

Cinética y dinámica química

22-I

Andrés Cedillo

Dept. Química, UAM-Iztapalapa, México

Cinética y dinámica química

- 1. La teoría de las colisiones.
 - 2. La teoría cinética de los gases y las propiedades de transporte.
 - 3. La cinética química.
 - 4. La teoría de la velocidad de reacción.
-
- Texto: Berry, Rice & Ross, Physical Chemistry, 2nd ed., Oxford (2000), caps. 27, 28 y 30.
-
- www.fqt.izt.uam.mx/cedillo

4. La teoría de la velocidad de reacción.

Objetivo

Predecir la constante de la velocidad de la reacción a partir de las propiedades moleculares.

(No existe una teoría completa.)

Contenido

- 4.1. La teoría del complejo activado.
- 4.2. La interpretación termodinámica.
- 4.3. Las reacciones complejas.
- 4.4. El mecanismo de una reacción química.
- 4.5. Las reacciones bimoleculares.
- 4.6. Las reacciones unimoleculares
- 4.7. Las reacciones termoleculares.

Predecir la constante de la velocidad de la reacción a partir de las propiedades moleculares.

4.1. La teoría del complejo activado.

TST: Transition-state theory.

Revisar algunos detalles de la mecánica estadística (texto: secc 21.5, pp 565-577; Levine PC, secc 22.7-8).

La sección transversal se obtiene por diferentes modelos.

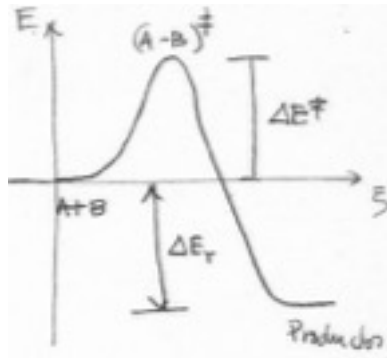
- De la mecánica clásica, resolviendo las ecuaciones dinámicas.
- De la PES, con trayectorias clásicas (mucho trabajo).
- De la mecánica cuántica (depende de los estados excitados).

La teoría del complejo activado / teoría del estado de transición / teoría de la velocidad de reacción absoluta es una opción intermedia. Este modelo fue desarrollado por Henry Eyring en 1931.

Este modelo se basa en la idea siguiente. La dinámica de las colisiones es equivalente a un equilibrio entre los reactivos y un estado intermedio en la PES (el complejo activado o el punto de silla). Este modelo usa los métodos de la mecánica estadística para incorporar las propiedades de las especies relevantes de la PES.

4.1.(2)

El complejo activado se considera como una especie estable.



LA VERSIÓN MÁS SENCILLA. $A + B \longrightarrow (A - B)^\ddagger \longrightarrow \text{PRODUCTOS}$

- Movimiento unidimensional a lo largo de la trayectoria de reacción.
- Las propiedades del complejo activado se identifican con el símbolo \ddagger .
- HIPÓTESIS FUNDAMENTAL. $K_V^\ddagger = \frac{[(A - B)^\ddagger]}{[A][B]}$

El complejo activado no es una especie estable. Por lo tanto, no hay un equilibrio termodinámico.

La velocidad de reacción se define como:

$$v = \frac{[(AB)^\ddagger]}{\tau_f}$$

Aquí, τ_f es el tiempo promedio en que se rompe el complejo activado para formar los productos. Por ejemplo, $\tau_f \approx 1/\nu$, en donde ν es la frecuencia de

oscilación del enlace que se rompe. Entonces

$$v = K_V^\ddagger [A][B]\nu \text{ y } k_f = K_V^\ddagger \nu.$$

4.1.(3)

La constante de equilibrio de la mecánica estadística.

La función de partición canónica molecular.

La contribución del movimiento a lo largo de la coordenada de reacción.



$$\tau_f = \frac{\delta}{\langle v \rangle}, q_\xi = \frac{1}{2} q_{\text{tras,1d}} = \frac{1}{2} \delta \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{1/2}, \text{ sólo en la dirección positiva. Así: } \frac{q_\xi}{\tau_f} = \frac{k_B T}{h}.$$

Aquí, $K_V = \left(\frac{RT}{P^\circ} \right)^{-\Delta\nu} K(T) = \left(\frac{RT}{P^\circ} \right)^{-\Delta\nu} \prod_{i=1}^t \left\{ q(A_i) \frac{k_B T}{P^\circ} \right\}^{\nu_i} e^{-\Delta E_0^\circ / RT}$, en donde $P^\circ = 1 \text{ bar}$, K es la constante de equilibrio termodinámica, K_V es la constante de equilibrio en términos de las concentraciones, $q(A_i)$ es la función de partición canónica de la molécula A_i , $q = q_{\text{tras}} q_{\text{rot}} q_{\text{vibr}} q_{\text{elec}}$, y ΔE_0° es la diferencia entre la energía de los estados basales de los productos y los reactivos (electrónica y vibracional).

Para una molécula:

$$q_{\text{tras}} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$q_{\text{rot}}^{\text{lin}} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2}$$

$$q_{\text{rot}}^{\text{no lin}} = \frac{8\pi^2}{\sigma h^3} (2\pi k_B T)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2}$$

$$q_{\text{vibr}} = \prod_{i=1}^{3M-6} \left[1 - e^{-h\nu_i / k_B T} \right]^{-1}$$

$$q_{\text{elec}} = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-(\epsilon_i - \epsilon_0) / k_B T}$$

Mientras que, para el complejo activado:

$$q_{\text{vibr}}^\ddagger = q_\xi q'_{\text{vibr}}$$

$$q'_{\text{vibr}} = \prod_{i=1}^{3M^\ddagger-7} \left[1 - e^{-h\nu_i^\ddagger / k_B T} \right]^{-1}$$

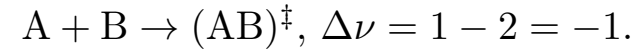
$$\nu \rightarrow 0, q_\xi \equiv \frac{k_B T}{h\nu}$$

$$q^\ddagger = q_{\text{tras}}^\ddagger q_{\text{rot}}^\ddagger q_{\text{vibr}}^\ddagger q_{\text{elec}}^\ddagger = q_\xi q'^\ddagger$$

Cuando los estados electrónicos excitados están lejos, $q_{\text{elec}} \approx g_0$,

en donde g_k es el grado de degeneración del nivel k .

EN UN PROCESO ELEMENTAL BIMOLECULAR.



$$K_V^\ddagger = \left(\frac{RT}{P^\circ}\right) \left(\frac{k_B T}{P^\circ}\right)^{-1} \frac{q^\ddagger}{q(A)q(B)} e^{-\Delta E_0^\ddagger/RT} = N_a \frac{q_\xi q^{\ddagger'}}{q(A)q(B)} e^{-\Delta E_0^\ddagger/RT}$$

$$= q_\xi \left[N_a \frac{q^{\ddagger'}}{q(A)q(B)} e^{-\Delta E_0^\ddagger/RT} \right] = q_\xi K_V^{\ddagger'}$$

4.1.(4)

La colisión de dos moléculas.

De la PES: R, TS $\rightarrow k_f$

$$k_f = \frac{k_B T}{h} K_V^{\ddagger'}$$

EJEMPLO. $H_2 + F\cdot \rightarrow HF + H\cdot$

Un ejemplo sencillo.

$$q(H_2) = q_{\text{tras}}(H_2) q_{\text{rot}}(H_2) q_{\text{vibr}}(H_2)$$

$$q(F) = 2q_{\text{tras}}(F)$$

$$q^{\ddagger'} = 2q_{\text{tras}}(FH_2) q_{\text{rot}}(FH_2) q_{\text{vibr}}(FH_2)'$$

$$\frac{q^{\ddagger'}}{q(H_2)q(F)} = \frac{q_{\text{trans}}(FH_2)}{q_{\text{trans}}(H_2)q_{\text{trans}}(F)} \frac{q_{\text{rot}}(FH_2)}{q_{\text{rot}}(H_2)} \frac{q'_{\text{vibr}}(FH_2)}{q_{\text{vibr}}(H_2)}$$

$$= \left(\frac{m_{FH_2}}{m_{H_2}m_F} \frac{h^2}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{I_{FH_2} \sigma_{H_2}}{I_{H_2} \sigma_{FH_2}} \frac{q'_{\text{vibr}}(FH_2)}{q_{\text{vibr}}(H_2)}$$

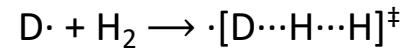
Revisar la viñeta TST, pp 913-915.

Número de modos normales de vibración:

$H_2 : 1, FH_2 : 3 + 1$ imaginario.

4.1.(5)

Ejemplo. Una reacción simple.



- Constante de velocidad de la reacción $\text{D} + \text{H}_2$ en fase gas a 450 K

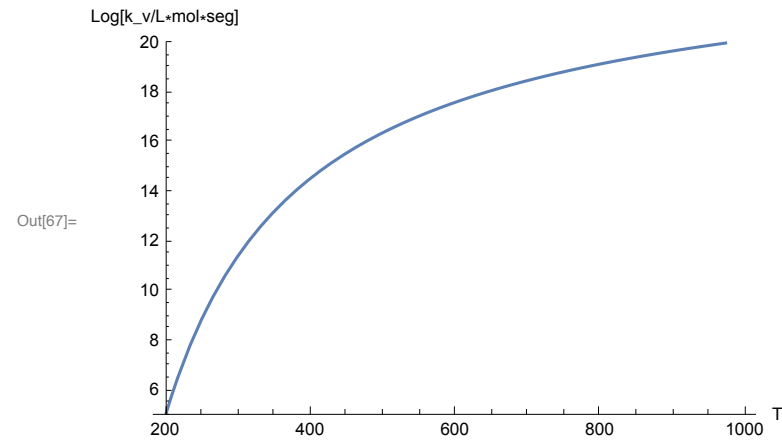
```
In[54]:= t = 450 * kelvin;  
q = k * t / h * Na * Exp[-9.61 * 4.164 * 1000 * joule / (mol * Na * k * T * kelvin) -  
    0.5 / (T * kelvin) * (tvib[1764 / cm * 100 * cm / metro] +  
    2 * tvib[870 / cm * 100 * cm / metro] - 6330 * kelvin)] *  
Na * k * T * kelvin / (10^5 * joule * m^-3) * qtras[T * kelvin,  
    k * Na * T * kelvin / (10^5 * joule * metro^-3), 4 * 0.001 * kg / mol] *  
grotlin[T * kelvin, 88 / 8.66 * kelvin, 1] *  
qvibr[T * kelvin, {tvib[1764 / cm * 100 * cm / metro],  
    tvib[870 / cm * 100 * cm / metro], tvib[870 / cm * 100 * cm / metro]}] /  
(qtras[T * kelvin, k * Na * T * kelvin / (10^5 * joule * metro^-3), 2 * 0.001 * kg / mol] *  
    grotlin[T * kelvin, 88 * kelvin, 2] * qvibr[T * kelvin, {6330 * kelvin}] qtras[  
    T * kelvin, k * Na * T * kelvin / (10^5 * joule * metro^-3), 2 * 0.001 * kg / mol]);  
Print["k_v(450 K)=", (q * 1000 * L / m^3) /. T -> t / kelvin]
```

$$k_v(450 \text{ K}) = \frac{5.91744 \times 10^6 \text{ L}}{\text{mol seg}}$$

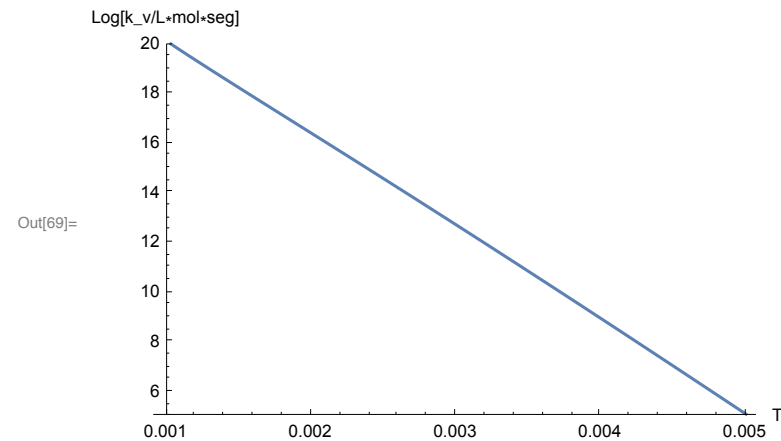
4.1.(6)

Ejemplo. La dependencia con la temperatura.

```
In[67]:= Plot[Log[q * 1000 / m^3 * mol * seg], {T, 200, 1000},  
PlotRange -> {5, 20}, AxesLabel -> {"T", "Log[k_v/L*mol*seg]}]
```



```
In[69]:= Plot[Log[(q * 1000 / m^3 * mol * seg) /. T -> 1 / x], {x, 0.001, 0.005},  
PlotRange -> {5, 20}, AxesLabel -> {"T", "Log[k_v/L*mol*seg]}]
```



EL MODELO BEBO.

HS Johnston combina dos modelos empíricos.

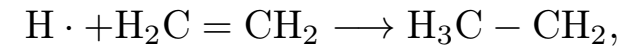
- La relación entre la distancia de enlace (R) y el orden de enlace (n).

$$\text{L Pauling: } R = R_s - 0.26 \ln n$$

- La relación entre la energía de enlace (E) y el orden de enlace (n).

$$E = E_s n^p, \quad (p \approx 1)$$

EJEMPLO. En la adición de hidrógeno atómico al etileno,



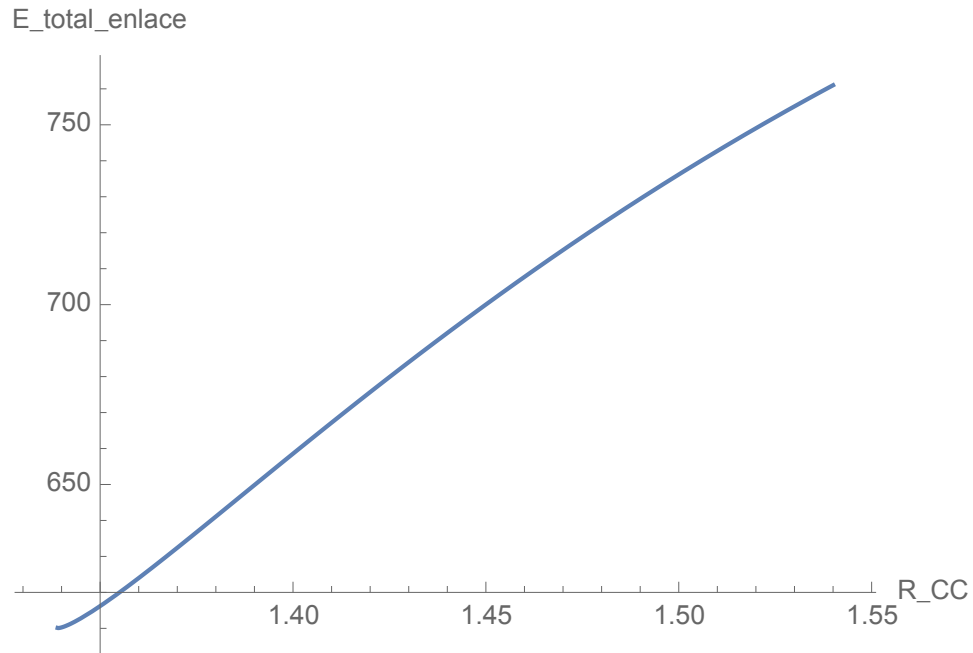
se forma un enlace C-H y el enlace C-C pasa de doble a sencillo. Sea n_1 la representación del orden del enlace CH, $n_1 : 0 \rightarrow 1$, mientras que $n_2 : 2 \rightarrow 1$ está asociada con el enlace C-C. A medida que el átomo de hidrógeno se acerca n_1 crece y n_2 disminuye. Por lo tanto, el enlace doble se debilita y se alarga.

El punto final ocurre cuando hay enlaces sencillos C-H y C-C.

Al asumir que el orden de enlace total permanece constante, este modelo predice una estabilización monótona a lo largo de la interacción.

4.1.(7)

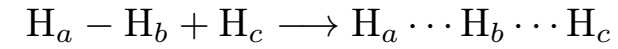
Estimación de las propiedades estructurales.



4.1.(8)

Estimación de las propiedades del complejo activado.

EL COMPLEJO ACTIVADO.

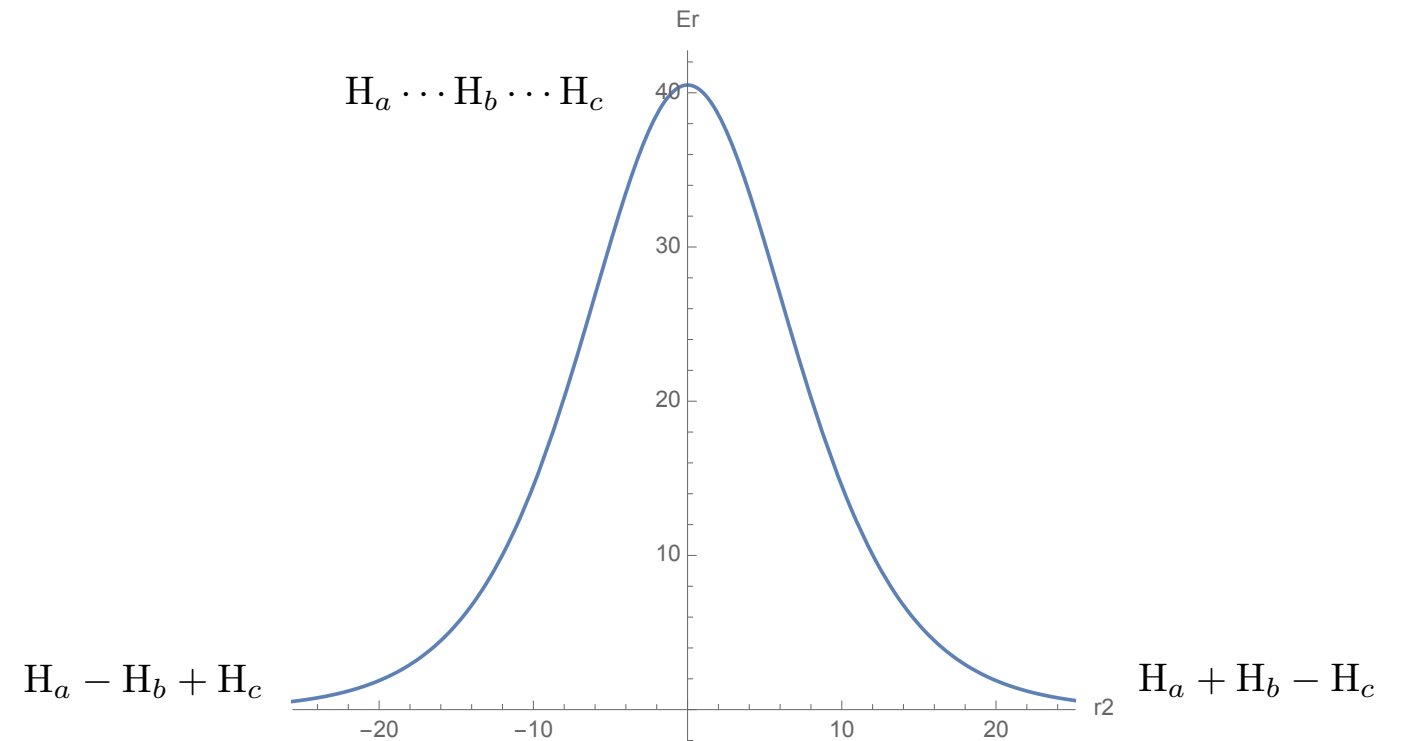


La suma de los ordenes de enlace debe ser igual a uno.

$$\Delta E_{\text{EXP}}^{\ddagger} = 36 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta E_{\text{QC}}^{\ddagger} = 40 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta E_{\text{BEBO}}^{\ddagger} = 41 \text{ kJ mol}^{-1}$$



4.2. La interpretación termodinámica.

La interpretación termodinámica de la teoría del complejo activado le asigna un significado a algunos parámetros de este modelo.

EJEMPLO. Para el proceso elemental entre gases ideales $A + B \rightarrow C + D$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_f[A][B] - k_b[C][D]$$

$$K_V = \frac{[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}}} = \frac{k_f}{k_b}$$

$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = \frac{P_C P_D}{P_A P_B} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K_V$$

PROPUESTA. $K_V^{\ddagger'} = e^{-\Delta G^{\circ\ddagger}/RT}$

$$k_f = \frac{k_B T}{h} K_{V,f}^{\ddagger'} = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G_f^{\circ\ddagger}/RT} \quad \Delta G_f^{\circ\ddagger} = G^{\circ\ddagger} - G_A^\circ - G_B^\circ = -RT \ln K_{V,f}^{\ddagger'}$$

$$k_b = \frac{k_B T}{h} K_{V,b}^{\ddagger'} = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G_b^{\circ\ddagger}/RT} \quad \Delta G_b^{\circ\ddagger} = G^{\circ\ddagger} - G_C^\circ - G_D^\circ = -RT \ln K_{V,b}^{\ddagger'}$$

$$K_V = \frac{k_f}{k_b} = e^{-\Delta G^\circ/RT} \quad \Delta G^\circ = \Delta G_f^{\circ\ddagger} - \Delta G_b^{\circ\ddagger}$$

4.2.(2)

En la tabla 30.1, p 918, hay algunos ejemplos.

A partir de la información experimental de k en función de T , se obtiene $\Delta G^{\circ\dagger}$.

Y usando las relaciones termodinámicas se pueden calcular: $\Delta H^{\circ\dagger}$, $\Delta S^{\circ\dagger}$, etc.

Por ejemplo, $\Delta G^{\circ\dagger} = \Delta H^{\circ\dagger} - T\Delta S^{\circ\dagger}$.

De forma directa, $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{RT + \Delta H^{\circ\dagger}}{RT^2}$.

Entonces, $E_{\text{act}} = \Delta H^{\circ\dagger} + RT$.

Ejercicio. Demuestre que la ecuación siguiente es verdadera.

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{RT + \Delta H^{\circ\dagger}}{RT^2}$$

4.2.(3)

La dependencia con la temperatura.

$$k_f = \frac{k_B T}{h} N_a \frac{q^\ddagger}{q(\text{A})q(\text{B})} e^{-\Delta E_0^\ddagger / RT}$$

$$q_{\text{tras}} \sim T^{3/2}$$

$$q_{\text{vibr}} \sim \begin{cases} q_{\text{rot}} \sim T^{3/2} \\ 1 & , \quad k_B T \ll h\nu \\ T & , \quad k_B T \gg h\nu \end{cases}$$

$$k_f \sim T^m e^{-\Delta E_0^\ddagger / RT}, \quad (m \text{ pequeño.})$$

$$\text{En este caso, } E_{\text{act}} = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = \Delta E_0^\ddagger + mRT \neq \Delta U^\ddagger.$$

A 300 K, $RT = 2.5 \text{ kJ/mol}$, $E_{\text{act}} \approx 10 - 100 \text{ kJ/mol}$, entonces $E_{\text{act}} \approx \Delta E_0^\ddagger$.

4.3. Las reacciones complejas.

Las reacciones de tercer orden.

A partir de la estequiometría, se integra la ecuación diferencial. Con la ecuación integrada se determina la constante de la velocidad de la reacción.

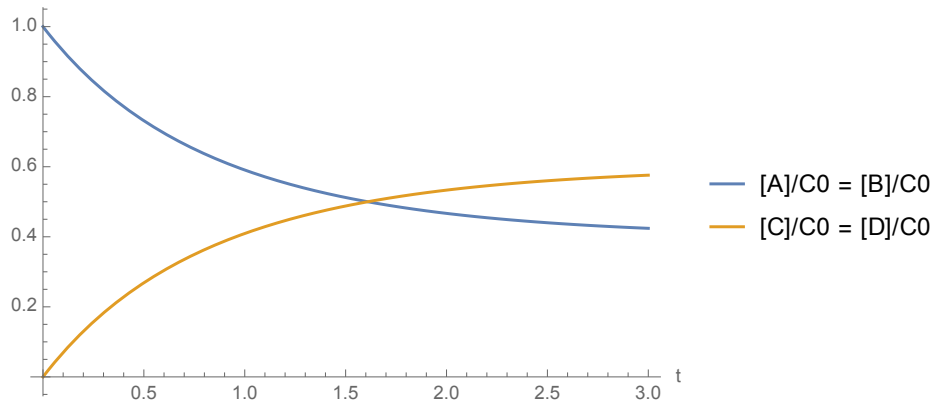
A. LAS REACCIONES DE TERCER ORDEN.

$$v = k[A][B][C]$$

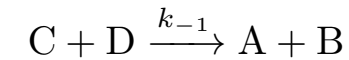
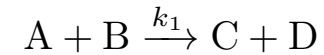
- Las colisiones de tres partículas son menos probables que las binarias. Por esta razón, los procesos termoleculares son raros.
- Es más común que la ecuación cinética sea el resultado de un mecanismo con varias etapas bimoleculares.

4.3.(2)

Las reacciones que ocurren en ambas direcciones.



B. LAS REACCIONES EN AMBAS DIRECCIONES.



Cuando $\frac{1}{10} \leq \frac{k_1}{k_{-1}} \leq 10$, ambos procesos son relevantes. En el caso contrario, sólo un proceso es importante.

Los resultados de la integración de la ecuación cinética para el caso $[A]_0 = [B]_0 = C_0$ y $[C]_0 = [D]_0 = 0$ están en la figura adjunta.

EJEMPLO. En el rango de 300 - 500 °C, la reacción $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ ocurre en ambas direcciones. Sin embargo, las dos reacciones no son procesos elementales, aunque la reacción es de primer orden en cada reactivo. El mecanismo de esta reacción incluye varios procesos bimoleculares.

4.3.(3)

Ejemplo. Una isomerización.

Ejercicio. Verifique la solución.

$$-\frac{dy}{dt} = ay - b$$

a, b , constantes

$$y = y_h + y_p$$

$$\frac{dy_h}{dt} = -ay_h$$

$$y_h = ce^{-at}$$

$$y_p = u \cdot y_h$$

$$\frac{dy_p}{dt} = u'y_h + uy'_h = -auy_h + b$$

$$u' = \frac{b}{c}e^{at}$$

$$u = \frac{b}{ac}e^{at}$$

$$y = ce^{at} + \frac{b}{a}$$

$$y_0 = c + b/a$$

$$y = \left(y_0 - \frac{b}{a}\right)e^{at} + \frac{b}{a}$$

EJEMPLO. $A \xrightarrow{k_1} B, B \xrightarrow{k_{-1}} A$

En $t = 0$, $[A]_0, [B]_0$

$$C_0 \equiv [A]_0 + [B]_0 = [A] + [B]$$

$$\kappa \equiv k_1 + k_{-1}$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] = \kappa[A] - k_{-1}C_0$$

$$[A] = [A]_0 e^{-\kappa t} + \frac{k_{-1}C_0}{\kappa}(1 - e^{-\kappa t})$$

$$[B] = C_0 \left[\frac{k_1 + k_{-1}e^{-\kappa t}}{\kappa} \right] - [A]_0 e^{-\kappa t}$$

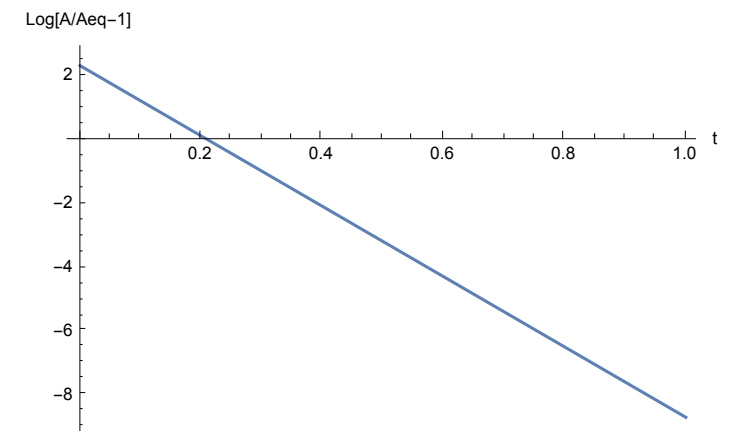
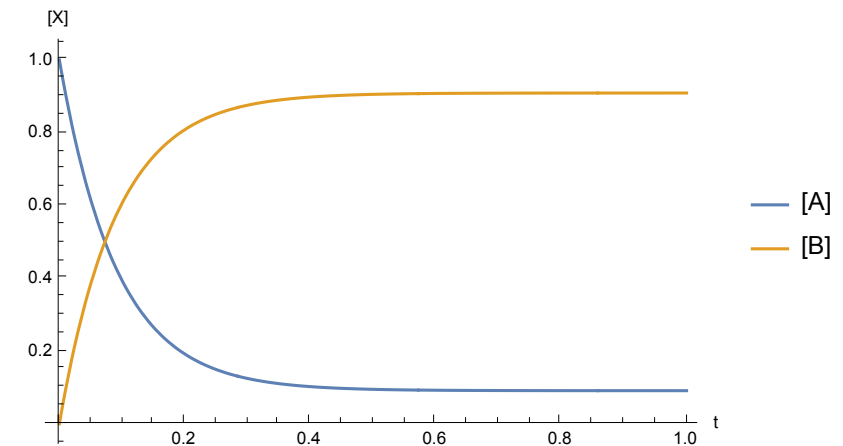
En el estado de equilibrio, $\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}}$ y

$$[A]_{\text{eq}} = \frac{k_{-1}}{\kappa}C_0, [B]_{\text{eq}} = \frac{k_1}{\kappa}C_0.$$

$$\alpha \equiv \frac{[A] - [A]_{\text{eq}}}{[A]_0 - [A]_{\text{eq}}} = e^{-\kappa t}$$

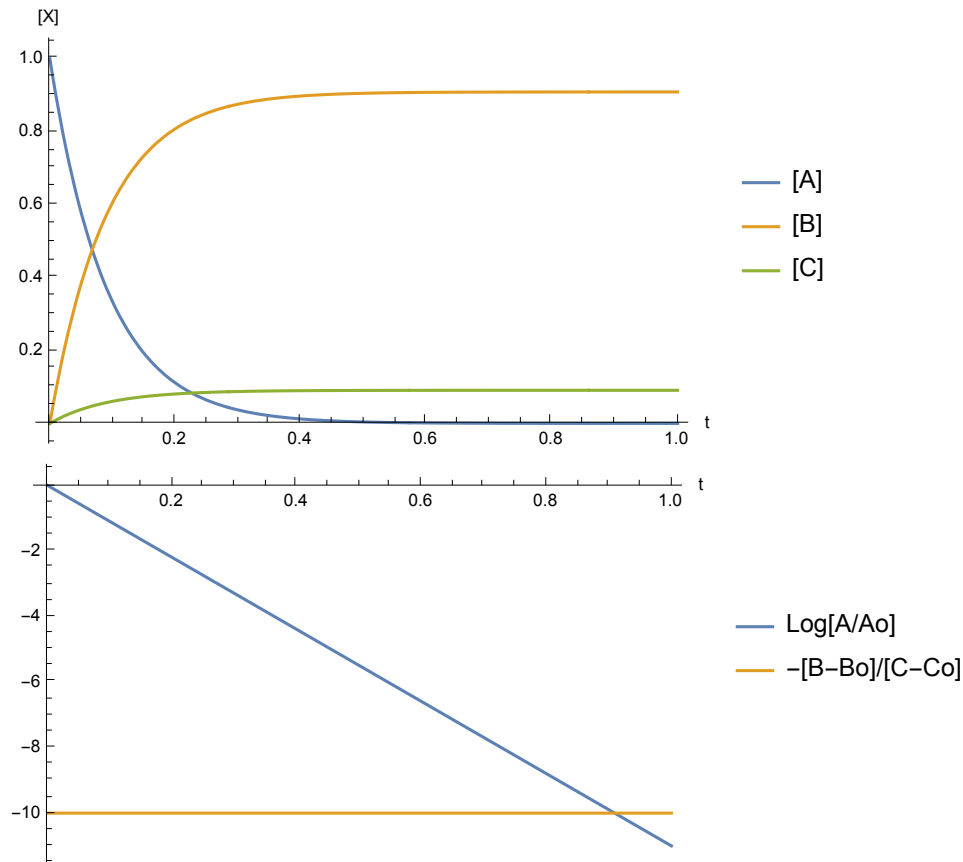
La gráfica $\ln \alpha$ vs. t

permite obtener κ, k_1 y k_{-1} .



4.3.(4)

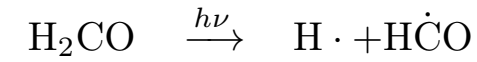
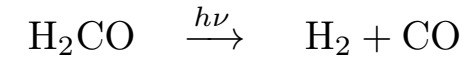
Dos reacciones simultáneas.



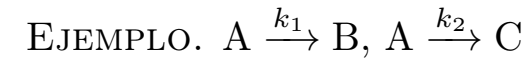
C. LAS REACCIONES SIMULTÁNEAS.

También se denominan reacciones en paralelo o en competencia.

EJEMPLO.



La proporción de los productos depende de ν .



$$\kappa \equiv k_1 + k_2$$

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_1[\text{A}] + k_2[\text{A}] = \kappa[\text{A}]$$

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 e^{-\kappa t}$$

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_1[\text{A}] = [\text{A}]_0 k_1 e^{-\kappa t}$$

$$[\text{B}] = [\text{B}]_0 + [\text{A}]_0 \frac{k_1}{\kappa} (1 - e^{-\kappa t})$$

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = k_2[\text{A}] = [\text{A}]_0 k_2 e^{-\kappa t}$$

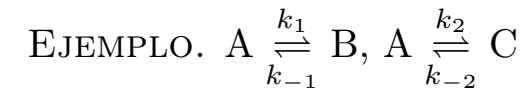
$$[\text{C}] = [\text{C}]_0 + [\text{A}]_0 \frac{k_2}{\kappa} (1 - e^{-\kappa t})$$

$$\alpha \equiv \frac{[\text{B}] - [\text{B}]_0}{[\text{C}] - [\text{C}]_0} = \frac{k_1}{k_2}$$

Las gráficas adjuntas permiten

obtener κ , k_1 y k_2 .

CONTROL CINÉTICO. El producto mayoritario lo determina el cociente k_1/k_2 ,
(la reacción con la mayor constante de la velocidad).



Este ejemplo representa a un sistema de tres ecuaciones diferenciales lineales.

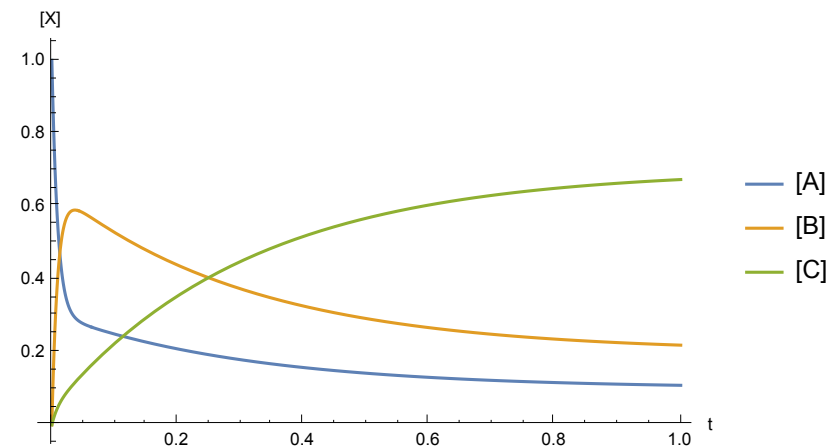
La solución un poco elaborada, pero tiene solución única.

4.3.(5)

Dos reacciones simultáneas con equilibrio.

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}} \equiv K_1$$

$$\frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[C]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}} \equiv K_2 \quad \frac{K_1}{K_2} = \frac{[B]_{\text{eq}}}{[C]_{\text{eq}}}$$

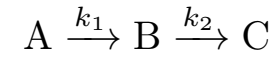


CONTROL TERMODINÁMICO. El producto mayoritario lo determina el cociente

K_1/K_2 , (la reacción con la mayor constante de equilibrio).

D. LAS REACCIONES CONSECUTIVAS.

También denominadas reacciones sucesivas o en serie, como el decaimiento radiactivo.

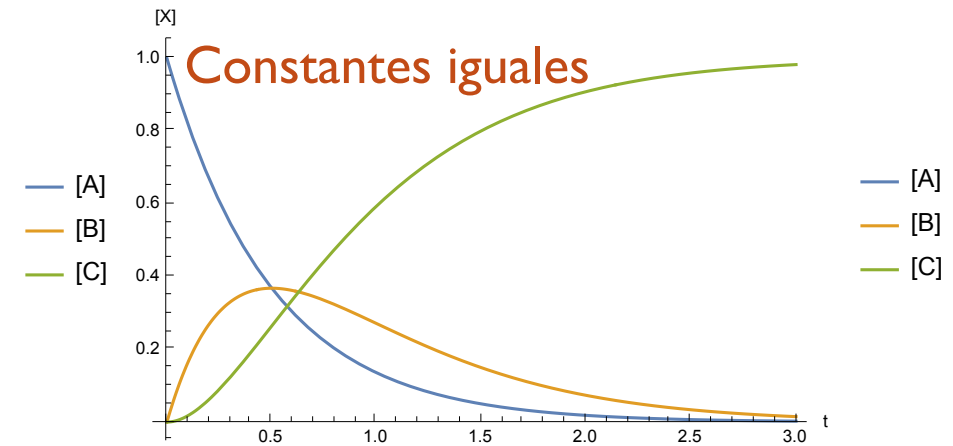
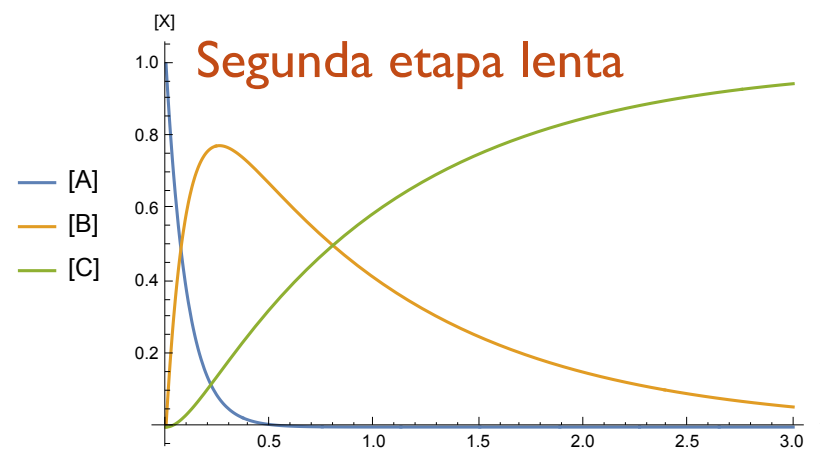
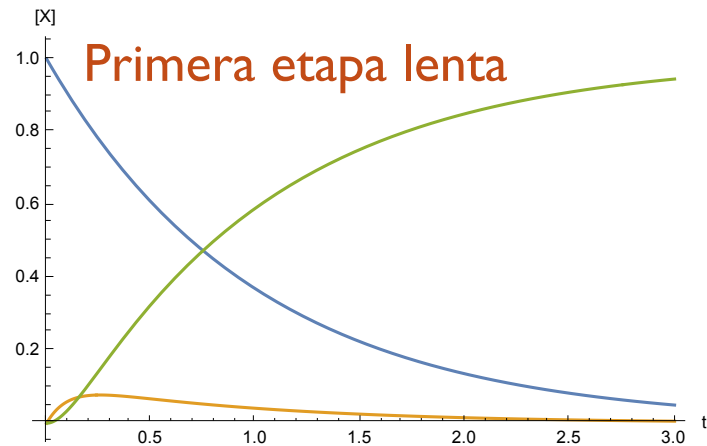


4.3.(6)

Dos reacciones consecutivas.

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

La etapa determinante limita la velocidad de las transformaciones.



Cuando uno de los procesos es mucho más lento, las otras concentraciones semejan a una reacción de pseudo primer orden.

4.4. El mecanismo de una reacción química.

Una reacción química puede ser el resultado de varios procesos elementales.

MECANISMO: {PROCESOS ELEMENTALES} \longrightarrow REACCIÓN QUÍMICA.

Toda propuesta de mecanismo debe ser consistente con las mediciones.

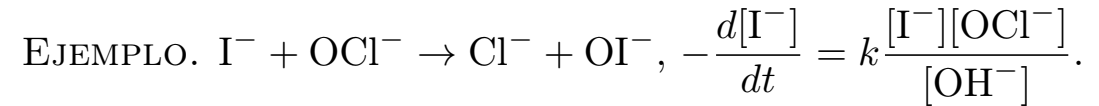
La propuesta no es única, pues varios mecanismos pueden ser consistentes con la ley de la velocidad empírica.

APROXIMACIONES TÍPICAS.

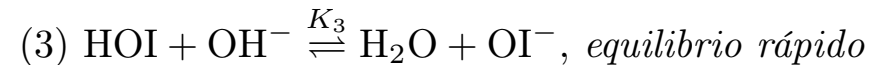
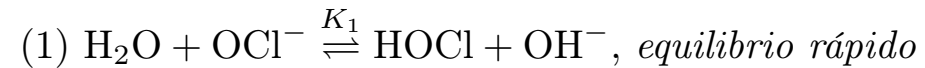
- La velocidad de la reacción está controlada por la etapa más lenta del mecanismo, LA ETAPA DETERMINANTE de la reacción.
- Los cambios en la concentración de las especies intermediarias (que no aparecen en la estequiometría de la reacción) deben ser pequeñas, LA APROXIMACIÓN DEL ESTADO ESTACIONARIO.

4.4.(2)

Un ejemplo con un catalizador y dos intermediarios.



Esta reacción no puede ser un proceso elemental, pues sería una colisión entre dos iones con carga positiva. El ion OH^- es un catalizador de la reacción. El mecanismo propuesto para esta reacción es el siguiente:



$$-\frac{d[\text{I}^-]}{dt} = k_2[\text{I}^-][\text{HOCl}] = k_2K_1[\text{I}^-] \frac{[\text{OCl}^-]}{[\text{OH}^-]}.$$

ALGUNAS REGLAS COMUNES.

4.4.(3)

Algunas reglas comunes para proponer el mecanismo de una reacción.

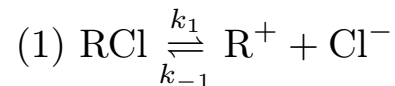
- Las etapas rápidas posteriores al paso determinante no aparecen en la ecuación de la velocidad. *Por ejemplo, el equilibrio (3) del caso previo.*
- Los términos en el denominador pueden provenir de equilibrios rápidos previos a la etapa determinante. *Por ejemplo, el equilibrio (1) del caso previo.*
- Si sólo hay una etapa lenta, la molecularidad de esta etapa se refleja en la molecularidad de la reacción.
- La ecuación de la velocidad se obtiene de la etapa determinante.
- En la ecuación cinética pueden aparecer especies que no son parte de la reacción (catalizadores). *Por ejemplo, el ion OH^- en el caso previo.*
- Recuerde que la molecularidad y la estequiometría SÓLO coinciden en un proceso elemental.

4.4.(4)

Un ejemplo, la reacción S_{N1} .

EJEMPLO. $RCl + OH^- \longrightarrow ROH + Cl^-$ (R: grupo alquilo).

El mecanismo propuesto es:



El paso (1) es la etapa determinante de la reacción, pues involucra la ruptura de un enlace covalente.

$$v = \frac{d[ROH]}{dt} = k_2[R^+][OH^-]$$

El carbocatión R^+ es un intermediario de la reacción

y se usa la aproximación del estado estacionario.

$$0 \approx \frac{d[R^+]}{dt} = k_1[RCl] - k_{-1}[R^+][Cl^-] - k_2[R^+][OH^-]$$

$$\text{Así, } [R^+] \approx \frac{k_1[RCl]}{k_{-1}[Cl^-] + k_2[OH^-]}$$

$$\text{Finalmente, } v = k_1 k_2 \frac{[RCl][OH^-]}{k_{-1}[Cl^-] + k_2[OH^-]}$$

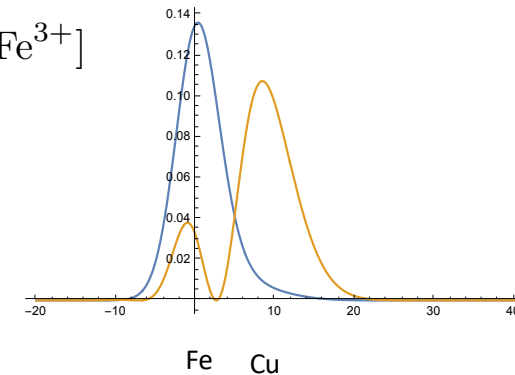
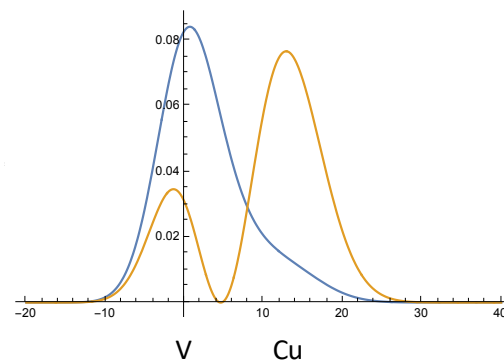
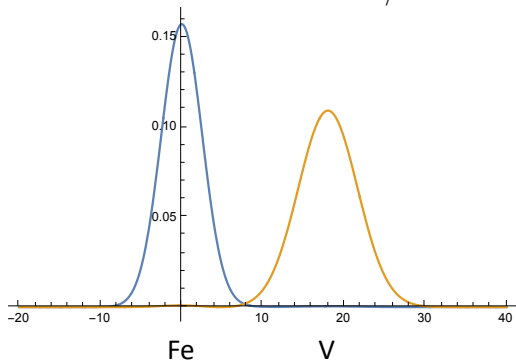
Cuando $[OH^-]$ es grande, $v \approx k_1[RCl]$.

4.4.(5)

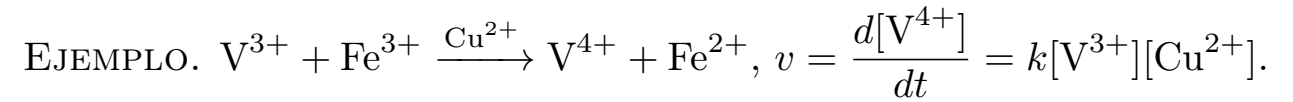
El catalizador de una reacción.

La distancia de acercamiento máximo, R_0 , aumenta con el producto de la carga de los iones, Q_1Q_2 .

	Q_1Q_2
reacción	9
(1)	6
(2)	3
par redox	E_{red}°
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0.77 V
$\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$	0.34 V
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	0.16 V



Un catalizador modifica la velocidad de la reacción (EFECTO CINÉTICO), pero no afecta al estado de equilibrio (EFECTO TERMODINÁMICO).



El mecanismo propuesto es:

- (1) $\text{V}^{3+} + \text{Cu}^{2+} \xrightarrow{k_1} \text{V}^{4+} + \text{Cu}^+$, (lento, $\Delta G > 0$)
- (2) $\text{Cu}^+ + \text{Fe}^{3+} \xrightarrow{k_2} \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$, (rápido, $\Delta G < 0$)

$$-\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = k_2[\text{Fe}^{3+}][\text{Cu}^+].$$

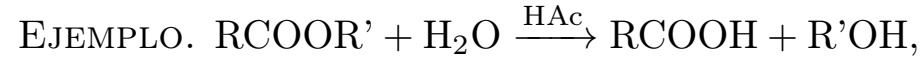
$$0 \approx \frac{d[\text{Cu}^+]}{dt} = k_1[\text{V}^{3+}][\text{Cu}^{2+}] - k_2[\text{Cu}^+][\text{Fe}^{3+}]$$

$$[\text{Cu}^+] \approx \frac{k_1[\text{V}^{3+}][\text{Cu}^{2+}]}{k_2[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$v = k_1[\text{V}^{3+}][\text{Cu}^{2+}].$$

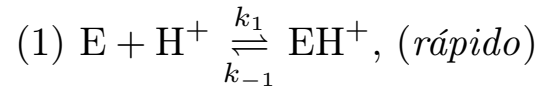
4.4.(6)

Ejemplo. La hidrólisis de un éster.



$$v = \frac{d[\text{RCOOH}]}{dt} = k[\text{RCOOR}'][\text{HAc}]^{1/2}.$$

El mecanismo propuesto es:



Aquí, E representa al éster y W al agua. El paso (3) ocurre en varias etapas rápidas y no tienen efecto en la ecuación cinética.

Ejercicio. Verifique el procedimiento.

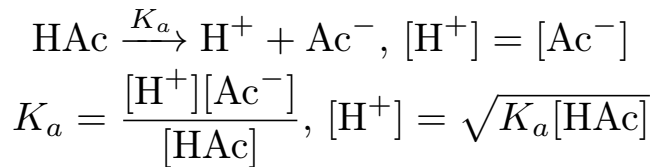
$$v = \frac{d[\text{RCOOH}]}{dt} = k_3[\text{WEH}^+]$$

$$0 \approx \frac{d[\text{EH}^+]}{dt} = k_1[\text{E}][\text{H}^+] - k_{-1}[\text{EH}^+] - k_2[\text{EH}^+][\text{W}]$$

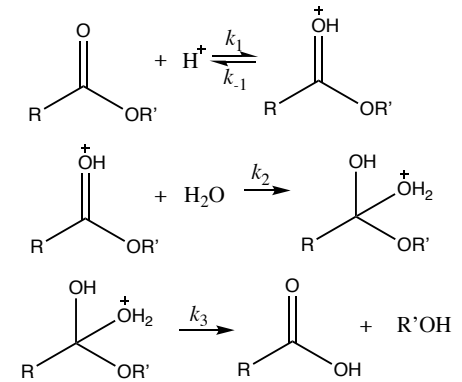
$$0 \approx \frac{d[\text{WEH}^+]}{dt} = k_2[\text{W}][\text{EH}^+] - k_3[\text{WEH}^+]$$

$$[\text{EH}^+] \approx \frac{k_1[\text{E}][\text{H}^+]}{k_{-1} + k_2[\text{W}]}$$

$$[\text{WEH}^+] \approx \frac{k_2}{k_3}[\text{W}][\text{EH}^+]$$



$$v = \left(\frac{k_1 k_2 [\text{H}_2\text{O}] \sqrt{K_a}}{k_{-1} + k_2 [\text{H}_2\text{O}]} \right) [\text{RCOOR}'] [\text{HAc}]^{1/2}$$



4.4.(7)

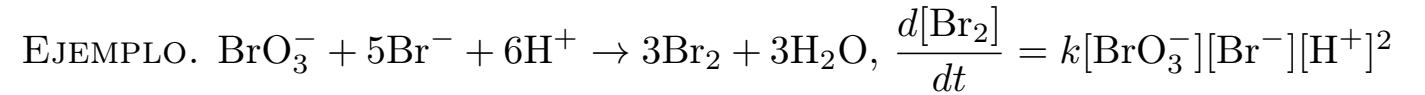
Otras sugerencias.

- Un orden de reacción fraccionario normalmente indica un proceso de disociación molecular. *Por ejemplo, en la reacción previa.*
- Los átomos presentes en las especies de la etapa determinante también aparecen en la ecuación cinética.
- La información sobre la reactividad química de las especies y sus interacciones es un auxiliar para analizarlas etapas de un mecanismo.
- Si el orden total excede a tres, varios equilibrios preceden a la etapa determinante de la reacción.

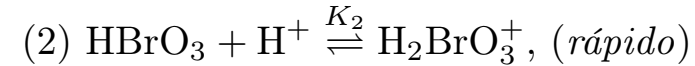
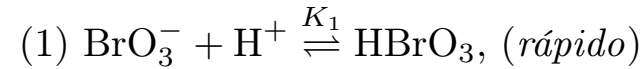
4.4.(8)

Un ejemplo.

Ejercicio. Verifique el procedimiento.



El mecanismo propuesto es:



$$\frac{d[\text{Br}^-]}{dt} = k_3[\text{Br}^-][\text{H}_2\text{BrO}_3^+]$$

$$[\text{H}_2\text{BrO}_3^+] = K_1 K_2 [\text{H}^+]^2 [\text{BrO}_3^-]$$

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = -\frac{3}{5} \frac{d[\text{Br}^-]}{dt} = \frac{3}{5} k_3 K_1 K_2 [\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}^+]^2$$

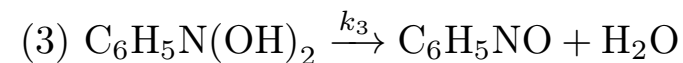
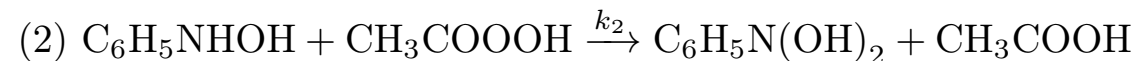
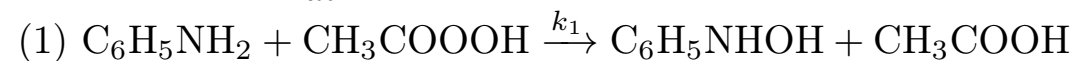
4.4.(9)

Más sugerencias.

- Cuando el coeficiente estequiométrico excede el orden de reacción, hay uno o más intermediarios posteriores a la etapa determinante.

EJEMPLO. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 2\text{CH}_3\text{COOOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO} + 2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$,

$$v = \frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}]}{dt} = k[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{CH}_3\text{COOOH}]$$



La etapa (1) es la determinante y la tercera ocurre en varios pasos rápidos.

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]}{dt} = k_1[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{CH}_3\text{COOOH}]$$

4.4.(10)

Los distintos mecanismos de una reacción.

Una reacción puede tener mecanismos distintos bajo condiciones diferentes.

- La gráfica de Arrhenius presenta pendientes distintas en rangos de temperatura diferentes.
- Las reacciones explosivas o de descomposición ocurren a temperaturas altas.
- La reacción deja de ser homogénea y se vuelve heterogénea (o a la inversa) a cierta temperatura.
- Hay participación de los estados excitados por activación térmica o fotoquímica.

4.5. Las reacciones bimoleculares.

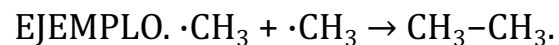
Las reacciones entre radicales libres.

Estas reacciones son muy comunes en la atmósfera.

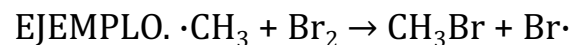
Un proceso bimolecular es una colisión binaria. Este tipo de proceso es el más común en fase gas.

LAS REACCIONES CON RADICALES LIBRES.

La recombinación de dos radicales libres para formar un enlace covalente, en general, es una reacción rápida (normalmente, sin barrera).



En una reacción de transferencia, se rompe un enlace y se forma otro.



Estas reacciones comúnmente son pasos intermedios de un mecanismo.

La recombinación entre átomos es un proceso desfavorable.



La energía en exceso no se puede distribuir, ya que hay muy pocos grados de libertad. Los radicales poliatómicos tienen más grados de libertad. En este caso, posteriormente a energía en exceso se transfiere a otras moléculas por medio de colisiones.

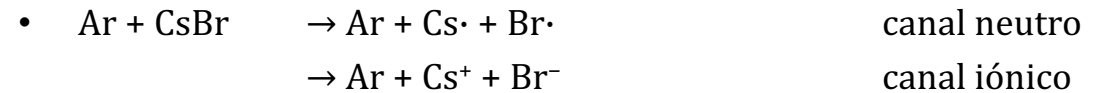
4.5.(2)

Las reacciones entre moléculas neutras.

LAS REACCIONES DE LAS MOLÉCULAS NEUTRAS.

La colisión entre moléculas estables genera distintos procesos.

- disociación colisional



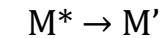
- ionización colisional



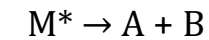
- excitación colisional



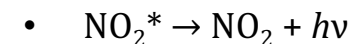
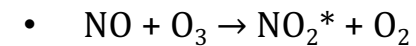
- rearreglo molecular



- disociación



- desexcitación



quimioluminiscencia

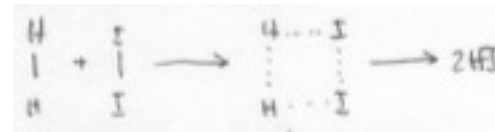
Normalmente, la especie excitada es más reactiva.

4.5.(3)

Otros ejemplos.

Comúnmente, las reacciones de intercambio de cuatro centros tienen energías de activación muy altas.

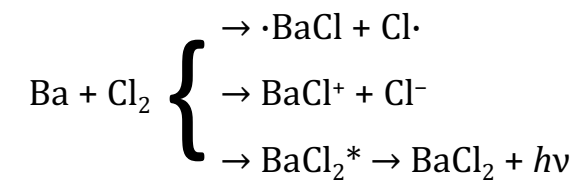
EJEMPLO



$$E_{\text{act}} = 167 \text{ kJ/mol} \quad (\text{dos enlaces rotos})$$

Algunas reacciones presentan canales múltiples de reacción.

EJEMPLO.



4.5.(4)

Las reacciones entre una molécula y un ion.

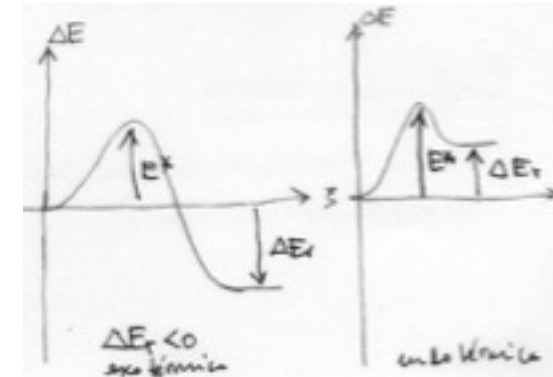
LAS REACCIONES ENTRE UN ION Y UNA MOLÉCULA.

EJEMPLOS.

- $\text{CHO}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_3\text{O}^+$ (combustión)
- $\text{NO} + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{NO}^+ + \text{O}_2$ (atmosférica)
- $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ (protonación)

En general, la interacción es favorable. Así que,

- $\Delta_r E < 0$, ΔE^* baja
- $\Delta_r E > 0$, $\Delta E^* \approx \Delta_r E$

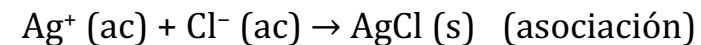


Las reacciones entre iones en disolución.

LAS REACCIONES ENTRE IONES EN DISOLUCIÓN.

En este caso, la interacción con el disolvente genera cambios importantes.

EJEMPLOS.

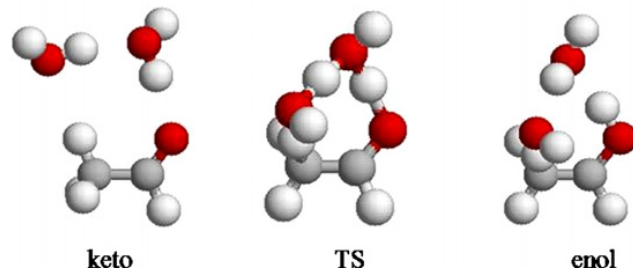


Esta reacción no ocurre en fase gas, pero en la disolución, el disolvente disipa el exceso de energía.



4.5.(5)

Las interacciones en la disolución.



ALGUNAS CARACTERÍSTICAS DE LOS PROCESOS EN DISOLUCIÓN.

En la disolución, la interacción con el disolvente es continua y la reacción no es sólo la sucesión de colisiones binarias. Por esta razón, no existe una teoría general de la cinética química en disolución.

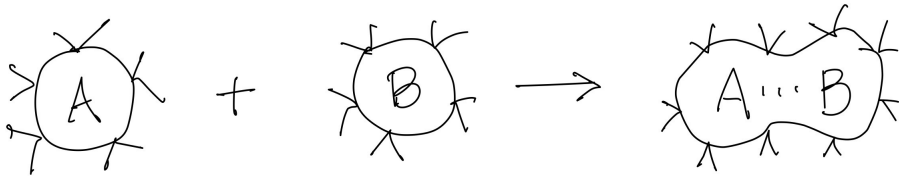
Normalmente, la interacción con el disolvente es más débil que la energía de activación. Cuando esta interacción es muy débil, la energía de activación es similar a la de la fase gaseosa. Sin embargo, si el disolvente tiene un papel activo en la reacción, los cambios pueden ser muy grandes (por ejemplo, el prototropismo en disolventes próticos).

En una disolución, el protón siempre está solvatado $((\text{H}_2\text{O})_n \cdots \text{H}^+)$.

Por esta razón, su comportamiento es completamente diferente al que tiene en la fase gaseosa.

4.5.(6)

Las interacciones en la disolución.



Los solutos, al estar solvatados, se encuentran dentro de la cavidad que genera su *esfera* de solvatación. Para que ocurra una reacción química, es necesario que las moléculas de los reactivos estén en contacto. Por lo tanto, se requiere que los reactivos, junto con sus esferas de solvatación se acerquen y las esferas se fusionen (*desolvatación*). Sólo cuando estos eventos ocurren, existe un contacto directo entre las moléculas reactivas.

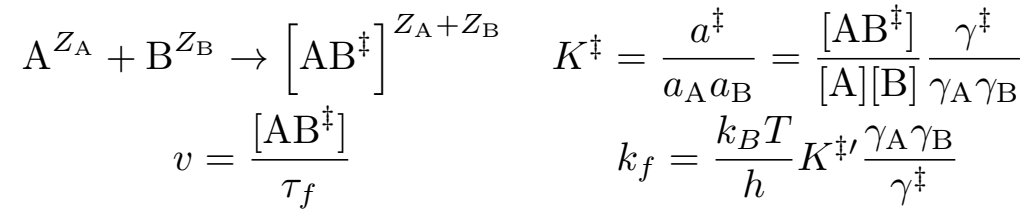
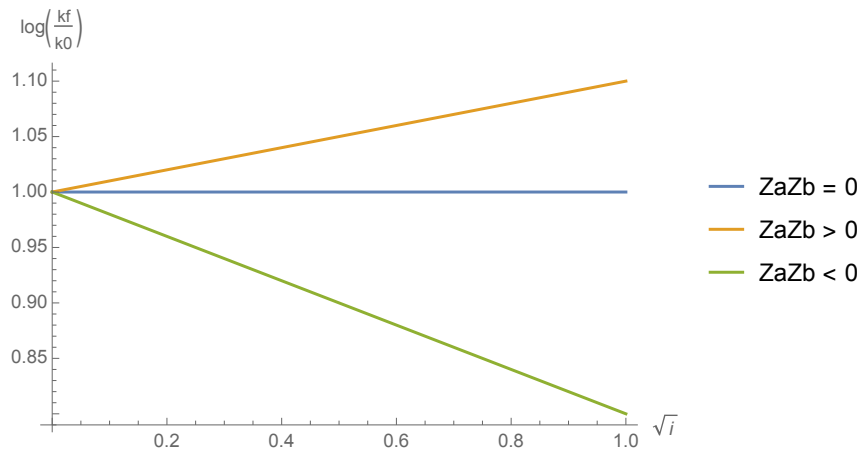
Una reacción rápida es controlada por la difusión. Tan pronto como los reactivos están en la misma cavidad del disolvente, la reacción se lleva a cabo.

En los procesos entre iones, cuando las cargas son del mismo signo, la reacción es lenta; mientras que, si tienen signo opuesto, es rápida. Para los iones, la interacción soluto-disolvente es grande y las disoluciones no son ideales. A la dependencia de la cinética con la fuerza iónica se le llama EL EFECTO SALINO.

4.5.(7)

El efecto salino.

Ejercicio. Verifique los procedimientos.



En disoluciones diluidas, los coeficientes de actividad se approximan con la ley límite de Debye-Hückel, $\log \gamma_i \approx -\alpha Z_i^2 I^{1/2}$, en donde

$I \equiv \sum_i c_i Z_i^2$ es la fuerza iónica y $\alpha = 0.509$, a 25 °C.

$$\log k_f = \log \frac{k_B T K^{\ddagger'}}{h} + \alpha I^{1/2} (Z^{\ddagger 2} - Z_A^2 - Z_B^2)$$

$$Z^\ddagger = Z_A + Z_B$$

$$\log k_f = \log k_0 + 2\alpha Z_A Z_B I^{1/2}$$

$$k_0 \equiv \lim_{I \rightarrow 0} k_f = \frac{k_B T}{h} K^{\ddagger'}$$

El efecto de la fuerza iónica es distinto si las cargas son del mismo signo u opuesto.

4.5.(8)

El efecto salino secundario.

Cuando un ácido débil está presente en la disolución, la fuerza iónica también ejerce un efecto sobre su grado de disociación. Por ejemplo,

$$\text{HX} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{X}^- \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]} \frac{\gamma_{\text{H}^+}\gamma_{\text{X}^-}}{\gamma_{\text{HX}}}$$
$$\log \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]} \approx \log K_a + 2\alpha I^{1/2} \quad \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]} \approx K_a 10^{2\alpha I^{1/2}}$$

En ausencia de otras especies ácido/básicas, $[\text{H}^+] = [\text{X}^-]$.

Si x representa el grado de disociación del ácido HX, $[\text{HX}] = (1 - x)C_0$ y

$$C_0 \frac{x^2}{1 - x} = K_a 10^{2\alpha I^{1/2}} = K^*$$

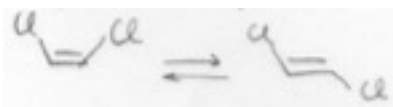
La constante efectiva K^* depende de la concentración total de iones y, por lo tanto, de x . Así que, esta ecuación se resuelve iterativamente. El grado de disociación aumenta con la fuerza iónica, $K^* > K_a$. Por lo tanto, la fuerza iónica afecta a la velocidad de la reacción, vía la concentración de iones H^+ .

4.6. Las reacciones unimoleculares.

El modelo más sencillo para las reacciones unimoleculares.

EJEMPLOS.

Isomerización



Descomposición



Ejercicio. Verifique los procedimientos.

MOLÉCULA \longrightarrow PRODUCTOS

Cuando la etapa determinante de la reacción es un proceso unimolecular, la cinética es de primer orden.

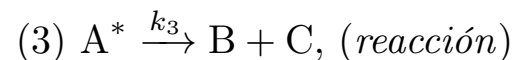
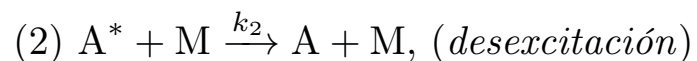
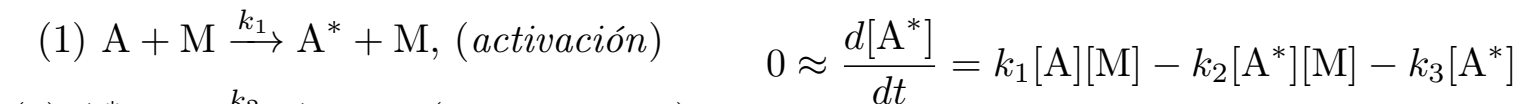
Normalmente, k crece con T (proceso de activación)

¿Cómo se activa una molécula en un proceso unimolecular?

EL MODELO DE LINDEMANN (1922).

El proceso de activación es parte del mecanismo de la reacción.

Existen procesos bimoleculares previos al paso determinante.



$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_3[\text{A}^*]$$

$$v = \frac{k_1 k_3 [\text{M}]}{k_3 + k_2 [\text{M}]} [\text{A}]$$

$[\text{M}]$ representa la concentración total de moléculas.

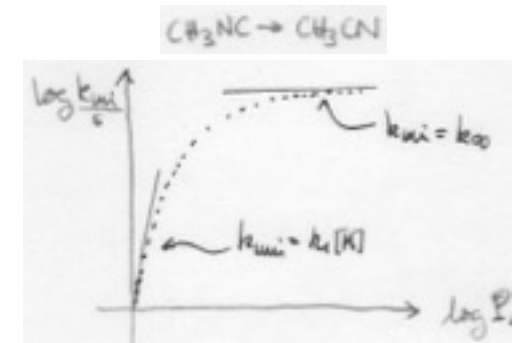
CASOS LÍMITE.

$$v = \begin{cases} \frac{k_1 k_3}{k_2} [\text{A}] & , \text{ densidad alta } , k_3 \ll k_2 [\text{M}] , \text{ 1er orden} \\ k_1 [\text{A}][\text{M}] & , \text{ densidad baja } , k_3 \gg k_2 [\text{M}] , \text{ 2o orden} \end{cases}$$

4.6.(2)

La constante unimolecular efectiva.

Al escribir $v = k_{\text{uni}}[A]$, k_{uni} representa una *constante* unimolecular efectiva de la reacción.

$$k_{\text{uni}} \equiv \frac{k_1 k_3 [M]}{k_3 + k_2 [M]} = \frac{k_{\infty}}{1 + \frac{k_3}{k_2 [M]}}, \text{ con } k_{\infty} \equiv \frac{k_1 k_3}{k_2}$$


Cuando $[M]$ crece, la reacción pasa de segundo a primer orden.

Ejercicio. Verifique los procedimientos.

- Para $[M]$ pequeña, hay pocas colisiones, A^* no se desexcita y forma los productos. La desexcitación es el paso limitante y k_3 no aparece en la ecuación cinética.
- Si $[M]$ es grande, A^* se desexcita fácilmente. La reacción de A^* es el paso limitante. Así que, hay un *equilibrio* entre A y A^* ,
$$K \equiv [A^*]/[A] \approx k_1/k_2.$$

4.6.(3)

Un ejemplo.

Ejercicio. Verifique los procedimientos.

Para este modelo, la predicción de la inflexión de la gráfica es muy lenta.

EJEMPLO. *cis*-2-buteno \rightleftharpoons *trans*-2-buteno

$$\text{A } 469 \text{ }^\circ\text{C}, k_{\infty}^{\text{exp}} = 1.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

Del comportamiento térmico de k_{∞} :

$$E_{\infty}^* = 263 \text{ kJ/mol}, A_{\infty} = 6.2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}.$$

$$k_1 \approx k_1^{\text{HS}}, \frac{k_1}{RT} \approx 2.46 \times 10^{-12} \text{ torr}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Sea } [M]_{1/2}, \text{ tal que } k_{\text{uni}}|_{[M]_{1/2}} = \frac{k_{\infty}}{2}.$$

$$\text{Esto es, } [M]_{1/2} = \frac{k_{\infty}}{k_1}, \text{ y}$$

$$P_{1/2} = RT[M]_{1/2}.$$

$$P_{1/2}^{\text{HS}} = 7.7 \times 10^6 \text{ torr !!}, P_{1/2}^{\text{exp}} = 0.04 \text{ torr}.$$

4.6.(4)

Algunos detalles adicionales.

LA ESTIMACIÓN DE k_3 .

En el modelo de las esferas duras, $k^{HS} = Ze^{-E^*/RT}$,

en donde Z es la frecuencia colisional.

Dado que, la desexcitación tiene una barrera muy baja, $E_{\text{des}}^* \approx 0$,

$$k_3 = \frac{k_\infty k_2}{k_1} = \frac{A_\infty e^{-E_\infty^*/RT} Z_2}{Z_1 e^{-E_1^*/RT}}$$

El número de colisiones en las etapas (1) y (2) de una isomerización

es similar, $Z_1 \approx Z_2$ y si $E_1^* \approx E_\infty^*$, entonces $k_3 \approx A_\infty$.

Para el proceso previo, $A_\infty \approx \nu_{\text{vibr}}$ (IR). Entonces, el tiempo de existencia de la especie excitada es muy corto y la reacción

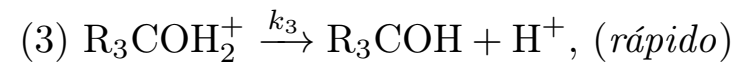
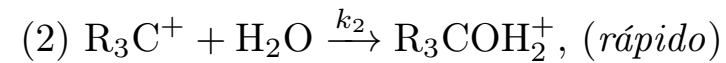
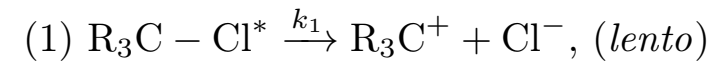
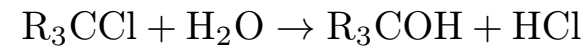
ocurre muy rápidamente.

El modelo de Lindemann es insuficiente para describir cuantitativamente a las reacciones unimoleculares.

4.6.(5)

Un ejemplo..

EJEMPLO. En la sustitución nucleofílica unimolecular S_{N1} , la etapa determinante es la formación unimolecular del carbocatión.



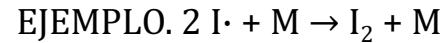
$$v = k[R_3CCl].$$

Antes del paso (1), deben existir procesos de activación.

4.7. Las reacciones termoleculares.

Algunos casos sencillos.

Las reacciones de recombinación entre átomos deben ser termoleculares.

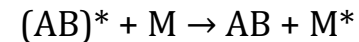
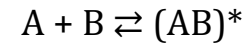


M toma parte de la energía en exceso que proviene de la formación del enlace químico.

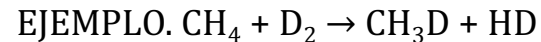
En el caso contrario, la molécula I_2 se disocia.

HIPÓTESIS: Dos átomos forman un complejo orbital. Posteriormente, al llegar el tercero, ocurre el proceso reactivo.

En una reacción típica, M se puede llevar una energía cinética del orden de $k_B T$, mientras que la energía del enlace es 149 kJ/mol.

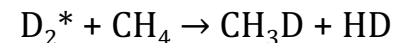
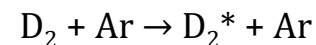


Otra molécula también puede excitar a alguno de los reactivos.



Con un exceso de argón, $v = k [\text{CH}_4] [\text{D}_2] [\text{Ar}]$.

El argón es un catalizador de la reacción.



4.7.(2)

Un ejemplo.

EJEMPLO. $2 \text{NO}\cdot + \text{X}_2 \rightarrow 2 \text{NOX}$, con $\text{X} = \text{O}$, halógeno

$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{X}_2]$$

Para $\text{X} = \text{O}$, no hay energía de activación, ya que ambas especies tienen electrones desapareados. Los cálculos del complejo activado de tres moléculas producen una barrera energética consistente con la energía de activación experimental.

Las reacciones en disolución.

Las reacciones termoleculares son más comunes en disolución, ya que la esfera de solvatación contribuye a que la colisión tenga una duración mayor. Además las moléculas del disolvente pueden disipar la energía en exceso.