

Tema 4. Cinética Química

- 1. Introducción**
- 2. Integración de las ecuaciones cinéticas.**
- 3. Determinación de las ecuaciones cinéticas.**
- 4. Mecanismos de reacción.**
- 5. Influencia de la temperatura en las constantes cinéticas.**
- 6. Catálisis.**
- 7. Teoría de las velocidades de reacción.**

Tema 4. Cinética Química

Bibliografía

- I. Tuñón y E. Silla *Química Molecular Estadística*
Síntesis, Madrid, 2008 (**Capítulos 12, 13 y 14**)
- I. Levine *Fisicoquímica (5ª ed.)*
McGraw-Hill, Madrid, 2004 (**Capítulos 17 y 23**)

1. introducción

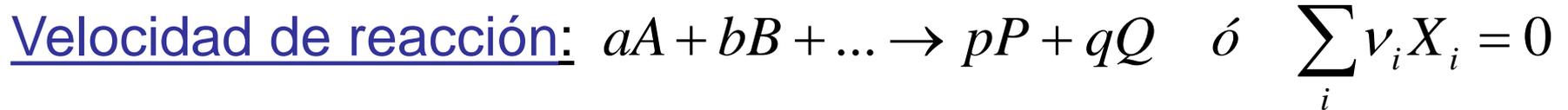
Objetivo:

Conocer cómo cambian con el tiempo las concentraciones de los reactivos y cómo influyen las condiciones termodinámicas en la velocidad de reacción

La mayor parte de las reacciones que estudiaremos transcurren en una única fase homogénea (disolución, mezcla de gases)

Las reacciones heterogéneas están dominadas por fenómenos de superficie

1. Introducción



Coeficientes estequiométricos: $\nu_i > 0$ productos
 $\nu_i < 0$ reactivos

La variación del número de moles: $\frac{dn_i}{\nu_i} = d\xi$ $\xi =$ **grado de avance de la reacción**

La **velocidad de la reacción** química: $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$ Unidades: mol L⁻¹s⁻¹

$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[X_i]}{dt}$ $[X_i] = \frac{n_i}{V}$: concentración molar de los componentes de la reacción

1. Introducción

Ecuaciones cinéticas: La velocidad de muchas reacciones químicas se puede expresar como una ecuación algebraica que incluye la concentración de alguno o de todos sus reactivos:

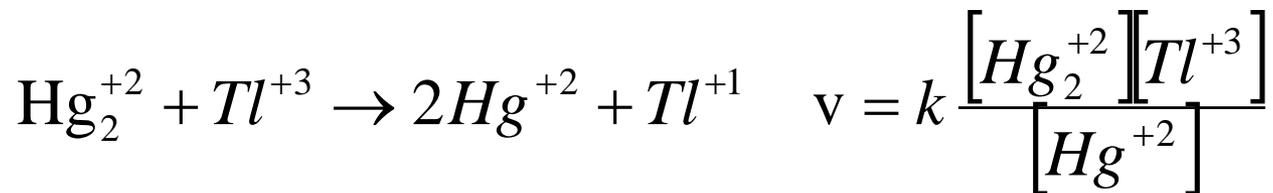
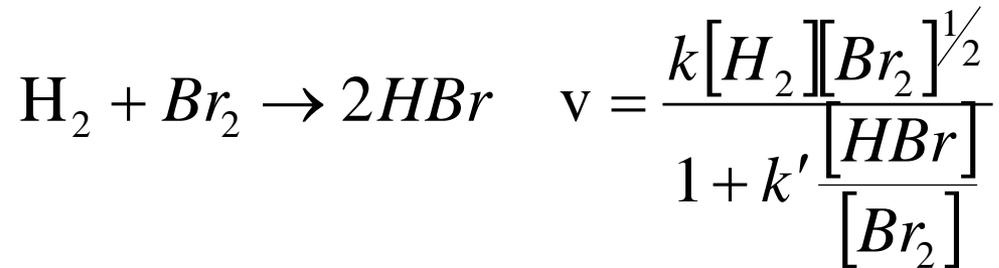
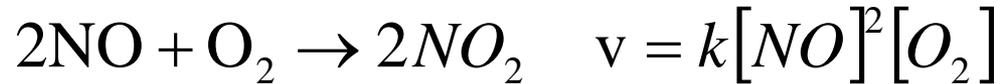
$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta} \dots [L]^{\lambda} = k \prod_i [X_i]^{m_i}$$

Donde:

- **k** es la **constante de velocidad** o constante cinética: $k(P,T)$
- Los m_i ($\alpha, \beta, \dots, \lambda$) son los **órdenes parciales** de la reacción.
- $n = \sum_i m_i = \alpha + \beta + \dots + \lambda$ es el orden global de la reacción.

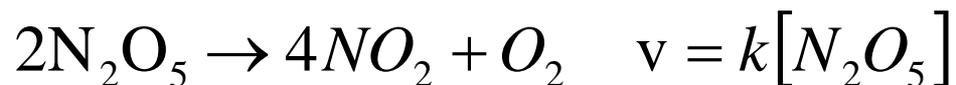
1. Introducción

Ejemplos:



1. Introducción

Ejemplos:

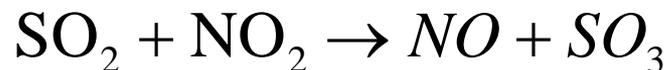


1. Introducción

Mecanismos de reacción: la ecuación cinética no se ajusta a la estequiometría porque la mayoría de las reacciones ocurren realmente a través de una sucesión compleja de etapas que no se reflejan en la ecuación química global. Ejemplo, la oxidación del SO_2



transcurre en dos etapas:



Cada etapa tiene su ecuación cinética, y la más lenta controla la cinética global.

El NO es un catalizador y el NO_2 un **intermedio de reacción**.

- Cada etapa en el mecanismo es una **reacción elemental**.
- Una **reacción simple** contiene una sola etapa elemental.
- Una **reacción compleja** contiene dos o más etapas elementales.

1. Introducción

En la hidrólisis de la sacarosa:



$$v = k[C_{12}H_{22}O_{11}]$$

Es una reacción de *pseudo* primer orden

Los pseudoórdenes se presentan generalmente en reacciones catalíticas

1. Introducción

¿cómo se miden las velocidades de reacción?:

- **Método químico**
- **Métodos físicos** (más exactos y menos laboriosos):
 - a) **La presión en reacciones con gases.**
 - b) **El cambio de volumen en reacciones líquidas con un dilatómetro.**
 - c) **La rotación óptica en las especies ópticamente activas.**
 - d) **La banda espectroscópica de absorción característica de una especie de la reacción.**

¿cómo se mezclan los reactivos?:

- **método estático**
- **método de flujo** (estado estacionario):

2. Integración de las ecuaciones cinéticas

Vamos a examinar las ecuaciones integradas de algunos de los procesos simples más habituales.

Cinética de orden 1:



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

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -ka \int_0^t dt \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_A t \quad \Rightarrow \quad [A] = [A]_0 e^{-k_A t}$$

$[A]_0$: concentración en el instante inicial $t=0$

$[A]$: concentración en un instante cualquiera t

Tiempo de semireacción ($t_{1/2}$) (tiempo de vida media): tiempo requerido para que la concentración inicial se reduzca a la mitad.

Tiempo de vida fraccionario (t_α): tiempo requerido para que la concentración inicial $[A]_0$ se reduzca una cantidad $\alpha[A]_0$.

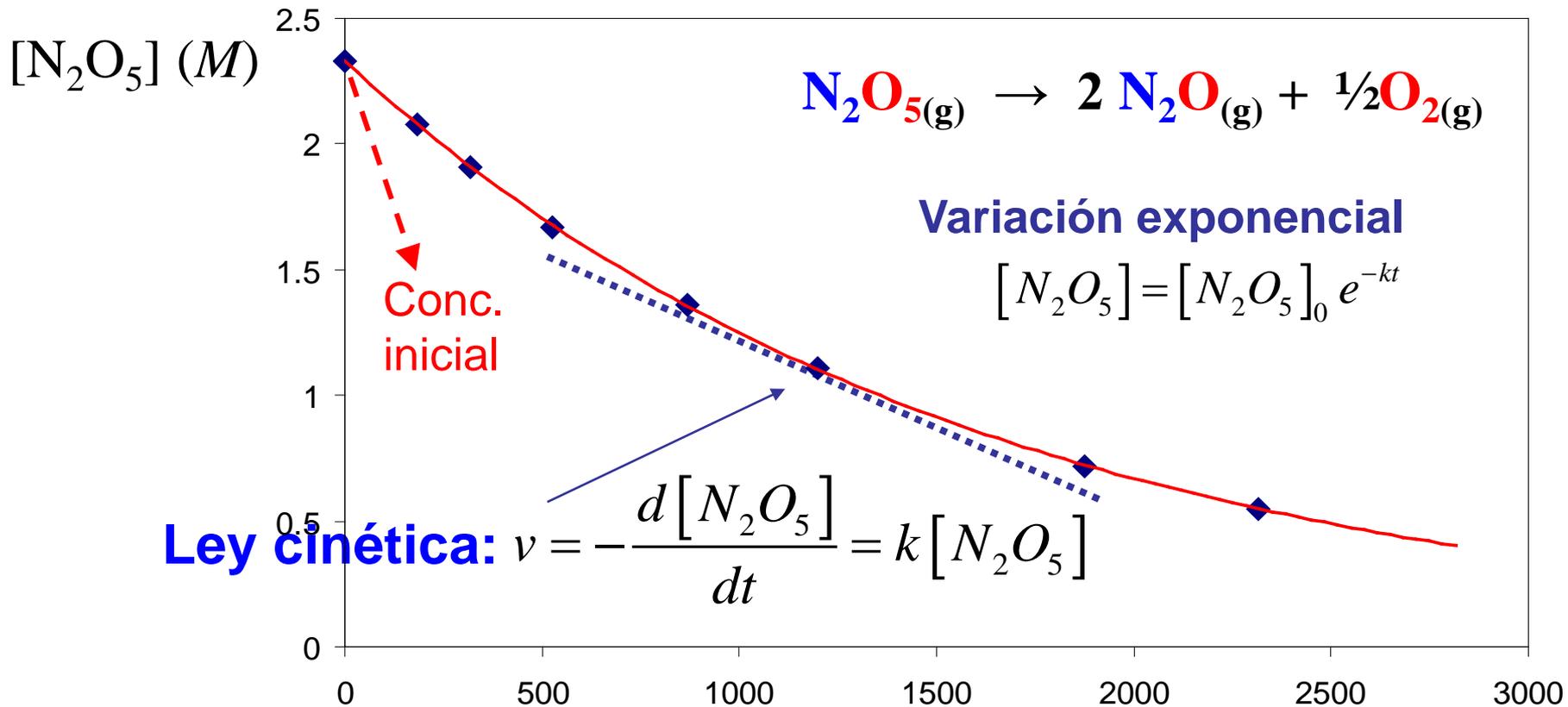
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_A}$$

2. Integración de las ecuaciones cinéticas

Cinética de orden 1:

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

$$[A] = [A]_0 e^{-k_A t}$$

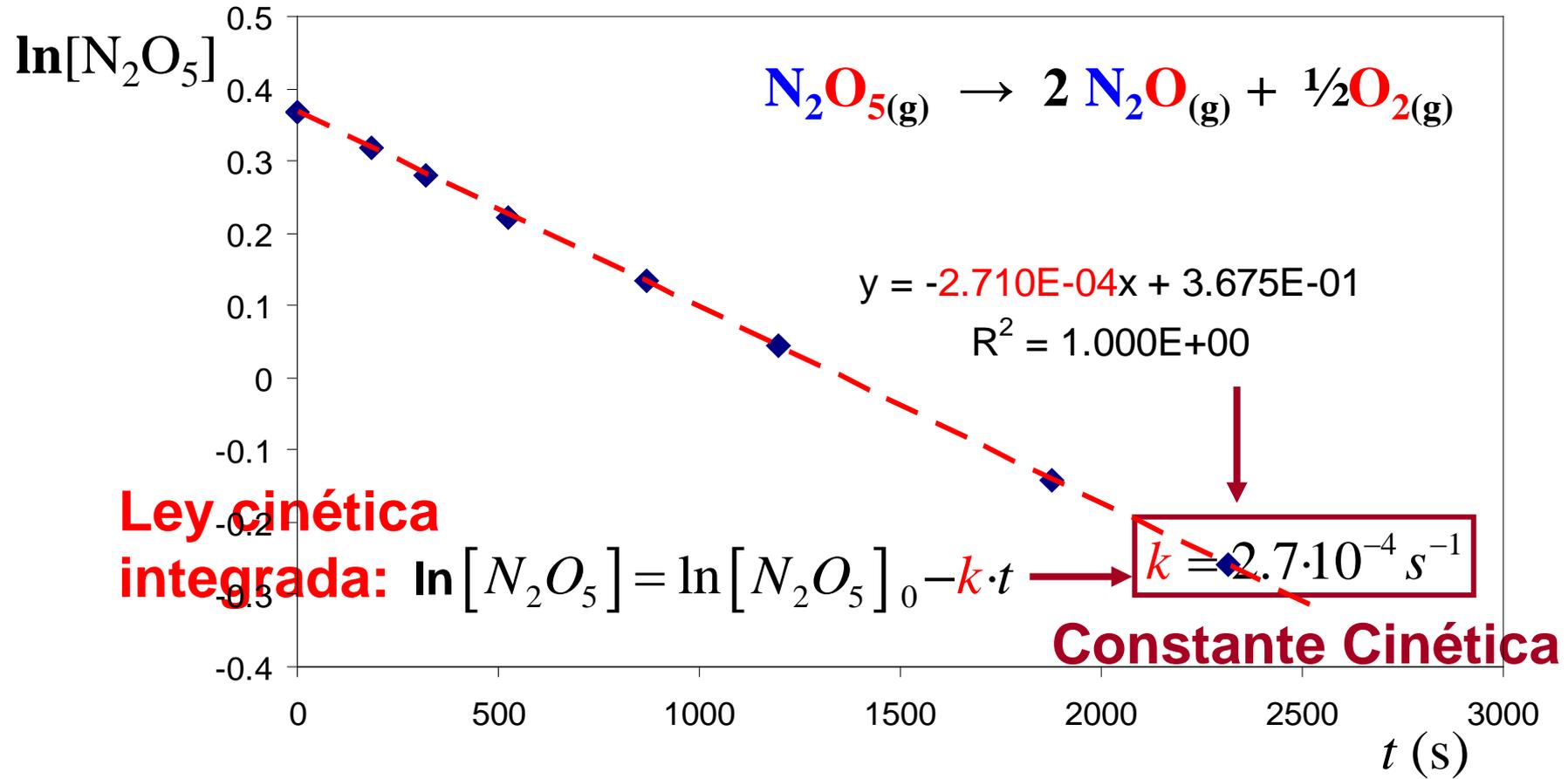


2. Integración de las ecuaciones cinéticas

Cinética de orden 1:

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

$$[A] = [A]_0 e^{-k_A t}$$



2. Integración de las ecuaciones cinéticas

Cinética de orden 2: $aA \longrightarrow \text{Productos}$

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

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k_A \int_0^t dt \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = -k_A t \quad \Rightarrow \quad [A] = \frac{[A]_0}{1 + k_A t [A]_0}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0}$$

2. Integración de las ecuaciones cinéticas

Cinética de orden 2:



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

Para integrar necesitamos relacionar entre sí las concentraciones de ambos reactivos:

$$\frac{b}{a} = \frac{\Delta[B]}{\Delta[A]} = \frac{[B] - [B]_0}{[A] - [A]_0} \Rightarrow [B] = [B]_0 - \frac{b}{a}[A]_0 + \frac{b}{a}[A]$$

$$\frac{1}{a} \int_1^2 \frac{d[A]}{[A][B]} = -k \int_1^2 dt$$

$$\int \frac{1}{x(p + sx)} dx = -\frac{1}{p} \ln \frac{p + sx}{x} \quad \text{para } p \neq 0$$

$$\frac{1}{a} \left[\frac{1}{[B]_0 - \frac{b}{a}[A]_0} \ln \frac{[B]_0 - \frac{b}{a}[A]_0 - \frac{b}{a}[A]}{[A]} \right]_1^2 = k(t_2 - t_1)$$

2. Integración de las ecuaciones cinéticas

Cinética de orden 2:



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

$$\frac{1}{a} \left[\frac{1}{[B]_0 - \frac{b}{a}[A]_0} \ln \frac{[B]_0 - \frac{b}{a}[A] - \frac{b}{a}[A]}{[A]} \right]_1^2 = k(t_2 - t_1)$$

$$\frac{1}{a[B]_0 - b[A]_0} \ln \frac{\frac{[B]}{[A]}}{\frac{[B]_0}{[A]_0}} = kt$$

- La representación de la parte izquierda frente a t da una línea recta de pendiente k
- El concepto de $t_{1/2}$ no es aplicable a la ecuación integrada.
- Si A y B están presentes inicialmente con proporción estequiométrica:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = bkt$$

2. Integración de las ecuaciones cinéticas

Cinética de orden n:



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

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^n} = -k_A \int_0^t dt \quad \Rightarrow \quad [A]^{1-n} = [A]_0^{1-n} + k_A(n-1)t$$

$$\left(\frac{[A]}{[A]_0} \right)^{1-n} = 1 + [A]_0^{1-n} k_A(n-1)t \quad \Rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{[A]_0^{n-1} k_A(n-1)} \quad \text{para } n \neq 1$$

2. Integración de las ecuaciones cinéticas

Ecuaciones integradas de algunas cinéticas simples habituales.

Cinética	Ec. de velocidad	Ec. Integrada	
Orden 0	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k$	$[A] = [A]_0 - akt$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$
Orden 1	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$	$[A] = [A]_0 e^{-akt}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak}$
Orden 2	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$[A]^{-1} = [A]_0^{-1} + akt$	$t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}$
Orden n	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$	$[A]^{1-n} = [A]_0^{1-n} + ak(n-1)t$	$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{ak(n-1)[A]_0^{n-1}}$
Orden 2	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$	$\ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = kt\delta_{ab}, \quad \delta_{ab} = a[B]_0 - b[A]_0$	
Orden 3	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2[B]$	$\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]} + \frac{b}{\delta_{ab}} \ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = -kt\delta_{ab}$	
Orden 3	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A][B][C]$	$\frac{a}{\delta_{ab}\delta_{ac}} \ln \frac{[A]}{[A]_0} + \frac{b}{\delta_{ba}\delta_{bc}} \ln \frac{[B]}{[B]_0} + \frac{c}{\delta_{ca}\delta_{cb}} \ln \frac{[C]}{[C]_0} = -kt$	
...

2. Integración de las ecuaciones cinéticas

Reacciones reversibles de primer orden:



- de primer orden en ambos sentidos: $v_d = k_d[A]$ y $v_i = k_i[C]$
- El coeficiente estequiométrico de A es -1 para la reacción directa y 1 para la reacción inversa.

$$-\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_d = v_d = k_d[A] \quad \text{y} \quad \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_i = v_i = k_i[C]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_d + \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_i = -k_d[A] + k_i[C]$$

$$\ln \frac{[A] - [A]_{eq}}{[A]_0 - [A]_{eq}} = -(k_d + k_i)t \quad \Longrightarrow \quad ([A] - [A]_{eq}) = ([A]_0 - [A]_{eq})e^{-jt}$$

2. Integración de las ecuaciones cinéticas

Reacciones reversibles de primer orden:

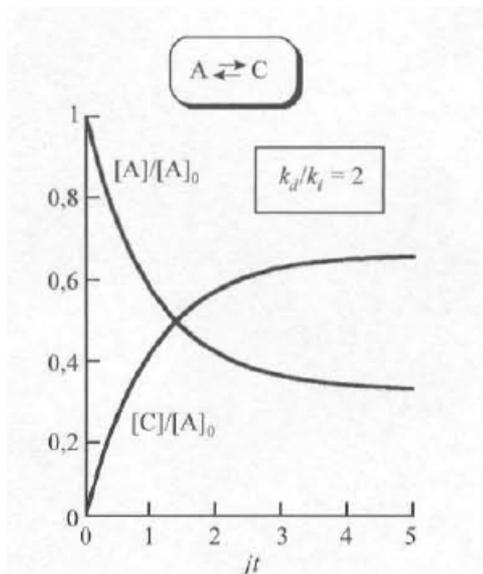


FIGURA 17.2

Concentraciones frente al tiempo para la reacción reversible de primer orden $A \rightleftharpoons C$ con constantes cinéticas directa e inversa k_d y k_i , representadas por $k_d/k_i = 2$. Cuando $t \rightarrow \infty$, $[C]/[A] \rightarrow 2$, que es la constante de equilibrio de la reacción.

$$([A] - [A]_{eq}) = ([A]_0 - [A]_{eq})e^{-jt}$$

2. Integración de las ecuaciones cinéticas

Reacciones Consecutivas de primer orden:



- Ambas reacciones son de primer orden: $v_1 = k_1[A]$ y $v_2 = k_2[B]$
- Las velocidades con las que varía [B] debido a la primera y segunda reacción:

$$\left(\frac{d[B]}{dt}\right)_1 = k_1[A] \quad \text{y} \quad \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_2 = -k_2[B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_1 + \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_2 = k_1[A] - k_2[B]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad ; \quad \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad ; \quad \frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

2. Integración de las ecuaciones cinéticas

Reacciones Consecutivas de primer orden: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad ; \quad \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad ; \quad \frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

Suponemos que a $t=0$ sólo hay A: $[A]_0 \neq 0$; $[B]_0 = 0$; $[C]_0 = 0$

Tenemos tres ecuaciones diferenciales acopladas:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad \longrightarrow \quad [A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

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

[C]? ... principio de conservación de la materia:

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C] \quad \longrightarrow \quad [C] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$$

2. Integración de las ecuaciones cinéticas

Reacciones Competitivas de primer orden:



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

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A] = k_1[A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} \quad \Longrightarrow \quad [C] = \frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[A] = k_2[A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} \quad \Longrightarrow \quad [D] = \frac{k_2[A]_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

2. Integración de las ecuaciones cinéticas

Reacciones Competitivas de primer orden:



$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} \quad [C] = \frac{k_1[A]_0}{k_1+k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \quad [D] = \frac{k_2[A]_0}{k_1+k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

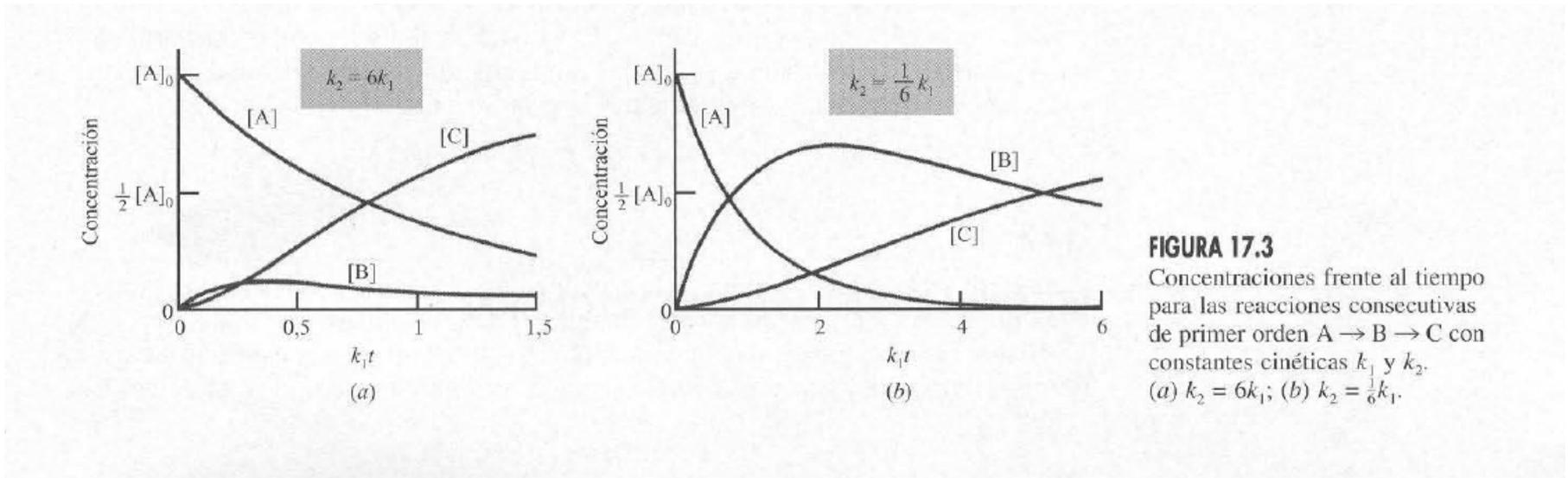


FIGURA 17.3
 Concentraciones frente al tiempo para las reacciones consecutivas de primer orden $A \rightarrow B \rightarrow C$ con constantes cinéticas k_1 y k_2 .
 (a) $k_2 = 6k_1$; (b) $k_2 = \frac{1}{6}k_1$.

3. Determinación de las ecuaciones cinéticas

Tratamiento de los datos cinéticos: A partir de las mediciones de la concentración en función del tiempo se puede determinar el orden de la reacción y la constante de velocidad.

a) Método del semiperiodo de reacción:

- Se aplica a cinéticas de la forma: $v = k[A]^n$

$$\log t_{1/2} = \log \frac{\ln 2}{k_A} \quad \text{para } n = 1$$

$$\log t_{1/2} = \log \frac{2^{n-1} - 1}{k_A (n-1)} - (n-1) \log [A]_0 \quad \text{para } n \neq 1$$

- La representación $\log t_{1/2}$ vs $\log [A]_0$ da una recta con pendiente $n-1$

3. Determinación de las ecuaciones cinéticas

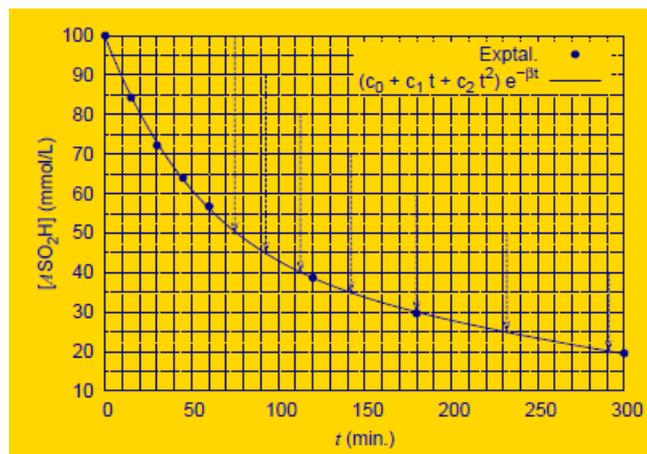
a) Método del semiperiodo de reacción:

Ej: Para la reacción ($A = p$ -tolueno)



realizada en solución de ácido acético a 70°C se han medido las siguientes concentraciones y tiempos de reacción:

$[\text{ASO}_2\text{H}]$ (mmol/L)	100	84.3	72.2	64.0	56.8	38.7	29.7	19.6
t (min)	0	15	30	45	60	120	180	300



Interpolación de los datos experimentales y obtención de los tiempos de semirreacción.

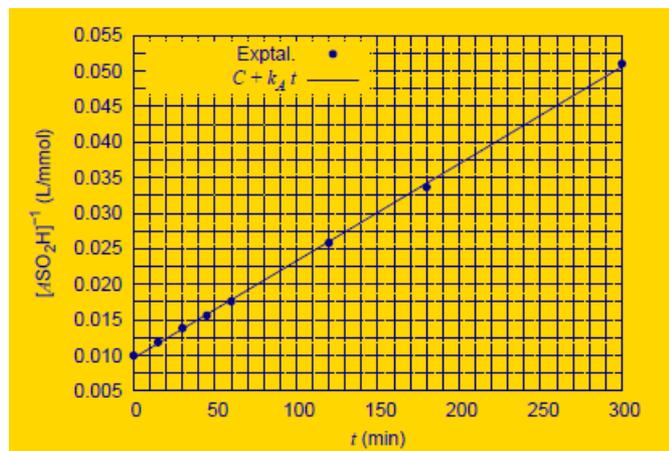
3. Determinación de las ecuaciones cinéticas

a) Método del semiperiodo de reacción:

La representación gráfica de estos datos (Pag. 329) nos ha permitido componer la siguiente tabla de valores de $t_{1/2}$

$[ASO_2H]$ (mmol/L)	100 → 50	90 → <input type="text"/>	40	70 → 35	60 → 30	50 → 25	40 → 20	
$t_{1/2}$ (min)	76	83	<input type="text"/>	93	108	128	157	178

Los valores de $\log(t_{1/2}/\text{min})$ frente a $\log([ASO_2H]/\text{mmol L}^{-1})$ se ajustan razonablemente a una recta, de donde obtenemos $n = 1.97 \pm 0.04$, es decir, una cinética de segundo orden. Una vez identificado el orden 2, una representación de $[A]^{-1}$ frente a t debería dar una recta de pendiente $k_A = ak$. En este caso, un ajuste de mínimos cuadrados proporciona $k_A = 0.0001365(13) \text{ mmol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$.



Ajuste para la obtención de $k_A = ak$.

3. Determinación de las ecuaciones cinéticas

b) Método de representación de Powell:

- Se aplica a cinéticas de la forma: $v = k[A]^n$
- Se definen los parámetros adimensionales α y Φ (α es la fracción de A sin reaccionar):

$$\alpha \equiv \frac{[A]}{[A]_0} \quad ; \quad \phi = k_A [A]_0^{n-1} t$$

$$\left(\frac{[A]}{[A]_0} \right)^{1-n} = 1 + [A]_0^{1-n} k_A (n-1)t \quad \Rightarrow \quad \alpha^{1-n} - 1 = (n-1)\phi \quad \text{para } n \neq 1$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_A t \quad \Rightarrow \quad \alpha = e^{-\phi} \quad \text{para } n = 1$$

De acuerdo con estas ecuaciones se puede construir unas representaciones gráficas Universales de α vs $\log \Phi$

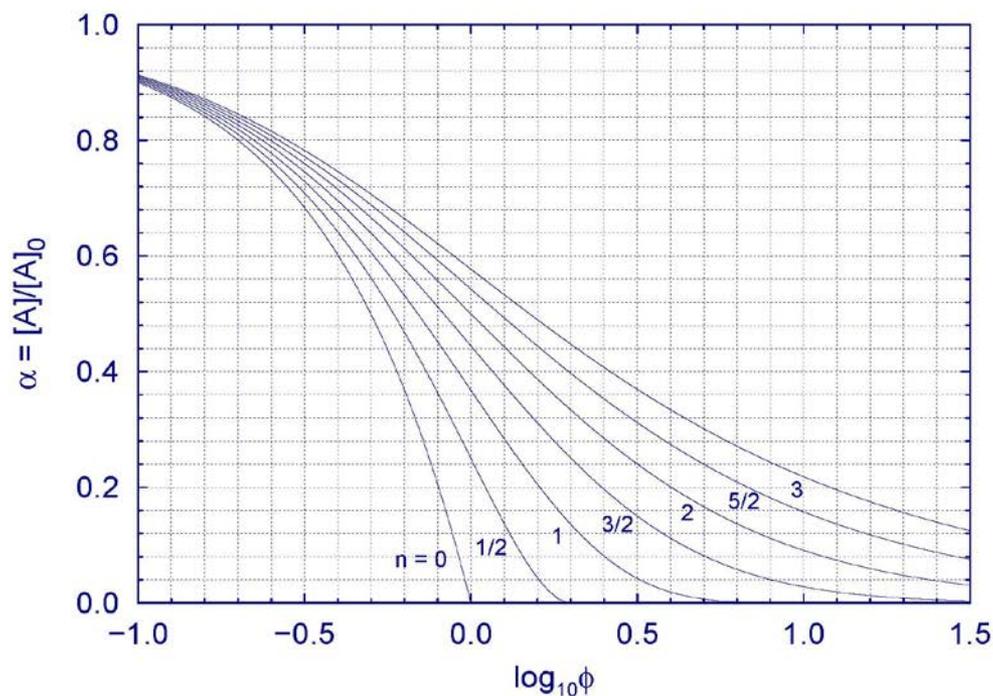
3. Determinación de las ecuaciones cinéticas

$$\alpha^{1-n} - 1 = (n-1)\phi \quad \text{para } n \neq 1$$

$$\alpha = e^{-\phi} \quad \text{para } n = 1$$

de acuerdo con estas ecuaciones se puede construir unas representaciones **gráficas universales** de α vs $\log \Phi$

Fig. Curvas universales de Powell.



3. Determinación de las ecuaciones cinéticas

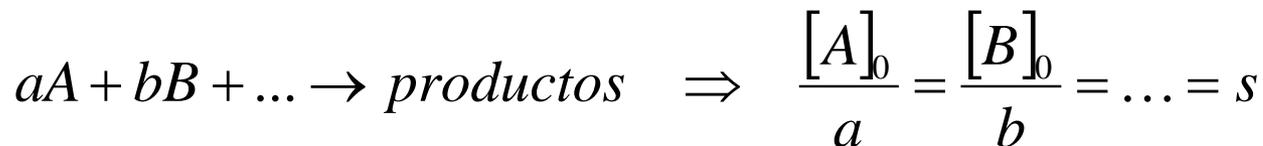
Obtención del orden global:

Los dos métodos anteriores pueden utilizarse para determinar el orden global

De una reacción general del tipo:



para ello realizamos un experimento en el que las concentraciones iniciales de los reactivos estén en proporción a sus coeficiente estequiométricos



de este modo a lo largo de la reacción se mantiene:

$$\frac{\xi}{V} = \frac{\Delta[A]}{-a} = \frac{\Delta[B]}{-b} = \dots \quad \Rightarrow \quad [A] = [A]_0 - a \frac{\xi}{V} = a \left(s - \frac{\xi}{V} \right); [B] = b \left(s - \frac{\xi}{V} \right); \dots$$

y en la ecuación cinética tendremos:

$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta} \dots = k \left\{ a \left(s - \frac{\xi}{V} \right) \right\}^{\alpha} \left\{ b \left(s - \frac{\xi}{V} \right) \right\}^{\beta} \dots =$$

$$= ka^{\alpha}b^{\beta} \dots \left(s - \frac{\xi}{V} \right)^{\alpha+\beta+\dots} = ka^{\alpha}b^{\beta} \dots \left(\frac{[A]}{a} \right)^n = k'[A]^n$$

La cinética de este Experimento es de pseudo orden n en A

3. Determinación de las ecuaciones cinéticas

c) Método de la velocidad inicial:

- Se basa en la realización de varios experimentos en los que se mide la velocidad inicial (v_0) de la reacción para diferentes concentraciones iniciales de todos los reactivos:

$$\log v_0 = \log k + \alpha \log[A]_0 + \beta \log[B]_0 + \dots$$

α se puede determinar fácilmente con dos o más mediciones en las que varíe $[A]_0$ manteniendo constantes las concentraciones iniciales de los restantes reactivos

¿Cómo se determinar v_0 ? ...

midiendo $v(t)$ en los instantes iniciales y extrapolando a $t = 0$

d) Método del aislamiento:

- Se basa en realizar una secuencia controlada de experimentos. Para determinar α se parte $[A]_0$ mucho más pequeñas que el resto de los reactivos, De manera que la concentración de todos los demás reactivos se considere cte:

$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta \dots \Rightarrow v = k'[A]^\alpha$$

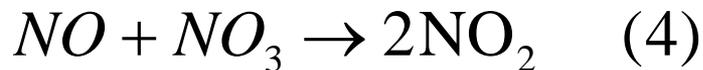
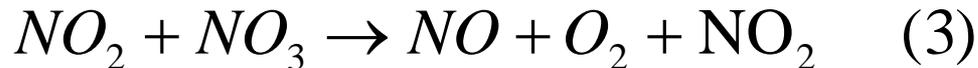
La cinética es de pseudo orden α en el reactivo A

4. Mecanismos de reacción

- Una **reacción compleja** (compuesta) ocurre como resultado de la superposición de dos o más etapas simples. Ejemplo:



En la descomposición se producen las siguientes etapas:



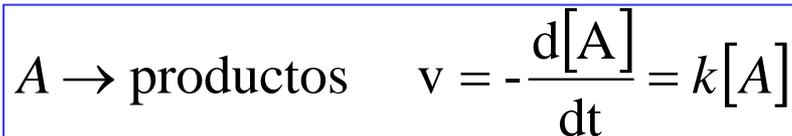
$$(1) = 2(2) + (3) + (4)$$

Los **números estequiométricos** de las etapas (2), (3) y (4) son 2, 1 y 1, respectivamente

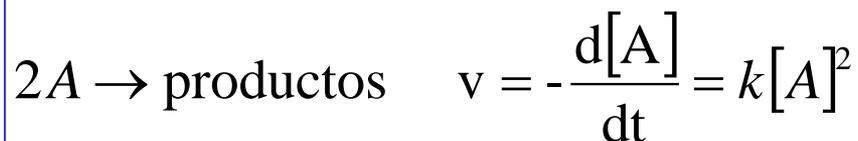
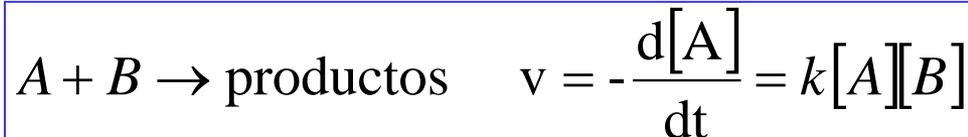
4. Mecanismos de reacción

- Una **reacción elemental** es aquella que no se puede descomponer en etapas más sencillas. La ecuación cinética depende de la concentración de **todos** los reactivos y los ordenes parciales coinciden con los coeficientes estequiométricos de cada componente.
- **Molecularidad** (número de moléculas que reaccionan en una etapa elemental) es equivalente a orden de reacción.

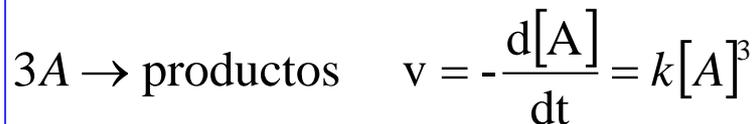
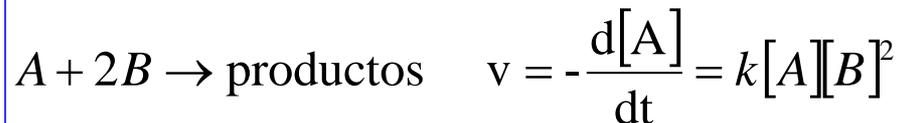
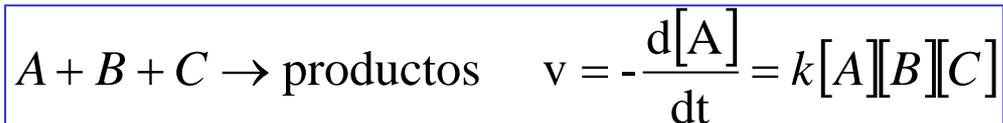
Reacciones **unimoleculares** :



Reacciones **bimoleculares** :



Reacciones **trimoleculares** :

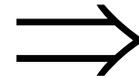


4. Mecanismos de reacción

El **mecanismo** propuesto debe cumplir la **ecuación cinética** observada

Ecuaciones diferenciales
de un mecanismo de varias etapas
(ecuaciones diferenciales acopladas)

Muy difícil



Ecuación cinética

Suele utilizarse un método aproximado para
determinar la ecuación cinética

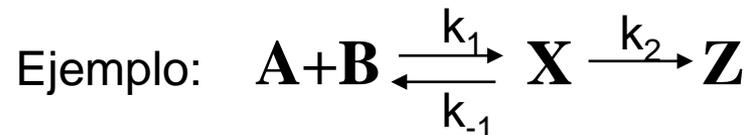
A partir de las etapas del mecanismo de reacción:

- a) Método de la etapa limitante.
- b) Método del estado estacionario.

4. Mecanismos de reacción

a) Aproximación de la etapa limitante:

- En una reacción es muy frecuente que exista una etapa más lenta que el resto y que domina la velocidad global del proceso.



- Si $k_2 \gg k_1$ la primera reacción actúa como limitante, X se descompone en Z mucho más rápidamente de lo que se forma. La velocidad global está determinada por la Concentración de los reactivos iniciales:

$$v = \frac{d[Z]}{dt} = k_1[A][B]$$

- Si $k_2 \ll k_{-1}$ la primera reacción alcanza el equilibrio y la reacción limitante es la conversión del intermedio en el producto final:

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

$$K_C = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[X]}{[A][B]}$$

- Esta aproximación es útil en mecanismos con varios equilibrios y una etapa lenta no reversible

4. Mecanismos de reacción

b) Aproximación del estado estacionario:

- Se basa en suponer que la concentración de los compuestos intermedios de la reacción permanece constante.
- En general, sólo se aplica al caso de intermedios con concentración muy baja o casi constante comparada con la del resto de reactivos.

Ejemplo, para el caso de dos reacciones consecutivas de primer orden:



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

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \approx 0 \Rightarrow [B]_{EE} = \frac{k_1}{k_2} [A] = \frac{k_1}{k_2} [A]_0 e^{-k_1 t}$$

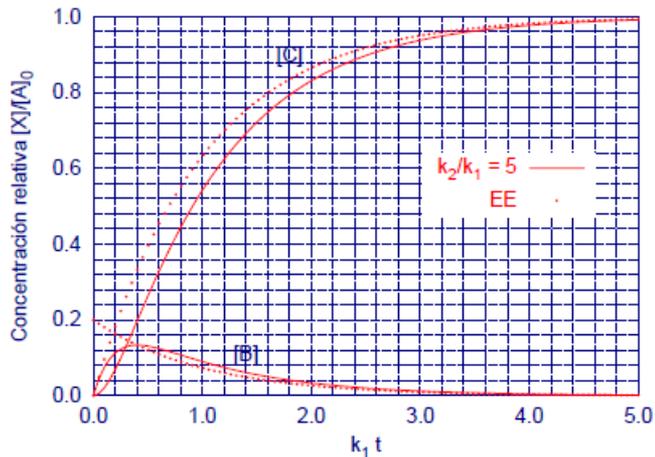
$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \approx k_1[A]_0 e^{-k_1 t} \Rightarrow [C]_{EE} = [C]_0 + [A]_0 (1 - e^{-k_1 t})$$

4. Mecanismos de reacción

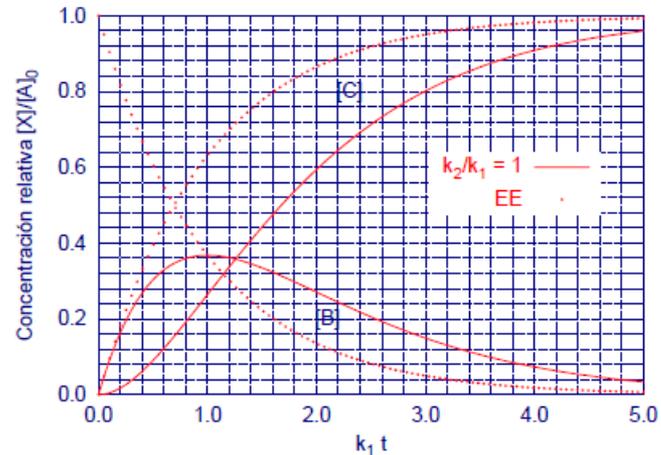
b) Aproximación del estado estacionario:

La comparación de esta aproximación con la solución exacta da resultados razonables para un sistema cinético con $k_2 \gg k_1$

Comparación entre la solución exacta (líneas continuas) y la obtenida con la aproximación del estado estacionario (líneas punteadas).



La aproximación del estado estacionario puede dar buenos resultados si $k_2 \gg k_1$. Los principales errores corresponden a la concentración del compuesto intermedio en los primeros instantes.



A cambio, la aproximación del estado estacionario puede dar lugar a resultados tremendamente erróneos si sus condiciones de aplicación no se cumplen.

4. Mecanismos de reacción

Ecuación cinética $\xRightarrow{?}$ mecanismo

Reglas para encontrar mecanismos:

1.- a) Si la ecuación cinética es del tipo: $v = k[A]^\alpha [B]^\beta \dots [L]^\lambda$
donde $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ son enteros positivos, la composición de los reactivos
En la etapa limitante es: $\alpha A + \beta B + \dots + \lambda L$

1.- b) Si la ecuación cinética es del tipo: $v = k \frac{[A]^\alpha [B]^\beta \dots [L]^\lambda}{[M]^\mu [N]^\nu \dots [R]^\rho}$

donde $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \mu, \nu, \dots, \rho$ son enteros positivos, la composición de los reactivos
En la etapa limitante es: $\alpha A + \beta B + \dots + \lambda L - \mu M - \nu N - \dots - \rho R$

Siendo las especies $\mu M, \nu N, \dots, \rho R$ productos en el equilibrio que precede
A la etapa limitante y por lo tanto no participan en esta etapa.

4. Mecanismos de reacción

Reglas para encontrar mecanismos:

- 2.- Si el orden con respecto al disolvente (S) es desconocido, la composición de los reactivos en la etapa limitante es: $\alpha A + \beta B + \dots + \lambda L - \mu M - \nu N - \dots - \rho R + x S$, donde la ecuación cinética es la prevista según la regla 1b y x puede ser $0, \pm 1, \pm 2, \dots$
- 3.- Si la ecuación cinética tiene el factor $[B]^{1/2}$, el mecanismo implica el Desdoblamiento de la molécula en dos sustancias antes de la etapa limitante.
- 4.- Una ecuación cinética con una suma de términos en el denominador indica Un mecanismo con uno o más intermedios, a los que se les puede aplicar la aproximación del estado estacionario.
- 5.- Las reacciones elementales son en general unimoleculares o bimoleculares, Raramente trimoleculares y nunca con molecularidad superior a 3.

4. Mecanismos de reacción

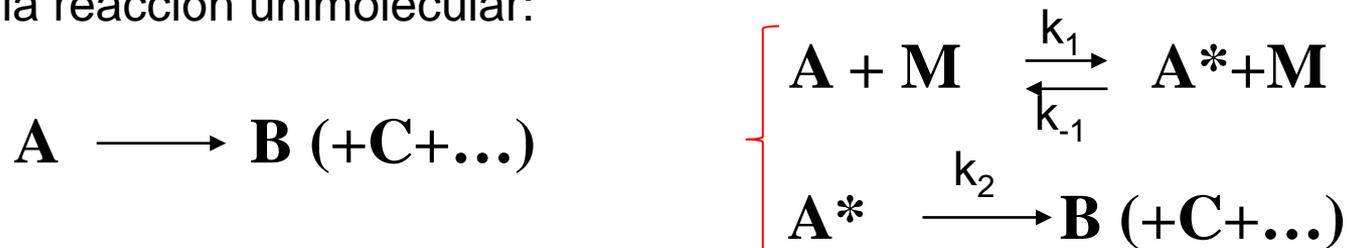
Mecanismo Lindemann de las reacciones unimoleculares (1922):



Ejemplos: a) isomerizaciones: $\text{cis-CHCl=CHCl} \rightarrow \text{trans-CHCl=CHCl}$

b) descomposición: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HI}$

- Propone el siguiente mecanismo para explicar la reacción unimolecular:

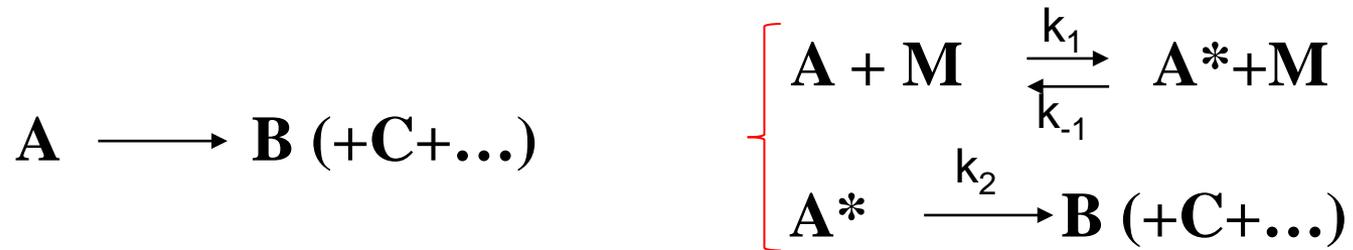


La velocidad de reacción es: $v = \frac{d[B]}{dt} = k_2[A^*]$

Aplicando la aproximación del estado estacionario a A^* :

$$v = \frac{d[A^*]}{dt} = 0 = k_1[M][A] - k_{-1}[M][A^*] - k_2[A^*] \Rightarrow [A^*] = \frac{k_1[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2}$$

4. Mecanismos de reacción



$$[\mathbf{A}^*] = \frac{k_1[\mathbf{A}][\mathbf{M}]}{k_{-1}[\mathbf{M}] + k_2}$$

sustituyendo en $v = k_2[\mathbf{A}^*]$

$$v = \frac{k_2 k_1 [\mathbf{A}][\mathbf{M}]}{k_{-1}[\mathbf{M}] + k_2}$$

dos casos límite

a) si $k_{-1}[\mathbf{M}] \gg k_2 \Rightarrow v = \frac{k_2 k_1 [\mathbf{A}]}{k_{-1}}$ Límite de alta presión

b) si $k_{-1}[\mathbf{M}] \ll k_2 \Rightarrow v = k_1 [\mathbf{A}][\mathbf{M}]$ Límite de baja presión

4. Mecanismos de reacción

La constante experimental unimolecular k_{uni} se define por $v = k_{\text{uni}}[A]$:

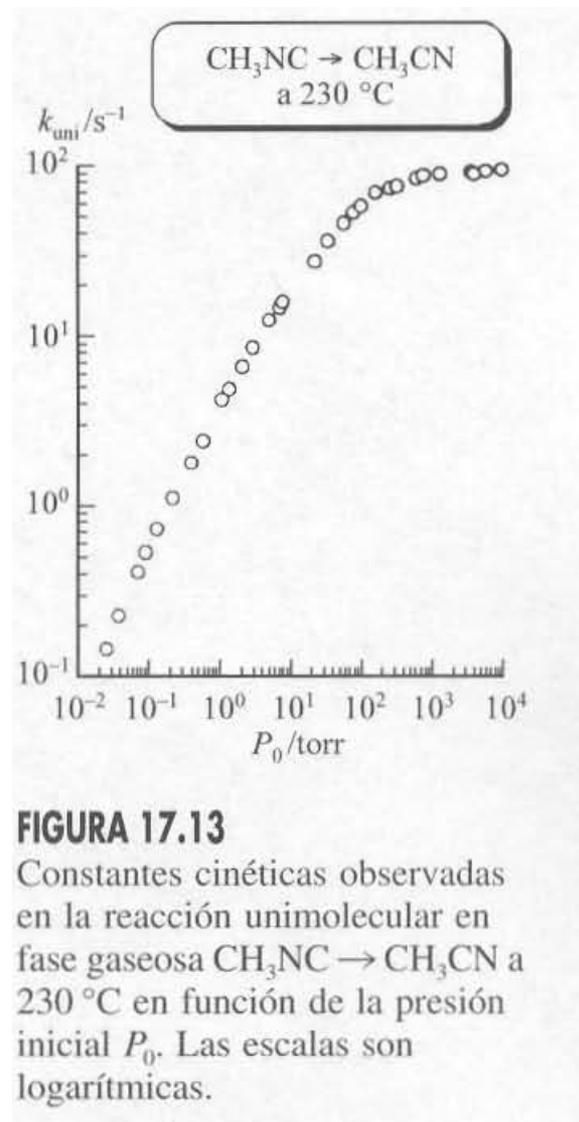
$$k_{\text{uni}} = \frac{k_2 k_1 [M]}{k_{-1} [M] + k_2} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + \frac{k_2}{[M]}}$$

- El límite de alta presión de k_{uni} :

$$k_{\text{uni}} \equiv k_{\text{uni}, P=\infty} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}$$

- La expresión de Lindemann predice un comportamiento lineal de $1/k_{\text{uni}}$ vs $1/P_0$:

$$\frac{1}{k_{\text{uni}}} = \frac{k_{-1}}{k_2 k_1} + \frac{1}{k_1 [M]}$$



5. Influencia de la T en las constantes cinéticas

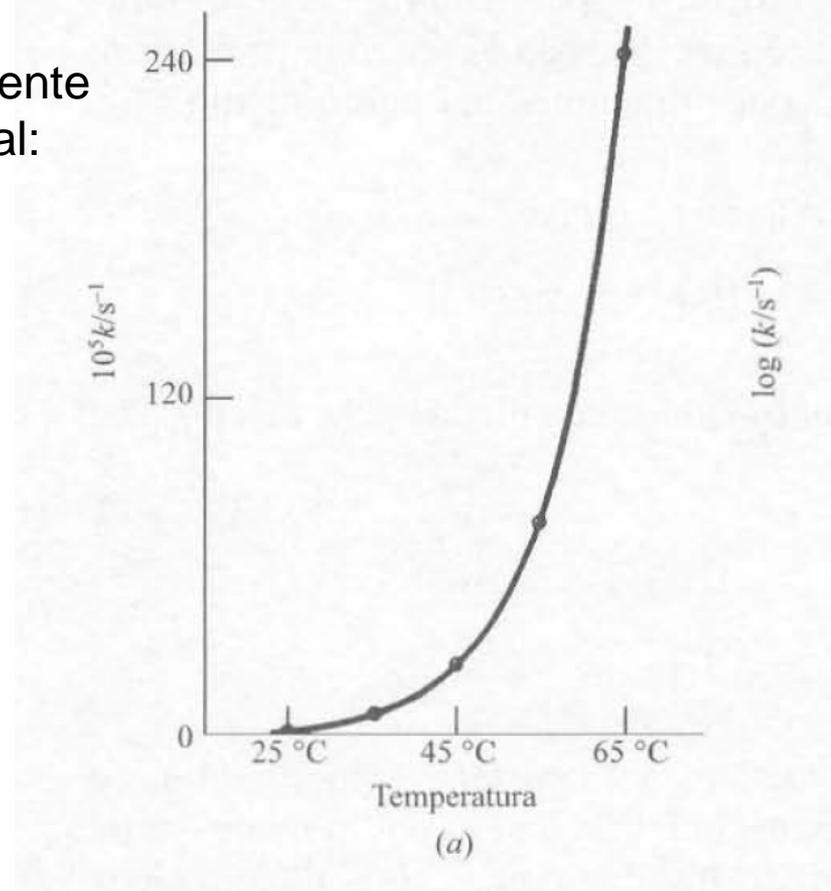
La constante de velocidad k depende fuertemente de la temperatura, siguiendo la ley exponencial:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Ecuación de Arrhenius

A: factor preexponencial

E_a : Energía de activación



(a) Constantes de velocidad frente a la temperatura para la reacción de primer orden de descomposición
 $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$.

- Propuesta en 1884 por van't Hoff
- Interpretación microscópica en 1889 por Svante Arrhenius

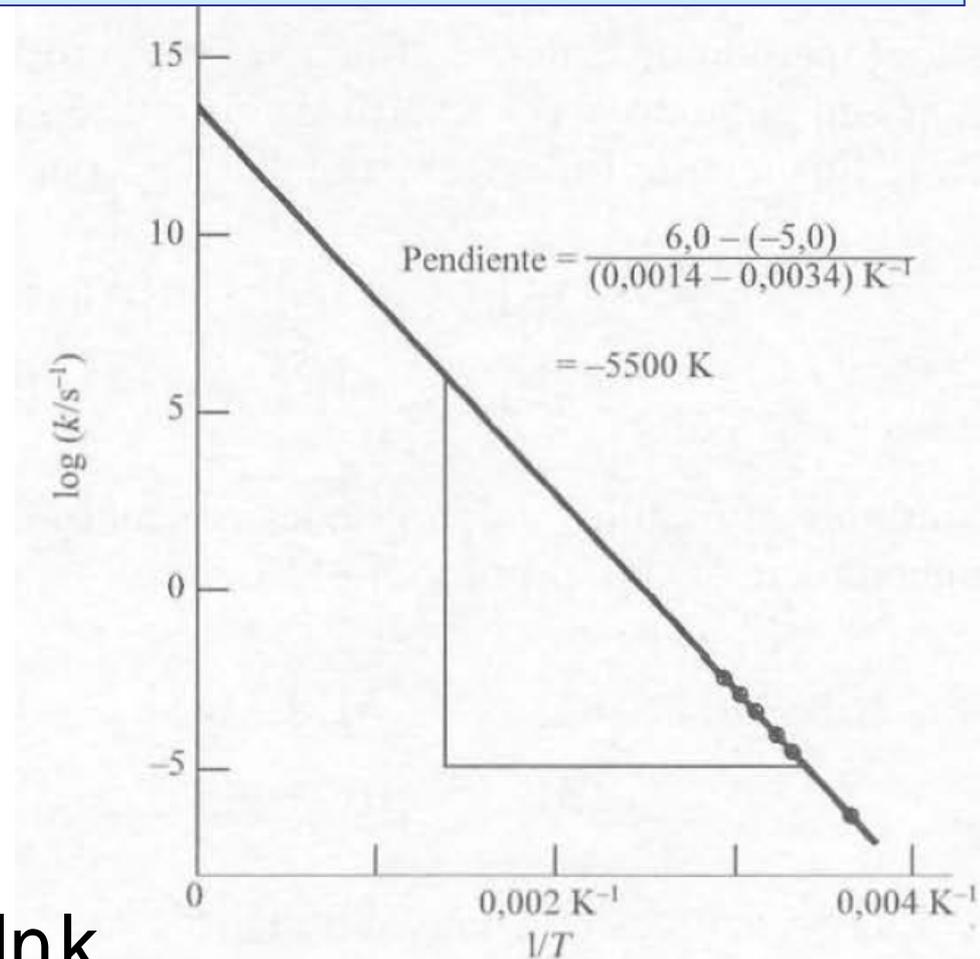
5. Influencia de la T en las constantes cinéticas

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{ó}$$

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303RT}$$

$$E_a = -R \frac{d \ln k_r}{d(1/T)} = RT^2 \frac{d \ln k_r}{dT}$$



(b) Gráfico tipo Arrhenius de $\log_{10} k$ frente a $1/T$ para dicha reacción. Véase la gran extrapolación que es necesaria para calcular A.

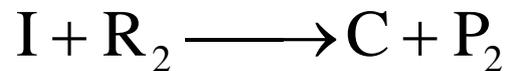
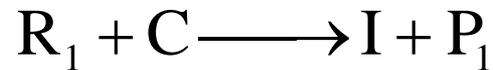
5. Influencia de la T en las constantes cinéticas

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

- La ecuación de Arrhenius resulta satisfactoria para **casi todas** las reacciones homogéneas elementales y muchas reacciones complejas.
- La reacción química se produce mediante la **colisión** de las moléculas de los reactivos.
- La **Ley de distribución de Maxwell-Boltzmann** proporciona las velocidades moleculares.
- La **energía de activación** se explica suponiendo que las moléculas deben alcanzar una energía mínima en la colisión para lograr que la reacción se produzca.

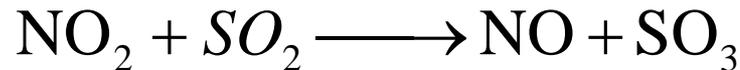
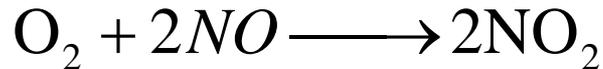
6. Catálisis

- **Catalizador:** sustancia que aumenta la velocidad de reacción y que se recupera al final de la reacción.
- Un catalizador suministra un mecanismo alternativo más rápido.



R_1 y R_2 : reactivos
 P_1 y P_2 : productos
I: intermedio
C: catalizador

Ejemplo:



- **Catálisis homogénea:** La reacción catalizada se produce en una fase.
- **Catálisis heterogénea:** La reacción catalizada se produce en la interfase entre dos fases.

6. Catálisis

- Un catalizador no puede alterar la constante de equilibrio de la reacción. La constante de equilibrio es independiente del mecanismo.



- La ecuación cinética para una reacción catalizada frecuentemente adopta la forma:

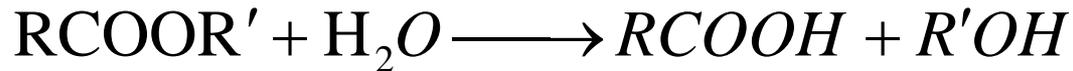
$$v = k_0 [A]^\alpha [B]^\beta \dots [L]^\lambda + k_{cat} [A]^{\alpha'} [B]^{\beta'} \dots [L]^{\lambda'} [cat]^\sigma$$

- En general, el orden con respecto al catalizador es 1.
- Si E_a disminuye mucho, el primer término es despreciable.

6. Catálisis

Reacción autocatalítica: Un producto acelera la reacción.

- La hidrólisis de esteres catalizada por H_3O^+ :



Los H_3O^+ de la disociación del ácido aumenta $[\text{H}_3\text{O}^+]$ y esto tiende a acelerar la reacción.

- En la reacción elemental:



durante la reacción la concentración de A aumenta, lo que aumenta la velocidad de reacción y acelera la producción de A, que es a la vez, reactivo y producto.

Inhibidor (catalizador negativo): una sustancia que disminuye la velocidad de una reacción cuando se añade en pequeñas cantidades.

6. Catálisis

Catálisis enzimática: es de tipo homogéneo y domina el comportamiento de los sistemas biológicos.

- El catalizador (**enzima**) actúa de manera específica sobre un reactivo (**sustrato**)
- Concentraciones muy pequeñas de enzima son suficientes para producir una actividad catalítica enorme sobre grandes cantidades de sustrato.
- El sustrato se enlaza a un **centro activo** de la enzima y forma un complejo ES.

Mecanismo de Michaelis-Menten de la catálisis enzimática:



Podemos aplicar la aproximación del estado estacionario:

$$0 \approx \frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] + k_{-2}[E][P]$$

6. Catálisis

Mecanismo de Michaelis-Menten



$$0 \approx \frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] + k_{-2}[E][P]$$

Cómo $[E]_0 = [E] + [ES]$ entonces,

$$[ES]_{EE} = \frac{k_1[S] + k_{-2}[P]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S] + k_{-2}[P]} [E]_0$$

$$v = \frac{k_2 k_1 [S] - k_2 k_{-2} [P]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S] + k_{-2} [P]} [E]_0$$

6. Catálisis

Mecanismo de Michaelis-Menten



$$v = \frac{k_2 k_1 [S] - k_{-1} k_{-2} [P]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S] + k_{-2} [P]} [E]_0$$

- Velocidad inicial:

$$[P]=0 \text{ y } [S] = [S]_0$$

k_M : cte de Michaelis

$$k_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

$$v_0 = \frac{k_2 [S]_0 [E]_0}{k_M + [S]_0}$$

Ecuación de Michaelis-Menten

$$\frac{1}{v_0} = \frac{k_M}{k_2 [S]_0 [E]_0} + \frac{1}{k_2 [E]_0}$$

Ecuación de Lineweaver-Burk

6. Catálisis

Mecanismo de Michaelis-Menten



$$\frac{1}{v_0} = \frac{k_M}{k_2[S]_0[E]_0} + \frac{1}{k_2[E]_0}$$

**Ecuación de
Lineweaver-Burk**

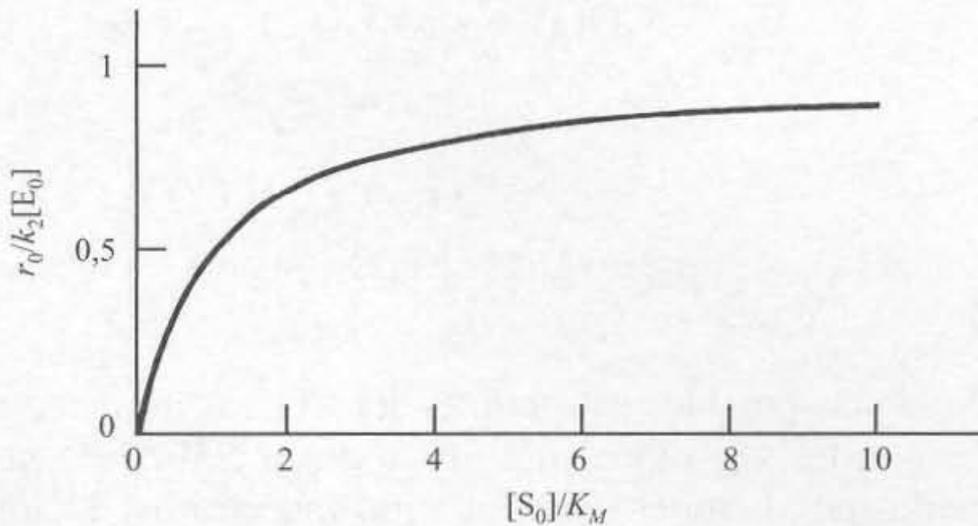


FIGURA 17.21

Velocidad inicial frente a concentración inicial de sustrato para el mecanismo de Michaelis-Menten.

7. Teoría de las velocidades de reacción

7.1.- Teoría de Colisiones

- i) Describimos las moléculas como Esferas Rígidas de diámetro d
- ii) Para que haya reacción debe producirse colisión entre B y C
- iii) Suponemos válida la Distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann

Si toda colisión fuera efectiva (es decir, diera lugar a reacción)

$$-\frac{1}{V} \frac{dN_C}{dt} = Z_{BC} = \sigma \langle v_{BC} \rangle \frac{N_B}{V} \frac{N_C}{V} \quad \sigma = \pi d_{BC}^2$$

$$-\frac{N_A}{V} \frac{dn_C}{dt} = \sigma \langle v_{BC} \rangle N_A^2 \frac{n_B}{V} \frac{n_C}{V} \quad \Rightarrow \quad -\frac{d[C]}{dt} = \sigma \langle v_{BC} \rangle N_A [B][C]$$

$$k_r = \sigma \langle v_{BC} \rangle N_A = \sigma \left[\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_B} + \frac{1}{M_C} \right) \right]^{1/2} N_A$$

7. Teoría de las velocidades de reacción

7.1.- Teoría de Colisiones

iv) Sólo las colisiones con ε suficiente son efectivas

$$k_r = \sigma N_A \langle v_{BC} \rangle$$

$$k_r(\varepsilon) = \sigma(\varepsilon) N_A \langle v_{BC} \rangle$$

La magnitud
macroscópica
es un promedio

$$\Rightarrow k_r = \int_0^{\infty} N_A \sigma(\varepsilon) \langle v_{BC} \rangle G(\varepsilon) d\varepsilon$$

Modelos Teoría Cinética de Gases

$$G(\varepsilon) = 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

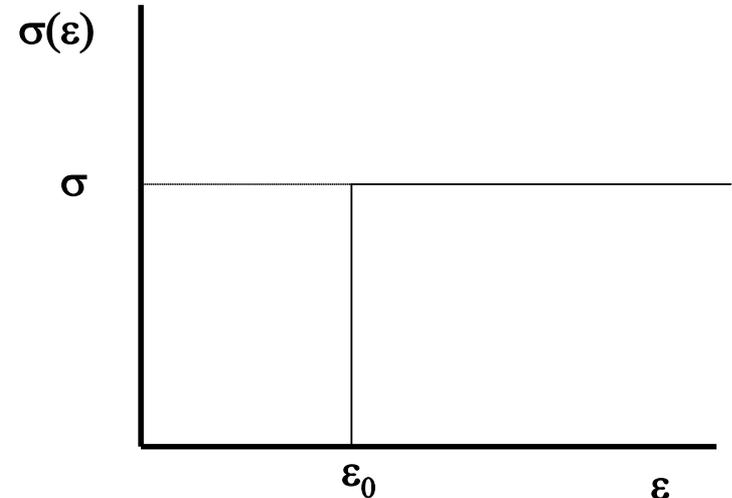
$$\varepsilon = \frac{1}{2} \mu \langle v_{BC} \rangle^2$$

$$k_r = \left(\frac{8}{\pi \mu kT} \right)^{1/2} N_A \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon}{kT} \sigma(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon$$

7. Teoría de las velocidades de reacción

7.1.- Teoría de Colisiones

$$\left. \begin{array}{l} \sigma(\varepsilon) = 0 \quad \forall \quad \varepsilon < \varepsilon_0 \\ \sigma(\varepsilon) = \sigma = \pi \cdot d_{BC}^2 \quad \forall \quad \varepsilon \geq \varepsilon_0 \end{array} \right\}$$



$$k_r = \left(\frac{8}{\pi \mu k T} \right)^{1/2} N_A \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon}{k T} \sigma(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k T}\right) d\varepsilon$$

$$= \left(\frac{8}{\pi \mu k T} \right)^{1/2} N_A \int_0^{\varepsilon_0} \frac{\varepsilon}{k T} \cdot 0 \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k T}\right) d\varepsilon + \left(\frac{8}{\pi \mu k T} \right)^{1/2} N_A \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{\varepsilon}{k T} \cdot \pi d_{BC}^2 \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k T}\right) d\varepsilon$$

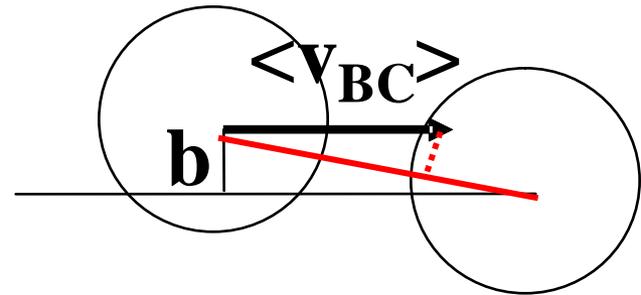
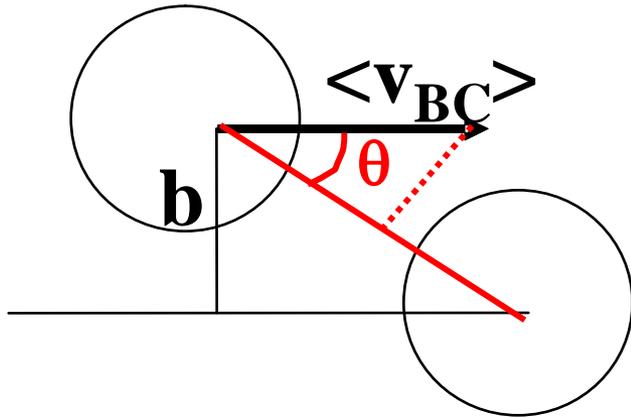
$$= \left(\frac{8}{\pi \mu k T} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 (\varepsilon_0 + k T) \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{k T}\right)$$

7. Teoría de las velocidades de reacción

7.1.- Teoría de Colisiones

Supongamos dos trayectorias con colisión

$$b \leq d_{BC}$$



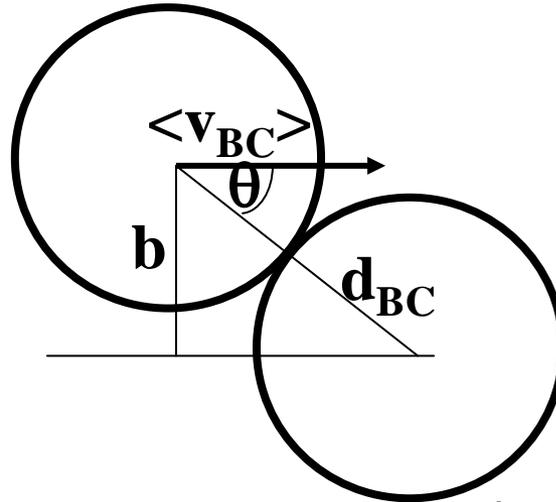
Teniendo ambas $\varepsilon > \varepsilon_0$ ¿la probabilidad de que sean efectivas será igual?

Sólo algunas colisiones con $\varepsilon > \varepsilon_0$ son efectivas

$$v_c = \langle v_{BC} \rangle \cos\theta$$

7. Teoría de las velocidades de reacción

7.1.- Teoría de Colisiones



$$\begin{aligned}\varepsilon_c &= \frac{1}{2} \mu v_c^2 = \frac{1}{2} \mu (\langle v_{BC} \rangle \cos \theta)^2 = \frac{1}{2} \mu \langle v_{BC} \rangle^2 (1 - \sin^2 \theta) \\ &= \frac{1}{2} \mu \langle v_{BC} \rangle^2 \left(1 - \frac{b^2}{d_{BC}^2} \right) = \varepsilon \left(1 - \frac{b^2}{d_{BC}^2} \right) \end{aligned} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Si } b=0 \rightarrow \varepsilon_c = \varepsilon \\ \text{Si } b=d_{BC} \rightarrow \varepsilon_c = 0 \end{array} \right.$$

iv.b) Las colisiones con $\varepsilon_c \geq \varepsilon_0$ son efectivas

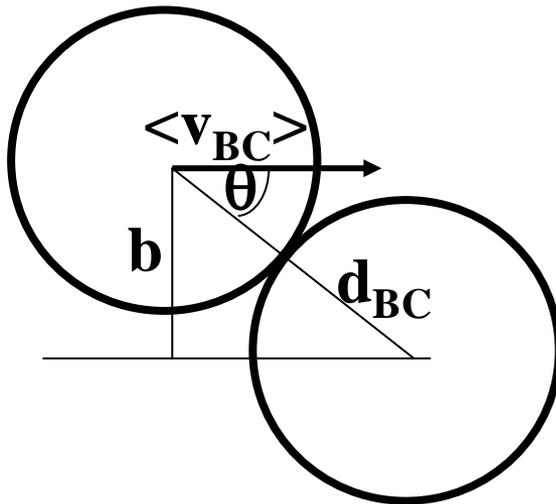
7. Teoría de las velocidades de reacción

7.1.- Teoría de Colisiones

- Las colisiones con $\varepsilon_c \geq \varepsilon_0$ son efectivas

$$k_r = \int_0^{\infty} N_A \sigma(\varepsilon) \langle v_{BC} \rangle G(\varepsilon) d\varepsilon$$

- Si $\varepsilon < \varepsilon_0 \Rightarrow \varepsilon_c < \varepsilon_0$, por lo que $\sigma(\varepsilon) = 0 \quad \forall \quad \varepsilon < \varepsilon_0$
- Si $\varepsilon > \varepsilon_0 \Rightarrow \varepsilon_c > \varepsilon_0$?



$$\varepsilon_c = \varepsilon \left(1 - \frac{b^2}{d_{BC}^2} \right) \geq \varepsilon_0$$

$$b^2 \leq d_{BC}^2 \left(1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} \right)$$

Si $\varepsilon = \varepsilon_0 \Rightarrow b = 0$

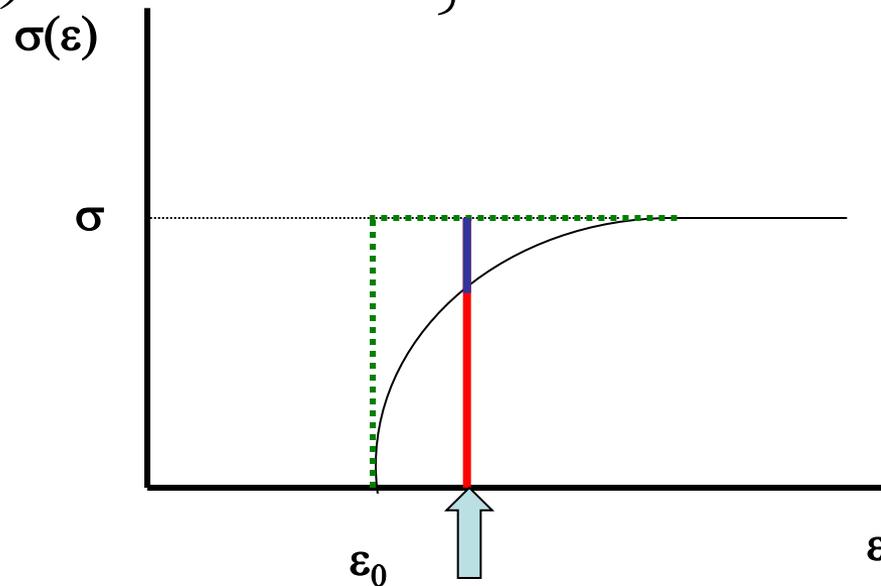
Si $\varepsilon = \infty \Rightarrow b = d_{BC}$

$$\sigma(\varepsilon) = \pi b_{\max}^2 = \pi d_{BC}^2 \left(1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} \right)$$

7. Teoría de las velocidades de reacción

7.1.- Teoría de Colisiones

$$\left. \begin{array}{l} \sigma(\varepsilon) = 0 \quad \forall \quad \varepsilon < \varepsilon_0 \\ \sigma(\varepsilon) = \pi d_{BC}^2 \left(1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} \right) \quad \forall \quad \varepsilon \geq \varepsilon_0 \end{array} \right\}$$



$$k_r = \left(\frac{8}{\pi \mu kT} \right)^{1/2} N_A \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon}{kT} \sigma(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon = \left(\frac{8}{\pi \mu kT} \right)^{1/2} N_A \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{\varepsilon}{kT} \pi d_{BC}^2 \left(1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} \right) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon$$

7. Teoría de las velocidades de reacción

7.1.- Teoría de Colisiones

$$k_r = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT} \right)$$

N° Total de Colisiones

Fracción con Energía Suficiente

$$\begin{aligned} E_a &= RT^2 \frac{d \ln k_r}{dT} = RT^2 \frac{d}{dT} \left[\ln \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT} \right) \right] \\ &= RT^2 \frac{d}{dT} \left[\ln \left(\frac{8k}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 + \frac{1}{2} \ln T - \frac{\varepsilon_0}{kT} \right] = RT^2 \left[\frac{1}{2T} + \frac{\varepsilon_0}{kT^2} \right] = \frac{1}{2} RT + E_0 \end{aligned}$$

$$k_r = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT} \right) \Rightarrow A = k_r \exp\left(\frac{E_a}{RT} \right) = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 \exp\left(\frac{1}{2} \right)$$

7. Teoría de las velocidades de reacción

7.1.- Teoría de Colisiones

Reacción	E_a (kJ mol ⁻¹)	A_{exp} (M ⁻¹ s ⁻¹)	A_{calc} (M ⁻¹ s ⁻¹)
$2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + 2\text{Cl}$	102.0	$9.4 \cdot 10^9$	$5.9 \cdot 10^{10}$
$2\text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	0.0	$6.3 \cdot 10^7$	$2.5 \cdot 10^{10}$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	180.0	$1.24 \cdot 10^6$	$7.3 \cdot 10^{11}$

7. Teoría de las velocidades de reacción

7.1.- Teoría de Colisiones



v) Para que una colisión sea eficaz se ha producir con una determinada orientación

$$k_r = p \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT} \right)$$

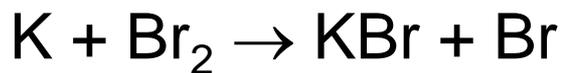
Nº Total de Colisiones

Fracción con Orientación Adecuada

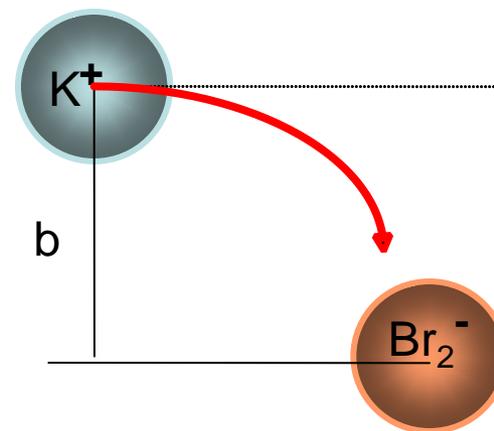
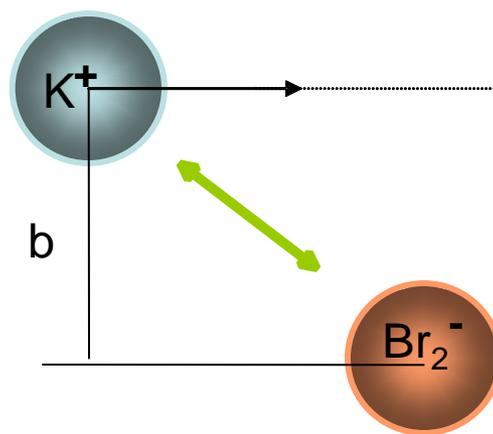
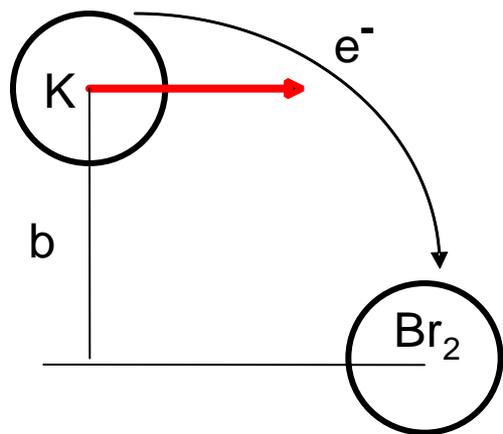
Fracción con Energía Suficiente

7. Teoría de las velocidades de reacción

7.1.- Teoría de Colisiones



$$A_{\text{calc}} < A_{\text{exp}} \Rightarrow p > 1 ??$$



7. Teoría de las velocidades de reacción

7.2.- Superficies de Energía Potencial (SEP)

¿Cómo incorporar la estructura molecular y las interacciones intermoleculares?

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}$$

¿Cómo resolvemos el problema? Aprox. Born-Oppenheimer $m_n \gg m_e$

$$\hat{H}_{\text{ele}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad \longrightarrow \quad \hat{H}_{\text{ele}} \Psi_{\text{ele}} = E_{\text{ele}} \Psi_{\text{ele}}$$

$$V(\mathbf{R}) = E_{\text{ele}} + V_{nn}$$

**Energía Potencial
Molecular**

7. Teoría de las velocidades de reacción

7.2.- Superficies de Energía Potencial (SEP)

$$V(\mathbf{R}) = E_{\text{ele}} + V_{\text{nn}}$$

**Energía Potencial
Molecular**

* Depende de $3N-6$ (o $3N-5$) variables

* Da las fuerzas sobre los átomos

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}V(\mathbf{R})$$

* La energía total se obtiene sumando la energía cinética de los núcleos:
Trasl + Rot + Vib

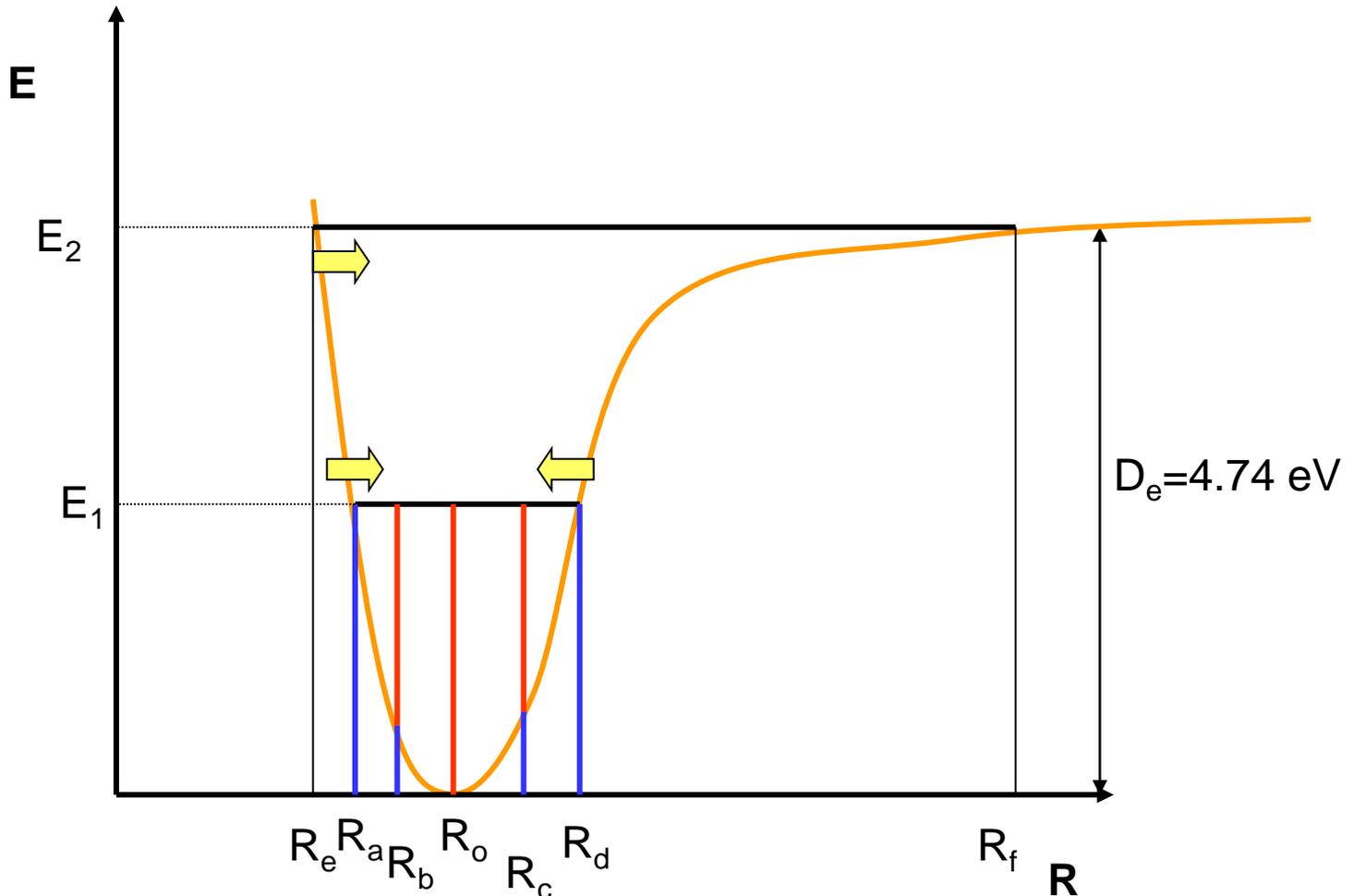
$$E_T = V(\mathbf{R}) + T_{\text{nn}}$$

7. Teoría de las velocidades de reacción

7.2.- Superficies de Energía Potencial (SEP)

Ejemplo $H_2 \rightarrow 2H$

$V(R)$ depende de $3 \times 2 - 5 = 1$ variable R



7. Teoría de las velocidades de reacción

7.2.- Superficies de Energía Potencial (SEP)



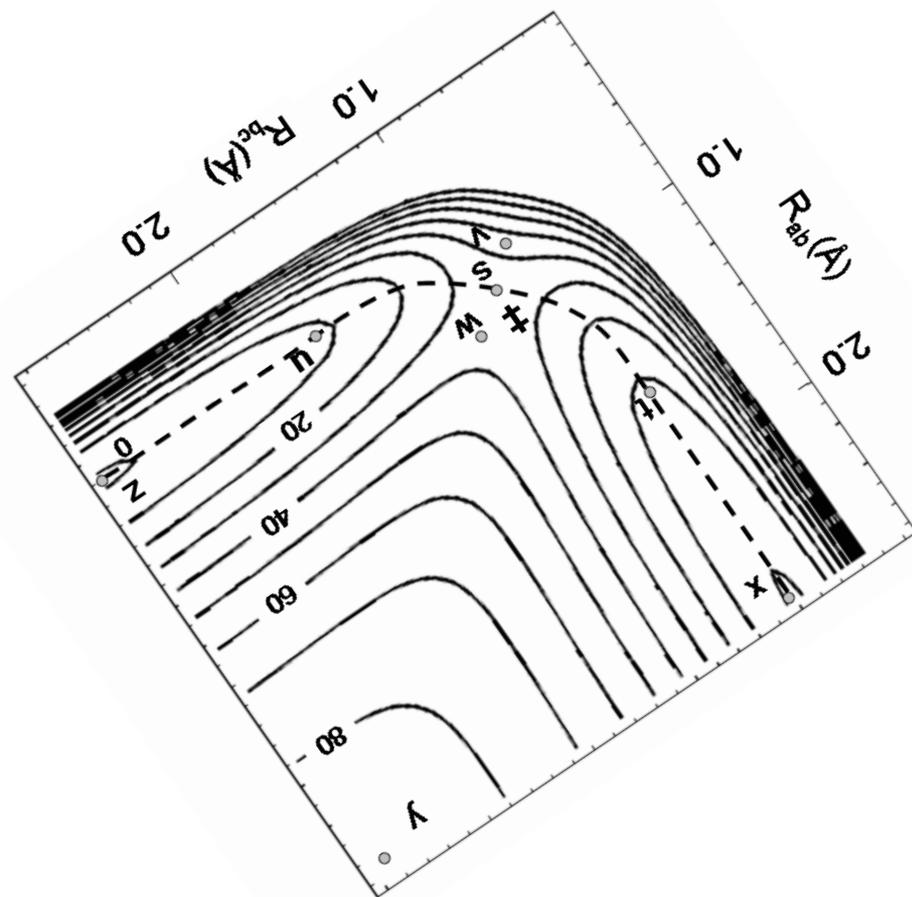
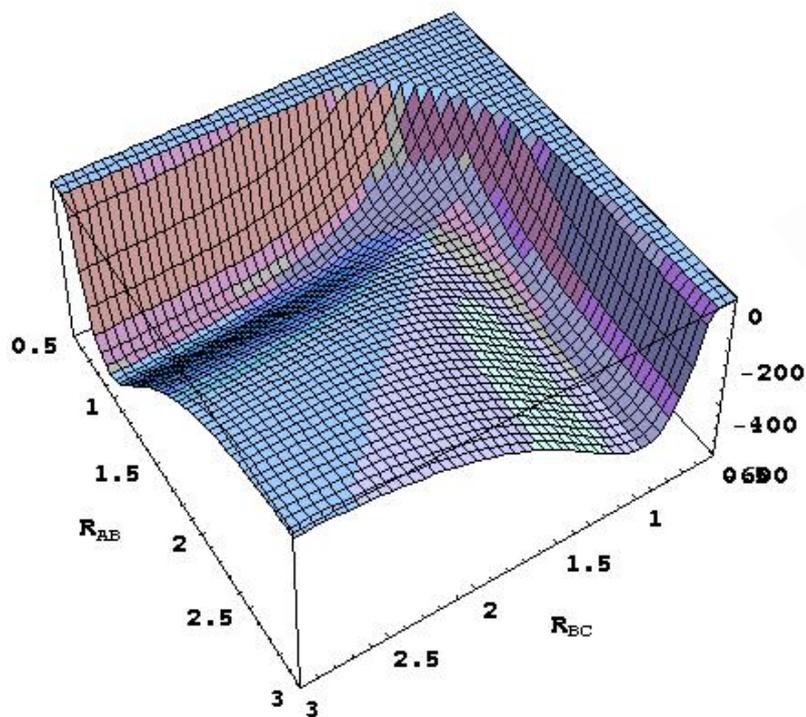
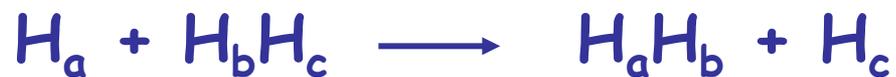
$3 \cdot 3 - 6 = 3$ variables

{	R_{ab}	disminuye
	R_{bc}	aumenta
	θ_{abc}	suponemos fijo 180°

Tendremos una SEP 3-D $\longrightarrow R_{ab} ; R_{bc} ; V$

7. Teoría de las velocidades de reacción

7.2.- Superficies de Energía Potencial (SEP)

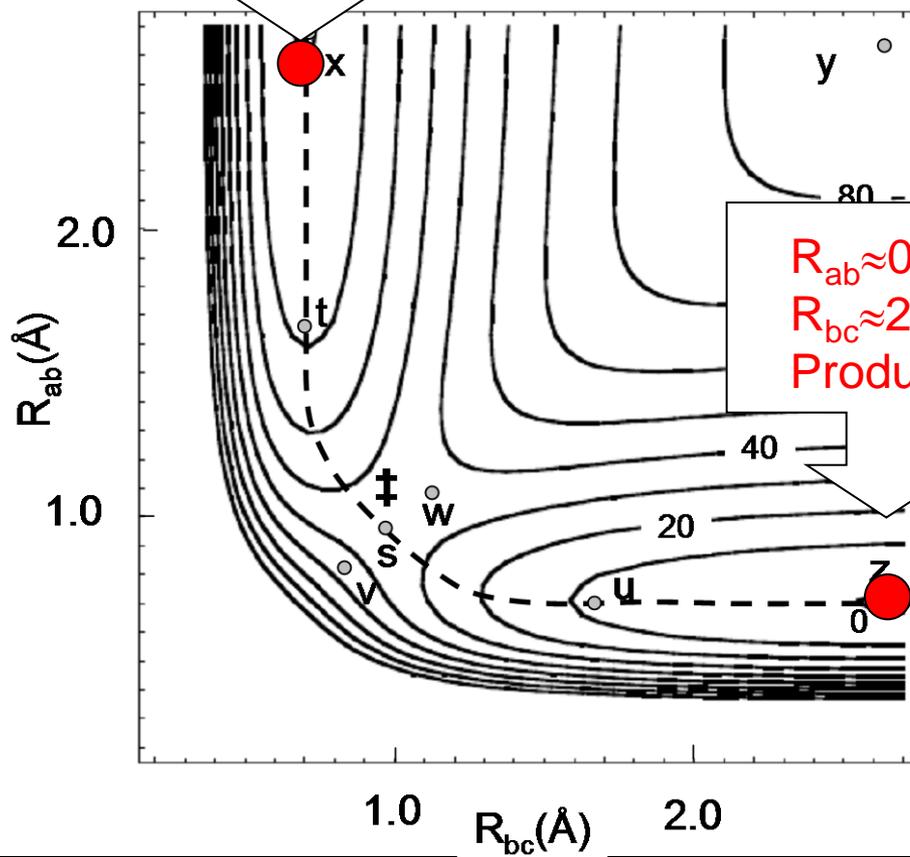
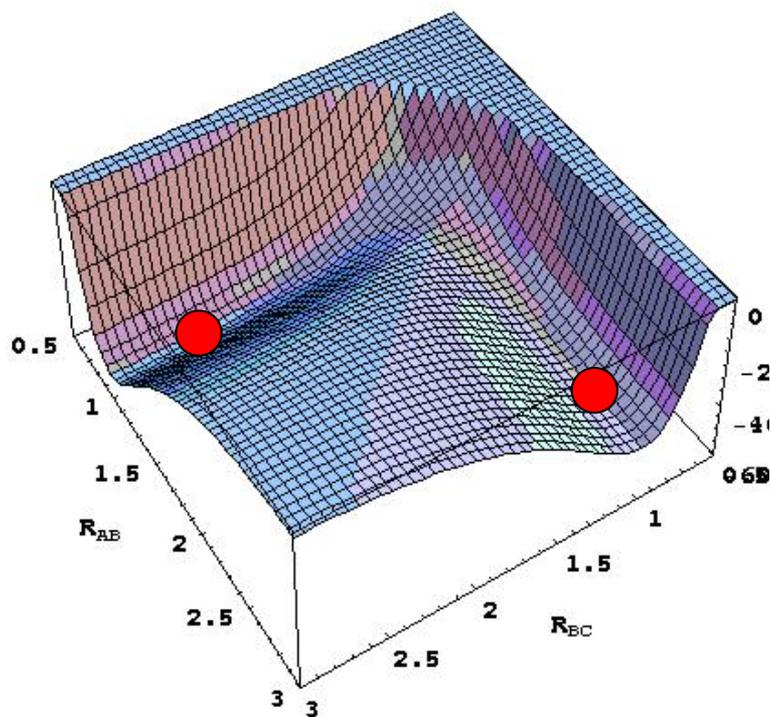
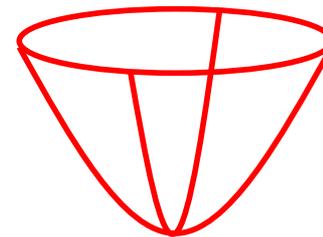


7. Teoría de las velocidades de reacción

7.2.- Superficies de Energía Potencial (SEP)



$R_{bc} \approx 0.74 \text{ \AA}$
 $R_{ab} \approx 2.2 \text{ \AA}$
Reactivos



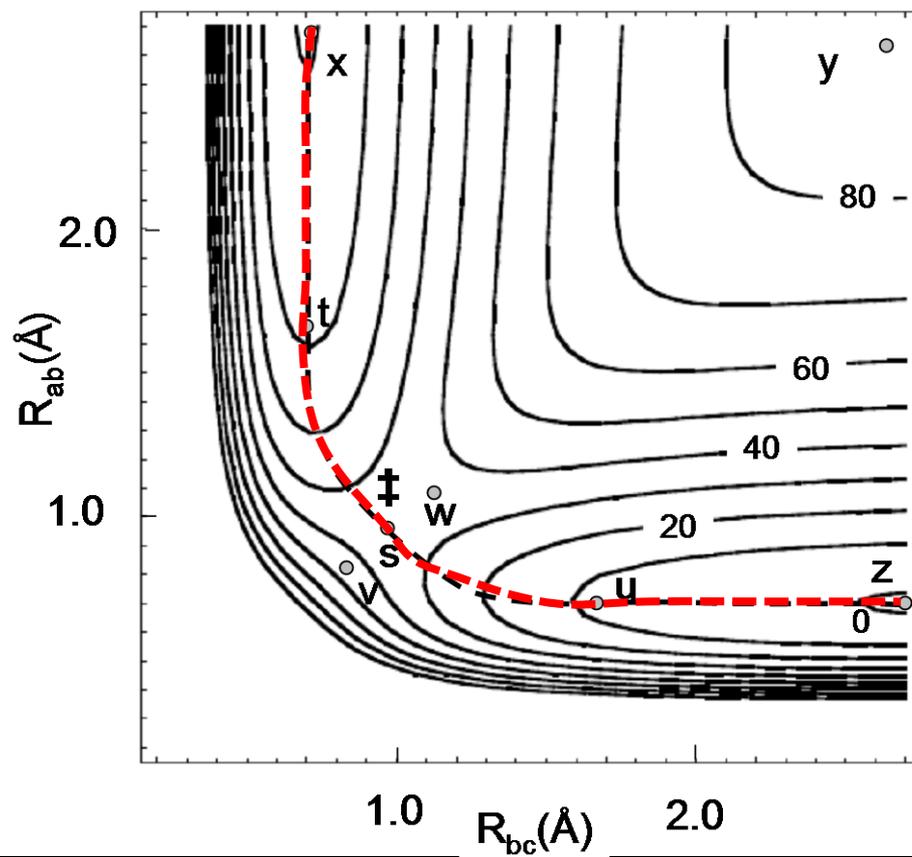
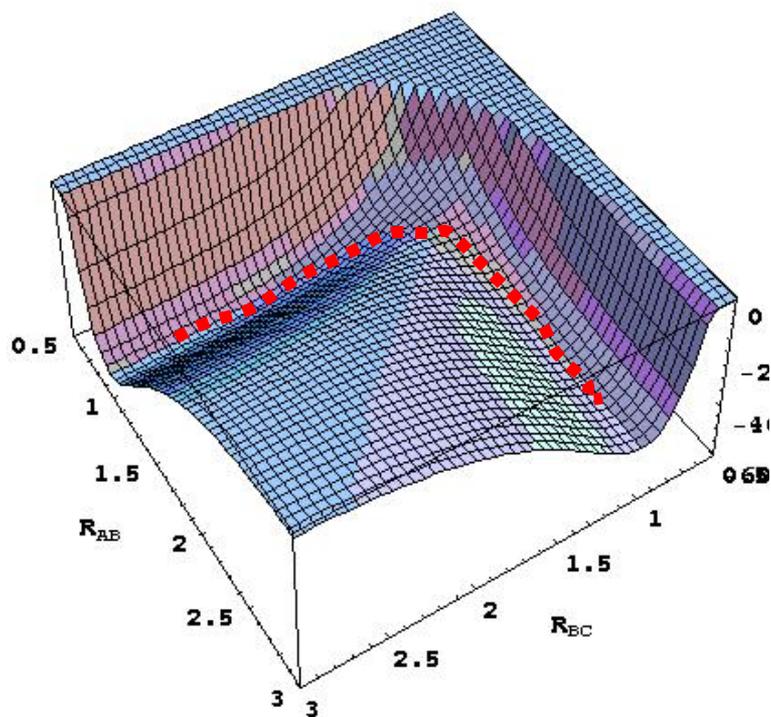
$R_{ab} \approx 0.74 \text{ \AA}$
 $R_{bc} \approx 2.2 \text{ \AA}$
Productos

7. Teoría de las velocidades de reacción

7.2.- Superficies de Energía Potencial (SEP)



Camino de Reacción

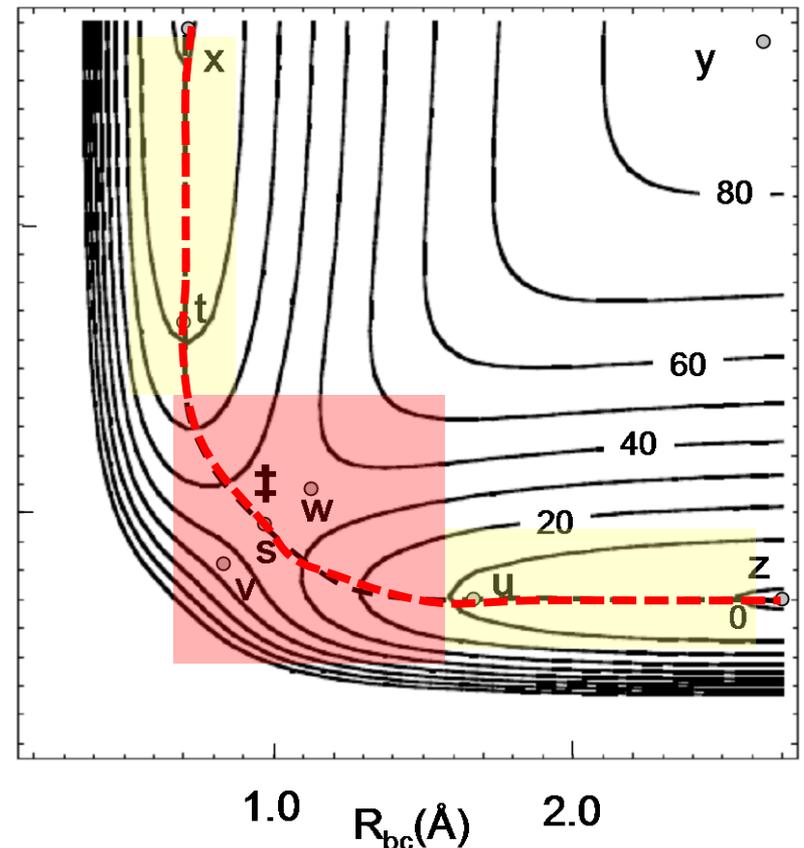
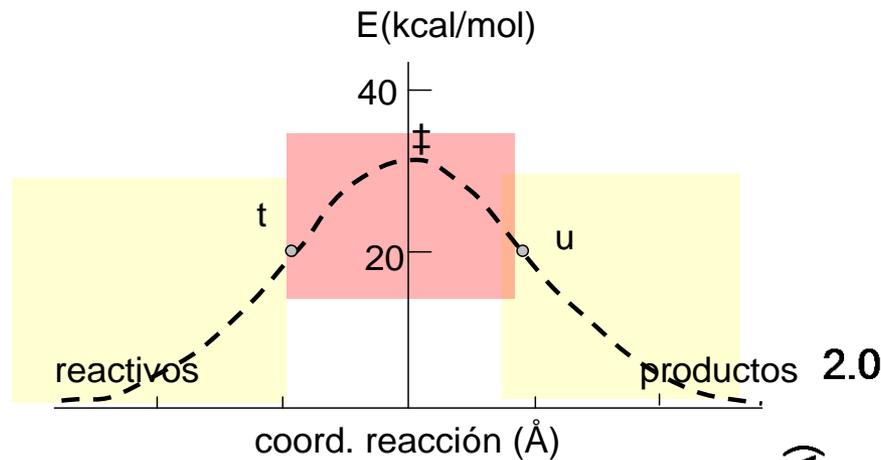


7. Teoría de las velocidades de reacción

7.2.- Superficies de Energía Potencial (SEP)



Camino de Reacción



1- Acercamiento de a ($b-c \approx cte$)

2- a-b se acorta b-c se alarga
(se forman y rompen enlaces)

3- c se aleja ($a-b \approx cte$)

7. Teoría de las velocidades de reacción

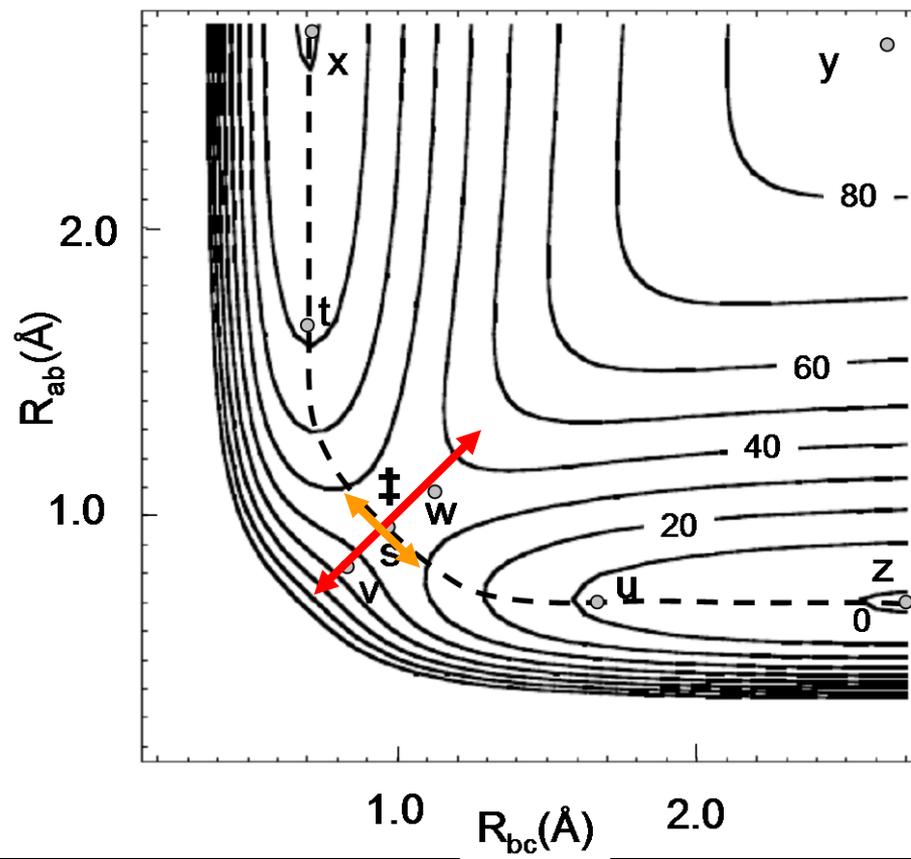
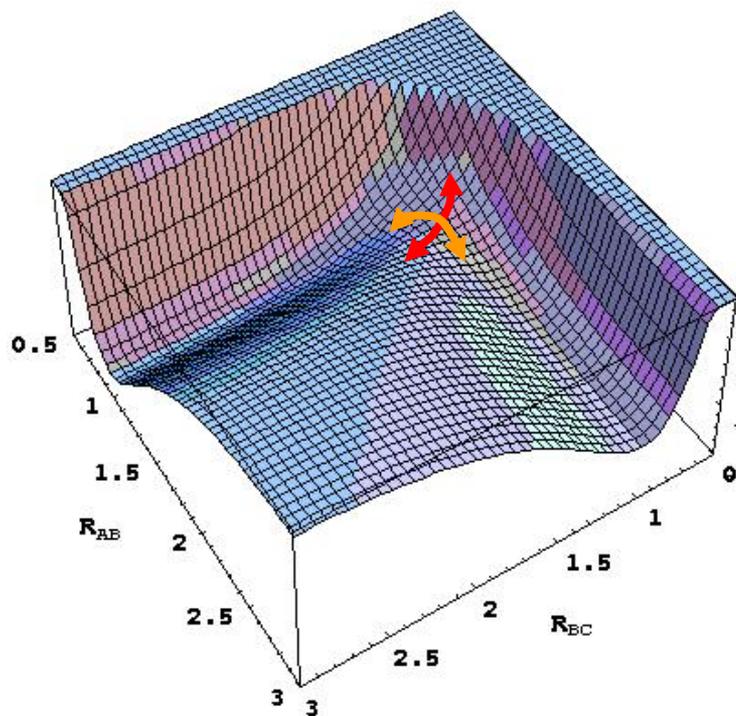
7.2.- Superficies de Energía Potencial (SEP)



Stretching Simétrico



Stretching Asimétrico

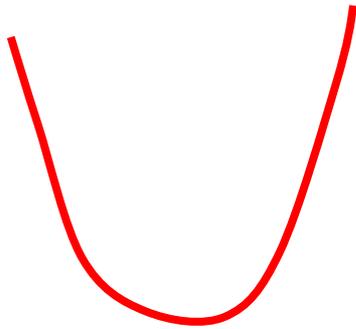


7. Teoría de las velocidades de reacción

7.2.- Superficies de Energía Potencial (SEP)

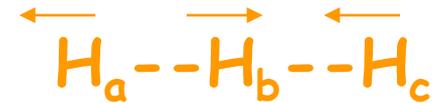
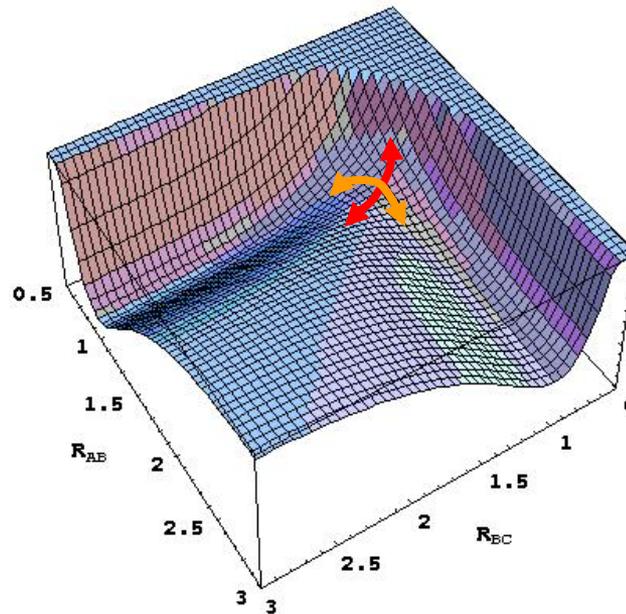


Stretching Simétrico

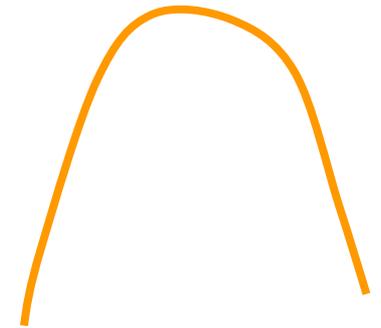


$$V = \frac{1}{2} k_F (\Delta x)^2$$

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_F}{m}}$$



Stretching Asimétrico

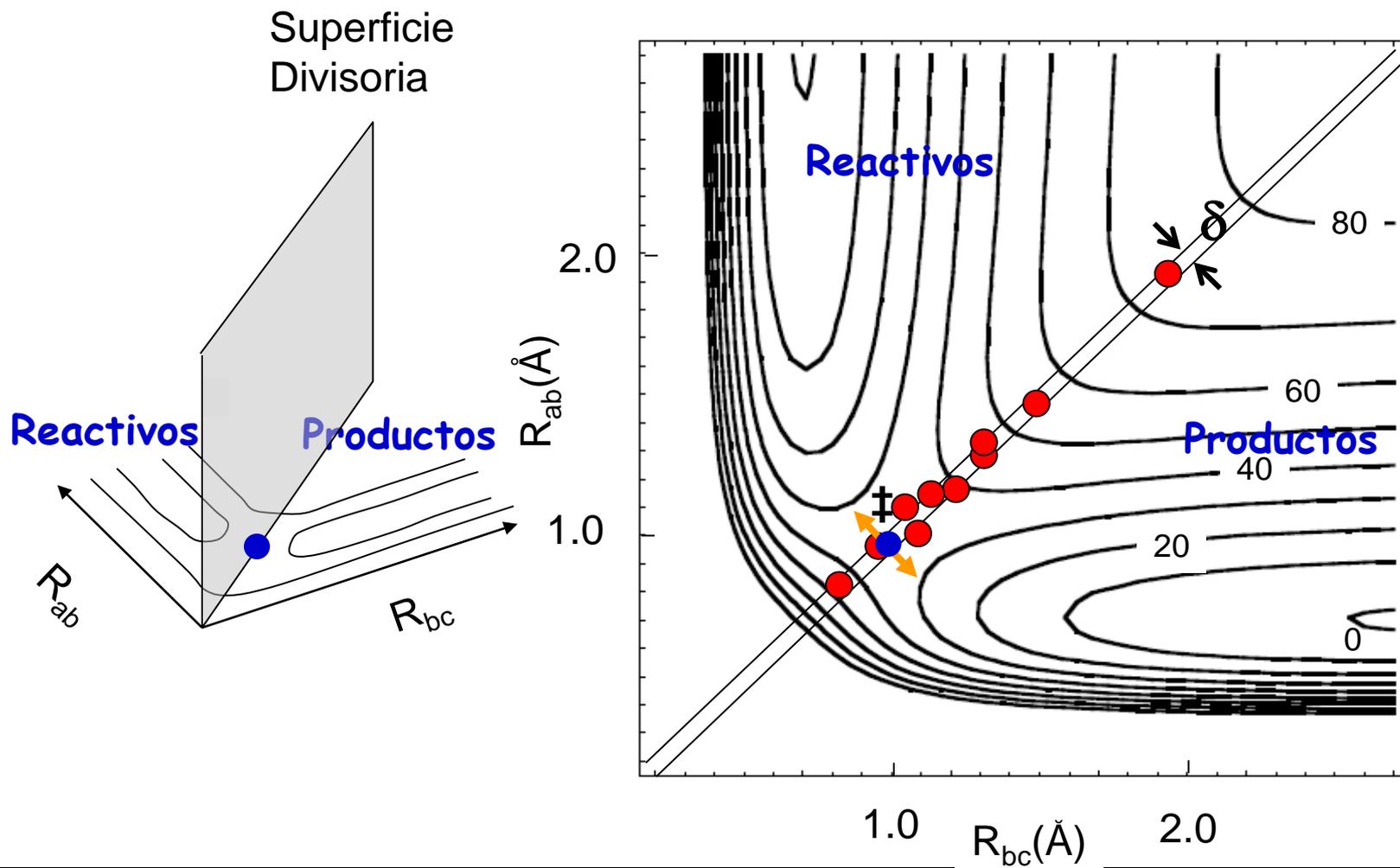


$$V = \frac{1}{2} k_F (\Delta x)^2 \Rightarrow k_F < 0$$

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_F}{m}} \Rightarrow \text{imag.}$$

7. Teoría de las velocidades de reacción

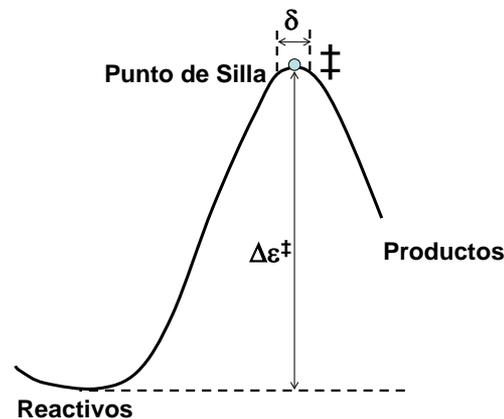
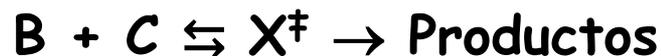
7.3.- Teoría del Estado de Transición



7. Teoría de las velocidades de reacción

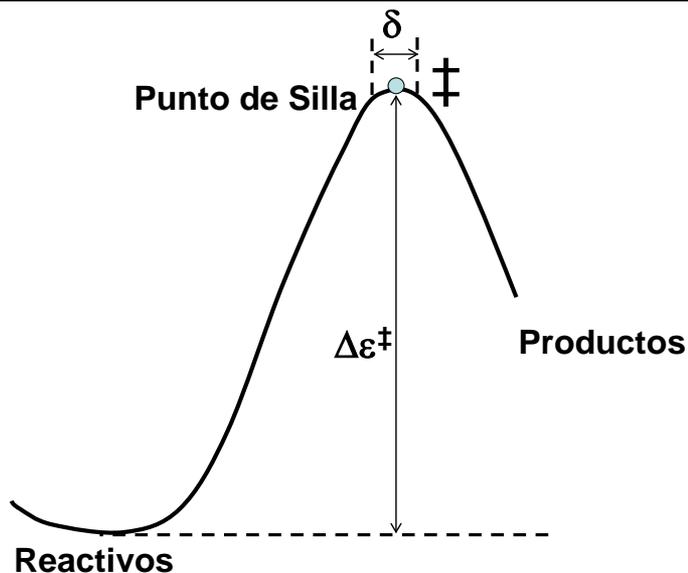
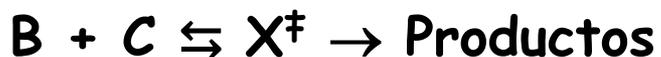
7.3.- Teoría del Estado de Transición

- i) Se supone que todos los reactivos que alcanzan la superficie crítica dan lugar a productos
- ii) Se supone que los reactivos mantienen una distribución de Boltzmann correspondiente a una temperatura T
- iii) Se supone que las moléculas que alcanzan la superficie crítica mantienen también una distribución de Boltzmann correspondiente a la misma temperatura T
- iv) El movimiento a lo largo de la coordenada de reacción se describe clásicamente

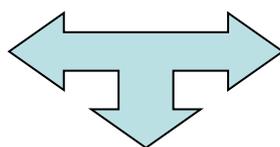


7. Teoría de las velocidades de reacción

7.3.- Teoría del Estado de Transición



$$-\frac{dN_C}{dt} = \frac{dN_P}{dt} = \frac{N^\ddagger}{\tau}$$



$$\tau = \delta / \langle v_{cr} \rangle$$

$$-\frac{dN_C}{dt} = \frac{N^\ddagger \langle v_{cr} \rangle}{\delta}$$

$$-\frac{d[C]}{dt} = [X^\ddagger] \frac{\langle v_{cr} \rangle}{\delta}$$

7. Teoría de las velocidades de reacción

7.3.- Teoría del Estado de Transición

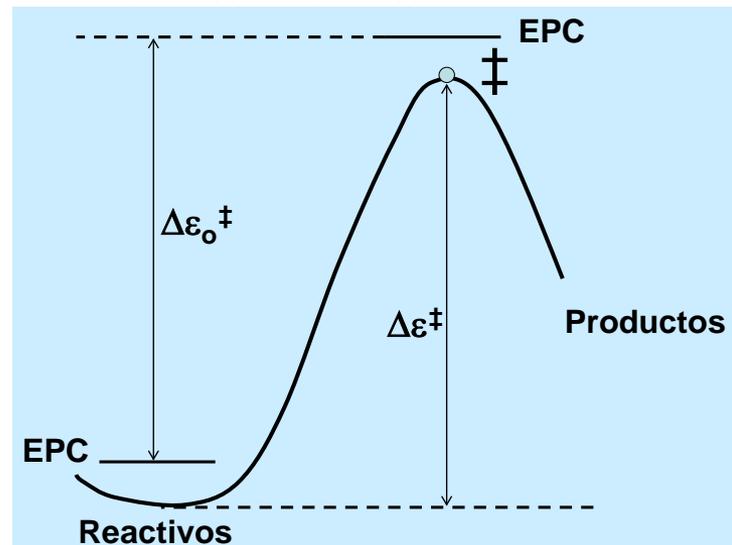
$$-\frac{d[C]}{dt} = [X^\ddagger] \frac{\langle v_{cr} \rangle}{\delta}$$



$$\frac{N^\ddagger}{N_B N_C} = \frac{q^\ddagger}{q_B q_C} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

$$\frac{[X^\ddagger]}{[B][C]} = \frac{q^\ddagger / N_A V}{\frac{q_B}{N_A V} \frac{q_C}{N_A V}} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

$$\Delta\varepsilon_0^\ddagger = \varepsilon_0(X^\ddagger) - [\varepsilon_0(B + C)]$$



7. Teoría de las velocidades de reacción

7.3.- Teoría del Estado de Transición

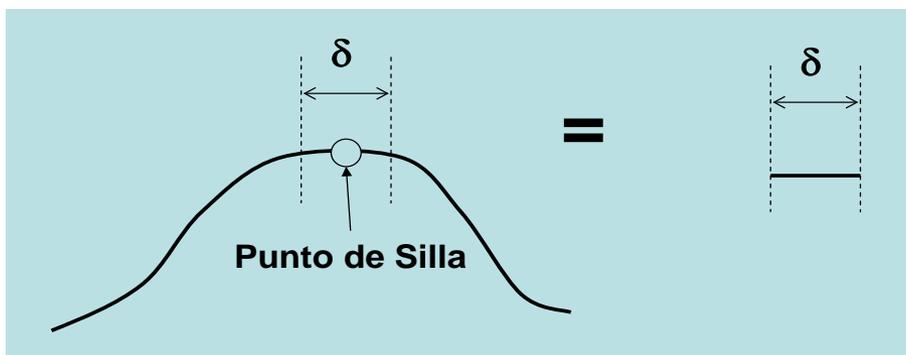
$$-\frac{d[C]}{dt} = [X^\ddagger] \frac{\langle v_{cr} \rangle}{\delta}$$

$$\frac{N^\ddagger}{N_B N_C} = \frac{q^\ddagger}{q_B q_C} \exp\left(-\frac{\Delta \varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

$$\frac{[X^\ddagger]}{[B][C]} = \frac{q^\ddagger / N_A V}{q_B / N_A V \cdot q_C / N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta \varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

$$q_B = q_{tras} q_{rot} q_{vib} q_{ele}$$

$$q^\ddagger = q_{tras}^\ddagger q_{rot}^\ddagger q_{vib}^\ddagger q_{ele}^\ddagger = q_{cr}^\ddagger [q_{tras}^\ddagger q_{rot}^\ddagger q_{vib}^\ddagger q_{ele}^\ddagger] = q_{cr}^\ddagger \bar{q}^\ddagger$$



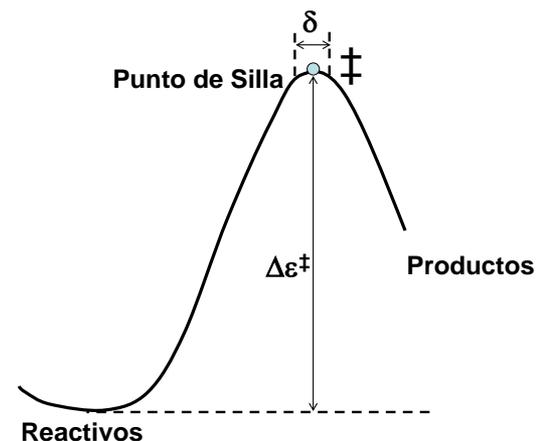
Tratamiento clásico

$$q_{cr}^\ddagger = \left(\frac{2\pi m_{cr}^\ddagger kT}{h^2} \right)^{1/2} \delta$$

7. Teoría de las velocidades de reacción

7.3.- Teoría del Estado de Transición

$$-\frac{d[C]}{dt} = [X^\ddagger] \frac{\langle v_{cr} \rangle}{\delta}$$



$$g(v_{cr}) = \left(\frac{m_{cr}^\ddagger}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m_{cr}^\ddagger v_{cr}^2}{2kT} \right)$$

$$\langle v_{cr} \rangle = \int_0^{\infty} v_{cr} g(v_{cr}) dv_{cr} =$$

$$= \int_0^{\infty} v_{cr} \left(\frac{m_{cr}^\ddagger}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m_{cr}^\ddagger v_{cr}^2}{2kT} \right) dv_{cr} = \left(\frac{kT}{2\pi m_{cr}^\ddagger} \right)^{1/2}$$

7. Teoría de las velocidades de reacción

7.3.- Teoría del Estado de Transición

$$-\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\delta} \langle v_{cr} \rangle [X^\ddagger]$$

$$= \frac{1}{\delta} \left(\frac{kT}{2\pi m_{cr}^\ddagger} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi m_{cr}^\ddagger kT}{h^2} \right)^{1/2} \frac{\bar{q}^\ddagger}{N_A V} \frac{N_A V}{q_B} \frac{N_A V}{q_C} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right) [B][C]$$

$$= \frac{kT}{h} \frac{\bar{q}^\ddagger}{N_A V} \frac{N_A V}{q_B} \frac{N_A V}{q_C} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right) [B][C]$$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{\bar{q}^\ddagger}{N_A V} \frac{N_A V}{q_B} \frac{N_A V}{q_C} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

7. Teoría de las velocidades de reacción

7.3.- Teoría del Estado de Transición

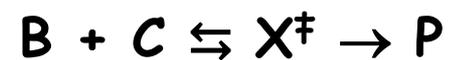
Formulación Termodinámica de la TET

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{q^\ddagger / N_A V}{q_B / N_A V \cdot q_C / N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

$$\frac{[X^\ddagger]}{[B][C]} = \frac{q^\ddagger / N_A V}{q_B / N_A V \cdot q_C / N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

$$K_C = \frac{[X^\ddagger] / C^0}{[B] / C^0 [C] / C^0} = C^0 \frac{q^\ddagger / N_A V}{q_B / N_A V \cdot q_C / N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{K_C^\ddagger}{C^0}$$



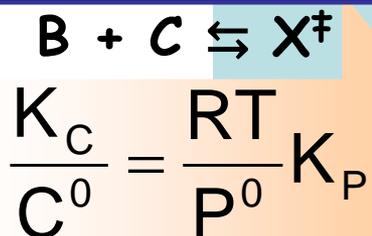
7. Teoría de las velocidades de reacción

7.3.- Teoría del Estado de Transición

Formulación Termodinámica de la TET

$C^0 = 1M$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{K_C^\ddagger}{C^0}$$



$P^0 = 1bar$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{RT}{P^0} K_P^\ddagger$$

$$\Delta G_C^{0\ddagger} = -RT \ln(K_C^\ddagger)$$

$$\Delta G_P^{0\ddagger} = -RT \ln(K_P^\ddagger)$$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{1}{C^0} \exp\left(-\frac{\Delta G_C^{0\ddagger}}{RT}\right)$$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{RT}{P^0} \exp\left(-\frac{\Delta G_P^{0\ddagger}}{RT}\right)$$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{1}{C^0} \exp\left(\frac{\Delta S_C^{0\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_C^{0\ddagger}}{RT}\right)$$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{RT}{P^0} \exp\left(\frac{\Delta S_P^{0\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_P^{0\ddagger}}{RT}\right)$$

Para n moléculas de reactivos

$$k_r = \frac{kT}{h} \left(\frac{1}{C^0}\right)^{n-1} \exp\left(\frac{\Delta S_C^{0\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_C^{0\ddagger}}{RT}\right)$$

$$k_r = \frac{kT}{h} \left(\frac{RT}{P^0}\right)^{n-1} \exp\left(\frac{\Delta S_P^{0\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_P^{0\ddagger}}{RT}\right)$$

7. Teoría de las velocidades de reacción

7.3.- Teoría del Estado de Transición

Formulación Termodinámica de la TET (n=2)

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k_r}{dT} = RT^2 \frac{d}{dT} \ln \left(\frac{kT}{h} \frac{RT}{P^0} K_P^\ddagger \right) = RT^2 \left(\frac{d}{dT} \ln \left(\frac{kRT^2}{hP^0} \right) + \frac{d \ln K_P^\ddagger}{dT} \right)$$
$$= RT^2 \left(\frac{2}{T} + \frac{d \ln K_P^\ddagger}{dT} \right) = 2RT + RT^2 \frac{d \ln K_P^\ddagger}{dT} = 2RT + \Delta H_P^{0\ddagger}$$

$$A = k_r \exp \left(\frac{E_a}{RT} \right) = \frac{kT}{h} \frac{RT}{P^0} \exp \left(\frac{\Delta S_P^{0\ddagger}}{R} \right) \exp \left(-\frac{\Delta H_P^{0\ddagger}}{RT} \right) \exp \left(\frac{2RT + \Delta H_P^{0\ddagger}}{RT} \right)$$

$$= \frac{kT}{h} \frac{RT}{P^0} \exp(2) \exp \left(\frac{\Delta S_P^{0\ddagger}}{R} \right)$$

7. Teoría de las velocidades de reacción

7.3.- Teoría del Estado de Transición

Efectos Cinéticos Isotópicos (KIEs)

$$\text{KIE} = \frac{k_{r,L}}{k_{r,P}}$$



$k_{r,H}$

$$k_{r,H} > k_{r,D}$$



$k_{r,D}$

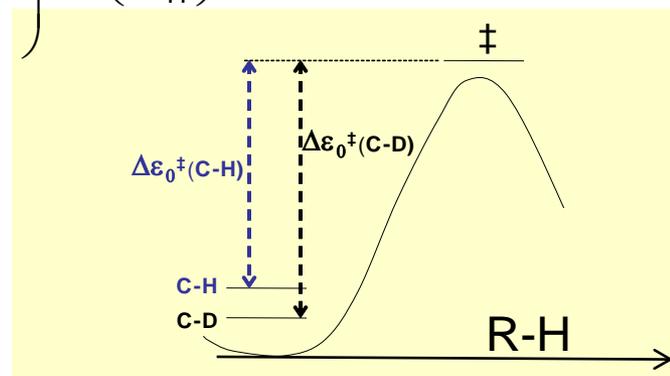
$$v_{CH} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_F}{\mu_{CH}}}$$

$$v_{CD} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_F}{\mu_{CD}}}$$

$$\left. \begin{array}{l} v_{CH} \\ v_{CD} \end{array} \right\} \frac{v_{CH}}{v_{CD}} = \left(\frac{\mu_{CD}}{\mu_{CH}} \right)^{1/2} = \left(\frac{m_R m_D}{m_R + m_D} \right)^{1/2} \approx \left(\frac{m_R m_D}{m_R m_H} \right)^{1/2} \approx \left(\frac{m_D}{m_H} \right)^{1/2} \approx \sqrt{2}$$

$$\varepsilon_0(\text{C-H}) = \frac{1}{2} h v_{CH}$$

$$\varepsilon_0(\text{C-D}) = \frac{1}{2} h v_{CD}$$



$$\Delta\varepsilon_0^\ddagger(\text{C-D}) - \Delta\varepsilon_0^\ddagger(\text{C-H}) = \frac{1}{2} h (v_{CH} - v_{CD}) = \frac{1}{2} h \left(v_{CH} - \frac{v_{CH}}{\sqrt{2}} \right) = \frac{1}{2} h v_{CH} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) = 0.146 h v_{CH}$$

7. Teoría de las velocidades de reacción

7.3.- Teoría del Estado de Transición

Efectos Cinéticos Isotópicos

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{q^\ddagger / N_A V}{q_B / N_A V q_C / N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

$$\frac{k_{r,CH}}{k_{r,CD}} \approx \frac{\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger(C-H)}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger(C-D)}{kT}\right)} = \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger(C-D) - \Delta\varepsilon_0^\ddagger(C-H)}{kT}\right) = \exp\left(\frac{0.146h\nu_{CH}}{kT}\right)$$

