

# Repaso de Reacciones no elementales y mecanismos de reacción



**CAROLINA MONTERO C, PHD  
UNIDAD DE TITULACION ESPECIAL  
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA**

# Reacciones no elementales

- Reacción que transcurre en varias etapas elementales secuenciales (que conforman el mecanismo de la reacción) en las que aparecen varios intermedios de reacción, y que concluye en la formación de productos
- La suma de las etapas individuales es la reacción global
- El mecanismo de reacción debe ser corroborado experimentalmente ya que pueden existir varios mecanismos que expliquen la reacción de estudio

# Productos intermedios



- Son muy reactivos
- Existen en concentraciones muy bajas
- Su vida es muy corta

## Naturaleza de los productos intermedios

- Radicales libres: átomos o grupos atómicos con electrones desapareados
- Iones: átomos, moléculas o grupos atómicos cargados eléctricamente
- Moléculas muy reactivas
- Complejos de transición: iones inestables de moléculas que pueden descomponerse para dar productos o bien volver a formar moléculas en estado normal

# En relación a la formación de intermedios



- Los intermedios corresponden a los mínimos de la curva de energía
- El tiempo de vida de estos intermedios depende de la profundidad de este mínimo. A mayor profundidad mayor tiempo de vida
- En una reacción con varias etapas, se forma un complejo activado en cada una de ellas (representados por los máximos de energía y con una vida extremadamente corta)

# ETAPA CONTROLANTE o LIMITANTE



- La etapa controlante o limitante de un mecanismo de reacción:
- Es la etapa más lenta de entre las que componen el mecanismo
- Su velocidad de reacción será la velocidad de la reacción global (el resto de las etapas son mucho más rápidas y estarán en el equilibrio)
- Una reacción nunca puede ocurrir más rápido que su etapa más lenta

**$\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2$ ; Reacción global**

**$2\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_3$ ; Reacción elemental LENTA**

**$\text{NO}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CO}_2$ ; Reacción elemental RÁPIDA**

- ✓ La reacción global es la suma de las dos etapas elementales
- ✓  $\text{NO}_3$  es un intermedio de reacción y generalmente no se puede cuantificar
- ✓ En la etapa controlante (más lenta) intervienen dos moléculas de  $\text{NO}_2$

$$-r_{\text{NO}_2} = -r_{\text{CO}} = kC_{\text{NO}_2}^2$$

La ecuación cinética de una reacción no elemental debe estar definida únicamente en función de las especies que aparecen en la reacción global



La determinación de la ecuación cinética de una reacción que ocurre a través de varias etapas es puede ser más compleja, ya que en la ecuación cinética de la reacción controlante aparece el término de concentración correspondiente a algún producto intermedio

# ESTRATEGIAS PARA DETERMINACIÓN DE LA ECUACIÓN CINÉTICA

- ✓ Planteamiento de los posibles mecanismos de la reacción de estudio que implican la formación y subsecuente desaparición de una o varias especies intermedias
- ✓ Utilización de herramientas (métodos simplificados) para la deducción de ecuaciones cinéticas
  - ✓ Hipótesis de estado estacionario
  - ✓ Hipótesis de etapas en equilibrio
- ✓ Comparación de las curvas experimentales con las correspondientes a la ecuación cinética deducida



# HIPÓTESIS DE ESTADO ESTACIONARIO



- Los mecanismos de reacción consideran frecuentemente la existencia de compuestos intermedios
- Debido a su alta reactividad, tras su formación se consumen rápidamente en otras etapas y su concentración en el medio de reacción es muy baja



**La aproximación del estado estacionario supone que la concentración no varía con el tiempo**

La velocidad de formación es igual a la de desaparición

**Si B es el intermedio**

$$\frac{dC_B}{dt} = 0 = \sum_{\text{formación}} r_B - \sum_{\text{desaparición}} r_B$$

# HIPÓTESIS DE ETAPAS EN EQUILIBRIO

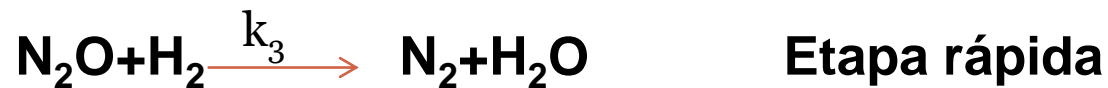
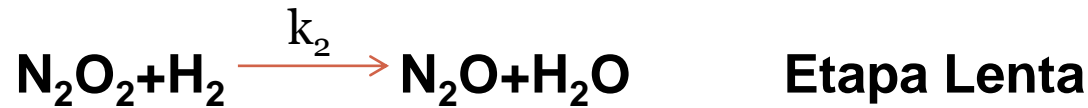


- La consideración de la reversibilidad en las diferentes etapas de un mecanismo supone la introducción de las ecuaciones cinéticas correspondientes a las reacciones inversas y aumenta la complejidad de la resolución
- En mecanismos donde se consideran etapas reversibles que se producen a una velocidad elevada con relación a otras, es habitual utilizar la aproximación de que la etapa se encuentra en equilibrio químico
- Esto permite relacionar directamente las concentraciones de reactivos y productos entre sí mediante la constante de equilibrio correspondiente

Experimentalmente se ha determinado que la ecuación cinética de la reducción de NO con hidrógeno es ( Ec.1)  
A partir del mecanismo de reacción postulado comprobar que la ecuación cinética de esta reacción no elemental coincide con la encontrada de forma experimental

$$r = kC_{\text{NO}}^2 C_{\text{H}_2}$$

Ecn. 1



- ✓ La etapa controlante determina la ecuación cinética de la reacción global, y en ella aparece la concentración del intermedio  $\text{N}_2\text{O}_2$
- ✓ Es necesario re-formular la ecuación cinética eliminando este término
- ✓ Para ello aplicaremos la hipótesis del estado estacionario
- ✓ Esta simplificación asume que la velocidad de formación de este compuesto y la velocidad de desaparición es nula

# Ecuación cinética de la etapa controlante = Ecuación cinética de la reacción global



Este término debe ser eliminado de la ecuación cinética

APLICACIÓN DE LA HIPÓTESIS DEL ESTADO ESTACIONARIO PARA  $N_2O_2$

$$r_{N_2O_2} = k_1 C_{NO}^2 - k_{-1} C_{N_2O_2} - k_2 C_{N_2O_2} C_{H_2} = 0$$
$$C_{N_2O_2} = \frac{k_1 C_{NO}^2}{k_{-1} + k_2 C_{H_2}} \xrightarrow{k_2 \ll k_{-1}} C_{N_2O_2} = \frac{k_1 C_{NO}^2}{k_{-1}}$$

$$-r_{\text{NO}} = k_2 C_{\text{N}_2\text{O}_2} C_{\text{H}_2} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} C_{\text{NO}}^2 C_{\text{H}_2} = k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{H}_2}$$

$$k = k_2 (k_1 / k_{-1})$$

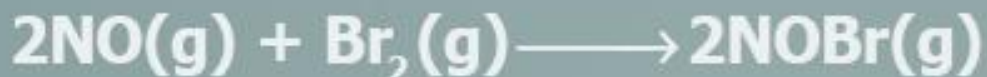
$$r = k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{H}_2}$$

DEMOSTRAMOS QUE ESTABA  
CORRECTA LA ECUACION DE  
VELOCIDAD

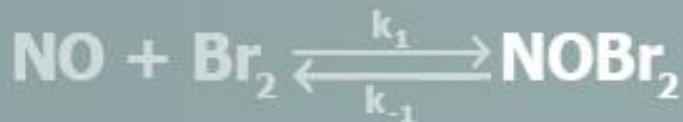
Experimentalmente se ha determinado que la ecuación cinética de la reacción de NO con bromo molecular es ( Ec. 2 )

A partir del mecanismo de reacción postulado comprobar que la ecuación cinética de esta reacción no elemental coincide con la encontrada de forma experimental

$$r = k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{Br}_2} \quad \text{Ecn. 1}$$



Reacción global



1. Etapa reversible rápida



2. Etapa lenta



## Ecuación cinética de la etapa controlante = Ecuación cinética de la reacción global

$$r = k_2 C_{\text{NOBr}_2} C_{\text{NO}}$$

Este término debe ser eliminado de la ecuación cinética

### APLICACIÓN DE LA HIPÓTESIS DEL ESTADO ESTACIONARIO

$$r_{\text{NOBr}_2} = k_1 C_{\text{NO}} C_{\text{Br}_2} - k_{-1} C_{\text{NOBr}_2} - k_2 C_{\text{NOBr}_2} C_{\text{NO}} = 0$$

$$C_{\text{NOBr}_2} = \frac{k_1 C_{\text{NO}} C_{\text{Br}_2}}{k_{-1} + k_2 C_{\text{NO}}}$$

La aplicación de la hipótesis del estado estacionario para el intermedio NOBr requiere analizar en qué reacciones se forma este compuesto y en qué reacciones se descompone

$$-r_{\text{NO}} = k_2 C_{\text{NO}}^2 C_{\text{Br}_2} \quad C_{\text{NOBr}} = \frac{k_1 C_{\text{NO}} C_{\text{Br}_2}}{k_{-1} + k_2 C_{\text{NO}}}$$

$$-r_{\text{NO}} = k_2 C_{\text{NOBr}} C_{\text{NO}} = k_2 \frac{k_1 C_{\text{NO}} C_{\text{Br}_2}}{k_{-1} + k_2 C_{\text{NO}}} C_{\text{NO}}$$

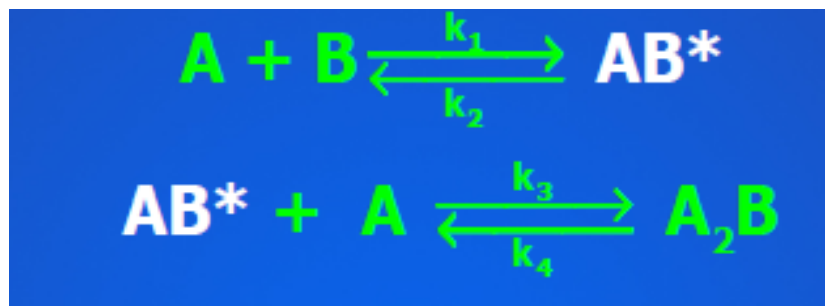
$$\xrightarrow{k_2 \ll k_{-1}} -r_{\text{NO}} = k_2 \frac{k_1 C_{\text{NO}} C_{\text{Br}_2}}{k_{-1}} C_{\text{NO}} = k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{Br}_2}$$

$$k = k_2 (k_1 / k_{-1})$$

$$r = k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{Br}_2}$$

DEMOSTRAMOS QUE ESTABA  
CORRECTA LA ECUACION DE  
VELOCIDAD

Deducir la ecuación cinética de la reacción  $2A + B \rightarrow A_2B$  que transcurre según el siguiente mecanismo



$$k_1 C_A C_B - k_2 C_{AB^*} - (k_3 C_{AB^*} C_A - k_4 C_{A_2B}) = 0$$

$$k_1 C_A C_B - k_2 C_{AB^*} - k_3 C_{AB^*} C_A + k_4 C_{A_2B} = 0$$

$$C_{AB^*} = \frac{k_1 C_A C_B + k_4 C_{A_2B}}{k_2 + k_3 C_A}$$



$$r_{A_2B} = k_3 C_{AB^*} C_A - k_4 C_{A_2B}$$

$$r_{A_2B} = \frac{k_1 k_3 C_A^2 C_B - k_2 k_4 C_{A_2B}}{k_2 + k_3 C_A}$$

$$r_{A_2B} = \frac{k_1 k_3 C_A^2 C_B}{k_2 + k_3 C_A}$$

$k_4 \ll k_1$  y  $k_3$

$$r_{A_2B} = \frac{(k_1 k_3 / k_2) C_A^2 C_B}{1 + (k_3 / k_2) C_A} = \frac{k C_A^2 C_B}{1 + k' C_A}$$

El siguiente paso sería confirmar a partir de datos experimentales si la ecuación cinética propuesta coincide con la ecuación cinética determinada experimentalmente.

Si esto no fuera así, habría que dentro del mecanismo propuesto realizar otras suposiciones con respecto al valor relativo de las constantes cinéticas implicadas o proponer un nuevo mecanismo y deducir la ecuación cinética correspondiente

- Conjunto de reacciones elementales describen la transformación de reactivos en intermedios y como estos a sus vez intervienen en la formación de productos
- Los intermedios frecuentemente son reactivos y productos adsorbidos pero también pueden ser compuestos intermedios adsorbidos
- La reacción global, se debe poder obtener mediante una suma o combinación lineal de las etapas elementales de manera que se eliminen los intermedios

- El objetivo práctico al proponer un mecanismo de reacción es poder contar con una expresión cinética teórica que reproduzca los datos experimentales
- *La naturaleza* siempre buscará el camino más sencillo; por lo que se sugiere que el mecanismo propuesto también lo sea
- Más sencillo  $\neq$  menos reacciones elementales; sino el menor número de reacciones factibles,  $\rightarrow$  se formen y/o rompan muy pocos enlaces por etapa elemental y que sean posibles de acuerdo a requerimientos energéticos



- Es poco probable que se produzcan reacciones elementales en las que reacciones 3 o 4 especies y que además se formen o rompan varios enlaces
- Un mecanismo permitirá describir correctamente los datos experimentales, sin embargo no podemos asegurar categóricamente que la reacción sigue esos pasos
- Los coeficientes estequiométricos de las reacciones elementales de un mecanismo de reacción **SI** corresponden al orden de reacción respecto a cada reactivo, y en caso de reacciones reversibles de cada producto