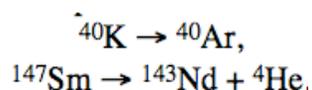


Cinética de reacciones homogéneas

1. Introducción

Una reacción homogénea es una reacción que ocurre dentro de una fase única, esto es, tanto los productos como los reactivos y las especies intermedias involucradas en la reacción forman parte de una fase única homogénea. Por el contrario, las reacciones heterogéneas involucran especies o partículas en dos o más fases. A continuación distinguimos algunos ejemplos de reacciones homogéneas, y como distinguirlos respecto de las heterogéneas:

(1) Decaimiento radiactivo:



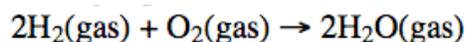
En este caso, el núcleo del K y Sm se destruye para dar origen a Ar y Nd+He, respectivamente. La reacción ocurre dentro de un mineral, por ejemplo, que contiene ambos elementos padres en su red cristalina. La reacción es homogénea. Notar que la flecha es unidireccional, es decir, la reacción procede sólo hacia los productos.

(2) Otras reacciones nucleares (quemada de combustible estelar):

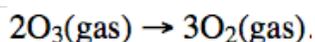


La energía del solar proviene de la “quemada” o combustión de hidrógeno en el núcleo solar, mediante reacciones de fusión. Esta reacción se ve simple, pero es muy complicada contiene muchas reacciones intermedias. La reacción ocurre en estado de plasma, una fase.

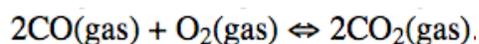
(3) Reacciones en estado gaseoso:



Combustión de Hidrógeno



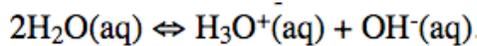
Descomposición del ozono atmosférico



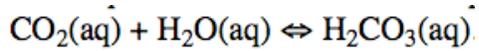
Combustión del monóxido de carbono

Notar que esta última reacción ocurre en ambas direcciones (flecha doble)

(4) Reacciones en medio acuoso:

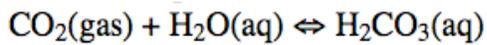


Disociación del agua



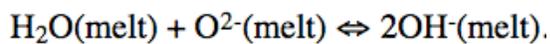
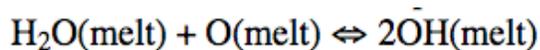
Formación de ácido carbónico

Notar que ésta es una reacción homogénea, en que las especies disueltas (CO_2 , H_2O y H_2CO_3) reaccionan en una fase homogénea (agua). La reacción siguiente, aunque idéntica en término de componentes químicos, no es una reacción homogénea:



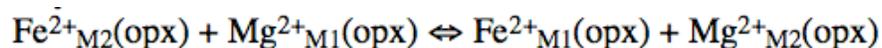
Ya que el CO_2 no está disuelto como una molécula de CO_2 envuelta en aguas (esfera de hidratación), sino como una fase física distinta, gaseosa (imaginar una burbuja de gas en una Coca-Cola). Ésta última es entonces una reacción heterogénea.

(5) Reacciones en medios fundidos silicáticos:

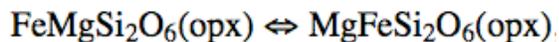


en estas reacciones, el H_2O disuelto en el fundido (magma) capta un oxígeno de “puente” entre dos tetrahedros de silicio, y se disocia en 2 hidroxilos (OH^-) que quedan disueltos en el magma. La reacción ocurre en una fase homogénea (magma).

(6) Reacciones en estado sólido (minerales):

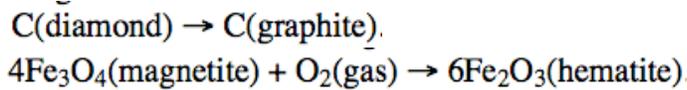


Esta reacción corresponde al intercambio de Fe^{2+} y Mg^{2+} entre los sitios octahédricos M1 y M2 del ortopiroxeno, que es lo mismo que escribir:



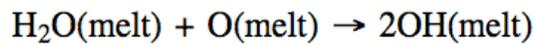
La reacción ocurre en estado sólido, es homogénea.

(7) Existen muchas reacciones en geología que no son homogéneas. De hecho, la mayoría de las reacciones en la Tierra son heterogéneas, por ejemplo la transformación de diamante en grafito (muy lenta!) o la oxidación de la magnetita para formar hematita:



2. Progreso de una reacción (ξ) y velocidad de reacción ($d\xi/dt$)

En cinética, nos interesa saber cuánto ha progresado una reacción química desde su inicio. Para ello, consideremos la siguiente reacción:



Para describir la velocidad o tasa de reacción (“reaction rate”) uno puede utilizar cualquiera de las especies involucradas en la reacción, expresando su variación en forma diferencial respecto del tiempo:

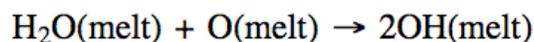
$$-d[\text{H}_2\text{O}]/dt, -d[\text{O}]/dt, d[\text{OH}]/dt$$

donde los paréntesis cuadrados indican concentración (ej. moles/l, ppm, moles/kg, etc., wt%). Notar que las tasas de las especies H_2O y O llevan signos negativos, ya que a medida que avanza la reacción hacia la derecha, éstas se combinan (desaparecen) para formar OH . Además, la cantidad de OH que aparece es 2 veces mayor que la cantidad de O u H_2O que había, podemos escribir entonces:

$$d[\text{OH}]/dt = -2d[\text{H}_2\text{O}]/dt = -2d[\text{O}]/dt$$

$$(1/2)d[\text{OH}]/dt = -d[\text{H}_2\text{O}]/dt = -d[\text{O}]/dt$$

Sin una definición estándar de progreso de reacción, deberíamos cada vez especificar qué especie estamos usando para definir la velocidad o tasa de reacción (arriba usamos la especie OH para definir $d[\text{OH}]/dt$). Para olvidarnos de este problema, definimos primero el **progreso de reacción (ξ)** como los moles que varían en la reacción a medida que ésta avanza:



Si las concentraciones iniciales de H_2O , O y OH son $[\text{H}_2\text{O}]_0$, $[\text{O}]_0$ y $[\text{OH}]_0$, respectivamente, y el progreso en el tiempo cero es igual a cero ($\xi_0 = 0$), tenemos:

$$\begin{aligned}[\text{H}_2\text{O}] &= [\text{H}_2\text{O}]_0 - \xi; \\ [\text{O}] &= [\text{O}]_0 - \xi; \\ [\text{OH}] &= [\text{OH}]_0 + 2\xi;\end{aligned}$$

Notamos que las concentraciones de H₂O y O disminuyen con el tiempo (restamos ξ a las concentraciones iniciales) y la concentración de OH aumenta (sumamos 2ξ , son 2 moles). De esta forma, podemos definir la **velocidad o tasa de reacción** ($d\xi/dt$) como:

$$\frac{d\xi}{dt} \equiv \frac{d[\text{OH}]}{2dt} \equiv -\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} \equiv -\frac{d[\text{O}]}{dt},$$

$$\xi|_{t=0} = 0,$$

De esta forma, al expresar la reacción química en forma de ecuación diferencial, podemos resolver para ξ y obtener la evolución de las concentraciones de todas las especies, siempre que sepamos las concentraciones iniciales.

Por definición:

$(d\xi/dt)$ = velocidad o tasa de reacción

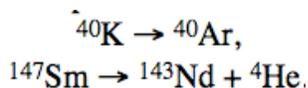
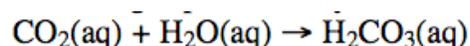
si $(d\xi/dt) > 0$, la reacción se mueve hacia la derecha

si $(d\xi/dt) < 0$, la reacción se mueve hacia la izquierda

si $(d\xi/dt) = 0$, la reacción está en equilibrio

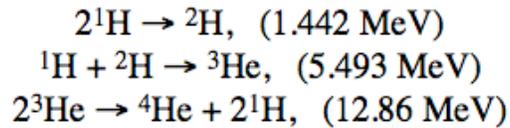
3. Reacciones elementales y netas

Reacciones elementales (“elementary”): son aquellas que están definidas por sólo un paso (“one-step”). A escala molecular, las partículas (reactivos, ej. 2 moléculas) colisionan para formar el producto (ej. otra molécula), o una especie se desintegra para transformarse en productos. En resumen, la reacción ocurre a escala molecular TAL CUAL está escrita en la reacción. Ejemplos:



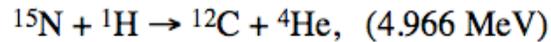
Reacciones netas (“overall”): son aquellas reacciones que no ocurren exactamente a escala molecular de la forma como están escritas en forma condensada en una reacción química. En otras palabras, la ecuación química no expresa todos los caminos o productos intermedios que se forman durante la reacción, sino el producto final. Estas reacciones son muy comunes en la naturaleza, ya que la naturaleza es compleja y le gusta la diversidad. Por ejemplo:

La combustión de hidrógeno (protio) en las estrellas para formar helio+ energía, $4^1\text{H} \rightarrow ^4\text{He}$, es una reacción neta, ya que ésta, a escala molecular ocurre como una sucesión de reacciones elementales:

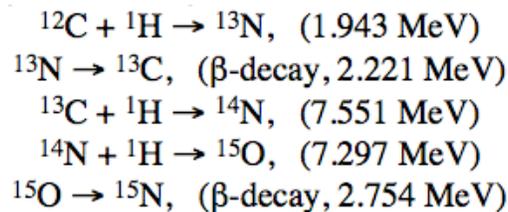


El resultado neto de este proceso es $4^1\text{H} \rightarrow ^4\text{He}$ (se obtiene multiplicando el primer paso por 2, el segundo por 2, más el tercer paso por 1). En los núcleos de las estrellas, esta reacción ocurre cuando 2 átomos de ^1H colisionan para formar un átomo de deuterio, ^2H . Éste átomo de deuterio colisiona con otro ^1H para formar ^3He , el cual a su vez se combina con otro ^3He para formar un átomo de ^4He y 2 átomos de ^1H (protio).

Otro ejemplo de reacción neta es el ciclo CNO de combustión en las estrellas:



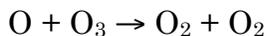
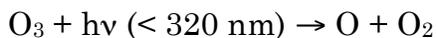
Que es el resultado de la sucesión de las reacciones elementales siguientes:



Otro ejemplo es la formación y descomposición del ozono en la alta atmósfera:



Formación del ozono



Destrucción del ozono

4. Molecularidad de una reacción

La **molecularidad** de una reacción elemental se refiere al número de partículas (moléculas) en los reactivos (lado izquierdo de la reacción). Si:

- la molecularidad es uno (1), la reacción elemental es unimolecular
- la molecularidad es dos (2), la reacción elemental es bimolecular
- la molecularidad es tres (3), la reacción elemental es trimolecular (o termolecular)

No existen ejemplos de reacciones con molecularidad cuatro (4) o más, ya que es prácticamente imposible que 4 partículas colisiones entre sí al mismo tiempo.

La **molecularidad** permite determinar , a priori, si una reacción es elemental o neta. Como reglas generales:

- Si la reacción tiene molecularidad ≥ 4 , la reacción debe ser **neta**.
- Si la reacción tiene molecularidad 3, es muy probable que la reacción sea **neta**, ya que existe sólo un número limitado de reacciones trimoleculares.
- Prácticamente todas las reacciones **elementales** tienen molecularidad 1 o 2.

Existe una diferencia importante en cinética versus termodinámica relacionada al concepto de **molecularidad**:

- En termodinámica podemos multiplicar la reacción química por una constante a ambos lados de la ecuación sin cambiar el significado de la reacción, sólo el resultado (ej. variación en la entalpía, entropía, Gibbs) queda multiplicado por el factor.
- En cinética, las reacciones elementales se escriben de acuerdo como proceden las reacciones, por lo que no pueden multiplicarse por una constante. Si multiplicamos por una constante, vamos a estar cambiando la molecularidad de la reacción, y por ende el mecanismo de reacción cambiará. Por ejemplo:



La reacción directa de formación de ácido carbónico tiene molecularidad 2. Si multiplicamos por 2 la reacción:



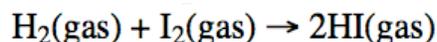
la reacción no cambia de un punto de vista termodinámico (energético), pero de un punto cinético sí cambia la molecularidad de 2 a 4, lo que NO refleja la reacción de un punto de vista de mecanismo químico.

Otra fuente de diferencia con la termodinámica es la **reversibilidad** de las reacciones:

- En termodinámica, las reacciones se tratan como reversibles, y al invertir los productos por los reactivos, sólo cambia el signo, es decir, la energía es la misma.
- En cinética, la molecularidad de las reacciones es en general distinta entre productos y reactivos (ver reacciones anteriores), lo que implica que los mecanismos de reacción de la reacción directa (hacia la derecha) y de la reacción inversa (hacia la izquierda) serán distintos, y por ende su velocidad no será la misma.

5. Ley de velocidad de reacción, constante de velocidad y orden de una reacción

La ley de velocidad (tasa) de reacción (“reaction rate law”) es una relación empírica que refleja como depende la velocidad de reacción con las concentraciones de las especies involucradas en la reacción. Por ejemplo:

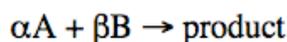


La ley de velocidad de reacción es:

$$d\xi/dt = k_{32}[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

donde k_{32} es la constante de velocidad de reacción se ha definido empíricamente como función de la temperatura $k_{32} = \exp(25.99-20620/T) \text{ lt.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, en un rango de T entre 400 y 800 K, y $[\text{H}_2]$ e $[\text{I}_2]$ las concentraciones de hidrógeno y yodo, respectivamente.

Para una reacción elemental cualquiera:



La ley de velocidad de reacción se define como:

$$d\xi/dt = k[\text{A}]^\alpha[\text{B}]^\beta$$

Esta expresión es una variante de la ley de acción de masa de Lavoisier, o conservación de la masa de una reacción, donde el avance de la reacción con respecto del tiempo es proporcional a las concentraciones de los reactivos.

- El valor de k (constante de velocidad) es característico para cada reacción, y depende de la temperatura como veremos más adelante. Sus unidades son $[\text{concentración}]^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

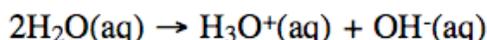
- El **orden** neto para la reacción general anterior es:

$$\text{orden de la reacción} = \alpha + \beta$$

y a la vez determina *el orden de la ecuación diferencial* que expresa la ley de velocidad de reacción

(1) Reacciones de orden cero

La disociación del agua es una reacción de orden cero, ya que la concentración de agua se considera 1 (en abundancia):



$$d\xi/dt = k [\text{H}_2\text{O}]^2 = k [1]^2 = k$$

Sin embargo, la reacción de asociación del hidronio (H_3O^+) y el OH^- para formar agua (reacción inversa) es de segundo orden (1+1):

$$d\xi/dt = k_{-1} [\text{H}_3\text{O}^+]^1 [\text{OH}^-]^1$$

(2) Reacciones de primer orden

Los ejemplos más típicos son las reacciones de desintegración radiactiva:



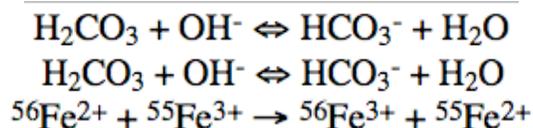
$$d\xi/dt = k_1 [{}^{40}\text{K}]$$

$$d[{}^{40}\text{K}]/dt = -\lambda_{40} [{}^{40}\text{K}]$$

La solución a esta ecuación diferencial de primer orden es muy simple.

(3) Reacciones de segundo orden

Existen distintos ejemplos:



Donde la ley de velocidad de reacción adquiere la forma:

$$d\xi/dt = k [A]^1[B]^1$$

A continuación se muestra una tabla con ejemplos (reacción; T; orden; k_f = constante de velocidad de la reacción directa; k_b = constante de velocidad de la reacción inversa; K = constante de equilibrio termodinámico)

Reaction	T (K)	Order	k_f	k_b	K	Ref.
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	298	0; 2	$10^{-2.85}$	$10^{11.15}$	$10^{-14.00}$	1
$\text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{D}^+ + \text{OD}^-$	298	0; 2	$\sim 10^{-3.79}$	$10^{10.92}$	$\sim 10^{-14.71}$	2
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	293	2; 1	$10^{10.63}$	$10^{1.37}$	$10^{9.26}$	2
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$	298	1; 1	0.043	15	$10^{-2.54}$	3
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$	273	1; 1	0.002			4
$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	298	1; 2	$10^{6.9}$	$10^{10.67}$	$10^{-3.77}$	3, 5
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{OH}^-$	298	1; 2	$10^{-4.00}$	$10^{3.65}$	$10^{-7.65}$	3, 5
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	298	1; 2			$10^{-10.33}$	5
$\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	293	2; 1	$\sim 10^{9.8}$	$\sim 10^{6.1}$	$10^{3.67}$	3
$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	298	2; 1			$10^{10.23}$	
${}^{56}\text{Fe}^{2+} + {}^{55}\text{Fe}^{3+} \rightarrow {}^{56}\text{Fe}^{3+} + {}^{55}\text{Fe}^{2+}$		2; 2	0.87	0.87	1.00	4
${}^{56}\text{Fe}^{2+} + {}^{55}\text{FeCl}^{2+} \rightarrow {}^{56}\text{FeCl}^{2+} + {}^{55}\text{Fe}^{2+}$		2; 2	5.4	5.4	1.00	4

Units of k and K are customary with concentrations in M and time in s. If two numbers are given in the column of "Order", the first number indicates the reaction order of the forward reaction, and the second number for the backward reaction.

References: 1. Laidler (1987, p. 39). 2. Pilling and Seakins (1995, p. 169). 3. Bamford and Tipper (1972, p. 284). 4. Lasaga and Kirkpatrick (1981, p. 23, p. 12). 5. Drever (1997, p. 42).

Algunas soluciones estándar para ecuaciones cinéticas de distinto orden:

Table 1-2. Concentration evolution for elementary reactions

Order	Type of reaction	Reaction rate law	Expression of $\xi(t)$	Linear plot	Half-life ($t_{1/2}$) and mean reaction time (τ)
0	$A \rightarrow C$	$d\xi/dt = k$	$\xi = kt$ $A = A_0 - kt \approx A_0$ $C = C_0 + kt$	$C = C_0 + kt$	$t_{1/2} = \frac{A_0}{2k}$; $\tau = A/k$
1	$A \rightarrow$	$d\xi/dt = kA$	$\xi = A_0(1 - e^{-kt})$; $A = A_0e^{-kt}$ $C = C_0 + A_0(1 - e^{-kt})$	$\ln A = \ln A_0 - kt$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$; $\tau = 1/k$
2	$2A \rightarrow$	$d\xi/dt = kA^2$ $-dA/dt = 2kA^2$	$A = \frac{A_0}{1 + 2kA_0t}$	$1/A = 1/A_0 + 2kt$	$t_{1/2} = \frac{1}{2kA_0}$;
2	$A + B \rightarrow$	$d\xi/dt = kAB$	If $A_0 \neq B_0$, then $\xi = \frac{A_0B_0(q-1)}{(qA_0 - B_0)}$ where $q = e^{-k(B_0-A_0)t}$. $A_0 = A_0 - \xi$; $B = B_0 - \xi$ If $A_0 = B_0$, then $A = B = \frac{B_0}{1 + kB_0t}$	$\ln \frac{A}{B} = \ln \frac{A_0}{B_0} + (A_0 - B_0)kt$ If $A_0 = B_0$, then $1/A = 1/B = 1/B_0 + kt$	$\tau = 1/(2kA)$ If $A_0 = B_0$, then $t_{1/2} = 1/(kA_0)$; if $A_0 \ll B_0$, then: $t_{1/2} = 1/(kB_0)$ for A; if $A_0 \gg B_0$, then $t_{1/2} = 1/(kA_0)$ for B.
3	$3A \rightarrow$	$d\xi/dt = kA^3$ $-dA/dt = 3kA^3$	$\frac{1}{A^2} = \frac{1}{A_0^2} + 6kt$	$\frac{1}{A^2} = \frac{1}{A_0^2} + 6kt$	$t_{1/2} = \frac{1}{2kA_0^2}$; $\tau = 1/(3kA^2)$
3	$2A + B \rightarrow$	$d\xi/dt = kA^2B$ $-dA/dt = 2kA^2B$	If $A_0 \neq 2B_0$, then $kt(A_0 - 2B_0) = \left(\frac{1}{A_0} - \frac{1}{A}\right) + \ln \frac{AB_0}{A_0B}$		
3	$A+B+C \rightarrow$	$d\xi/dt = kABC$			
n	$nA \rightarrow$	$d\xi/dt = kA^n$ $-dA/dt = nkA^n$	$\frac{1}{A^{n-1}} = \frac{1}{A_0^{n-1}} + n(n-1)kt$ $n \neq 0, 1$	$\frac{1}{A^{n-1}} = \frac{1}{A_0^{n-1}} + n(n-1)kt$ $n \neq 0, 1$	$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{n(n-1)kA_0^{n-1}}$ $n \neq 0, 1$

A, B, and C denotes the species, and A , B , and C (italicized) denotes the concentration of the species (i.e., $A=[A]$).
Subscript "0" denotes the initial concentration. ξ is the reaction progress parameter and k is the rate constant.