

Efecto de la temperatura

En general, la velocidad de una reacción química **aumenta con T** . Este efecto sigue la relación empírica de **Arrhenius**:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad \text{ó en forma logarítmica} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

donde **A = factor preexponencial** o **factor de frecuencia** y tiene las mismas dimensiones que k . **E_a = energía de activación** y tiene unidades de energía.

Note además que el valor de k depende tanto de A y E_a

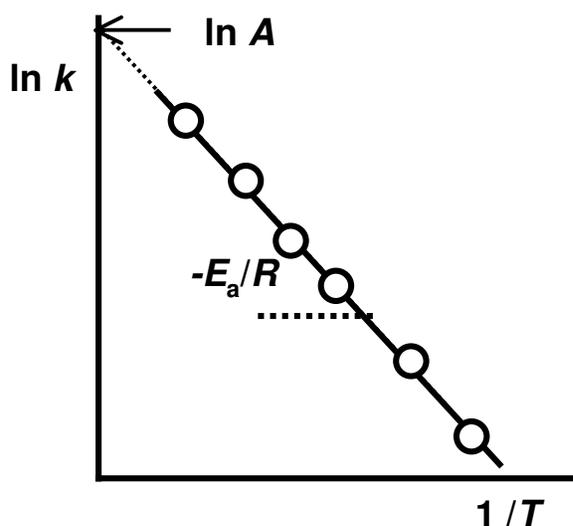
$$k = \frac{A}{e^{E_a/RT}}$$

Mayores valores de A **aumenta** k

Mayores valores de E_a **disminuye** k

La ecuación de Arrhenius

Ambos parámetros se obtienen experimentalmente a partir de la variación de k con la temperatura



En la mayoría de los casos la E_a es independiente de T , sobre todo en el rango de estudio (0 – 70 °C).

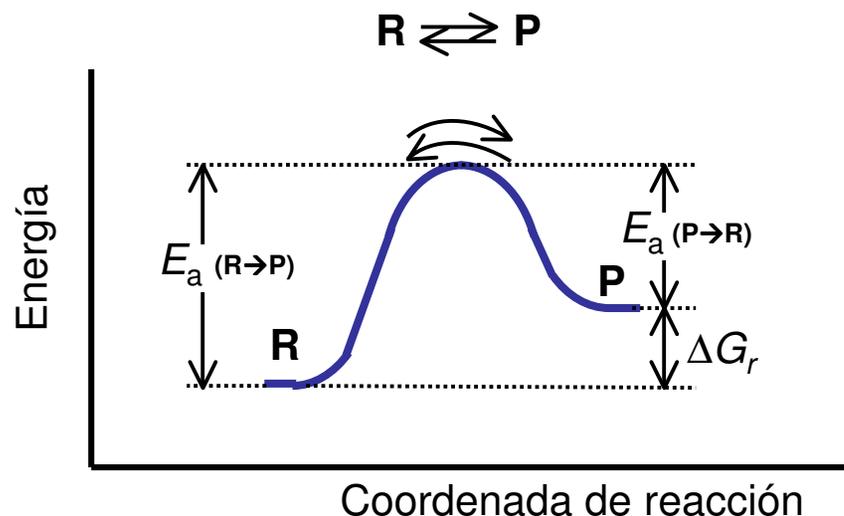
En este tipo de gráficos la pendiente se determina con mayor exactitud que la ordenada ya que $\ln k \rightarrow \ln A$ cuando $T \rightarrow \infty$

Para reacciones que cumplen con la E.A. se puede extrapolar el valor de k a cualquier temperatura

La energía de activación E_a

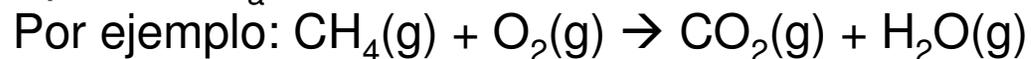
La E_a puede interpretarse como la energía umbral mínima que deben poseer las moléculas para que la reacción ocurra.

¡Note que la E_a no tiene nada que ver con el ΔG_R !



El valor de E_a no tiene efecto sobre el equilibrio de la reacción, ya que este solo depende de ΔG_R . La E_a solo afecta la **velocidad** de la reacción en un sentido o en otro.

Muchas reacciones tienen $\Delta G_R \ll 0$ y sin embargo la reacción prácticamente no ocurre ya que poseen $E_a \gg 0$.



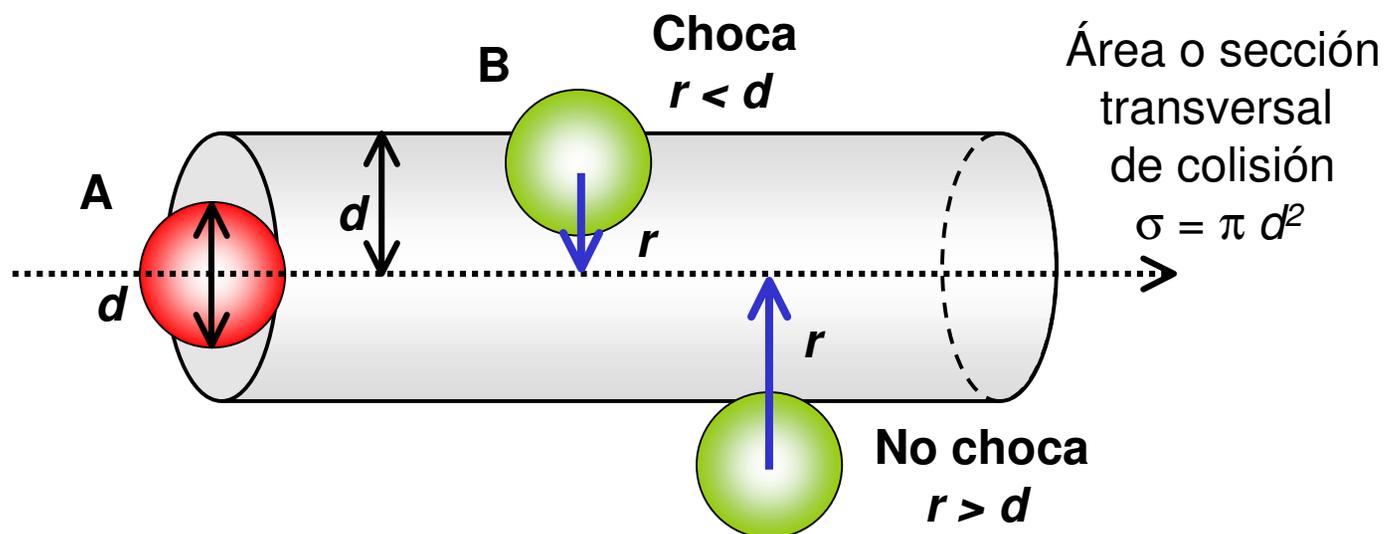
Teoría de las colisiones

Consideremos una reacción bimolecular simple:



$$v = k_2[A][B]$$

En fase gaseosa, la velocidad de la reacción dependerá de la **frecuencia de colisiones** entre los reactivos:



Si se define Z_{AB} (densidad de colisiones) = n° de colisiones entre A y B por unidad de tiempo y volumen; la velocidad de consumo de A por unidad de tiempo es el producto de Z_{AB} y de la **probabilidad** f que la colisión ocurra con suficiente energía umbral E_a como para que se produzca la reacción:

$$\frac{d[A]}{dt} = -Z_{AB} \times f$$

donde f esta dada por la distribución de Boltzmann: $f = e^{-E_a/RT}$

$$\frac{d[A]}{dt} = -Z_{AB} \times f = -Z_{AB} \times e^{-E_a/RT}$$

A su vez, la densidad de colisiones Z_{AB} fue deducida en la Teoría cinética de los gases (Unidad 1):

$$Z_{AB} = \sigma \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_A^2 [A][B]$$

Donde μ = masa reducida: $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$

Entonces la ecuación de velocidad para el consumo de A se expresa como:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \sigma \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_A^2 e^{-E_a/RT} [A][B] = k_2 [A][B]$$

$$k_2 = \sigma \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_A^2 e^{-E_a/RT} = \underbrace{A e^{-E_a/RT}}$$

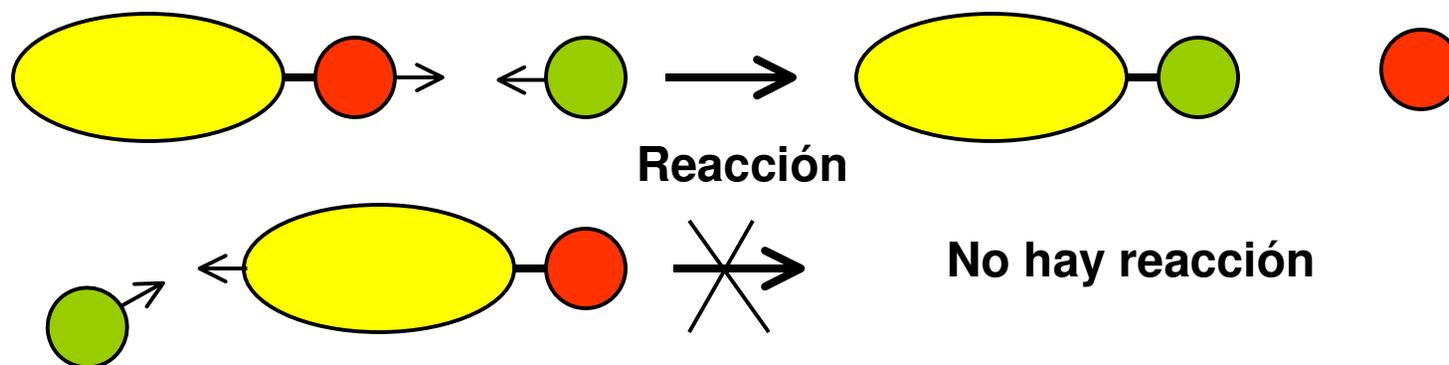
Ec. empírica de Arrhenius

Comparación con datos experimentales

Reacción	Experimental	Teóricos	E_a (kJ/mol)	P
$2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$	9.4×10^9	5.9×10^{10}	102	0.16
$2\text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	6.3×10^7	2.5×10^{10}	0.0	0.0025
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	1.2×10^6	7.3×10^{11}	180	1.7×10^{-6}
$\text{K} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{KBr} + \text{Br}$	1.0×10^{12}	2.1×10^{11}	0.0	4.8

En muchos casos los valores experimentales son menores que los calculados por la teoría.

Este hecho implica que para que la reacción ocurra, además de los requerimientos energéticos necesarios se tiene considerar **factores estéricos** P , tales como la orientación relativa de las moléculas reactivas:



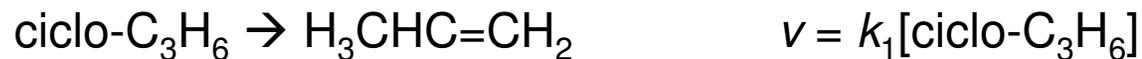
Esto implica que para que la reacción ocurra, una colisión debe ser favorable **energéticamente** y **tener la orientación adecuada**. Puede notarse que:

$$k_2 = P \times Z_{AB} \times f$$

El factor f es el criterio de energético para que ocurra la reacción, el factor Z_{AB} es el término de transporte el cual gobierna la frecuencia por la cual los reactivos permanecen en contacto, y P involucra propiedades locales de la reacción tales como las orientaciones y distancias de aproximación necesarias para la reacción.

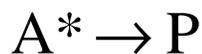
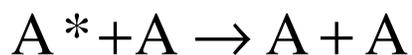
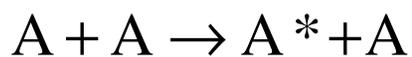
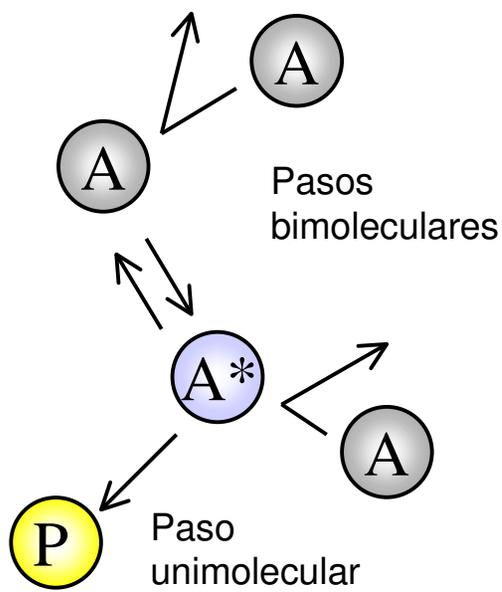
Teoría de reacciones unimoleculares

Muchas reacciones que ocurren en fase gaseosa son de primer orden. Por ejemplo:



El problema como se interpreta que en un proceso unimolecular la molécula adquiera la energía suficiente para reaccionar, ya que en general la activación colisional requiere eventos bimoleculares.

Una explicación satisfactoria fue dada en 1921 con el mecanismo de **Lindemann-Hinshelwood**:



$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_a[A]^2$$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = -k'_a[A][A^*]$$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = -k_b[A^*]$$

Teoría de reacciones unimoleculares

Si el paso unimolecular es el más lento, este será el proceso determinante de la velocidad de la reacción $A \rightarrow P$. En condiciones de **estado estacionario** donde se cumple que:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_a[A]^2 - k'_a[A][A^*] - k_b[A^*] \approx 0 \quad \Rightarrow \quad [A^*] = \frac{k_a[A]^2}{k_b + k'_a[A]}$$

Entonces la velocidad de formación de P es: $\frac{d[P]}{dt} = k_b[A^*] = \frac{k_a k_b [A]^2}{k_b + k'_a [A]}$

Si se cumple que $k'_a[A] \gg k_b$ se obtiene: $\frac{d[P]}{dt} \approx k[A]$ con $k = \frac{k_a k_b}{k'_a}$

Ley de velocidad de primer orden

Si se cumple que $k'_a[A] \ll k_b$ se obtiene:

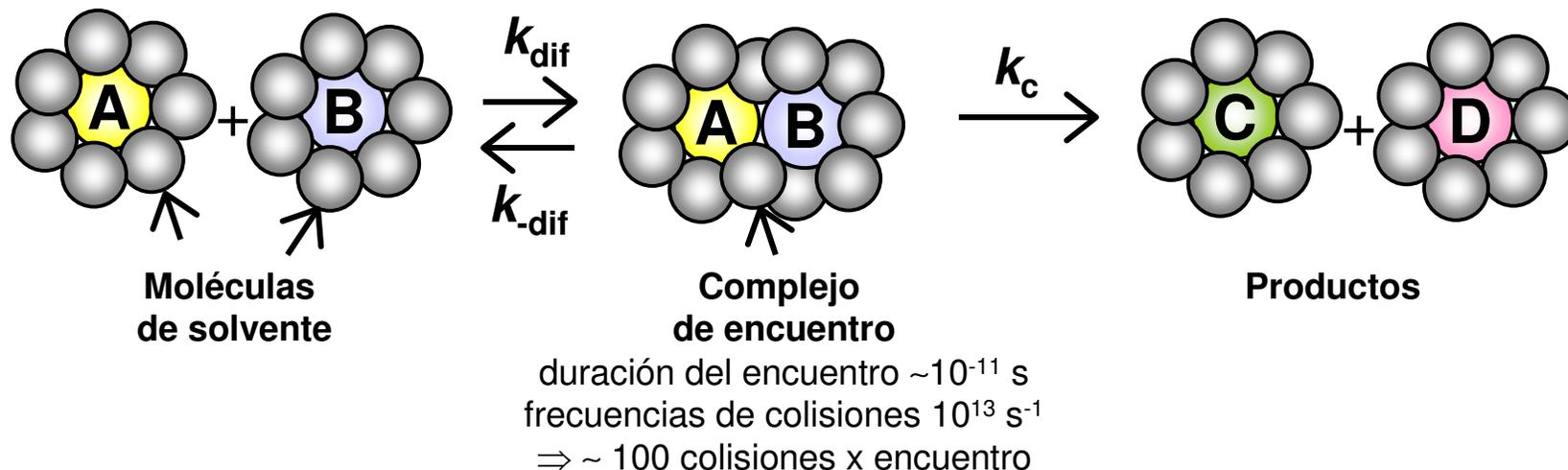
$$\frac{d[P]}{dt} \approx k_a[A]^2$$

Se concluye que el comportamiento unimolecular se observará a altas $[A]$ (altas presiones)

Ley de velocidad de segundo orden

Reacciones en solución

A diferencia del estado gaseoso, en solución fluida las colisiones entre solutos no ocurren en forma **temporalmente uniforme**, ya que los solutos deben **difundir** en el solvente y excluir a las mismas para ponerse en contacto entre sí.



En el complejo de encuentro las especies reactivas quedan rodeadas de una especie de “**caja de solvente**” donde los reactivos experimentan múltiples colisiones antes de reaccionar o separarse.

Debido al íntimo contacto entre las moléculas de soluto con las del solvente, este puede influir sobre la velocidad de la reacción. El efecto puede ser **general** (ambiental) debido a su constante dieléctrica, viscosidad, etc. Sin embargo, en muchos casos pueden existir interacciones **específicas** con los solutos (puente hidrógeno, transferencia de carga, reacción química (solvólisis)).

En condiciones de estado estacionario para el complejo de encuentro, $d[A \cdot B]/dt = 0$:

$$\frac{d[A \cdot B]}{dt} = k_{dif} [A][B] - k_{-dif} [A \cdot B] - k_c [A \cdot B] = 0 \Rightarrow$$

$$[A \cdot B] = \frac{k_{dif} [A][B]}{(k_{-dif} + k_c)}$$

La velocidad de la reacción depende de k_c : $v = k_c [A \cdot B]$

Reemplazando $[A \cdot B]$ se obtiene:

$$v = \frac{k_{dif} k_c}{(k_{-dif} + k_c)} [A][B] = k_{exp} [A][B]$$

$$k_{exp} = \frac{k_{dif} k_c}{(k_{-dif} + k_c)}$$

Condiciones límites de reactividad

Reacciones lentas: si $k_c \ll k_{-dif}$ tenemos que:

$$k_{exp} = \frac{k_{dif} k_c}{(k_{-dif} + k_c)} \approx \frac{k_{dif}}{k_{-dif}} \cdot k_c = K_D k_c = K_D A e^{-E_{a,c}/RT}$$

← **Reacciones controladas por energía de activación, $E_{a,c}$**

Reacciones rápidas: si $k_c \gg k_{-dif}$ tenemos que:

$$k_{exp} = \frac{k_{dif} k_c}{(k_{-dif} + k_c)} \approx k_{dif}$$

← **Reacciones controladas por difusión**

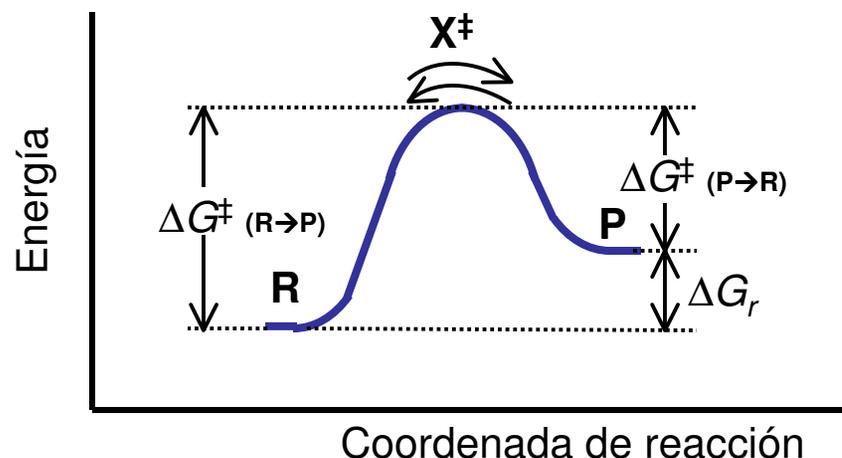
donde k_{dif} es la constante difusional de especies neutras en solución, que depende solo del solvente y temperatura:

$$k_{dif} = \frac{8000RT}{3\eta}$$

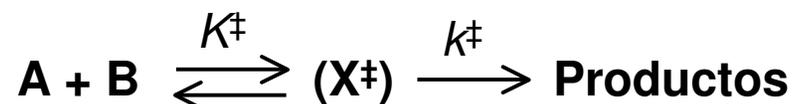
Solvente (η , cP)	k_{dif} ($M^{-1}s^{-1}$); 20 °C
Hexano (0.313)	2.1×10^{10}
Benceno (0.649)	1.3×10^{10}
Agua (1.002)	6.5×10^9
Etanol (1.21)	5.4×10^9
Etilenglicol (19.9)	3.7×10^8
Glicerina (1412)	4.6×10^6

Teoría del estado de transición

En cualquier reacción esta involucra una transformación progresiva de reactivos a productos:



Teniendo en cuenta la formación de un **complejo activado X^\ddagger** en un estado de transición tenemos:



La formación de productos esta dada por: $v = k^\ddagger[X^\ddagger]$. Teniendo en cuenta que:

$$K^\ddagger = \frac{[X^\ddagger]}{[A][B]} \Rightarrow [X^\ddagger] = K^\ddagger[A][B] \Rightarrow v = k^\ddagger K^\ddagger[A][B]$$

Teoría del estado de transición

La velocidad de formación de producto **desde** el estado de transición es:

$$k^\ddagger = \kappa \nu \approx \frac{k_B T}{h}$$

κ = factor de transmisión ≈ 1 ; afectado por movimientos rotacionales y vibracionales del complejo activado en direcciones diferentes a la coordenada de reacción.

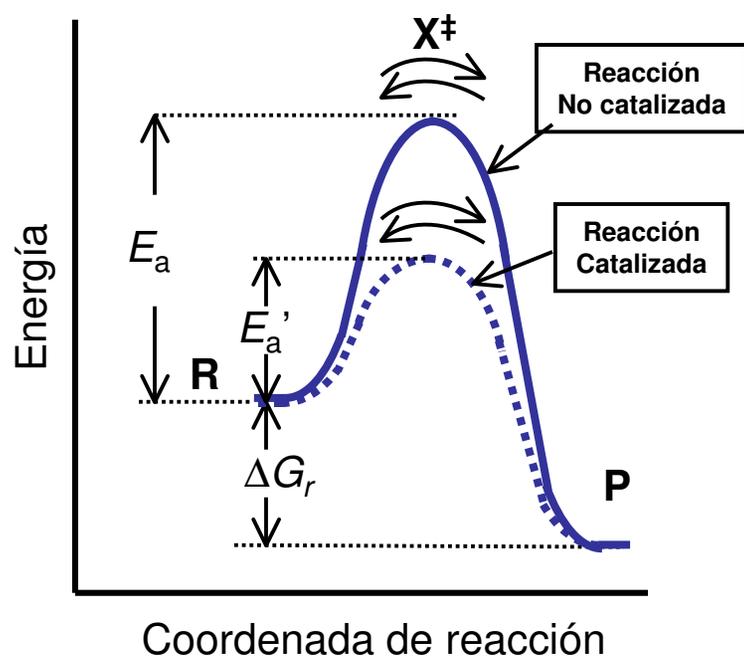
ν = frecuencia de movimiento vibracionales en la dirección de la coordenada de reacción, cuyo valor es $k_B T/h$.

Teniendo en cuenta que: $\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger$ y $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger + T\Delta S^\ddagger$, se obtiene:

$$k_{\text{exp}} = k^\ddagger K^\ddagger = \nu e^{-\Delta G^\ddagger/RT} = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT}$$
$$\ln\left(\frac{k_{\text{exp}}}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} = 23.7 + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}$$

Catálisis homogénea

La velocidad de reacción es afectada por la presencia de una sustancia (**catalizador**) sin afectar la posición del equilibrio químico \Rightarrow el catalizador interviene en el mecanismo de reacción pero su concentración se mantiene constante al finalizar la reacción:



Reacción sin catalizador



Reacción **con** catalizador **C**



Para la reacción global con catalizador:

$$k_C = k_1 k_2 = A \exp[-(E_{a,1} + E_{a,2})/RT]$$

$$k_C = A \exp(-E_a'/RT)$$

$$\text{Como } k_C > k_{SC} \Rightarrow E_a > E_a'$$

Catálisis ácido-base

Muchas reacciones de hidrólisis, condensación, isomerización, etc, son catalizadas por la presencia de H^+ ó HO^- .

En forma general se tiene que: $k_{obs} = k_o + k_{H^+}[H^+] + k_{HO^-}[HO^-]$

donde k_o , k_{H^+} , k_{HO^-} varían con el tipo de reacción y naturaleza del reactante. Ya que $K_W = [H^+][HO^-]$ se obtiene:

$$k_{obs} = k_o + k_{H^+}[H^+] + \frac{k_{HO^-}K_W}{[H^+]}$$

Esta ecuación establece que k_{obs} pasa por un valor mínimo al variar $[H^+]$:

$$[H^+]_{min} = \sqrt{\frac{k_{HO^-}K_W}{k_{H^+}}}$$

Catálisis ácido-base

Para soluciones ácidas ($[H^+] \gg [HO^-]$) la ecuación anterior se transforma:

$$k_{obs} = k_o + k_{H^+} [H^+] \Rightarrow \boxed{\log k_{obs} = (\log k_o + \log k_{H^+}) - pH}$$

Para soluciones básicas ($[H^+] \ll [HO^-]$) y por tanto tenemos:

$$k_{obs} = k_o + k_{HO^-} K_W \frac{1}{[H^+]} \Rightarrow \boxed{\log k_{obs} = (\log k_o + \log k_{HO^-} + \log K_W) + pH}$$

$$\text{Si } k_o \gg (k_{H^+}[H^+] + k_{HO^-}[HO^-]) \Rightarrow \boxed{\log k_{obs} = \log k_o}$$

En caso de tener catálisis ácido-base se observan dependencias de $\log k_{obs}$ con el pH de la siguiente forma:

