que es consistente con los resultados experimentales.

Según la Ecuación (1.46), la energía de activación de Arrhenius para la Reacción (3.26) vendrá dada por:

$$E_a = -R\frac{\mathrm{d}\ln(K_1 k_2)}{\mathrm{d}(1/T)}$$

$$= -R\frac{\mathrm{d}\ln K_1}{\mathrm{d}(1-T)} - R\frac{\mathrm{d}\ln k_2}{\mathrm{d}(1/T)} \tag{3.27}$$

$$= \Delta H_1^{\ominus} + E_2$$

donde $\Delta H_1^{\ominus}$ es la variación de entalpía estándar de la formación del complejo, I.M, y E_2 es la energía de activación de la etapa 2. Mientras que es de esperar un valor positivo para E_2, $\Delta H_1^{\ominus}$ será negativa porque el complejo supone la formación de un enlace, aunque sea débil. Cuando $\Delta H_1^{\ominus}$ es mayor, en valor absoluto, que E_2 se obtendrá, como resultado, una energía de activación de Arrhenius negativa para la formación de I_2.

3.5. Reacciones paralelas

Consideremos el caso de un reactivo que puede participar en dos posibles reacciones. Por simplicidad, supongamos que ambas son procesos unimoleculares:

$$\left.\begin{array}{l} \mathrm{A} \xrightarrow{1} \mathrm{B} \\ \mathrm{A} \xrightarrow{2} \mathrm{C} \end{array}\right\} \tag{3.28}$$

La consecuencia inmediata es que A se consumirá exactamente igual que si participase en una única reacción cuya constante de velocidad fuera la suma de k_1 y k_2.

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{A}] + k_2[\mathrm{A}] = (k_1 + k_2)[\mathrm{A}] \tag{3.29}$$

Por tanto, si la concentración inicial de A es a y su valor disminuye hasta $(a - x)$, a tiempo t, la ecuación integrada de velocidad viene dada por:

$$\ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = (k_1 + k_2)t \tag{3.30}$$

Es ilustrativo considerar la velocidad de formación de uno de los productos de la reacción. Si la concentración de B es inicialmente cero, a tiempo t, la denominamos y, y a $t = \infty$, es b. La velocidad de formación de B será:

$$\frac{dy}{dt} = k_1(a - x) \tag{3.31}$$

Pero b debe ser igual a la fracción de moléculas de A que reaccionan por el camino 1 para dar B, que será $k_1/(k_1 + k_2)$, mientras que la fracción $k_2/(k_1 + k_2)$, será la de moléculas de A que reaccionan por el camino 2 para dar C. Por consiguiente, $y = k_1x/(k_1 + k_2)$. Así se obtiene:

$$\frac{dy}{dt} = k_1\left\{\left(\frac{k_1 + k_2}{k_1}\right)b - \left(\frac{k_1 + k_2}{k_1}\right)y\right\}$$

$$= (k_1 + k_2)(b - y) \tag{3.31a}$$

Esta ecuación, y su forma integrada:

$$\ln\left(\frac{b}{b-y}\right) = (k_1 + k_2)t \tag{3.32}$$

demuestran que si se puede determinar las cantidades formadas de uno de los productos de la reacción, se puede deducir la constante de velocidad, pero ésta no es la constante de velocidad de ese camino, sino que será la constante de velocidad total de las dos reacciones posibles en el proceso.

Por consiguiente, cualquier experimento cinético realizado en este sistema, suministrará solamente $(k_1 + k_2)$. La relación entre estas constantes de velocidad se obtiene a partir de los rendimientos de los respectivos productos,

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\text{Rendimiento de B}}{\text{Rendimiento de C}} \tag{3.33}$$

y se pueden determinar los valores individuales de ambas, k_1 y k_2.

Un ejemplo de compuesto que puede reaccionar por dos caminos, como en el Mecanismo (3.28), es el isopropenilciclobutano, que en una reacción produce 1-metilciclohexeno y en la otra produce cantidades equimolares de eteno e isopreno. Un ejemplo en disolución es la hidrólisis del 1-cloropropan-2-ol en agua a alrededor de 100 °C, para producir HCl y, o bien acetona, o bien propan-1,2-diol.