

Definiciones

Mecanismo de reacción

Secuencia de reacciones elementales que conforman una reacción

Reacción elemental

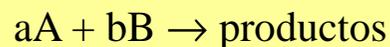
Evento molecular que conforma una reacción química de un solo paso

Molecularidad

número de moléculas que reaccionan en un paso elemental: las reacciones elementales pueden ser unimoleculares, bimoleculares, trimoleculares. Ordenes mayores son poco probables

Solo para pasos elementales: el orden de la ley de velocidad se relaciona con la estequiometría de la reacción

En un sistema ideal, la ley de velocidad para la reacción *elemental*



es $r = k[A]^a [B]^b$, donde $a + b = 1, 2 \text{ ó } 3$

Mecanismos de reacción

La ley de velocidad observada contiene información sobre el mecanismo de reacción.

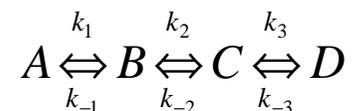
Varios mecanismos pueden resultar en la misma ley de velocidad !

Resolver un sistema de múltiples ecuaciones diferenciales acopladas puede ser complejo:

Aproximaciones usuales: Paso determinante – Aproximación de paso limitante

Aproximación del paso determinante de reacción:

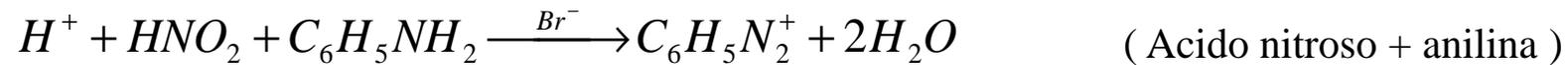
Una o varias reacciones en equilibrio + reacción lenta + una o varias reacciones rápidas:



$$k_{-1} \gg k_2, \quad k_3 \gg k_2 \quad \text{y} \quad k_3 \gg k_{-2} \quad k_2[B] \gg k_{-2}[C]$$

- La reacción está controlada por $B \rightarrow C$
- El paso limitante no está en equilibrio ($k_3 \gg k_{-2}$)
- $[C] \ll [B]$ durante toda la reacción (se desprecia la reacción reversa 2)
- $r_2 = k_2[B] \ll r_1 = k_1[A]$ pues $k_2 \ll k_{-1}$ por lo tanto $k_1 / k_{-1} \approx [B] / [A]$

Paso determinante de reacción : ejemplo



La ley observada es $r = k[H^+][HNO_2][Br^-]$

Un mecanismo propuesto es:



↑
Bromuro de nitrosilo

Deduzca la ley de velocidad a partir del mecanismo y relacione la constante de velocidad observada con las constantes de los pasos individuales del mecanismo

Respuesta

El segundo paso es limitante

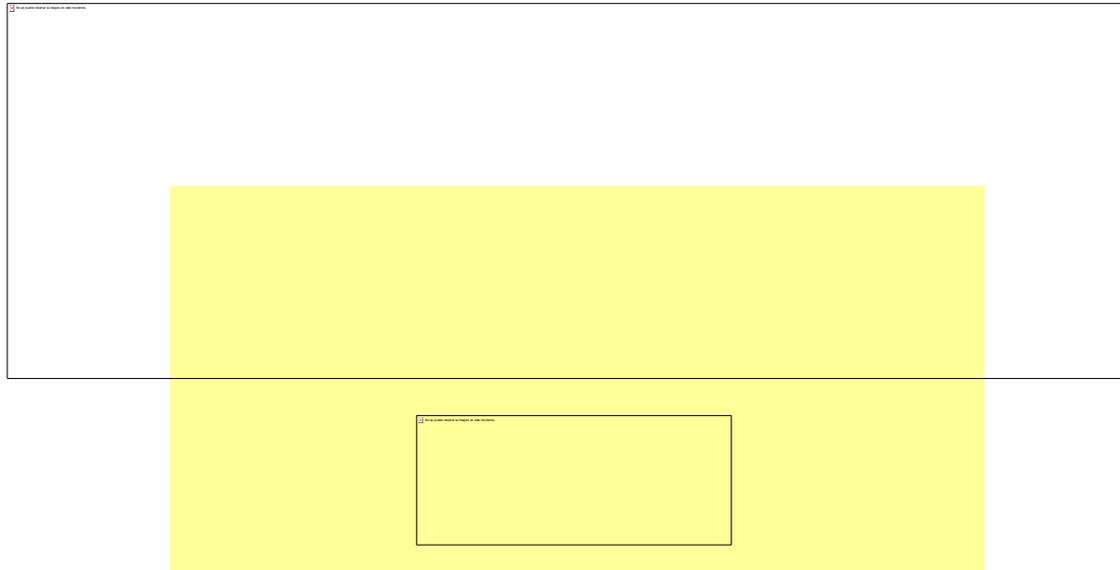
El paso 3 es mucho más rápido que el paso 2

$\Rightarrow d[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]/dt = \text{velocidad de formación de ONBr}$

$$r = k_2[\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-]$$

El orden de reacción de una reacción elemental está dada por los coeficientes estequiométricos

r debe expresarse en términos de reactivos o productos (no de intermediarios)



Aproximación de estado estacionario (AEE)

En un mecanismo del tipo *reactivos* \Rightarrow *intermediarios* \Rightarrow *productos*

Los mecanismos involucran especies intermediarias (no aparecen en la reacción global)

Los intermediarios son reactivos \Rightarrow no se acumulan durante la reacción y
 $d[I]/dt \ll d[R]/dt$, $d[I]/dt \ll d[P]/dt$, por lo que generalmente se toma $d[I]/dt = 0$

Ejemplo:



$$r = d[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+] / dt = k_3[\text{ONBr}][\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]$$

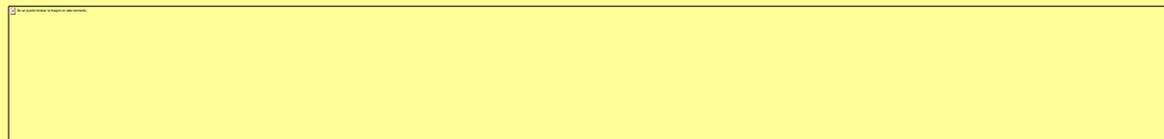
Los intermediarios son ONBr y H_2NO_2^+ y la AEE se expresa en $d[\text{ONBr}] / dt = d[\text{H}_2\text{NO}_2^+] = 0$

$$d[\text{ONBr}] / dt = 0 = k_2[\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-] - k_3[\text{ONBr}][\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]$$

$$[\text{ONBr}] = k_2[\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-] / k_3 [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]$$

$$r = k_2 [\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-]$$

$$d [\text{H}_2\text{NO}_2^+] / dt = 0 = k_1[\text{H}^+][\text{HNO}_2] - k^{-1}[\text{H}_2\text{NO}_2^+] - k_2[\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-]$$



análisis



Si $k_{-1} \gg k_2[\text{Br}^-]$, la ley de velocidad obtenida mediante la AEE se transforma en :

$$r = (k_1 k_2 / k_{-1}) [\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{Br}^-]$$

La condición $k_{-1} \gg k_2[\text{Br}^-]$ implica que la primera reacción está en equilibrio y 2 es lenta

Reacciones unimoleculares

Las reacciones unimoleculares son descomposiciones o isomerizaciones:

¿ porqué una molecula se descompone o isomeriza espontáneamente ?

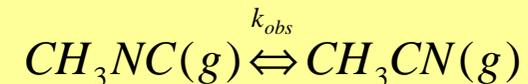
¿Porqué las reacciones unimoleculares exhiben (en ciertas condiciones) cinéticas de primer orden ?

TABLE 29.1

Arrhenius parameters for unimolecular reactions. The rate constants for these reactions at 500 K and 700 K are given in Table 28.4.

Reaction	$\ln(A/s^{-1})$	$E_a/kJ \cdot mol^{-1}$
<i>Isomerizations</i>		
Cyclopropane \Rightarrow propene	35.7	274
Cyclopropene \Rightarrow propyne	29.9	147
<i>cis</i> -But-2-ene \Rightarrow <i>trans</i> -but-2-ene	31.8	263
$CH_3NC \rightarrow CH_3CN$	31.3	131
Vinyl allyl ether \Rightarrow pent-4-enal	26.9	128
<i>Decompositions</i>		
Cyclobutane \Rightarrow 2 ethene	35.9	262
Ethylene oxide \Rightarrow CH_3CHO , CH_2O , CH_2CO	32.5	238
Ethyl fluoride \Rightarrow HF + ethene	30.9	251
Ethyl chloride \Rightarrow HCl + ethene	32.2	244
Ethyl bromide \Rightarrow HBr + ethene	31.1	226
Ethyl iodide \Rightarrow HI + ethene	32.5	221
Isopropyl ether \Rightarrow propene + isopropanol	33.6	266

La reacción



Es una reacción elemental

$$\frac{d[CH_3NC]}{dt} = -k_{obs}[CH_3NC]$$

Sin embargo, a bajas concentraciones se cumple

$$\frac{d[CH_3NC]}{dt} = -k_{obs}[CH_3NC]^2$$

Mecanismo de Lindemann

Para la reacción $A \rightarrow B (+C)$



Alta presión

Casos límite:

Baja presión



Paso 1 en equilibrio
Paso 2 limitante



Paso 1 limitante

