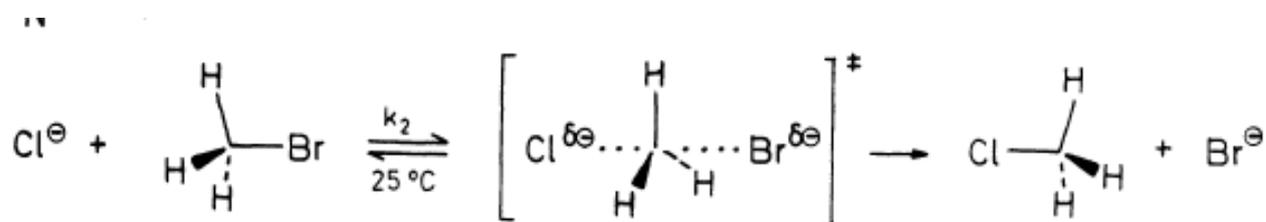


Capítulo 9

Reacciones en solución

Efecto del disolvente

- La velocidad de reacción depende del disolvente

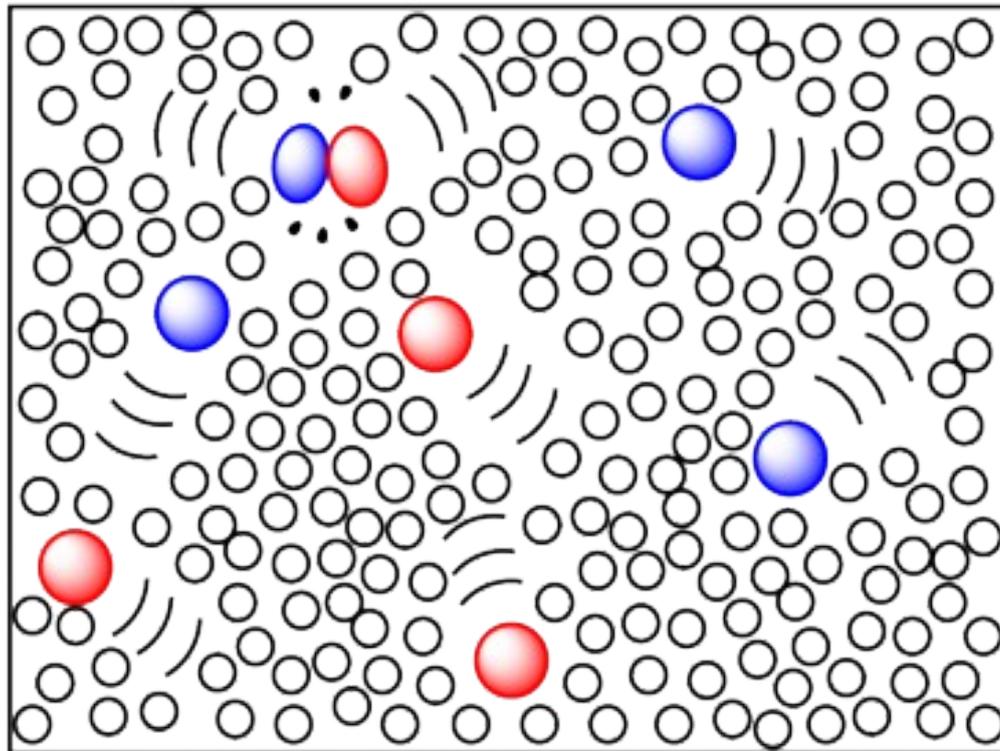


Solvent	Protic solvents		Dipolar aprotic solvents		Gas phase
	Water	Methanol	DMF	Acetone	No solvent
k_2^{rel}	1	1,3	$8 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^{15}$
E_a [kJ/mol]	ca. 1		ca. 10^5		ca. 10^{15}
solvent polarity	←		←		←



Efecto del disolvente

- Los reactivos están rodeados por una celda de disolvente. Es más difícil acercarlos pero también alejarlos.
- La difusión puede jugar un papel importante.



Reacciones controladas por difusión

- Si la reacción es lo suficientemente rápida para que en cada encuentro haya una reacción.
- Smoluchowski dedujo que para una reacción elemental controlada por difusión

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

- Para moléculas idénticas

$$k_D = 8 \pi N_A r_B D_B$$

- Debye dedujo que para una reacción elemental iónica controlada por difusión

$$k_D = 4 \pi N_A (r_B + r_C) (D_B + D_C) \frac{W}{e^W - 1} \quad W \equiv \frac{z_B z_C e^2}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r kT (r_B + r_C)}$$

Reacciones controladas por difusión

- Si relacionamos los coeficientes de difusión con la viscosidad por medio la ecuación de Stokes Einstein

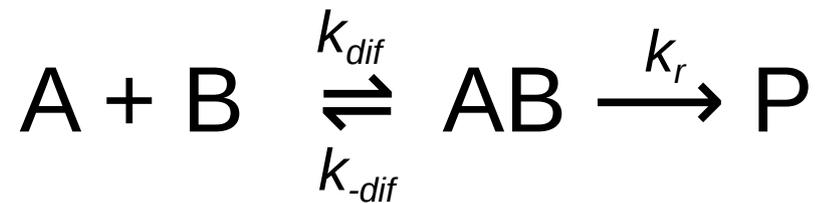
$$D_B \approx kT / 6 \pi \eta r_B$$

$$k_D \approx \frac{2RT}{3\eta} \left(2 + \frac{r_B}{r_C} + \frac{r_C}{r_B} \right)$$

- Para moléculas idénticas

$$k_D \approx \frac{RT}{3\eta} 4$$

Modelo simple de reacción en disolución



Usando la aproximación de estado estacionarios

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_r k_{dif}}{k_{-dif} + k_r} [A][B]$$

Modelo simple de reacción en disolución

- Si $k_{-dif} \gg k_r$ la reacción esta controlada por la reacción química (Mas rápida en disolventes viscosos)

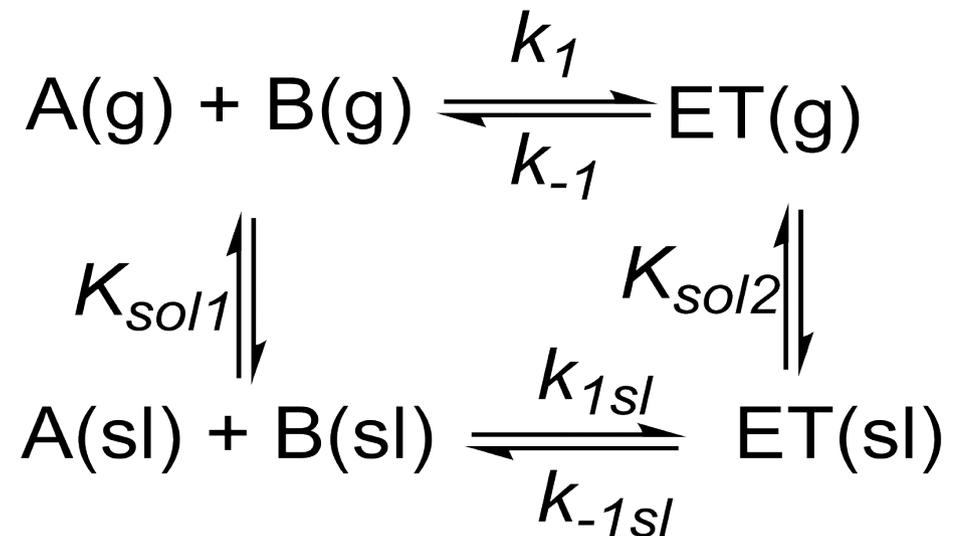
$$\frac{d[P]}{dt} = k_r \frac{k_{dif}}{k_{-dif}} [A][B]$$

- Si $k_{-dif} \ll k_r$ la reacción esta controlada por difusión (Lenta en disolventes viscosos)

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{dif} [A][B]$$

Modelo simple de reacción en disolución

- El ΔG^\ddagger en solución se puede conocer sabiendo ΔG^\ddagger en fase gas y los ΔG de solvatación.



Si los ΔG de solvatación son similares entonces la velocidad de reacción será similar en gas y disolución

Reacciones en disolución

De termodinámica

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \Delta^\ddagger V$$

Deltas de volumen de activación negativos aceleran la reacción de lo contrario la disminuyen

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{\Delta^\ddagger V}{RT} p$$

TET en disolucion

Para disoluciones K esta en función de actividades no de concentraciones.

$$K_c^\square = \frac{\gamma^\square}{\gamma_A \gamma_B} \frac{[AB^\square]}{[A][B]}$$

Usando la TET

$$\frac{d[P]}{dt} = \nu_c [AB^\square] \qquad \frac{d[P]}{dt} = \nu_c K_c^\square \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\square} [A][B]$$

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\square \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\square}$$

Reacciones en disolución

A dilución infinita, $\gamma = 1$

$$k^\infty = \frac{k_B T}{h} K^\square$$

Por lo que

$$k = k^\infty \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\square}$$

$$\log k = \log k^\infty + \log \gamma_A + \log \gamma_B - \log \gamma^\square$$

Reacciones no iónicas en disolución

Para especies no polares, actividad en función de fuerzas atractivas de van der Waals.

$$\log \gamma_i = \frac{V_i}{RT} \Delta_i$$

$$\Delta_i = \left[\left(\frac{Ev_i}{V_i} \right)^{1/2} - \left(\frac{Ev_s}{V_s} \right)^{1/2} \right]^2$$

Ev/V es la presión interna a/V^2

- Por lo que

$$\log k = \log k^\infty \left(\frac{V_A}{RT} \Delta_A + \frac{V_B}{RT} \Delta_B - \frac{V_\square}{RT} \Delta_\square \right)$$

Reacciones iónicas en disolución

Para disoluciones muy diluidas es válida la teoría de Debye-Huckel.

$$\log \gamma_i = - A z_i^2 I^{1/2}$$

Por lo que

$$\log k = \log k^\infty - A [z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2] I^{1/2}$$

$$\log k = \log k^\infty + 2 A z_A z_B I^{1/2}$$

La constante A para el agua a 25 °C vale 0.51

Reacciones iónicas en disolución

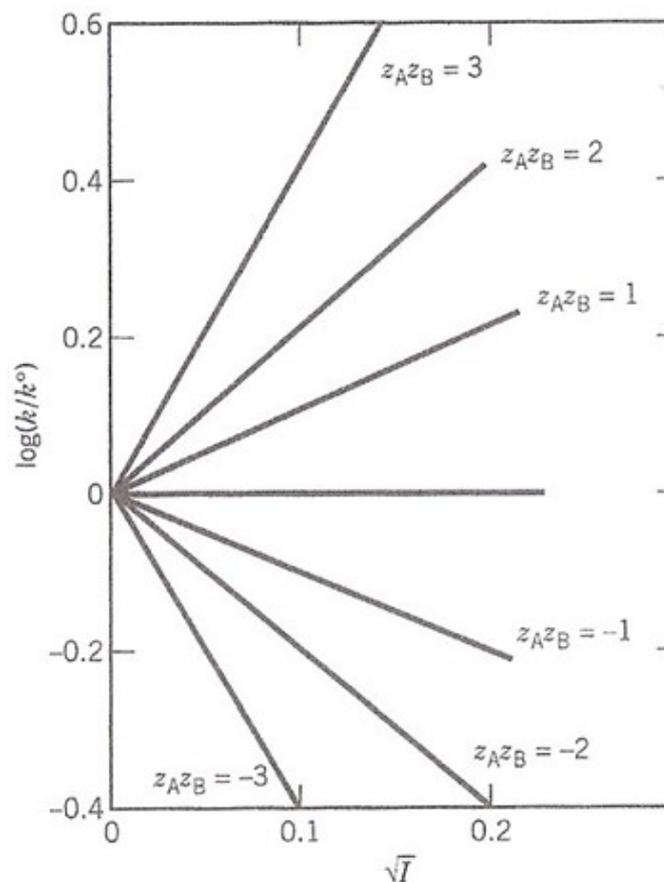
Para disoluciones más concentradas se puede utilizar ecuaciones como la de Davies que para el agua a 25°C es

$$\log \gamma_i = -0.51 z_i^2 \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0.30 I \right)$$

$$\log k = \log k^\infty + 1.02 z_A z_B \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0.30 I \right)$$

Efecto salino primario

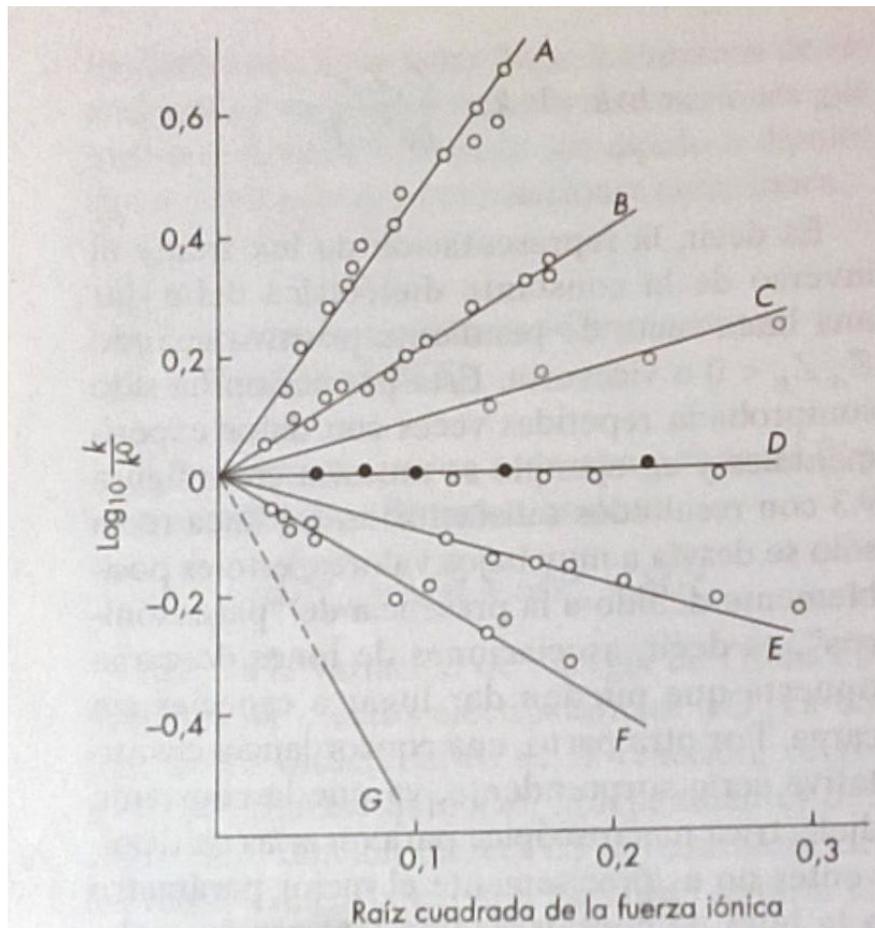
$$\log \frac{k}{k^\infty} = A z_A z_B I^{1/2}$$



El efecto secundario es debido a un ácido o base que catalizan la reacción por lo que es negativo

$$\log \frac{k}{k^\infty} = A z_{H^+} z_{A^{n-}} I^{1/2}$$

Efecto salino primario ion-dipolo



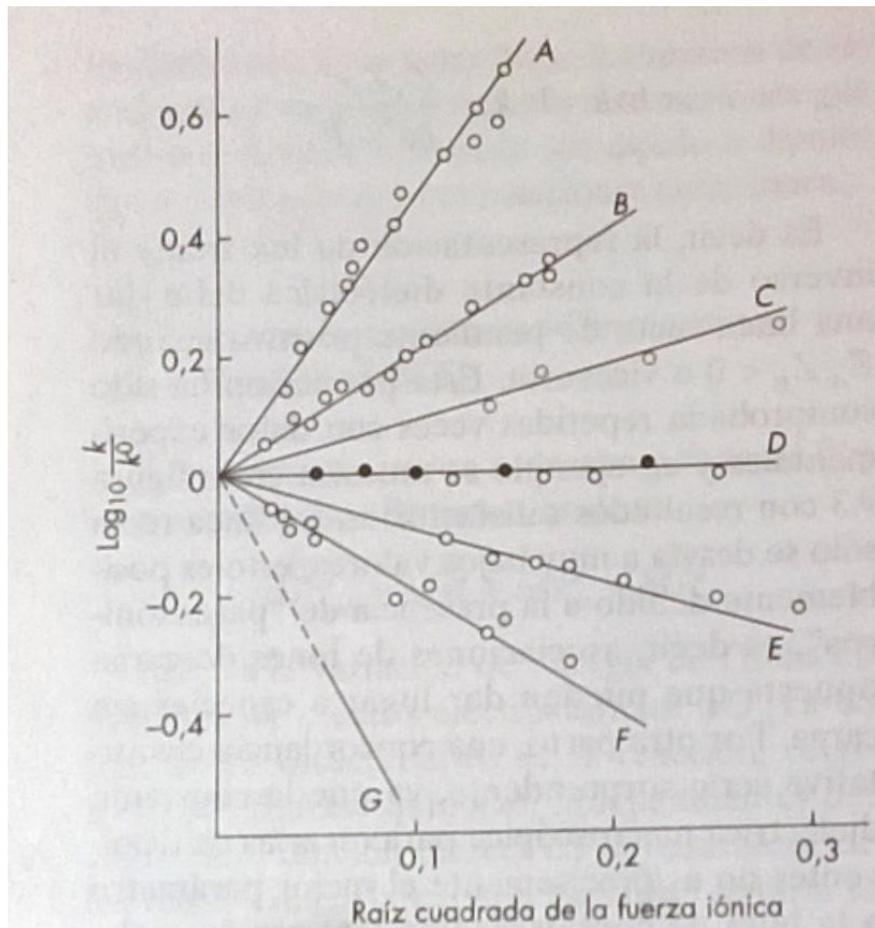
A.	$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{++} + \text{Hg}^{++}$	$(z_A z_B = 4)$
B.	$\text{S}_2\text{O}_8^{--} + \text{I}^-$	$(z_A z_B = 2)$
C.	$\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N}:\text{NO}_2^- + \text{OH}^-$	$(z_A z_B = 1)$
D.	$[\text{Cr}(\text{Urea})_6]^{+++} + \text{H}_2\text{O}$	$(z_A z_B = 0)$
	(puntos rellenos)	
	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^-$	$(z_A z_B = 0)$
	(puntos sin relleno)	
E.	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}_2$	$(z_A z_B = -1)$
F.	$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{++} + \text{OH}^-$	$(z_A z_B = -2)$
G.	$\text{Fe}^{++} + \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)^{--}$	$(z_A z_B = -6)$

Debye-Huckel

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 I^{1/2}$$

$$\log \frac{k}{k^\infty} = 0$$

Efecto salino primario ion-dipolo



A.	$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{++} + \text{Hg}^{++}$	$(z_A z_B = 4)$
B.	$\text{S}_2\text{O}_8^{--} + \text{I}^-$	$(z_A z_B = 2)$
C.	$\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N}:\text{NO}_2^- + \text{OH}^-$	$(z_A z_B = 1)$
D.	$[\text{Cr}(\text{Urea})_6]^{+++} + \text{H}_2\text{O}$	$(z_A z_B = 0)$
	(puntos rellenos)	
	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^-$	$(z_A z_B = 0)$
	(puntos sin relleno)	
E.	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}_2$	$(z_A z_B = -1)$
F.	$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{++} + \text{OH}^-$	$(z_A z_B = -2)$
G.	$\text{Fe}^{++} + \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)^{--}$	$(z_A z_B = -6)$

Davis

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{I^{1/2}}{1+I^{1/2}} - b_i I \right)$$

$$\log \frac{k}{k^\infty} = (b_A + b_B - b_\square) I$$

Efecto isotópico del disolvente

Si el paso determinante de una reacción es la transferencia de un protón la reacción se alentarán en caso de usar agua pesada (D_2O) pero si el paso determinante es un paso posterior a la transferencia del protón la reacción será más lenta en H_2O .



$$\frac{d[P]}{dt} = kK[A][H_3O^+]$$

D_3O^+ es un ácido mas fuerte