

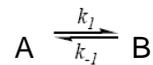
CINÉTICA DE REACCIONES COMPLEJAS

De todas las reacciones que se han estudiado cinéticamente en fase gaseosa, la proporción en que se dan reacciones elementales sencillas es muy pequeña. La mayoría de estas reacciones tiene lugar en un número de etapas bien definidas, cada una de las cuales es una reacción elemental. Las reacciones en fase gaseosa implican frecuentemente la participación de átomos y radicales como productos intermedios, aunque a veces estas sean las especies más inestables.

Hay diversas pruebas experimentales que llevan a la conclusión de que la reacción está procediendo por un mecanismo complejo. Una indicación obvia es la falta de correspondencia entre la ecuación estequiométrica y la cinética.

Reacciones reversibles

El caso más simple de este tipo de reacción, es cuando un reactivo genera un producto. Esto se lleva a cabo a través de una reacción de primer orden.



Durante la reacción las concentraciones del reactivo y del producto llegan a un equilibrio las cuales son $[A]_{\infty}$ y $[B]_{\infty}$ (Figura 1). La razón de esas concentraciones está predeterminada por la constante de equilibrio K.

$$K = \frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (1)$$

El balance de masa implica la suma de las 2 concentraciones en los distintos tiempos (t_0 , t , t_{∞}). Por lo tanto el balance de masa permanece constante.

$$[A]_0 + [B]_0 = [A] + [B] = [A]_{\infty} + [B]_{\infty} \quad (2)$$

La ecuación diferencial de la velocidad para la reacción reversible es la siguiente:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_{-1} [B] \quad (3)$$

Despejando la concentración del reactivo B de la ecuación (2), obtenemos:

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

$$[B]_\infty = [A]_0 + [B]_0 - [A]_\infty \quad (4)$$

Y sustituyendo esta ecuación en la ecuación (3), obtenemos:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A] - k_{-1} ([A]_0 + [B]_0 - [A]) \quad (5)$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_{-1}) [A] - k_{-1} ([A]_0 + [B]_0) \quad (6)$$

Factoreando el término $(k_1 + k_{-1})$ de la ecuación (6), obtenemos la ecuación (7). En la cual el último término podría denotarse de la siguiente forma:

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_{-1}) \left([A] - \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} ([A]_0 + [B]_0) \right) \quad (7)$$

$$m = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} ([A]_0 + [B]_0) = \frac{[A]_0 + [B]_0}{(k_1/k_{-1}) + 1} \quad (8)$$

Reemplazando la ecuación (1) en la ecuación anterior, obtenemos:

$$m = \frac{[A]_0 + [B]_0}{K + 1} = \frac{[A]_0 + [B]_0}{\frac{[B]_\infty}{[A]_\infty} + 1} \quad (9)$$

Haciendo una suposición razonable; la concentración del reactivo B inicial es cero al comienzo de la reacción es decir al tiempo cero, el balance de masa queda de la siguiente forma:

$$[A]_0 = [A] + [B] = [A]_\infty + [B]_\infty$$

Por lo que la ecuación (9) nos queda:

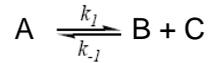
$$m = \frac{[A]_0 + [B]_0}{[A]_\infty + [B]_\infty} [A]_\infty = [A]_\infty \quad (10)$$

Por consiguiente la ecuación diferencial podría ser la siguiente. Esto se logra reemplazando la ecuación (10) en la ecuación (7)

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_{-1}) ([A] - [A]_\infty) \quad (11)$$

En la práctica, suelen ocurrir reacciones con órdenes de reacción mayores a los vistos anteriormente. Nosotros consideraremos un ejemplo en el cual la reacción directa es de primer orden y la opuesta es de segundo orden.

Si tenemos la reacción:



si no hay presente al inicio de la reacción productos $[B]_0 = [C]_0 = 0$ y los productos se forman en una relación 1:1 molar, luego la ecuación diferencial es:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A] - k_{-1} [B] [C] \quad (15)$$

Asociando la ecuación anterior con el mecanismo de la reacción planteada, se podría integrar y así obtendríamos la siguiente ecuación la cual se da sin demostración:

$$\ln \left(\frac{([A]_0 - [B]_\infty)[B] + [A]_0 [B]_\infty}{([B]_\infty - [B]) [A]_0} \right) = \left(\frac{2 [A]_0}{[B]_\infty} - 1 \right) k_1 t \quad (16)$$

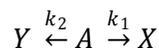
Para el proceso inverso, donde la de $[A]_0 = 0$ y la $[B]_0 = [C]_0 > 0$, estas son las condiciones iniciales, obtenemos:

$$\ln \left(\frac{([B]_0^2 - [A]_\infty [A]) [A]_\infty}{([A]_\infty - [A]) [B]_0^2} \right) = \frac{([B]_0^2 - [A]_\infty^2)}{[A]_\infty} k_{-1} t \quad (17)$$

Reacciones Paralelas

Anteriormente examinamos el caso en el cual un solo reactivo nos generaba dos productos diferentes, y el orden de reacción era de primer orden.

Ahora analizaremos el siguiente caso:



Donde al igual que antes nos da dos productos diferentes pero con constante de velocidad distintas, donde $k_2 > k_1$. La cantidad de productos formados no es igual ($[X] < [Y]$). Los perfiles de concentración versus tiempo se muestran en la (Figura 2). Los

correspondientes perfiles de energía potenciales se muestran en la (Figura 3). Las correspondientes ecuaciones diferenciales de velocidad asociada con el mecanismo de la reacción son las siguientes:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A] + k_2 [A] = (k_1 + k_2) [A] \quad (18)$$

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1 [A] \quad (19)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_2 [A] \quad (20)$$

Sabemos que:

$$\frac{d[X]}{dt} + \frac{d[Y]}{dt} = (k_1 + k_2) [A] \quad (21)$$

Por lo tanto la ecuación diferencial de velocidad es:

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2) [A] \quad (22)$$

Ordenando a la ecuación (22) tenemos:

$$-\frac{d[A]}{[A]} = (k_1 + k_2) dt \quad (23)$$

Integrando la ecuación anterior que es de primer orden con los límites correspondientes de concentración, obtenemos:

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -(k_1 + k_2) t \quad (24.a)$$

Tomando la inversa del logaritmo natural tenemos que:

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1 + k_2) t} \quad (24.b)$$

Donde vemos que el decaimiento de la concentración del reactivo es en forma exponencial.

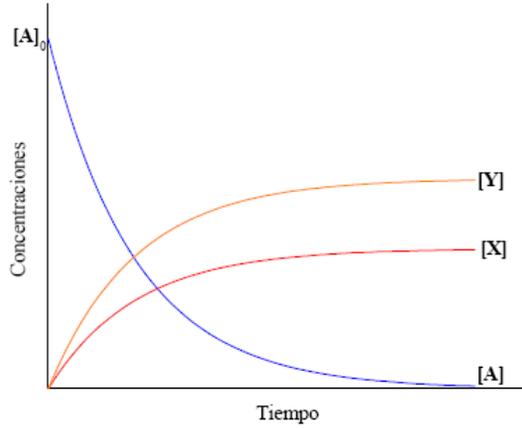


Figura 2

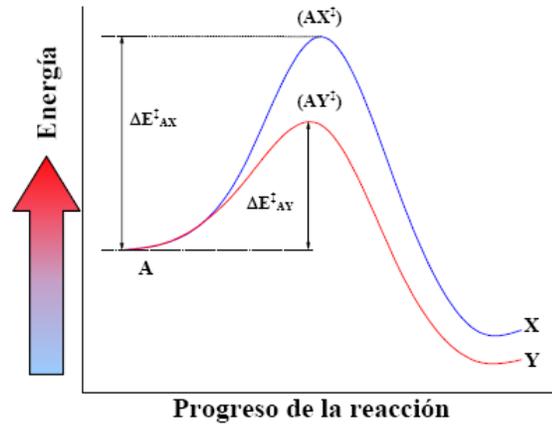


Figura 3

La ecuación diferencial que describe la formación de productos se puede expresar de la siguiente forma:

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1 [A] = [A]_0 k_1 e^{-(k_1+k_2)t} \quad (25.a)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_2 [A] = [A]_0 k_2 e^{-(k_1+k_2)t} \quad (25.b)$$

Tomando como condiciones iniciales $[X]_0 = [Y]_0 = 0$. Podemos integrar la ecuación anterior y obtenemos las siguientes ecuaciones:

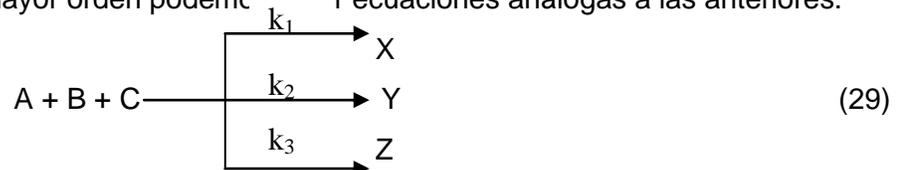
$$[X] = \frac{k_1}{k_1+k_2} [A]_0 (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \quad (26)$$

$$[Y] = \frac{k_2}{k_1+k_2} [A]_0 (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \quad (27)$$

Podría determinarse la distribución de productos. Esto podría calcularse haciendo la razón entre las dos ecuaciones anteriores y obtendríamos la siguiente ecuación:

$$\frac{[X]}{[Y]} = \frac{k_1}{k_2} \quad (28)$$

Para reacciones de mayor orden podemos escribir ecuaciones análogas a las anteriores.



La ecuación diferencial de velocidad que se obtendría es la siguiente:

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3) [A] [B] [C] = k [A] [B] [C] \quad (30)$$

donde $k = k_1 + k_2 + k_3$

La razón entre los productos obtenidos está relacionada con la razón entre las constantes de velocidad:

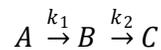
$$\frac{[X]}{[Y]} = \frac{k_1}{k_2} \quad (31)$$

$$\frac{[X]}{[Z]} = \frac{k_1}{k_3} \quad (32)$$

$$\frac{[Y]}{[Z]} = \frac{k_2}{k_3} \quad (33)$$

Reacciones Consecutivas

Un tipo simple de reacción consecutiva es cuando tenemos un solo reactivo. Y este reactivo nos genera un producto intermediario B y luego un producto final C, la reacción es de primer orden.



Los perfiles de energía se muestran en la Figura 4.

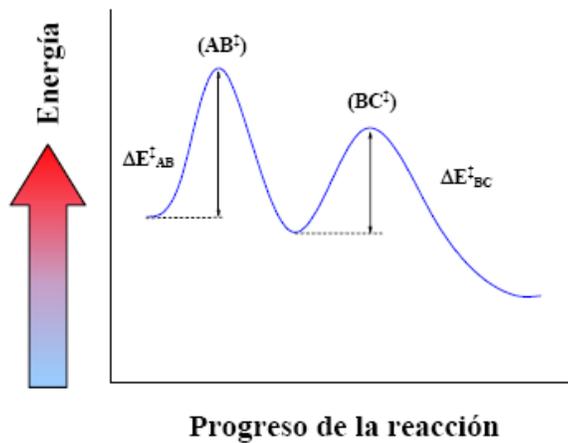


Figura 4

La dificultad de esta reacción se puede simplificar si consideramos como condiciones iniciales las siguientes $[B]_0 = [C]_0 = 0$. El balance de masa para esta reacción es el siguiente.

$$[A] + [B] + [C] = [A]_0 \quad (34)$$

La ecuación diferencial de velocidad para el mecanismo de esta reacción podría plantearse de la siguiente manera.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A] \quad (35)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B] \quad (36)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 [B] \quad (37)$$

Utilizando los métodos de integración para las ecuaciones diferenciales podemos obtener la ecuación de primer orden de la ecuación 35:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (38)$$

Para resolver la ecuación (36) se requiere el conocimiento de la expresión analítica de [B]. Puesto que [B] depende sobre todo de la constante de formación (k_1) y de su constante de descomposición (k_2), podemos proponer una solución de la ecuación diferencial (36) de la siguiente forma:

$$[B] = z_1 e^{-k_1 t} + z_2 e^{-k_2 t} \quad (39)$$

Uno de los dos coeficientes lineales (z_1 y z_2) puede ser determinado por sustitución de las concentraciones de A, B y la derivada de B con respecto al tiempo en la ecuación diferencial (36). La derivada de B con respecto al tiempo está dada por (40).

$$\frac{d[B]}{dt} = -z_1 k_1 e^{-k_1 t} - z_2 k_2 e^{-k_2 t} \quad (40)$$

Luego substituyendo y cancelando apropiadamente obtenemos:

$$-z_1 k_1 e^{-k_1 t} - z_2 k_2 e^{-k_2 t} = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} - k_2 z_1 e^{-k_1 t} - k_2 z_2 e^{-k_2 t} \quad (41)$$

Ahora se puede obtener el valor de z_1 ,

$$z_1 = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 \quad (42)$$

Entonces la solución adquiere la siguiente forma:

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 e^{-k_1 t} + z_2 e^{-k_2 t} \quad (43)$$

Para determinar z_2 podemos utilizar las condiciones iniciales $[B]_0 = 0$ a $t = 0$

$$z_2 = \frac{k_1}{k_1 - k_2} [A]_0 \quad z_2 = - \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 \quad (44)$$

Ahora se puede obtener una expresión explícita para $[B]$

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (45)$$

Para obtener una expresión de $[C]$ en función del tiempo no es necesario integrar la ecuación diferencial correspondiente (37), pero se debe considerar el balance de masa

$$[C] = [A]_0 - [A] - [B] \quad (46)$$

Y substituir $[A]$ y $[B]$ en (46)

$$[C] = [A]_0 - [A]_0 e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (47)$$

Sacando factor común $[A]_0$ y reordenando se obtiene

$$[C] = [A]_0 \left\{ 1 - \frac{k_1 e^{-k_2 t} + k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right\} \quad (48)$$

El valor de k_1 puede ser obtenido graficando la expresión lineal de (38). La relación k_1/k_2 se puede determinar para $[B]$ máxima. Esto se obtiene cuando la ecuación 36 se iguala a 0 entonces:

$$0 = k_1 [A] - k_2 [B]_{max} \quad (49)$$

Por tanto,

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[B]_{max}}{[A]} \quad (50)$$

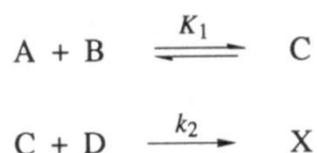
Tal como se ha planteado, k_2 , puede ser determinada a partir de (50) solamente cuando $[B] = [B]_{max}$. Es claro que las proporciones relativas de $[A]$, $[B]$ y $[C]$ dependerán de las magnitudes relativas de k_1 y k_2 .

MÉTODOS APROXIMADOS PARA EL TRATAMIENTO DE REACCIONES COMPLEJAS

La mayoría de las reacciones procede por un complejo mecanismo de varias etapas. Usualmente, un conjunto complicado de ecuaciones diferenciales aparece fácilmente. Tales ecuaciones no siempre son fáciles integrar, y aun cuando ellas puedan integrarse, las ecuaciones de velocidad integradas que resultan son tan complejas que simplemente no es práctica utilizarlas para determinar las constantes de velocidad individuales involucradas. En tales casos (y ello ocurre con bastante frecuencia), nosotros aplicamos **aproximaciones** para obtener ecuaciones de velocidad satisfactorias.

Aproximación de preequilibrio (PEA).

Vamos a examinar un mecanismo de reacción, en la cual el compuesto intermediario C se forma desde los reactivos A y B vía un equilibrio. El intermediario C podría reaccionar con el reactivo D para formar los productos finales de la reacción.



Si el equilibrio de la primera etapa se establece muy rápidamente comparado con la segunda, entonces la segunda etapa se transforma en la denominada etapa *determinante de la velocidad* (o velocidad-límite), y el preequilibrio (K_1) no está perturbando la segunda etapa (k_2), porque la concentración de C siempre está predeterminada por la primer etapa de equilibrio. Por consiguiente, la concentración de C siempre es calculable con un alto grado de aproximación.

$$K_1 = \frac{[C]_{\infty}}{[A]_{\infty}[B]_{\infty}} \approx \frac{[C]}{[A][B]} \quad (51)$$

En esta ecuación, $[A]_{\infty}$, $[B]_{\infty}$ y $[C]_{\infty}$ son las concentraciones molares de equilibrio, mientras que $[A]$, $[B]$, y $[C]$ representan las concentraciones instantáneas a un tiempo t .

Para reacciones de este tipo, puede obtenerse también otra *conclusión general*: cuando una etapa es mucho más lenta que las otras, la velocidad de la etapa lenta realmente no está influenciada por las rápidas. Esta etapa normalmente es la llamada etapa determinante de la velocidad. Tales etapas siempre son escritas como etapas irreversibles. Esto implica que si la etapa directa es lenta, entonces la etapa inversa (en el caso de una reacción exotérmica) debe ser aun mucho más lenta y por consiguiente, despreciable. Por esta razón, en todas las aproximaciones disponibles (y la aproximación del preequilibrio no es ninguna excepción) la velocidad de reacción se escribe como la velocidad de la primera etapa irreversible.

$$\frac{d[X]}{dt} = k_2 [C] [D] \quad (52)$$

La concentración $[C]$, es una magnitud desconocida y que normalmente no es medible. Sin embargo, usando (51) podemos expresar esa concentración $[C]$ en la forma siguiente:

$$[C] = [C]_{PEA} = K_1 [A] [B] \quad (53)$$

Combinando las ecuaciones. 52 y 53, obtenemos la expresión aproximada final para la ecuación diferencial de velocidad,

$$\frac{d[X]}{dt} = K_1 k_2 [A][B][D] = k_{exp} [A][B][D] \quad (54)$$

y donde, $k_{exp} = K_1 k_2$, es la constante de velocidad que puede medirse experimentalmente. En la Fig. 5 se muestra el perfil de concentración para la *PEA*. Mientras todas las concentraciones están cambiando, la relación $[C]/[A][B]$ permanece casi constante durante un apreciable periodo de tiempo. La Fig. 6 muestra el perfil de energía para la misma reacción. Considerando en esta figura las alturas de las barreras relativas, puede verse claramente que el preequilibrio se establece bien antes que la etapa determinante de la velocidad.

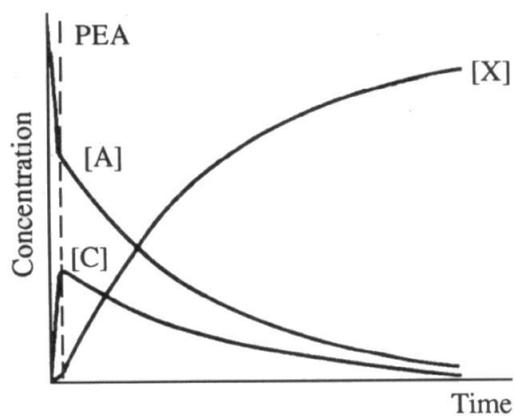


Figura 5. Perfil de concentración para la aproximación del preequilibrio.

La *PEA* es siempre aplicable si el estado de transición para la primer etapa (\ddagger_1 en Fig. 2) es mucho más bajo que la energía del estado de transición de la segunda etapa (\ddagger_2 en Fig. 2).

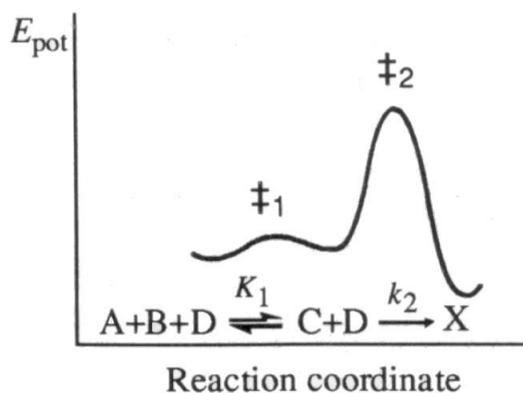
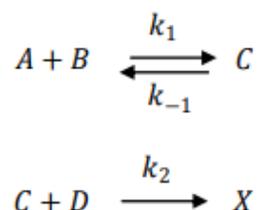


Figura 6. Perfil de energía potencial para una aproximación de preequilibrio.

Aproximación del estado-estacionario (SSA).

Si el establecimiento de un equilibrio antes de la etapa determinante de la velocidad es **reversible pero lento**, entonces la *PEA* no es aplicable. En tales casos el mecanismo de reacción es el siguiente:



Podemos escribir las ecuaciones diferenciales para la velocidad de desaparición de un reactivo como A, para la velocidad de formación de un compuesto intermediario C, o bien, para la velocidad de formación del producto X.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A][B] - k_{-1}[C] \quad (55)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1 [A][B] - k_{-1}[C] - k_2[C][D] \quad (56)$$

$$\frac{d[X]}{dt} = k_2[C][D] \quad (57)$$

En estas ecuaciones diferenciales acopladas, es complicado obtener fácilmente las soluciones de las mismas, por lo cual, se hace necesario el uso de alguna aproximación. Si la reacción se caracteriza por un perfil de energía en que el $k_1 \ll k_{-1} = k_2$ (Figura 7), entonces la concentración de C siempre es pequeña y se considera que ella es casi constante (*estado cuasi-estacionario o estado estable*). Si éste es el caso, entonces $d[C]/dt$ (es decir la combinación de la velocidad de formación y velocidad de descomposición de C es *muy próxima a cero y prácticamente constante*). Esto nos lleva a la idea de la **aproximación del estado estacionario (SSA)**, en la cual se considera que $d[C]/dt = 0$, y esto nos permite expresar la Ec. 56 en la forma siguiente:

$$0 = k_1 [A][B] - k_{-1}[C] - k_2[C][D] \quad (58)$$

$$k_1 [A][B] = (k_{-1} + k_2[D]) [C] \quad (59)$$

$$[C] = [C]_{SSA} = k_1 [A][B] / (k_{-1} + k_2[D]) \quad (60)$$

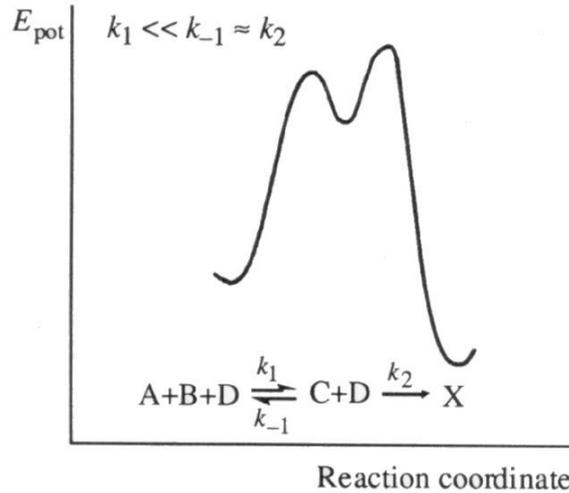


Figura 7. Perfil de energía potencial para una aproximación de estado estacionario.

Combinando las Ecs. 57 y 60, se logra:

$$\frac{d[X]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{(k_{-1} + k_2[D])} [A][B][D] \quad (61)$$

Si en esta ecuación, definimos la cantidad k_{exp} tal que,

$$k_{exp} = \frac{k_1 k_2}{(k_{-1} + k_2[D])} \quad (62)$$

se obtiene la relación,

$$\frac{d[X]}{dt} = k_{exp} [A][B][D] \quad (63)$$

Estrictamente hablando k_{exp} no es constante porque ella incluye en su denominador, la concentración variable [D]. La única manera de eliminar [D] en la expresión k_{exp} , es adoptar condiciones límites de trabajo.

Condición 1. Vamos a suponer que $k_1 \ll k_2 \cdot [D]$. Esta condición se cumple cuando $k_1 \ll k_2$, o bien cuando $k_1 \cong k_2$, pero la concentración de D es alta (por ejemplo, en el comienzo de la reacción). Esto significa que k_1 pueda ser omitida en el denominador y obtener la ecuación simplificada siguiente:

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1 [A][B] \quad (64)$$

Condición 2. Vamos a suponer que la desigualdad es la opuesta de la usada antes, es

decir, $k_1 \gg k_2 \cdot [D]$. Esto puede ser verdadero si $k_1 \gg k_2$, o bien cuando la $[D]$ es muy baja (por ejemplo, hacia el final de la reacción). Omitiendo $k_2 \cdot [D]$ en el denominador de la Ec. 62, se puede simplificar esa ecuación tal que,

$$\frac{d[X]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A][B][D] = K_1 k_2 [A][B][D] \quad (65)$$

En otros términos, el relativamente complejo SSA se simplifica en la PEA (Ver ec. 54).

$$\frac{d[X]}{dt} = K_1 k_2 [A][B][D] = k_{exp} [A][B][D] \quad (54)$$

En este caso límite, la segunda etapa del mecanismo, es decir, la reacción entre C y D, se convierte en la etapa determinante de la velocidad. Es claro que si $k_1 \cong k_2 [D]$, ninguna de las dos condiciones límite se cumple. En tal caso la ecuación de velocidad pueda ser expresada en la forma siguiente:

$$\frac{d[X]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [D]}{(k_{-1} + k_2 [D])} [A][B] = k_{exp} [A][B] \quad (66)$$

Si nosotros podemos mantener que $[D] = \text{constante}$ durante una reacción dada, se puede alcanzar la siguiente ecuación lineal,

$$\frac{1}{k_{exp}} = \frac{1}{k_1} \frac{k_{-1}}{k_2} \frac{1}{[D]} + \frac{1}{k_1} \quad (67)$$

Obviamente, cada experimento necesita un $[D]$ diferente para poder graficar la Ec. 67. Pueden calcularse los valores de $1/k_1$ y k_{-1}/k_2 (la relación de las dos velocidades de las reacciones que compiten). Si constante de equilibrio $K_1 = k_1/k_{-1}$, es determinada de modo independientemente, las tres constantes de velocidad, k_1 , k_{-1} y k_2 , pueden calcularse.

Conclusiones

De acuerdo con lo desarrollado anteriormente, queda claro que la cinética de reacción proporciona mucha información sobre los mecanismos de reacción. Toda la información lograda de la cinética, informa sobre la etapa determinante de la velocidad y también sobre todas las etapas que la preceden. *Ningún detalle mecanístico puede obtenerse para etapas que ocurren después de la etapa determinante de la velocidad.*

El mecanismo de reacción define la ecuación de velocidad inequívocamente. Sin embargo, lo contrario no es verdad porque una ecuación cinética dada puede derivarse de varios mecanismos. Aunque la interdependencia de ecuaciones de velocidad y mecanismos no se define unánimemente, varias conclusiones pueden ser inferidas de la forma de la ecuación de la **velocidad global**:

(a) En las reacciones de una etapa, la ecuación de velocidad incluye las concentraciones de las especies que constituyen los estados de transición. (Esto no es válido para las ecuaciones de velocidad de pseudo-nth-orden).

(b) Si el lado derecho de la ecuación de velocidad contiene más de un término, nosotros estamos tratando con mecanismos (competitivos) paralelos.

(c) Si el lado derecho de la ecuación de velocidad es tal que contiene dos términos en el denominador, y en uno de ellos la concentración de uno de los reactivos está presente, nosotros estamos frente a un caso de *estado estacionario* o *cuasi-estacionario*.

Varias reacciones orgánicas pueden servir para ilustrar el uso de la aproximación del preequilibrio (*PEA*) y la aproximación del *estado estacionario* (*SSA*). Las etapas necesarias que deben cumplirse para aplicar estas aproximaciones pueden resumirse como sigue:

1. Proponer un mecanismo basado en la intuición o en alguna observación.
2. Obtenga una ley de velocidad usando la *PEA* o la *SSA*.
3. Examine las posibles simplificaciones (esto puede lograrse analizando la variación de la concentración, las velocidades iniciales o, etc.).
4. Diseñar experimentos cinéticos para probar la ley de velocidad derivada del mecanismo.