



# CINÉTICA QUÍMICA

---

## Tema 6 – Cinética de Reacciones en disolución



## Contenido

- Velocidad de reacción
- Mecanismos de reacción
- Catálisis
- Teorías Cinéticas
- Reacciones en disolución

# Cinética de las Reacciones en Disolución Líquida

- Efecto del disolvente en la velocidad de reacción.
- Clasificación de reacciones en disolución.
- Reacciones controladas por difusión.
- Reacciones controladas químicamente.

## Efecto del disolvente en la velocidad de reacción

### Características:

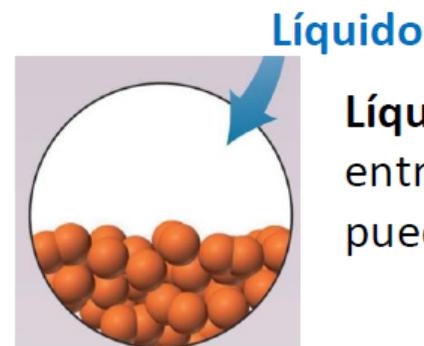
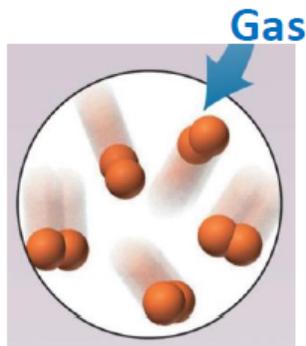
Existen interacciones entre las moléculas o iones participantes en la reacción y el disolvente. En general, las especies en disolución están solvatadas y su **grado de solvatación** dependerá de cuál sea el disolvente.

La presencia de iones o moléculas polares afectan a las fuerzas electrostáticas y depende de la **constante dieléctrica** del disolvente y de la **fuerza iónica** de la disolución.

La presencia del disolvente altera la frecuencia de las colisiones entre los reactivos, especialmente a las reacciones más rápidas y depende de los valores del **coeficiente de difusión** y de la **viscosidad**.

$$\eta_A D_A = \eta_B D_B$$

**Gas**, a presión baja:  
moléculas distantes,  
se mueven libremente  
entre colisiones.



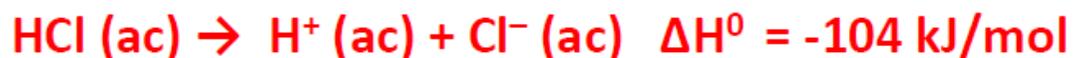
**Líquido:** poco espacio vacío  
entre las moléculas, no  
pueden moverse libremente.

**Efecto químico:** el disolvente actúa como reactivo o producto apareciendo en la ecuación estequiométrica, o como catalizador, apareciendo en la ecuación cinética aunque no en la ecuación estequiométrica.

**Efecto físico:** modifica la interacción entre las especies que reaccionan (solvatación de los reactivos, constante dieléctrica del disolvente, viscosidad del disolvente, la difusión de los reactivos, interacciones disolvente-reactivo, interacciones ion-disolvente, puentes de hidrógeno...).

**Ejemplo:** el efecto de solvatación para la formación de iones.

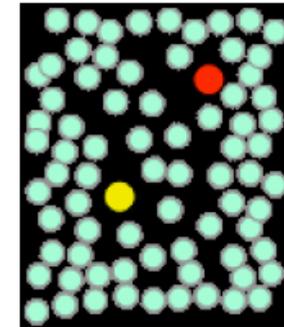
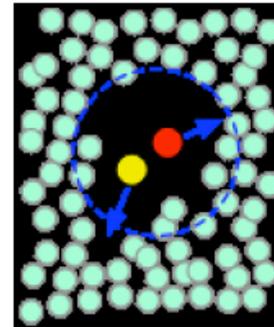
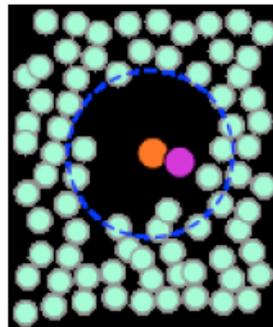
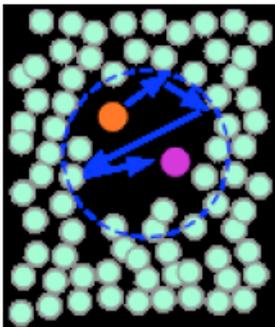
En fase gas y a temperatura ambiente, las reacciones entre iones son muy raras, sin embargo, en disolución las especies iónicas son muy frecuentes dependiendo del disolvente. Esto es debido a que el calor desprendido en la solvatación de los iones reduce bastante la energía requerida para la ionización, lo que hace que los iones sean más estables en disolución que en fase gas.



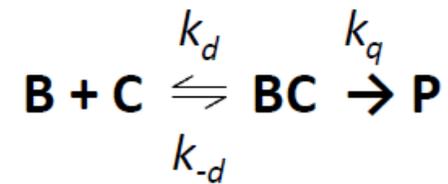
## En disolución:

El concepto de colisión aislada no tiene sentido, ya que si dos moléculas de soluto colisionan es probable que, antes de su separación, se produzcan una serie de colisiones sucesivas. Esto es debido a que las moléculas del disolvente forman una celda alrededor de los reactivos que hace que se mantengan juntos durante un tiempo y las colisiones son múltiples y sucesivas.

Los reactivos presentan colisiones múltiples sucesivas dentro de una **jaula de disolvente** (efecto celda), este hecho se denomina “encuentro”. Los reactivos se encuentran retenidos, favoreciendo el choque y por tanto la reacción. En contraste con las colisiones que ocurren entre especies que no interaccionan en la fase gaseosa. El número de colisiones por encuentro aumenta con la viscosidad del disolvente.

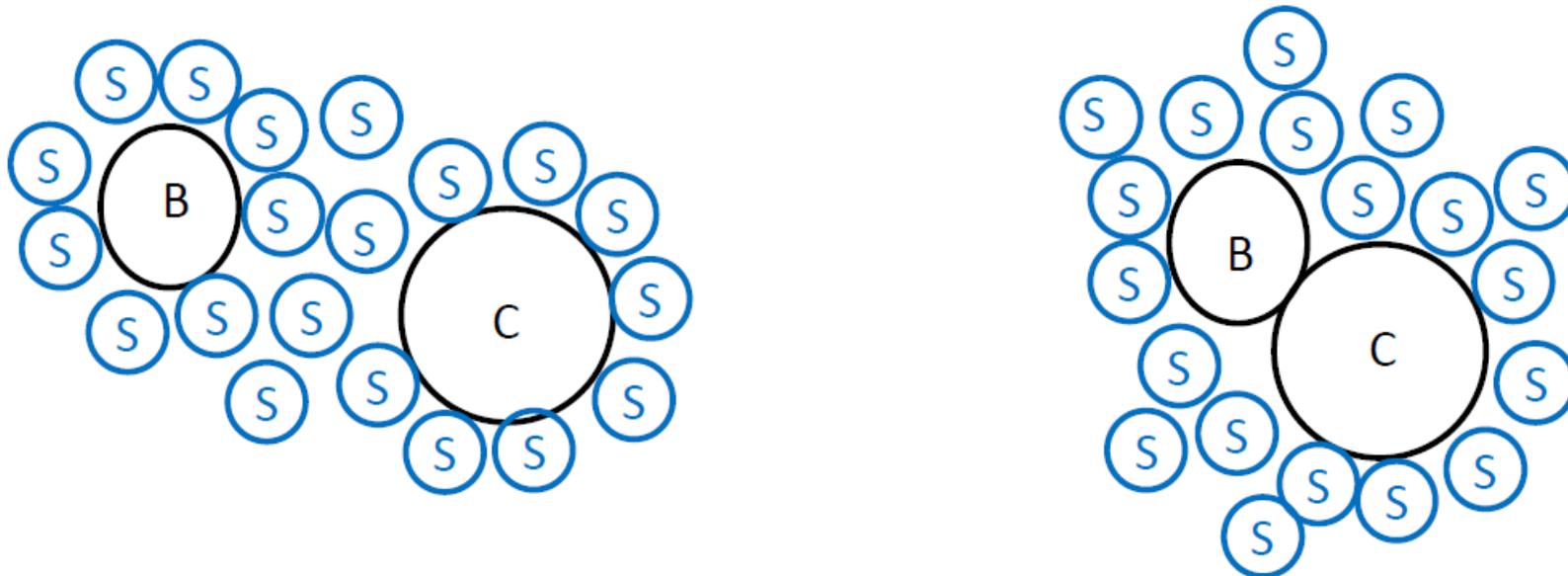


Reacción entre dos moléculas B y C:



Inicialmente están a gran distancia, rodeadas ambas por moléculas de disolvente (S), de manera que no hay interacción entre ellas.

Al cabo del tiempo, los reactivos se aproximan uno a otro bien *por difusión* o *por atracción electrostática* (si son iones). Cuando la distancia es lo suficientemente pequeña la interacción entre ellos es fuerte y se produce la colisión.



A diferencia de lo que ocurre en el gas, los dos reactivos quedan atrapados en la celda formada por las moléculas de disolvente, formando el par . En este complejo molecular, B y C sufren múltiples colisiones, entre ellas y con las moléculas de disolvente, produciéndose la reacción. Una vez formados los productos, estos se separan por difusión.

*En disolución cada encuentro entre B y C implica, por el efecto celda, de 20 a 200 colisiones antes de la separación por difusión fuera del celda.*



# Cinética de las Reacciones en Disolución Líquida

- Efecto del disolvente en la velocidad de reacción.
- Clasificación de reacciones en disolución.
- Reacciones controladas por difusión.
- Reacciones controladas químicamente.

## CLASIFICACIÓN DE REACCIONES EN DISOLUCIÓN

Reacción **elemental** en disolución: **B + C → productos**

Para que ocurra la reacción, ha de producirse un encuentro: **par de encuentro BC**:



$k_d$  está determinada por características difusionales de **B** y **C**

BC se puede romper sin que haya reacción, o bien resultará en productos **P**:



(2) es la reacción química propiamente dicha

Hipótesis estado estacionario (aee) :

$$\frac{d[BC]}{dt} = k_d [B][C] - k'_d [BC] - k_q [BC] = 0$$

$$k_d [B][C] = (k'_d + k_q) [BC] \quad \Longrightarrow \quad [BC] = \frac{k_d [B][C]}{k'_d + k_q}$$

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_q [BC] = \frac{k_q k_d [B][C]}{k'_d + k_q}$$

$$k = \frac{k_q k_d}{k'_d + k_q}$$

$$k = \frac{k_q k_d}{k'_d + k_q}$$

(a) Velocidad de separación de **BC** menor que la de formación de productos

$$k'_d \ll k_q$$

$$k = \frac{k_q k_d}{k_q} = k_d$$

Reacción controlada por difusión (o rápida)

(b) Más probable que **BC** se separe sin reaccionar a que lo haga

$$k'_d \gg k_q$$

$$k = \frac{k_q k_d}{k'_d} = k_q K_d$$

Reacción controlada químicamente o por activación (o lenta)

(c) Velocidad de reacción y de separación de **BC** del mismo orden de magnitud

$$k'_d \text{ mismo orden de magnitud } k_q$$

$$k = \frac{k_q k_d}{k'_d + k_q}$$

Reacción con control mixto

# Cinética de las Reacciones en Disolución Líquida

- Efecto del disolvente en la velocidad de reacción.
- Clasificación de reacciones en disolución.
- Reacciones controladas por difusión.
- Reacciones controladas químicamente.

## Reacciones controladas por Difusión



$$k'_d \ll k_q$$



$$k = \frac{k_q k_d}{k_q} = k_d$$

### Modelo de Smoluchowski, 1917

Moléculas que reaccionan: esferas que se mueven de manera Browniana en un fluido viscoso.

Reaccionan siempre que se aproximan cuando  $r_{BC} = r_B + r_C$

Se desprecian posibles fuerzas intermoleculares.

La velocidad de reacción es función de la velocidad de encuentros entre reactivos por unidad de volumen

### Reactivos NO IÓNICOS

$$k_d = 4\pi N_A (D_B + D_C)(r_B + r_C)$$

para  $B \neq C$

si  $B = C$  el factor es 2 en lugar de 4

## Reactivos IÓNICOS

$$k_d = 4\pi N_A (D_B + D_C)(r_B + r_C) \frac{W}{e^W - 1} \quad \text{para B distinto de C}$$

Interacciones coulombianas  
para disoluciones diluidas

$$W = \frac{z_B z_C e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r k_B T (r_B + r_C)}$$

$z_B$  y  $z_C$  = cargas de los reactivos

$e$  = carga del protón

$\epsilon_0$  = permitividad del vacío

$\epsilon_r$  = cte. dieléctrica del disolvente.

$k_B$  = cte. de Boltzmann

El término  $\frac{W}{e^W - 1}$  multiplica  $k_d$  por un factor de **2 a 10** para iones con cargas opuestas, y por un factor de **0.5 a 0.01** para iones con el mismo tipo de carga

$$k_d = 4\pi N_A (D_B + D_C)(r_B + r_C)$$

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_i}$$

Stokes-Einstein

$$k_d \cong 4\pi N_A (r_B + r_C) \frac{k_B T}{6\pi\eta} \left( \frac{1}{r_B} + \frac{1}{r_C} \right) = \frac{4}{6} \frac{N_A k_B T}{\eta} (r_B + r_C) \left( \frac{1}{r_B} + \frac{1}{r_C} \right)$$

$$k_d \cong \frac{2}{3} \frac{RT}{\eta} (r_B + r_C) \frac{r_B + r_C}{r_B r_C} = \frac{2}{3} \frac{RT}{\eta} \frac{(r_B + r_C)^2}{r_B r_C}$$

$B \neq C$ , ambos no iónicos

- Si las dos moléculas son de tamaño similar:  $r_B \cong r_C$

$$k_d \cong \frac{2}{3} \frac{RT}{\eta} \frac{(2r)^2}{r^2} = \frac{8}{3} \frac{RT}{\eta}$$

$B \neq C$ , ambos no iónicos

$$k_d \cong \frac{4}{3} \frac{RT}{\eta}$$

$B = C$ , no iónico

### Ejemplo:

En agua a 298 K,  $\eta = 8.9 \times 10^{-4} \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1} \rightarrow k_d \cong 7 \times 10^6 \text{ m}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$  ( $B \neq C$ )

# Cinética de las Reacciones en Disolución Líquida

- Efecto del disolvente en la velocidad de reacción.
- Clasificación de reacciones en disolución.
- Reacciones controladas por difusión.
- **Reacciones controladas químicamente.**

## Reacciones controladas Químicamente



$$k'_d \gg k_q$$



$$k = k_q K_d$$

La mayoría de las reacciones en disoluciones líquidas no están controladas por difusión y pertenecen a este grupo. Las  $k$  son menores que  $k_d$ , que se puede considerar un límite superior. En general, son reacciones lentas y resulta adecuado el uso de la Teoría del Estado de Transición. Usamos este modelo:



Esta reacción ocurre una vez que A y B están en la **misma celda del disolvente**; estaremos calculando  $k_q$

En fase GAS:

$$k_{\text{gas}} = \kappa \frac{k_B T}{h} K_C^\ddagger \cong \frac{k_B T}{h} K_C'^\ddagger$$

pero en hay que hacer el cálculo en **DISOLUCIÓN** (y las disoluciones en general **no son ideales**):

En una **disolución ideal**, la constante de equilibrio se define en función de las concentraciones:

$$K_C^{\neq} = \frac{[C^{\neq}]}{[A][B]} \quad K_C^{\neq 0} = \frac{[C^{\neq}] / c^0}{[A] / c^0 [B] / c^0} = K_C^{\neq} c^0$$

En condiciones de **no idealidad**, las concentraciones se sustituyen por **actividades**:

$$a_i = \frac{[i]}{c^0} \gamma_i \quad \gamma_i \text{ es el coeficiente de actividad en función de la molaridad}$$

$$K_a^{\neq 0} = \frac{a_{C^{\neq}}}{a_A a_B} = \frac{[C^{\neq}] / c^0}{[A] / c^0 [B] / c^0} \frac{\gamma_{C^{\neq}}}{\gamma_A \gamma_B} = K_C^{\neq 0} \frac{\gamma_{C^{\neq}}}{\gamma_A \gamma_B}$$

Por simplificar, se define:

$$K_\gamma = \frac{\gamma_{C^{\neq}}}{\gamma_A \gamma_B}$$

$$K_a^{\neq 0} = K_C^{\neq 0} K_\gamma$$

La constante de velocidad según la TEE se puede escribir en función de actividades:

$$k = \frac{k_B T}{h} K_C^{\neq} = \frac{k_B T}{h c^\circ} K_C^{\neq \circ} = \frac{k_B T}{h c^\circ} \frac{K_a^{\neq \circ}}{K_\gamma}$$

Se define un **estado de referencia donde  $\gamma = 1$**  para todos los componentes, la **disolución ideal (a dilución infinita)**

$$k_{id} = \frac{k_B T}{h c^\circ} \frac{K_a^{\neq \circ}}{K_\gamma} = \frac{k_B T}{h c^\circ} K_a^{\neq \circ}$$



$$k_{real} = \frac{k_{id}}{K_\gamma} = k_{id} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{C^\neq}}$$

Ecuación de Brønsted-Bjerrum

➤ Base para considerar los efectos del medio en la velocidad de reacción.

Ley de Debye-Hückel



➤ Se ha de saber de qué depende  $\gamma$

La desviación de la idealidad es grande, y la  $k_{real}$  depende de los iones en disolución.

## Modelo de Debye-Hückel (1923)

Se considera:

- Los iones como esferas rígidas
- El disolvente como un continuo con una constante dieléctrica constante
- La desviación de la idealidad es debida a interacciones de Coulomb
- Los iones en solución se encuentran rodeados de un exceso de iones de carga opuesta (atmósfera iónica), que limita su movimiento.

$$\ln \gamma_i = \frac{z_i^2 A I_m^{1/2}}{1 + B a I_m^{1/2}}$$

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i$$

Fuerza iónica (Lewis y Randall, 1921)

En disolución acuosa a **298 K** y **1 atm**, con  $a \cong 3\text{Å}$ , se obtiene:

$$\log \gamma_i = -0,510 z_i^2 \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} \quad I \leq 0.1 \quad I = \frac{I_m}{m^o}$$

Para disoluciones muy diluidas  $I < 0.01$ :

$$\log \gamma_i = -0,510 z_i^2 I^{1/2} \quad \text{Ley límite de Debye-Hückel}$$

Para disoluciones con  $I$  entre **0.1** y **0.5**:

$$\log \gamma_i = -0,510 z_i^2 \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0.3I \right]$$

En la práctica escala de concentraciones

$$\frac{m_i}{m^o} \cong \frac{C_i}{C^o} \Rightarrow I = \frac{I_m}{m^o} \cong \frac{I_C}{C^o}$$

$$I_C \equiv \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i$$

$$k_r = \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^\ddagger}} k_{id}$$

$$\log k_r = \log k_{id} + \log \gamma_A + \log \gamma_B - \log \gamma_{\ddagger}$$

Suponiendo válidas las condiciones de la ley límite de Debye-Huckel  $I < 0.01$

$$\log \gamma_i = -0,510 z_i^2 I^{1/2}$$

$$\log k_r = \log k_{id} - 0.51 I^{1/2} (z_A^2 + z_B^2 - z_{X^\ddagger}^2)$$

$z_{X^\ddagger}$

$$z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2 = -2z_A z_B$$

### EFFECTO SALINO PRIMARIO

$$\log k_r = \log k_{id} + 2A z_A z_B I^{1/2}$$

Representa la variación de la constante de reacción de una reacción entre iones en función de la fuerza iónica del medio.

Se puede comprobar al representar  $\log k_r/k_{id}$  vs  $I^{1/2}$  se obtiene una recta de pendiente  $2AZ_A Z_B = 1.020 Z_A Z_B$

Para  $I > 0.01$ , esta ecuación va perdiendo validez, pues hay que utilizar leyes más precisas que la límite Debye-Hückel.

$$I \leq 0.01 \quad \log k_r = \log k_{id} + 1.020 z_B z_A I^{1/2}$$

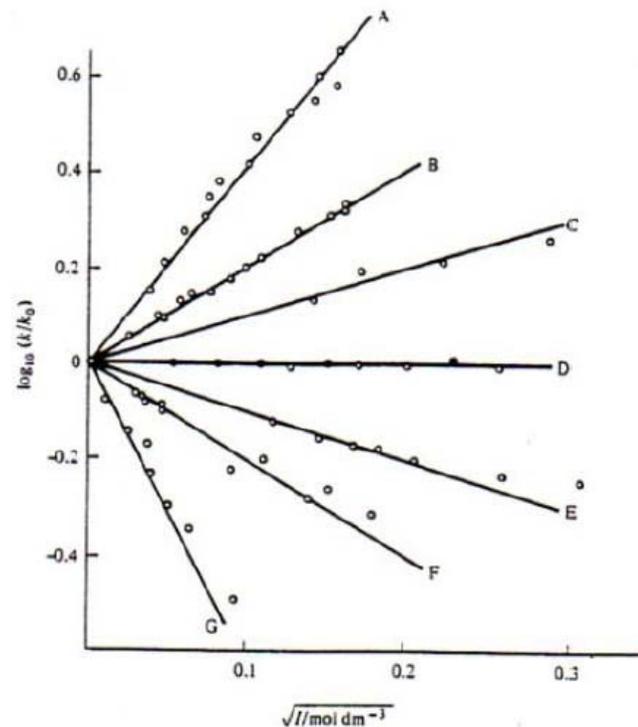
$$I \leq 0.1 \quad \log k_r = \log k_{id} + 1.020 z_B z_A \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}}$$

$$I = 0.1 - 0.5 \quad \log k_r = \log k_{id} + 1.020 z_B z_A \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0.3I \right]$$

Disoluciones acuosa  
a 298 K y 1 atm, con  $a \cong 3\text{\AA}$

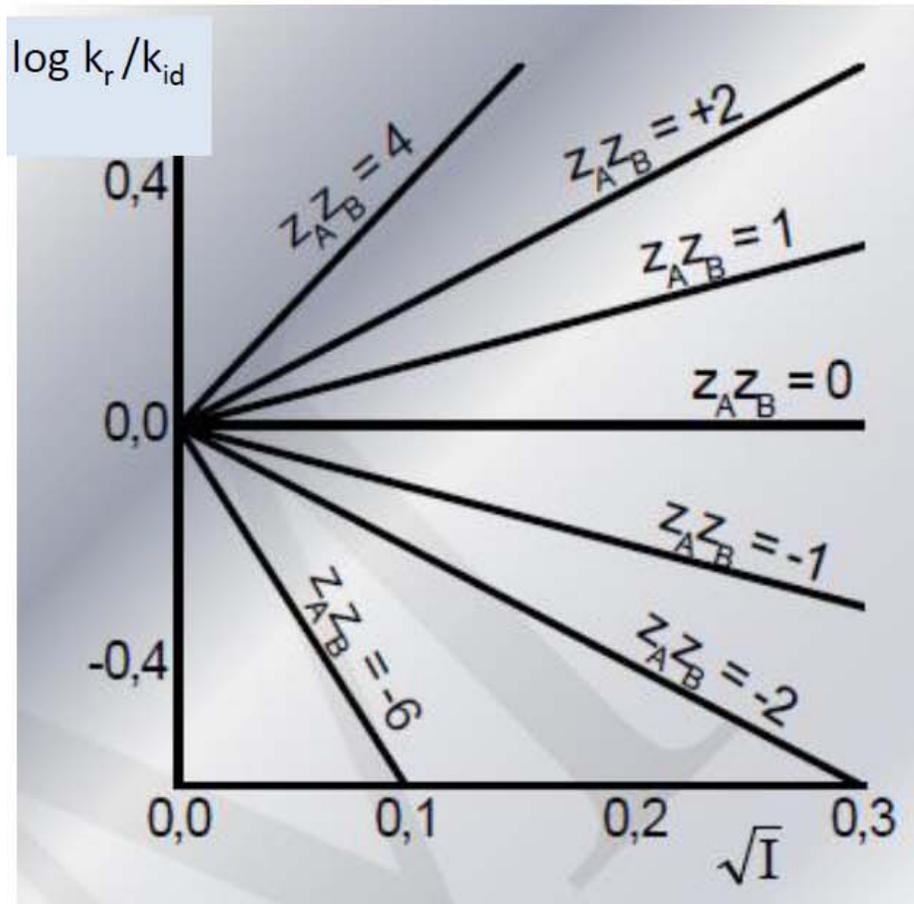
$\log k_r/k_{id}$  vs  $I^{1/2}$

para reacciones iónicas



- |   |   |                  |
|---|---|------------------|
| A | $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+} + \text{Hg}^{2+}$             | $(z_A z_B = 4)$  |
| B | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{I}^-$                              | $(z_A z_B = 2)$  |
| C | $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{NO}_2^- + \text{OH}^-$    | $(z_A z_B = 1)$  |
| D | $[\text{Cr}(\text{urea})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ (open circles) | $(z_A z_B = 0)$  |
|   | $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^-$ (closed circles)   | $(z_A z_B = 0)$  |
| E | $\text{H}^+ + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}_2$                     | $(z_A z_B = -1)$ |
| F | $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+} + \text{OH}^-$                | $(z_A z_B = -2)$ |
| G | $\text{Fe}^{2+} + \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)^{3-}$               | $(z_A z_B = -6)$ |

En la práctica las disoluciones reales se desvían del comportamiento ideal a concentraciones moderadas



Si  $z_A z_B$  tienen el mismo signo, la **pendiente es positiva** y la velocidad aumenta con la fuerza iónica.

Si  $z_A z_B$  tienen distinto signo la **pendiente es negativa** y la velocidad disminuye con la fuerza iónica.

Si uno de los reactivos es una molécula neutra, y la velocidad no depende de la fuerza iónica.