

REACCIONES COMPLEJAS

Hasta ahora hemos considerado reacciones que incluyen un solo paso, sin embargo, la mayoría de los procesos son complejos, e.d., están constituidos por varias reacciones acopladas, que se pueden dividir en:

- 1. Reacciones reversibles u opuestas***
- 2. Reacciones consecutivas***
- 3. Reacciones paralelas***
- 4. Reacciones mixtas***

Se examinarán métodos para determinar las soluciones analíticas exactas para la dependencia de las concentraciones en el tiempo de especies presentes en reacciones complejas.

Dado que es difícil obtener soluciones exactas para muchas reacciones complejas, se emplean tratamientos aproximados, como el método del estado estacionario o de pseudo-primer orden.

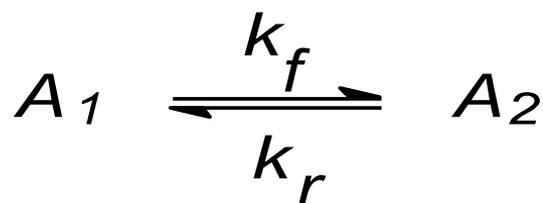
Otros dos métodos que se utilizan ampliamente para resolver sistemas de ecuaciones cinéticas son los métodos de transformadas de La Place y del determinante.

Sin embargo, cuando no se pueden obtener soluciones analíticas directamente o utilizando un método aproximado, generalmente es posible una solución numérica.

Reacciones reversibles

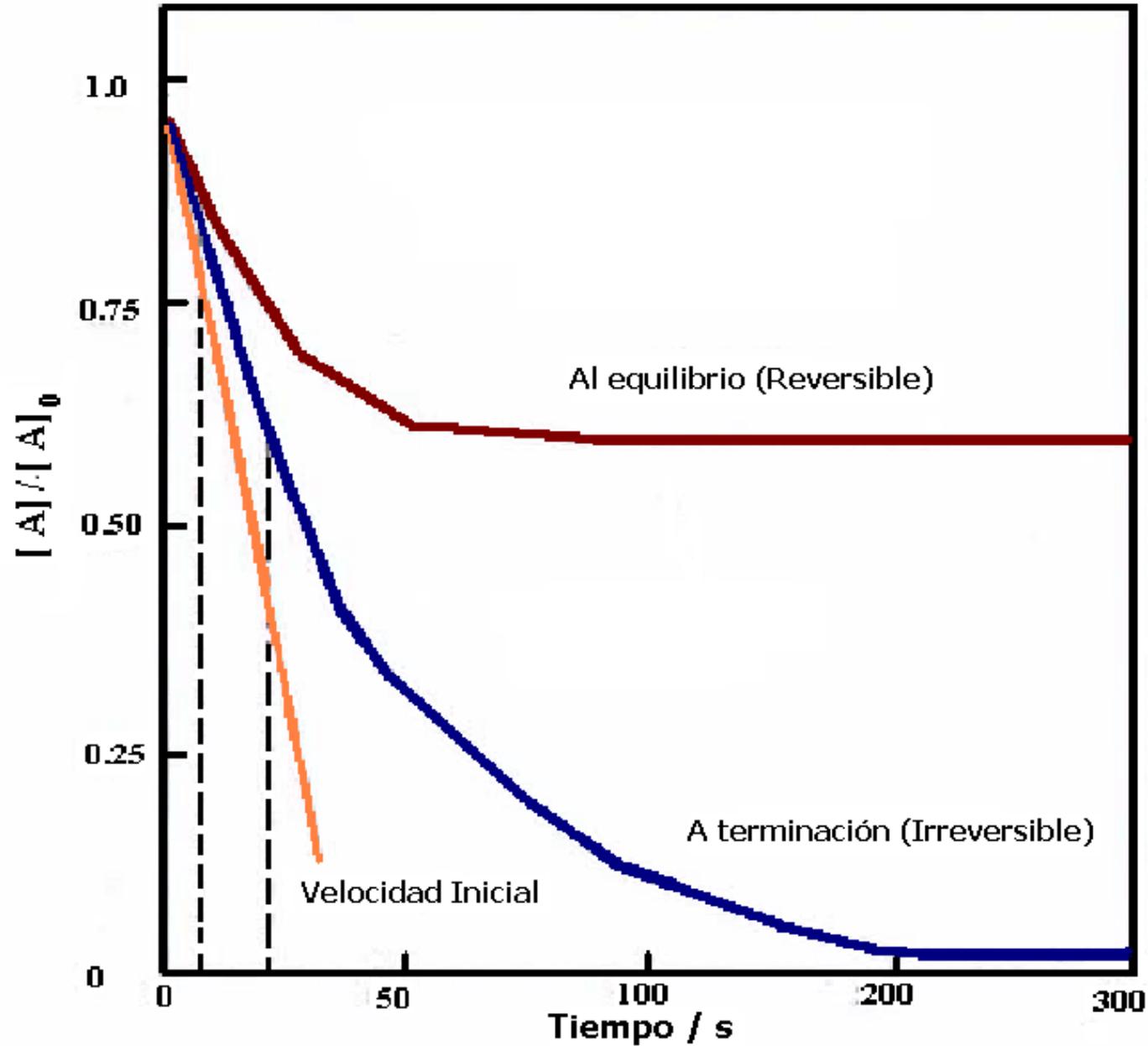
Reacciones reversibles u opuestas aquéllas en que los productos de la reacción inicial pueden generar nuevamente la sustancia original.

Un ejemplo es la isomerización cis-trans del 1,2-dicloroetano:



Se puede ver que la reacción es de primer orden en cada uno de los reactivos.

Gráfica de concentración en función del tiempo



$$\begin{aligned} -\frac{d[A_1]}{dt} &= k_f[A_1] - k_r[A_2] \\ -\frac{d[A_2]}{dt} &= k_r[A_2] - k_f[A_1] \end{aligned} \quad (63)$$

Si se aplica la ley de la conservación de la masa:

$$[A_1]_0 + [A_2]_0 = [A_1] + [A_2] \quad (64)$$

Despejando:

$$[A_2] = [A_1]_0 + [A_2]_0 - [A_1] \quad (65)$$

Sustituyendo (65) en (63):

$$-\frac{d[A_1]}{dt} = k_f[A_1] - k_r([A_1]_0 + [A_2]_0 - [A_1]) \quad (66)$$

$$-\frac{d[A_1]}{dt} = -k_r([A_1]_0 + [A_2]_0) + (k_f + k_r)[A_1] \quad (67)$$

Para encontrar la solución se introduce la variable m , que se define:

$$-\frac{d[A_1]}{dt} = (k_f + k_r) \left\{ \frac{-k_r([A_1]_0 + [A_2]_0)}{(k_f + k_r)} + [A_1] \right\} \quad (68)$$

$$-m = \frac{-k_r ([A_1]_0 + [A_2]_0)}{k_f + k_r} \quad (69)$$

$$-\frac{d[A_1]}{dt} = (k_f + k_r) \{-m + [A_1]\} \quad (70)$$

Que se puede integrar:

$$\int \frac{d[A_1]}{m - [A_1]} = (k_f + k_r) \int dt \quad (71)$$

cuya solución es:

$$\ln \left(\frac{k_f [A_1] - k_r [A_2]}{k_f [A_1]_0 - k_r [A_2]_0} \right) = -(k_f + k_r)(t - t_0) \quad (72)$$

En el caso de que solamente haya A_1 al inicio de la reacción:

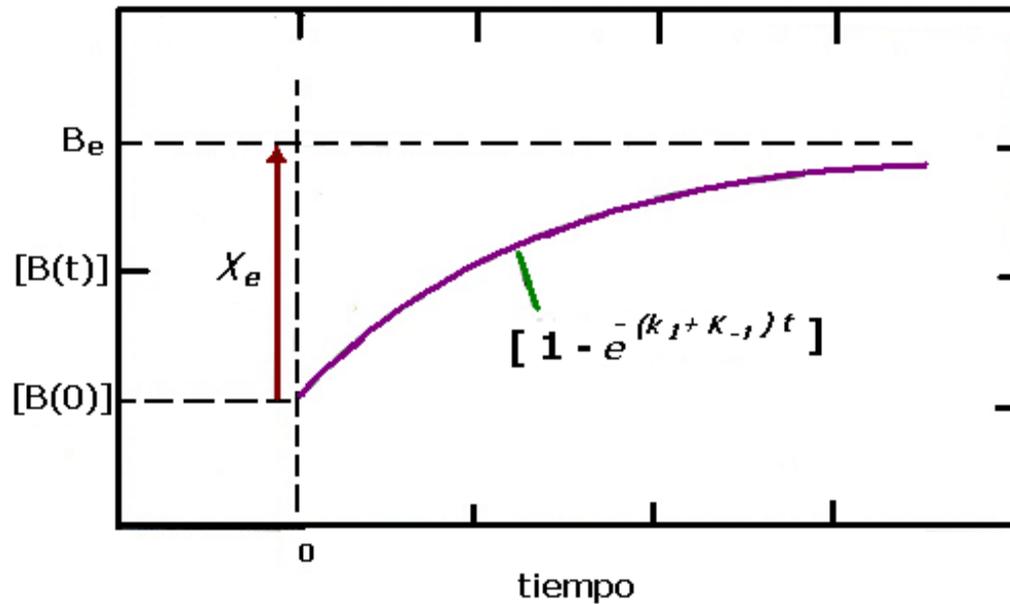
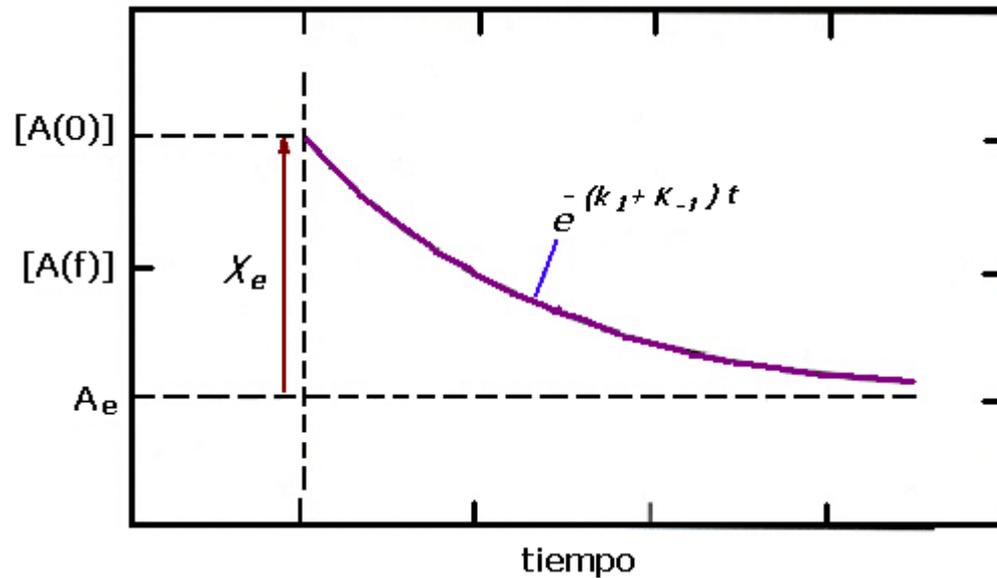
$$\ln \left(\frac{k_f [A_1] - k_r [A_2]}{k_f [A_1]_0} \right) = -(k_f + k_r)(t - t_0) \quad (73)$$

$$[A_1] = \frac{[A_1]_0}{(k_f + k_r)} \left[k_r + k_f e^{-(k_f + k_r)t} \right] \quad (74)$$

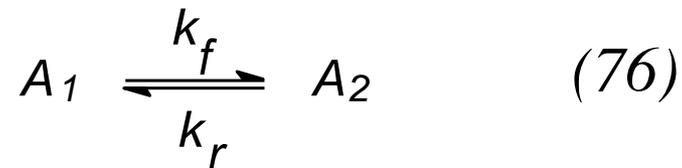
Aplicando la ley de la conservación de la masa:

$$[A_2] = \frac{k_f [A_1]_0}{(k_f + k_r)} \left[1 - e^{-(k_f + k_r)t} \right] \quad (75)$$

Concentraciones como función del tiempo para reacciones reversibles de primer orden



Cuando se alcanza el equilibrio, las reacciones deben estar balanceadas, e.d., la reacción $A \rightarrow B$ debe ocurrir tan frecuentemente como la inversa; es decir las reacciones hacia la derecha y hacia la izquierda se efectúan a la misma velocidad. Por consiguiente, cuando están en equilibrio:



y

$$\frac{d[A_1]}{dt} = -\frac{d[A_2]}{dt} = 0 \quad (77)$$

De donde se tiene que:

$$-k_f[A_1]_e + k_r[A_2]_e = 0$$

$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{[A_2]_e}{[A_1]_e} = K \quad (78)$$

Se puede aplicar el mismo argumento a una reacción reversible que se lleva a cabo en pasos múltiples. Se considerará a continuación una reacción simple de dos pasos.

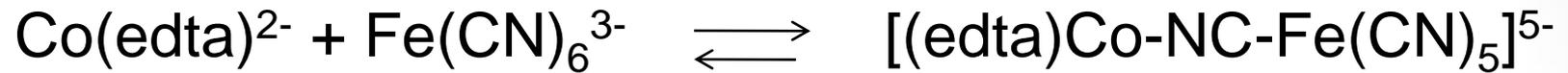
Es decir, para calcular las constantes hacia la derecha y hacia la izquierda, empleando los resultados de aplicar el método de balance detallado:

$$\ln \frac{[A] - [A]_{\infty}}{[A]_0 - [A]_{\infty}} = -(k_f + k_r)t$$

Cuando se sigue el avance de reacción mediante una propiedad P :

$$\ln \frac{[A] - [A]_{\infty}}{[A]_0 - [A]_{\infty}} = \ln \frac{P_t - P_{\infty}}{P_0 - P_{\infty}} = -(k_f + k_r)t$$

Ejemplo:

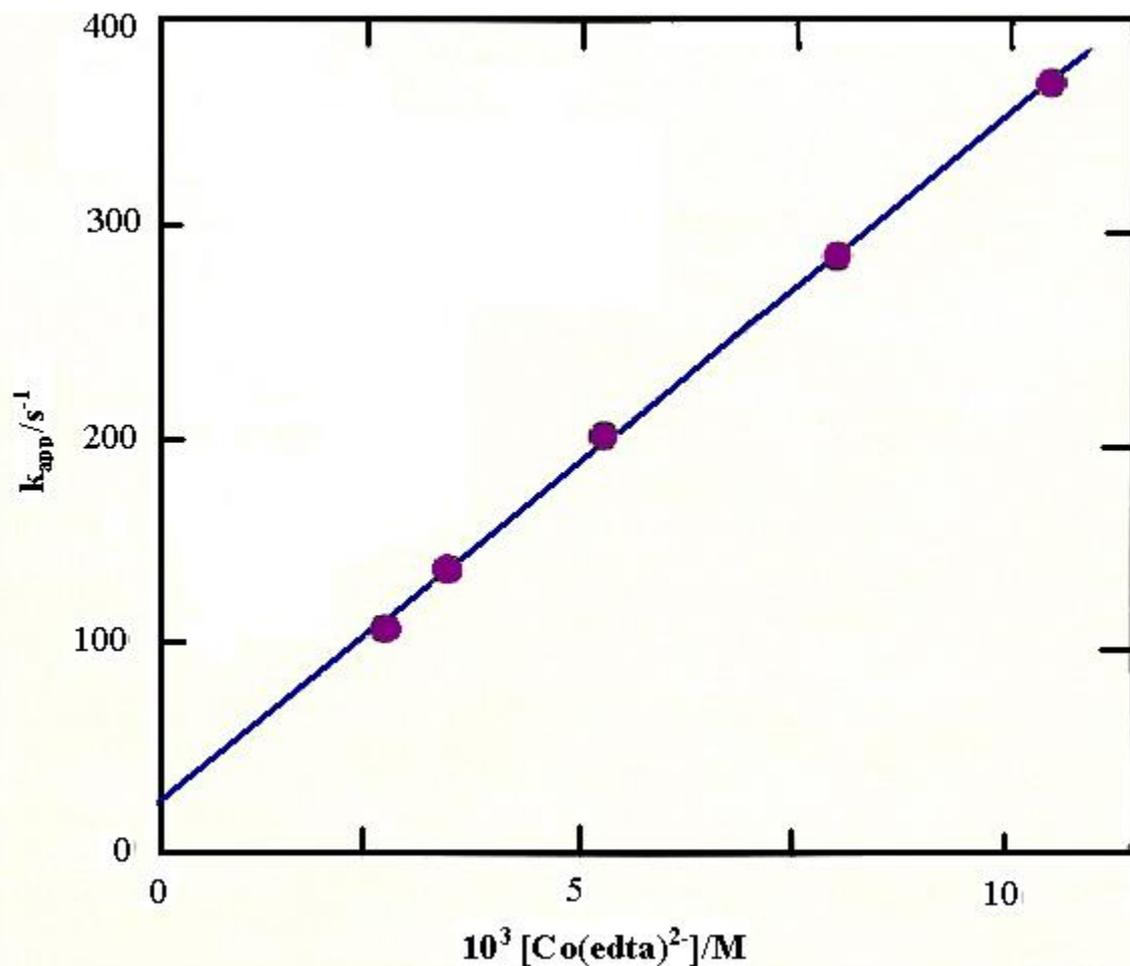


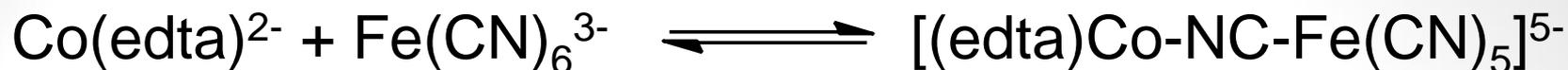
$$K = 1.40 \times 10^3 \text{ M}^{-1} (5.75 \text{ }^\circ\text{C}, \text{pH} = 6.00)$$

La reacción se estudió bajo gran exceso del reactivo de cobalto, y se encontró que alcanzaba el equilibrio siguiendo una expresión de pseudo primer orden

$$k_{\text{app}} = k_1[\text{Co}(\text{edta})^{2-}] + k_{-1}$$

$$\frac{-d[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{dt} = k_1[\text{Co}(\text{edta})^{2-}][\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] - k_{-1}[(\text{edta})\text{Co-NC-Fe}(\text{CN})_5^{5-}]$$



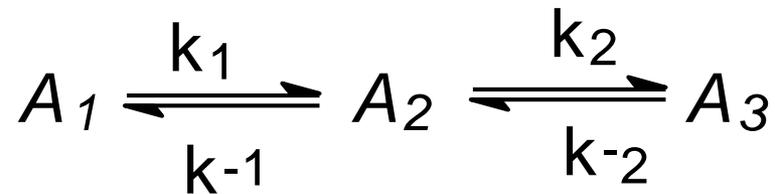


Resolución de las constantes hacia la derecha y la izquierda ,

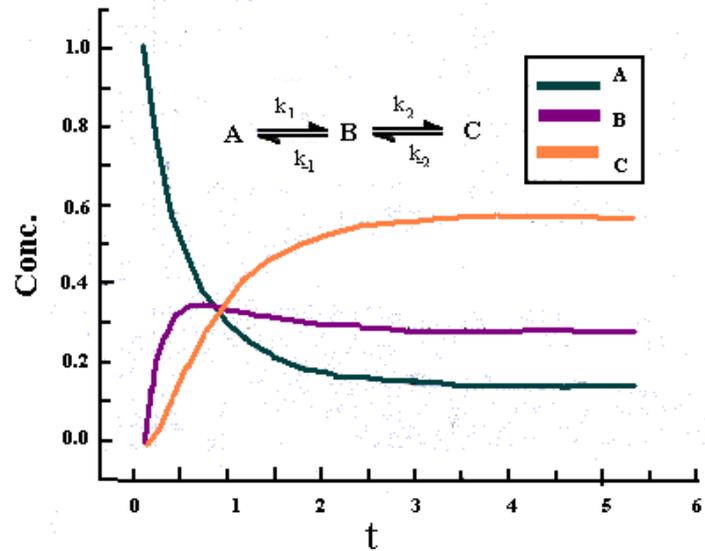
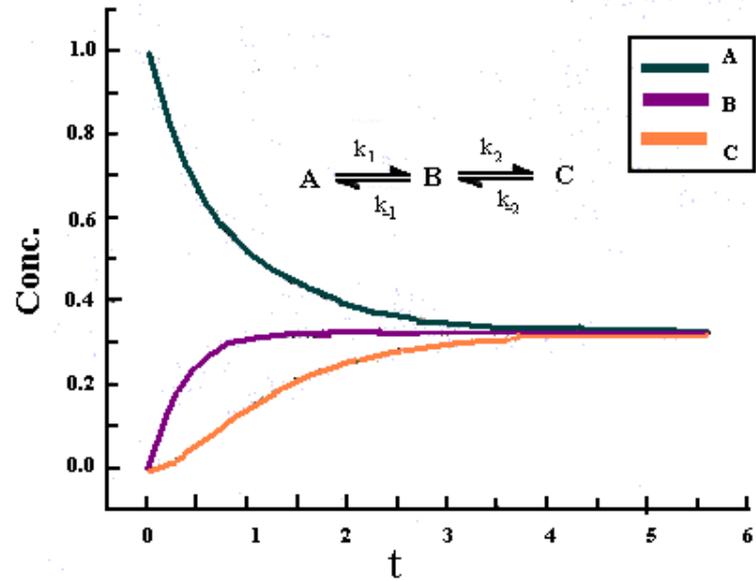
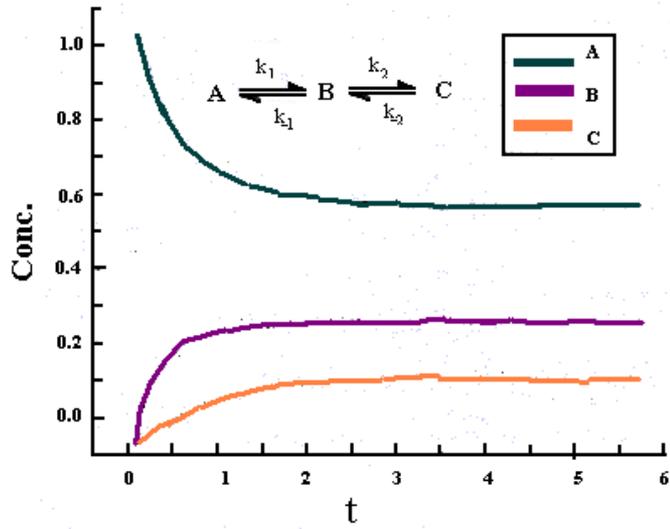
$$K = 1.4 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$$

$10^3 [\text{Co(edta)}^{2-}]$ M	$k_{\text{obs}} \text{ s}^{-1}$ (T = 5.75 °C)	$10^{-4} k_f$ $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	k_r s^{-1}
2.36	109	3.26	23.3
3.42	137	3.31	23.7
5.26	203	3.40	24.3
7.89	286	3.32	23.7
10.5	373	3.33	23.8
		Prom. 3.6 ± 0.04	Prom. 23.8 ± 0.4

Las reacciones reversibles se pueden distinguir por el número de pasos y reactivos involucrados inicialmente en la reacción.



$$\frac{d[A_1]}{dt} = -k_1[A_1] + k_{-1}[A_2] \quad (79)$$



$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_1[A_1] - k_{-1}[A_2] - k_2[A_2] + k_{-2}[A_3] \quad (80)$$

$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_2[A_2] - k_{-2}[A_3] \quad (81)$$

Si asumimos que al inicio solamente tenemos A_1 , entonces las concentraciones de los otros reactivos al inicio valen cero y que las cantidades después de que la reacción se ha llevado a cabo satisfacen la ecuación:

$$[A_1]_0 = [A_1] + [A_2] + [A_3] \quad (82)$$

Sabemos, por el principio de balance detallado que:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[A_2]_e}{[A_1]_e} \quad (83)$$

$$\frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[A_3]_e}{[A_2]_e} \quad (84)$$

$$[A_1]_0 = \left(\frac{k_{-1}}{k_1} + \frac{k_2}{k_{-2}} + 1 \right) [A_2]_e \quad (85)$$

$$[A_2]_e = \frac{k_1 k_{-2}}{k_{-1} k_{-2} + k_1 k_2 + k_1 k_{-2}} [A_1]_0 \quad (86)$$

$$\frac{d[A_1]}{dt} = \frac{k_{-1}k_1k_{-2}}{k_{-1}k_{-2} + k_1k_2 + k_1k_{-2}} [A_1]_0 - k_1[A_1] \quad (87)$$

Resolviendo por métodos estándar:

$$[A_1] = \frac{[A_1]_0}{k_{-1}k_{-2} + k_1k_2 + k_1k_{-2}} \left[k_{-1}k_{-2} + (k_1k_2 + k_1k_{-2})e^{-k_1t} \right] \quad (88)$$

$$[A_3] = \frac{[A_1]_0}{k_{-1}k_{-2} + k_1k_2 + k_1k_{-2}} \left[k_1k_2 - \left(\begin{matrix} k_1k_2 + \\ k_1k_{-2} \end{matrix} \right) e^{-k_1t} \right] \quad (89)$$

A la ecuación (89) se llegó aplicando la ley de la conservación de la masa.

A la ecuación (89) se llegó aplicando la ley de la conservación de la masa.

Conforme

$$[A_1]_{\infty} = [A_1]_0 \frac{k_{-1}k_{-2}}{k_{-1}k_2 + k_1k_2 + k_1k_{-2}} \quad (90)$$

$$[A_2]_{\infty} = [A_1]_0 \frac{k_1k_{-2}}{k_{-1}k_2 + k_1k_2 + k_1k_{-2}} \quad (91)$$

$$[A_3]_{\infty} = [A_1]_0 \frac{k_1k_2}{k_{-1}k_2 + k_1k_2 + k_1k_{-2}} \quad (92)$$

y el sistema se encuentra en equilibrio.

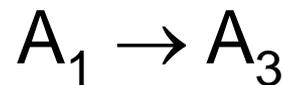
El método del balance detallado nos permite resolver fácilmente un sistema de ecuaciones cinéticas de otra forma complicado, pero únicamente es válido para un sistema en equilibrio.

Si se desea explorar lo que sucede en los primeros momentos de la reacción o antes de que se alcance el equilibrio, debemos resolver las ecuaciones cinéticas en forma exacta.

Esto se puede hacer utilizando las transformadas de Laplace. Sin embargo, el tratamiento del balance detallado se puede utilizar para desarrollar relaciones de equilibrio y conocer las concentraciones al equilibrio.

Debemos ser muy cuidadosos de no utilizar en forma incorrecta este principio de balance detallado. Se presenta un ejemplo de esto.

Por ejemplo, cuando el intermediario A_2 se detecta con dificultad, caso en que el experimentalista puede pensar que se trata de una reacción elemental de tipo:



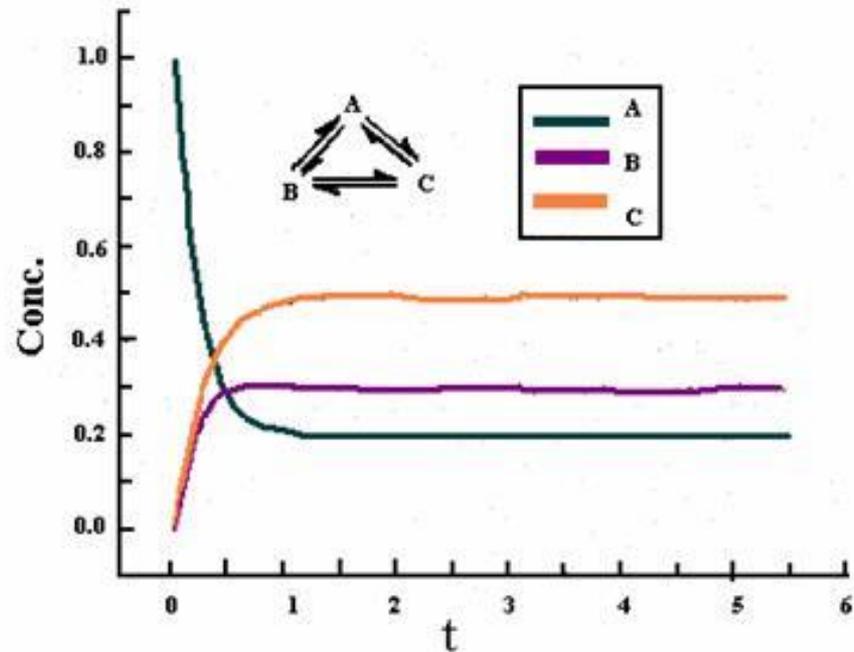
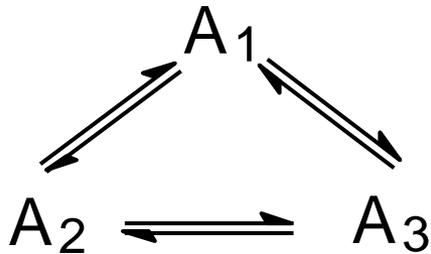
Si en un experimento se asume que la pérdida de A_1 determina k_1 y en otro se mide la desaparición de A_3 para obtener k_{-2} , la constante de equilibrio $[A_3]_e/[A_1]_e$ puede tomarse como k_1/k_{-2} .

Sin embargo, dado que no se trata de una reacción elemental, esta conclusión es incorrecta.

Para determinar $K = [A_3]_e/[A_1]_e$ en forma correcta debe considerarse el equilibrio de cada reacción elemental. Se puede encontrar la expresión para K :

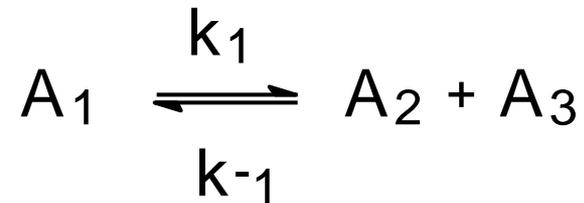
$$K = \frac{[A_3]_e}{[A_1]_e} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} \quad (93)$$

Otro ejemplo de una reacción reversible de primer orden que involucra solamente dos pasos es la reacción cíclica:

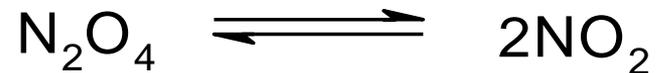


Reacciones reversibles de primer y segundo orden.

Una reacción reversible puede ser de orden mixto, p. ej:



Un ejemplo es:



La expresión de velocidad para este tipo de reacción es:

$$\frac{d[A_1]}{dt} = -k_1[A_1] + k_{-1}[A_2][A_3] \quad (94)$$

Para resolver la ecuación se introduce una variable de progreso de reacción:

$$x = [A_1]_0 - [A_1] \quad (95)$$

Cuando se introduce esta variable en la ecuación (94), tenemos:

$$\frac{dx}{dt} = k_1([A_1]_0 - x) - k_{-1}([A_2]_0 + x)([A_3]_0 + x) \quad (96)$$

Desarrollando:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} = & k_1[A_1]_0 - \\ & k_{-1}[A_2]_0[A_3]_0 - (k_1 + k_{-1}[A_3]_0 + k_{-1}[A_2]_0)x - \\ & k_{-1}x^2 \end{aligned} \quad (97)$$

Si definimos:

$$\alpha = k_1 [A_1]_0 - k_{-1} [A_2]_0 [A_3]_0$$

$$\beta = -(k_1 + k_{-1} [A_3]_0 + k_{-1} [A_2]_0)$$

$$\gamma = -k_{-1}$$

Sustituyendo en la ecuación (97)

$$\frac{dx}{dt} = \alpha + \beta x + \gamma x^2 \quad (98)$$

que se resuelve:

$$\int \frac{dx}{\alpha + \beta x + \gamma x^2} = \int dt \quad (99)$$

cuya solución es

$$\ln \left[\frac{x + (\beta - q^{1/2}) / 2\gamma}{x + (\beta + q^{1/2}) / 2\gamma} \right] - \ln \left[\frac{x(t_0) + (\beta - q^{1/2}) / 2\gamma}{x(t_0) + (\beta + q^{1/2}) / 2\gamma} \right] = q^{1/2}(t - t_0) + \theta \quad (100)$$

donde $q = \beta^2 - 4\alpha\gamma$

$$\theta = \ln \left(\frac{(\beta - q^{1/2})}{(\beta + q^{1/2})} \right)$$

Para $t_0 = 0$, $x(0) = 0$, se simplifica:

$$\ln \left[\frac{x + (\beta - q^{1/2}) / 2\gamma}{x + (\beta + q^{1/2}) / 2\gamma} \right] = q^{1/2}t + 2\theta \quad (101)$$

REACCIONES CONSECUTIVAS.

Las reacciones irreversibles se pueden definir como aquellas que empiezan con un reactivo inicial y producen productos o intermediarios generalmente en una sola dirección.

Las reacciones consecutivas son reacciones secuenciales irreversibles.

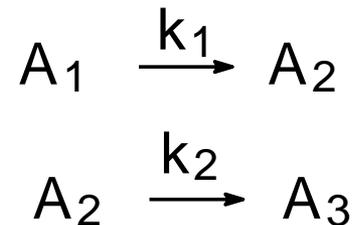
- Primer orden
- Mixtas de primer y segundo orden

Reacciones consecutivas de primer orden.

Las reacciones consecutivas se clasifican además por el número de pasos de reacción o el número de sustancias presentes originalmente, que definen el orden.

Reacciones de primer orden con dos pasos.

Se considerarán las reacciones consecutivas de primer orden que incluyen solamente dos pasos de reacción:



El mecanismo se puede describir mediante las siguientes expresiones de velocidad:

$$\begin{aligned}\frac{d[A_1]}{dt} &= -k_1[A_1] \\ \frac{d[A_2]}{dt} &= k_1[A_1] - k_2[A_2] \\ \frac{d[A_3]}{dt} &= k_2[A_2]\end{aligned}\quad (102)$$

A partir de estas ecuaciones se puede obtener la concentración de los diversos compuestos como función del tiempo.

$$[A_1] = [A_1]_0 e^{-k_1 t} \quad (103)$$

La expresión para A_2 se obtiene resolviendo la ecuación de velocidad, que es una ecuación lineal diferencial de primer orden. Si se sustituye la ecuación (103), se obtiene:

$$\frac{d[A_2]}{dt} + k_2[A_2] = k_1[A_1]_0 e^{-k_1 t} \quad (104)$$

Esta ecuación diferencial se puede resolver utilizando métodos estándar:

$$[A_2] = [A_2]_0 e^{-k_2 t} + \frac{k_1[A_1]_0}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) \quad (105)$$

Si $[A_2]_0$ es igual a cero para $t=0$

$$[A_2] = + \frac{k_1[A_1]_0}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) \quad (106)$$

La concentración de $[A_3]$ se puede determinar de la ley de la conservación de la masa

$$[A_1]_0 = [A_1] + [A_2] + [A_3]$$

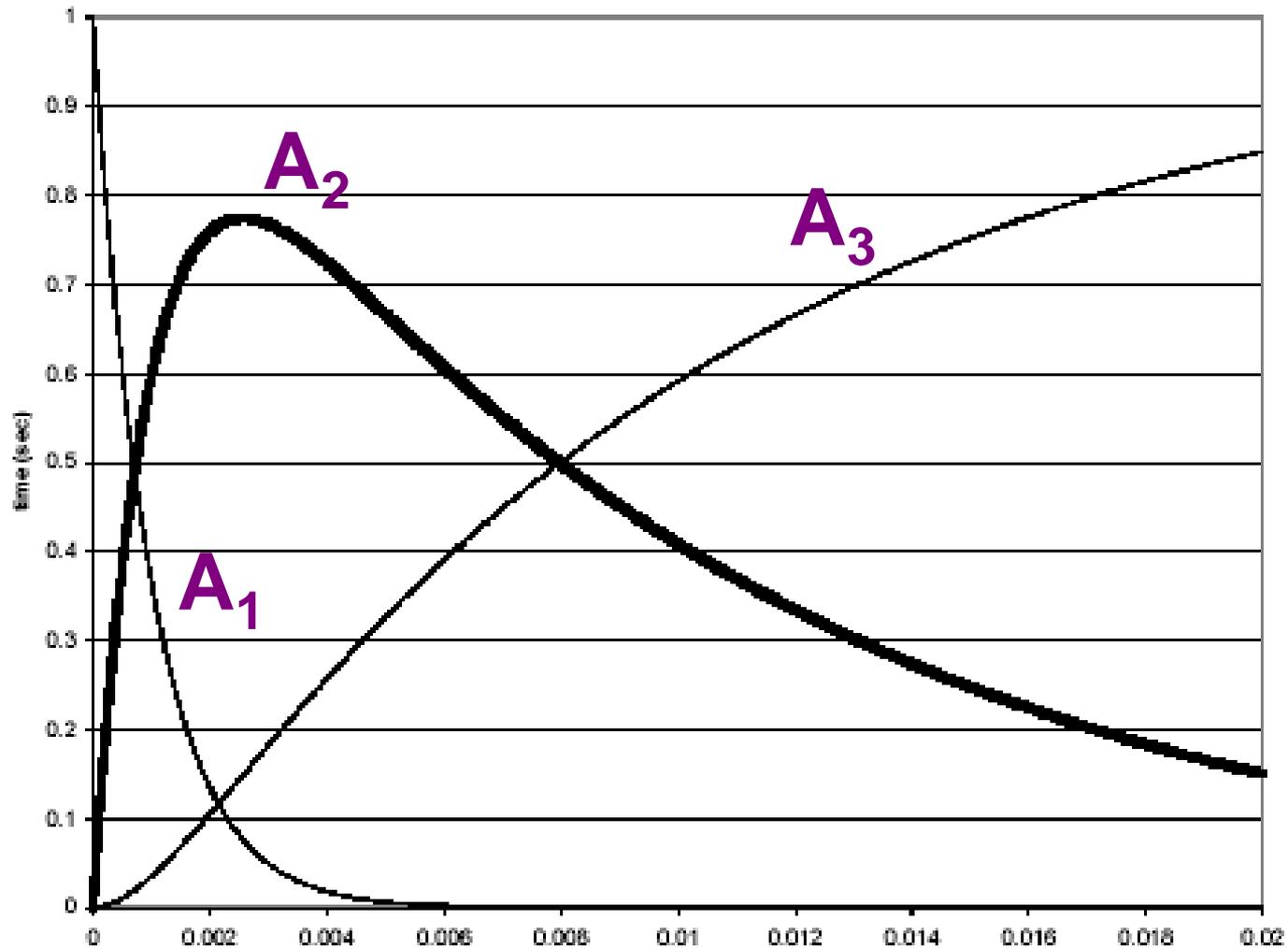
Mediante sustitución se obtiene:

$$[A_3] = [A_1]_0 \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right]$$

La siguiente figura muestra curvas cinéticas típicas de la acumulación de A_2 y A_3 .

Conforme A_2 se aproxima a su máximo valor en el periodo inicial, la velocidad de producción de A_3 aumenta; sin embargo permite que se acumule A_2 antes de que se forme A_3 .

$$k_1 = 10k_2$$



En las reacciones en que están presentes intermediarios inestables, tales como radicales libres, la rapidez de formación del intermediario es generalmente lenta y una vez que se forma rápidamente se transforma en productos.

En este caso la producción de A_3 debe ser mayor que la acumulación de A_2 , es decir $k_2 \gg k_1$.

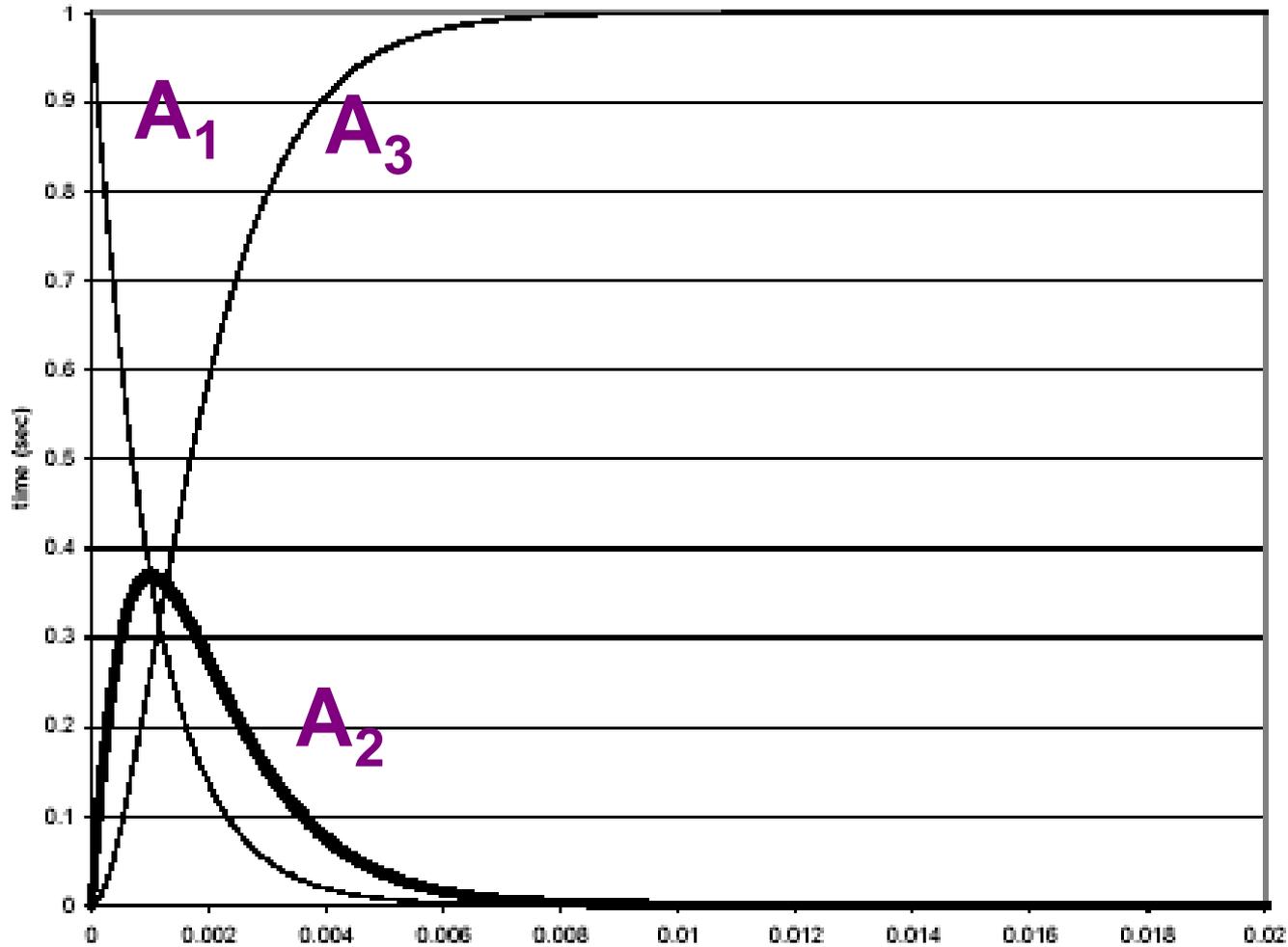
Debe tenerse cuidado al interpretar los datos cinéticos.

Dado que $[A_2]$ se representa como la diferencia de dos exponenciales, pasará, como es de esperarse, por un máximo. Si se deriva la ecuación (106) y se iguala a cero:

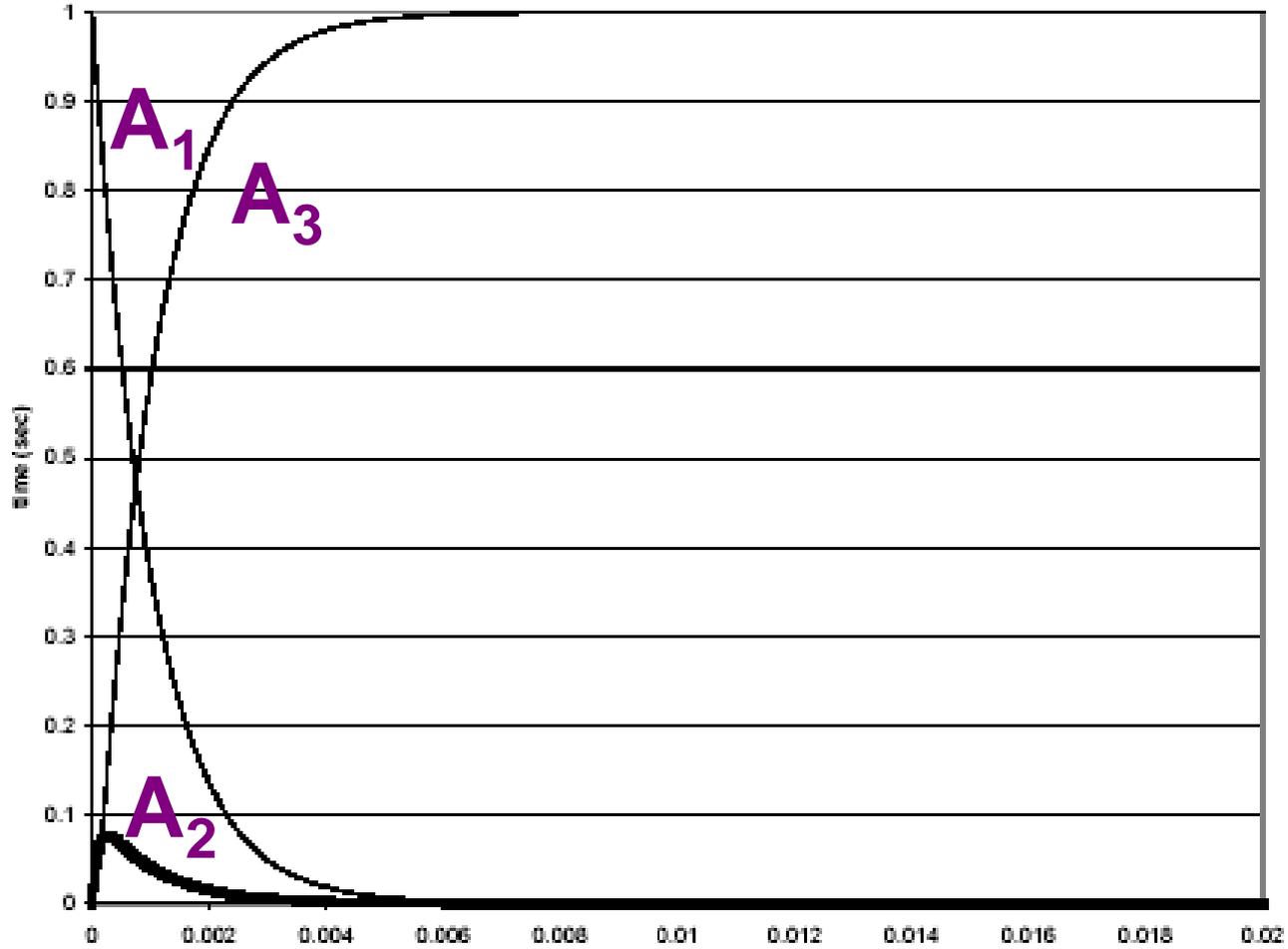
$$[A_2]_{\max} = [A_1]_0 \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{k_2 / (k_1 - k_2)} \quad (108)$$

$$t_{\max} = \frac{\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right)}{k_2 - k_1} \quad (109)$$

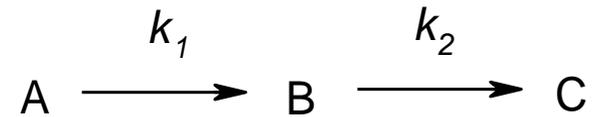
$$k_2 = 1.01 k_1$$



$$k_2 = 10 k_1$$



Método instrumental para reacciones consecutivas irreversibles de primer orden



Para este sistema la absorbancia en cualquier momento:

$$A_t = \varepsilon_A[A] + \varepsilon_B[B] + \varepsilon_C[C]$$

$$A_\infty = \varepsilon_C[A]_0$$

Sustituyendo en las ecuaciones para reacciones consecutivas:

$$A_t - A_\infty = a_1 \exp(-k_1 t) + a_2 \exp(-k_2 t)$$

donde a_1 y a_2 son:

$$a_1 = \varepsilon_A [A]_0 + \frac{\varepsilon_B [A]_0}{k_2 - k_1} + \frac{\varepsilon_C [A]_0 k_2}{k_1 - k_2}$$

$$a_2 = \frac{k_1 [A]_0 (\varepsilon_B - \varepsilon_C)}{k_1 - k_2}$$

Reducción de Ir(IV)_P con $\text{Ir(H}_2\text{O)}_6^{3+}$

El decaimiento de Ir(IV)_P para dar Ir(III)_C se estudió en presencia de $\text{Ir(H}_2\text{O)}_6^{3+}$, como agente reductor. El Ir(IV)_P se preparó electroquímicamente a partir de $\text{Ir(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ (1×10^{-4} M), a 25°C , $[\text{H}^+] = 2.0$ M y $\text{Ir(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ se encontraba en un exceso de diez veces.

En la siguiente figura se muestra una gráfica de $\ln A$ (510 nm) en función del tiempo. En esta gráfica se observa que la reacción de reducción se lleva al menos en dos pasos. Un tratamiento de reacciones consecutivas produce constantes de primer orden $k_1 = 1.23 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ y $k_2 = 1.53 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

