

Mecanismo de reacción. Orden y Molecularidad

Mecanismo de reacción: Descripción **detallada y completa** de cada una de las etapas o secuencia de reacciones que provocan la aparición de los productos. (Incluyendo intermediarios)

Se distinguen 3 términos

Coefficiente estequiométrico = Coeficiente numérico para el balance estequiométrico (balance iónico y másico de la reacción) Estequiometría

Orden = Coeficiente de la ecuación de velocidad (exponente entero, experimental)

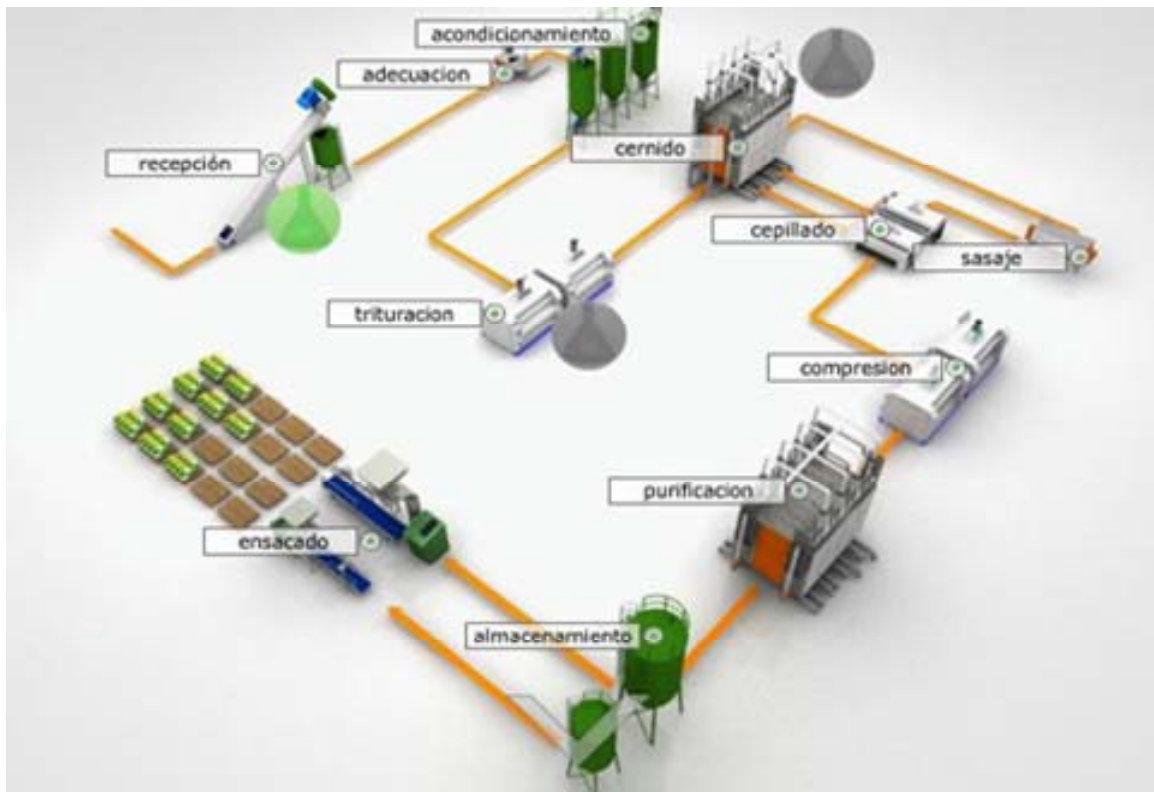
Molecularidad = **Número** de especies químicas o moléculas que interactúan entre si en **cada etapa elemental** de la reacción, según el mecanismo propuesto

No siempre son iguales ó, no son **necesariamente** iguales.
Si iguales en reacciones simples o elementales

Reacción compleja	Reacción simple o elemental
$A + B \Rightarrow C'$ $C' \Rightarrow \text{Producto}$ (2 etapas simples) 1° bimolecular 2° monomolecular	$A + B \Rightarrow \text{Producto}$ (1 etapa simple) bimolecular
¿Cuál es la ecuación molecular estequiométrica en ambos casos? y ¿Cuáles son los coeficientes estequiométricos en cada caso? ¿Cuáles son los órdenes en cada caso? ¿Cuál es la molecularidad en cada caso?	

¿Cuántas etapas tiene el proceso industrial?

Existen equilibrios, ∃ etapas paralelas, ∃ etapas presumiblemente más lentas o más rápidas?



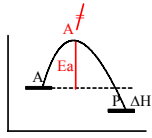
Ejemplo en reacción de orden 1 : $A \Rightarrow B$

Estequiometría cinética, ley de velocidad diferencial

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[B]}{dt} = k[A]^1$$

orden 1 (Experimental)
Solo depende de $[A]^1$

Mecanismo: Activación de A.
 $A \Rightarrow A^\ddagger \Rightarrow B$ $A^\ddagger =$ complejo activado.



Mecanismo = 1 etapa simple o 1 etapa elemental (mono molecular).
Nota: No necesita chocar, solo energizarse para generar productos.

En este caso, mecanismo implica una sola etapa elemental
Orden (Experimental) = Molecularidad (Mecanismo) = Coeficientes Estequiométricos (Estequiometría)

Ejemplo en reacción de orden 2:

Estequiometría cinética, ley de velocidad diferencial

$$H_2 g + I_2 g \Rightarrow 2 HI g$$

$$v = +\frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt} = -\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[I_2]}{dt} = k[H_2]^1 [I_2]^1$$

Orden 2 (Experimental)

Mecanismo propuesto:

$$\begin{array}{c} H & I \\ | & | \\ H & I \end{array} \Rightarrow \left[\begin{array}{c} H \cdots I \\ | \quad | \\ H \cdots I \end{array} \right]^\ddagger \Rightarrow \begin{array}{c} H-I \\ + \\ H-I \end{array}$$

Bi-molecular = (Mecanismo) = 2 entes que chocan (en 1 etapa simple)
Estequiometría si se quiere $1+1 = 2$ Orden (experimental) = 2

En este caso, mecanismo una etapa elemental
Orden (Experimental) = Molecularidad (Mecanismo) = Coeficientes Estequiométricos (Estequiometría) 3

Otro ejemplo: Una reacción que pareciera de orden 2

Estequiometría cinética, ley de velocidad diferencial

Prácticamente igual a la anterior (Br_2 en vez de I_2)

orden (Experimental) $\neq 2$

$$H_2 g + Br_2 g \Rightarrow 2 HBr g$$

$$v = +\frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt} = -\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[Br_2]}{dt} = \frac{k[H_2]^1 [Br_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

¿Coeficientes estequiom? Ecuación molecular obtenida en **1906** M. Bodenstein y S. C. Lind

Mecanismo propuesto: (J. A. Christiansen, K. F. Herzfeld y M. Polanyi (1919))

$Br_2 + M$	$\xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 2 Br + M$	equilibrio rápido	bi molecular	orden 2
$Br + H_2$	$\xrightarrow{k_2} HBr + H$	etapa lenta	bi molecular	orden 2
$H + Br$	$\xrightarrow{k_3} HBr$	etapa rápida	bi molecular	orden 2

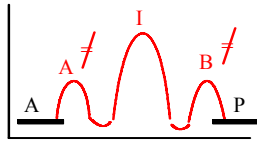
Una reacción compleja formada por **3 etapas simples** cada una **bi-molecular**

Por lo tanto: Reacción simple orden = molecularidad = coeficientes estequiométricos
 Reacción compleja orden \neq molecularidad \neq coeficientes estequiométricos
 Más que distintos, **no necesariamente** iguales

Esta ecuación, según condiciones experimentales, se convierte en: $v = k[H_2]^1 [Br_2]^{1/2}$ orden 3/2 4

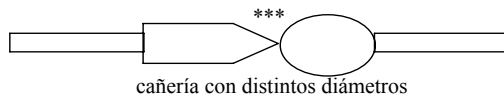
Hechos que ayudan a establecer la ley de velocidad dada por un mecanismo dado:

A^\ddagger = complejo activado o estado de transición
 I = Intermediario de reacción, $t_{1/2}$ más grande, aislable ¿?



Note: Posibilidades de distintos valores de E_a
 $k = A \exp [- E_a / R T]$ (Arrhenius)
 $< E_a \text{ o } > k$ (más rápida).
 $> E_a \text{ o } < k$ (**Etapa determinante de la velocidad**).

1°.- Etapa **lenta** determina la velocidad total del proceso. Una reacción no puede proceder más rápida que la velocidad de la etapa más lenta.



¿Cuál es la etapa **determinante** del proceso?
 k pequeña (similar) E_a alta

2°.- Etapas rápidas o equilibrios **posteriores** a la etapa **lenta** no cuentan en velocidad

3°.- Etapas mono o bi moleculares son **más probables**

4°.- En reacciones elementales: **orden = molecularidad = coeficientes estequiométricos**

5°.- **Mecanismo debe corresponderse con la ecuación de velocidad**

Σ reacciones en el mecanismo = Σ de la reacción, es decir, la ecuación estequiométrica

Existen 2 métodos para plantear mecanismos: - **Aproximación a Etapa Determinante de la velocidad** y
 - **Método del Estado Estacionario**

5

Antes ejemplos:

Ejemplo7: $2 N_2O_5 \rightarrow 4 NO_2 + O_2$
 Parece compleja

Sin embargo

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = +\frac{1}{4} \frac{d[NO_2]}{dt} = +\frac{d[O_2]}{dt} = k[N_2O_5]^1$$

orden 1

Alcance

Pero, el mecanismo es complejo:

N_2O_5	+	N_2O_5	$k_1 \rightarrow$	$N_2O_5^*$	+	N_2O_5			Etapa lenta
		$N_2O_5^*$	$k_2 \rightarrow$	NO_2	+	NO_3			Etapa rápida
NO_2	+	NO_3	$k_3 \rightarrow$	NO	+	NO_2	+	O_2	Etapa rápida
NO	+	NO_3	$k_4 \rightarrow$	$2 NO_2$					Etapa rápida

Etapas rápidas luego de la etapa lenta no cuentan
 orden (1) \neq molecularidad (en cada etapa) \neq coef. Estequiométricos (2,4,1)

Ejemplo8: $2 HI + H_2O_2 \rightarrow 2 H_2O + I_2$
 Parece trimolecular

Sin embargo

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt} = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} = +\frac{d[I_2]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[H_2O]}{dt} = k_1 [H_2O_2]^1 [HI]^1$$

orden 2

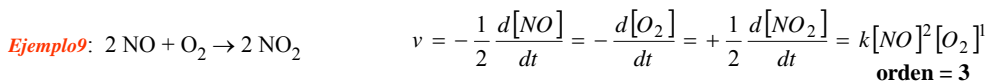
Mecanismo

HI	+	H_2O_2	$k_1 \rightarrow$	HIO	+	H_2O	Etapa lenta	Bi molecular
HIO	+	HI	$k_2 \rightarrow$	I_2	+	H_2O	Etapa rápida	Bi molecular

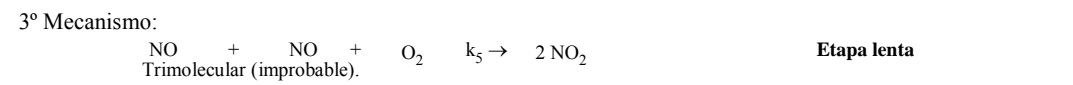
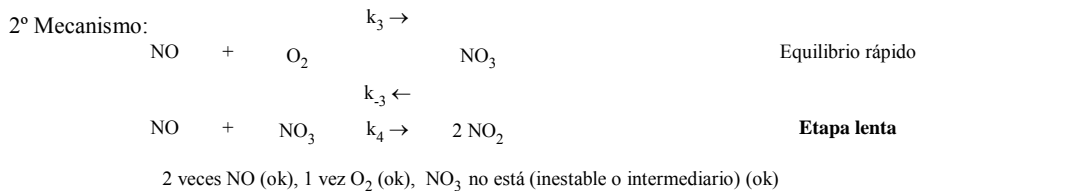
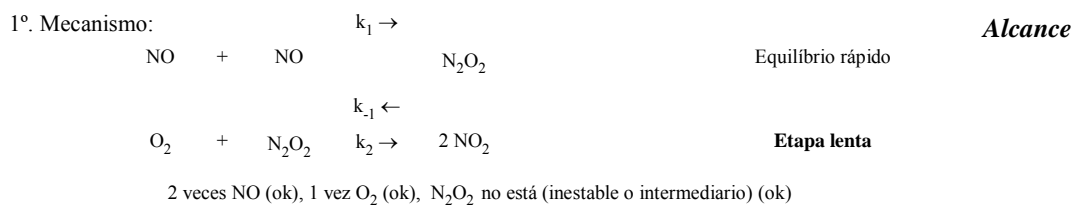
Etapa lenta gobierna el proceso: bi molecular y orden 2 (¿coef. esteq?) (2,1,2,1)

Tarea (en clases): ¿Que se obtiene de la suma de todas las etapas, en cada ejemplo?

6



Se postulan 3 mecanismos:



Para dilucidar. Sería muy adecuado “capturar” o pesquisar algún **intermediario** mediante alguna técnica (dependiendo rapidez de tal técnica)

Tarea1: (En clases) ¿Qué resulta de la suma de todas las etapas mecanísticas en cada caso?

Tarea2: Luego de que mostremos los métodos, intente Ud. resolver estos ejemplos.

7

Reacciones opuestas y equilibrios Dado: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$

		$k_1 \rightarrow$			
*	H_2	+	I_2	\rightleftharpoons	2HI
					velocidad directa
				$\leftarrow k_{-1}$	velocidad inversa

* O similarmente,

	H_2	+	I_2	$k_1 \rightarrow$	2HI	
						1 etapa elemental bi molecular
	2HI			$k_{-1} \rightarrow$	$\text{H}_2 + \text{I}_2$	1 etapa elemental bi molecular

Principio Reversibilidad microscópica.
 Reacción inversa utiliza mismo camino ($< \Delta G$) “El camino de la menor Energía Libre”

Consecuencia, ya vista antes en 1º clase

$v_{\text{neta}} = v_{\text{directa}} - v_{\text{inversa}} = k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] - k_{-1}[\text{HI}]^2$ **En el equilibrio $v_{\text{neta}} = 0$**

despejando: $k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] = k_{-1}[\text{HI}]^2$ $\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = K_{\text{equilibrio}}$

Hechos:

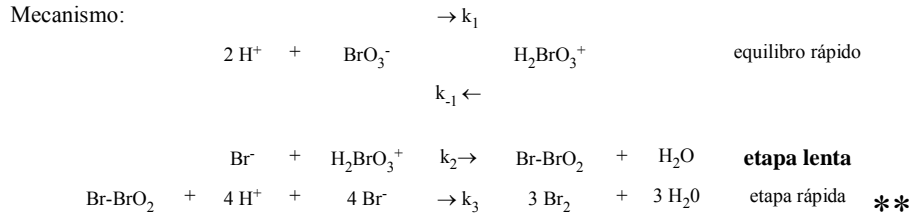
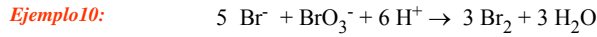
- En el equilibrio cada proceso de formación esta balanceado con su proceso reverso o de eliminación
- **Principio de reversibilidad microscópica:** El mecanismo del proceso **directo** debe ser similar al mecanismo del proceso **inverso**
- Lo **obvio**, Σ (de etapas elementales) debe corresponder con ecuación balanceada (¿Cómo debe dar la suma en *?)

8

1º Método. Aproximación a Etapa Determinante de la velocidad

Corresponde a todos los ejemplos vistos anteriormente:

- Velocidad del proceso determinada por la **etapa lenta**
- Etapas rápidas o equilibrios posteriores a esta, no cuentan
- Resolución: Introducir **algebraicamente** el equilibrio previo (si existe)



La velocidad está determinada por la etapa lenta

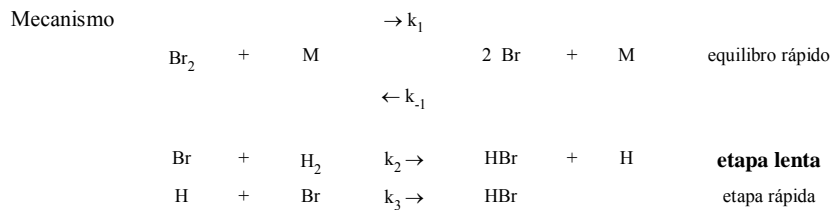
$$v \text{ lenta} = k_2 [Br^-] [H_2BrO_3^+]$$

Y equilibrio anterior = $\frac{k_1}{k_{-1}} = Keq = \frac{[H_2BrO_3^+]}{[BrO_3^-] [H^+]^2}$

Despejando: $v = k_2 [Br^-] Keq [BrO_3^-] [H^+]^2 = k' [Br^-] [H^+]^2 [BrO_3^-]$

Orden total 4: Lo cual no significa que cada etapa sea de orden 4 (o molecularidad 4) (improbable).
¿Molecularidad en cada etapa? (La determinante?)

Nota: Última etapa indicada **, seguramente está constituida por más etapas realmente (molecularidad?) 9



La velocidad determinada por la etapa lenta

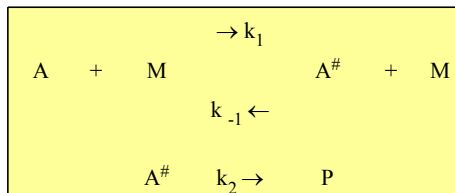
$$v = k_2 [Br] [H_2] \quad \text{y} \quad \frac{k_1}{k_{-1}} = Keq = \frac{[M] [Br]^2}{[Br_2] [M]} = \frac{[Br]^2}{[Br_2]}$$

Así, $v = k_2 \sqrt{Keq} [H_2] [Br_2]^{1/2} = k' [H_2] [Br_2]^{1/2}$ orden 3/2

Es decir, este método es aplicable cuando:

- Existe una etapa lenta determinante de la velocidad (cualquiera)
- Y Equilibrios rápidos **antes** de esa etapa determinante.

2º Método. Estado Estacionario (Eiring, (Qca. Gral.) Castellan (Fisico-Química))



¿Qué pasaría si?

- Si k_1 fuera pequeña, ésta es la determinante, luego v dado por $v_1 = k_1 [A] [M]$

- Si k_{-1} fuera grande, sería un equilibrio rápido: $k_1/k_{-1} = K_{eq} = [A^\#] / [A]$

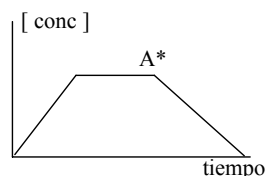
Y etapa determinante debería ser la segunda $v_2 = k_2 [A^\#] = k_2 K_{eq} [A]$

Método consiste en considerar todas las posibilidades, sin ninguna idea “a priori”

¿Pregunta clave?

Existen especies que disminuyen su [] y otras especies que aumentan su []

Pero, existen una o algunas especies que 1º aumentan su [], luego la mantienen (un lapso de tiempo dado) y finalmente decaen



“Clave” del método

se encuentra en el estudio de la variación de concentración de $[A^\#]$ o I crece desde 0, se mantiene y desaparece.

Para ella:

$v_{\text{formación de } A^\#} = v_{\text{eliminación de } A^\#}$
velocidad neta de $A^\# = 0$

Analice expresiones de las velocidades de formación y deformación de $A^\#$

R = solo se consumen , P = solo se forman, $A^\#$ o I = se consumen y se forman

En reacción anterior:

	(Formación, en k_1)	(Eliminación, en k_{-1})	(Eliminación, en k_2)	neto
$d[A^\#]/dt =$	$k_1 [A] [M]$	$- k_{-1} [A^\#] [M]$	$- k_2 [A^\#]$	= 0

Despejando: $k_1 [A] [M] = k_{-1} [A^\#] [M] + k_2 [A^\#]$ y reordenando: $k_1 [A] [M] = [A^\#] \{ k_2 + k_{-1} [M] \}$

v determinante, la **última, última:**

$$v = + \frac{d[P]}{dt} = k_2 [A^\#] = \frac{k_1 k_2 [A] [M]}{k_2 + k_{-1} [M]}$$

Ecuación general

Aplicando condiciones de borde, a esta ecuación general, se tienen 3 casos:

¿Orden?

1º caso: si $k_2 > k_{-1}$ determinante es k_1 (porque k_2 es rápida)

(matemáticamente. k_{-1} se desprecia)

$$v = + \frac{d[P]}{dt} = k_2 [A^\#] = \frac{k_1 k_2 [A] [M]}{k_2 + k_{-1} [M]} \approx k_1 [A] [M] \quad 2$$

2º caso: si $k_2 < k_{-1}$ determinante es k_2

(matemáticamente k_2 se desprecia)

$$v = + \frac{d[P]}{dt} = k_2 [A^\#] = \frac{k_1 k_2 [A] [M]}{k_2 + k_{-1} [M]} \approx k_2 K_{eq} [A] \quad 1$$

3º caso: si $k_2 \approx k_{-1}$ queda ecuación general

$$v = + \frac{d[P]}{dt} = k_2 [A^\#] = \frac{k_1 k_2 [A] [M]}{k_2 + k_{-1} [M]} \quad \text{¿?}$$

Tarea Intente este método, con algún problema anterior