

# Cinetica Quimica Parte 3

## Descripción microscópica

- Requisitos energéticos, energía de activación, ecuación de Arrhenius
- Probabilidad de encuentro y velocidad de conversión
- Requerimientos geométricos (orientación de reactivos)
- Complejo Activado

# Efecto de la temperatura sobre las velocidades de reacción

Experimentalmente se sabe que las reacciones químicas ocurren mas rápido a altas temperaturas. Ejemplos de esto incluyen los procesos que ocurren al cocinar alimentos, y la preservación de los mismos en la heladera. Muchos procesos industriales se realizan a alta temperatura para que sean eficientes.



Dependencia empírica de la velocidad de reacción con la temperatura:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

“Ecuación de Arrhenius”

$E_a$  =Energía de Activación

Svante A. Arrhenius en 1889 propuso la dependencia exponencial de la velocidad de reacción con la temperatura

$$R = N_{Avogadro} k_B = \frac{6.0221 \times 10^{23}}{\text{mol}} \cdot 1.3807 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$$

$$R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

La ecuación de Arrhenius tiene una gran importancia y es sin duda uno de los conceptos mas importantes a que deben aprenderse en esta materia.

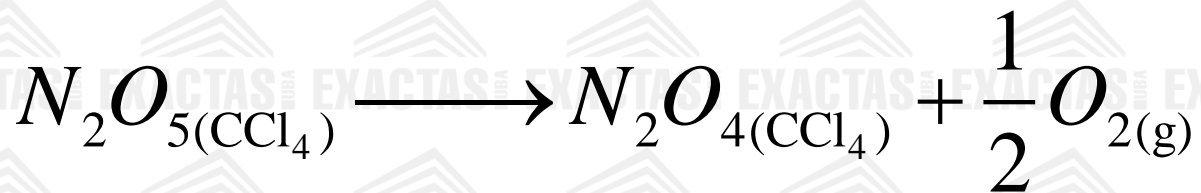
$$\ln k = \ln A + \ln \left( e^{-\frac{Ea}{RT}} \right) = \ln A - \frac{Ea}{RT}$$

La ecuación de Arrhenius predice que la gráfica del logaritmo natural de la constante de velocidad de reacción versus  $1/T$  es una línea recta

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{R} \frac{1}{T} \quad y = b + ax$$

*y* ordenada al origen      *Ea/R* pendiente      *x*

## Ejemplo: Descomposición de $N_2O_5$

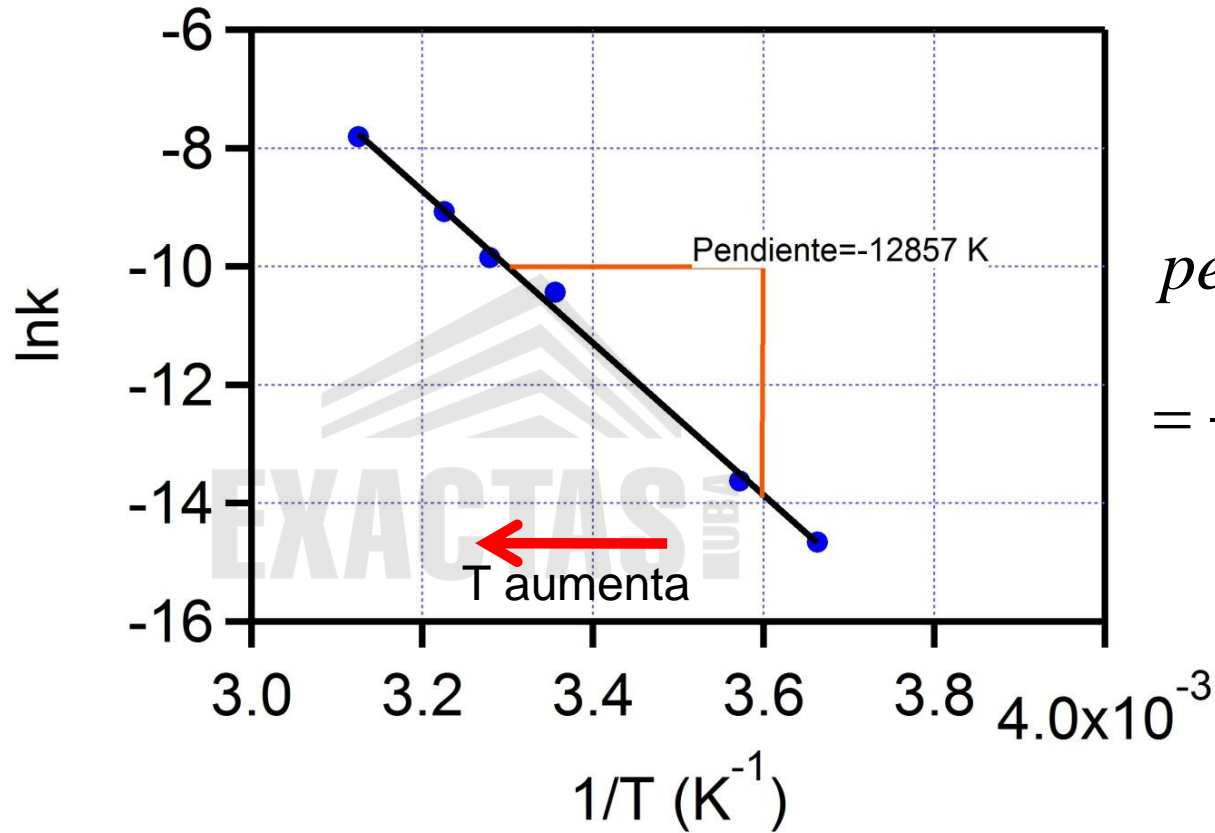


$$v = k[N_2O_5]$$

Un conjunto de experimentos a temperaturas entre 0 y 37 °C dio los siguientes resultados.

Temp. °C	k	1/T (K <sup>-1</sup> )	Ln(k)
-0.15	1.21E-06	3.57E-03	-13.623
6.85	2.95E-05	3.36E-03	-10.432
24.85	5.30E-05	3.28E-03	-9.845
31.85	1.16E-04	3.23E-03	-9.066
36.85	4.07E-04	3.13E-03	-7.806

La grafica de Arrhenius correspondiente es:



$$\begin{aligned} \text{pendiente} &= -12795 K \\ &= -\frac{E_a}{R} = -\frac{E_a}{8.314 \frac{J}{mol K}} \end{aligned}$$

$$E_a = 12795 K \cdot 8.314 \frac{J}{mol K} = 1.06 \times 10^5 \frac{J}{mol}$$

Los experimentos de cinética química suelen ser demandantes, y más aún llevar a cabo estudios a varias temperaturas. En la práctica la ecuación de Arrhenius nos permite facilitar parcialmente el trabajo experimental observando que:

**El factor A es constante si la temperatura no varía demasiado, pero depende fuertemente de cual sea la reacción.**

**La energía de activación depende de la reacción en cuestión, y no depende de T**

Por lo tanto dada una reacción química se cumple:

$$\ln(k(T_2)) = A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_2} \quad (2)$$

Restando (2)-(1)

$$\ln(k(T_1)) = A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_1} \quad (1)$$

---

$$\ln(k(T_2)) - \ln(k(T_1)) = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T_2} - \left( -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T_1} \right)$$

Reordenando el resultado de la resta anterior:

$$\ln \left( \frac{k(T_2)}{k(T_1)} \right) = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

La ultima ecuación nos permite conocer la energía de activación a partir de la medición de la velocidad de reacción a solo dos temperaturas

### Importancia:

**La velocidad de reacción es extremadamente sensible a la temperatura o a la magnitud de  $E_a$**

Observando la tabla: Al aumentar  $E_a$  en un factor 10 la velocidad de reacción disminuye 16 ordenes de magnitud!!

Como afecta la Temperatura?

->Depende de  $E_a$

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

# Modelo de cinética para reacciones bi-moleculares:

## Teoría de las colisiones

Las moléculas de reactivos deben colisionar para reaccionar

El número de colisiones por unidad de tiempo es la máxima velocidad de formación de productos.

La energía cinética de las moléculas que colisionan debe superar un umbral mínimo de reacción. Por lo tanto solo las moléculas que colisionan a gran velocidad reaccionan

$$velocidad \propto \frac{\text{Numero de colisiones}}{S}$$

El símbolo  $\propto$  significa “proporcional a”

Este modelo es consistente con

1-Efecto de las concentraciones

2-Efecto de la temperatura



## 1-Efecto de las concentraciones



$$v = \frac{d[\text{producto}]}{dt} = k[A][B]$$

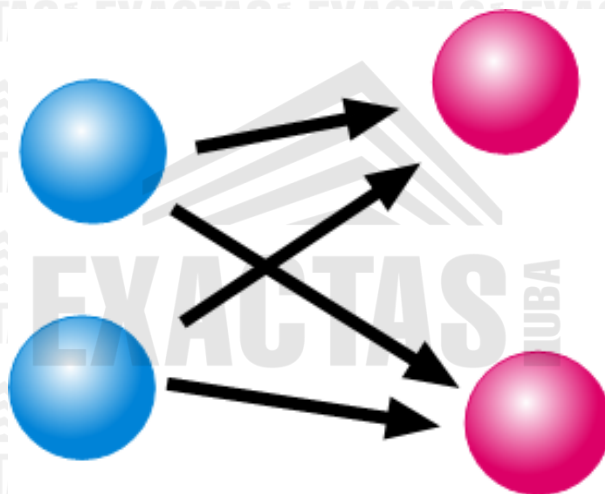
Como explica el modelo de las colisiones esta ley de velocidad?

Consideremos un sistema donde solo hay dos moléculas reaccionando en fase gaseosa



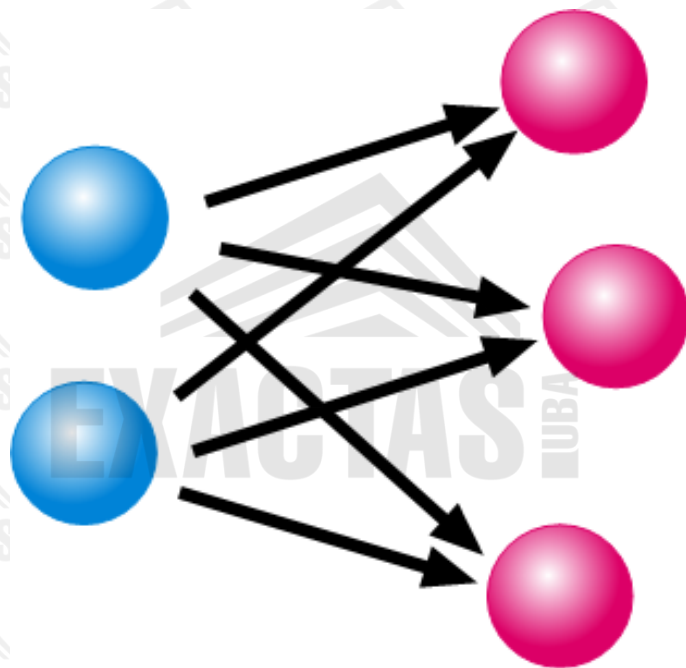
1 colision posible

Si duplicamos el número de moléculas de A y de B en este sistema, el número de colisiones posibles se cuadruplica:



4 posibles colisiones

Si agregamos una molécula adicional de B al sistema, vemos que el número de posibles colisiones aumenta a 6



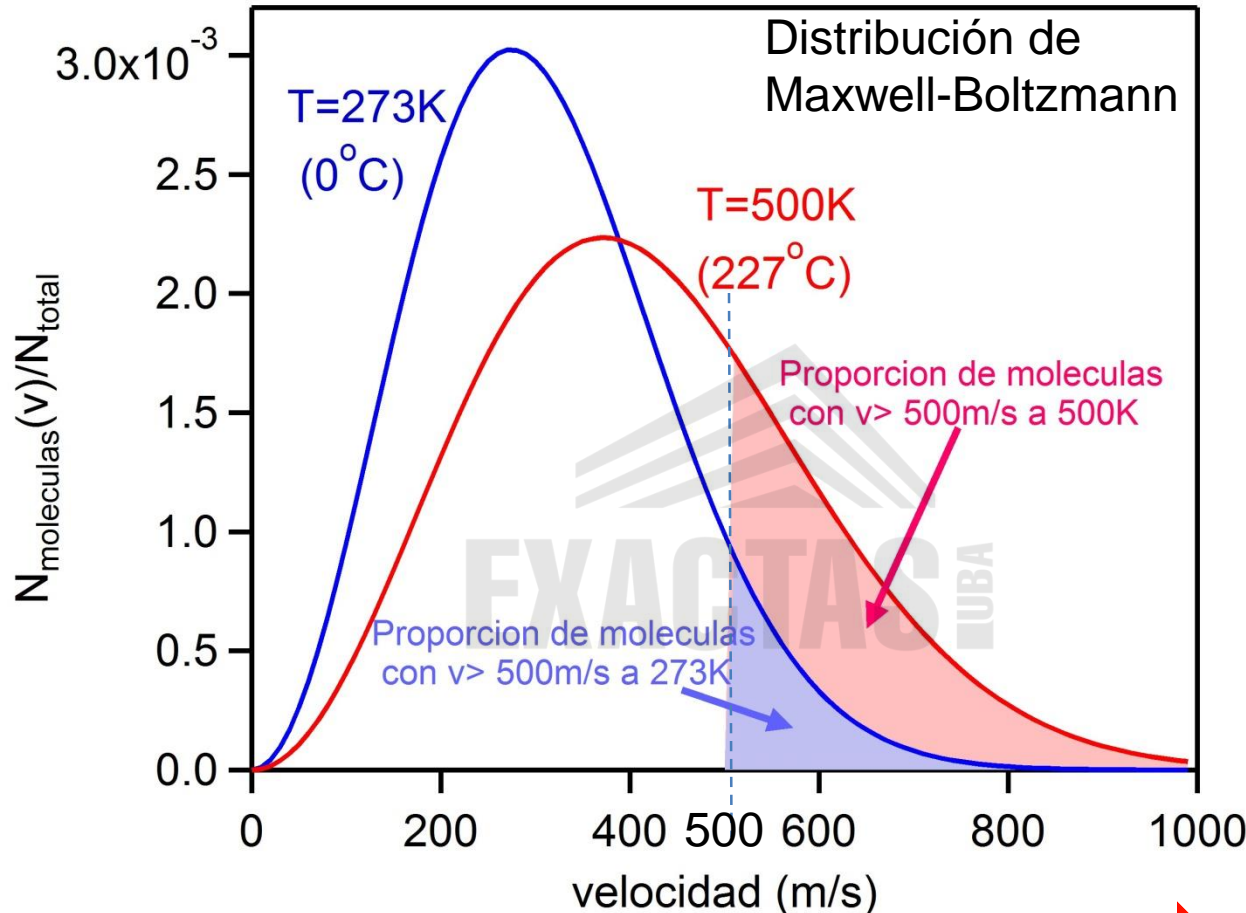
6 posibles colisiones

Conclusión: el número de colisiones posibles es proporcional a ambos números de moléculas:

$$N_{\text{Colisiones}} = N_A N_B$$

Es esperable que la velocidad de reacción dependa del producto de las concentraciones de A y B.

2-Aumentando la Temperatura aumenta la velocidad promedio de las moléculas.



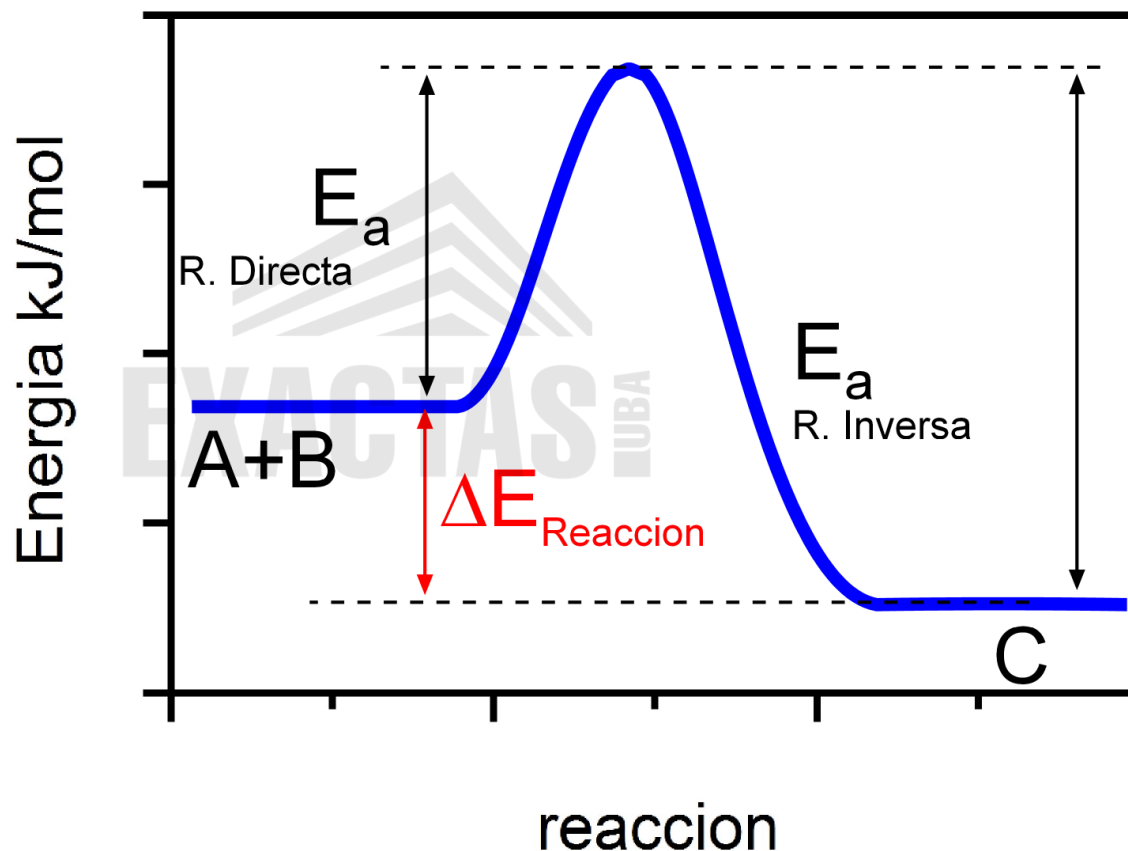
La energía de las colisiones aumenta con  $T$  ya que la energía cinética de las moléculas es

$$E_{\text{cinetica}} = \frac{1}{2}mv^2$$

Energía de la colisión

# Que significado físico tiene la energía de activación?

Las moléculas que colisionan para reaccionar necesitan sobrepasar una barrera de energía relacionada con las fuerzas intermoleculares durante su acercamiento, y fuerzas intramoleculares debidas a la distorsión y ruptura de enlaces.



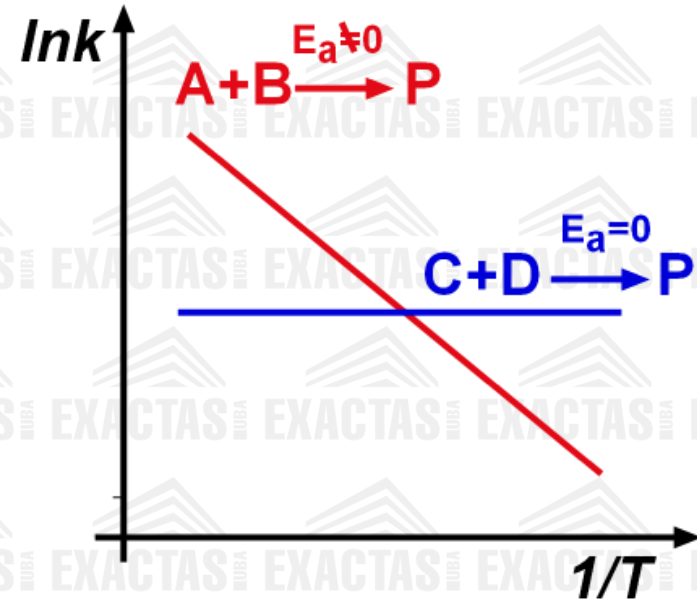
$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

**A menor  $E_a$ , mayor será la velocidad de reacción a una dada Temperatura**

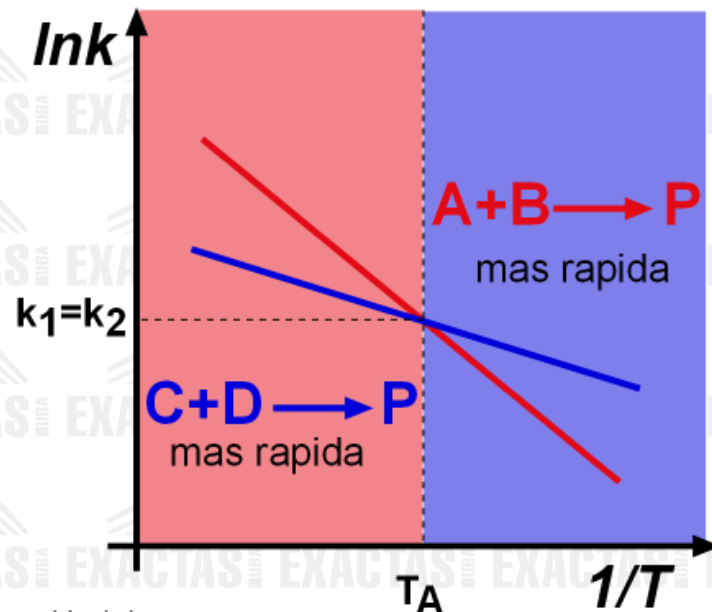
**A mayor temperatura, mayor será la velocidad de reacción**

# Que significado fisico tiene la energia de activacion?

Si una reacción no posee energía de activación su velocidad no depende de la temperatura.



Si existen dos reacciones que dan lugar al mismo producto la de menor energía de activación es mas rápida a bajas temperaturas pero a una temperatura suficientemente alta, la reacción con mayor energía de activación será la mas rápida.



# Significado físico del factor pre-exponencial A

Consideremos la reacción de sustitución

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$



Las moléculas deben chocar de manera que la colisión transfiera energía a las uniones que deben romperse. Por lo tanto las orientaciones relativas de las moléculas en el momento de la colisión determina si esta será efectiva para que la reacción ocurra. Se observa que esto ocurre 1 vez cada 167 colisiones para esta reacción (0.6% de colisiones son efectivas)

$$A = Z \cdot p$$

Frecuencia de  
colisiones

Factor de  
probabilidad de  
orientación o  
factor estérico

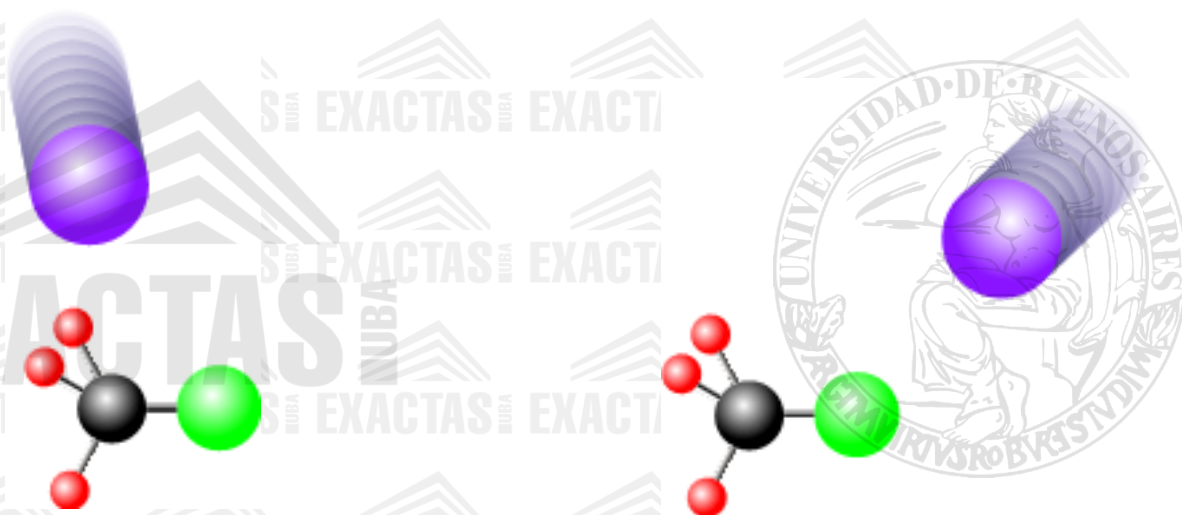
$$Z = \sigma \langle v_{rel} \rangle N_{AV}^2$$

Preparado por Jose Hodak

# Significado físico del factor pre-exponencial A



Una colisión que puede dar lugar a la reacción



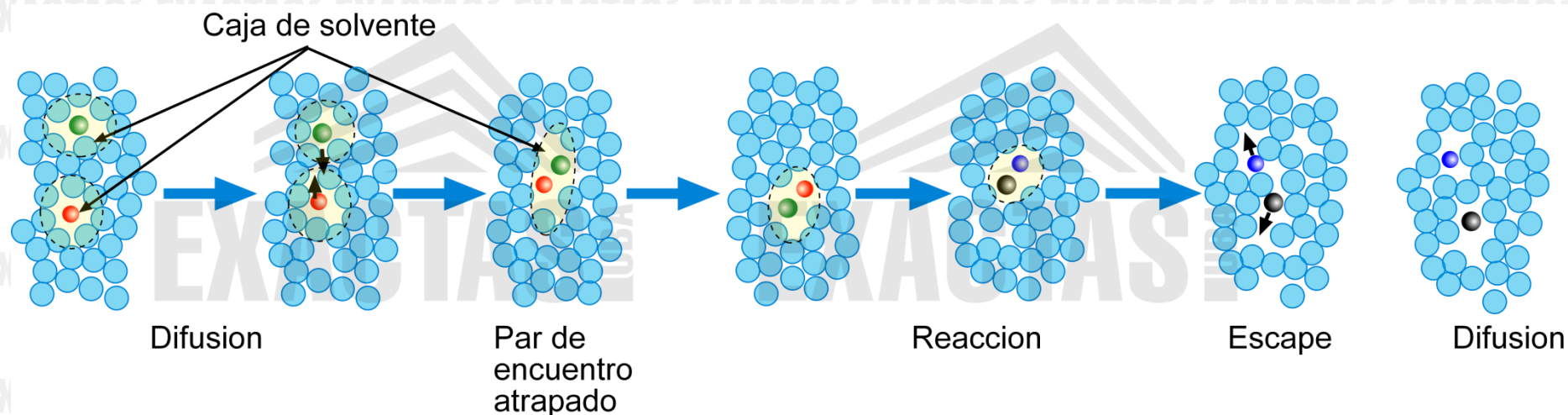
ejemplos de colisiones que no tienen la “orientación adecuada” para causar reacción



# Reacciones en solución.

Uno esperaría que al realizar reacciones en solución, la viscosidad del medio cause que las reacciones sean mas lentas que en fase gaseosa.

Sin embargo en general las reacciones en solución son muy rápidas.

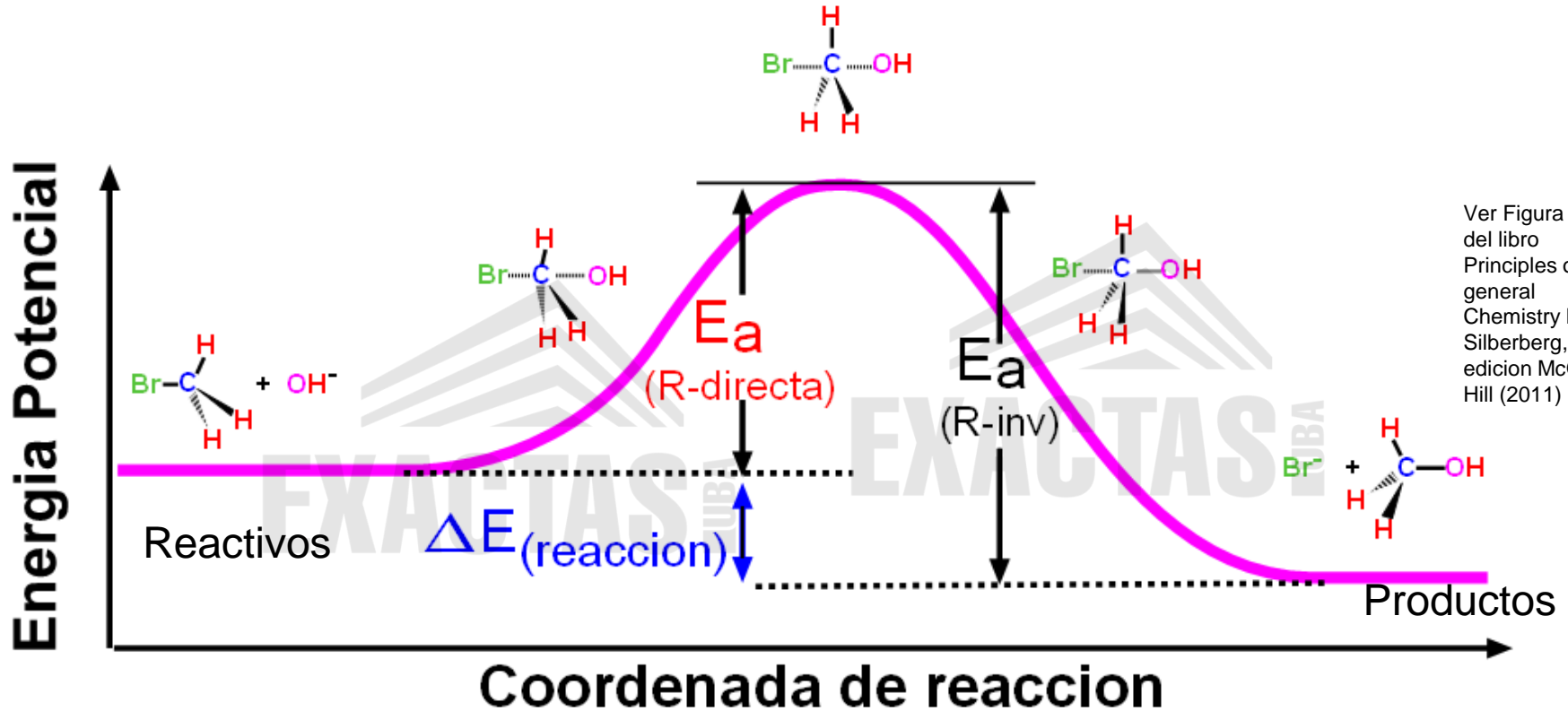
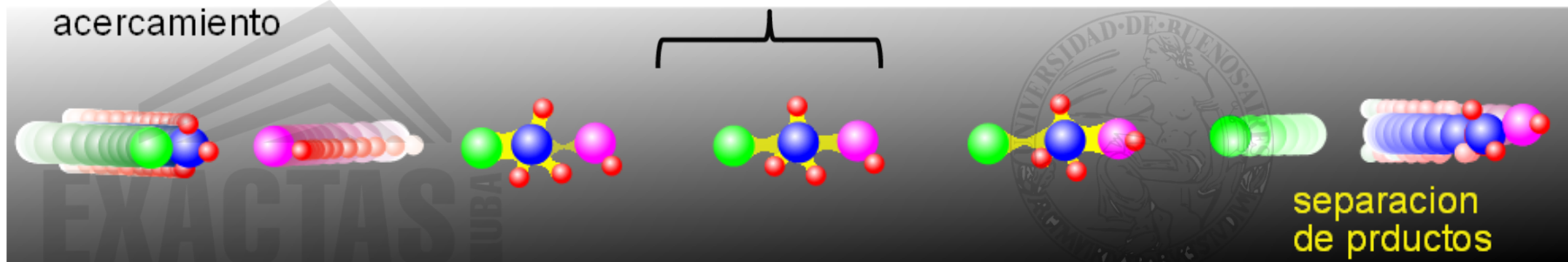


Una vez formado el par de encuentro este tiene un gran número de oportunidades de colisión para reaccionar, aumentando la probabilidad de reacción.

Si  $E_a$  es muy pequeña, (típicamente menos de 25kJ/mol) una vez que el par de encuentro se forma, la reacción esta asegurada. Por lo tanto la reacción ocurre a la velocidad con que se forman los pares de encuentro: El limite de velocidad es la difusión de las moléculas (cinética con control difusional) que es del orden de  $10^9$ - $10^{10} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

# Teoría del complejo activado

Complejo activado



Ver Figura 16-16 del libro Principles of general Chemistry M. Silberberg, 2da edición McGraw Hill (2011)

Que ocurre durante la colisión entre moléculas reaccionantes?  
Que ocurre en el máximo de la barrera de activación?

La teoría de las colisiones no explica la necesidad de que exista la energía de activación

## Teoría del complejo activado

- Postula la configuración de las moléculas *durante la colisión*.
- Dicha configuración se conoce como El “**complejo activado**” o como “estado de transición” y es la configuración que adoptan los átomos en el máximo de la barrera de energía.
- El complejo activado es una agrupación inestable* de átomos que puede reordenarse para formar productos o revertir hacia reactivos pues en ambos casos la energía disminuye.

# Teoría del complejo activado

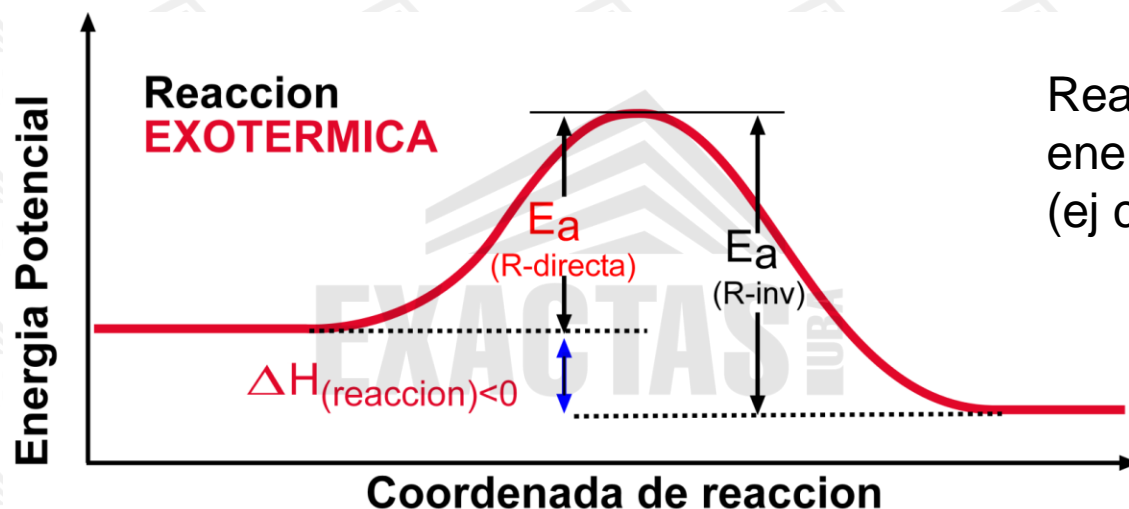
Que es la coordenada de reacción?

Las reacciones químicas involucran romper y formar enlaces químicos. Los desplazamientos atómicos que ocurren desde reactivos hasta productos cambian la energía potencial del sistema pues esta depende de las posiciones de todas las partículas en el sistema reaccionante (reactivos-estados de transición-productos). Una grafica de la energía potencial en función de las posiciones de todas las partículas del sistema es lo que se conoce como superficie de energía potencial. Cuando se trata de la reacción entre dos átomos para formar una molécula diatómica, la superficie de energia potencial se reduce a una curva similar a las que hemos venido representando. Para reacciones entre moléculas poliatómicas la superficie de energía potencial posee dos o mas dimensiones.

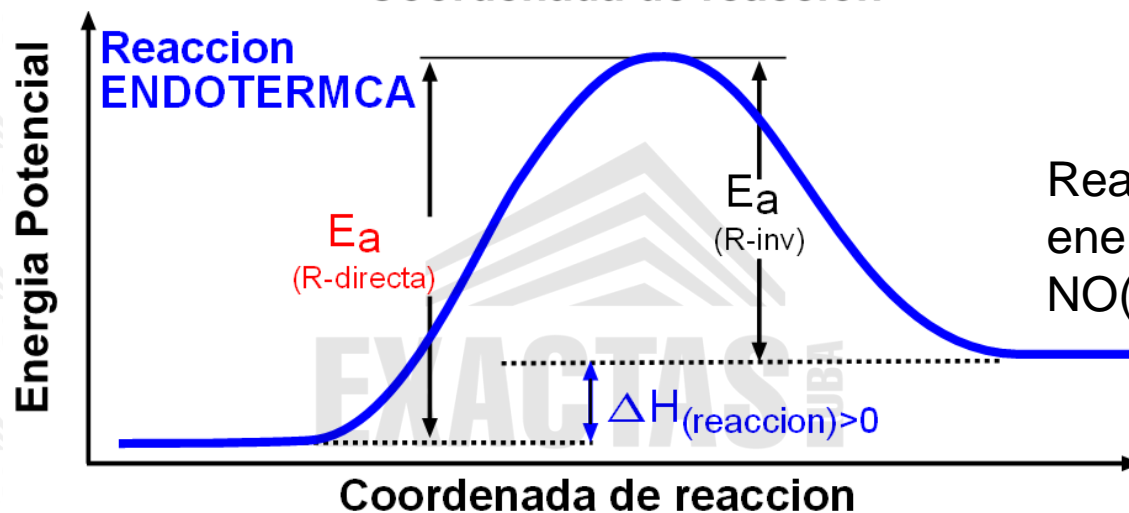
Cada posible reacción química que lleve desde los reactivos hasta los productos es una trayectoria descrita por una curva que recorre la superficie de energía potencial. La curva de menor energía potencial posible entre reactivos y productos, es la coordenada de reacción.

# Reacciones exotérmicas y reacciones endotérmicas

Existe una relación entre las energías de activación y la energía absorbida o liberada por una reacción



Reacciones que liberan energía en forma de calor.  
(ej combustión de carbón)



Reacciones que absorben energía (ej. formación de  $\text{NO(g)}$  a partir de  $\text{N}_2(\text{g})$  y  $\text{O}_2(\text{g})$ )