

UNIDAD 2

Efecto de la Temperatura en la Ecuación Cinética

Prof. Mario Rodriguez

C. E.: mrodriguez@uncu.edu.ar

C. E.: mhrodriguez31@gmail.com

Factores que Afectan la Velocidad de las Reacciones Químicas



$$\text{velocidad} = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta}$$

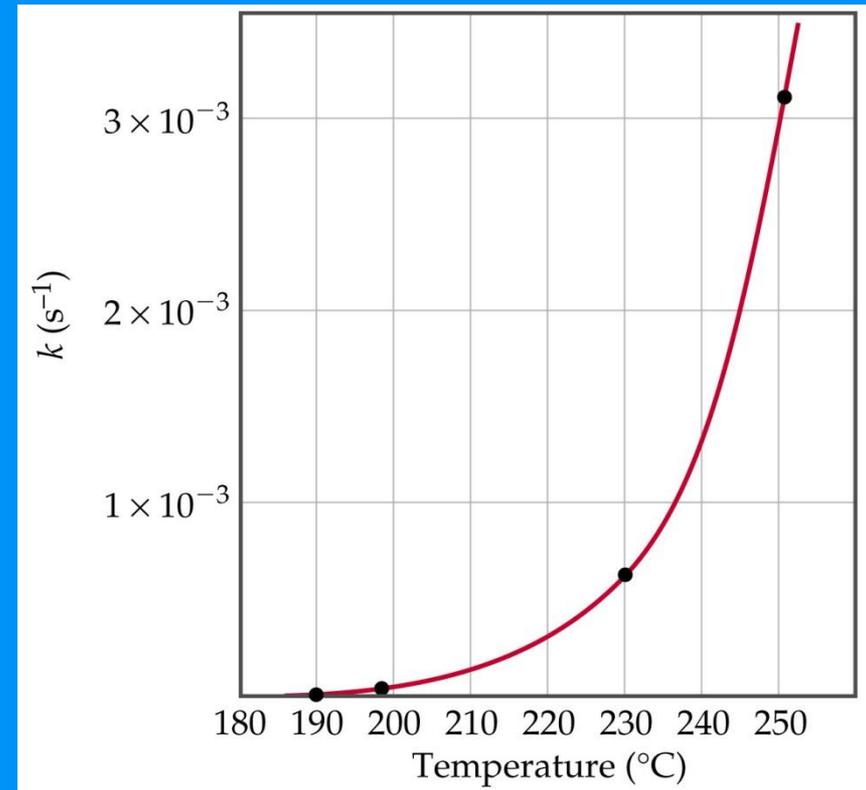


- ✓ Concentración
- ✓ Temperatura
- ✓ Catalizadores

- La Ley de velocidad muestra la dependencia con la concentración de los reactivos.
- La T y los catalizadores también modifican la velocidad de las reacciones químicas ¿En dónde están reflejados estos cambios en la ecuación de velocidad?

Velocidad de Reacción y Temperatura

- La velocidad de la mayoría de las reacciones depende fuertemente de la T.
- La mayoría de las reacciones se aceleran al aumentar la T.



Ecuación de Arrhenius

- Válida para una gran cantidad de reacciones en un rango limitado de T .

$$k(T) = A e^{-E_a/RT} \longrightarrow \ln(k(T)) = \ln(A) - E_a/RT$$

Factor de frecuencia

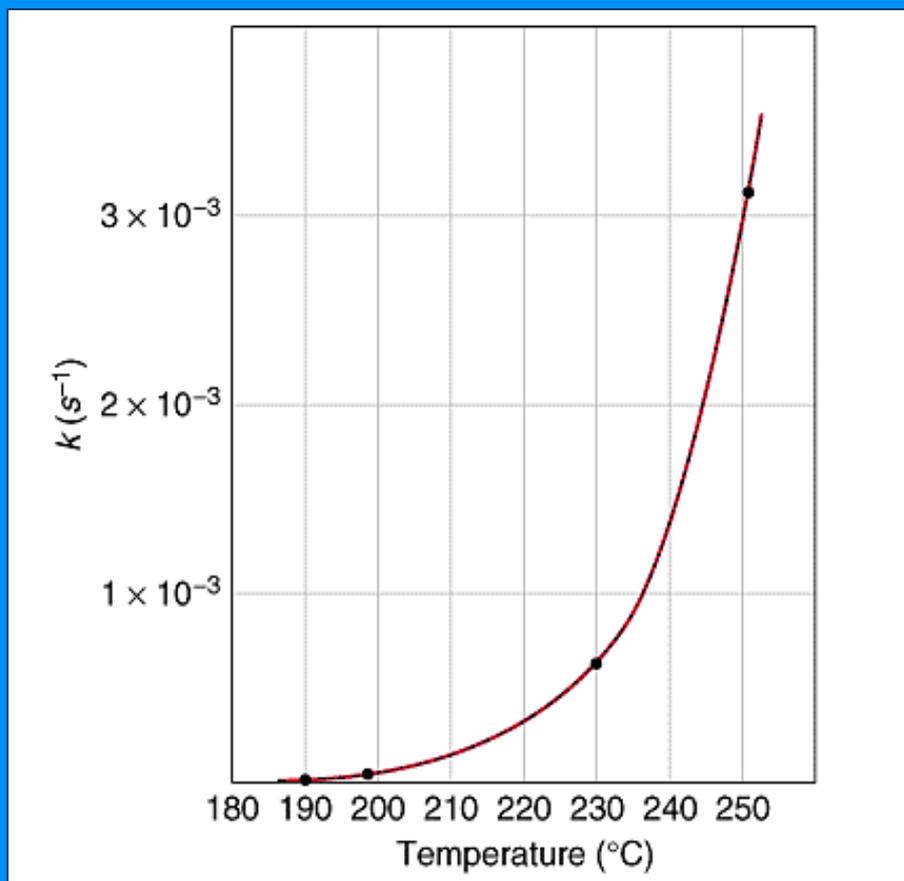
$$A \neq A(T)$$

Energía de activación

$$E_a \neq E_a(T)$$

Puede ser:
> 0 < que cero

Variación de la k de primer orden de la reacción de isomerización del acetonitrilo en función de la T.



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

Ecuación de Arrhenius
(empírica)

Efecto de la Temperatura sobre la Velocidad de Reacción

Ecuación de Arrhenius

Constante de velocidad

factor pre-exponencial o factor de frecuencia

factor exponencial o factor de Boltzmann

The diagram shows the Arrhenius equation $k = A e^{-E_a/RT}$ enclosed in a rectangular box. The letter 'A' is circled in red, and the exponential term $e^{-E_a/RT}$ is circled in blue. Three arrows point from text labels to these circled parts: a red arrow from 'Constante de velocidad' to 'A', a red arrow from 'factor pre-exponencial o factor de frecuencia' to 'A', and a blue arrow from 'factor exponencial o factor de Boltzmann' to the exponential term.

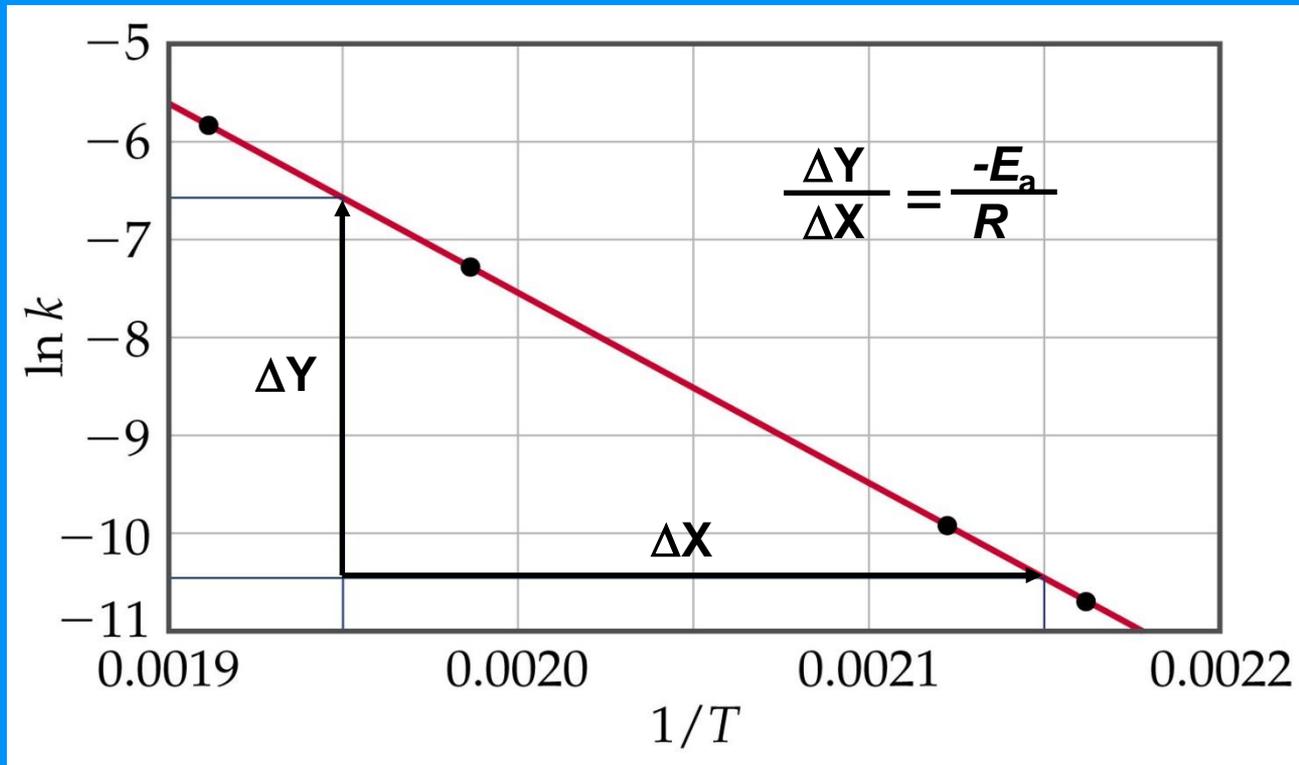
$$k = A e^{-E_a/RT}$$

E_a = energía de activación

R = constante de los gases

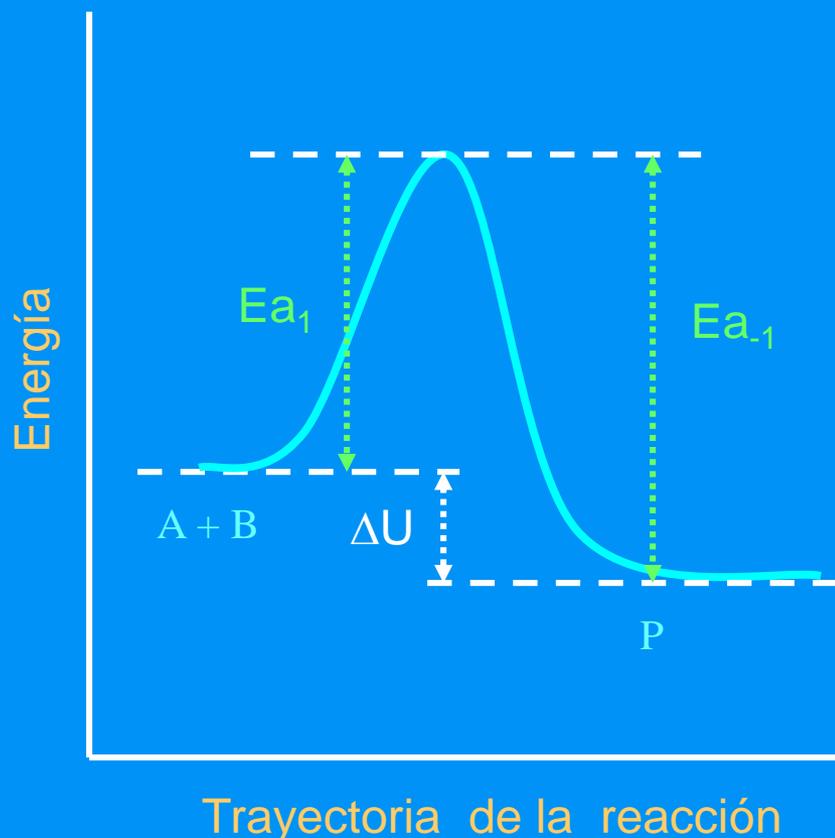
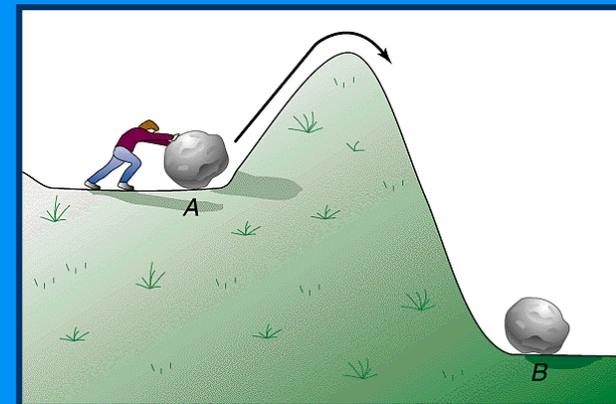
T = temperatura absoluta

Gráficos de Arrhenius



Energía de Activación (E_a)

Es la energía cinética mínima que deben alcanzar los reactivos para que la reacción sea efectiva y evolucione a los productos



E_{a_1} = E_a de la reacción directa

$E_{a_{-1}}$ = E_a de la reacción inversa

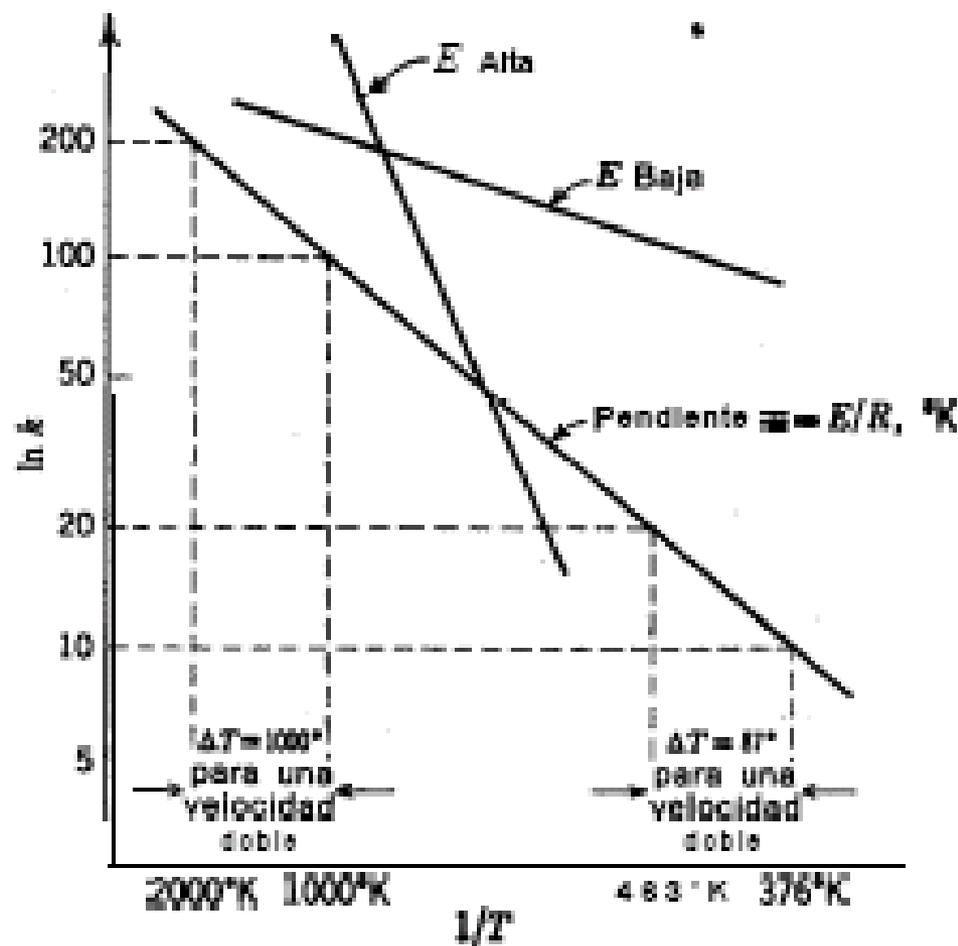
$$\Delta U = E_{a_1} - E_{a_{-1}}$$

(reacciones elementales)

¿Qué información nos brinda E_a ?

- $E_a > 0$ indica una reacción que se acelera al aumentar la T.
- $E_a < 0$ indica una reacción que se desacelera al aumentar la T.
- Cuanto mayor es E_a el cambio de k es más significativo.

Energía de activación y dependencia con la T



Esquema representativo de la influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción

E_a y Dependencia con la Temperatura

- 1- Si se cumple Arrhenius, se obtiene una recta.
- 2- Las reacciones con E_a grandes son muy sensibles a la T.
- 3- El efecto de la T sobre una reacción es mucho mayor a T baja.
- 4- De la ecuación de Arrhenius se deduce que el factor de frecuencia no es afectado por la T, para intervalos pequeño de T.

Relación Entre la Constante de Velocidad y la Constante de Equilibrio

Ecuación de Arrhenius

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

es análoga a:

Isocora de Van't Hoff

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

Para fases condensadas $\Delta H = \Delta U$

FACTOR DEPENDIENTE DE LA TEMPERATURA EN LA ECUACIÓN CINÉTICA

Dependencia de la T según la ecuación de Arrhenius:

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

Dependencia de la T desde un punto de vista termodinámico:



Viene dada por la ecuación de Van't Hoff:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H}{R T^2}$$

Como para la reacción analizada $K = [R]/[A] = k_1/k_2$

$$\frac{d(\ln k_1)}{dT} - \frac{d(\ln k_2)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\frac{d(\ln k_1)}{dT} = \frac{E_1}{RT^2}$$

$$\frac{d(\ln k_2)}{dT} = \frac{E_2}{RT^2}$$

Comparando las ecuaciones anteriores, obtenemos:

$$E_1 - E_2 = \Delta H$$

Teoría de Colisión y Velocidad de Reacción

Consideraciones Importantes

- ✓ Se aplica solamente a reacciones bimoleculares en fase gas.
- ✓ Los gases contienen un número muy grande de partículas, que pueden ser átomos o moléculas que están en movimiento aleatorio y continuo.
- ✓ La E_c promedio de las partículas no cambia con el tiempo siempre y cuando la T permanezca constante.
- ✓ La E de las partículas puede transferirse a través de colisiones.

Consideraciones Importantes

- ✓ La reacción se produce por colisión entre las moléculas de reactivo.
- ✓ Considera que las moléculas o átomos son esferas duras y que no hay interacciones intermoleculares. Las fuerzas de atracción y repulsión entre las diferentes partículas son despreciables.
- ✓ Las moléculas se moverán en caminos rectos cuyas direcciones cambiarán sólo cuando chocan entre sí o contra las paredes del recipiente.

Consideraciones Importantes

- ✓ Sólo la colisión entre A y B conduce a la reacción, entonces la velocidad total de colisión es para colisiones entre A y B.
- ✓ Las moléculas de A y B se aproximan con una velocidad relativa v_{AB} .
- ✓ La velocidad de colisión o frecuencia de colisión, v_{AB} , es proporcional al número de moléculas de A y B (N_A) por unidad de volumen (V), n_A y n_B :

$$v_{AB} \propto n_A n_B$$

$$v_{AB} = Z_{AB} n_A n_B$$

$$n_A = \frac{N_A}{V}$$

$$v_{AB} \propto n_A n_B$$

$$n_A = \frac{N_A}{V}$$

$$v_{AB} = Z_{AB} n_A n_B$$

Z_{AB} : es la constante de proporcionalidad, conocida como número de colisiones.

De la Teoría de las colisiones, se obtiene:

$$Z_{AB} = (r_A + r_B)^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu} \right)^{1/2}$$

k_B = Constante de Boltzmann

μ = Masa reducida

$$\mu = \left(\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right)$$

Teniendo en cuenta que,

$$v_{AB} = Z_{AB} n_A n_B$$

Reemplazando, se obtiene:

$$v_{AB} = (r_A + r_B)^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} n_A n_B$$

$$k = (r_A + r_B)^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2}$$

$$v_{AB} = (r_A + r_B)^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} n_A n_B$$

- ✓ La velocidad de colisión teórica calculada es mucho mayor que la velocidad de reacción experimental.
- ✓ No todas las colisiones son efectivas, debe haber algún factor que limita la efectividad de las colisiones que conducen a la reacción.
- ✓ Si todas las colisiones fueran 100% efectivas, la velocidad de la reacción sería igual a la frecuencia de colisión calculada.

- ✓ El factor adicional necesario para explicar la disminución de velocidades de las reacciones químicas es el término que contiene la E_a .
- ✓ La velocidad total de la reacción es igual a la velocidad total de colisiones, v_{AB} , modificada por el término exponencial de energía.

$$v_{AB} = Z_{AB} e^{-\frac{E_a}{RT}} n_A n_B$$

$$v_{AB} = (r_A + r_B)^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} e^{-\frac{E_a}{RT}} n_A n_B$$

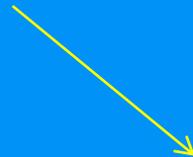
$$k_{(\text{calculada})} = Z_{AB} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Teoría de Colisión y Velocidad de Reacción

$$v_{AB} = (r_A + r_B)^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} e^{-\frac{E_a}{RT}} n_A n_B$$



EFEECTO DE LA TEMPERATURA.



$$Z_{AB} = (r_A + r_B)^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu} \right)^{1/2}$$

vs.

$$e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Ejemplos

Calcula el Z_{AB} cuando la temperatura de la reacción se incrementa de 500 K a 800 K.

Calcula el efecto de la temperatura sobre el término exponencial para una reacción en la cual la energía de activación es 45 kJ mol^{-1} , cuando la temperatura de la reacción se incrementa de 500 a 800 K.

Respuesta $Z_{(800\text{ K})}/Z_{(500\text{ K})} = 1,26$.

Respuesta $(\exp. 800\text{ K})/(\exp. 500\text{ K}) = 57,8$.

Conclusión: La temperatura tiene un efecto mucho más grande sobre el término exponencial, energía de activación, que sobre el número de colisiones.

Comparación de las Ecuaciones de la Teoría de Colisión con la de Arrhenius

Teoría de las colisiones

Ecuación de Arrhenius

$$k_{(calculada)} = Z_{AB} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

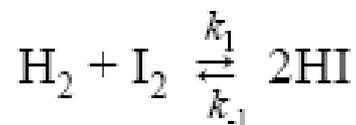
$$k_{obs} = A e^{-E_a/RT}$$

El factor A se calcula como:

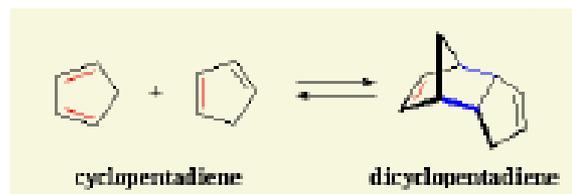
$$A = Z_{AB} = \left(8\pi K_B T / \mu\right)^{1/2} (r_A + r_B)^2$$



Buena correspondencia experimental para reacciones elementales entre moléculas sencillas



Dimerización de ciclopentadieno $A \approx 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ (experimental)
Teoría de las colisiones predice valores de $A \approx 10^{14} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$



Corrección de la Ecuación Obtenida por la Teoría de la Colisión

Esto requiere postular otro factor, conocido como el *factor de probabilidad o factor estérico*, el cual se define como la relación entre valor experimental y el valor teórico.

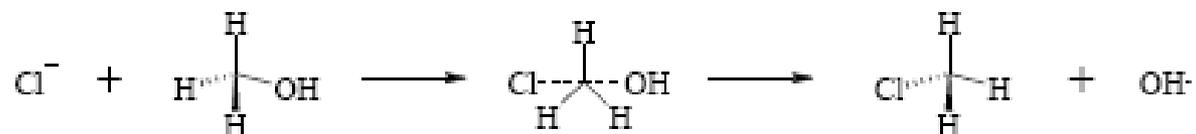
$$p = \left(\frac{A_{\text{obs.}}}{Z_{\text{AB(calc.)}}} \right)$$

De esta consideración resulta que el número de colisiones efectivas será considerablemente menor.

$$A_{\text{obs.}} = p Z_{\text{AB(calc.)}}$$

Factor de Probabilidad o Factor Estérico

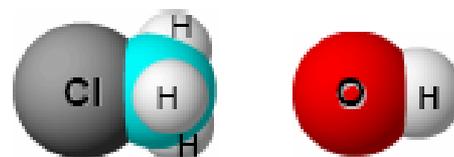
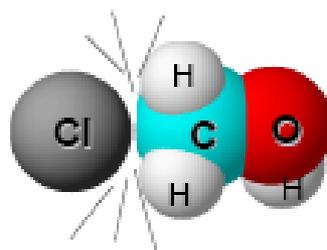
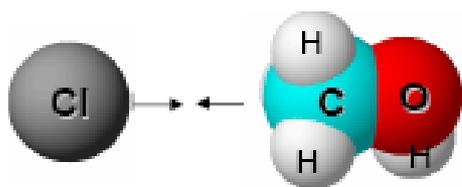
Orientación durante la colisión



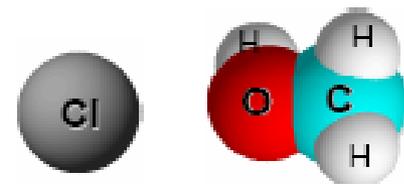
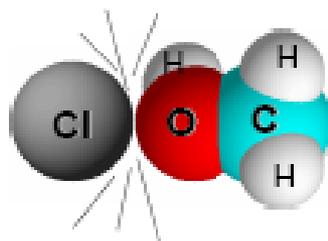
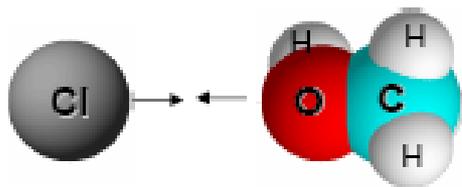
Antes de la colisión

Colisión

Después de la colisión



Colisión eficaz



Colisión ineficaz

Teoría de Colisión y Velocidad de Reacción

Resumiendo:

$$k_{\text{calc.}} = p Z_{\text{AB}} e^{(-E_a/RT)}$$

Z_{AB} : Frecuencia de colisiones, número de colisiones *por cm³/s*.

$$Z_{\text{AB}} = (r_{\text{A}} + r_{\text{B}})^2 \left(\frac{8\pi k_{\text{B}} T}{\pi\mu} \right)^{1/2}$$

p : Factor estérico, el cual toma en cuenta el hecho que en la colisión las moléculas deben estar orientadas de forma adecuada para que ocurra la reacción.

$$e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Considera la fracción de moléculas que tiene la *energía de activación* suficiente para que la reacción tenga lugar.

La Teoría del Estado de Transición

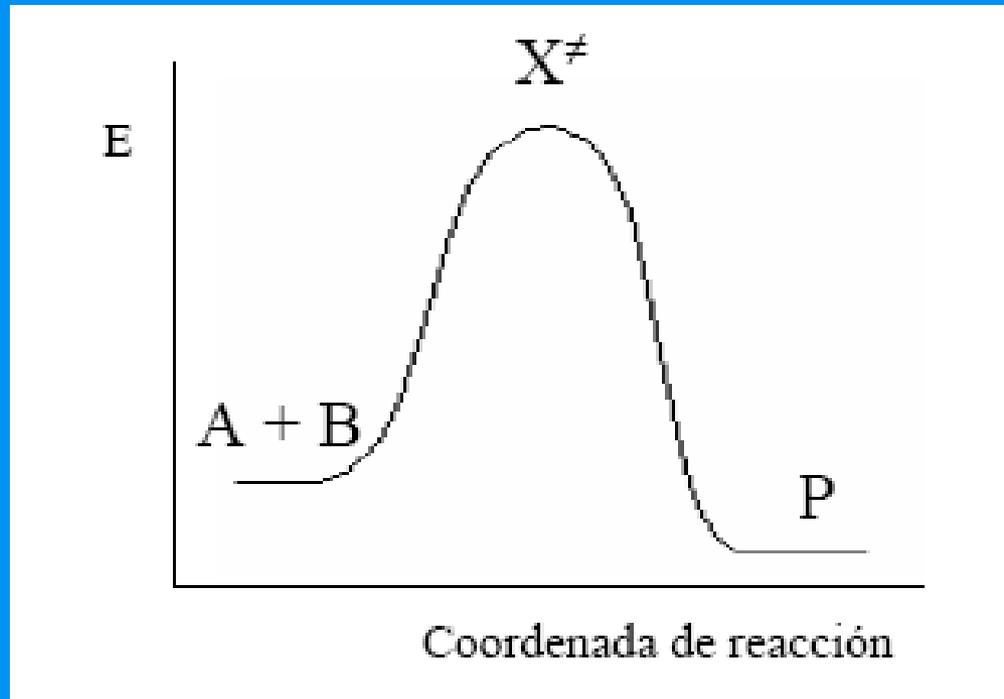
● Puede deducirse de dos formas:

- Termodinámica: Eyring. Es la demostración más intuitiva y la más sencilla.
- Dinámica: Wigner. Es la demostración más correcta y muestra claramente las limitaciones de la teoría.

La Teoría del Estado de Transición

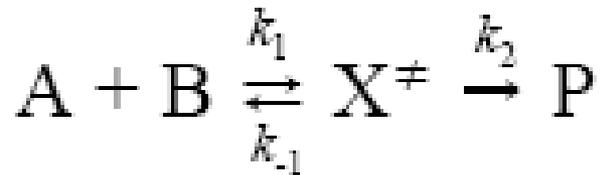
Postulados:

- La reacción tiene lugar cuando las moléculas chocan entre si.
- Se forma un complejo activado (complejo del estado de transición) de energía relativamente alta.



La Teoría del Estado de Transición

- Los reactivos están siempre en equilibrio con el complejo del estado de transición. Esta hipótesis constituye la parte fundamental de esta teoría y es la diferencia con la Teoría de las Colisiones.



$$k_1[A][B] = k_{-1}[X^\ddagger]$$

- La velocidad de formación de producto es igual a la concentración de complejo activado en la cima de la barrera de energía multiplicada por una constante.

$$velocidad = k_2[X^\ddagger]$$

La Teoría del Estado de Transición

- Bajo la suposición de equilibrio entre los reactivos y el complejo activado, a partir de la expresión de la constante de equilibrio podemos obtener la concentración de $[X^\ddagger]$.

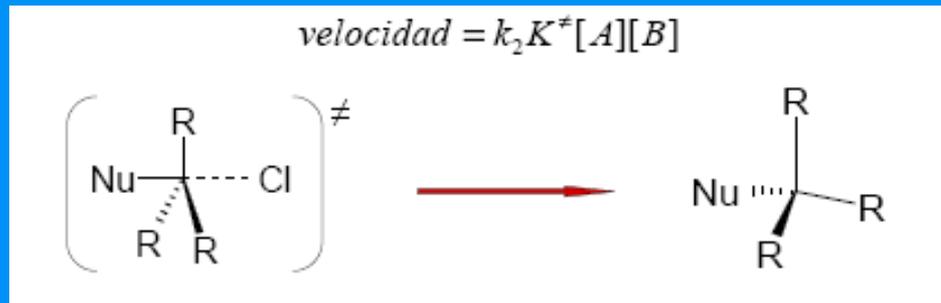
$$K^\ddagger = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[X^\ddagger]}{[A][B]} \quad [X^\ddagger] = K^\ddagger[A][B]$$

- Por lo tanto, podemos escribir la ecuación de velocidad como:

$$\text{velocidad} = k_2 K^\ddagger [A][B]$$

La Teoría del Estado de Transición

Definición de k_2 :



Si cada complejo activado que se forma se disocia para dar productos, entonces $k_2 = \nu$.

ν = frecuencia de vibración asociada con el enlace C-Cl.

Es posible que el complejo activado regrese hacia los reactivos, por lo que sólo una fracción de los complejos activados dará lugar a productos.

Para tener en cuenta esta posibilidad se incluye un término referido como coeficiente de transmisión, κ en la definición de k_2 .

$$k_2 = \kappa \nu$$

La Teoría del Estado de Transición

$$velocidad = \kappa \nu K^\ddagger [A][B]$$

La termodinámica estadística define la frecuencia como:

$$\nu = \frac{\kappa_B T}{h}$$

$$velocidad = \frac{\kappa \kappa_B T}{h} K^\ddagger [A][B]$$

Por lo que de acuerdo con la Teoría del Estado de Transición, la constante de velocidad está dada por la expresión:

$$k = \frac{\kappa \kappa_B T}{h} K^\ddagger$$

La Teoría del Estado de Transición

$$k = \frac{\kappa \kappa_B T}{h} K^\ddagger$$

El coeficiente de transmisión, κ , no tiene unidades.

$$\frac{\kappa_B T}{h} = \frac{1.380658 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} 298 \text{ K}}{6.626075 \times 10^{-34} \text{ Js}} = \text{s}^{-1}$$

Para que las unidades sean las mismas a ambos lados de la ecuación se añade el término M^{1-m} . Donde: M, es la molaridad y m, la molecularidad de la reacción.

$$k = \frac{\kappa \kappa_B T}{h} K^\ddagger (M^{1-m})$$

La Teoría del Estado de Transición

$$k = \frac{\kappa k_B T}{h} K^\ddagger$$

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger$$

$$K^\ddagger = e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

La constante de velocidad se puede escribir como:

$$k = \frac{\kappa k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

La Teoría del Estado de Transición

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$$

La ecuación de velocidad se puede representar como:

$$k = \frac{\kappa K_B T}{h} e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT} = \frac{\kappa K_B T}{h} e^{\Delta S^{\ddagger}/R} e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT}$$

ΔS^{\ddagger} y ΔH^{\ddagger} corresponden a la entropía y entalpía molar estándar, respectivamente.

$$\underbrace{\frac{\ln k}{T}}_y = \underbrace{\ln \frac{\kappa K_B}{h} + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}}_b - \underbrace{\frac{\Delta H^{\ddagger}}{R}}_{mx} \frac{1}{T}$$

Comparación de las Teorías

ECUACIÓN DE ARRHENIUS



$$k = A e^{-E_a/RT}$$

TEORIA DE LAS COLISIONES



$$k_{calc} = pZ_{AB} \exp(-E_a/RT)$$

TEORIA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN



$$k = \frac{\kappa K_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT}$$

Comparando las tres teorías y asumiendo que $\Delta H^\ddagger = E_a$ se tiene:



$$A = pZ_{AB} = \frac{\kappa K_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R}$$