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

Factores que Afectan la Velocidad de las Reacciones Químicas

$$aA + bB \rightarrow \text{Productos}$$

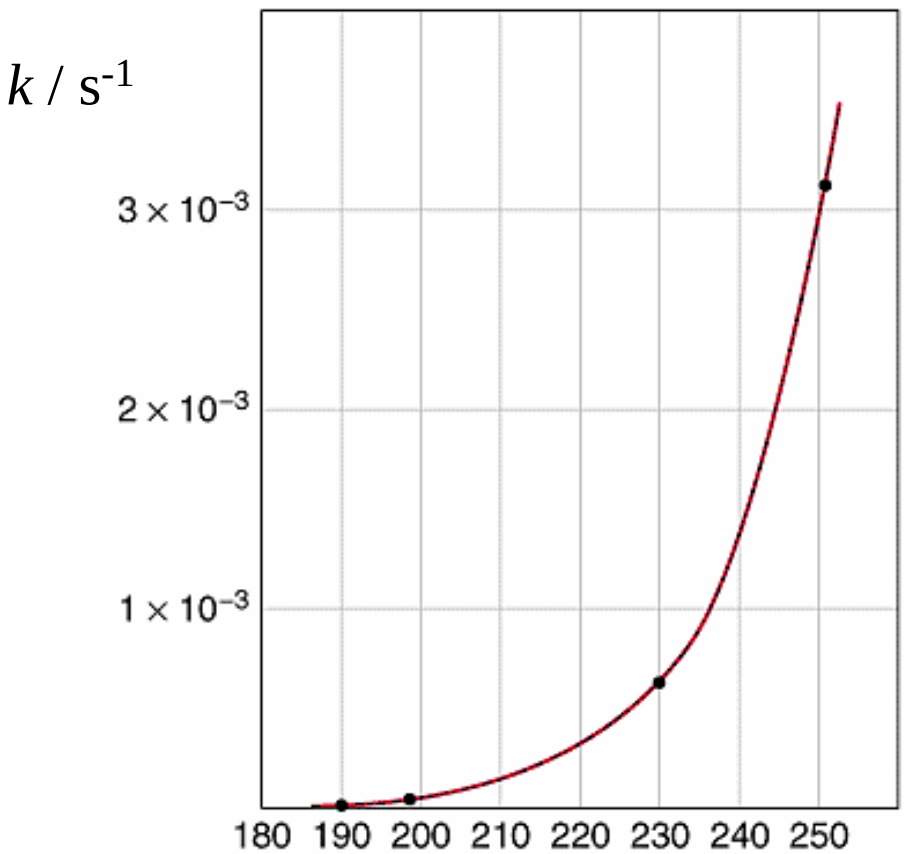
$$velocidad = k\,[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

- 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



Temperatura ºC

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 Arrehnius 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 Arrehnius

$$k = \underbrace{A}_{\text{Frecuencia de las colisiones entre las moléculas de reactivo}} \; \overbrace{e^{-E_a/RT}}^{\text{Representa la fracción de colisiones moleculares que tienen una energía igual o mayor que } E_a}$$

A y E_a son característicos de cada reacción

R es la constante de los gases, 8.3145 $JK^{-1}mol^{-1}$ 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.

$$aA + bB \rightarrow pP \longrightarrow \begin{array}{l} v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta} \\ v = A\exp\left(-\dfrac{E_a}{RT}\right)[A]^{\alpha}[B]^{\beta} \end{array}$$

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.

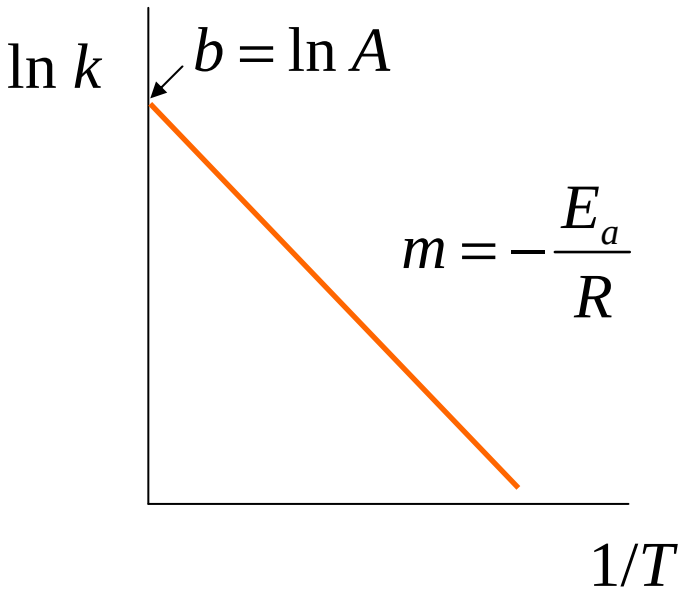
E_a/ kJ mol^{-1}	$\exp\left(-\dfrac{E_a}{RT}\right)$	
	T = 300 K	T = 600 K
11.5	10^{-2}	10^{-1}
51.7	10^{-9}	3.2×10^{-5}
103.4	10^{-18}	10^{-9}

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:

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

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

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

$$\downarrow$$

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

Ejercicio:

Considera las siguientes reacciones paralelas:

$$A \xrightarrow{k_1} B$$

$$A \xrightarrow{k_2} C$$

La energía de activación para la reacción de A → B es de 45.3 kJ mol^{-1} y para la reacción A→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 Transicion
(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

$$A + B \rightarrow P$$

- 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, $\boldsymbol{v}_{AB}$ es proporcional al número de moléculas de A y B (N_A) por unidad de volumen (V), n_A y n_B:

$$\boldsymbol{v}_{AB} \propto n_A n_B \qquad n_A = \frac{N_A}{V}$$

$$\boldsymbol{v}_{AB} = Z_{AB} n_A n_B$$

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:

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

$$\kappa_B = \text{constante de Boltzman}\ (1.381\times10^{-23}\ \text{J K}^{-1})$$

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

$$\boldsymbol{v}_{AB} = Z_{AB} n_A n_B$$

$$\boldsymbol{v}_{AB} = \underbrace{\left(8\pi\kappa_B T / \mu\right)^{1/2} \left(r_A + r_B\right)^2}_{k} n_A n_B$$

Formulación de la velocidad de colisión total

$$\boldsymbol{v}_{AB} = \left(8\pi\kappa_B T / \mu\right)^{1/2} \left(r_A + r_B\right)^2 n_A n_B$$

- 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, $\boldsymbol{v}_{AB}$, modificada por el término exponencial de energía

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

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

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

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

EFECTO DE LA TEMPERATURA

Término exponencial.
Energía de activación

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

vs.

Número de colisiones

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

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.

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

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

$$\exp\left(\frac{-45\times10^{3}\,J\,mol^{-1}}{\left(8.314\,Jmol^{-1}K^{-1}\right)\left(500K\right)}\right)=e^{-10.82}=2.00\times10^{-5}$$

T = 800 K

$$\exp\left(\frac{-45\times10^{3}\,J\,mol^{-1}}{\left(8.314\,J\,mol^{-1}K^{-1}\right)\left(800K\right)}\right)=e^{-6.76}=1.16\times10^{-3}$$

$$\frac{\exp_{800}}{\exp_{500}}=\frac{1.16\times10^{-3}}{2.00\times10^{-5}}=57.8$$

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

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

Ecuación de Arrhenius

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

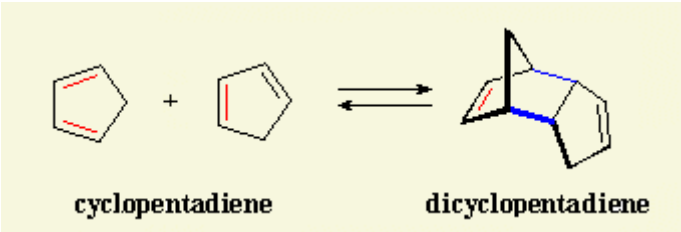
El factor A se calcula como:

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

Buena correspondencia experimental para reacciones elementales entre moléculas sencillas

$$H_2 + I_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2HI$$

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



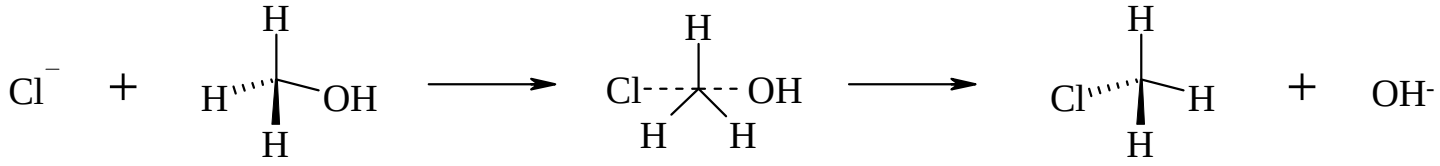
- Esto requiere postular otro factor, conocido como el *factor de probabilidad o factor estérico*, el cual se define como la relación entre valor experimental y el valor teórico.

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

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

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

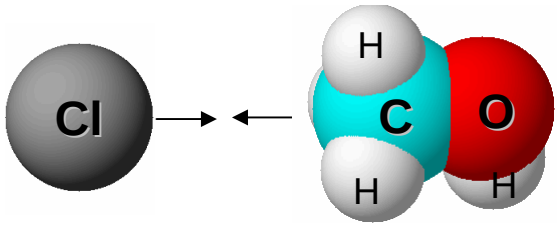
Orientación durante la colisión

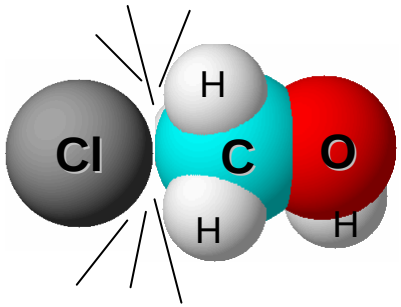


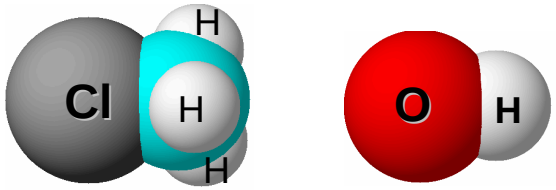
Antes de la colisión

Colisión

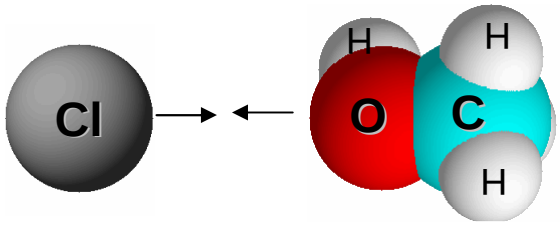
Después de la colisión

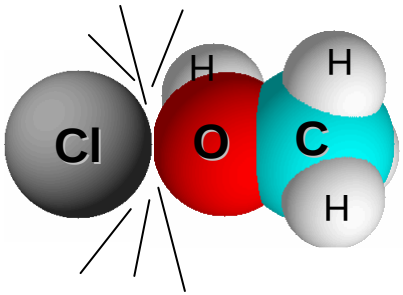


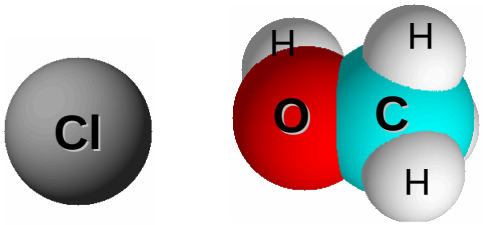




Colisión eficaz







Colisión ineficaz

Teoría de las colisiones. Formulación matemática

La velocidad para la reacción A + B → P, depende entonces:

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

Z_{AB}

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

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

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.

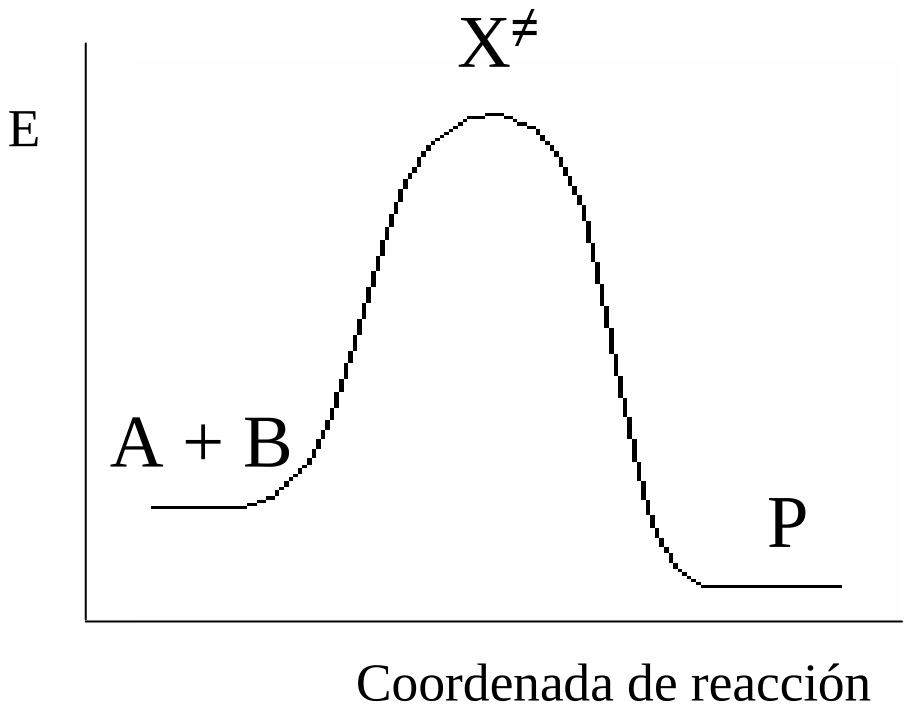
$\exp(-E_a/RT)$

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.

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} X^{\neq} \overset{k_2}{\rightarrow} P$$

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

- 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.

$$velocidad = k_2[X^{\neq}]$$

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 $[X^{\neq}]$

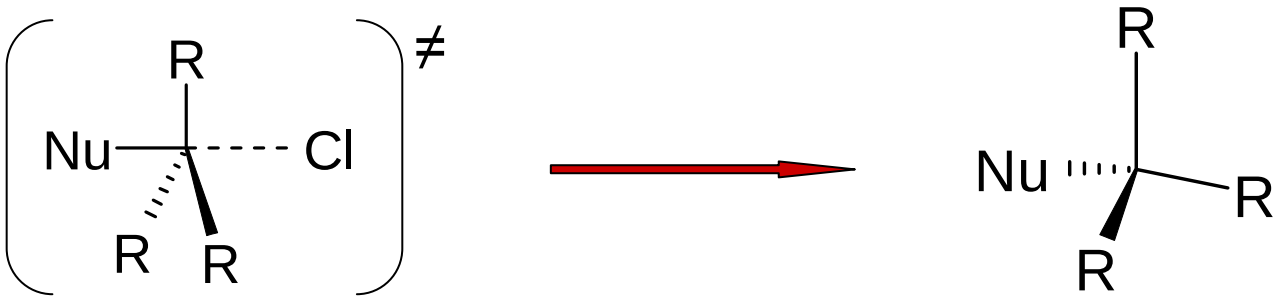
$$K^{\neq} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[X^{\neq}]}{[A][B]} \qquad [X^{\neq}] = K^{\neq}[A][B]$$

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

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

Teoría del Estado de Transición. Definición de k_2

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



- 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.

$$velocidad = \kappa \nu K^{\neq}[A][B]$$

La termodinámica estadística define la frecuencia como:

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

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

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

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

Teoría del Estado de Transición.

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

coeficiente de transmisión, κ, no tiene unidades

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

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.

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

Formulación Termodinámica de la Teoría del Estado de Transición.

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

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

La constante de velocidad se puede escribir como:

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

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

Formulación Termodinámica de la Teoría del Estado de Transición.

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

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

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

La constante de velocidad se puede escribir como:

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

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.

$$\underbrace{\frac{\ln k}{T}}_{y} = \underbrace{\ln \frac{\kappa\kappa_B}{h} + \frac{\Delta S^{0\neq}}{R}}_{b} - \underbrace{\frac{\Delta H^{0\neq}}{R}\frac{1}{T}}_{mx}$$

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

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

Comparando las tres teorías y asumiendo que $\Delta H^{\circ\neq} = E_a$ se tiene:

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