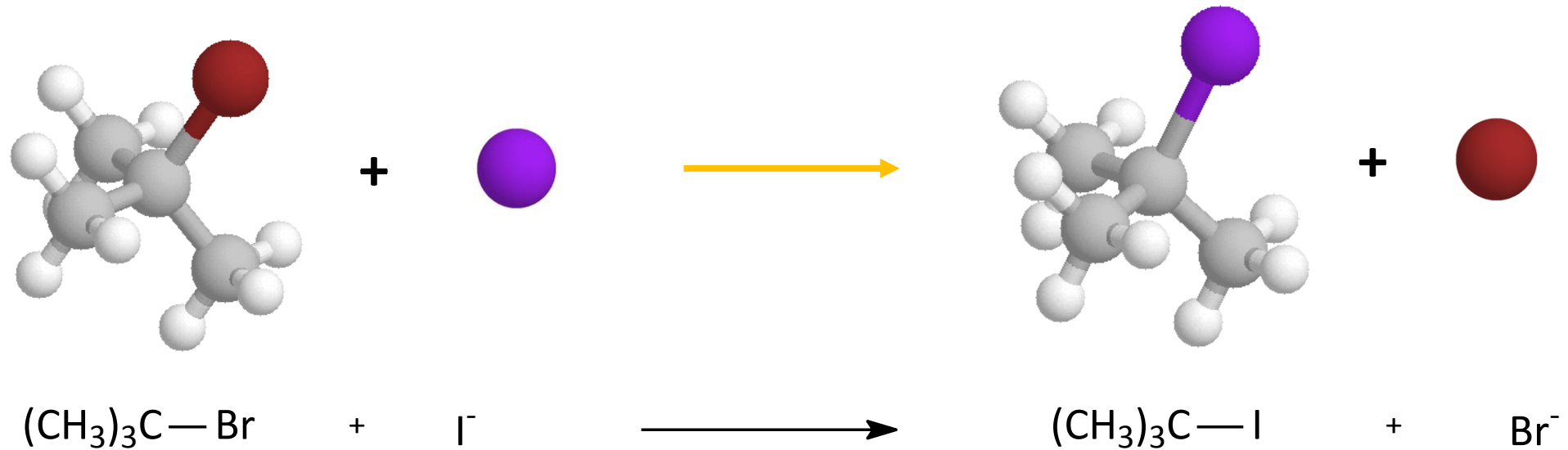


Veamos dos reacciones con estequiometrías muy distintas

Por un lado, una cuya estequiometría es “sencilla”

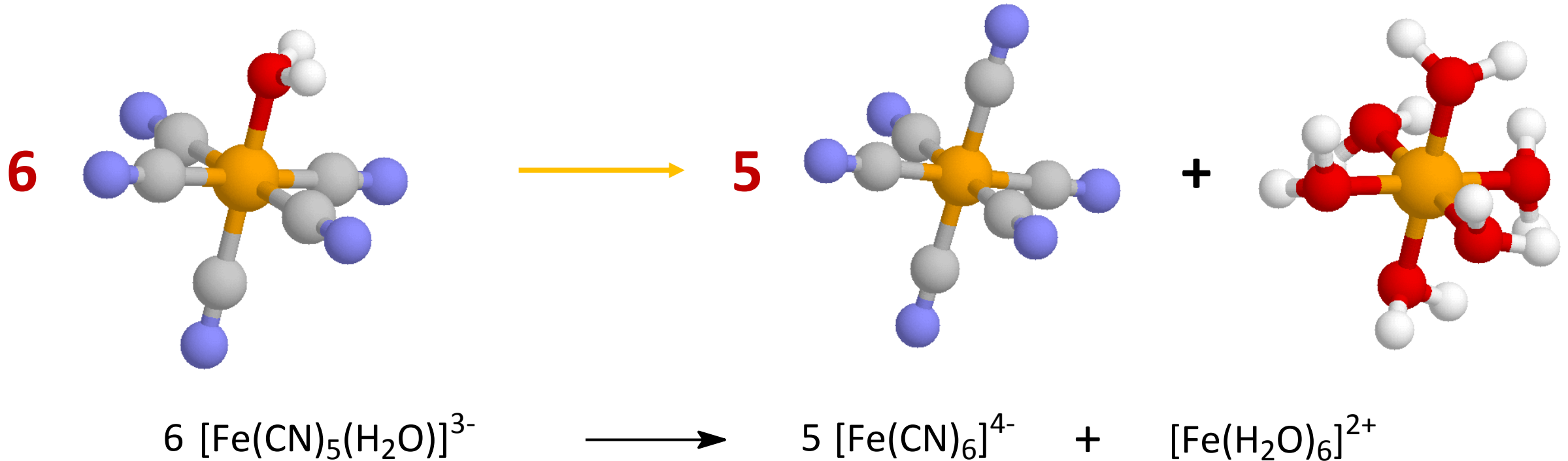


Ley de velocidad experimental

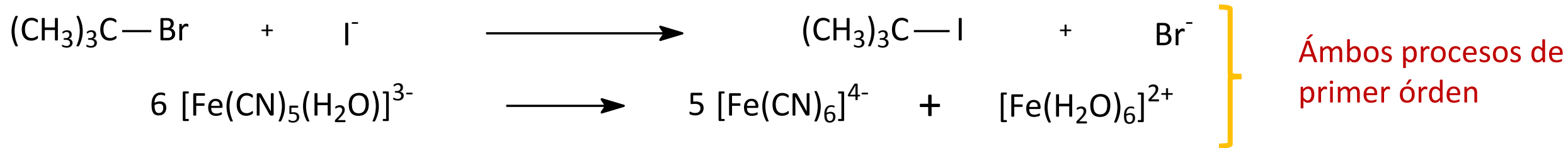
$$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

primer orden en uno de los reactivos

Por otro lado, una cuya estequiometría es “complicada”



La ley de velocidad experimental **también** es de **primer orden en el reactivo**

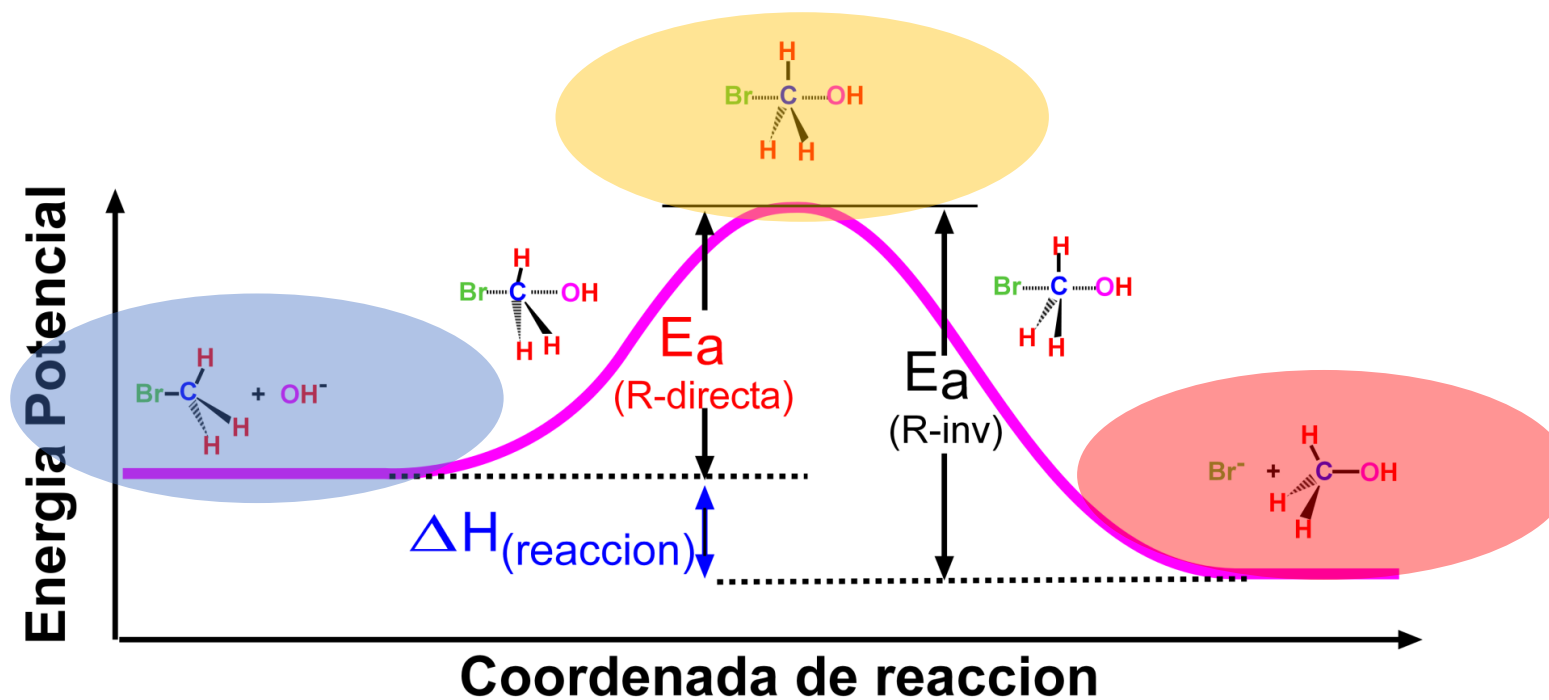


La ley de velocidad no refleja la estequiometría neta de las reacciones



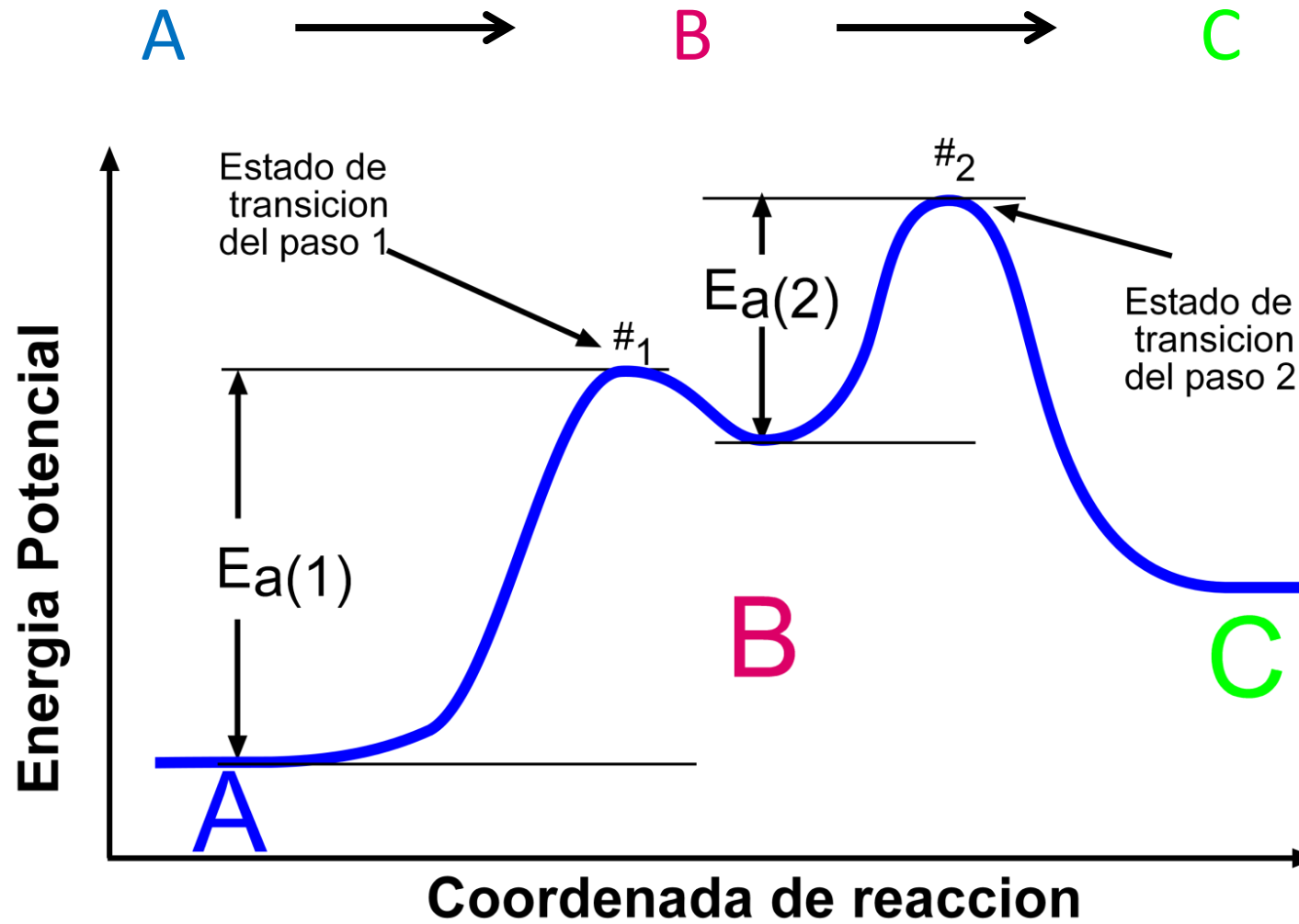
Se vincula con la forma en que las reacciones ocurren microscópicamente

Vimos un ejemplo de una reacción que transcurre en un único paso en el cual los **reactivos** se convierten en **productos**.

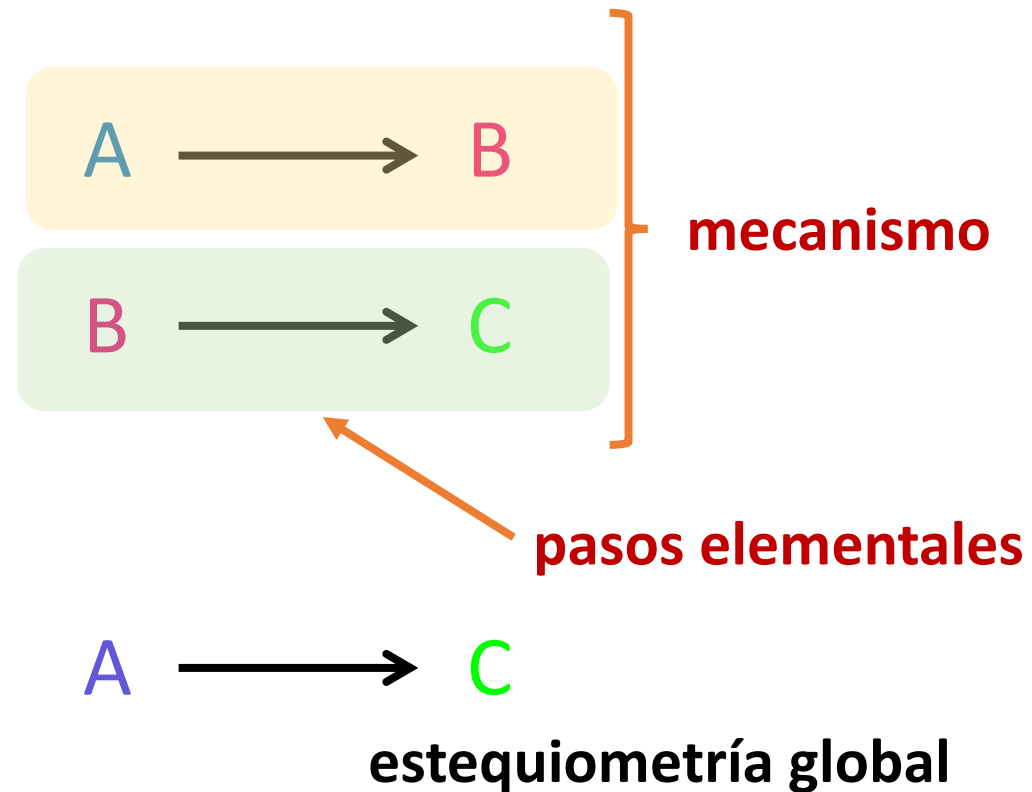
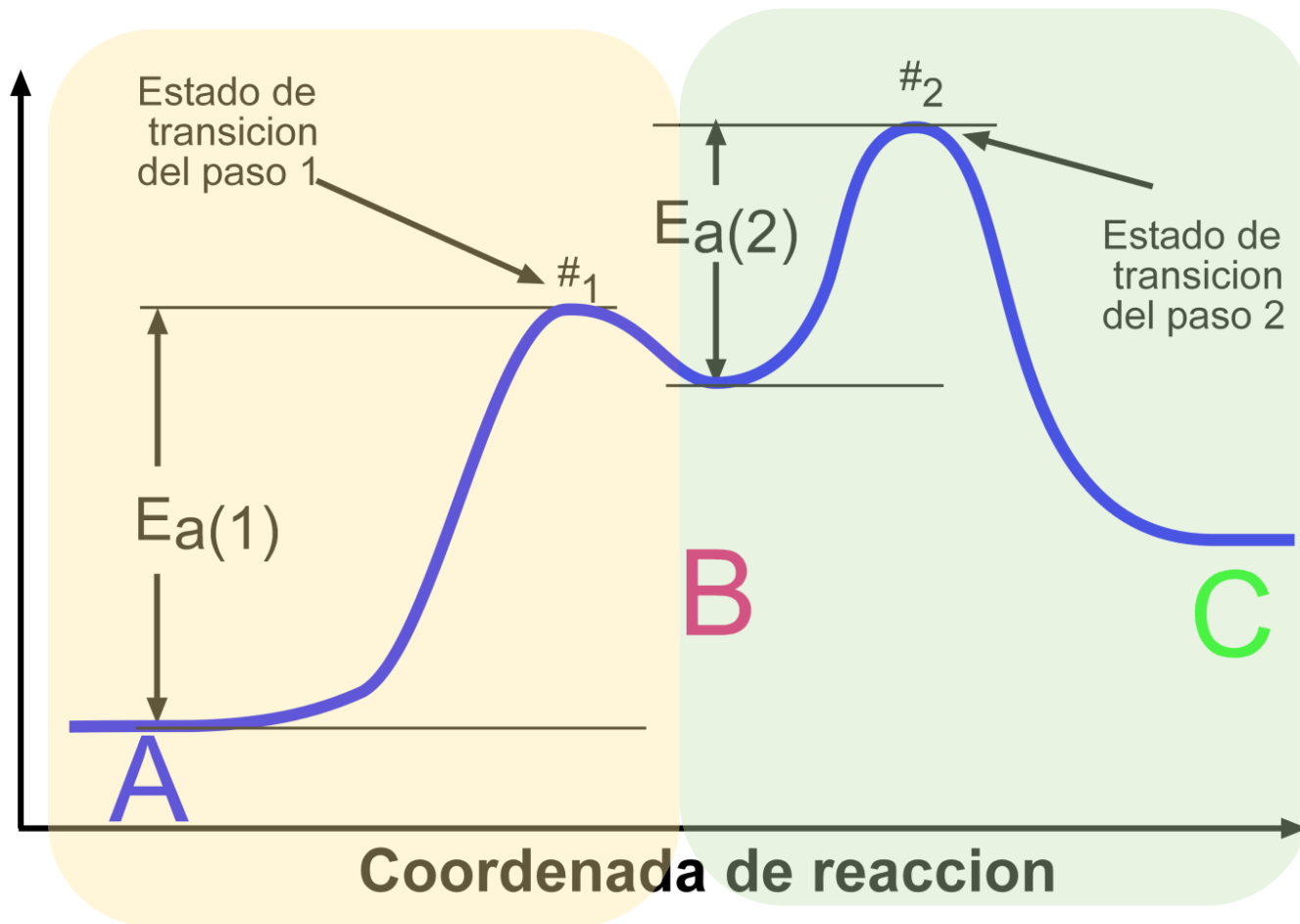


En la trayectoria siguiendo el *camino de mínima energía*, el sistema atraviesa una configuración inestable que denominamos **complejo activado** o **estado de transición**

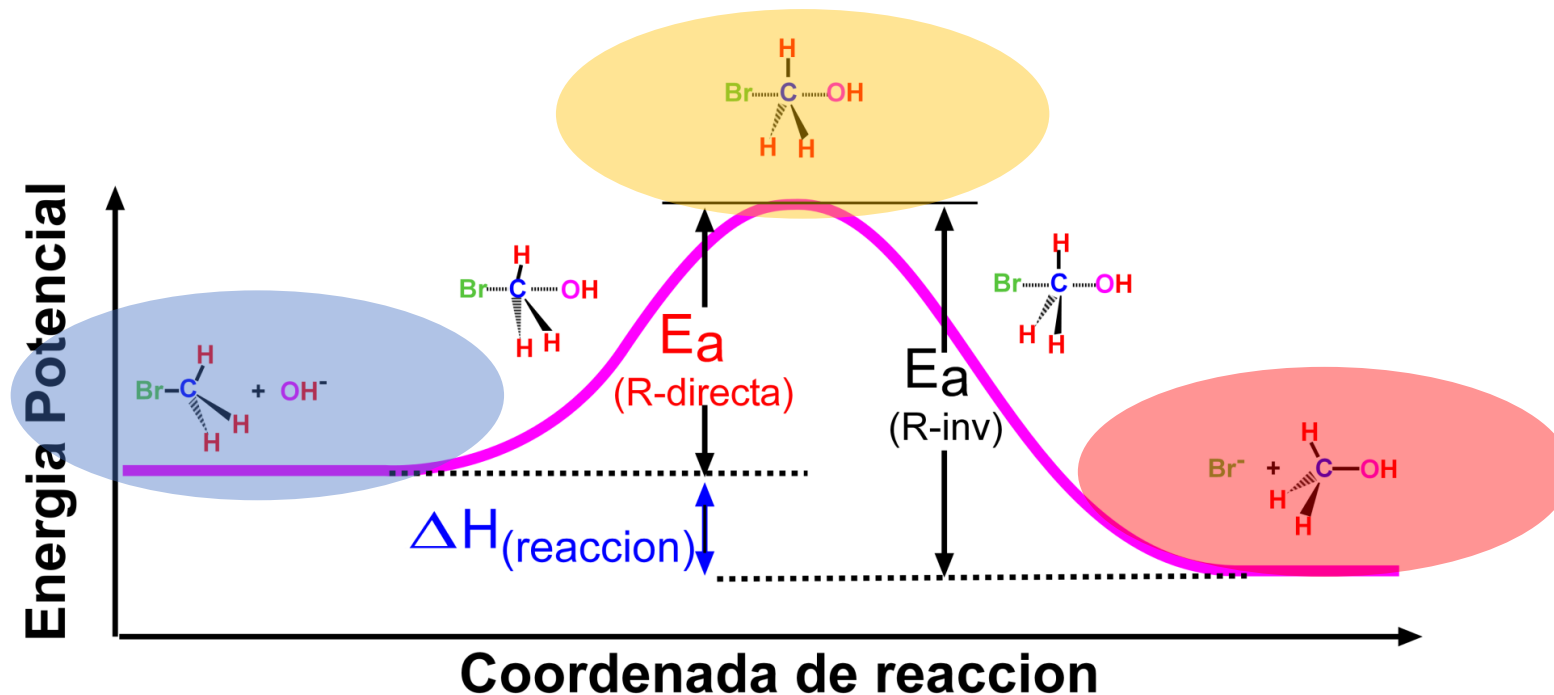
Sin embargo, es común que los procesos involucren **varias etapas**



Energía Potencial



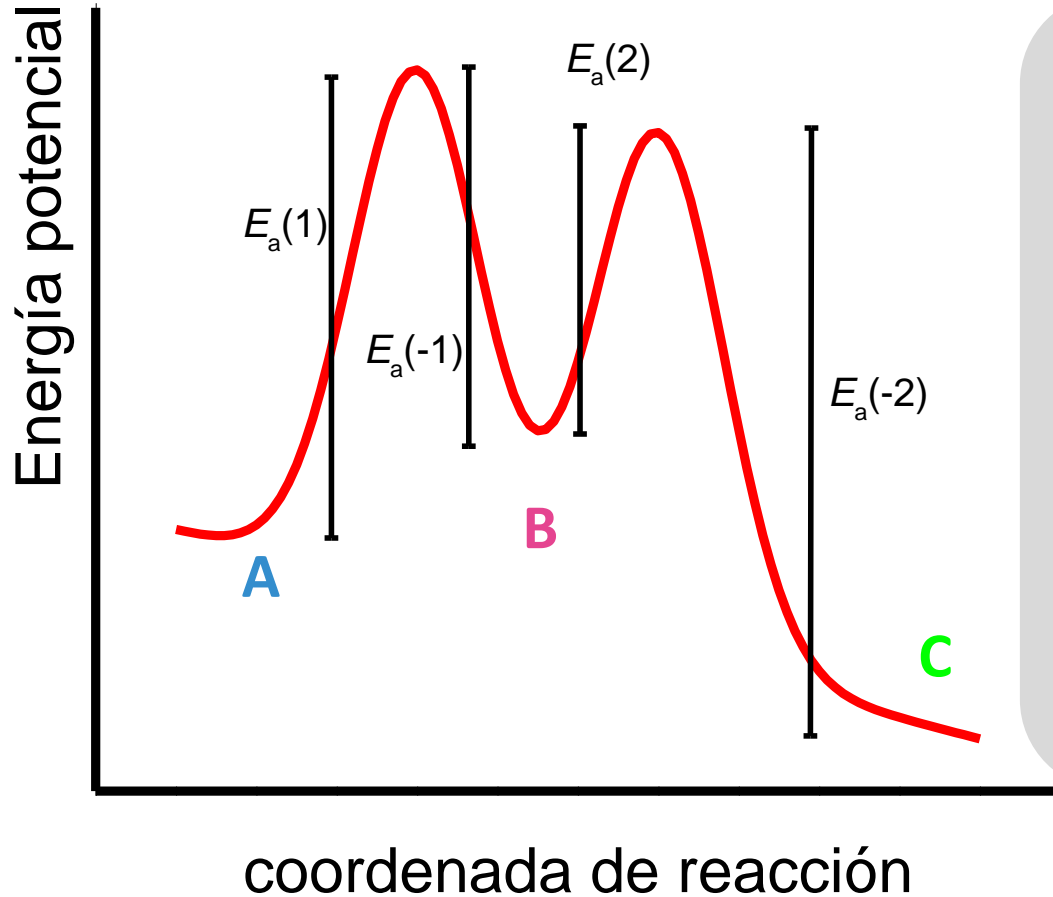
El producto de la **primera etapa** es el reactivo de la **segunda** y lo denominaremos **intermediario de la reacción**. Cada etapa constituye un **paso elemental** y tiene asociada una energía de activación relacionada con la estabilidad relativa del estado de transición de dicho paso. La **secuencia de pasos elementales** se denomina **mecanismo de la reacción**.



Cuando un proceso transcurre en un paso elemental la ley de velocidad refleja la probabilidad de encuentro entre las moléculas de reactivos. En este caso el orden en cada uno de los reactivos en la ley de velocidad se vuelve igual al coeficiente estequiométrico.

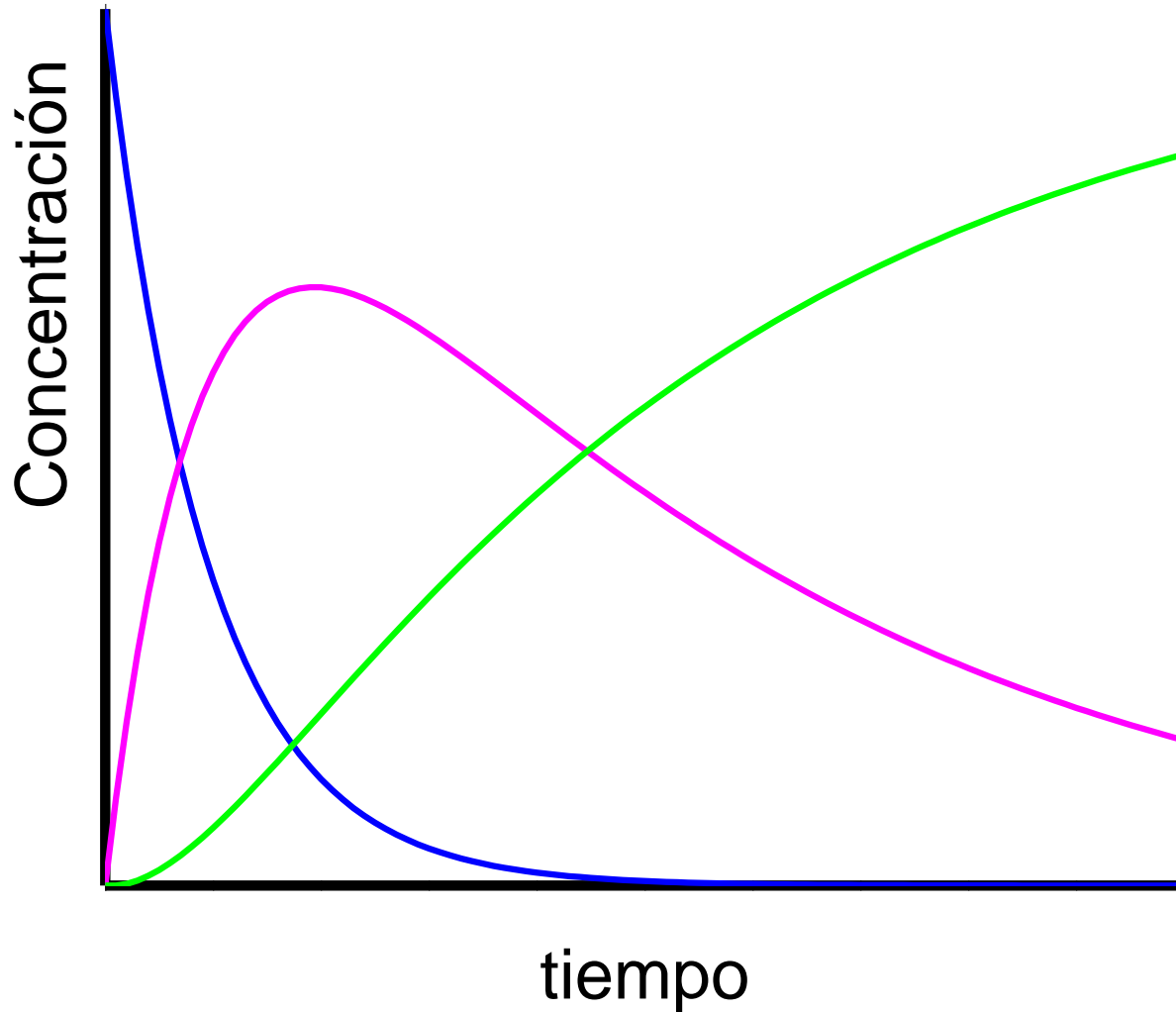
$$v = k[CH_3Br][OH^-]$$

Cuando los mecanismos involucran varios pasos elementales pueden darse diversas situaciones.



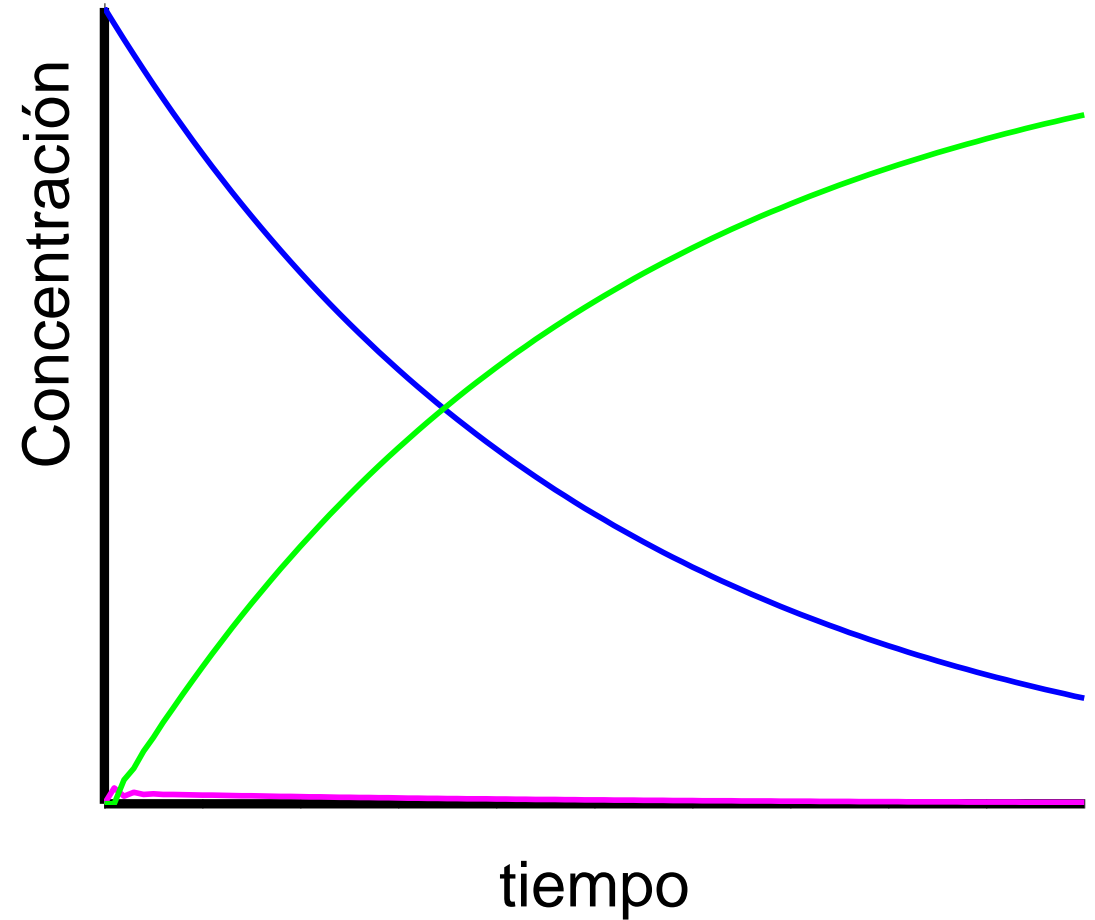
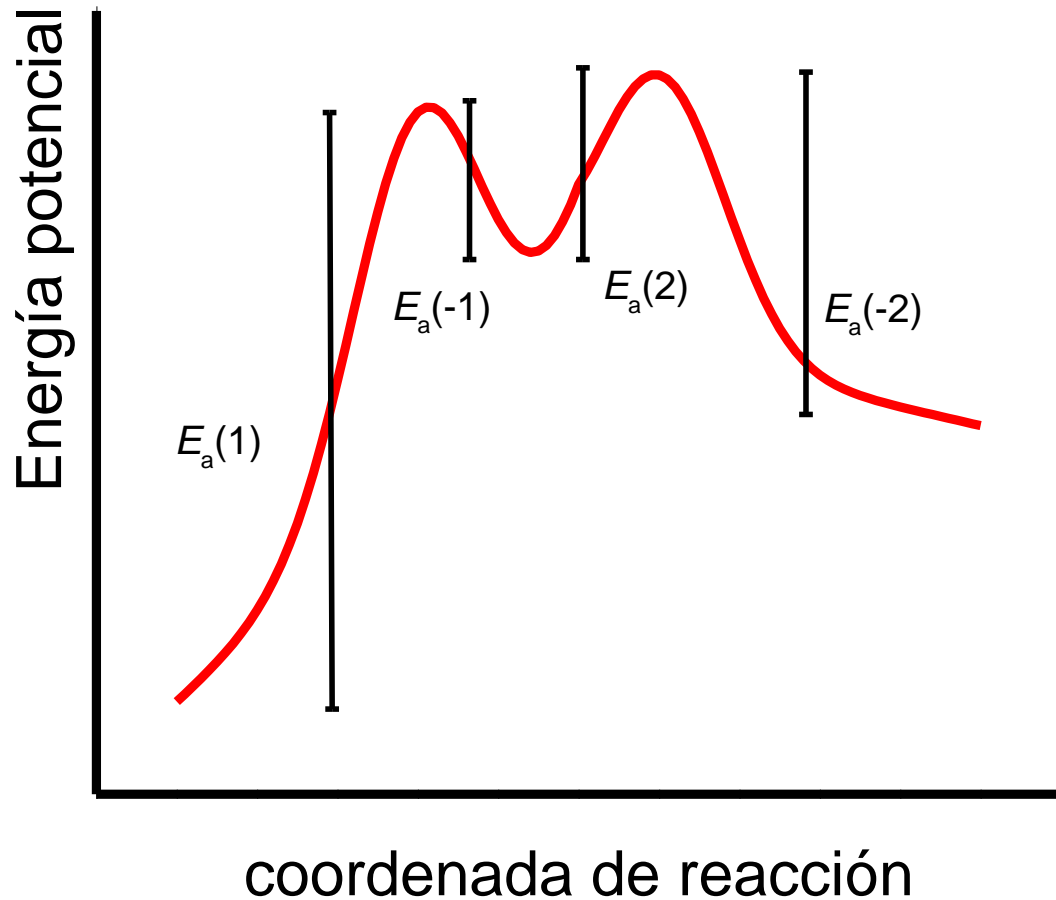
- ✓ En el primer paso de la reacción el reactivo **A** se convierte en el intermediario **B**.
- ✓ El segundo proceso involucra la conversión de **B** en **C**.
- ✓ Este proceso compite con la reconversión de **B** en **A**. Ambos procesos tienen energías de activación ($E_a(-1)$ y $E_a(2)$) comparables.
- ✓ Si estas energías de activación son suficientemente grandes, a lo largo del proceso es posible observar la acumulación y el consumo del intermediario

En las condiciones que acabamos de describir



- ✓ El **reactivo** A se consume a lo largo de toda la reacción
- ✓ El **intermediario** B aumenta su concentración hasta alcanzar un valor máximo. A partir de ese momento se consume (para generar el **producto** C) más rápido que el ritmo al cual se genera a partir de A.
- ✓ La desaparición de B conduce a la formación de C, **producto** final de la reacción.

Si los valores de energía de activación asociados a los procesos en los que desaparece el intermediario son bajos, el mismo no se acumula apreciablemente durante el transcurso del proceso. Su concentración es en todo momento baja y en muchos casos el intermediario no es detectable en el transcurso de la reacción



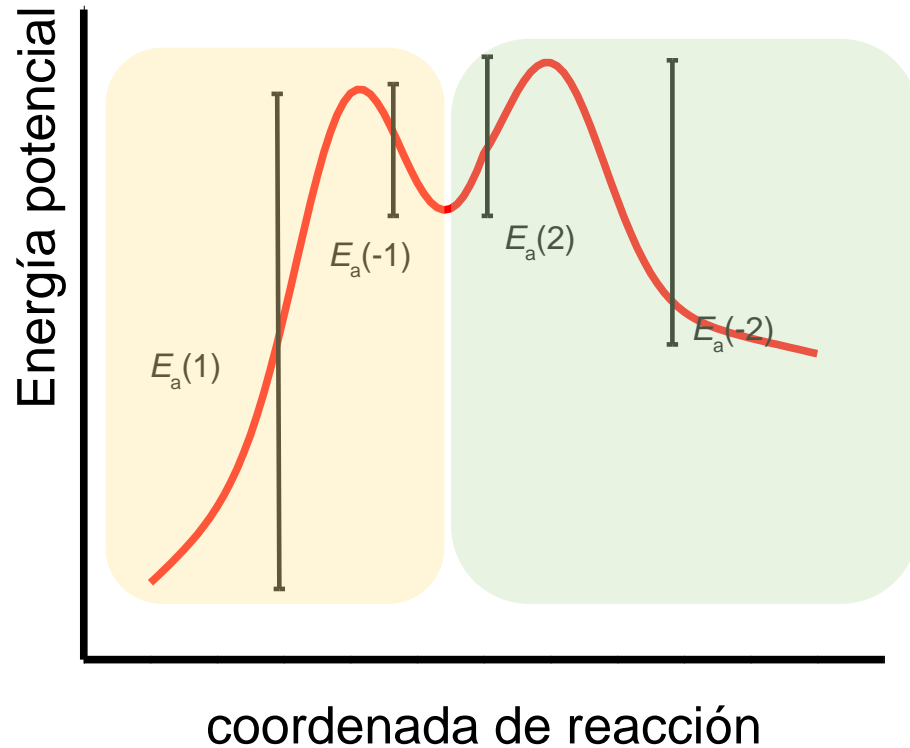
- ✓ Aunque no se acumulen los intermediarios son cruciales en el desarrollo de las reacciones químicas.
- ✓ La imposibilidad de detectarlos complica la propuesta mecanística.

¿Si los intermediarios pueden no ser observados, como sabemos que un mecanismo propuesto es razonable?

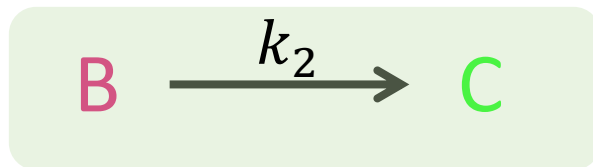
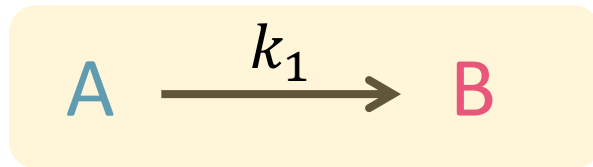


Porque conduce a una ley de velocidad propuesta que puede ser comparada con la experimental

Veamos en detalle el mecanismo del ejemplo anterior



- ✓ Cada vez que una molécula de **reactivo** se convierte en una molécula **intermediario** (en un proceso que involucra una alta energía de activación), este último es consumido rápidamente y con menor barrera de activación para convertirse en **producto**.
- ✓ La velocidad de aparición de **producto** en el segundo paso de la reacción se encuentra por lo tanto limitada por la velocidad a la que se puede formar el **intermediario** en el primero.
- ✓ En este caso se dice que **la velocidad global del proceso está controlada por la primera etapa** y es numéricamente igual a la velocidad del primer paso elemental



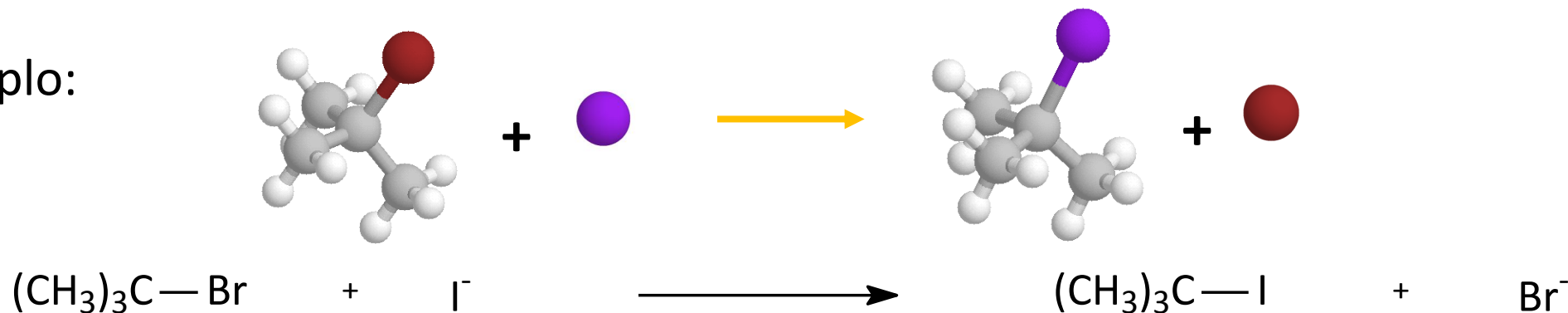
$$v_{global} = k_1[A]$$

Ley de velocidad asociada al mecanismo propuesto

Proceso de primer orden en [A]
(pues la primera etapa es un paso elemental)

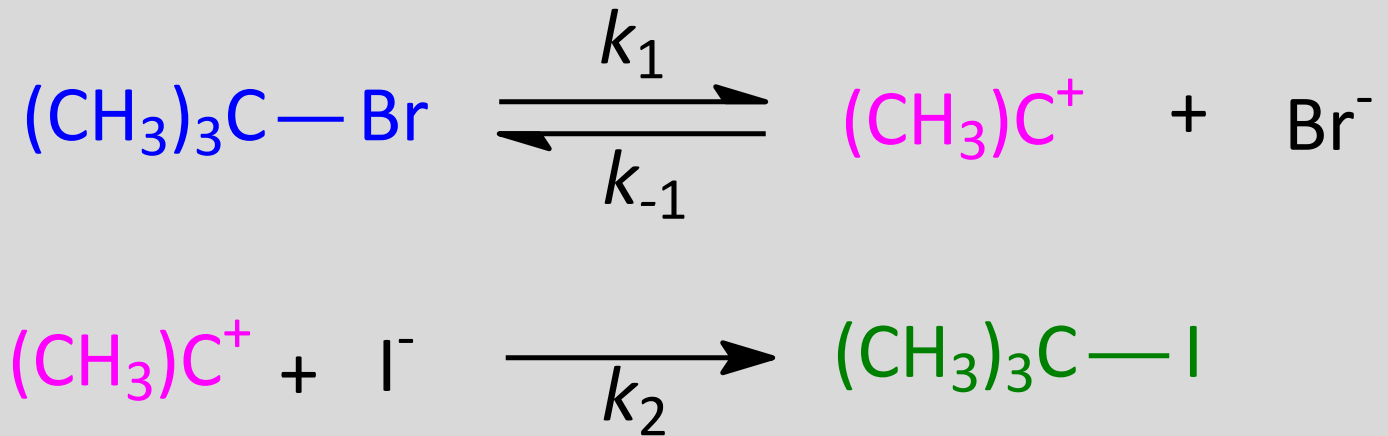
Existen muchas situaciones en las que es razonable proponer mecanismos en los que **la concentración de los intermediarios puede suponerse baja y constante** en el tiempo. Esto es equivalente a proponer que **la velocidad de formación de estas especies iguala a la velocidad a la que se consumen**. Esta idea sencilla permite deducir las leyes de velocidad asociadas a las propuestas mecanísticas.

Un ejemplo:



En este caso, ley de velocidad experimental resulta: **$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$**

Para interpretar este resultado **se propone** el siguiente mecanismo:



La velocidad del proceso se puede asimilar a la velocidad a la cual se forma el **producto** en el segundo paso de la reacción

$$v = k_2[(\text{CH}_3)_3\text{C}^+][\text{I}^-] \quad (1)$$

Para conocer el valor de $[(\text{CH}_3)_3\text{C}^+]$ acudiremos a la **hipótesis de estado estacionario** para el **intermediario**.

$$k_1[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}] = k_{-1}[(\text{CH}_3)_3\text{C}^+][\text{Br}^-] + k_2[(\text{CH}_3)_3\text{C}^+][\text{I}^-] \quad (2)$$

Velocidad de formación del **intermediario** por consumo del **reactivo**

Velocidad de consumo del **intermediario** por regeneración de **reactivo**

Velocidad de consumo del **intermediario** por formación de **producto**

Despejando esta última expresión

$$[(CH_3)C^+] = \frac{k_1 [(CH_3)CBr]}{k_{-1}[Br^-] + k_2[I^-]} \quad (3)$$

Reemplazando en (1)

$$v = k_2 \frac{k_1 [(CH_3)CBr][I^-]}{k_{-1}[Br^-] + k_2[I^-]} \quad (4)$$

Si la velocidad de consumo del intermediario para dar producto es mucho mayor que la de consumo del mismo para regenerar el reactivo

$$k_2 [(CH_3)C^+][I^-] \gg k_{-1} [(CH_3)C^+][Br^-] \Rightarrow k_2[I^-] \gg k_{-1}[Br^-]$$

De manera que la expresión (4) se transforma en

$$v = k_1 [(CH_3)CBr]$$

Mientras que la falta de acuerdo con la expresión experimental obligaría a descartar la propuesta mecanística, la concordancia indica que el mecanismo es plausible pero **nunca constituye una demostración**