EFECTOS DEL MEDIO DE REACCION

Estructura de Líquidos

Los líquidos ocupan una posición intermedia entre los gases y los sólidos cristalinos. Uno puede encontrar regiones en los líquidos que se parecen a los cristales, porque ellos muestran algunas estructuras ordenadas, mientras que otras regiones están desorganizadas como en los gases. Puesto que las moléculas en los líquidos no están retenidas en posiciones fijas por fuerzas de enrejado, ellas pueden cambiar su posición fácilmente. Por consiguiente, las estructuras de los líquidos están cambiando constantemente: *regiones ordenadas* se desordenan mientras que *regiones desordenadas* se ordenan.

La estructura de los líquidos también es una función de la temperatura. Cerca del punto de congelación se aproximan a la estructura de cristal, mientras que en las cercanías del punto de ebullición pueden considerarse como un gas denso. La diferencia entre la fase líquida y la fase gas desaparece a la temperatura crítica. Diseñar un modelo teórico que describa la conducta de líquidos, es más difícil que la construcción de modelos que son útiles para la descripción de gases o sólidos. La suposición más simple que uno puede hacer, es considerar los líquidos como gases muy densos o como sólidos muy imperfectos. Obviamente, la primera es más adecuada para el tetracloruro de carbono y la segunda, para el agua. Las moléculas en fase líquida están muy cerca entre sí, y por consiguiente son numerosas las fuerzas que operan sobre ellas. Sin embargo, las fuerzas atractivas netas deben ser mayores que la energía cinética originada por el movimiento térmico de las moléculas. De lo contrario, las moléculas no se quedarían juntas para formar los líquidos.

Las fuerzas intermoleculares pueden asociarse con cargas permanentes o inducidas y con interacciones dipolares, las cuales pueden ser atractivas o repulsivas. En el caso de moléculas apolares, puede ser dominantes las fuerzas de dispersión y en el caso de moléculas polares (transferencia de carga) las interacciones dador-aceptor, como así también las uniones hidrógeno. Los líquidos pueden clasificarse en tres familias, según el tipo de fuerza que los caracterice.

Los solventes polares próticos

Estos contienen protones disociables y sus permitividades relativas (constante dieléctrica) es grande (usualmente, $\varepsilon > 15$, con la excepción de ácido acético). Estos líquidos tienen una estructura relativamente bien-ordenada debido a existencia de *uniones H* entre las moléculas líquidas. La condición para la formación de una unión H, es la presencia de un dador de unión H (HBD), así como de un aceptor de unión H (HBA). Por ejemplo, en el caso de una unión *X*-H, tal como O-H o N-H (con pares libres de electrones en el hetero átomo), ambos pueden actuar como HBD y HBA. En esta clase, se encuentran los alcoholes, ácidos, aminas y amidas. También, el agua y el amoníaco líquido.

Las regiones relativamente bien-ordenadas del agua, tienen una estructura similar a la del hielo. Cada átomo de oxígeno está rodeado por cuatro átomos de hidrógeno. Dos de éstos se ligan al oxígeno por uniones covalentes, mientras los otros dos están unidos por enlaces hidrógeno (Figura 1). Desde tal seudo enrejado, una o más moléculas de agua están perdidas desde un lugar a otro, creando agujeros en el enrejado. En contraste con las regiones de seudo enrejado bien-ordenado anterior, hay otras regiones del líquido que están completamente desordenadas, conteniendo moléculas de agua que ni siquiera están involucradas en uniones hidrógeno.

En el caso de alcoholes de bajo peso molecular que contienen sólo un pequeño grupo alquilo (R_s), se encuentran polímeros lineales que involucran hasta 5-7 moléculas de alcohol. En este caso, cada átomo de oxígeno se rodea sólo por dos átomos de hidrógeno, uno unido covalentemente y el otro por una unión H. Alcoholes que contienen grupos alquilos con requerimientos grandes de espacio (R_1), usualmente forman agregados cíclicos (Figura 2).

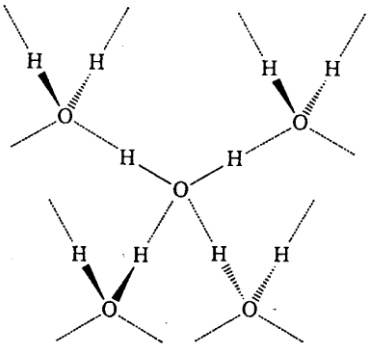


Figura 1. Ordenamiento de las moléculas de agua

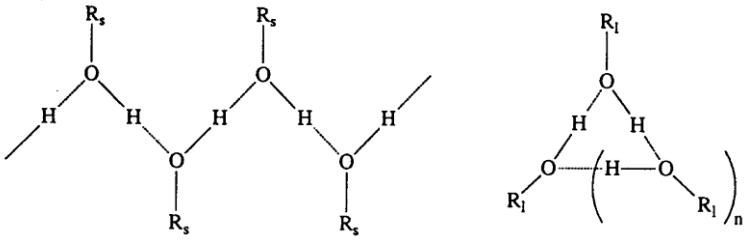


Figura 2. Uniones hidrógenos en alcoholes. Grupos alquílicos pequeños (R_s) y grandes (R_l).

Solventes apróticos dipolares

Estos solventes tienen grupos polares, de modo que sus permitividades relativas son moderadamente grandes ($\varepsilon > 15$). Sin embargo, ellos no tienen protones y por consiguiente no pueden comportarse como dador de uniones H. No obstante, sus pares de electrones solitarios pueden actuar como aceptores de unión H, en cualquier unión H que se forme entre el solvente y el soluto. Asimismo, ellos pueden tomar parte en la formación del complejo dador-aceptor (transferencia de carga). Debido a la atracción electrostática dipolo-dipolo, estos solventes tienen una estructura notablemente ordenada. Son ejemplos de esta clase de solventes, los ésteres, dialquilamidas, nitrilos, y sulfóxidos.

Solventes apróticos apolares

Estos solventes muestran permitividades relativas pequeñas ($\varepsilon < 15$). Ellos son incapaces de formar uniones H o estar involucrados en la formación de un complejo dador-aceptor (transferencia de carga). Aquí sólo existen débiles fuerzas de dispersión entre las moléculas individuales de solvente. Por esta razón los líquidos muestran un ordenamiento muy pequeño, o ninguno. En esta clase se encuentran éteres, hidrocarburos e hidrocarburos halogenados.

Solvatación

Durante el proceso de disolución, cuando una cantidad relativamente pequeña de soluto se disuelve en una cantidad relativamente grande de solvente para formar una fase homogénea, se originan diversas fuerzas intermoleculares. Estas fuerzas intermoleculares pueden ser análogas y a veces incluso idénticas a las fuerzas intermoleculares que existen entre las moléculas del solvente. En general, uno podría decir que las fuerzas que mantienen juntas las moléculas del soluto, desaparecen gradualmente durante el proceso de disolución y en cierto grado, un proceso análogo ocurre en una porción del solvente. Estas fuerzas intermoleculares soluto-soluto o solvente-solvente que van desapareciendo, serán reemplazadas por las nuevas fuerzas intermoleculares solvente-soluto que se originan.

Las moléculas del soluto perturbarán la estructura del solvente cuando ellas entran en la solución. El solvente, crea capas de solvatación más o menos ordenadas alrededor del soluto.

Esta capa de solvatación es la denominada región cibotáctica. El grado de orientación de las moléculas del solvente está determinado por la distancia que las separa de la molécula de soluto. Sobre esta base, uno puede dividir la región cibotáctica en dos partes. En la primera parte (*capa de solvatación primaria*) la orientación de las moléculas del solvente es más fuerte. En la segunda parte, las moléculas del solvente están más lejos de la molécula del soluto y por consiguiente, su grado de orientación es menor. La reestructuración molecular asociada con la solvatación es bastante intensa, e incluso las propiedades macroscópicas del solvente cambian bastante. Por ejemplo, aumenta la densidad del líquido.

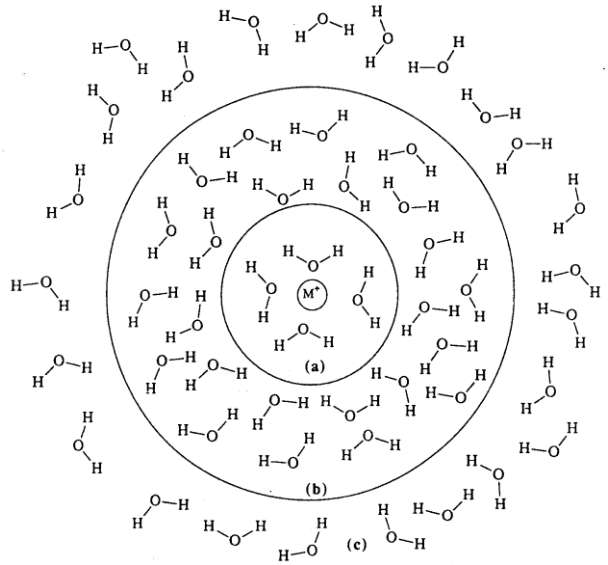


Figura 3- Solvatación de un catión en el agua; **(a)** primera región cibotáctica; **(b)** segunda región cibotáctica; **(c)** volumen del solvente.

Los iones pequeños son solvatados principalmente, por medio de interacciones electrostáticas. Los iones son aproximados por los dipolos de las moléculas solventes, con sus cargas opuestas extremas. Los iones polarizan las moléculas de solvente vecinas, las que a su vez atraen las moléculas de solvente más distantes. *La solvatación de cationes* es usualmente más eficaz por el mecanismo mencionado (Figura 3) porque los extremos negativos de las moléculas de dipolo son más accesibles (por ejemplo acetona, dimetil sulfóxido). Contrariamente, la carga positiva que es necesaria para *la solvatación de aniones* está usualmente oculta dentro del dipolo de las moléculas del solvente aprótico. Mientras que en una molécula de solvente prótico, el centro positivo de la molécula es el hidrógeno activo, que está relativamente libre y puede entrar fácilmente en contacto con el anión. De este modo, *la solvatación de aniones es eficaz en solventes próticos* dónde las uniones H pueden formarse entre el protón del solvente y los pares solitarios del anión (Figura 4). La naturaleza de la unión H es principalmente electrostática. En el caso de un anión más grande (por ejemplo, yoduro) la polarizabilidad del soluto pueden también jugar un rol importante.

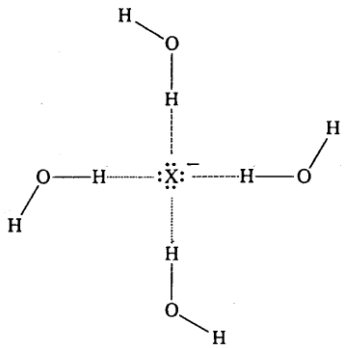


Figura 4- Solvatación de un anión en el agua

Cuando se disuelven los solutos dipolares en un solvente dipolar, las interacciones entre los dipolos juegan los papeles fundamentales. Los extremos negativos (nucleófilo o base de Lewis) y los positivos (electrófilo o ácido de Lewis) de las moléculas del soluto experimentan interacciones electrostáticas similares con los solventes polares, como sucede con los solutos iónicos.

Los solutos apolares se disuelven bien en solventes apolares. En este caso, la interacción entre el solvente y las moléculas del soluto se limita a fuerzas de dispersión, las cuales son el resultado de la correlación de electrón intermolecular. Estas fuerzas de dispersión son muy notables entre los pares de electrones solitarios (pares solitarios, electrones π y electrones exteriores de átomos grandes).

Las interacciones del tipo de *transferencia de carga* que involucran partes de las moléculas dadoras del par de electrones y partes aceptoras del par de electrones, pueden ocurrir entre las moléculas del solvente y del soluto, usando el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) de una de las especies y el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) de la otra, si sus energías son similares. Como un ejemplo de la formación de un complejo de *transferencia de carga*, uno puede considerar la solución de bromo (EPA: aceptor de par de electrones) con solución de dioxano, acetona, o trimetilamina (EPD: dador del par de electrones).

Efectos de solvatación específica sobre las velocidades de reacción

Las interacciones soluto-solvente no se limitan a fuerzas de atracción y repulsión electrostática, y por consiguiente no pueden ser completamente analizadas considerando solamente la permitividad del solvente. Los enlaces hidrógenos, interacciones donor-aceptor y asociaciones iónicas pueden ser decisivos en las interacciones soluto-solvente.

Solvatación de aniones

Los enlaces hidrógeno en solventes próticos, juegan un papel importante en la solvatación de aniones y de moléculas polares que contienen pares aislados. Los enlaces hidrógeno estabilizan el anión, esto implica un descenso de la energía libre y en consecuencia disminuye la reactividad de los aniones en solventes próticos. En contraste con esto, los solventes apróticos dipolares no son capaces de formar enlaces hidrógeno, y por lo tanto los aniones no se solvatan extensamente. De hecho, uno puede ver la situación como iones aislados que son incluidos en las cavidades de la estructura del solvente. Obviamente, en tales circunstancias su reactividad es notablemente superior.

Las reacciones de sustitución por aniones en solventes apróticos dipolares ocurren más rápidamente que en solventes próticos. Por ejemplo, la reacción de yoduro de metilo llevada a cabo en dimetilformamida (DMF) y metanol (MeOH) usando una variedad de nucleófilos (Nu^-);

$$MeI + Nu^- \rightarrow MeNu + I^-$$

Las reactividades relativas se muestran en la siguiente tabla. Se observa que la velocidad desciende con el aumento del tamaño del anión. La razón de esto es que los iones más grandes se solvatan pobremente aun en metanol.

Nu^-	k_{DMF}/k_{MeOH}
CH_3COO^-	$4{,}0 \times 10^7$
$p\text{-}NO_2C_6H_4O^-$	$1{,}3 \times 10^4$
$p\text{-}NO_2C_6H_4S^-$	$2{,}0 \times 10^2$

Las reacciones del tipo S_N1 y S_N2, que producen iones a partir de moléculas neutras en solventes próticos, muestra un aumento en la velocidad mayor que el esperado sobre la base de la polaridad del medio. La explicación es que el grupo aniónico saliente se estabiliza por solvente en la estructura de transición debido a los enlaces hidrógenos. Tales enlaces hidrógeno también ayudan en la liberación del grupo.

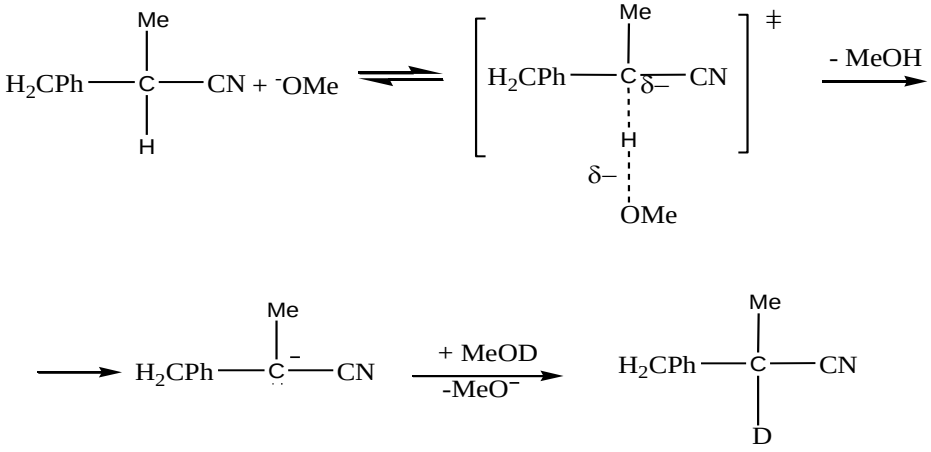
Mecanismo S_N1

$$\text{R-X} + \text{H-S} \Leftrightarrow \left[\overset{\delta+}{R} \ldots \overset{\delta-}{X} \ldots H-S \right]^{+}_{+} \rightarrow R^+ + X^- + \text{H-S}$$

Mecanismo S_N2

$$\text{Nu} + \text{R-X} + \text{H-S} \Leftrightarrow \left[\begin{matrix} \delta+ & & \delta- \\ Nu \ldots R & \ldots & X \ldots H-S \end{matrix} \right]^{+}_{+} \rightarrow NuR^+ + X^- + \text{H-S}$$

Los enlaces hidrógeno también reducen la basicidad de los aniones. En consecuencia, la velocidad de las reacciones catalizadas por bases es mayor en solventes apróticos dipolares que en solventes próticos, simplemente debido a que en los anteriores el anión es una base más fuerte. Por ejemplo, el intercambio hidrógeno/deuterio en 2-metil-3-fenilpropionitrilo es 5×10^7 veces más rápido en dimetilsulfóxido que en metanol cuando se usa como base metóxido de potasio.



Formación de pares iónicos y solvatación de cationes

Los iones no siempre se encuentran en solución en forma totalmente independiente, es decir rodeados e interaccionando con moléculas de solvente (capa de solvatación) y separados unos de otros. Frecuentemente existen como pares, o agregados de tales especies. Por ejemplo, en “pares iónicos de contacto” los iones se suponen en contacto, mientras que en “pares de iones separados por solvente” se asume que unas pocas

moléculas de solvente separan los iones unos de otros. Ambos reordenamientos pueden estar en equilibrio entre sí, presentando diferentes propiedades físicas y sus concentraciones relativas pueden determinarse por espectroscopia (UV, NMR).

La asociación de iones se ve favorecida por el aumento de la concentración, pero desciende al aumentar el tamaño de los iones y al incrementar la permitividad relativa del medio.

En solventes apolares ($\varepsilon_r < 15$) la concentración de los iones libres es despreciable y están casi exclusivamente en forma asociada. En solventes polares ($\varepsilon_r > 50$), a bajas concentraciones, prácticamente no se forman pares iónicos. A concentraciones moderadas, la formación de pares iónicos es mucho menor en solventes próticos ya que estos solvatan eficientemente aniones y cationes. Por el contrario, los solventes apróticos solamente solvatan bien a los cationes. En consecuencia, pares iónicos se forman en estos medios más fácilmente que en los solventes próticos de similar polaridad. La existencia de pares iónicos en el medio de reacción disminuye la reactividad química.

Influencia del solvente sobre la velocidad de reacción

En primer lugar se estudian las reacciones entre iones, ya que su tratamiento teórico es relativamente sencillo; se posee un conocimiento lo suficientemente detallado sobre las fuerzas electrostáticas entre iones, y éstas son mucho mas fuertes que las no electrostáticas. El tratamiento teórico que se va a desarrollar se aplica no solo a las reacciones de simple recombinación de iones, sino también a reacciones en las que se forman y se rompen enlaces covalentes.

Un resultado destacado que se ha obtenido en las reacciones entre iones es que los factores de frecuencia dependen mucho de las cargas iónicas. Se ha encontrado que en las reacciones entre iones de distintos signo los factores de frecuencia son mucho mayores que lo normal, mientras que si los signos iguales los factores de frecuencia son anormalmente bajos. Los efectos de la atracción o repulsión electrostática son evidentemente importantes. Una forma de considerar esta situación es usar las teorías de las colisiones; si los iones son de signo contrario, la frecuencia de las colisiones aumentará por las fuerzas de atracción, mientras que si son del mismo signo se reducirán las frecuencias de las colisiones. Varios investigadores, particularmente Scatchard y Moelwyn-Hughes, han procedido de esta manera y han modificado la teoría de las colisiones incorporando estas interacciones electrostáticas. Por otra parte, puede usarse la teoría de las velocidades absolutas, que es el procedimiento que se utilizará aquí. Primero se considera el problema de la influencia del disolvente sobre la velocidad y factores de frecuencia de las reacciones en solución; luego, con ayuda de la teoría de Debye-Hückel, se estudiará la influencia de la fuerza iónica sobres las velocidades.

Influencia del solvente en reacciones iónicas

Según la teoría de las velocidades absolutas, la constante de velocidad (k_2) está ligada a la energía libre de activación por la ecuación presentada anteriormente (ecuación A)

$$k_2 = \frac{k_B T}{h}\, e^{-\frac{\Delta G^{o\neq}}{RT}} \qquad \text{(A)}$$

En reacciones entre iones las interacciones electrostáticas contribuyen más significativamente a la energía libre de activación. Hay varios tratamientos teóricos de estas interacciones electrostáticas. Aquí sólo se considerará sencillamente que los iones cargados son esferas conductoras mientras que el solvente se comporta como un dieléctrico continuo con una constante dieléctrica fija ε. Aunque este tratamiento implica una simplificación algo grande, ha resultado muy útil y conduce a conclusiones que son válidas en un sentido semicuantitativo.

En la Figura 5 se representa la situación más sencilla que puede darse cuando hay una reacción entre iones en solución. Las moléculas reaccionantes se consideran como esferas conductoras. Los radios son r_A y r_B, y las cargas, $z_A e$ y $z_B e$, siendo e la carga del electrón; z_A y z_B, son dos números enteros (positivos o negativos), que indican el número de cargas del ión.

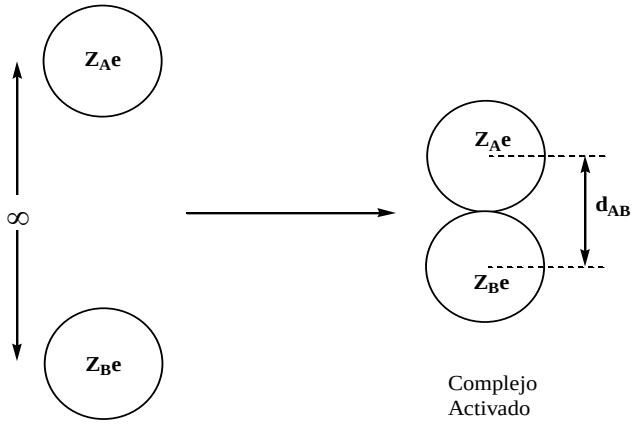


Figura 5. Modelo de la doble esfera para el análisis de una reacción entre dos iones, de cargas $z_A e$ y $z_B e$, en un medio de constante dieléctrica ε.

Inicialmente los iones se encuentran a una distancia infinita, y en el estado activado se considera que permanecen intactos (no hay «emborronamiento» de la carga) y se encuentran a una distancia (d_{AB}). Cuando los iones se encuentran a una distancia *X*, la fuerza que actúa entre ellos es igual a,

$$F = \frac{Z_A\, Z_B\, e^2}{\varepsilon\, x^2} \tag{1}$$

El trabajo realizado (*dW*) al desplazarlos una distancia *dx* es,

$$dW = -\left(\frac{Z_A\, Z_B\, e^2}{\varepsilon\, x^2}\right) dx \tag{2}$$

El signo menos debe usarse porque *dx* y *dW* varían de forma opuesta (considera que el desplazamiento en vez de ser *x+dx* es *x-dx*, es decir se están aproximando las cargas). El trabajo que hay que hacer para llevar los iones desde la distancia inicial infinito hasta la distancia final, d_{AB}, es,

$$W = -\int_{\infty}^{d_{AB}} \frac{Z_A\, Z_B\, e^2}{\varepsilon\, x^2} dx \tag{3}$$

$$W = \frac{Z_A\, Z_B\, e^2}{\varepsilon\, d_{AB}} \tag{4}$$

La ecuación (4) representa el trabajo o la energía puesta en juego para aproximar dos iones desde una distancia infinita a una distancia d_{AB}. Si los iones son del mismo signo este trabajo es positivo; en caso contrario es negativo. Este trabajo es la contribución electrostática al cambio de energía libre que ocurre cuando los dos iones se aproximan entre sí, para formar una molécula de complejo activado.

Además de esta contribución electrostática hay un término no electrostático ($\Delta G^{\neq}_{n.e.s}$). La energía de activación puede escribirse,

$$\Delta G^{\neq} = \Delta G^{\neq}_{n.e.s} + \Delta G^{\neq}_{e.s} \tag{5}$$

Combinando las ecuaciones (A) y (5) se obtiene,

$$k_2 = \frac{k_B T}{h}\, e^{-\frac{\Delta G^{\neq}_{n.e.s}}{RT}}\, e^{-\frac{\Delta G^{\neq}_{e.s}}{RT}} \tag{6}$$

Definiendo

$$k_0 = \frac{k_B T}{h}\, e^{-\frac{\Delta G^{\neq}_{n.e.s}}{RT}} \tag{7}$$

y teniendo en cuenta que

$$\Delta G^{\neq}_{e.s} = N\, W = N\, \frac{Z_A\, Z_B\, e^2}{\varepsilon\, d_{AB}} \tag{8}$$

donde, *N* es el número de Avogadro. Luego, la ecuación (6) se expresa como,

$$k_2 = k_0\, e^{-\frac{\Delta G^{\neq}_{e.s}}{RT}} \tag{9}$$

Introduciendo la ecuación (8) y aplicando logaritmos, se llega a:

$$\boxed{\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{N\, Z_A Z_B e^2}{R\, T\, d_{AB}}\, \frac{1}{\varepsilon}} \tag{10}$$

donde k_0 es la constante de velocidad de una reacción iónica que se lleva a cabo en un medio de constante dieléctrica infinita, es decir, no hay atracción electrostática entre las especies reaccionantes.

La ecuación (10) expresa la variación lineal que existe entre la constante de velocidad con la inversa de la permitividad. La pendiente de la recta será positiva o negativa dependiendo del signo de z_A y z_B. Si los signos son iguales se obtiene una recta de pendiente negativa, lo cual indica que al aumentar la permitividad aumenta la constante de velocidad. Si los signos son diferentes, la recta será de pendiente positiva y a mayor permitividad descenderá el valor de la constante de velocidad.

Algunas reacciones químicas cumplen con lo que predice la ecuación (10) en consecuencia a partir de la pendiente se puede calcular el d_{AB}.

Variación de Entropía y del Factor de frecuencia en reacciones iónicas

La contribución electrostática a la energía libre de activación por mol, está dada por la ecuación (8),

$$\Delta G^{\neq}_{e.s} = N\, W = N\, \frac{Z_A\, Z_B\, e^2}{\varepsilon\, d_{AB}}$$

Termodinámicamente se conoce que ($dG = VdP - SdT$). A presión (P) constante

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad \Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \tag{11}$$

Por consiguiente,

$$\Delta S^{\neq}{}_{e.s} = -\left(\frac{\partial \Delta G^{\neq}_{e.s}}{\partial T}\right)_p = -N\, \frac{Z_A\, Z_B\, e^2}{d_{AB}} \left[\frac{\partial(1/\varepsilon)}{\delta T}\right]_p \tag{12}$$

Debe destacarse que ε, es la única magnitud que depende de la temperatura. Operando, se consigue la expresión,

$$\Delta S^{\neq}_{e.s} = N \frac{Z_A Z_B e^2}{\varepsilon d_{AB}} \left[\frac{(\partial Ln\varepsilon)}{\partial T} \right]_p \quad (13)$$

En soluciones acuosas $\varepsilon \cong 80$ y $(\partial \text{Ln } \varepsilon)/\partial T) \cong$ constante $\cong$ -0,0046, dentro de un intervalo de temperatura moderadamente amplio. Si se toma d_{AB} igual a $2x10^{-8}$ cm, la ec.(13)

$$\Delta S^{\neq}_{e.s} \cong -10\ z_A z_B [=] \frac{cal}{K\ mol} \quad (14)$$

La variación de la entropía que acompaña al estado activado depende de las cargas de los iones. De acuerdo con esto, la entropía de activación en solución acuosa debe disminuir 10 unidades por cada unidad de $z_A.z_B$. Además, anteriormente se demostró al comparar la expresión termodinámica de la Teoría de Eyring con la expresión de Arrhenius, que el factor de frecuencia es proporcional a $\Delta S^{\neq}$, es decir

$$A \propto e^{\frac{\Delta S^{\neq}_{e.s}}{R}} \quad (15)$$

O bien

$$A \propto 10^{-\frac{10\ Z_A\ Z_B}{2.303\ R}} \quad (16)$$

Se deduce que el factor de frecuencia debe decrecer según un factor de $10^{(10/4,57)}$, es decir, casi cien veces por cada unidad $z_A.z_B$.

Cuando dos moléculas neutras reaccionan el factor de frecuencia es del orden de 10^{13}. Cuando las especies son iónicas los valores son > 10^{13} o mucho menores de 10^{13}.

Como se observa en la Figura 6, en el caso de una reacción entre dos iones con una sola carga positiva, el complejo activado tendrá una doble carga positiva. Las moléculas de solvente que se encuentran en la proximidad de un ión actúan sobre él con fuerzas electrostáticas fuertes y hacen que tenga una libertad de movimiento menor que la que tendría en otras circunstancias; este efecto se denomina frecuentemente *electrorrestricción.* Como resultado hay una pérdida de entropía, que será más grande cuanto mayor sea la carga. En el caso que se considera hay una cierta pérdida de entropía en el estado inicial, que proviene del hecho de que las especies reaccionantes son iones. No obstante, en el estado activado hay una pérdida de entropía mucho mayor, ya que la carga es más grande. Si los iones reaccionantes son de signo contrario hay, por lo tanto, menos carga en el complejo activado que en las moléculas de reactivos. Como resultado se produce una disminución de la electrorrestricción al formarse el complejo activado, y hay así un aumento de entropía.

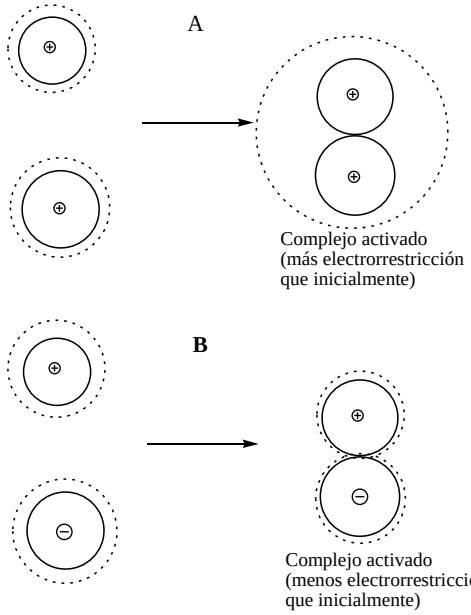


Figura 6. Interpretación de las entropías de activación en función de la electrorrestricción de las moléculas.

Influencia del disolvente en reacciones que incluyen dipolos

Lo anteriormente expuesto se ha referido sólo a las reacciones entre dos iones, y ahora es necesario extender este tipo de tratamiento a reacciones en las que una o ambas moléculas reaccionantes son dipolos, y en las que el complejo activado tiene momento dipolar. El tratamiento que se va a aplicar se basa en una expresión deducida por Kirkwood para la energía libre puesta en juego al cargar una esfera que contiene cargas en un número de posiciones determinadas. La relación a la que conduce la expresión de Kirkwood indica que la constante de velocidad *k*, en un medio de constante dieléctrica, ε, está relacionada con la constante de velocidad, k_o, en un medio de constante dieléctrica infinita por la expresión aproximada:

$$\log\ k_{exp.} = \log\ k_0 + \frac{e^2}{2\varepsilon k_B T}\left[\frac{z_A{}^2}{r_A} + \frac{z_B{}^2}{r_B} - \frac{(z_A + z_B)^2}{r^{\neq}}\right] + \frac{3}{4\varepsilon k_B T}\left[\frac{\mu_A{}^2}{r_A{}^3} + \frac{\mu_B{}^2}{r_B{}^3} - \frac{\mu_{\neq}{}^2}{r_{\neq}{}^3}\right] \qquad (17)$$

En la ecuación (17), r: son los radios de las especies indicadas, y μ: son los momentos dipolares. Puede comprobarse que esta expresión se reduce a la ecuación (10) en el caso de que todos los momentos dipolares sean cero.

En las reacciones entre iones el término final de la ecuación (17), que incluye los momentos dipolares, por lo general, tiene mucho menos importancia que el término que incluye las cargas, y puede despreciarse. No obstante, en una reacción entre dos dipolos que no tienen carga neta, el segundo término de la ecuación (17) desaparece, y el efecto del disolvente depende por completo del último término. En una reacción entre un ión y un dipolo hay que incluir ambos términos. No obstante, el segundo término es con frecuencia pequeño y el efecto principal del disolvente viene expresado entonces por el último término.

La ecuación (17), indica que el logaritmo de la constante de velocidad debe variar linealmente con la inversa de la constante dieléctrica, y da una expresión explicita de la pendiente en función de las cargas, los radios y los momentos dipolares. La relación lineal se ha observado en muchas ocasiones; en algunos casos hay desviaciones que pueden explicarse frecuentemente en función de un cambio de mecanismo producido al variar el disolvente. Es conveniente considerar la ecuación (17) como una fórmula semicuantitativa que permite sólo hacer predicciones muy generales sobre el efecto que se produce al cambiar la constante dieléctrica.

Influencia de la fuerza iónica

Reacción entre iones

Una teoría general de la influencia de la fuerza iónica sobre la velocidad de las reacciones entre iones se debe a Bronsted, Bjerrum, Christiansen y Scatchard. El último, en particular, propuso un modelo definido para el complejo activado en solución iónica y dedujo una expresión de la influencia de la fuerza iónica sobre la velocidad,

$$A^{Z_A} + B^{Z_B} \underset{K}{\Leftrightarrow} [AB]^{Z^{\neq}} \overset{k}{\rightarrow} productos \tag{18}$$

donde, Z_A y Z_B: representan las cargas de los iones A y B. El complejo formado es un complejo de adición, cuya carga ($Z^{\neq} = Z_A + Z_B$) es la suma de las cargas de los iones que lo originaron.

En este esquema de reacción, K, denota la constante de equilibrio de formación del complejo activado $(AB)^{Z\neq}$ y *k* indica la constante de velocidad de descomposición del complejo activado. De acuerdo con esta teoría, puede formularse que:

$$K = \frac{a^{\neq}}{a_A\, a_B} = \frac{\left[(\mathbf{AB})^{\neq}\right]}{[\mathbf{A}][\mathbf{B}]} \frac{\gamma^{\neq}}{\gamma_A\, \gamma_B} \tag{19}$$

Aquí, a representa la actividad; γ los coeficientes de actividad.

La expresión de velocidad para el mecanismo de reacción propuesto es,

$$v = k\ [AB]^{\neq} \tag{20}$$

De la ecuación (19), se infiere que:

$$[AB]^{\neq} = K\,[\mathrm{A}]\,[\mathrm{B}]\left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma \neq}\right) \tag{21}$$

Luego, la velocidad de reacción viene dada por,

$$v = k\,[AB]^{\neq} = k\ K\,[\mathrm{A}]\,[\mathrm{B}]\left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma \neq}\right) \tag{22}$$

Comparando la expresión de velocidad teórica (12) con la expresión empírica para una reacción de segundo orden (ec. 23), es evidente que:

$$v = k_{exp.}[\mathrm{A}]\,[\mathrm{B}] \tag{23}$$

$$k_{exp.} = k\ K\left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma \neq}\right) = k_o\left(\frac{\gamma_A\ \gamma_B}{\gamma \neq}\right) \tag{24}$$

O bien

$$\log k_{exp.} = \log k_0 + \log \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^{\neq}} \tag{25}$$

siendo k_o , una nueva constante que agrupa la constante de equilibrio (K) y la velocidad específica de descomposición del complejo activado (*k)*.

Según la teoría de Debye-Hückel, el coeficiente de actividad de un ion está relacionado con su valencia y con la fuerza iónica por la ecuación,

$$log\,\gamma_i = -A z_i^{\,2}\sqrt{\mu} \qquad (26)$$

A: representa la constante de Debye-Hückel, cuyo valor es 0,51 a 25ºC, z_i es la carga del ión y μ la fuerza iónica. La fuerza iónica se define como,

$$\mu = \frac{1}{2}\sum_i m_i\, z_i^{\,2} \qquad (27)$$

donde, m_i representa la molalidad del ion.

Teniendo en cuenta la expresión (26), el segundo término de la ecuación (25) es,

$$\log \frac{\gamma_A\,\gamma_B}{\gamma^{\neq}} = 2\,A\,Z_A Z_B\,\sqrt{\mu} \qquad (28)$$

Finalmente la ec. (25) se expresa,

$$\boxed{\log\, k_{exp.} = \log k_0 + \,2\,A\,Z_A\,Z_B\,\sqrt{\mu}} \qquad (29)$$

siendo, $k_{exp.}$ la constante de velocidad de la reacción en un medio de fuerza iónica μ, y k_o la constante de velocidad de la misma reacción para μ = 0.

Considerando el valor de la constante *A* (0,51 a 25ºC en medio acuoso), la ecuación (29) se puede presentar de la siguiente forma,

$$\log k_{exp.} = \log k_0 + \,1{,}02\;Z_A\,Z_B\,\sqrt{\mu} \qquad (30)$$

Esta ecuación se ha comprobado muchas veces, en particular por Bronsted y Lamer, y más recientemente por Davies. El procedimiento ha sido, en general, estudiar las velocidades de las reacciones iónicas en medios de fuerzas iónicas variable, según la ecuación (30) se obtendrá una línea recta de pendiente 1,02 $z_A z_B$. En la Figura 7 se representan los resultados para reacciones de diversos tipos; las líneas corresponden a las pendientes teóricas y puede verse como los puntos experimentales quedan muy próximos a ellas. En el caso de que uno de los reactivos sea una molécula neutra $z_A z_B$ es cero; y la constante de velocidad será independiente de la fuerza iónica. Más adelante se verá que un tratamiento más elaborado de los efectos de la fuerza iónica en las reacciones entre iones y moléculas neutras indica un pequeño efecto de la fuerza iónica.

Un estudio de Davies sobre la aplicabilidad de la ecuación (30) a las reacciones entre iones conduce a la conclusión de que dicha ecuación se cumple con exactitud para muchas de estas reacciones. Se han observado algunas desviaciones, en particular en soluciones más concentradas en la que falla la ecuación de Debye-Hückel, y estas desviaciones pueden explicarse satisfactoriamente considerando la formación de pares de iones.

En ciertos casos la formación de pares de iones es puramente electrostático y entonces se emplea el término pares de iones de Bjerrum. En otros casos, el producto de la asociación tiene una estructura química definida. La asociación de iones puede afectar a las velocidades de muchas maneras, de las cuales pueden mencionarse las dos siguientes:

1. Hay una reducción de la fuerza iónica verdadera de la solución.
2. El apareamiento de iones puede suceder con uno o ambos de los iones reactivos, en cuyo caso habrá un cambio de las interacciones electrostáticas entre los iones que reaccionan. Por ejemplo, en una reacción entre iones del mismo signo la asociación con un ión de carga opuesta producirá una aceleración al reducir la repulsión electrostática.

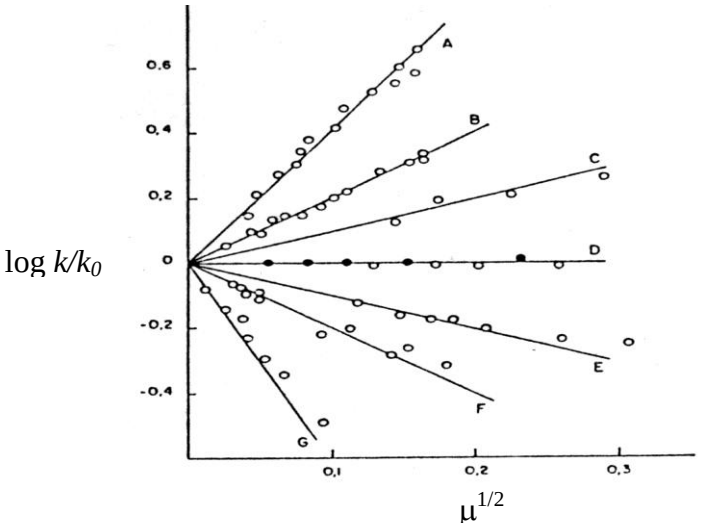


Figura 7. Representación del log k/k_0 en función de la raíz cuadrada del fuerza iónica, para reacciones iónicas de distintos tipos. Las líneas se han trazado con pendientes iguales a $z_A\, z_B$. Las reacciones son:

A. $Co(NH_3)_5Br^{++} + Hg^{++}$	$z_Az_B=4$
B. $S_2O_8^{2-} + I^-$	$z_Az_B=2$
C. $CO(OC_2H_5)N{:}NO_2^- + OH^-$	$z_Az_B=1$
D. $CH_3COOC_2H_5 + OH^-$ (puntos negros)	$z_Az_B=0$
E. $H_3O^+ + Br^- + H_2O_2$	$z_Az_B=-1$
F.$Co(NH_3)_5Br^{++} + OH^-$	$z_Az_B=-2$
G.$Fe^{2+} + Co(Ox)_3^{-3}$	$z_Az_B=-6$

Reacción entre un ion y una molécula

Según la ecuación (30), una reacción entre un ión A y una molécula neutra B no debe afectarse por la fuerza iónica de la solución. No obstante, como esta ecuación se ha deducido usando aproximaciones que sólo se cumplen en soluciones muy diluidas, se hace necesario una extensión del tratamiento. El coeficiente de actividad de un ión se obtiene con buena aproximación si, además del término de Debye-Hückel, se añade el término $b\ \mu$, introducido por Hückel. Por tanto, la ecuación que define el coeficiente de actividad del ion A debe ponerse en la forma:

$$log\ \gamma_A = -A z_A^{\,2}\ \sqrt{\mu} + b_A\,\mu \qquad (31)$$

Si B no tiene carga neta, su coeficiente de actividad puede expresarse por una ecuación aproximada propuesta por Debye y McAulay,

$$log\ \gamma_B = b_B\,\mu \qquad (32)$$

El complejo activado debe tener la misma carga neta que A, y por tanto, su coeficiente de actividad vendrá dado por una ecuación de la misma forma que la ecuación (31). Introduciendo las ecuaciones (31) y (32) en la expresión (25), se obtiene,

$$log\, k_{exp.} = log\ k_0 + \left(b_A + b_B - b^{\neq}\right)\mu \qquad (33)$$

Como se ve ha desaparecido el término de Debye-Hückel que contenía la raíz cuadrada de la fuerza iónica, ya que éste se hallaba en la expresión correspondiente al ion A y en la del complejo activado. De la ecuación (33) se deduce que el logaritmo de la constante de velocidad de una reacción entre un ión y una molécula neutra varía según la primera potencia de la fuerza iónica en lugar de hacerlo respecto a la raíz cuadrada, como sucede en las reacciones entre iones, no obstante el efecto es mucho más pequeño.