

# UNIDAD 3

# Interpretación de las Leyes de Velocidad

Prof. Mario Rodriguez  
c. e.: [mrodriguez@uncu.edu.ar](mailto:mrodriguez@uncu.edu.ar)

# Interpretación de las Leyes de Velocidad

## ● REACCIONES SIMPLES

*“El orden de reacción de cada especie es igual a la molecularidad”*

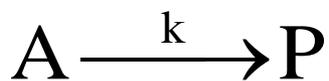
## ● REACCIONES COMPLEJAS

*“Orden y molecularidad no coinciden”*

# INTERPRETACIÓN DE LAS LEYES DE VELOCIDAD

Secuencia de etapas: *REACCIONES ELEMENTALES*

Reacción Unimolecular



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

Reacción Bimolecular



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

*“Si la reacción involucra un proceso bimolecular elemental tendría una cinética de segundo orden, la cual puede ser sencilla o compleja”*

## • Reacciones Elementales Consecutivas



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

Velocidad de descomposición de A y A no es regenerado

(1)

$$\frac{d[I]}{dt} = k_a [A] - k_b [I]$$

El "I" se forma a partir de A pero decae a P.

(2)

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b [I]$$

P se forma por el decaimiento unimolecular de I.

(3)

Suponiendo que al inicio A está presente y que su concentración  $[A]_0$

Como se trataría de un decaimiento ordinario o de primer orden:

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

(4)

Reemplazando (4) en (2)

$$\frac{d[I]}{dt} + k_b [I] = k_a [A]_0 e^{-k_a t}$$

(5)

Considerando que  $[I]_0 = 0$ , la ecuación diferencial se resuelve obteniéndose la expresión (ídem reacciones consecutivas de 1° orden):

$$[I] = \frac{k_a}{k_b - k_a} (e^{-k_a t} - e^{-k_b t}) [A]_0 \quad (6)$$

En todo momento se cumple que  $[A]_0 = [A] + [I] + [P]$  y por lo tanto:

$$[P] = [I] + \frac{k_a e^{-k_b t} - k_b e^{-k_a t}}{k_b - k_a} [A]_0 \quad (7)$$

- $[I]$  alcanza un máximo y luego cae a 0.
- $[P]$  crece a partir de 0 hasta un máximo de  $[A]_0$ .

# • La Aproximación del Estado Estacionario

Supone, que después de un período de inducción inicial, un intervalo durante el cual las concentraciones de los intermediarios “I”, aumentan desde 0, y durante la mayor parte de la reacción, las velocidades de variación de las concentraciones de todos los intermediarios de las reacciones son despreciablemente pequeñas.

$$\frac{d[I]}{dt} \cong 0$$

Cuando se aplica la aproximación al mecanismo de primer orden consecutivo, la expresión (2) se transforma en:

$$\frac{d[I]}{dt} = k_a [A] - k_b [I] = 0 \quad (8)$$

Por lo tanto,

$$[I] = (k_a / k_b) [A] \quad (9)$$

Para que esto sea compatible con la restricción ( $d[I]/dt$ ) es necesario que  $k_a/k_b \lll 1$  de modo que aún cuando  $[A]$  dependa del tiempo, la variación de  $[I]$  con el tiempo sea insignificante. Al sustituir este valor en (3), obtenemos:



$$\frac{d[P]}{dt} = k_b [I] \cong k_a [A]$$

(10)

Así, P se produce por un decaimiento de A de 1° orden:

$$[P] = k_a [A]_0 \int_0^t e^{-k_a t} dt = (1 - e^{-k_a t}) [A]_0$$

(11)

Por Ejemplo:

Deducir la ecuación de velocidad de la descomposición del  $N_2O_5$ ,



A partir del siguiente mecanismo,

 $k_a$  $k'_a$  $k_b$  $k_c$

**Respuesta** Los intermedios son el NO y el NO<sub>3</sub>; las velocidades netas de cambio de sus concentraciones son:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_b[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_c[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5] \approx 0$$

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_a[\text{N}_2\text{O}_5] - k'_a[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_b[\text{NO}_2][\text{NO}_3] \approx 0$$

La velocidad de cambio neto del N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> es

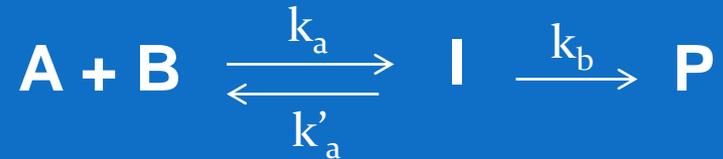
$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -k_a[\text{N}_2\text{O}_5] + k'_a[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_c[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5]$$

y reemplazando las concentraciones de los intermedios a partir de las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -\frac{2k_a k_b [\text{N}_2\text{O}_5]}{k'_a + k_b}$$

**Comentario:** La descomposición del N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> es problemática porque su velocidad disminuye más de lo esperado. Se cree que esta disminución es debida al cambio de las constantes de velocidad (particularmente k'<sub>a</sub>).

# • Preequilibrios



*Este esquema incluye un “Pre-equilibrio” en el que el intermedio esta en equilibrio con los reactivos. Un pre-equilibrio aparece cuando  $k_a \gg k_b$  y  $k'_a \gg k_b$ , pero no cuando  $k_b \gg k'_a$ . Dado que se supone que A, B e I están en equilibrio.*

$$K = \frac{[\text{I}]}{[\text{A}][\text{B}]} \quad K = \frac{k_a}{k'_a} \quad (1)$$

*Suponemos que la reacción de I para dar P es muy lenta, como para afectar el pre-equilibrio. Entonces P puede escribirse como:*

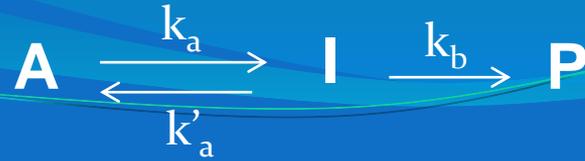
$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_b[\text{I}] = k_b K[\text{A}][\text{B}] \quad (2)$$

(3)

*Operando obtenemos:*

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = K[\text{A}][\text{B}] \quad k = k_b K = \frac{k_a k_b}{k'_a}$$

## Análisis de un Pre-equilibrio:



Repetir los cálculos del pre-equilibrio pero sin ignorar el hecho de que I desaparece lentamente para formar P,

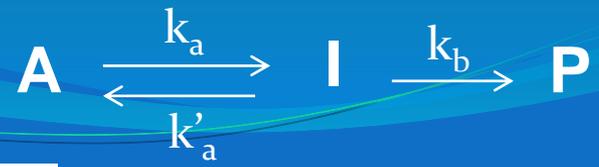
Empezar obteniendo los cambios de concentración de todas las especies aplicando la aproximación del estado estacionario a I. Utilizar la expresión resultante para obtener la velocidad de cambio de la concentración de P.

Entonces las velocidades de cambio de P e I son:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I]$$

$$\frac{d[I]}{dt} = k_a[A][B] - k'_a[I] - k_b[I] \approx 0$$

## Análisis de un Pre-equilibrio:



Resolviendo la segunda ecuación se obtiene:

$$[I] \approx \frac{k_a [A][B]}{k'_a + k_b}$$

Sustituyendo en la velocidad de formación de P:

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k [A][B]$$

$$[k] \approx \frac{k_a k_b}{k'_a + k_b}$$

Comentario: esta expresión se reduce a la ecuación (3) cuando  $k_b \ll k'_a$ , es decir, que la constante de velocidad para la desaparición de "I" hacia "P" es  $\llllll$  que la de su reconversión a A.

$$\frac{d[P]}{dt} = K [A][B] \quad k = k_b K = \frac{k_a k_b}{k'_a}$$

(3)

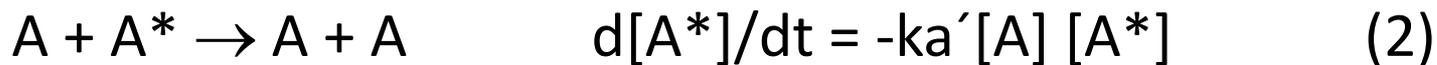
# Reacciones Unimoleculares

Las reacciones en fase gaseosa de primer orden se llaman reacciones unimoleculares porque también implican una etapa unimolecular elemental en la cual la molécula de reactivo se transforma en producto.

## Mecanismo de Lindemann – Hinshelwood



La molécula energizada puede perder el exceso de energía por colisión con otra molécula.



También puede descomponerse sola y formar los productos



Si la etapa unimolecular es tan lenta como para ser la determinante, la reacción global será de primer orden. Esto se puede demostrar aplicando la aproximación al estado estacionario:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_a [A]^2 - k'_a [A][A^*] - k_b [A^*] \cong 0 \quad (4)$$

La solución de esta ecuación es:

$$[A^*] = \frac{k_a [A]^2}{k_b + k'_a [A]} \quad (5)$$

Por lo tanto la ley de velocidad para P es:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b [A^*] = \frac{k_a k_b [A]^2}{k_b + k'_a [A]} \quad (6)$$

Ahora, si la velocidad de desactivación por colisiones es mucho mayor que la velocidad de decaimiento unimolecular, es decir:

$$k_a' [A^*] [A] \gg k_b [A^*]$$

o

$$k_a' [A] \gg k_b [A^*]$$

Por lo tanto, se puede despreciar  $k_b$  en el denominador de (6)

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A] \quad \text{con} \quad k = \frac{k_a k_b}{k_a'} \quad (7)$$

El mecanismo de L-H predice además que si la concentración de A se reduce, la reacción debe cambiar a una cinética global de 2° orden:

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A]^2 \quad (8)$$

Esto es porque a bajas concentraciones (presiones) la etapa determinante de la velocidad es la formación bimolecular de A\*. La ecuación completa es:

$$\frac{d[P]}{dt} = k [A] \quad \text{con} \quad k = \frac{k_a k_b [A]}{k_b + k'_a [A]} \quad (9)$$

Si se reordena, se obtiene:

$$\frac{1}{k} = \frac{k'_a}{k_a k_b} + \frac{1}{k_a [A]} \quad (10)$$

Ecuación de una recta

# REACCIONES COMPLEJAS

## *REACCIONES EN CADENA*

Intermediarios → Propagadores de la cadena  
↓

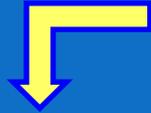
Radicales (especies con un electrón desapareado)

# REACCIONES EN CADENA

## Etapa de Iniciación



Disociación de una  
Molécula

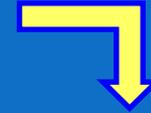


Por Colisiones  
Intermoleculares



Termólisis

Por Ej: Pirólisis



Por Absorción  
de un Fotón



Fotólisis

Por Ej: Radicales

# REACCIONES EN CADENA

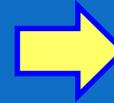
## Propagadores de la Cadena



Generados en la E.  
de Iniciación



Chocan con  
otras moléculas



Etapa de  
Propagación

## Etapa de Finalización



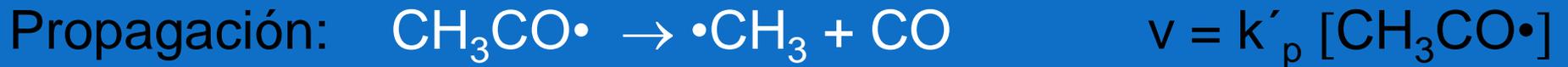
Se Combinan dos  
Átomos Disociados

# Leyes de la Velocidad para Reacciones en Cadena

Simple → Pirólisis del acetaldehído con orden 3/2



**El mecanismo de Rice-Herzfeld es:**



## Con la Aproximación del Estado Estacionario:

$$\frac{d[\cdot CH_3]}{dt} = k_i[CH_3CHO] - k_p[\cdot CH_3][CH_3CHO] + k_p'[CH_3CO \cdot] - 2k_t[\cdot CH_3]^2 = 0$$

$$\frac{d[CH_3CO \cdot]}{dt} = k_p[\cdot CH_3][CH_3CHO] + k_p'[CH_3CO \cdot] = 0$$

La suma de las ecuaciones es:

$$k_i[CH_3CHO] - 2k_t[\cdot CH_3]^2 = 0$$

Esta aproximación demuestra que en las reacciones en cadena la velocidad de iniciación es igual a la velocidad de terminación. En la cuál la concentración del radical es:

$$[\cdot CH_3] = \left\{ \frac{k_i}{2k_t} \right\}^{1/2} [CH_3CHO]^{1/2}$$

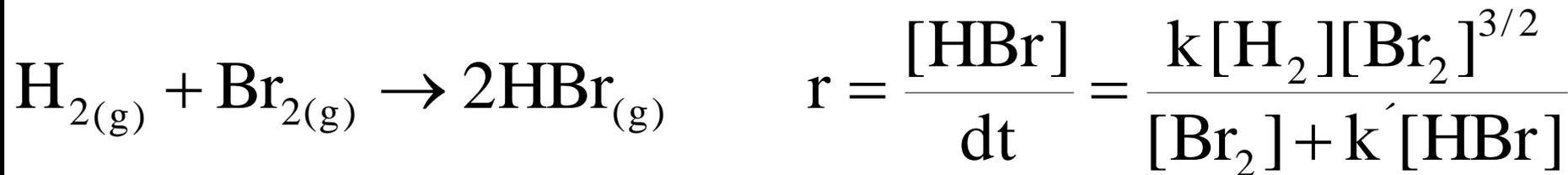
## Con la Aproximación del Estado Estacionario:

Se deduce que la velocidad de formación del metano es:

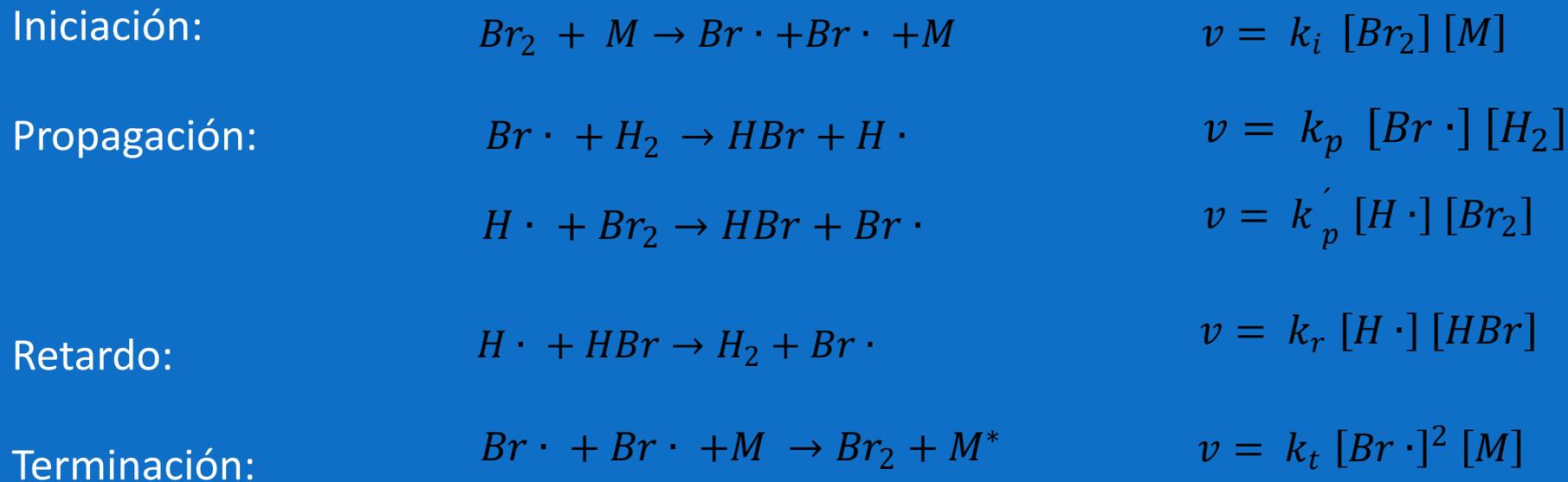
$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_p [\cdot CH_3][CH_3CHO] = k_p \left\{ \frac{k_i}{2k_t} \right\}^{1/2} [CH_3CHO]^{3/2}$$

Esto coincide con lo observado experimentalmente, sin embargo este mecanismo no tiene en cuenta la formación de subproductos como la propanona y el propanal.

En numerosos casos una reacción en cadena conduce a una ley de velocidad compleja como el caso de la reacción Hidrógeno – Bromo



Se propuso el siguiente mecanismo:



$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_p [\text{Br}\cdot] [\text{H}_2] + k'_p [\text{H}\cdot] [\text{Br}_2] - k_r [\text{H}\cdot] [\text{HBr}]$$

# Explosiones

Térmica



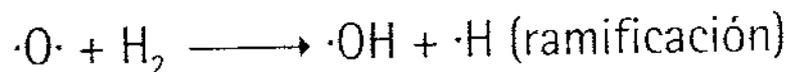
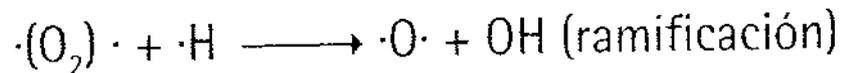
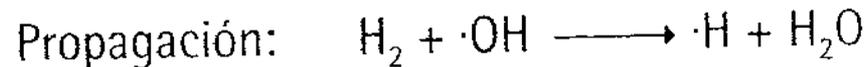
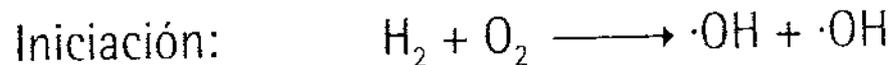
Ramificación

dependen

Temperatura y Presión

Regiones de explosión

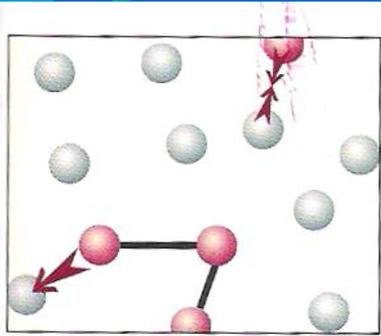
Ejemplo  $\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$



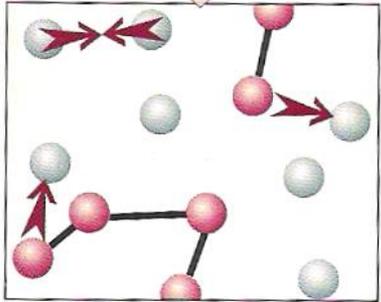
# CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN

Por etapas

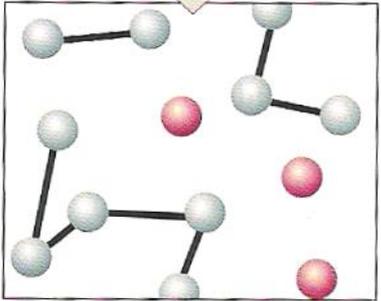
En cadena



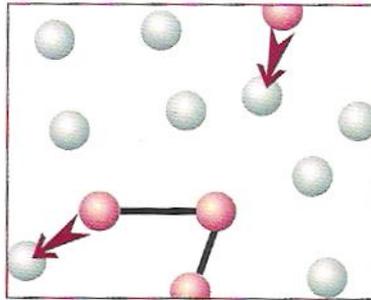
(a)



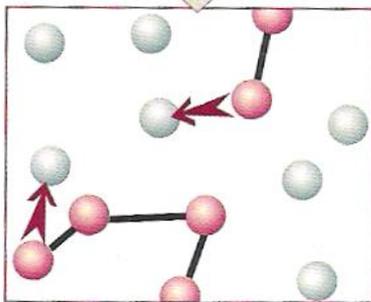
(b)



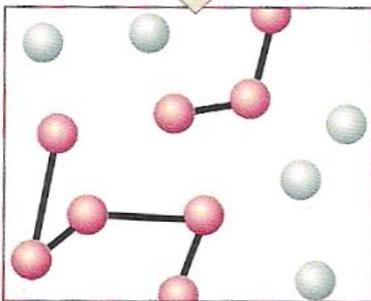
(c)



(a)



(b)



(c)

La polimerización por etapas procede por medio de una reacción de condensación, en la cual la molécula pequeña (generalmente agua) se elimina en cada etapa.

Ejemplo: un poliéster se puede considerar como el resultado de una condensación de un hidroxácido.

En ausencia de catalizador se espera que la condensación sea de segundo orden:

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

Como existe un grupo  $-OH$  por cada grupo  $-COOH$  entonces:

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

Si se asume que  $k$  es independiente de la longitud de cadena, entonces permanece constante y resolviendo se obtiene:

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + k_t [A]_0}$$

La fracción  $p$  de los grupos  $\text{-COOH}$  que condensaron es:

$$p = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \frac{k_t [A]_0}{1 + k_t [A]_0}$$

El grado de polimerización, número promedio de monómeros por molécula de polímero, es:

$$\langle n \rangle = \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{1 - p}$$

La longitud promedio crece en forma lineal con el tiempo. Si se expresa  $p$  en términos de la constante:

$$\langle n \rangle = 1 + k_t [A]_0$$

La polimerización en cadena tiene lugar mediante el agregado de monómeros a un polímero creciente, a través de un proceso en cadena de radicales. Esto implica el crecimiento de una cadena individual de polímero para cada monómero activado.

Ejemplo: polimerización por adición del eteno.

La característica principal es que la velocidad de polimerización es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración del iniciador:

$$v = k [I]^{1/2} [M]$$

Existen tres tipos básicos de etapas de reacción en estos procesos:

INICIACIÓN → PROPAGACIÓN → TERMINACIÓN