# TEORÍAS DE REACCIONES QUÍMICAS.

## Influencia de la temperatura sobre equilibrios químicos

La interdependencia de la constante de equilibrio (K) y cambio de energía libre ($\Delta G^o$) de una reacción está dada por la Ec. 1.

$$K = \exp(-\Delta G^o/RT) \quad \text{o bien,} \quad \text{Ln } K = -(\Delta G^o/RT) \qquad (1)$$

Por otro lado, $\Delta G^o$ se relaciona con el cambio de entalpía ($\Delta H^o$) y cambio de entropía ($\Delta S^o$) de la reacción, en la forma,

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \qquad (2)$$

Sustituyendo 2 en 1, nosotros obtenemos la relación siguiente:

$$\text{Ln } K = -(\Delta H^o/RT) + (\Delta S^o/R) \qquad (3)$$

Si $\Delta H^o$ y $\Delta S^o$ son independientes de T, lo cual es verdad para un rango moderado de temperaturas, la grafica de Ln K vs. 1/T dará una línea recta de pendiente ($-\Delta H^o/R$). Por consiguiente, el valor de $\Delta H^o$ puede determinarse con dos medidas de las constantes de equilibrio ($K_1$ y $K_2$) obtenidas a dos temperaturas diferentes ($T_1$ y $T_2$). Combinando estos resultados, desde la Ec. 3 nosotros obtenemos la relación siguiente:

$$\text{Ln } (K_2/K_1) = (\Delta H^o/R).[(1/T_1) - (1/T_2)] \qquad (4)$$

Si $T_2 > T_1$, la diferencia del corchete del lado derecho de la Ec. 4 es positivo. Por consiguiente, la magnitud de la relación de constantes de equilibrio ($K_2/K_1$) estará determinada por el signo de $\Delta H^o$. Sobre esta base, si es $(K_2/K_1) > 1$, la reacción es endotérmica (es decir $\Delta H^o > 0$), y cuando $(K_2/K_1) < 1$, la reacción es exotérmica (es decir, $\Delta H^o < 0$).

## Influencia de la temperatura sobre las Velocidades de Reacción.

La velocidad de una reacción simple aumenta con la temperatura. Como una regla general, nosotros podríamos decir que un aumento de 10ºC en T, producirá un aumento de 2 ó 3 veces sobre la velocidad de la reacción.

La relación cuantitativa entre la *velocidad específica* (*k*) de reacción y la temperatura absoluta (T, en K) fue formulada primero por Arrhenius en el siglo XIX. Él estableció, sobre una base empírica, que el logaritmo de la constante de velocidad (*k*) varía linealmente con el valor recíproco de la temperatura absoluta (1/T). Hoy nosotros escribimos la relación de Arrhenius en forma logarítmica 5 o exponencial 6, en términos del *factor preexponencial* (A) y la *energía de activación* ($E_a$),

$$\text{Ln } k = \text{Ln } A - (E_a/R).(1/T) \qquad (5)$$
$$k = A.\exp(-E_a/RT) \qquad (6)$$

La Ec. 5 también puede escribirse por en logaritmos decimales como,

$$\text{Log } k = \text{Log } A - (E_a/2{,}303\ R).(1/T) \qquad (7)$$

***Significado de la Energía de Activación Ea.***

El modo de ocurrencia de las reacciones químicas o biológicas en general, es justificado muy satisfactoriamente por medio de la *Teoría del Estado de Transición*.

De acuerdo con ésta, para que una reacción bimolecular proceda es necesario la formación previa de un *complejo activado* de elevada energía, que involucra a los dos reactivos y que se encuentra en *equilibrio termodinámico* con los mismos. Los productos de la reacción se originan a partir de este complejo activado. Lo expresado precedentemente puede formularse esquemáticamente del modo

$$A + B \Leftrightarrow (AB)^{\#} \longrightarrow \text{productos}$$

Los reactivos deben adquirir una cierta energía respecto de la que ya poseen, para llegar a formar el complejo activado y generar así, los productos de la reacción. Esta energía a ganar es la *energía de activación* Ea, y que usualmente se mide en kcal $mol^{-1}$.

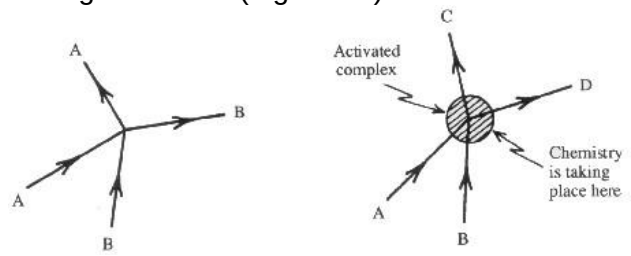
***Significado del Factor de Frecuencia A.***

Se mencionó que para que se produzca una reacción, es necesario que los reactivos se activen (ganen energía) para vencer la barrera del complejo activado.

Arrhenius sugirió que las moléculas de reactivos se activan por colisiones mutuas y que existe un equilibrio dinámico entre las moléculas normales y activadas. El factor de frecuencia es una medida del número de *colisiones efectivas* de los reactivos, es decir, del número de choques que experimentan las moléculas de reactantes con la energía suficiente para satisfacer la Ea requerida. Debe indicarse que el factor *A* tiene las mismas unidades que *k*.

**Teoría de la Colisión.**

Es posible analizar la dependencia de las velocidades de reacción con la temperatura, investigando el número de *colisiones moleculares* que tienen lugar en la unidad de tiempo. Tiene que destacarse que las colisiones pueden ser clasificadas en *dos clases.* En el caso de una *colisión elástica*, sólo se cambian la dirección y velocidad de movimiento de las partículas, mientras que la composición química de las moléculas que chocan *permanece inalterada* (Figura 2a). En cambio, en el caso de una *colisión inelástica o reactiva*, la composición química de las moléculas que chocan sufre algún cambio (Figura 2b).




**(a)** **(b)**

Figura 2. Colisiones físicas (a) y químicas (b) de las moléculas A y B.

Esta teoría es aplicable únicamente a reacciones en fase gaseosa

$$v = \frac{nro\ de\ choques\ A\ y\ B}{cm^3\ s} \quad x \quad \frac{nro\ de\ choques\ efectivos}{nro\ choques\ totales} \qquad (8)$$

Se considera un choque efectivo aquel que tiene la energía suficiente para vencer la barrera del complejo activado.

La teoría cinética de los gases da una expresión para el número de colisiones (**Z'**) que tiene lugar entre dos moléculas A y B por unidad de volumen y unidad de tiempo.

$$Z' = \left(\frac{8\pi RT}{N\mu}\right)^{1/2} (r_A + r_B)^2 n_A n_B \qquad \text{molecule cm}^{-3}\ \text{s}^{-1} \qquad (9)$$

r= diámetro molecular; n= número de moléculas/cm$^3$; $\mu$ = masa molar reducida = $\frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$

Finalmente, la colisión es posible si la molécula A impacta a la molécula B dentro de un radio de ($r_A$ + $r_B$) donde $r_A$ y $r_B$, son los radios de las moléculas A y B (Figura 3a).

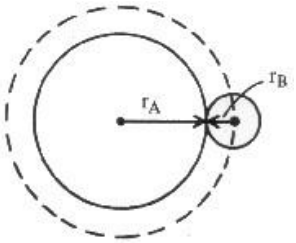



Figura 3a. Círculo límite (línea de guiones) para la colisión de A y B. El área de este círculo, $(r_A + r_B)^2 \pi$, es donde tiene lugar la "colisión química", que está incluida en la Ec. 9.

Aunque el número de colisiones (**Z'**) definido por la expresión 9 recuerda a la ecuación de velocidad bimolecular ($V = k.n_A.n_B$), la constante de velocidad no es igual a **Z**, el número de colisiones / molécula cuando $n_A = n_B = 1$,

$$Z = \left(\frac{8\pi RT}{N\mu}\right)^{1/2} (r_A + r_B)^2 \qquad \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Para obtener **Z** en las unidades de k (Ec. 11), la expresión 10 debe ser multiplicada por el número de Avogadro y dividida por 1000.

$$Z = \frac{N}{1000}\left(\frac{8\pi RT}{N\mu}\right)^{1/2} (r_A + r_B)^2 \quad \text{M}^{-1}\text{s}^{-1} \qquad (11)$$

A temperatura ambiente, para moléculas relativamente pequeñas, el número de colisiones es del orden de magnitud $Z \cong 10^{11}$ $M^{-1}$ $s^{-1}$. Este valor en fase gaseosa es aproximadamente de la misma magnitud que en solución. Esta cantidad es mucho más grande que la magnitud usual de *k*, lo cual es debido al hecho que *no todas las colisiones llevan a reacciones*. Para que haya reacción química, las moléculas que chocan deben poseer un exceso de energía para superar un cierto nivel de energía, comúnmente llamada energía de activación. Por eso, el valor de Z dado en la Ec. 11 debe multiplicarse, según la ley de distribución de la energía de Boltzmann, por un factor exponencial, $exp(-E_a/RT)$. Además, aun cuando la energía de activación está disponible para las moléculas que chocan, la colisión debe tener lugar en una orientación espacial apropiada. Por esta razón, también debe introducirse un factor estérico específico ($p \leq 1$) como se indica en la Ec. 12.

$$k = p\,Z \exp(-E_a/RT) \qquad (12)$$

Como puede verse, la Ec. 12 puede compararse fácilmente con la ecuación de Arrhenius con la siguiente equivalencia de los factores preexponenciales:

$$A = p\,Z$$

- **A** depende de $T^{1/2}$ ; A es proporcional a $r_A$ y $r_B$, es decir al área que una molécula exhibe como blanco en la colisión y A es inversamente proporcional a la masa molar reducida, a mayor masa reducida (mayor peso molecular) menor A.

## Teoría del Estado de Transición.

La premisa básica de la *teoría del estado de transición* es que el reactante y el reactivo forman algún tipo de complejo con una estructura que en alguna parte se parece al *estado del reactante* (RS) y en otra al *estado del producto* (PS) de la reacción. Este punto intermedio frecuentemente se denomina *estado de transición* (TS), o *estructura de transición*, o *complejo activado*. Este punto está a lo largo de la *coordenada de la reacción* (*q*) y su energía representa el valor máximo ($AB^{\ddagger}$) del perfil de energía como se muestra en la Figura 2.

La suposición básica de la teoría del estado de transición es que el estado reactante (RS) inicial de A y B, y el complejo activado ($AB^{\ddagger}$) en el estado de transición (TS) están en equilibrio entre sí, caracterizado por una constante de seudo equilibrio ($K^{\ddagger}$). Asimismo, se supone que la *velocidad global* (es decir, la velocidad de formación del producto), también se influencia por la velocidad de descomposición del complejo activado, que puede caracterizarse por la constante de velocidad $k^{\ddagger}$.

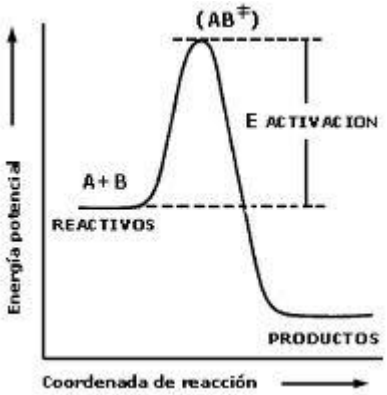


Figura 2

Tratando la reacción bimolecular anterior como una situación *de preequilibrio*, nosotros podemos escribir la ley de velocidad del modo siguiente:

$$A \quad + \quad B \overset{K^{\#}}{\Leftrightarrow} [AB^{\neq}] \underset{lenta}{\overset{k^{\neq}}{\rightarrow}} productos$$

La velocidad específica de descomposición del complejo activado ($k^{\neq}$) está directamente vinculada a la frecuencia de vibración del complejo activado

$$v = \nu [AB^{\neq}] \qquad (13)$$

$\nu$ = frecuencia de vibración que provoca la ruptura del $[AB^{\neq}]$

Según el Principio de Equipartición de la energía, la energía térmica que posee una molécula al vibrar es,

$$E = k_B T \qquad (14)$$

Siendo, $k_B$ la constante de Boltzmann

y la energía de un cuanto de vibración, de acuerdo a la relación de Planck,

$$\Delta E = h\nu \qquad (15)$$

Igualando las ecuaciones (14) y (15), despejando la frecuencia y reemplazando en la ecuación (13),

$$\nu = \frac{k_B T}{h} [AB^{\neq}] \qquad (16)$$

Esta expresión de velocidad (16) no debe quedar en función de una especie intermedia de reacción. Teniendo en cuenta el equilibrio propuesto entre reactantes y complejo activado, la ecuación (16) puede presentarse como,

$$v = \frac{k_B T}{h} K^{\neq} [A][B] \qquad (17)$$

Comparando la ecuación de velocidad *teórica* (17) con la ley de velocidad empírica de una reacción bimolecular $v = k_2 [A][B]$, se infiere que:

$$k_2 = \frac{k_B T}{h} K^{\neq} \qquad (18)$$

La constante de equilibrio de una reacción, está vinculada con la variación de energía libre estándar,

$$\Delta G^{\circ\neq} = -RT \ln K^{\neq} \qquad (19)$$

y por otro lado, también es conocido el vínculo entre $\Delta G^o$, $\Delta H^o$ y $\Delta S^o$. En consecuencia la ecuación (18) puede ser expresada como:

$$k_2 = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^{\circ\neq}}{RT}} \qquad (20)$$

O bien,

$$\boxed{k_2 = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^{\circ\neq}}{R}} e^{-\frac{\Delta H^{\circ\neq}}{RT}}} \qquad (21)$$

La ecuación (21) es conocida como *expresión termodinámica de la Teoría de Eyring*. Se observa que $k_2$ es grande cuando $\Delta G^{o\neq}$ y $\Delta H^{o\neq}$ son bajos y $\Delta S^{o\neq}$ es elevado. Esta ecuación puede ser reordenada de la siguiente forma:

$$\boxed{\ln \frac{k_2}{T} = \ln\left(\frac{k_B}{h} e^{\frac{\Delta S^{\circ\neq}}{R}}\right) - \frac{\Delta H^{\circ\neq}}{RT}} \qquad (22)$$

Cuando experimentalmente se ha analizado el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción, la representación de la ecuación (22) permite evaluar magnitudes termodinámicas vinculadas al estado de transición. A partir de los valores numéricos obtenidos se pueden sacar algunas conclusiones sobre los estados de transición y sobre los mecanismos de reacción.

Si además se tiene en cuenta que a 25ºC el valor de Ea es ≈ al $\Delta H^{o\neq}$, comparando la expresión teórica (21) con la ecuación empírica de Arrhenius, se infiere que el factor de frecuencia está directamente relacionado con el $\Delta S^{o\neq}$,

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^{\circ\neq}}{R}} \qquad (23)$$

Por lo tanto cuando $\Delta S^{o\neq}$ sea positivo, el factor de frecuencia será elevado, y cuando $\Delta S^{o\neq}$ sea negativo, A será pequeño.

**Estructura de Complejos Activados.**

La estructura de un complejo activado *no puede determinarse experimentalmente* porque no tiene un tiempo de vida mensurable. Su geometría molecular, sin embargo, puede determinarse teóricamente por métodos de optimización de mecano cuánticos. En ciertos casos simples, nosotros podemos efectuar alguna conclusión *a priori* acerca de la simetría del complejo activado

Una suposición alternativa puede hacerse sobre la estructura de complejos activados más complicados a lo largo de la línea del *postulado de Hammond*. Concordantemente con él, "si dos estados, como por ejemplo un estado de transición y un intermedio inestable, ocurren consecutivamente durante un proceso de la reacción y tiene casi el mismo contenido de energía, su interconversión involucrará sólo una pequeña reorganización de su estructura molecular". En

otros términos, el complejo activado es similar en su estructura a esas especies (reactante, intermediario o producto) qué tienen energías similares a la del complejo activado.

En general, nosotros podemos distinguir tres casos como se ilustra en la Fig. 3.

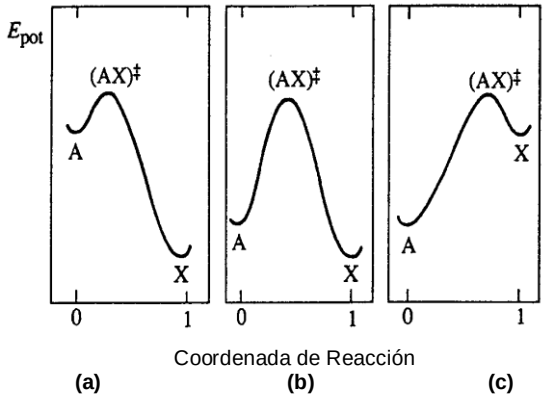



Figura 3. Ilustración del postulado de Hammond con tres tipos diferentes (a, b, y c) de perfiles de energía.

**(a)** Si la energía de activación es pequeña, la energía y geometría del complejo activado están cercanas a la de los reactivos. Se puede hablar sobre un temprano estado de transición parecido al reactante (Figura 3a), lo cual usualmente significa una reacción rápida.
**(b)** En una reacción lenta la energía de activación es grande y las energías de los reactantes y productos no son muy diferentes. Por tanto, se espera que la geometría del complejo activado sea aproximadamente una media entre los estados inicial y final (Figura 3b). La reacción I + $CH_3$-I es un ejemplo de este tipo: los TS no se parecen al reactante ni al producto.
**(c)** Si la reacción es endotérmica, o si se forma un intermediario de alta energía parecido al producto (X puede ser el producto o un intermediario en la Figura 3c), entonces se trataría de un tardío estado de transición parecido al producto.

**Entropía de Activación.**

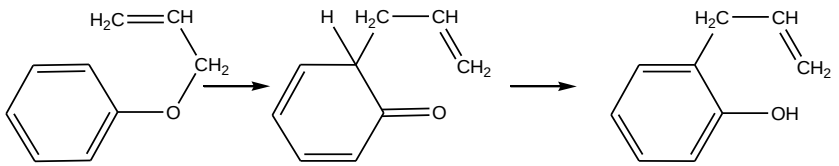
La magnitud de la entropía de activación ($\Delta S^{\neq}$) depende de la molecularidad de la reacción así como de la estructura del complejo activado. Específicamente, la magnitud de $\Delta S^{\neq}$ depende del cambio de libertad traslacional y rotatoria entre los reactantes y el complejo activado.

La reducción en la libertad de movimiento está normalmente asociada con una entropía negativa de activación ($\Delta S^{\neq}<0$). Lo opuesto también es verdad, para reacciones de disociación dónde la entropía de activación es positiva ($\Delta S^{\neq}>0$). La disociación de etano en dos radicales metilo o la de ciclo butano a dos moléculas de etileno, son ejemplos característicos para tales reacciones unimoleculares en fase gas. Acerca de los valores numéricos, $\Delta S^{\neq}$, tienen como unidades las llamadas "unidades de la entropía" (e.u.=cal.mol$^{-1}$.K$^{-1}$), que pueden cambiarse fácilmente a las unidades SI actualmente usadas (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) por el uso del factor de conversión siguiente: 1 cal = 4,186 J.

$$C_2H_6 \rightarrow 2\dot{C}H_3$$

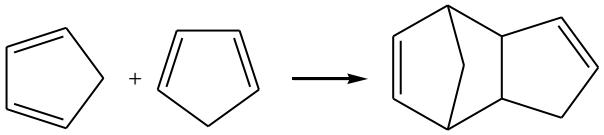
$$\Delta S^{\neq} = 71 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \text{ (17e.u)}$$

Las reacciones unimoleculares pueden pasar a través de estados de transición cíclicos. En tales complejos activados hay un impedimento para ciertas rotaciones internas (torsiones) y las reacciones normalmente poseen un pequeño valor negativo de $\Delta S^{\neq}$. Se pueden mencionar como ejemplos la pirólisis de ésteres del ácido carboxílico o los reordenamientos de Claisen.




$\Delta S^{\neq}$ = -20,9 J $mol^{-1}K^{-1}$ (-5 e.u)

Las entropías de activación de reacciones bimoleculares pueden tener valores negativos mayores, sobre todo cuando se forman estados de transición cíclicos muy orientados. Estos casos son ilustrados por la reacción del Diels-Alder de butadieno (en fase gas) y de ciclo pentadieno (en solución bencénica).



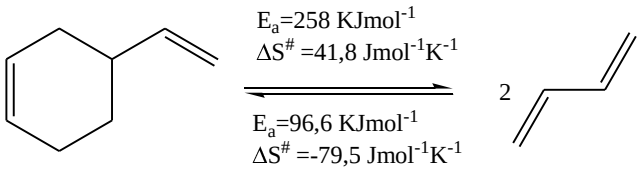
$\Delta S^{\neq}$ = -138 J $mol^{-1}K^{-1}$ (-33 e.u)

El valor numérico de $\Delta S^{\neq}$ también está influenciado por el cambio del grado de solvatación. Por ejemplo, si el complejo activado es extensivamente más solvatado que los reactantes, ello implica una disminución de la entropía, es decir, que $\Delta S^{\neq}$ asumirá un valor negativo más grande. En general, los iones también están más extensivamente solvatados que las moléculas neutras. La formación de iones desde moléculas neutras pasa a través de una estructura de transición polar, lo cual implica un descenso de entropía. El valor numérico de $\Delta S^{\neq}$ también es dependiente de la polaridad solvente. El valor de $\Delta S^{\neq}$ en un solvente polar es normalmente un número negativo menor que en un solvente apolar. En este último caso la formación de la capa de solvatación representa un apreciable aumento del ordenamiento, mientras que en el solvente polar, donde ya existe un marcado ordenamiento, no se producirán cambios muy notables cuando tenga lugar la solvatación. Por esta razón, para alcanzar el estado de transición en solventes apolares, la entropía debe disminuir más que en los solventes polares.

Debido al efecto solvente, se debe tener cuidado al formular conclusiones sobre el valor de la entropía de activación ($\Delta S^{\neq}$). Es verdad, que la entropía de activación es más alta ($\Delta S^{\neq}>0$) para reacciones unimoleculares y más baja ($\Delta S^{\neq}<0$) para las bimoleculares. Sin embargo, ciertas reacciones unimoleculares que tienen estados de transición polares, pueden tener entropías negativas de activación si el solvente es anhidro o contiene muy pequeñas cantidades de agua.

**Entalpía de Activación**

La entalpía de activación (o energía de activación), es la diferencia de entalpía (o energía) entre el complejo activado y los reactantes. Normalmente es más difícil predecir el valor numérico de $\Delta H^{\neq}$ o $E_a$, que el valor de $\Delta S^{\neq}$. Por esta razón, no es fácil usar valores de $\Delta H^{\neq}$ o $E_a$ como diagnóstico para esclarecer el mecanismo de una reacción dada. Podría esperarse, teniendo en cuenta principios cinéticos básicos, que los $\Delta H^{\neq}$ de reacciones unimoleculares son más altos que los de reacciones bimoleculares. En el primer caso, el estado de transición se alcanza por rotura de uniones existentes, mientras que en el segundo, el estado de transición se alcanza por formación de nuevas uniones con la ruptura simultánea de uniones existentes. Por consiguiente, en este último caso, las energías requeridas para romper los enlaces existentes, se compensa por lo menos parcialmente, con la energía liberada por la formación de nuevas uniones. Las siguientes reacciones de disociación unimolecular y de dimerización bimolecular ilustran estos puntos.




(24)

En solución, sin embargo, la $E_a$ está influenciada grandemente por el proceso de solvatación. Si la solvatación estabiliza el estado de transición en mayor magnitud que a los reactantes, se puede esperar una reducción de la $E_a$.

**Volumen de activación**

El volumen molar (Vº) de un sistema se define como derivada parcial de la energía libre (Gº) del sistema respecto de la presión (P)

$$\left(\frac{\partial G^{o}}{\partial P}\right)_T = V^{o} \qquad (25)$$

Se puede definir el cambio de volumen molar (ΔVº) para una reacción en términos del cambio de energía libre (ΔGº)

$$\left(\frac{\partial \Delta G^{o}}{\partial P}\right)_T = \Delta V^{o} \qquad (26)$$

Por analogía se puede definir el volumen de activación ($\Delta V^{\neq}$) en términos de la energía libre de activación

$$\left(\frac{\partial \Delta G^{\neq}}{\partial P}\right)_T = \Delta V^{\neq} \qquad (27)$$

El volumen de activación es la diferencia entre los volúmenes parciales molares del complejo activado y de los reactantes. Entonces, recordando la teoría del estado de transición, a partir de

$$\ln k = \ln\left(\frac{RT}{N\,h}\right) - \frac{\Delta G^{\neq}}{RT} \qquad (28)$$

Diferenciando ambos lados de la ecuación con respecto a la presión a temperatura constante, se obtiene

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \Delta G^{\neq}}{\partial P}\right)_T \qquad (29)$$

Combinando las ecuaciones 27 y 29 obtenemos el vínculo entre la constante de velocidad y el volumen de activación

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^{\neq}}{RT} \qquad (30)$$

Integrando la ecuación 30 se obtiene

$$\boxed{\ln k = -\frac{\Delta V^{\neq}}{RT} P + \ln k_o} \qquad (31)$$

El logaritmo natural de la constante de velocidad es generalmente lineal, como se sugiere de 31. Cuando se encuentra una desviación de la linealidad puede atribuirse a la compresibilidad del complejo activado y/o los reactantes. Por esta razón, el valor numérico del volumen de activación se especifica como la pendiente de ln k vs. P a un bar de presión.

El volumen de activación es negativo si al aumentar la presión aumenta la velocidad de reacción y es positivo si al aumentar la presión la velocidad disminuye. Las unidades en las que se lo expresa es $cm^3\ mol^{-1}$

Como regla general, no es práctico medir el $\Delta V^{\neq}$ en reacciones en fase gas puesto que los gases pueden condensar a líquidos al aumentar la presión externa.
En solución, sin embargo, se necesitan presiones externas muy elevadas (100-10000 bar), debido a la poca compresibilidad de los líquidos, para que el cambio sea notable en la constante de velocidad. Por ello, se necesitan aparatos especiales, lo que hace que el uso de $\Delta V^{\neq}$ sea limitado.
Si se forman nuevos enlaces cuando el sistema pasa de reactantes al estado de transición, se esperaría una reducción del volumen, debido a que la longitud de un enlace es menor que la suma de los componentes de los radios de van der Waals. Por lo tanto, en reacciones de asociación la $\Delta V^{\neq}$ toma valores negativos (lo contrario con reacciones de disociación). Por tanto el volumen de activación da cierta información acerca del mecanismo de reacción.

## Influencia de la presión sobre la velocidad y la constante de equilibrio de reacciones en solución

***Sobre la constante de equilibrio***, retomando las ecuaciones que vinculan $\Delta G^o$ con la constante de equilibrio y con la variación del volumen en condiciones estándar, se llega a:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^o}{\partial P}\right)_T = -RT\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T \tag{32}$$

Y

$$\left(\frac{\partial \Delta G^o}{\partial P}\right)_T = \Delta V^o \tag{26}$$

Se llega a

$$\frac{d \ln K}{dP} = -\frac{\Delta V^o}{RT} \tag{33}$$

Diferenciando,

$$\boxed{\ln K = -\frac{\Delta V^o}{RT} P + cte} \tag{34}$$

Si $\Delta V^o$ es positiva, a mayor P disminuye la constante de equilibrio. Si $\Delta V^o$ es negativa, a mayor P, la constante de equilibrio aumenta. Es decir que la formación de productos en el equilibrio resulta impedida o favorecida por la presión según sea positivo o negativo el cambio de volumen.

**Sobre la *constante de velocidad de reacción,***

La ecuación 18 decía

$$k_2 = \frac{k_B T}{h} K^{\neq} \tag{18}$$

$$\ln k_2 = \ln\left(\frac{kT}{h}\right) + \ln K^{\neq} \tag{35}$$

Diferenciando respecto de la presión

$$\frac{d\ln k_2}{dP} = \frac{d\ln K^{\neq}}{dP} \qquad (36)$$

Igualando (36) con (33)

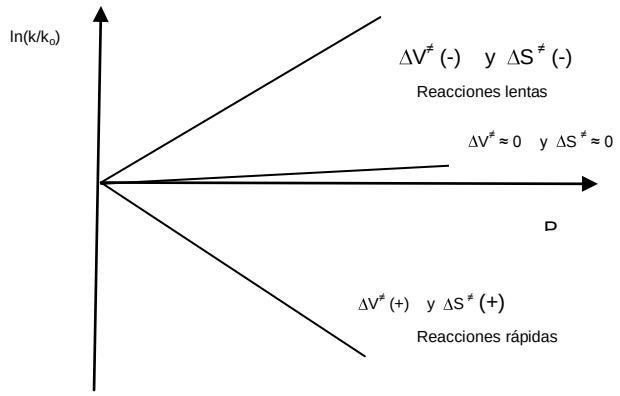
$$\frac{d\ln k_2}{dP} = -\frac{\Delta V^{\neq}}{RT} \qquad (37)$$

Resultando,

$$\boxed{\ln k_2 = -\frac{\Delta V^{\neq}}{RT}P + cte} \qquad (38)$$

cte = ln $k_o$ cuando la presión tiende a 0.

La ecuación 38 indica que la velocidad de una reacción crece al aumentar la presión si $\Delta V^{\neq}$ es negativo, lo que significa que el estado activado tiene un volumen más pequeño que el estado inicial. Por el contrario, la presión ejerce un efecto adverso si hay un aumento de volumen al formarse el complejo activado. Además la expresión 38 permite determinar el volumen de activación a partir de estudios experimentales analizando el efecto de la presión sobre la velocidad de reacción.




Existen tres tipos de reacciones:

-Reacciones lentas: son bimoleculares. A anormalmente bajos y $\Delta S^{\neq}$ negativo, la presión acelera estas reacciones, lo que indica por la ecuación 38 que $\Delta V^{\neq}$ es negativo.

-Reacciones normales: son bimoleculares. A: normales, $\Delta S^{\neq}$ próximos a cero. Estas se aceleran ligeramente con la presión, $\Delta V^{\neq}$ ligeramente positivos.

-Reacciones rápidas: $\Delta S^{\neq}$ positivo y la velocidad se retarda al aumentar la presión, $\Delta V^{\neq}$ positivo.

Observando estas conclusiones puede generalizarse diciendo que $\Delta V^{\neq}$ y $\Delta S^{\neq}$ presentan las mismas variaciones.

Los cambios de volumen al pasar de reactivos al complejo activado pueden deberse a:

1- Un cambio estructural intrínseco en el volumen de las moléculas reaccionantes. En un proceso bimolecular este conduce siempre a una disminución del volumen (reacciones asociativas), mientras que para una reacción unimolecular hay un aumento de volumen (reacciones disociativas).

2- Puede haber cambio de volumen producido por una reorganización de las moléculas de disolvente. En reacciones que involucran iones o dipolos estos efectos son más importantes que los estructurales.