

APUNTES DE CINETICA QUIMICA

**APOYO AL CURSO DE
DE FISICOQUIMICA**

ANDRES SOTO BUBERT.

SEPTIEMBRE 2003
(VERSION 3.0)

Cinética Química.

Por medio de la termodinámica es posible predecir la ocurrencia de reacciones, pero no se habla de un aspecto que es de suma importancia y que tiene relación con el tiempo en el cual se llevan a cabo estos procesos. La cinética química da cuenta de este aspecto y por tanto define la velocidad con que se lleva a cabo una reacción. En este texto se establece un apoyo que muestra aspectos relevantes de teoría de la cinética química, su nomenclatura y algunos ejemplos y aplicaciones.

Aspectos de interés.

La velocidad de una reacción (o sea la cantidad de aparición o de desaparición de una sustancia en el tiempo), varía según la reacción. En algunos casos, una reacción puede durar algunos segundos, mientras que en otros casos puede durar siglos. Por tanto comprender la teoría y los factores que son relevantes en un proceso de este tipo es de suma importancia.

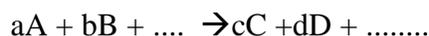
Un punto que se debe visualizar es que la cinética también es aplicable a cambios físicos y/o alotrópicos de la materia. En este sentido y haciendo referencia al párrafo anterior se puede dar como ejemplo el caso del carbono. Dos posibles estructuras alotrópicas del carbono (hay otras), son el carbono grafito y el diamante. Sin embargo en condiciones normales, la termodinámica predice que solo debe existir el carbono grafito. La pregunta que es interesante es por qué motivo existe la joya del diamante, la cual tiene sentido a altas presiones según la termodinámica pero no a bajas. La respuesta se encuentra en la velocidad de transformación de diamante a grafito. Esta transformación es tan lenta en condiciones normales que puede demorar miles de años y si bien la termodinámica predice que el sistema debe evolucionar a la formación de grafito en estas condiciones, esto en la práctica no es apreciable.

Factores que determinan la velocidad de reacción.

La velocidad de una reacción depende de la composición de las sustancias reaccionantes así como también de una serie de otros factores. Entre ellos destacan, su forma física, del nivel de mezcla de los reactivos, del tamaño y concentración de los reactivos, de la temperatura, de la presión, de las concentraciones de los reactivos, de sustancias que afecten la reacción sin ser ellas un reactivo o producto (catalizadores) y de algunas condiciones especiales propias del sistema como pueden ser la radiación de luz visible, UV, RX, neutrones u otras.

Definiciones.

Sea la siguiente reacción química irreversible:



Donde A y B son los Reactivos y C y D son los productos de la reacción, y 'a', 'b', 'c', 'd' son los coeficientes estequiométricos de la reacción.

Se define la velocidad de la, asumiendo que la reacción se lleva a cabo en un paso (o sea que no existen reacciones intermediarias entre reactivos y productos), del siguiente modo:

$$V = k[A]^a [B]^b$$

Donde A y B son concentraciones de las especies reactivas. Se habla concentraciones ya que se asume fase acuosa. En caso de gases se habla en términos de presión. 'k' es una constante de proporcionalidad y se designa como constante de velocidad de la reacción en cuestión.

El término de velocidad 'V' se puede entender pensando en 2 posibles situaciones: Como velocidad de desaparición de reactivos o bien como velocidad de aparición de productos. Ya que ambas velocidades en magnitud son proporcionales ya que los productos son una consecuencia de la desaparición de reactivos, se puede establecer la siguiente expresión general que resume ambas posibilidades:

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

Se define además el orden global de la reacción como la suma de 'a' y 'b', etc. y los ordenes parciales como el termino correspondiente a 'a' o a 'b' o etc. Así:

Orden global = a + b +...

Orden parcial respecto a A = a

Orden parcial respecto a B = b

Si el orden global es igual a 1 se dice que la reacción es de primer orden. Si es de orden 2 se dice que es de segundo orden, etc. Pueden existir ordenes fraccionarios.

Ejemplos:

- 1) Suponga que tiene la siguiente reacción en un solo paso: $A \rightarrow \text{Productos}$. Suponga conocido el valor de la constante 'k' a la temperatura y presión de operación. Se pide determinar la concentración de A para cada instante de tiempo. Se sabe que la concentración inicial de A es $(A)_0$.

Solución:

Se sabe que $V = -1/a * d(A)/dt$ y además se sabe que $V = k(A)^a$

Como $a = 1$, entonces: $-d(A)/dt = k(A)$ reacción de primer orden.

Resolviendo la ecuación diferencial y asumiendo que para $t=0$, $(A) = (A)_0$ se tiene:

$$(A) = (A)_0 \exp(-kt).$$

- 2) Suponga ahora que $A \rightarrow B \rightarrow C$ y se conoce k_1 y k_2 correspondientes al paso $A \rightarrow B$ y $B \rightarrow C$ respectivamente. Se pide plantear las ecuaciones diferenciales del sistema.

Se conoce de (1) que la primera ecuación diferencial es:

$$-d(A)/dt = k_1(A)$$

La ecuación diferencial que da cuenta de la aparición de B en el tiempo (producto de la descomposición de A) y de la desaparición de B en el tiempo (producto de la descomposición de B para originar C) es:

$$d(B)/dt = k_1(A) - k_2(B)$$

En el primer término 'A' actúa como reactivo y en el segundo 'B' actúa como reactivo. Una forma fácil de observar esto es fijarse en las flechas de origen y destino. Una ecuación diferencial tendrá tantos términos asociados como flechas. Notar que la velocidad de la cual se habla es de aparición de B y por tanto el primer término lleva necesariamente signo positivo ya que B aparece según descomposición de A, mientras que el segundo término es necesariamente de signo negativo ya que B desaparece según la descomposición de la especie B. Notar además que si cambiamos todos los signos, hablaríamos de velocidad de desaparición de B y la ecuación diferencial correspondiente sería:

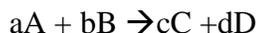
$$-d(B)/dt = -k_1(A) + k_2(B)$$

Ambas expresiones tienen igual validez y son linealmente dependientes.

La tercera ecuación es $d(C)/dt = k_2(B)$ (y no $k_2(C)$ ya que B es el reactivo en este caso y no C).

Concepto de Equilibrio Químico.

Suponga que tiene un sistema para el cual:



Sea esta reacción denominada como reacción directa, que tiene asociada una constante de velocidad directa llamada k_d . Asuma que para este sistema también existe una reacción en la cual los productos a medida que se forman son capaces de reaccionar

para regenerar los reactivos (de modo que en este caso los productos actúan como si fuesen reactivos) de modo que la reacción es tal que:



Esta última reacción, se denomina reacción inversa y tiene asociada una constante de velocidad k_i .

Si uno piensa el sistema, de modo que inicialmente solo existen reactivos, se da cuenta que a medida que transcurre el tiempo la velocidad de desaparición de reactivos (V_d) es mayor que la de desaparición de productos (V_i). Sin embargo a medida que aumenta la cantidad de productos llegará un instante en que ambas velocidades se igualan (condición de equilibrio químico) y por tanto se cumplirá que:

$$\begin{aligned} \text{Velocidad directa} &= V_d = k_d(A)^a(B)^b \\ \text{Velocidad inversa} &= V_i = k_i(C)^c(D)^d \end{aligned}$$

$$\text{Y entonces: } V_d = V_i \iff k_d(A)^a(B)^b = k_i(C)^c(D)^d$$

Luego se puede definir:

$$K_{eq} = \frac{k_d}{k_i} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Que es la conocida constante de equilibrio ' K_{eq} ' y cuyo valor se deriva de las constantes de velocidad directa e inversa.

El mismo desarrollo es válido escribiendo la ecuación diferencial del sistema y asumiendo la condición de estado estacionario (velocidad de la reacción = 0) de modo que:

$$-1/a \cdot d(A)/dt = k_d(A)^a(B)^b - k_i(C)^c(D)^d \quad \text{pero } d(A)/dt = 0.$$

La concentración en el tiempo para la especie en cuestión (A) no cambia. Se podría definir en términos de B, C o D de forma homóloga.

Ejemplo de una ecuación de velocidad de segundo orden.

Considere una reacción representada por $A + B \rightarrow C + D$. Sean las concentraciones iniciales de A y de B inicialmente ($t=0$) iguales a 'a' y 'b' (mol/l) respectivamente. Después de un tiempo t habrán reaccionado 'x' moles por litro de A y B para formar 'x' moles/l de C y D.

Ya que se asume que la reacción se lleva a cabo en un solo paso y se asume conocida la constante de velocidad 'k', se puede plantear la ecuación de velocidad mediante:

$dx/dt = k(a - x)(b - x)$ Separando variables se tiene:

$dx/((a-x)(b-x)) = kdt$ y al integrar y dar como condición de borde $t=0, x=0$, se tiene:

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt$$

Notar que una ecuación del tipo $2A \rightarrow \text{Productos}$ también es de segundo orden si se lleva a cabo en una sola etapa, pero su solución es distinta a la obtenida en el caso anterior.

Definición:

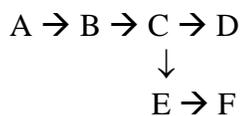
Reacciones del tipo $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow \dots$ se denominan consecutivas o en serie.

Por otra parte, reacciones del tipo

$A \rightarrow B$
$A \rightarrow C$
$A \rightarrow D$
$A \rightarrow \dots$

Se denominan competitivas o paralelas.

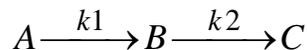
En un sistema real, ambos tipo de reacciones podrían conformar un sistema y generar por ejemplo configuraciones como la que se presenta a continuación:



Existe una gran cantidad de ejemplos en que es apreciable distinguir ejemplos de este tipo pero serán abordados en este texto en el tema referente a mecanismos de reacción.

Problema:

Suponga que tiene una reacción consecutiva del tipo:



Se conoce las concentraciones iniciales de A, B y C de modo que a tiempo cero se tiene que la concentración de A es 'a', la de B es cero y la de C es cero. Calcule para cualquier instante de tiempo la concentración de A, B y C.

Solución:

Se deben escribir las ecuaciones diferenciales que caracterizan este problema.

Ecuaciones:

$$\begin{aligned}-\frac{\partial[A]}{\partial t} &= k_1[A] \\ \frac{\partial[B]}{\partial t} &= k_1[A] - k_2[B] \\ \frac{\partial[C]}{\partial t} &= k_2[B]\end{aligned}$$

Integrar la primera ecuación es trivial y queda una expresión del tipo:

$$[A] = a \cdot \exp(-k_1 t)$$

Para resolver la segunda ecuación diferencial, se aplica la transformada de Laplace, donde $y(t)$ es la concentración de la especie B y usando el primer resultado y recordando que inicialmente la concentración de B es cero, nos queda:

$$\begin{aligned}sY(s) + k_2Y(s) &= \frac{ak_1}{s + k_1} \\ Y(s) &= \frac{ak_1}{(s + k_1)(s + k_2)} \\ Y(s) &= \frac{ak_1}{k_2 - k_1(s + k_1)} - \frac{ak_1}{k_2 - k_1(s + k_2)} \\ \Rightarrow [B] &= \frac{ak_1}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right)\end{aligned}$$

La concentración de C se obtiene de la relación:

$$[C] + [B] + [A] = a$$

$$\Leftrightarrow [C] = a - ([B] + [A])$$

El problema por tanto está resuelto.

El problema anterior puede sin embargo ser generalizado haciendo uso del software MATHEMATICA. Para esto basta escribir la segunda ecuación, considerando $k_1=k$, y $k_2=h$, como sigue:

$$\text{Solution} = \text{DSolve}[\{y'[t] == (k*a*e^{-k*t} - h*y[t]), y[0] == 0\}, y[t], t]$$

Esto entrega como solución:

$$\left\{ \left\{ y[t] \rightarrow \frac{a e^{-ht} (-1 + e^{(h-k)t}) k}{h - k} \right\} \right\}$$

lo cual se había mostrado como solución anteriormente. Sin embargo es posible ampliar el problema y decir por ejemplo que la concentración inicial de B no es cero y es por ejemplo ahora un valor 'b'. Se tendría:

$$\text{Solution} = \text{DSolve}[\{y'[t] == (k*a*e^{-k*t} - h*y[t]), y[0] == b\}, y[t], t]$$

y la solución resultante sería para este caso:

$$\left\{ \left\{ y[t] \rightarrow \frac{e^{-ht} (bh - ak - bk + a e^{(h-k)t} k)}{h - k} \right\} \right\}$$

¿Qué pasa si $k = h$ en este caso?

$$\text{Solution} = \text{DSolve}[\{y'[t] == (k*a*e^{-k*t} - k*y[t]), y[0] == b\}, y[t], t]$$

La solución al problema sería:

$$\{ \{ y[t] \rightarrow e^{-k t} (b + a k t) \} \}$$

Estas soluciones se pueden graficar para distintos fines, ya sea para distintos valores de las constantes de velocidad de reacción o para distintos valores de concentraciones iniciales de los reactivos y productos en cuestión.

Efectos de la temperatura y la presión en la velocidad de una reacción.

En estudios de cinética se observa que la velocidad de reacción se ve afectada en la práctica con variaciones de presión y de temperatura. Sin embargo dichos cambios son mucho más significativos a las fluctuaciones de las temperaturas y por lo tanto se suele hacer el estudio dando prioridad a esta variable y despreciando los cambios que experimenta a las variaciones de presión (esto se apoya en el supuesto de que los cambios de presión aplicados en el sistema son pequeños y por lo tanto se pueden considerar despreciables). Sin embargo es muy sensible a la temperatura. La ecuación que relaciona la temperatura con la velocidad de una reacción (constante de velocidad) es la ecuación de Arrhenius que se expresa mediante:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$$

Donde 'A' es el factor de frecuencia, 'Ea' es la energía de activación, R es la constante de los gases y 'T' es la temperatura.

De acuerdo con Arrhenius, la ecuación anterior indica que las moléculas deben adquirir una cierta energía Ea antes de que puedan reaccionar, siendo el factor de Boltzmann, $\exp(-Ea/RT)$, la fracción de moléculas que están en condiciones de alcanzar la energía necesaria. Se suele suponer que el factor pre exponencial 'A' o factor de frecuencia es un valor constante. Sin embargo como se verá mas adelante, este supuesto no es del todo correcto. Igualmente se asume que la energía de activación es un valor constante, pero en la realidad el valor de esta constante es un promedio y cuyo valor se obtiene de:

$$Ea = \frac{\int_{P_1 T_1}^{P_2 T_2} Ea(P, T) dPdT}{(P_2 - P_1)(T_2 - T_1)}$$

Teoría de colisiones para las reacciones gaseosas.

Las velocidades de reacción se han medido en soluciones gaseosas, líquidas y sólidas. Las más investigadas son las líquidas debido a su importancia pero desde un punto de vista teórico es más asequible un enfoque mediante la teoría estadística de gases. La primera teoría postula para reacciones gaseosas que para tener reacción, las moléculas deben aproximarse unas a otras de modo que colisionen. En ciertas ocasiones dicha interacción produce una reorganización de los enlaces químicos, formando nuevas moléculas a partir de las primeras. La velocidad de reacción equivale al número de choques por segundo, multiplicado por la fracción de choques que se puedan considerar efectivos para producir el cambio químico. En este texto se presentan los resultados mas significativos de esta teoría, los cuales se presentan a continuación:

$$k = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) = \frac{\pi \cdot N \cdot \sigma_{12}^2}{10^3} \sqrt{\frac{8KT}{\pi\mu}} \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$$

donde :

$$R = NK$$

N : N° avogadro

K : Cte. Boltzmann

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{o masa reducida.}$$

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \quad \text{diámetro molecular medio.}$$

$$\sqrt{\frac{8KT}{\pi \cdot m}} \quad \text{es la velocidad media de una molécula de masa 'm'}$$

Otros desarrollos nos llevan a una ecuación del tipo:

$$k = P \left\{ \sigma \sqrt{\frac{8KT}{\pi \cdot \mu}} N \right\} \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$$

Donde P es un factor estérico o de probabilidad, que da cuenta de una zona reactiva de interacción molecular. P es menor a la unidad en varios ordenes de magnitud. Si los cuerpos son 2 átomos, estas ecuaciones son bastante precisas. Sin embargo el defecto fundamental de la teoría de colisiones es que considera a las moléculas reaccionantes como esferas rígidas mas que como estructuras fluctuantes de núcleos y electrones. El factor P da cuenta de esta clase de deficiencia.

Haciendo un desarrollo por medio de teoría del estado de transición por medio de complejo activado de modo que $A + B \rightarrow (AB)^* \rightarrow \text{Productos}$, se llega a un resultado del tipo:

$$k = 2(r_A + r_B)^2 \sqrt{\frac{2\pi \cdot KT}{\mu}} \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$$

donde $(r_A + r_B)$ es la distancia internuclear.

Determinación experimental del orden de reacción y de la constante de velocidad de reacción.

Sea la reacción del tipo $A \rightarrow \text{Productos}$. Como se vio anteriormente, este sistema es de fácil solución si la reacción se lleva a cabo en un paso. Pero no siempre se cuenta con este tipo de información y es necesario determinar experimentalmente los valores de k y n . Por tanto se debe resolver la ecuación del tipo:

$$-\frac{\partial[A]}{\partial t} = k[A]^n$$

Para esto se requiere calcular en pequeños intervalos de tiempo las distintas variaciones de concentración. Es necesario para esto construir una tabla de concentración en función del tiempo. Para medir estas dos variables se requiere de alguna técnica experimental que permita tomar estos datos. Esto no es siempre posible ya que medir la concentración en el tiempo de un reactivo o producto puede no ser trivial. Una posibilidad es controlar el pH y por tanto calcular la concentración de H_3O^+ o OH^- . Otra posibilidad es medir por absorbancia. Cualquiera sea la técnica, asumiremos que es posible obtener los datos de concentración en el tiempo.

Asumiendo que la expresión de velocidad puede escribirse como intervalos de concentración sobre intervalos de tiempo y aplicando logaritmo natural a la expresión anterior se tiene:

$$\ln\left(-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}\right) = \ln k + n \ln[A]$$

Esta expresión corresponde a una ecuación de una recta del tipo $Y = nX + b$ donde:

$$\ln\left(-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}\right) = Y$$

$$\ln k = b$$

$$\ln[A] = X$$

Por tanto se puede hacer regresión lineal sobre 'X' e 'Y' y así se pueden despejar los valores de 'k' y de 'n' despejando los valores.

Una pregunta interesante es cuestionar que sucede para $A + B \rightarrow$ Productos. Para este sistema velocidad de desaparición de A es del tipo:

$$-\frac{\partial[A]}{\partial t} = k[A]^n[B]^m$$

Para resolver este problema se deben determinar los valores de 'k', 'n' y 'm'. Es necesario realizar varias corridas de datos de concentración versus tiempo de modo que al tomar dos corridas de datos, se tenga para 'A' concentraciones iniciales distintas y para 'B' concentraciones iguales. De este modo para ambas velocidades de reacción (correspondientes a cada una de las corridas), la concentración de 'B' tiene la misma incidencia y por tanto los cambios de velocidad son perceptibles solo para 'A'. Así se puede obtener un sistema del tipo:

$$-\frac{\partial[A]}{\partial t} = k'[A]^n$$

$$\text{con } k' = k[B]^m$$

Esta expresión se resuelve del mismo modo que en el caso de tener un solo reactivo, obteniendo el valor de 'n'. De igual forma se fija la concentración de A para dos nuevas corridas de datos y se varía B de modo que se puede obtener el valor de 'm'. Finalmente, tomando cualquier corrida de datos se puede calcular el valor de 'k'.

Esta metodología es aplicable a 3 o más reactivos, de modo que tan solo una variable varíe tomando un número de corridas adecuado.

Problema:

Los datos siguientes dan la concentración del butadieno gaseoso a 500 K en función del tiempo. Determine el orden de la reacción y calcular la constante de velocidad.

Datos:

t (seg)	C (mol/l)
195	1.62E-02
604	1.47E-02
1246	1.29E-02
2180	1.10E-02
4140	8.90E-03
4655	8.00E-03
6210	6.80E-03
8135	5.70E-03

Solución:

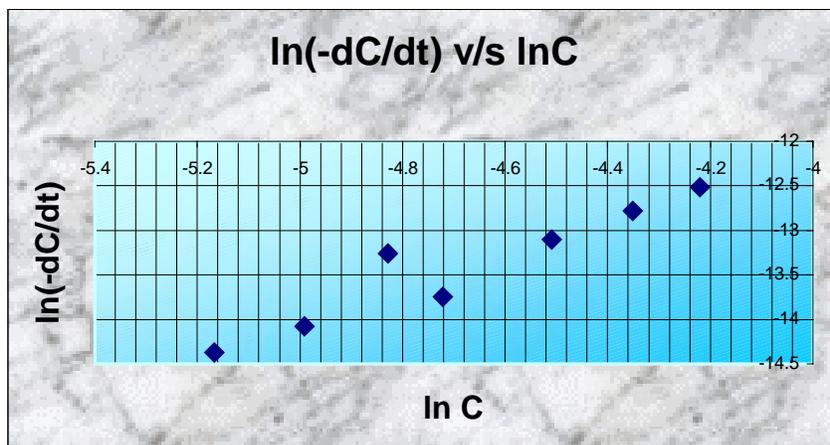
Tomando la ecuación:

$$\ln\left(-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}\right) = \ln k + n \ln[A]$$

Se construye la siguiente tabla:

t (seg)	C (mol/l)	dC	dt	ln(C) = X	ln(-dC/dt) = Y
195	1.62E-02				
604	1.47E-02	-1.50E-03	409	-4.220	-12.516
1246	1.29E-02	-1.80E-03	642	-4.351	-12.785
2180	1.10E-02	-1.90E-03	934	-4.510	-13.105
4140	8.90E-03	-2.10E-03	1960	-4.722	-13.747
4655	8.00E-03	-9.00E-04	515	-4.828	-13.257
6210	6.80E-03	-1.20E-03	1555	-4.991	-14.075
8135	5.70E-03	-1.10E-03	1925	-5.167	-14.375

Haciendo regresión lineal sobre los valores de X e Y se construye el siguiente gráfico y se tiene despejando los valores de 'k' y 'n':



$$\ln(-dC/dt) = -4,5398 + 1,8933 \ln(C)$$

Correlación: 0,951

Covarianza: 0,222

Luego $k = 1,067E-2$ y $n = 1,89$ es aproximadamente 2.

Determinación experimental de la Energía de Activación y del factor de frecuencia.

Como se vio anteriormente, la expresión de Arrhenius es del tipo:

$$k = A \exp(-E.A./RT)$$

Se sabe además que en esta expresión $A = A(T)$ y varía según $T^{0.5}$. Si se considera que el término de la exponencial es no nulo y grande ($E.A.$ grande), es muy probable que la variación de la constante de velocidad de reacción con la temperatura sea mucho más sensible a la exponencial que al factor de frecuencia (A) y por tanto es posible asumir que 'A' es una constante sin equivocarse demasiado.

Se puede manipular la expresión de Arrhenius aplicando logaritmo natural obteniendo:

$$\ln k = \ln A - \frac{E.A.}{RT}$$

Tomando $\ln k = Y$, $\ln A = b$ y $-1/RT = X$ se tiene una recta del tipo $Y = b + mX$ con $m = E.A.$ Por tanto, es razonable tomar una serie de datos de Temperatura versus constante

de velocidad. Calculando X e Y y realizando regresión lineal se obtienen los valores buscados.

Problema:

Los datos siguientes dan la dependencia de la constante de velocidad de la reacción $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2} O_2$ respecto de la temperatura. Calcule la energía de activación y el factor pre exponencial.

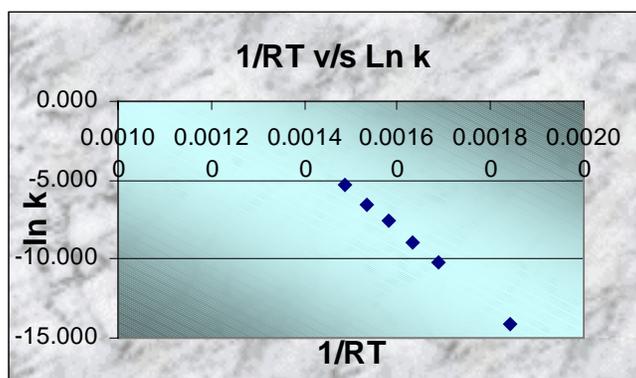
T (K)	k (1/seg)
338	4.87E-03
328	1.50E-03
318	4.98E-04
308	1.35E-04
298	3.46E-05
273	7.87E-07

Solución:

Se construye la siguiente tabla:

T (K)	k (1/seg)	1/RT	Ln k
338	4.87E-03	0.00149	-5.325
328	1.50E-03	0.00153	-6.502
318	4.98E-04	0.00158	-7.605
308	1.35E-04	0.00163	-8.910
298	3.46E-05	0.00169	-10.272
273	7.87E-07	0.00184	-14.055

Se construye el gráfico:



$$\ln k = 31,3611 - 24675,79 \cdot 1/RT$$

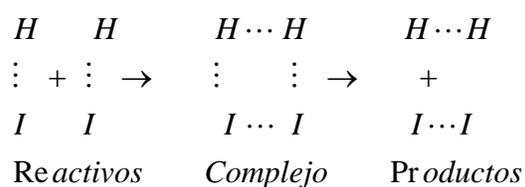
Correlación: -0,999

Covarianza: -3,934E-4

Luego: A = 4,1682E13 y E.A.= 24,6757 Kcal/mol

Teoría del complejo activado para la velocidad de reacción.

Un concepto importante en cinética se basa en la existencia de un complejo activado o estado activado, el cual es un estado intermedio en todas las reacciones químicas. En una reacción las sustancias reaccionantes que poseen suficiente energía se pueden acercar mucho entre sí; debe producirse por tanto una redistribución conveniente de enlaces y de energía para dar un complejo activado característico de la reacción. El complejo activado se considera una molécula que solo difiere de las moléculas normales en que tiene una existencia transitoria y se descompone a una velocidad definida para dar los productos de la reacción. Por ejemplo la descomposición bimolecular de HI se puede representar como sigue:



Aun en reacciones mono moleculares es necesario que exista una redistribución atómica y de energía para dar el complejo activado como paso previo a la reacción. La energía de activación se define como la energía adicional que deben adquirir las moléculas de las sustancias reaccionantes para formar el complejo activado necesario para la reacción. Suponiendo un equilibrio entre las moléculas reactivas y el complejo activado que se descompone a una velocidad definida se tiene:



Se puede deducir una ecuación para la velocidad específica de cada reacción de la forma:

$$k = \frac{RT}{Nh} K^*$$

con :

N : N° avogadro

h : cte. Planck

K^* : cte. equilibrio entre reactivos y complejo.

(Eyring, 1935)

Una aproximación de mucho interés es utilizar las ecuaciones termodinámicas corrientes:

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta F^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta F^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right)$$

Si se introduce para la ecuación de complejo activado estas expresiones, resulta:

$$k = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta F^\circ^*}{RT}\right) = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S^\circ^*}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H^\circ^*}{RT}\right)$$

Estos resultados se pueden asociar, en forma aproximada, con la energía de activación E.A. de modo que:

$$k = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S^\circ^*}{R}\right)\exp\left(-\frac{E.A.}{RT}\right)$$

Al comparar con la ecuación de Arrhenius se ve que necesariamente el factor de frecuencia 'A' corresponde a:

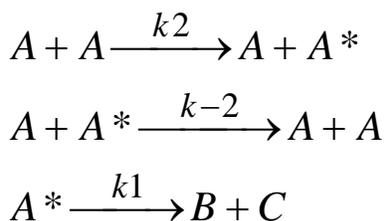
$$A = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S^\circ^*}{R}\right)$$

Queda planteada al lector la discusión de esta última expresión en cuanto al sentido que tiene que el factor de frecuencia dependa de la diferencia de entropía de las moléculas del complejo activado y de la de los reactantes.

Sistema de Lindemann.

Se tiene la ecuación $A \rightarrow B + C$. Si esta ecuación fuese en una paso sería de primer orden. Lindemann, propuso un mecanismo de reacción que explica mediante un complejo activado la formación de las especies B y C. Experimentalmente se observaba que estos sistemas podían presentar un comportamiento de primer y segundo orden.

El mecanismo propuesto es el siguiente:



Donde A* representa a las moléculas activadas.

Se pueden establecer las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\frac{\partial[A^*]}{\partial t} = k_2[A]^2 - k_{-2}[A][A^*] - k_1[A^*]$$

$$-\frac{\partial[A]}{\partial t} = 2k_2[A]^2 - k_2[A]^2 - 2k_{-2}[A][A^*] + k_{-2}[A][A^*] \Leftrightarrow$$

$$-\frac{\partial[A]}{\partial t} = k_2[A]^2 - k_{-2}[A][A^*]$$

$$\frac{\partial[B]}{\partial t} = k_1[A^*]$$

El cual es un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas. Una forma de resolver el sistema es aplicando la aproximación de régimen estacionario. Se asume que la velocidad de formación de moléculas activadas es igual a la velocidad de desaparición, de forma que la velocidad final de cambio de concentración de A* es cero. Para justificar este argumento se puede decir que en ningún momento existen demasiadas moléculas activadas. El valor de la concentración de A* es pequeño y por lo tanto el cambio de concentración se asume cero sin cometer demasiado error. Así se tiene:

$$\frac{\partial[A^*]}{\partial t} = 0$$

entonces :

$$k_2[A]^2 - k_{-2}[A][A^*] - k_1[A^*] = 0$$

$$\Leftrightarrow [A^*] = \frac{k_2[A]^2}{k_{-2}[A] + k_1}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial[B]}{\partial t} = k_1[A^*] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-2}[A] + k_1}$$

Existen dos casos posibles:

$$\text{Si } k_1 \gg k_{-2}[A]:$$

$$\frac{\partial[B]}{\partial t} = k_2[A]^2$$

Lo cual es una ecuación de segundo orden.

$$\text{Si } k_1 \ll k_{-2}[A]:$$

$$\frac{\partial[B]}{\partial t} = \frac{k_1 k_2}{k_{-2}} [A] = k' [A]$$

Lo cual es una ecuación de primer orden.

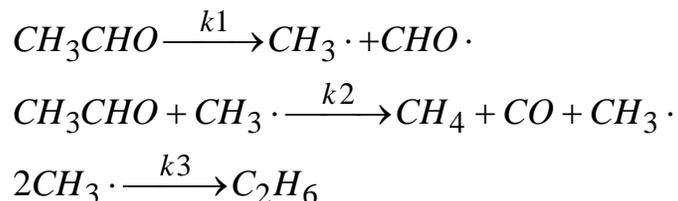
Mecanismos de Reacción.

Los mecanismos de reacción permiten modelar en forma coherente y dar una explicación del modo en que interactúan las moléculas para formar los productos, de manera que las velocidades experimentales se ajusten a una predicción teórica. Para elaborar un mecanismo de reacción es necesario identificar las sustancias intermediarias del proceso o bien posibles radicales que se formen. Esta tarea es compleja. Elaborar un mecanismo de reacción que satisfaga las condiciones anteriores y que además prediga un posible valor de la energía de activación del sistema es muy complicado y puede incluso no tener una solución de corto plazo. A continuación se presentan algunos mecanismos de reacción que se encuentran a disposición en la literatura y se explican algunas consideraciones de cálculo y de desarrollo para estos sistemas.

Un posible mecanismo de reacción es el de descomposición de acetaldehído, según la reacción:



El mecanismo asociado a esta reacción es el siguiente:



Se desea obtener la velocidad de formación de metano:

$$\frac{\partial[CH_4]}{\partial t} = k_2[CH_3CHO][CH_3\cdot]$$

Ya que la especie CH_3 es intermediaria, no es conveniente expresar la velocidad en términos de este parámetro y por lo tanto se debe obtener la concentración de CH_3 usando la expresión de régimen estacionario:

$$\begin{aligned} \frac{\partial[CH_3\cdot]}{\partial t} &= k_1[CH_3CHO] - k_2[CH_3\cdot][CH_3CHO] + k_2[CH_3\cdot][CH_3CHO] - k_3[CH_3\cdot]^2 = 0 \\ \Rightarrow [CH_3\cdot] &= \left(\frac{k_1}{k_3}\right)^{1/2} [CH_3CHO]^{1/2} \\ \Rightarrow \frac{\partial[CH_4]}{\partial t} &= k_2 \left(\frac{k_1}{k_3}\right)^{1/2} [CH_3CHO]^{3/2} \end{aligned}$$

El esquema a base de radicales libre predice un orden de 3/2. En realidad los datos experimentales no permiten una decisión concreta entre una reacción de un orden 3/2 y una reacción de primer orden, que pase gradualmente a otra de segundo orden, de acuerdo a la teoría de Lindemann.

De acuerdo al mecanismo se tiene que la constante de velocidad es:

$$k_{3/2} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_3}\right)^{1/2}$$

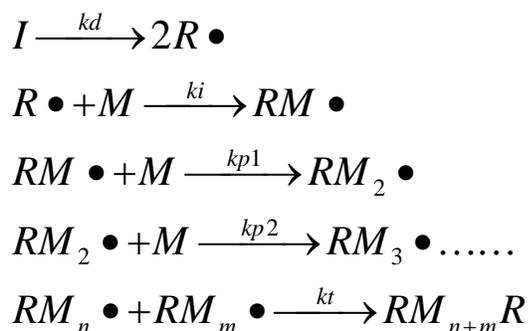
Utilizando la ecuación de Arrhenius se puede demostrar que la energía de reacción empírica se relaciona con las energías de activación de las reacciones elementales por la expresión:

$$E.A. = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_3)$$

Se sabe que $E_1 = 84$ Kcal, $E_3 = 0$ Kcal y $E_2 = 8$ Kcal. En la práctica el valor experimental es de 46 Kcal mientras que el teórico es de 50 Kcal.

Polimerización de radicales libres

En fase líquida es posible realizar polimerizaciones de adición vía radicales libres por medio de un disolvente o un monómero puro al adicionar algún iniciador (I). El iniciador puede ser un peróxido o un azocompuesto el cual se puede descomponer térmicamente o por acción de UV o por electrólisis. El monómero se representa por 'M' y a los radicales libres por 'R•'. El mecanismo de reacción que describe estos procesos de formación de cadenas poliméricas es el siguiente:



Si bien existen otras posibilidades para terminar este mecanismo, para fines de este curso aceptaremos como caso tan solo este.

Si en la etapa de propagación se acepta que la velocidad es independiente del largo de la cadena es posible simplificar el mecanismo y asumir:

$$kp1 = kp2 = kp$$

Además se puede asumir algunas condiciones sobre otras velocidades, de modo que la velocidad de formación de los radicales libres (R•) es igual a la velocidad de consumo de radicales. También la velocidad de producción de cadenas radicales es igual a la velocidad de término de cadenas radicales (estado estacionario).

Por tanto la matemática que describe este sistema es:

$$V_d = 2kd[I]$$

$$V_i = k_i[R \bullet][M]$$

$$V_p = k_p C^* [M]$$

$$V_t = 2ktC^{*2}$$

$$\text{con } C^* = \sum_{i=1}^{\infty} [RM_i \bullet]$$

Pero se sabe que $V_d = V_i$:

$$V_i = 2kd[I]$$

además $V_i = V_t$:

$$2kd[I] = 2ktC^{*2}$$

$$C^* = \left(\frac{kd}{ki} [I] \right)^{1/2}$$

Se desea conocer V_p para lo cual se resuelve:

$$V_p = k_p C^* [M] = k_p \left(\frac{kd}{ki} [I] \right)^{1/2} [M]$$

Por tanto el resultado obtenido predice que la velocidad de formación de polímero es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de iniciador y a la primera potencia de la concentración de monómero.

Referencias.

- “Físico Química”, Ira Levine, Mc Graw Hill, 3ª edición, 1993
- Apuntes del curso MT771, Profesor Francisco Martínez, Fac. Cs Fcas. Y Mat., DQB, U. Chile.
- “Química General”, Linus Pauling, Madrid, 1960.
- “Química Física”, Walter Moore, Barcelona, 1953.
- “Físico Química”, Atkins, 1986.
- “Química”, Mahan, 1968.
- “Elementos de Fisicoquímica”, Samuel Glasstone, 1952.