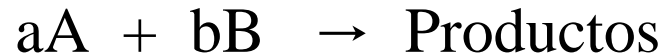


Ecuación de Arrhenius
Teoría de las Colisiones
Teoría del Estado de Transición

Factores que Afectan la Velocidad de las Reacciones Químicas



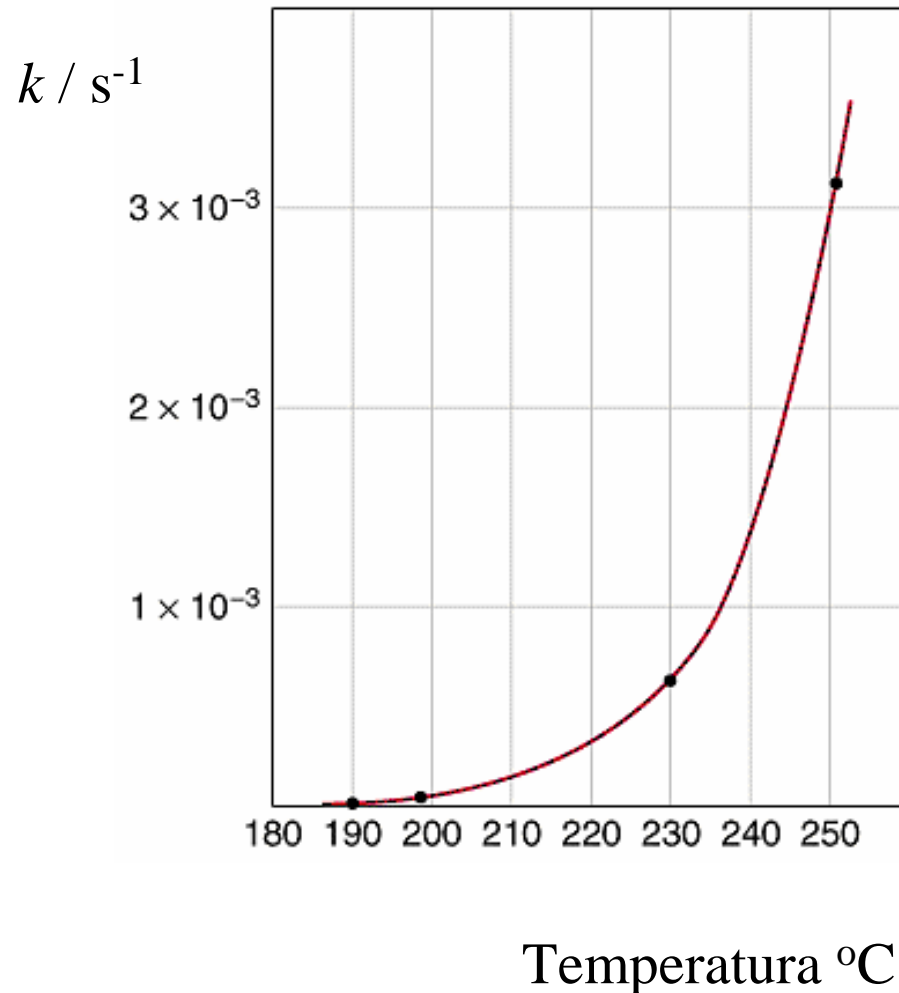
$$\text{velocidad} = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

- Concentración
- Temperatura
- Catalizadores

❖ La ecuación de velocidad muestra la dependencia de la velocidad de la reacción con la concentración de los reactivos.

❖ La temperatura y los catalizadores también modifican la velocidad de las reacciones químicas. ¿En donde están reflejados estos cambios en la ecuación de velocidad?

Influencia de la Temperatura



El análisis matemático muestra que la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura, sigue una ecuación del tipo:

$$k = Ae^{-B/T}$$

A y B son constantes que dependen de la reacción estudiada

En 1889 Arrhenius expresó esta relación entre la k y la temperatura de la siguiente forma:

Representa la fracción de colisiones moleculares que tienen una energía igual o mayor que E_a .

Ecuación de Arrhenius

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

Frecuencia de las colisiones entre las moléculas de reactivo

A y E_a son característicos de cada reacción

R es la constante de los gases, $8.3145 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ y E_a es la energía de activación en J/mol , T es la temperatura absoluta en K . A es el factor pre-exponencial cuyas unidades son iguales a las de la constante de velocidad.



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

$$v = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) [A]^\alpha [B]^\beta$$

La velocidad de la reacción química dependerá de:

- El valor del factor A
- La magnitud de la energía de activación
- La temperatura
- La concentración inicial de los reactivos

Generalmente es la magnitud de la energía de activación el factor que tiene mayor influencia sobre la velocidad de la reacción.

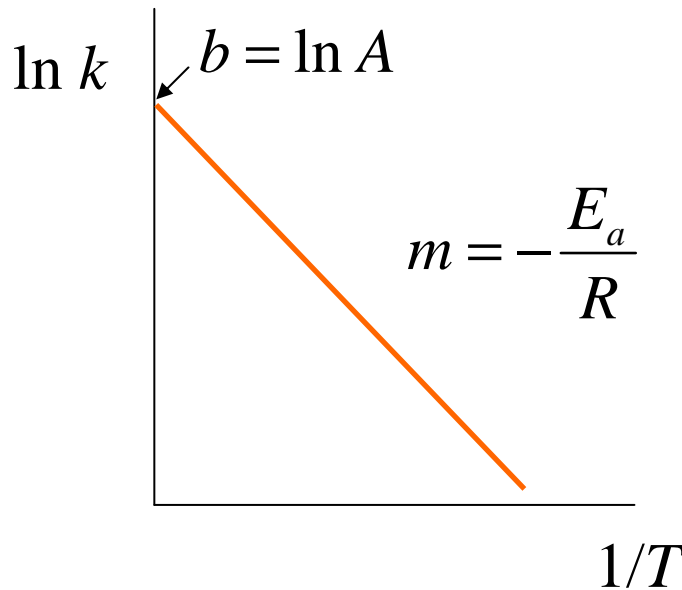
$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$	
	T = 300 K	T = 600 K
11.5	10^{-2}	10^{-1}
51.7	10^{-9}	3.2×10^{-5}
103.4	10^{-18}	10^{-9}

Método Gráfico:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

La forma logarítmica de la ecuación de Arrhenius es:

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




Como veremos mas adelante, el factor de frecuencia A depende de la temperatura. Sin embargo, para un intervalo limitado de temperaturas, *i.e.* ≤ 50 K, A puede considerarse constante y la variación de la constante de velocidad con la temperatura está dada únicamente por el factor exponencial.

Determinación de la energía de activación y el factor pre-exponencial utilizando la ecuación de Arrhenius.

Método Analítico:

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{Ea}{RT_1} \quad (1)$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{Ea}{RT_2} \quad (2)$$

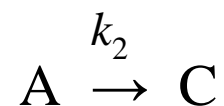
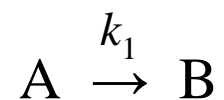

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$



Una vez que conozco E_a ,
puedo utilizar la ecuación (1)
ó (2) para determinar A

Ejercicio:

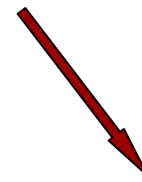
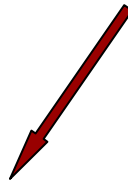
Considera las siguientes reacciones paralelas:



La energía de activación para la reacción de $A \rightarrow B$ es de 45.3 kJ mol^{-1} y para la reacción $A \rightarrow C$ es de 69.8 kJ mol^{-1} . Si a 320 K las constantes de velocidad k_1 y k_2 son iguales. ¿a qué temperatura se encontrará que $k_1/k_2 = 2$.

Cinética Molecular- Teoría

Velocidad de
reacción.
Función de que??



Teoría de las colisiones
(Lewis, 1918)

Teoría del Estado de Transición
(Eyring, 1935)

Teoría de las Colisiones.

Principales características y suposiciones.

- Aplica solamente para reacciones bimoleculares en fase gas.
- Los gases consisten de un número muy grande de partículas, que pueden ser átomos o moléculas que están en movimiento aleatorio y continuo.
- La energía cinética promedio de las partículas no cambia con el tiempo siempre y cuando la temperatura permanezca constante.
- La energía de las partículas puede transferirse a través de colisiones.

Teoría de las Colisiones.

Principales características y suposiciones.

- La reacción se produce por colisión entre las moléculas de reactivo.
- Considera que las moléculas o átomos son esferas duras y que no hay interacciones intermoleculares. Las fuerzas de atracción y repulsión entre las diferentes partículas son despreciables.
- El complejo activado no juega un papel importante en ésta teoría.
- Las moléculas se moverán en caminos rectos cuyas direcciones cambiarán solo cuando chocan entre sí o contra las paredes del recipiente.

Formulación de la velocidad de colisión total



- Solamente la colisión entre A y B conduce a reacción y la velocidad total de colisión es para colisiones entre A y B solamente.
- Las moléculas de A y B se aproximan con una velocidad relativa v_{AB}
- La velocidad de colisión o frecuencia de colisión, v_{AB} es proporcional al número de moléculas de A y B (N_A) por unidad de volumen (V), n_A y n_B :

$$v_{AB} \propto n_A n_B$$
$$n_A = \frac{N_A}{V}$$
$$v_{AB} = Z_{AB} n_A n_B$$

Z_{AB} es la constante de proporcionalidad, conocida como ***número de colisiones***.

Formulación de la velocidad de colisión total

De la teoría cinética, se obtiene:

$$Z_{AB} = (8\pi\kappa_B T / \mu)^{1/2} (r_A + r_B)^2$$

κ_B = constante de Boltzman (1.381×10^{-23} J K⁻¹)

μ es la masa reducida $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$

$$v_{AB} = Z_{AB} n_A n_B$$

$$v_{AB} = \underbrace{(8\pi\kappa_B T / \mu)^{1/2} (r_A + r_B)^2}_k n_A n_B$$

Formulación de la velocidad de colisión total

$$v_{AB} = (8\pi\kappa_B T / \mu)^{1/2} (r_A + r_B)^2 n_A n_B$$

- La velocidad de colisión teórica calculada es mucho mayor que la velocidad de reacción experimental.
- No todas las colisiones son efectivas, debe haber algún factor que limita la efectividad de las colisiones que conducen a la reacción.
- Si todas las colisiones fueran 100% efectivas, la velocidad de la reacción sería igual a la frecuencia de colisión calculada

Formulación de la velocidad de colisión total

- El factor adicional necesario para explicar la velocidad de las reacciones químicas es el término que contiene la energía de activación.
- La velocidad total de la reacción es igual a la velocidad total de colisiones, ν_{AB} , modificada por el término exponencial de energía

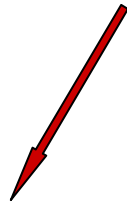
$$\text{Velocidad de reacción calculada} = Z_{AB} e^{-\frac{Ea}{RT}} n_A n_B$$

$$= \underbrace{\left(8\pi\kappa_B T / \mu\right)^{1/2} (r_A + r_B)^2}_{Z_{AB}} e^{-\frac{Ea}{RT}} n_A n_B$$

$$k_{(\text{calculada})} = Z_{AB} e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

$$\text{Velocidad de colisión} = \left(8\pi\kappa_B T / \mu\right)^{1/2} (r_A + r_B)^2 e^{-\frac{E_a}{RT}} n_A n_B$$

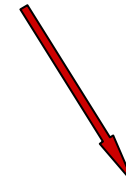
EFEECTO DE LA TEMPERATURA



Término exponencial.
Energía de activación

$$e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

vs.



Número de colisiones

$$Z_{AB} = \left(8\pi\kappa_B T / \mu\right)^{1/2} (r_A + r_B)^2$$

Efecto de la Temperatura sobre el Número de Colisiones Z_{AB}

➤ Calcula el Z_{AB} cuando la temperatura de la reacción se incrementa de 500 K a 800 K.

$$Z_{AB} = (8\pi\kappa_B T / \mu)^{1/2} (r_A + r_B)^2$$

Si μ , r_A y r_B se mantienen constantes entonces $Z_{AB} \propto T^{1/2}$

$$\frac{Z_{800}}{Z_{500}} = \left(\frac{800}{500} \right)^{1/2} = 1.265$$

Efecto de la Temperatura sobre el Término Exponencial

➤ Calcula el efecto de la temperatura sobre el término exponencial para una reacción en la cual la energía de activación es 45 kJ mol^{-1} , cuando la temperatura de la reacción se incrementa de 500 a 800 K.

T = 500 K

$$\exp\left(\frac{-45 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(500 \text{ K})}\right) = e^{-10.82} = 2.00 \times 10^{-5}$$

T = 800 K

$$\exp\left(\frac{-45 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(800 \text{ K})}\right) = e^{-6.76} = 1.16 \times 10^{-3}$$

$$\frac{\exp_{800}}{\exp_{500}} = \frac{1.16 \times 10^{-3}}{2.00 \times 10^{-5}} = 57.8$$

Conclusión: La temperatura tiene un efecto mucho más grande sobre el término exponencial, energía de activación, que sobre el número de colisiones.

Teoría de las colisiones

Ecuación de Arrhenius

$$k_{(calculada)} = Z_{AB} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

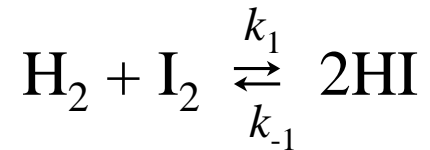
$$k_{obs} = A e^{-E_a/RT}$$

El factor A se calcula como:

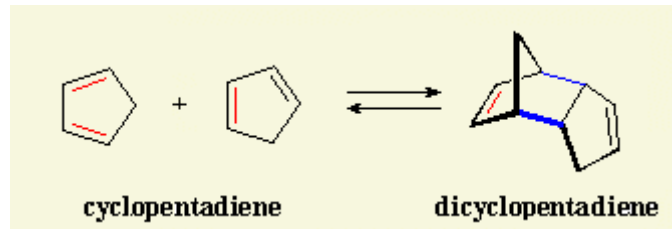
$$A = Z_{AB} = \left(8\pi\kappa_B T / \mu\right)^{1/2} (r_A + r_B)^2$$



Buena correspondencia experimental para reacciones elementales entre moléculas sencillas



Dimerización de ciclopentadieno $A \approx 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ (experimental)
Teoría de las colisiones predice valores de $A \approx 10^{14} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$



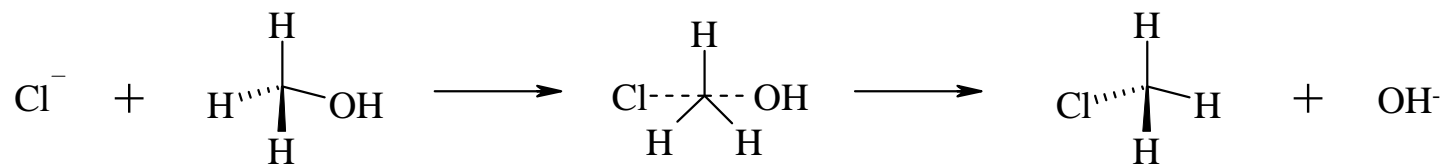
➤ Esto requiere postular otro factor, conocido como el *factor de probabilidad o factor estérico*, el cual se define como la relación entre valor experimental y el valor teórico.

$$p = \frac{A_{\text{observado}}}{Z_{AB \text{ calculado}}}$$

➤ De esta condición resulta que el número de colisiones efectivas será considerablemente menor

$$A_{\text{observado}} = pZ_{AB \text{ calculado}}$$

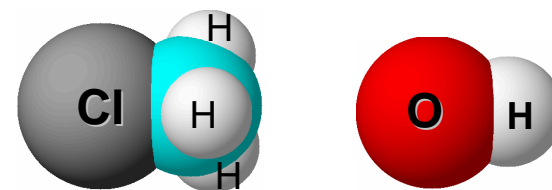
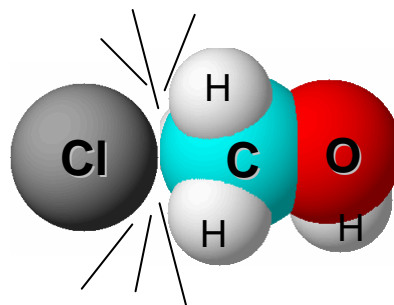
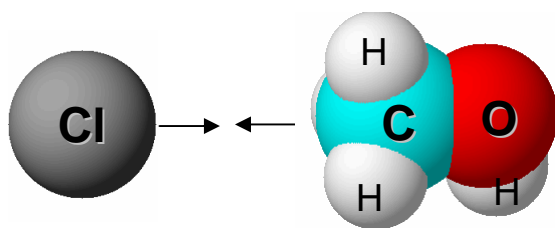
Orientación durante la colisión



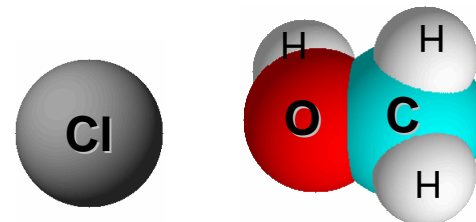
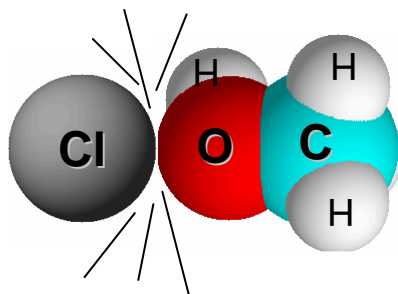
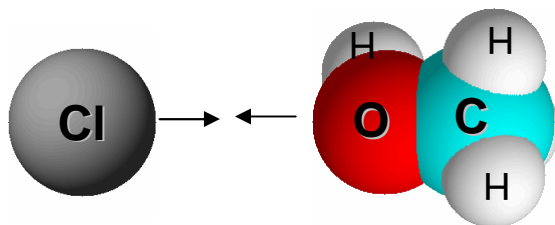
Antes de la colisión

Colisión

Después de la colisión



Colisión eficaz



Colisión ineficaz

Teoría de las colisiones. Formulación matemática

La velocidad para la reacción $A + B \rightarrow P$, depende entonces:

$$k_{calc} = pZ_{AB} \exp(-E_a / RT)$$

Z_{AB}

Frecuencia de colisiones, número de colisiones por cm^3/s

$$Z_{AB} = \left(8\pi\kappa_B T / \mu\right)^{1/2} (r_A + r_B)^2$$

p

Factor estérico, el cual toma en cuenta el hecho que en la colisión las moléculas deben estar propiamente orientadas para que ocurra la reacción.

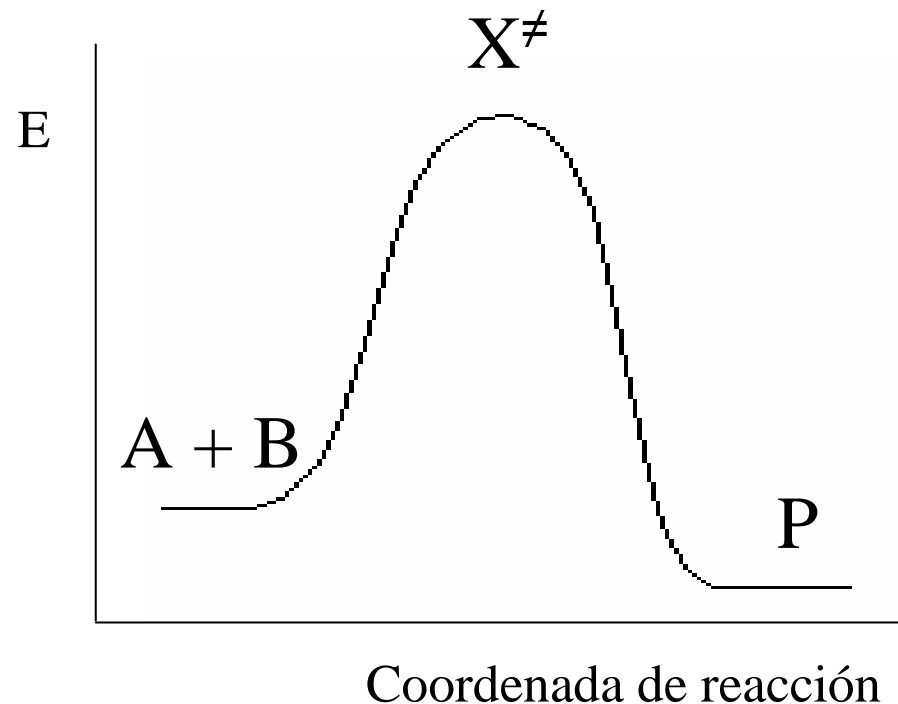
$\exp(-E_a/RT)$

Considera la fracción de moléculas que tiene la *energía de activación* suficiente para que la reacción tenga lugar

Teoría del Estado de Transición. 1930-1940 Eyring

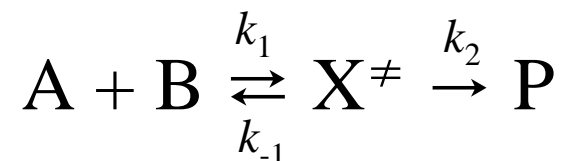
Postulados:

- La reacción tiene lugar cuando las moléculas chocan entre si.
- Se forma un complejo activado (complejo del estado de transición) de energía relativamente alta.



Teoría del Estado de Transición. 1930-1940 Eyring

- Los reactivos están siempre en equilibrio con el complejo del estado de transición. Esta hipótesis constituye la parte fundamental de esta teoría y es la diferencia con la Teoría de las Colisiones.



$$k_1[A][B] = k_{-1}[X^\ddagger]$$

- La velocidad de formación de producto es igual a la concentración de complejo activado en la cima de la barrera de energía multiplicada por una constante.

$$velocidad = k_2[X^\ddagger]$$

Teoría del Estado de Transición. 1930-1940 Eyring

- Bajo la suposición de equilibrio entre los reactivos y el complejo activado, a partir de la expresión de la constante de equilibrio podemos obtener la concentración de $[X^\ddagger]$

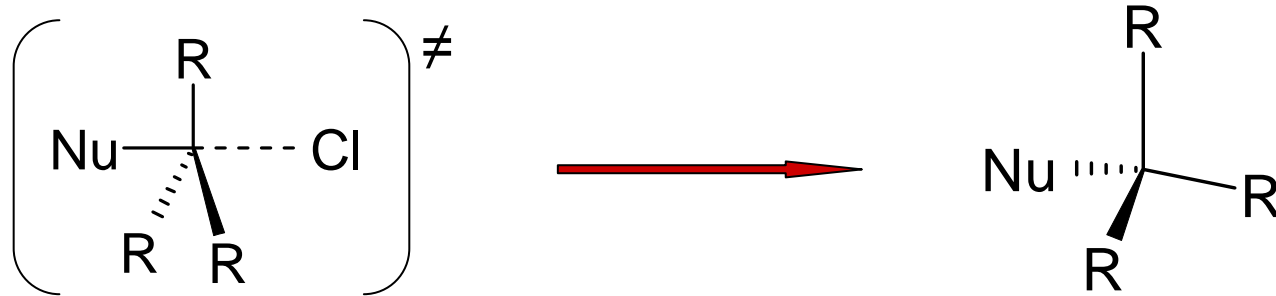
$$K^\ddagger = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[X^\ddagger]}{[A][B]} \quad [X^\ddagger] = K^\ddagger[A][B]$$

- Por lo tanto, podemos escribir la ecuación de velocidad como:

$$\text{velocidad} = k_2 K^\ddagger [A][B]$$

Teoría del Estado de Transición. Definición de k_2

$$\text{velocidad} = k_2 K^\ddagger [A][B]$$



➤ Si cada complejo activado que se forma se disocia para dar productos, entonces $k_2 = \nu$

ν = frecuencia de vibración asociada con el enlace C-Cl

➤ Es posible que el complejo activado se regrese hacia la formación de reactivos, por lo que solo una fracción de los complejos activados dará lugar a productos.

➤ Para tener en cuenta esta posibilidad se incluye un término referido como coeficiente de transmisión, κ en la definición de k_2

$$k_2 = \kappa \nu$$

Teoría del Estado de Transición.

$$velocidad = \kappa \nu K^\ddagger [A][B]$$

La termodinámica estadística define la frecuencia como:

$$\nu = \frac{\kappa_B T}{h}$$

$$velocidad = \frac{\kappa \kappa_B T}{h} K^\ddagger [A][B]$$

Por lo que de acuerdo con la Teoría del Estado de Transición, la constante de velocidad está dada por la expresión:

$$k = \frac{\kappa \kappa_B T}{h} K^\ddagger$$

Teoría del Estado de Transición.

$$k = \frac{\kappa \kappa_B T}{h} K^\ddagger$$

coeficiente de transmisión, κ ,
no tiene unidades

$$\frac{\kappa_B T}{h} = \frac{1.380658 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} 298 \text{ K}}{6.626075 \times 10^{-34} \text{ Js}} = \text{s}^{-1}$$

Para que las unidades sean las mismas a ambos lados de la ecuación se añade el término M^{1-m} , donde M es la molaridad y m la molecularidad de la reacción.

$$k = \frac{\kappa \kappa_B T}{h} K^\ddagger (M^{1-m})$$

Formulación Termodinámica de la Teoría del Estado de Transición.

$$\Delta G^{\circ\ddagger} = -RT \ln K^{\ddagger}$$

$$K^{\ddagger} = e^{-\Delta G^{\circ\ddagger} / RT}$$

La constante de velocidad se puede escribir como:

$$k = \frac{\kappa \kappa_B T}{h} K^{\ddagger}$$

$$k = \frac{\kappa \kappa_B T}{h} e^{-\Delta G^{\circ\ddagger} / RT}$$

Formulación Termodinámica de la Teoría del Estado de Transición.

$$k = \frac{\kappa \kappa_B T}{h} K^\ddagger$$

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger$$

$$K^\ddagger = e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

La constante de velocidad se puede escribir como:

$$k = \frac{\kappa \kappa_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

Formulación Termodinámica de la Teoría del Estado de Transición.

$$\Delta G^{\circ\neq} = \Delta H^{\circ\neq} - T\Delta S^{\circ\neq}$$

La ecuación de velocidad se puede representar como:

$$k = \frac{\kappa \kappa_B T}{h} e^{-\Delta G^{\circ\neq} / RT} = \frac{\kappa \kappa_B T}{h} e^{\Delta S^{\circ\neq} / R} e^{-\Delta H^{\circ\neq} / RT}$$

$\Delta S^{\circ\neq}$ y $\Delta H^{\circ\neq}$ corresponden a la entropía y entalpía molar estándar respectivamente.

$$\underbrace{\frac{\ln k}{T}}_y = \ln \underbrace{\frac{\kappa \kappa_B}{h}}_b + \underbrace{\frac{\Delta S^{0\neq}}{R}}_b - \underbrace{\frac{\Delta H^{0\neq}}{R}}_b \frac{1}{T}$$

y = b mx

ECUACIÓN DE ARRHENIUS

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

TEORIA DE LAS COLISIONES

$$k_{calc} = pZ_{AB} \exp(-E_a / RT)$$

TEORIA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN

$$k = \frac{\kappa \kappa_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} e^{-\Delta H^\ddagger / RT}$$

Comparando las tres teorías y asumiendo que $\Delta H^\ddagger = E_a$ se tiene:

$$A = pZ_{AB} = \frac{\kappa \kappa_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R}$$

Relación entre la energía de activación y la entalpía estándar molar

$$E_a = \Delta U^{\circ\ddagger} + RT$$

A presión constante: $\Delta H^{\circ\ddagger} = \Delta U^{\circ\ddagger} + P\Delta V^{\circ\ddagger}$

$$E_a = \Delta H^{\circ\ddagger} - P\Delta V^{\circ\ddagger} + RT$$

En reacciones en solución el término $P\Delta V^{\circ\ddagger}$ es muy pequeño comparado con $\Delta H^{\circ\ddagger}$ y puede eliminarse, por lo tanto:

$$\Delta H^{\circ\ddagger} \approx E_a - RT$$

La ecuación de Eyring puede escribirse como:

$$k = \frac{\kappa \kappa_B T}{h} e^{\Delta S^{\circ\ddagger} / R} e^{-(E_a - RT) / RT}$$

$$k = e \frac{\kappa \kappa_B T}{h} e^{\Delta S^{\circ\ddagger} / R} e^{-E_a / RT}$$

← Para reacciones en disolución

Relación entre la entalpía y la entalpía estándar molar

$$E_a = \Delta U^{\circ\ddagger} + RT$$

A presión constante: $\Delta H^{\circ\ddagger} = \Delta U^{\circ\ddagger} + P\Delta V^{\circ\ddagger}$

$$E_a = \Delta H^{\circ\ddagger} - P\Delta V^{\circ\ddagger} + RT$$

Para reacciones en fase gas, se usa la relación:

$$P\Delta V^{\circ\ddagger} = \Delta n^{\circ\ddagger} RT$$

$$E_a = \Delta H^{\circ\ddagger} - \Delta n^{\circ\ddagger} RT + RT$$

Reacciones unimoleculares $\Delta n^{\circ\ddagger} = 0$

$$\longrightarrow k = e \frac{\kappa \kappa_B T}{h} e^{\Delta S^{\circ\ddagger} / R} e^{-E_a / RT}$$

Reacciones bimoleculares $\Delta n^{\circ\ddagger} = -1$

$$E_a = \Delta H^{\circ\ddagger} + 2RT \longrightarrow k = e^2 \frac{\kappa \kappa_B T}{h} e^{\Delta S^{\circ\ddagger} / R} e^{-E_a / RT}$$

Factores que afectan la velocidad de las reacciones en solución

- Fuerza iónica
- Constante dieléctrica
- Presión

Reacciones en solución.

Reacciones en las que intervienen moléculas no polares.

- Algunas reacciones de este tipo se llevan a cabo en fase gaseosa y también en solución, obteniéndose velocidades de reacción muy similares.
- En estas reacciones, las interacciones entre moléculas de reactivo y moléculas de disolvente no son importantes, puede considerarse que el disolvente llena un espacio entre las moléculas de reactivo.

Reacciones en solución.

Reacciones en las que intervienen iones y moléculas polares.

- Los efectos electrostáticos son muy importantes. La frecuencia de colisiones entre reactivos de signos opuestos es mayor que entre moléculas neutras, mientras que la frecuencia es mas baja para iones del mismo signo.
- En este caso el disolvente no actúa llenando espacios de manera inerte, sino que participa en forma significativa en la propia reacción.
- Cambios en la polaridad del disolvente provocarán efectos importantes en la velocidad de las reacciones.

Concepto de idealidad y no-idealidad

Solución Ideal

- Una solución se considera ideal cuando la concentración de soluto electrolito en una solución tiende a cero, $c \rightarrow 0$.
- Las interacciones soluto-disolvente y soluto-soluto son insignificantes, siendo las interacciones disolvente-disolvente las únicas interacciones significativas.

Soluciones no-ideales

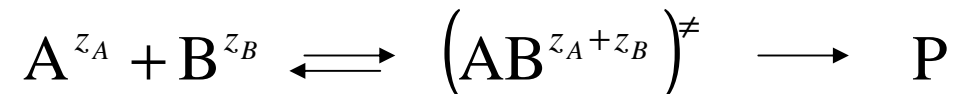
- Una solución no-ideal corresponde a todas las concentraciones finitas de soluto, es decir cualquier concentración que no sea dilución infinita.
- Ahora las interacciones soluto-disolvente y soluto-soluto incrementan y modifican las interacciones disolvente-disolvente, provocando así la no-idealidad.

Influencia de la fuerza iónica: Efecto salino primario

La ecuación básica del Estado de Transición es:

$$k = \left(\frac{\kappa \kappa_B T}{h} \right) K^\ddagger$$

K^\ddagger es una constante de equilibrio, la cual describe la formación del complejo activado



$$K^\ddagger = \left(\frac{[AB]^\ddagger}{[A][B]} \right)_{eq}$$

Influencia de la fuerza iónica: Efecto salino primario

K^\ddagger es una constante de equilibrio de *concentración*, es una constante de equilibrio *no-ideal* y dado que k incorpora todos los factores que causan la no idealidad, entonces k es también una constante de velocidad no ideal.

$$K_{no-ideal}^\ddagger = \frac{[AB]^\ddagger}{[A][B]} \quad \longrightarrow \quad k_{no-ideal} = \left(\frac{\kappa \kappa_B T}{h} \right) K_{no-ideal}^\ddagger$$

La constante de equilibrio ideal para la formación del complejo activado debe darse en términos de actividad

En donde la actividad se define como:

$$K_{ideal}^\ddagger = \frac{a_{AB^\ddagger}}{a_A a_B}$$

$$a_i = \gamma_i c_i$$

γ_i = coeficiente de actividad de la especie i

c_i = concentración de la especie i

En soluciones ideales $\gamma_i \rightarrow 1$ cuando $c_i \rightarrow 0$

Tomando la definición de actividad, podemos también escribir la constante de equilibrio *ideal* como:

$$K_{ideal}^{\neq} = \frac{a_{AB^{\neq}}}{a_A a_B} = \left(\frac{[AB]^{\neq}}{[A][B]} \right) \left(\frac{\gamma_{AB^{\neq}}}{\gamma_A \gamma_B} \right)$$

$$K_{no-ideal}^{\neq} = \frac{[AB]^{\neq}}{[A][B]}$$

$$K_{ideal}^{\neq} = K_{no-ideal}^{\neq} \left(\frac{\gamma_{AB^{\neq}}}{\gamma_A \gamma_B} \right)$$

Despejando para la constante de equilibrio *no-ideal* se obtiene:

$$K_{no-ideal}^{\neq} = K_{ideal}^{\neq} \left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^{\neq}}} \right)$$

Ya habíamos mencionado que dado que en la ecuación de Eyring, K^\ddagger es una constante dada en concentración y no en actividades, la k de velocidad es también una constante *no-ideal*.

$$k_{no-ideal} = \left(\frac{\kappa \kappa_B T}{h} \right) K_{no-ideal}^\ddagger$$

$$K_{no-ideal}^\ddagger = K_{ideal}^\ddagger \left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}} \right)$$

$$k_{no-ideal} = \underbrace{\left(\frac{\kappa \kappa_B T}{h} \right) K_{ideal}^\ddagger}_{k_{ideal}} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}}$$

$$k_{no-ideal} = k_{ideal} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}}$$

Ec. de Brönsted-Bjerrum

- Las constantes de velocidad experimentales inevitablemente corresponden a cantidades no-ideales.
- Es necesario encontrar la manera de corregir las constantes experimentales no-ideales.
- La relación entre $k_{no-ideal}$ con la k_{ideal} esta dada por:

$$k_{no-ideal} = k_{ideal} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}}$$

- γ_{AB^\ddagger} no puede medirse experimentalmente, por tanto, debo convertir esta ecuación en una forma más útil, es decir en función de parámetros que pueda medir.

Según la ley limitante de Debye-Huckel, para **soluciones diluidas** el coeficiente de actividad de un ión se relaciona con su carga y la fuerza iónica mediante la siguiente ecuación:

$$\log_{10} \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$$

A es una constante que depende del disolvente y la temperatura, *p.ej.* para agua a 25 °C $A = 0.510 \text{ mol}^{-1/2} \text{ dm}^{3/2}$

z_i es la carga del ión

I es la fuerza iónica, definida como: $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$

$$k_{no-ideal} = k_{ideal} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}}$$



Tomando logaritmos

$$\log_{10} k_{no-ideal} = \log_{10} k_{ideal} + \log_{10} \gamma_A + \log_{10} \gamma_B - \log_{10} \gamma_{AB^\ddagger}$$

$$\log_{10} \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$$

$$\log_{10} k_{no-ideal} = \log_{10} k_{ideal} + \log_{10} \gamma_A + \log_{10} \gamma_B - \log_{10} \gamma_{AB}$$

Considerando que la carga del complejo activado es $z_A + z_B$

$$\log_{10} k_{no-ideal} = \log_{10} k_{ideal} - Az_A^2 \sqrt{I} - Az_B^2 \sqrt{I} + A(z_A + z_B)^2 \sqrt{I}$$

$$(z_A + z_B)^2 = z_A^2 + 2z_A z_B + z_B^2$$

$$\log_{10} k_{no-ideal} = \log_{10} k_{ideal} - Az_A^2 \sqrt{I} - Az_B^2 \sqrt{I} + Az_A^2 \sqrt{I} + Az_B^2 \sqrt{I} + 2Az_A z_B \sqrt{I}$$

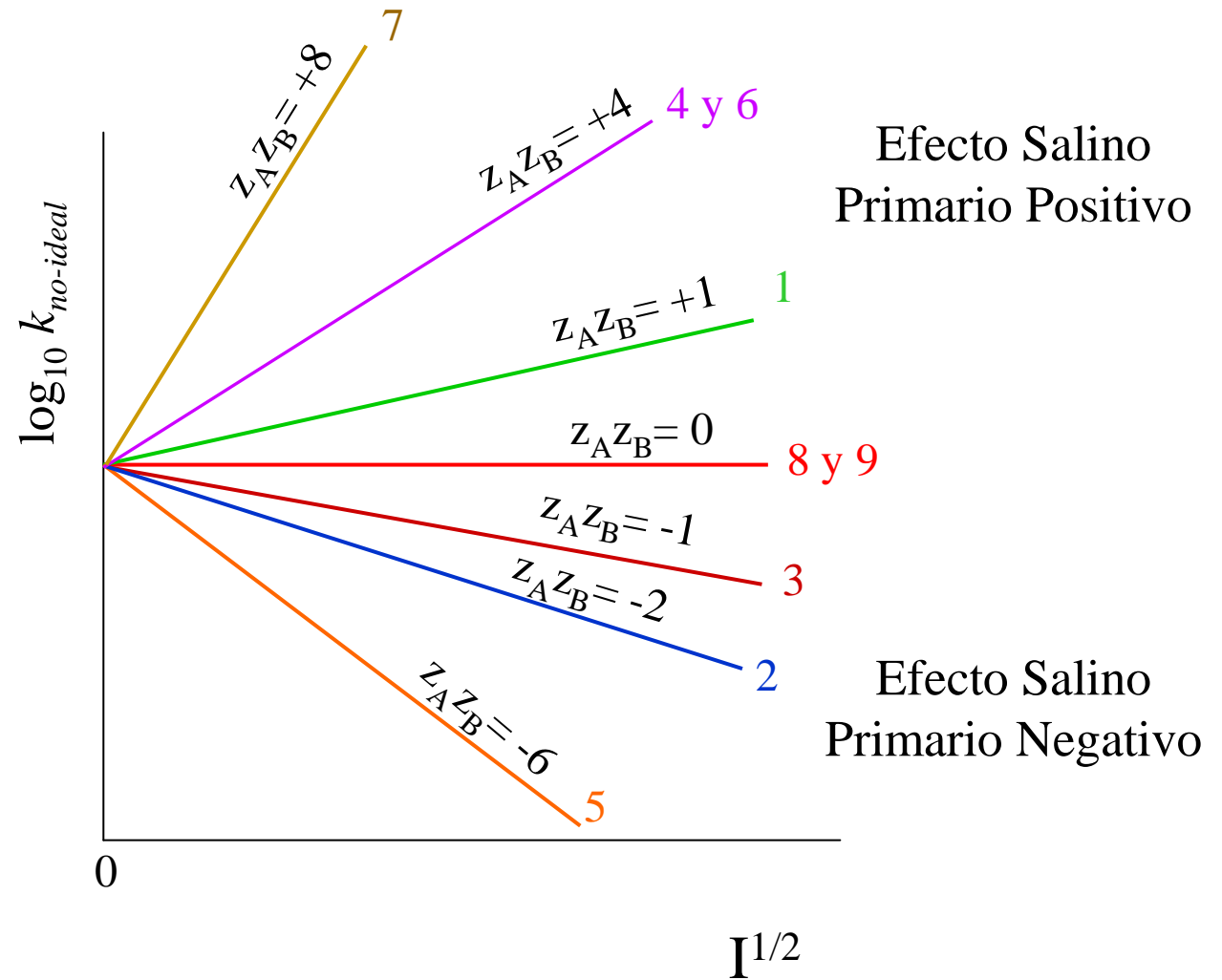
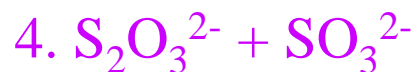
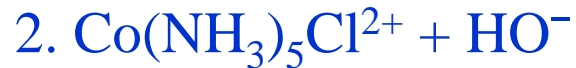
$$\log_{10} k_{no-ideal} = \log_{10} k_{ideal} + 2Az_A z_B \sqrt{I}$$

$$\log_{10} k_{no-ideal} = \log_{10} k_{ideal} + 2Az_A z_B \sqrt{I}$$

Ejercicio: predice el efecto de la fuerza iónica sobre el valor de k para las siguientes reacciones.

	$z_A z_B$	k
1. $\text{CH}_2\text{ClCOO}^- + \text{HO}^-$	+1	Incrementa
2. $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+} + \text{HO}^-$	-2	Disminuye
3. $\text{NH}_4^+ + \text{OCN}^-$	-1	Disminuye
4. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{SO}_3^{2-}$	+4	Incrementa
5. $\text{Fe}^{2+} + \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	-6	Disminuye
6. $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Br}^{2+} + \text{Hg}^{2+}$	+4	Incrementa
7. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	+8	Incrementa
8. $\text{CH}_3\text{I} + \text{HO}^-$	0	No se modifica
9. $\text{CH}_3\text{I} + \text{H}_2\text{O}$	0	No se modifica

$$\log_{10} k_{no-ideal} = \log_{10} k_{ideal} + 2Az_A z_B \sqrt{I}$$



El mismo tratamiento puede extenderse para **fuerzas iónicas de moderadas a altas**

La ecuación de Debye-Hückel para altas fuerzas iónicas es:

$$\log_{10} \gamma_i = -Az_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$$\log_{10} k_{no-ideal} = \log_{10} k_{ideal} + \log_{10} \gamma_A + \log_{10} \gamma_B - \log_{10} \gamma_{AB^\ddagger}$$

$$\log_{10} k_{no-ideal} = \log_{10} k_{ideal} + 2Az_A z_B \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Reacciones involucrando reactivos cargados ocurrirán bajo condiciones no-ideales, y mostrarán una dependencia con la fuerza iónica.

Para bajas fuerzas iónicas

$$\log_{10} k_{no-ideal} = \log_{10} k_{ideal} + 2Az_A z_B \sqrt{I}$$

$$\log_{10} k_{no-ideal(\text{experimental})} \text{ vs. } \sqrt{I} \quad \longrightarrow$$

ordenada = $\log_{10} k_{ideal}$

pendiente = $2Az_A z_B$

Para fuerzas iónicas moderadas a altas

$$\log_{10} k_{no-ideal} = \log_{10} k_{ideal} + 2Az_A z_B \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$$\log_{10} k_{no-ideal(\text{experimental})} \text{ vs. } \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad \longrightarrow$$

ordenada = $\log_{10} k_{ideal}$

pendiente = $2Az_A z_B$

Ejercicio

La reacción de $\text{PtLX}^+ + \text{Y}^-$ se estudió a diferentes valores de fuerza iónica, utilizando los datos que se te proporcionan determina: a) el tipo de efecto salino primario (positivo o negativo), b) la constante de velocidad a fuerza iónica cero y c) corrobora si el producto $z_A z_B$ obtenido gráficamente concuerda con lo esperado.

Bajas fuerzas iónicas

$10^2 I$ mol dm^{-3}	k $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{min}^{-1}$
0.160	0.210
0.423	0.194
0.810	0.184
1.21	0.180
2.13	0.164

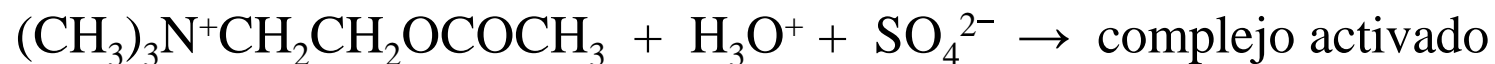
Altas fuerzas iónicas

$10^2 I$ mol dm^{-3}	k $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{min}^{-1}$
3.76	0.152
6.25	0.143
9.73	0.127
11.5	0.125
18.9	0.112

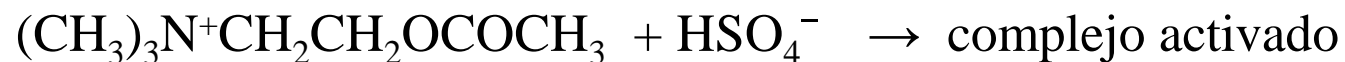
Ejercicio

En presencia de SO_4^{2-} , la velocidad de hidrólisis ácida de acetilcolina incrementa. Esto podría interpretarse de dos maneras: a) como un mecanismo en el cual una reacción termolecular tiene lugar en el paso lento de la reacción (reacción 1) y b) como una catálisis ácida general por HSO_4^- , en la cual el paso lento es la reacción entre acetilcolina y el HSO_4^- (reacción 2).

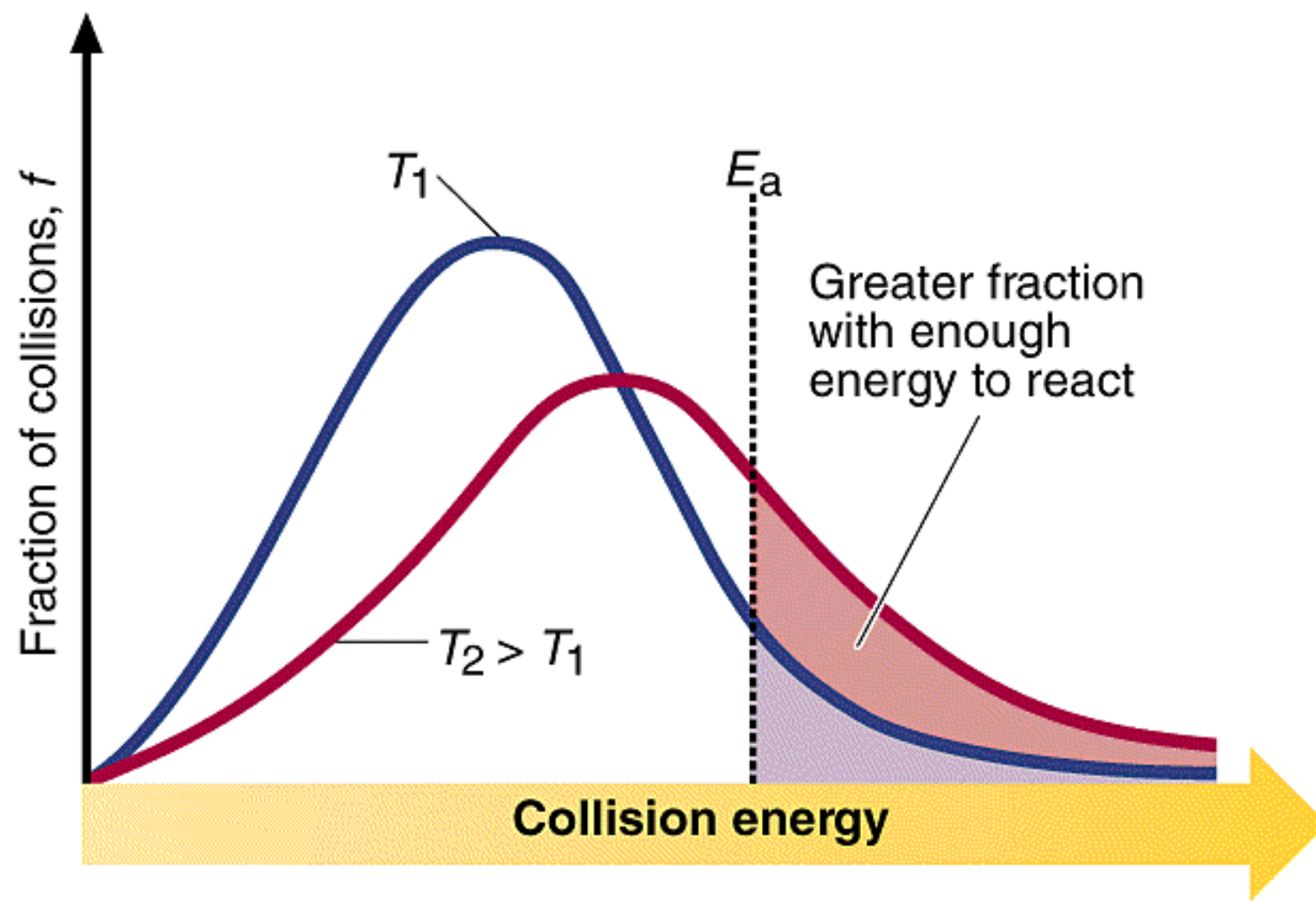
Reacción 1



Reacción 2



Para cada uno de estos mecanismos predice cual sería el efecto de la fuerza iónica e indica si un estudio de la fuerza iónica sobre la velocidad de la reacción podría apoyar la presencia de uno u otro mecanismo.



Factores que Afectan la Velocidad de las Reacciones Químicas

- ❖ Los cambios en la temperatura están incluidos en la constante de velocidad, k , la cual es constante si lo único que cambiamos es la concentración de los reactivos.
- ❖ Sin embargo, un cambio en la temperatura o la presencia de un catalizador provocarán cambios en la constante de velocidad. Esta es la razón por la que siempre las constantes de velocidad incluyen la temperatura a la cual ese valor es válido.
- ❖ Sabemos que la k depende del tipo de reacción, pero..... ¿A que se debe esto? ¿De que factores depende la k ?

Comparación entre los valores experimentales del factor A de Arrhenius y los valores Z_{AB} predichos por la Teoría de las Colisiones para la misma temperatura.

Reacción	$A /$ $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$	$Z_{AB}/$ $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$	p
$\text{NO}_2\cdot + \text{F}_2 \rightarrow \text{NO}_2\text{F} + \text{F}\cdot$	1.6×10^9	4.0×10^{10}	4.0×10^{-2}
$2\text{ClO}\cdot \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	6.0×10^7	2.5×10^{10}	2.4×10^{-3}
$2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$	1.0×10^{10}	5.9×10^{10}	1.7×10^{-1}
$\text{O}_3 + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{O}\cdot + \text{HO}_2\cdot$	1.0×10^6	3.3×10^{10}	3.0×10^{-5}
$\text{CH}_3\cdot + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot$	1.0×10^7	1.0×10^{11}	1.0×10^{-4}
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	1.2×10^6	7.3×10^{11}	1.6×10^{-6}
$\text{Br}_2 + \text{K}\cdot \rightarrow \text{KBr} + \text{Br}\cdot$	1.0×10^{12}	2.1×10^{11}	4.7