A][B]$$

# Reacciones opuestas (otra forma)



$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]$$

(supongo que  $[B]_0 = 0$ )

$$[B] = [A]_0 - [A] \quad \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}([A]_0 - [A])$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}[A]_0 = -(k_1 + k_{-1}) \left[ \frac{-k_{-1}[A]_0}{(k_1 + k_{-1})} + [A] \right]$$

# Reacciones opuestas (otra forma)

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}[A]_0 = -(k_1 + k_{-1}) \left[ \frac{-k_{-1}[A]_0}{(k_1 + k_{-1})} + [A] \right]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_{-1}) \left[ \frac{-k_{-1}[A]_0}{(k_1 + k_{-1})} + [A] \right] = -(k_1 + k_{-1})[-m + [A]]$$

son todas constantes

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A-m]} = -(k_1 + k_{-1}) dt$$

$$\ln[A - m] \Big|_{[A]_0}^{[A]} = -(k_1 + k_{-1}) \Big|_0^t$$