



CINÉTICA QUÍMICA

Tema 3 - Mecanismos de reacción

Contenido

- Velocidad de reacción
- Mecanismos de reacción
- Teorías Cinéticas
- Catálisis
- Reacciones en disolución

Tema 3-Mecanismos de reacción

- Reacciones elementales y mecanismos de reacción.
- Aproximación de la etapa determinante de la velocidad.
- Aproximación del estado estacionario.
- Reacciones en cadena.
- Energía de activación en un Mecanismo de Reacción

Reacciones Elementales y Mecanismos de Reacción

La mayor parte de las reacciones químicas ocurren en varias etapas, a través de un mecanismo de reacción. La velocidad de reacción viene determinada por la velocidad de la etapa más lenta.

Las sustancias que van apareciendo y que no son los productos finales se conocen como **intermedios de reacción**.

- Son muy reactivos y tienen una vida muy corta
- No aparecen en la reacción final global
- Alcanza rápidamente una concentración baja y constante

Reacción en un paso:



$$v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

Reacción con mecanismo de reacción :



$$v = k f([\text{H}_2], [\text{I}_2] \text{ y } [\text{HBr}])$$

$$v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]}$$

Mecanismo de Reacción es la serie de pasos elementales a través de los cuales los reactivos se convierten en productos

Con frecuencia, los órdenes de reacción difieren de los coeficientes estequiométricos de la reacción global: Es consecuencia de que **la reacción no ocurre en un solo paso**, tiene lugar a través de una **secuencia de etapas o pasos**.

- Cada etapa: **reacción o proceso elemental**.

La sucesión de etapas elementales en una reacción química constituye el **mecanismo** de la misma.

Conocer el mecanismo de reacción permite controlar las condiciones óptimas para mejorar el rendimiento en el menor tiempo posible.

El mecanismo de reacción se propone a partir de los resultados experimentales, y representa una hipótesis a nivel molecular.

El número de moléculas que reaccionan en un proceso elemental se denomina **molecularidad**.

- Concepto que se define solo para reacciones elementales.
(No debe usarse con reacciones globales, de más de una etapa)

molecularidad ≠ orden

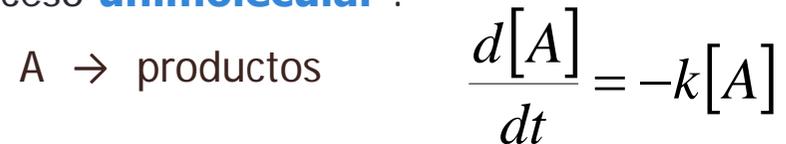
Clasificación de procesos elementales según su molecularidad:

- Molecularidad UNO → reacción **unimolecular**.
 - ✓ Una única molécula se rompe o reorganiza.
Ciclopropano → $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
- Molecularidad DOS → reacción **bimolecular**.
 - ✓ Dos especies colisionan e intercambian energía, átomos, grupos de átomos...
- Molecularidad TRES → reacción **termolecular** o **trimolecular**.
 - ✓ Tres especies chocan, conduciendo a una reacción.
 $\text{A} + \text{B} + \text{C} \rightarrow \text{productos}$ *A, B y C iguales o diferentes*
 - ✓ Son procesos muy raros.

La ley de velocidad de un **proceso elemental** se puede predecir y escribir a partir de su ecuación estequiométrica:

a diferencia de lo que ocurre con las reacciones en general

- Proceso **unimolecular** :



- Proceso **bimolecular**.



- Proceso **termolecular**.



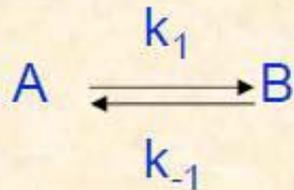
Que una ley cinética sea de segundo orden **NO** nos indica la molecularidad, porque no tiene por qué tratarse de un proceso elemental

Mecanismos simples de reacción

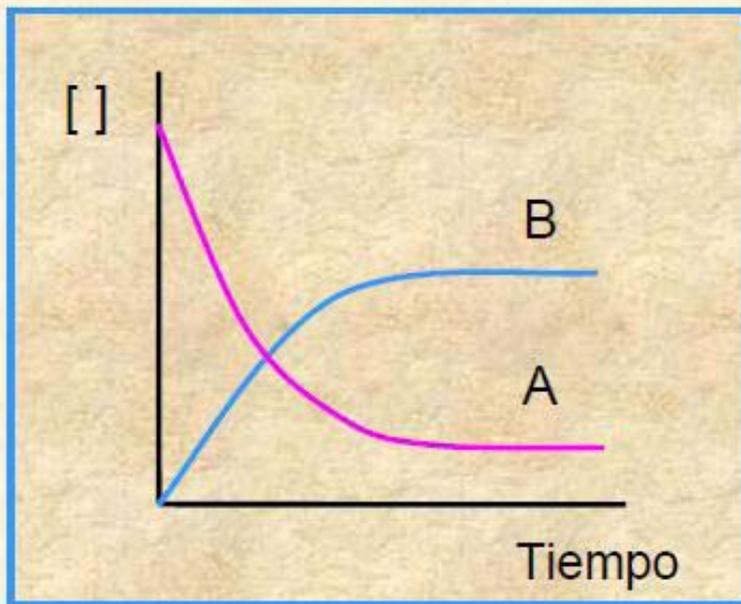
- Reacciones reversibles
- Reacciones consecutivas
- Reacciones competitivas o paralelas

Reacciones reversibles.

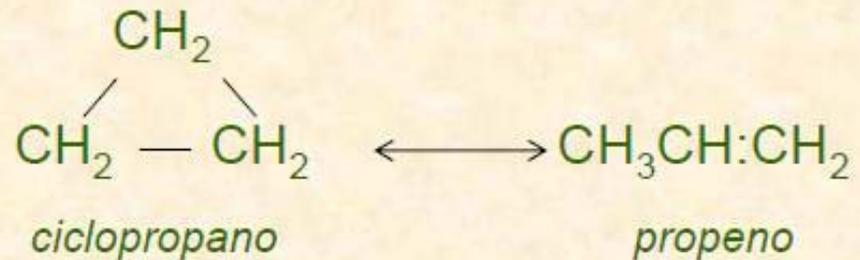
Reacciones que se producen en ambos sentidos y por lo general conducen a un estado de equilibrio



$$V_{\text{directa}} = V_{\text{inversa}}$$



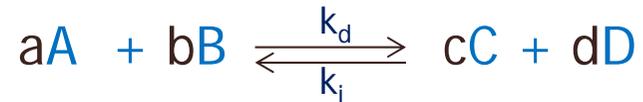
Ejemplo: Isomerización unimolecular



Reacciones reversibles:

Relación entre constante de velocidad y constante de equilibrio.

Si se considera una **reacción reversible elemental**:



$$\left. \begin{aligned} v_d &= k_d [A]^a [B]^b \\ v_i &= k_i [C]^c [D]^d \end{aligned} \right\}$$

en el equilibrio: $v_d = v_i$

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

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

Reacciones elementales:

$$K_C = \frac{k_d}{k_i}$$

Si se considera una **reacción reversible compleja** en varias etapas:



Si la reacción transcurre según un mecanismo de dos etapas elementales reversibles, en el que la etapa (1) ha de repetirse dos veces para que se de una vez el proceso completo:



en el equilibrio

$$\left\{ \begin{array}{l} k_1 [A]_{eq} [B]_{eq} = k_{-1} [C]_{eq} [D]_{eq} \quad \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]_{eq} [D]_{eq}}{[A]_{eq} [B]_{eq}} = K_{C,1} \\ k_2 [C]_{eq}^2 = k_{-2} [E]_{eq} \quad \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[E]_{eq}}{[C]_{eq}^2} = K_{C,2} \end{array} \right.$$

$$K_C = \frac{[D]_{eq}^2 [E]_{eq}}{[A]_{eq}^2 [B]_{eq}^2} = \left(\frac{[C]_{eq} [D]_{eq}}{[A]_{eq} [B]_{eq}} \right)^2 \cdot \left(\frac{[E]_{eq}}{[C]_{eq}^2} \right) = \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^2 \cdot \left(\frac{k_2}{k_{-2}} \right)$$

Se puede generalizar:

$$K_C = \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{s_1} \cdot \left(\frac{k_2}{k_{-2}} \right)^{s_2} \cdot \left(\frac{k_3}{k_{-3}} \right)^{s_3} \dots$$

S_i: número estequiométrico de la etapa i, es decir, número de veces que esta etapa ha de repetirse para que se produzca UNA vez el mecanismo global

Reacciones reversibles: Concentración en función del tiempo



$$\left. \begin{aligned} v_d &= \left(-\frac{d[A]}{dt} \right)_d = k_d[A] \\ v_i &= \left(\frac{d[A]}{dt} \right)_i = k_i[B] \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{velocidad total de formación de A} \\ \frac{d[A]}{dt} &= \left(\frac{d[A]}{dt} \right)_d + \left(\frac{d[A]}{dt} \right)_i = -k_d[A] + k_i[B] \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} &\text{Por estequiometría: } \Delta[B] = -\Delta[A]; \\ &[A]_0 - [A] = [B] - [B]_0 \end{aligned} \right\} [B] = [B]_0 + [A]_0 - [A]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = k_i[B]_0 + k_i[A]_0 - (k_d + k_i)[A]$$

Al cabo de suficiente tiempo como para llegar al equilibrio: $\frac{d[A]}{dt} = 0 \quad [A] = [A]_{eq} = cte$

$$k_i[B]_0 + k_i[A]_0 = (k_d + k_i)[A]_{eq}$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= k_i[B]_0 + k_i[A]_0 - (k_d + k_i)[A] \\ k_i[B]_0 + k_i[A]_0 &= (k_d + k_i)[A]_{eq} \end{aligned} \right\} \frac{d[A]}{dt} = (k_d + k_i)([A]_{eq} - [A])$$

$$\frac{d[A]}{[A] - [A]_{eq}} = -(k_d + k_i)dt$$

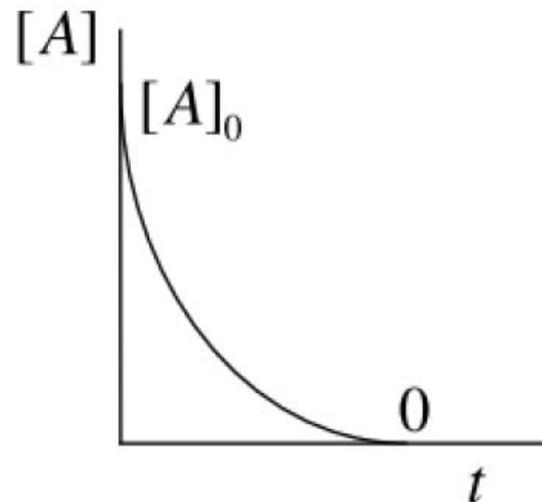
$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A] - [A]_{eq}} = -(k_d + k_i) \int_0^t dt$$

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

$$[A] - [A]_{eq} = ([A]_0 - [A]_{eq})e^{-(k_d + k_i)t}$$

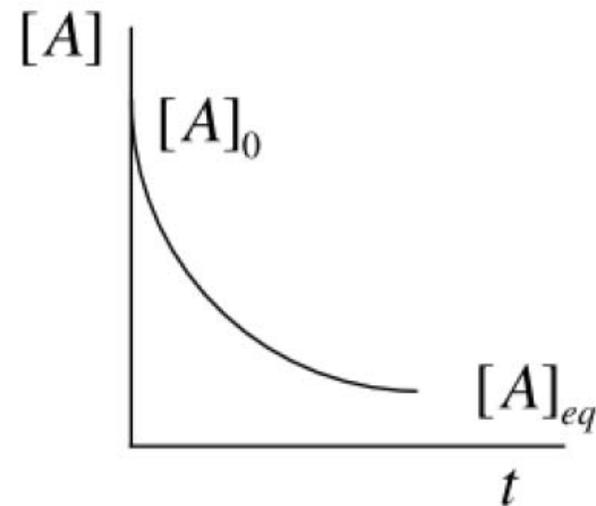
El resultado se asemeja a las reacciones de primer orden irreversibles, para las que $[A]_{eq} = 0$ cuando $t \rightarrow \infty$, y $k_i = 0$.

Irreversible



$[A]_{eq} = 0$
 $k_i = 0$

Reversible



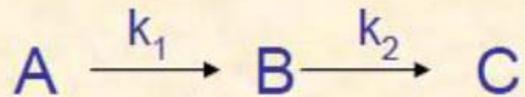
$t = 0 \quad [A] = [A]_0$

$t \rightarrow \infty \quad [A] = [A]_{eq}$

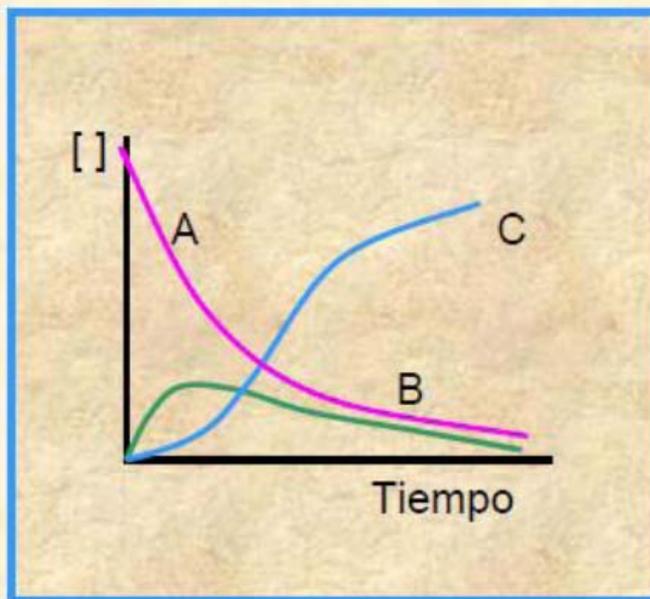
$[A] - [A]_{eq} = ([A]_0 - [A]_{eq}) e^{-(k_d + k_i)t}$

Reacciones consecutivas o en serie

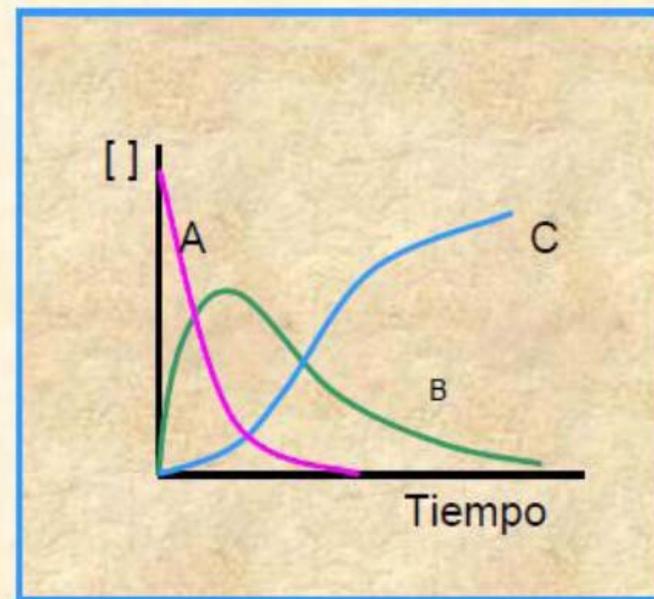
Reacciones en las cuales el producto de una de las etapas elementales es el reactante de la siguiente



$$k_2 \gg k_1$$



$$k_2 \ll k_1$$



Ejemplo: $R-X + KOH \rightarrow R-OH + HX$
hidrólisis de haluros de alquilo



$$v_1 = \left(\frac{d[B]}{dt} \right)_1 = k_1[A]$$

$$v_2 = \left(-\frac{d[B]}{dt} \right)_2 = k_2[B]$$

velocidad total de formación de B

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

Tenemos tres ecuaciones diferenciales:

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

Suponemos: $[A]_0 \neq 0; \quad [B]_0 = [C]_0 = 0$

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

$[A] + [B] + [C] = [A]_0$

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

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

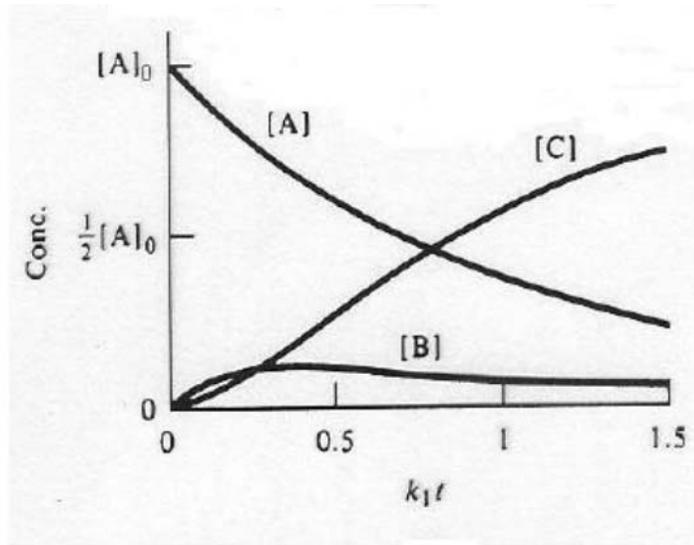
Mecanismos de reacción: Reacciones consecutivas



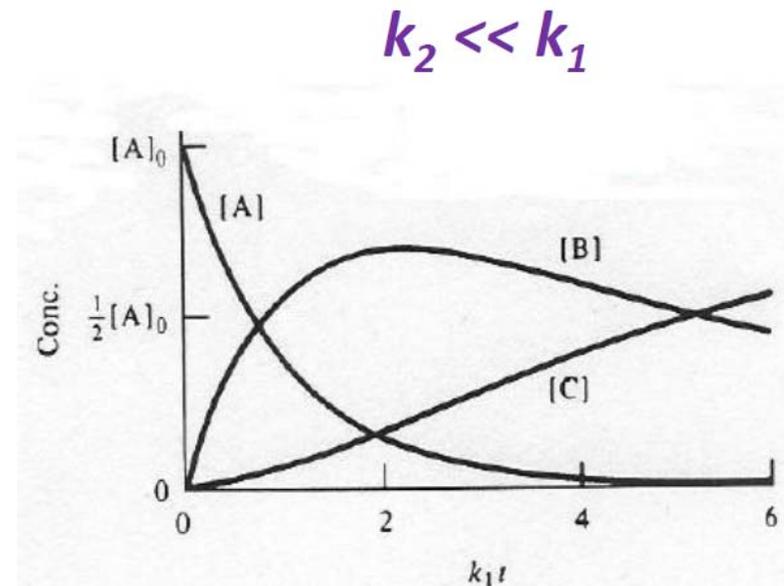
$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

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

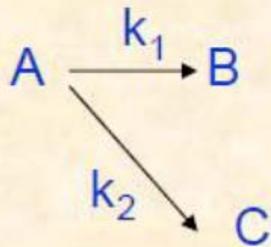


$k_2 \gg k_1$

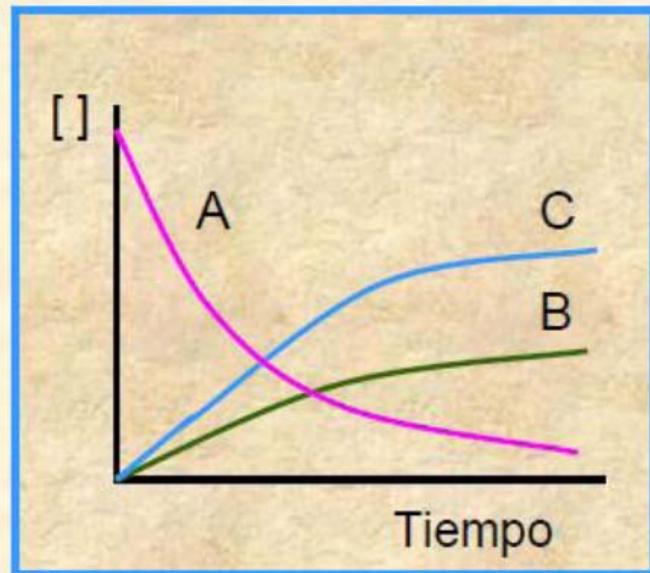


Reacciones competitivas o paralelas

Reacciones en las cuales un reactivo participa simultánea e independientemente en dos reacciones

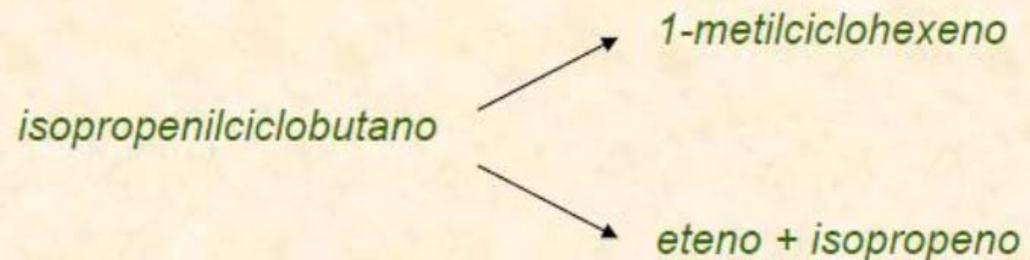


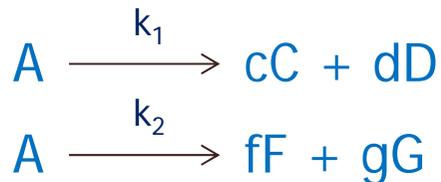
A se consumirá igual que si participase en una única reacción donde $k = k_1 + k_2$



$$\text{Rendimiento} = \phi_i = \frac{k_i}{\sum k_n}$$

Ejemplo





La misma sustancia puede reaccionar de diferente forma
 Ambas reacciones son procesos elementales unimoleculares

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] - k_2[A] = -(k_1 + k_2)[A]$$

A se consume igual que si participara en una reacción cuya **k = k₁ + k₂**

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2}$$

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$\frac{d[C]}{dt} = ck_1[A] = ck_1[A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

Suponemos:

$$[A]_0 \neq 0; \quad [C]_0 = [D]_0 = [F]_0 = [G]_0 = 0$$

$$[C] = \frac{ck_1[A]_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

$$[F] = \frac{fk_2[A]_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

También en este caso concreto, se ha podido integrar y hallar una solución exacta.

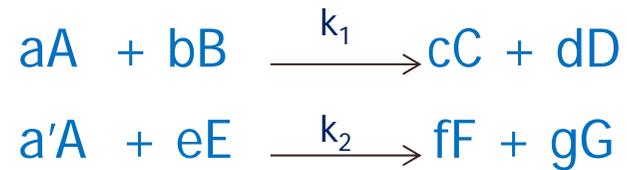
y análogo para **D** y **G**

En cualquier momento de la reacción:

$$\frac{[C]}{[F]} = \frac{ck_1}{fk_2}$$

- Las cantidades de **C** y de **F** obtenidas dependen de la velocidad relativa de las dos reacciones competitivas.
- La medida **[C]/[F]** permite determinar **k₁/k₂**

Se obtendría un resultado muy similar aunque no se tratara de dos reacciones elementales unimoleculares, siempre que ambas reacciones fueran de **orden 1**



$$[A] = [A]_0 e^{-(ak_1 + a'k_2)t}$$

$$\frac{[C]}{[F]} = \frac{ck_1}{fk_2}$$

$$[C] = \frac{ck_1[A]_0}{ak_1 + a'k_2} \left(1 - e^{-(ak_1 + a'k_2)t}\right)$$

$$[F] = \frac{fk_2[A]_0}{ak_1 + a'k_2} \left(1 - e^{-(ak_1 + a'k_2)t}\right)$$

MÉTODOS APROXIMADOS PARA EL TRATAMIENTO DE REACCIONES EN VARIAS ETAPAS

Ecuación cinética observada (= experimental):

- Suministra información sobre el mecanismo de reacción en el sentido de que **cualquier mecanismo propuesto debe cumplirla**.
- Se han de proponer mecanismos lógicos y **calcular la ecuación cinética que les corresponde**, para comparar con la obtenida experimentalmente.



En casos muy sencillos, se puede calcular la ecuación cinética de manera exacta.

- A medida que el mecanismo se complica, puede ser irresoluble matemáticamente.
- Hay que buscar alternativas.
 - Integrar de manera numérica.
 - Usar métodos aproximados:

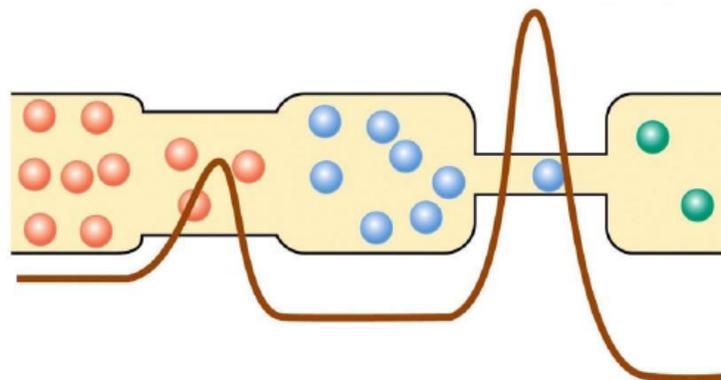
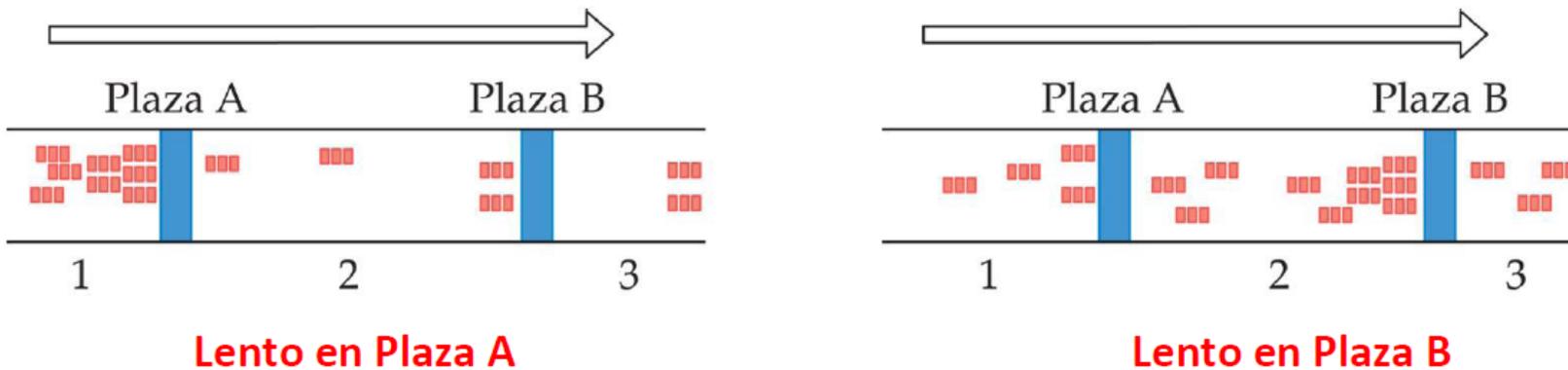
Aproximación de la etapa determinante de la velocidad.

Aproximación del estado estacionario.

Aproximación de la ETAPA DETERMINANTE de velocidad (e.d.v.)

En un mecanismo de reacción, uno de los pasos será más lento que los otros pasos.

La reacción global no puede ocurrir más rápido que el paso más lento, que será la etapa determinante de la velocidad de reacción.



$$\text{edv} \equiv \text{rds}$$

Suponemos que el mecanismo consta de:

- Una o varias **etapas reversibles** que permanecen **cercanas al equilibrio** durante la mayor parte de la reacción.
- Seguidas por una **etapa limitante** que es **relativamente lenta**.
- Que a su vez es seguida por una o más **reacciones rápidas**.

En casos concretos:

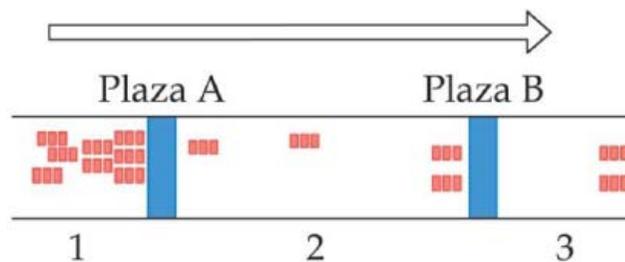
- Pueden no existir etapas de equilibrio antes de la limitante: **el paso limitante es la primera etapa**.
- Pueden no existir reacciones rápidas después de la limitante: **el paso limitante es la última etapa**.

Ejemplo: Etapa inicial lenta



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

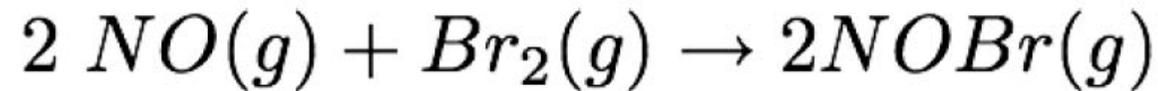
La velocidad de reacción no depende del CO,
luego transcurre por un mecanismo en dos pasos.



Lento en Plaza A

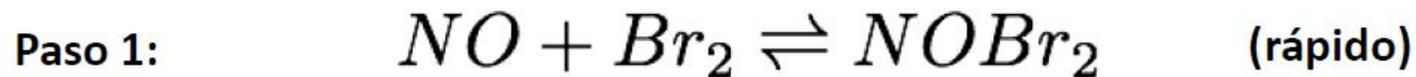
NO_3 intermedio de reacción
y CO no interviene en la etapa lenta.

Ejemplo: Etapa inicial rápida



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

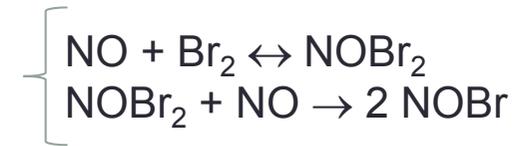
Sería extraño que fuera trimolecular. transcurrirá por un mecanismo en dos etapas.



Se considera el paso 1 en equilibrio



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



La velocidad depende de la etapa lenta, la segunda:

$$v_2 = k_2 [\text{NOBr}_2] [\text{NO}]$$

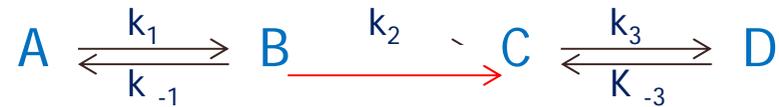
Se calcula $[\text{NOBr}_2]$. En el primer paso están en equilibrio: $v_1 = v_{-1}$

$$k_1 [\text{NO}] [\text{Br}_2] = k_{-1} [\text{NOBr}_2]$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}] [\text{Br}_2] = [\text{NOBr}_2]$$

Sustituyendo $[\text{NOBr}_2]$ en la etapa determinante de la velocidad de reacción:

$$v = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [\text{NO}] [\text{Br}_2] [\text{NO}] = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 [\text{Br}_2]$$



Ejemplo con tres reacciones elementales unimoleculares

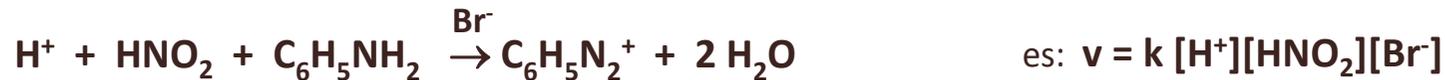
➤ Supondremos que **la etapa 2 es la limitante**: etapa determinante de la velocidad.

¿Qué es necesario para que esta suposición sea válida?

- $k_{-1} \gg k_2$
 - $B \rightarrow A$ es mucho más rápida que $B \rightarrow C$.
 - La mayoría de las moléculas de **B** se reconvierten en **A** antes de dar **C**.
 - Esto asegura que la **etapa 1 permanece cercana al equilibrio**.
 - Se llama también PRE-EQUILIBRIO (y se habla de **aproximación de pre-equilibrio**).
- $k_3 \gg k_2$ y $k_3 \gg k_{-3}$
 - La etapa **2** actúa como *cuello de botella*.
 - El producto **D** se forma rápidamente a partir de **C**
 - Esto impide que la etapa limitante esté en equilibrio.
 - De hecho, en general se supone que $k_2[B] \gg k_{-2}[C]$ y se desprecia la reacción inversa de la etapa **2**.
- Puesto que la **edv** se considera esencialmente irreversible, es irrelevante que las etapas rápidas posteriores sean o no reversibles.
 - La ecuación cinética solo dependerá de la **edv** y de la naturaleza del equilibrio que la preceda.
- Como $k_2 \ll k_{-1}$ y $k_1/k_{-1} \cong [B]/[A] \rightarrow k_2 \ll k_1 [A]/[B] \rightarrow v_2 \ll v_1$

Mecanismos de reacción: Aproximación de la etapa determinante de velocidad: Ejemplo

La ecuación cinética observada para la reacción catalizada por Br^- :



Se ha propuesto el siguiente mecanismo:

- $\text{H}^+ + \text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NO}_2^+$ (equilibrio rápido, k_1, k_{-1})
- $\text{H}_2\text{NO}_2^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{ONBr} + \text{H}_2\text{O}$ (lenta, k_2)
- $\text{ONBr} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{Br}^-$ (rápida, k_3)

Deduce la ecuación cinética de este mecanismo y relaciona k con k_1, k_{-1}, k_2, k_3 (todas o parte de ellas).

(2) es **edv**, por lo que (3) es mucho más rápida y todo el **ONBr** que se forma en (2) inmediatamente reacciona según (3) para formar $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+$

$$v = \frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]}{dt} = \left(\frac{d[\text{ONBr}]}{dt} \right)_{\text{etapa 2}} = v_2 = k_2 [\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-]$$

H_2NO_2^+ es un intermedio de reacción y no es deseable tener la ec. cinética en función de su []:

$$K_{C,1} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{H}_2\text{NO}_2^+]}{[\text{H}^+][\text{HNO}_2]} \Rightarrow [\text{H}_2\text{NO}_2^+] = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{H}^+][\text{HNO}_2]$$

$$v = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{Br}^-]$$

Coincide con la ecuación empírica si:

$$k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} = k_2 K_{C,1}$$

Aproximación del ESTADO ESTACIONARIO (a.e.e)

Se asume que:

Durante la mayor parte de la reacción (pasado un tiempo de inducción), la velocidad de cambio de concentración de todos los intermedios es muy pequeña.

$$\frac{d[\text{intermediato}]}{dt} \cong 0$$

Pasado un tiempo de inducción, la velocidad de formación de un intermediato coincide esencialmente con su velocidad de desaparición.

Su concentración se mantiene próxima a un valor constante.

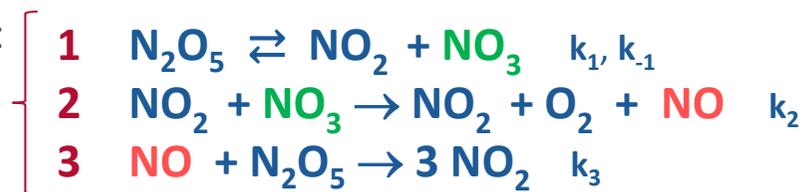
EJEMPLO

La ley de velocidad empírica para la reacción:



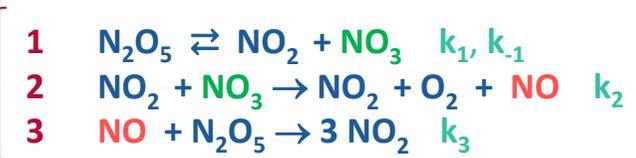
Se ha propuesto el siguiente mecanismo:

Deduce la ecuación cinética de este mecanismo aplicando la a.e.e.



- Se identifican los intermedios: NO_3 ; NO
- Se escriben las velocidades netas de cambio de concentración de los intermedios.
- Se escriben las velocidades de formación de las especies estables.

Mecanismos de reacción: Aproximación del estado estacionario: Ejemplo



$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] = 0 \quad 1a \\ \frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5] = 0 \quad 1b \end{array} \right.$$

Ambas velocidades se igualan a 0, según la a.e.e.

Según la definición de velocidad: $v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$ 2

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -k_1[\text{N}_2\text{O}_5] + k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5] \quad 3a \\ \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - \cancel{k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3]} + \cancel{k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3]} + 3k_3[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5] \\ \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] \quad 3c \end{array} \right.$$

Cualquiera de las expresiones **3** se puede usar para calcular **v** a través de **2**
Para ello, será necesario emplear las expresiones **1**

Parece el cálculo más sencillo de todas las ecuaciones 3

de **1a**:

$$k_1[N_2O_5] = (k_{-1} + k_2)[NO_2][NO_3]$$

$$[NO_2][NO_3] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [N_2O_5]$$

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

$$1a \quad \frac{d[NO_3]}{dt} = k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3] - k_2[NO_2][NO_3] = 0$$

$$1b \quad \frac{d[NO]}{dt} = k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO][N_2O_5] = 0$$

$$3c \quad \frac{d[O_2]}{dt} = k_2[NO_2][NO_3]$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2} [N_2O_5]$$

$$2 \quad v = -\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{d[O_2]}{dt}$$

$$v = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2} [N_2O_5]$$

En general, la **a.e.e.** suele dar ecuaciones más complicadas que la aproximación de la **edv**.

En algunos casos UNA, OTRA, AMBAS o NINGUNA de estas aproximaciones pueden ser válidas.

REACCIONES EN CADENA

Una reacción en cadena contiene una serie de etapas en las que se consume una especie intermedia, los reactivos se convierten en productos, y los intermedios se regeneran.



La regeneración de intermedios permite que el ciclo se repita una y otra vez

- Los **intermedios** son claves en las reacciones en cadena. Frecuentemente son átomos o radicales libres. Pueden ser iones o incluso neutrones.

Clasificación de las Etapas : Iniciación, Propagación y Terminación

Iniciación

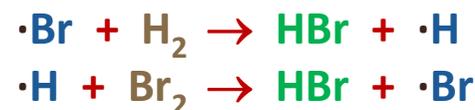
- Etapa en que se forman los primeros **intermedios propagadores de la cadena**.



típicamente se forman especies radicalarias

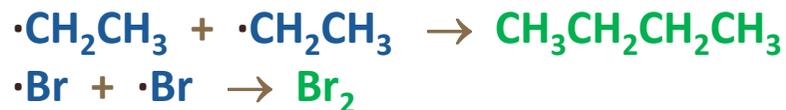
Propagación

- Los intermedios producidos en la iniciación atacan a nuevas moléculas de reactivo.
- Da lugar a productos y en cada una se forma un nuevo intermedio propagador de la cadena.



Terminación

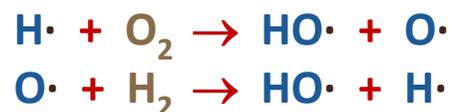
- La cadena termina cuando se eliminan los propagadores combinándose entre sí.



Además de las etapas de iniciación, propagación y terminación, puede haber otros tipos de reacciones:

Ramificación

- En el ataque de un intermedio radical al reactivo se producen dos nuevos radicales.



Inhibición (o retardación)

- El propagador ataca a una molécula de producto en lugar de a una de reactivo. Se produce un nuevo radical libre pero, al consumir producto, disminuye su velocidad neta de formación.



Además de mediante etapas de terminación, una cadena puede acabar porque:

- Los radicales reaccionan con las paredes del recipiente.
- Los radicales son *barridos* por reacción con otros radicales extraños que se introducen en el sistema.



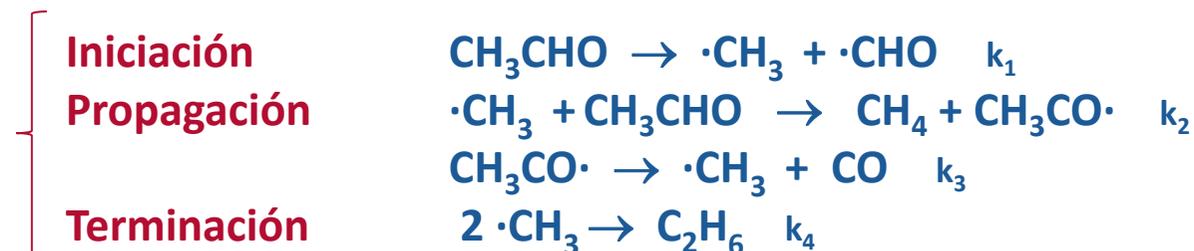
por ej. la molécula de **NO** tiene un electrón desapareado y es un eficiente radical de barrido (*chain inhibitor*) o inhibidor de la cadena. Cuando se observa que una reacción se extingue al añadir **NO**, es un buen indicio de un mecanismo en cadena

EJEMPLO: Descomposición de Acetaldehído

La reacción principal en fase gas es: $\text{CH}_3\text{CHO (g)} \rightarrow \text{CH}_4 \text{(g)} + \text{CO (g)}$

Se detectan también trazas de C_2H_6 , H_2 , CH_3COCH_3 etc. La ley de velocidad experimental es de **orden 3/2** en CH_3CHO . Se ha propuesto el siguiente mecanismo en cadena:

Deduce la Ley de velocidad correspondiente al mecanismo propuesto por la a.e.e.

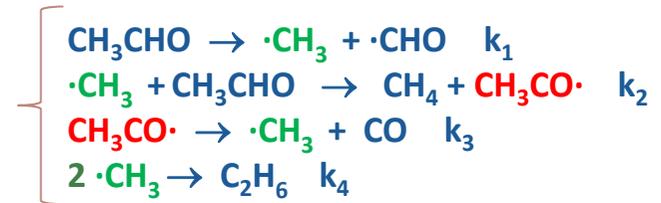


$$\frac{d[\cdot\text{CH}_3]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2[\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3[\text{CH}_3\text{CO}\cdot] - 2k_4[\cdot\text{CH}_3]^2 = 0$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}\cdot]}{dt} = k_2[\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3[\text{CH}_3\text{CO}\cdot] = 0$$

Sumando estas dos ecuaciones:

$$k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - 2k_4[\cdot\text{CH}_3]^2 = 0 \quad [\cdot\text{CH}_3] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} \sqrt{[\text{CH}_3\text{CHO}]}$$



experimentalmente

$$v = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

$$[\cdot\text{CH}_3] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} \sqrt{[\text{CH}_3\text{CHO}]}$$

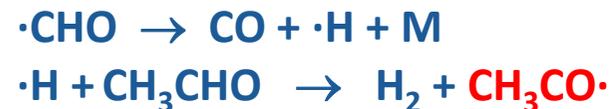
Por otro lado, la velocidad de la reacción global se puede definir en función de la de aparición de CH_4 :

$$v = \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2 [\cdot\text{CH}_3] [\text{CH}_3\text{CHO}] \longrightarrow v = k_2 \left(\frac{k_1}{2k_4} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

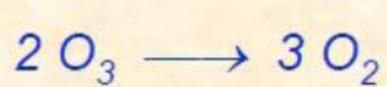
La ley de velocidad concuerda con la experimental y: $k_{\text{exp}} = k_2 \left(\frac{k_1}{2k_4} \right)^{1/2}$

Los radicales $\cdot\text{CHO}$ que se producen en la iniciación no participan en la reacción en cadena principal.

Se piensa que tienen lugar reacciones secundarias como:



Ejemplo:



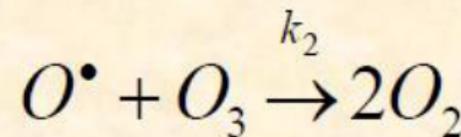
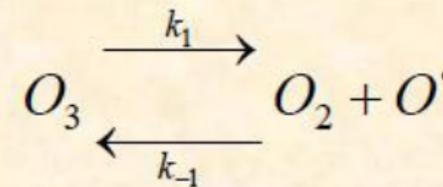
Medidas
experimentales



Ecuación de velocidad
 $v = k [O_3]^2 [O_2]^{-1}$

Modelo de mecanismo de reacción

Conjunto de reacciones elementales que
satisface los hechos experimentales



**Deducción de la ecuación de velocidad
para el mecanismo propuesto**

Aproximaciones $\left\{ \begin{array}{l} \text{Equilibrio (edv)} \\ \text{Estado Estacionario} \end{array} \right.$

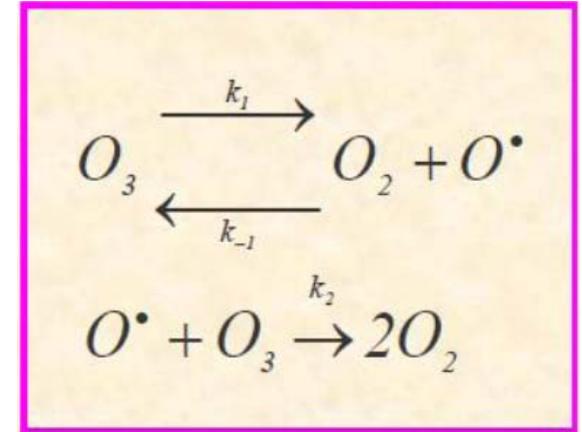
$$v = 2 k_2 K_1 [O_3]^2 [O_2]^{-1}$$

$$v = 3 k_2 K_1 [O_3]^2 [O_2]^{-1}$$

1. Aproximación de etapa determinante de velocidad

$$\text{Velocidad } _1 = \text{Velocidad } _{-1}$$

$$k_1 \text{ y } k_{-1} \gg k_2$$



2. Aproximación del estado estacionario

La variación de la concentración del intermedio es cero

$$\frac{d[O^\bullet]}{dt} = k_1[O_3] - k_{-1}[O_2][O^\bullet] - k_2[O^\bullet][O_3] = 0$$

1. Aproximación de etapa determinante de velocidad

$$v_{dir} = v_{inv} \longrightarrow k_1[O_3] = k_{-1}[O_2][O\cdot] \longrightarrow \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[O_2][O\cdot]}{[O_3]} = K_1$$

$$\text{Despejando } [O\cdot] \longrightarrow [O\cdot] = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2]} = \frac{K_1[O_3]}{[O_2]}$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_1[O_3] - k_{-1}[O_2][O\cdot] + 2k_2[O\cdot][O_3]$$

Como en la primera etapa se establece el equilibrio

$$\frac{d[O_2]}{dt} = 2k_2[O\cdot][O_3]$$

Reemplazando $[O\cdot]$ por $\frac{K_1[O_3]}{[O_2]}$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = 2k_2 \frac{K_1[O_3]}{[O_2]} [O_3] = 2k_2 K_1 \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

2. Aproximación del estado estacionario

$$k_1[O_3] = [O\cdot] (k_{-1}[O_2] + k_2[O_3])$$

Despejando $[O\cdot]$

$$[O\cdot] = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$

Para la formación de O_2

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_1[O_3] - k_{-1}[O_2][O\cdot] + 2k_2[O\cdot][O_3]$$

Reemplazando $[O\cdot]$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_1[O_3] - \frac{k_{-1}[O_2] k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]} + \frac{2k_2[O_3] k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$

Aproximación del estado estacionario

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_1[O_3] - \frac{k_{-1}[O_2]k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]} + \frac{2k_2[O_3]k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$

Denominador común

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{\cancel{k_1[O_3]k_{-1}[O_2]} + k_1k_2[O_3]^2 - \cancel{k_{-1}[O_2]k_1[O_3]} + 2k_2k_1[O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$

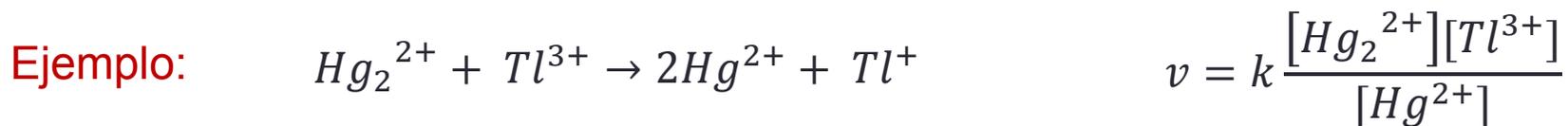
$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{3k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$

Si se supone que $k_{-1}[O_2] \gg k_2[O_3]$

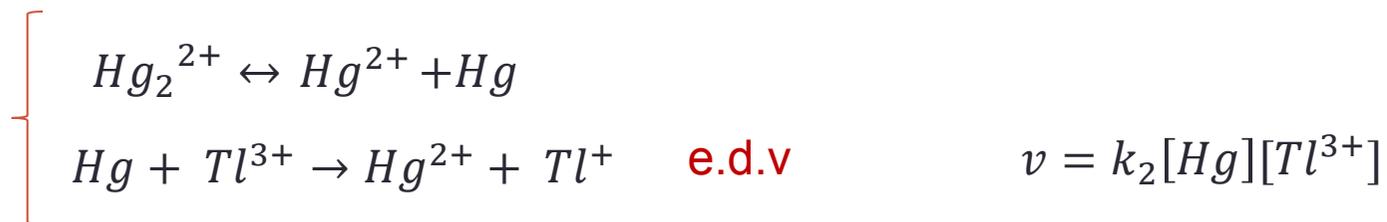
$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{3k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2]} = \boxed{3K_1k_2 \frac{[O_3]^2}{[O_2]}}$$

¿Cómo proponer un mecanismo de reacción a partir de la ecuación cinética?

- 1) Aunque no se sepa que especies reaccionan en la e.d.v., la composición total (nº de átomos y cargas) en la etapa lenta es:
 - Si $v = k[A]^\alpha[B]^\beta \dots$ la composición total de reactivos es $\alpha A + \beta B + \dots$
 - Si $v = k \frac{[A]^\alpha[B]^\beta \dots}{[T]^\vartheta[R]^\rho \dots}$ es $\alpha A + \beta B + \dots - \vartheta T - \rho R - \dots$, además las especies T, R, ... aparecen como productos en equilibrios que preceden a la e.d.v. y no intervienen como reactivos en la e.d.v.
- 2) Si la ec. de velocidad tiene algún término del tipo $[B]^{1/2}$ es probable que el mecanismo implique dividir la molécula B
- 3) Si en la ec. cinética aparece en el denominador una suma de términos, indica que hay varios intermedios reactivos, por lo cual es aplicable a.e.e. en lugar de e.d.v.
- 4) Las reacciones elementales no suelen ser trimoleculares



1) En la e.d.v. la composición de reactivos es: $Hg_2^{2+} + Tl^{3+} - Hg^{2+}$, por tanto será: $HgTl^{3+}$, además el Hg^{2+} no participa como reactivo en la e.d.v., aparece en una etapa previa de preequilibrio



$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[Hg^{2+}][Hg]}{[Hg_2^{2+}]}$$

$$v = \frac{k_1 k_2 [Hg_2^{2+}][Tl^{3+}]}{k_{-1} [Hg^{2+}]}$$

ENERGÍA DE ACTIVACIÓN DE UN MECANISMO DE REACCIÓN

En determinados casos, para un mecanismo se puede calcular la energía de activación de la reacción global en función de las correspondientes a cada una de las etapas elementales.

Supongamos un mecanismo como el caso anterior que $k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}$

Expresamos las constantes de las etapas elementales según la expresión de Arrhenius

$$k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{A_2 e^{-E_{a2}/RT} A_1 e^{-E_{a1}/RT}}{A_{-1} e^{-E_{a-1}/RT}} = \frac{A_2 A_1}{A_{-1}} e^{-(E_{a2} + E_{a1} - E_{a-1})/RT}$$

La energía de activación de este mecanismo:

$$E_a = E_{a2} + E_{a1} - E_{a-1}$$