

Capítulo 7

Energética de las reacciones

Dependencia de k con T

- Hood (1878) encontró empíricamente que k dependía de T de la forma $\ln k = A - B/T$
- Mas tarde Arrhenius por analogía con la K de equilibrio. Obtuvo:

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

Dependencia de k con T

Si se supone que E_a no depende de T entonces:

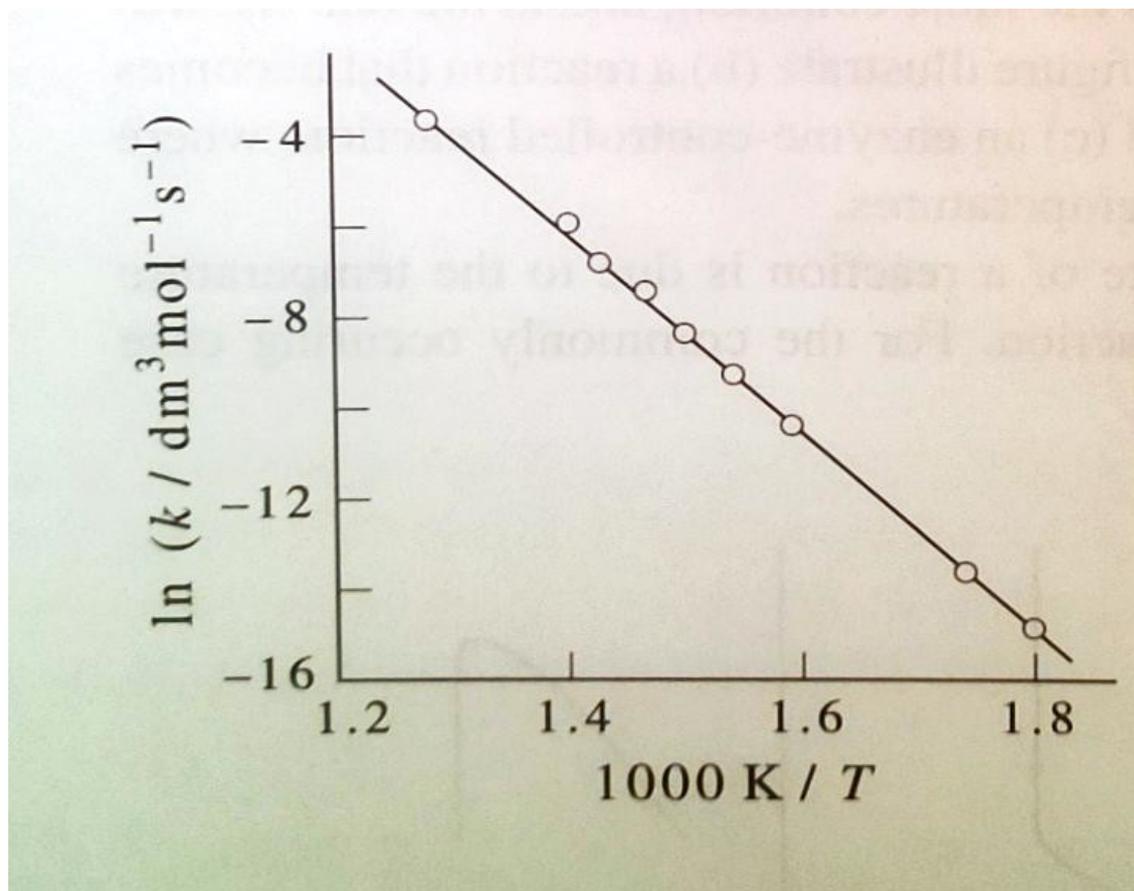
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad k = A e^{-E_a/RT}$$

E_a es la llamada energía de activación

A factor pre-exponencial

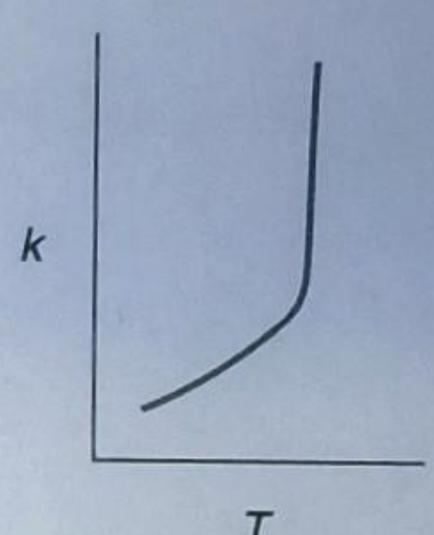
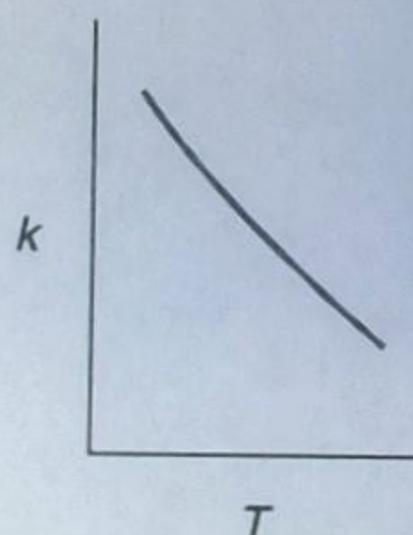
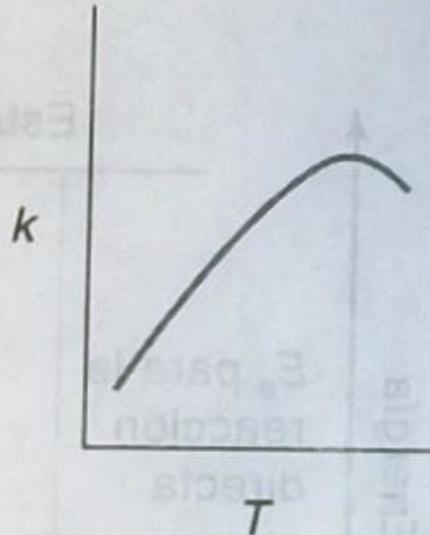
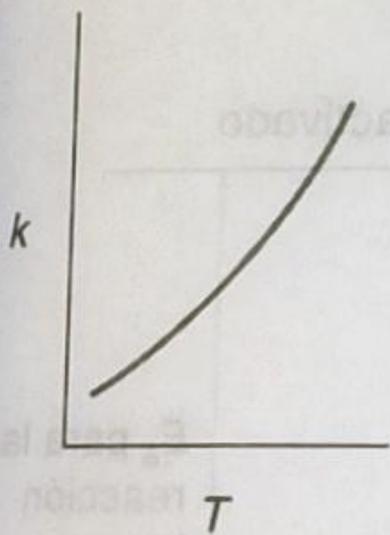
Dependencia de k con T

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$



Dependencia de k con T

Existen algunas otras formas de como k depende de T :



Dependencia de k con T

La llamada energía de activación, E_a , es la energía necesaria para que la reacción suceda.

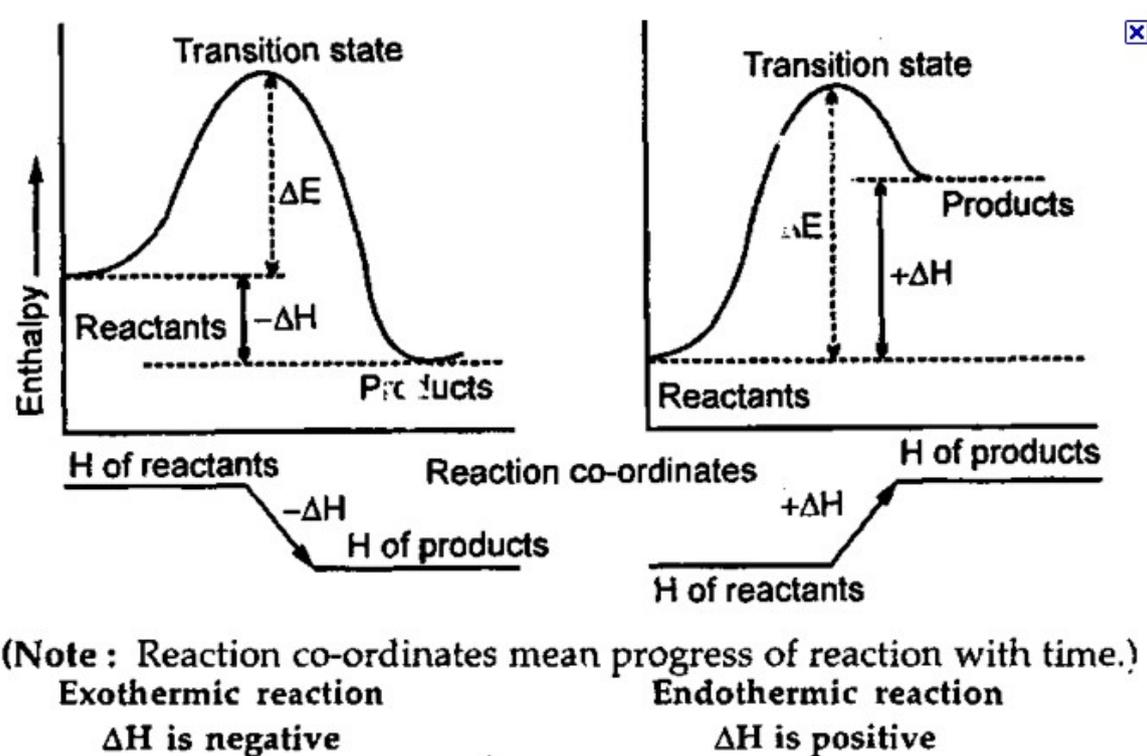


Fig. 2.7

Dependencia de k con T

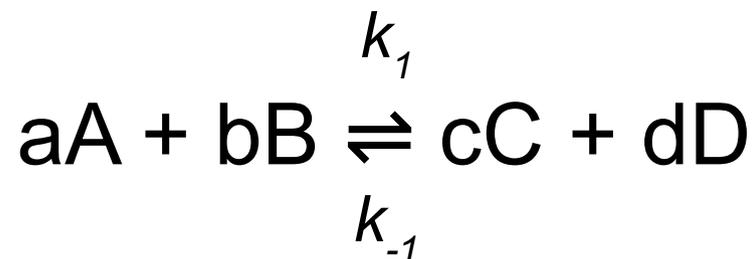
La llamada energía de activación, E_a , es la energía necesaria para que la reacción suceda.

$$E_a \equiv RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

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

Reacciones en equilibrio

Para reacción **elemental** en equilibrio



$$k_1([A]_{\text{eq}})^a([B]_{\text{eq}})^b = k_{-1}([C]_{\text{eq}})^c([D]_{\text{eq}})^d$$

$$k_1/k_{-1} = ([C]_{\text{eq}})^c([D]_{\text{eq}})^d / ([A]_{\text{eq}})^a([B]_{\text{eq}})^b$$

Principio de reversibilidad microscópica

$$k_1/k_{-1} = K_c$$

Reacciones en equilibrio

por lo que $\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{d \ln K_c}{dT}$

Recordando la ecuación de Van't Hoff

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad K_p = K_c (RT)^{\Delta v}$$

Para un gas ideal

Para una disolución

$$\Delta U = \Delta H - \Delta v RT$$

$$\Delta U = E_{a,1} - E_{a,-1}$$

$$\Delta H \approx \Delta U = E_{a,1} - E_{a,-1}$$

Reacción global

- Para una reacción global con varias etapas elemental



Etapas limitante

$$v = k_2 K [A][B]$$

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = \frac{A_1 e^{-E_{a,1}/RT} A_2 e^{-E_{a,2}/RT}}{A_{-1} e^{-E_{a,-1}/RT}} = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} e^{-(E_{a,1} - E_{a,-1} + E_{a,2})/RT}$$

$$E_a = E_{a,1} - E_{a,-1} + E_{a,2}$$

$$E_a \approx E_{a,2}$$

Reacción global

- Para una reacción global con etapas competitivas



Etapas limitante

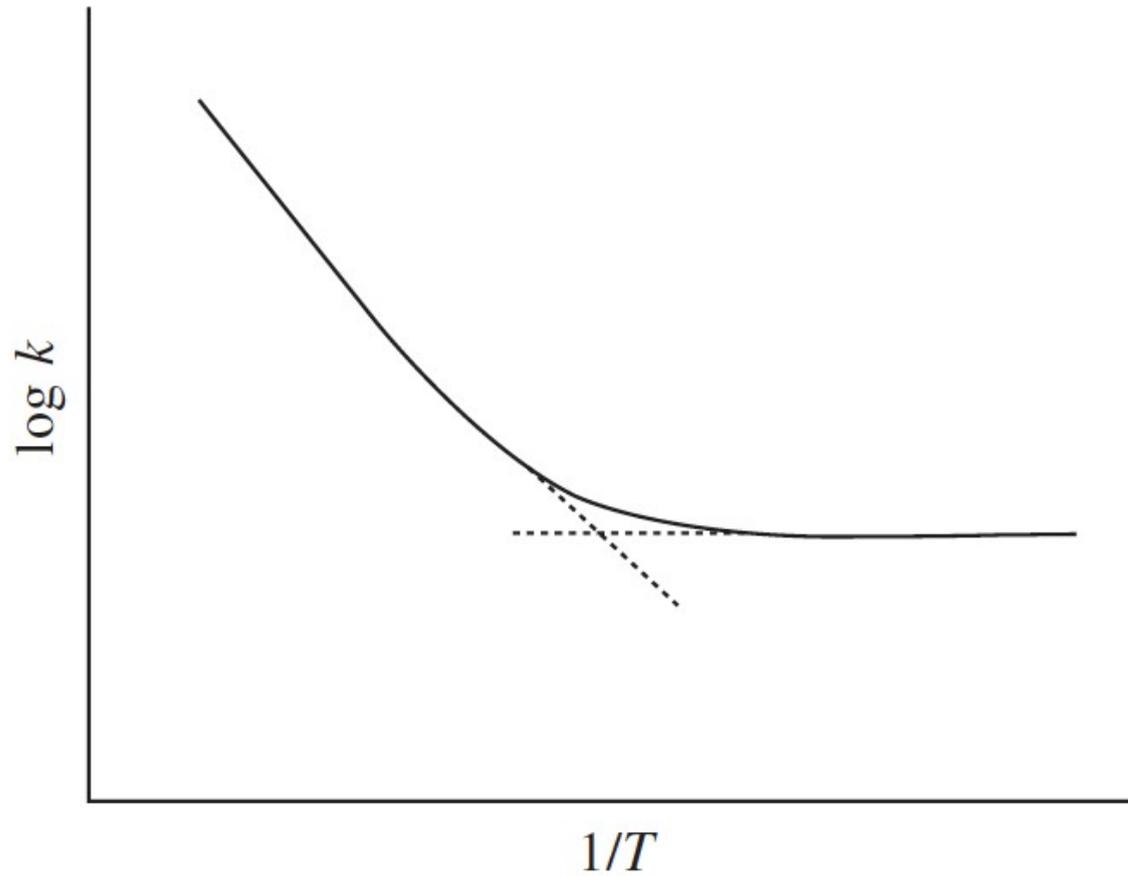


$$v = (k_1 + k_2) [A]$$

$$k = k_1 + k_2 = A_1 e^{-E_{a,1}/RT} + A_2 e^{-E_{a,2}/RT}$$

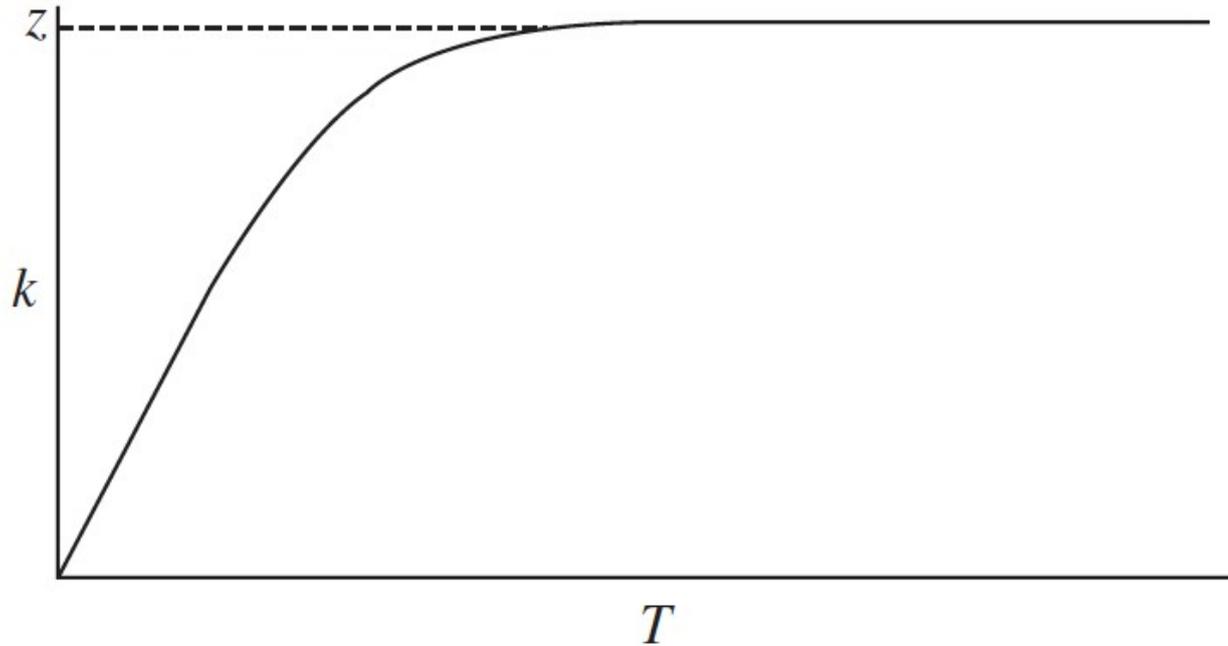
La reacción global no es del tipo Arrhenius

$$k = k_1 + k_2$$



¿Como es k a
temperaturas altas según
Arrhenius?

¿Como es k a temperaturas altas según Arrhenius?



¿Es esto correcto?

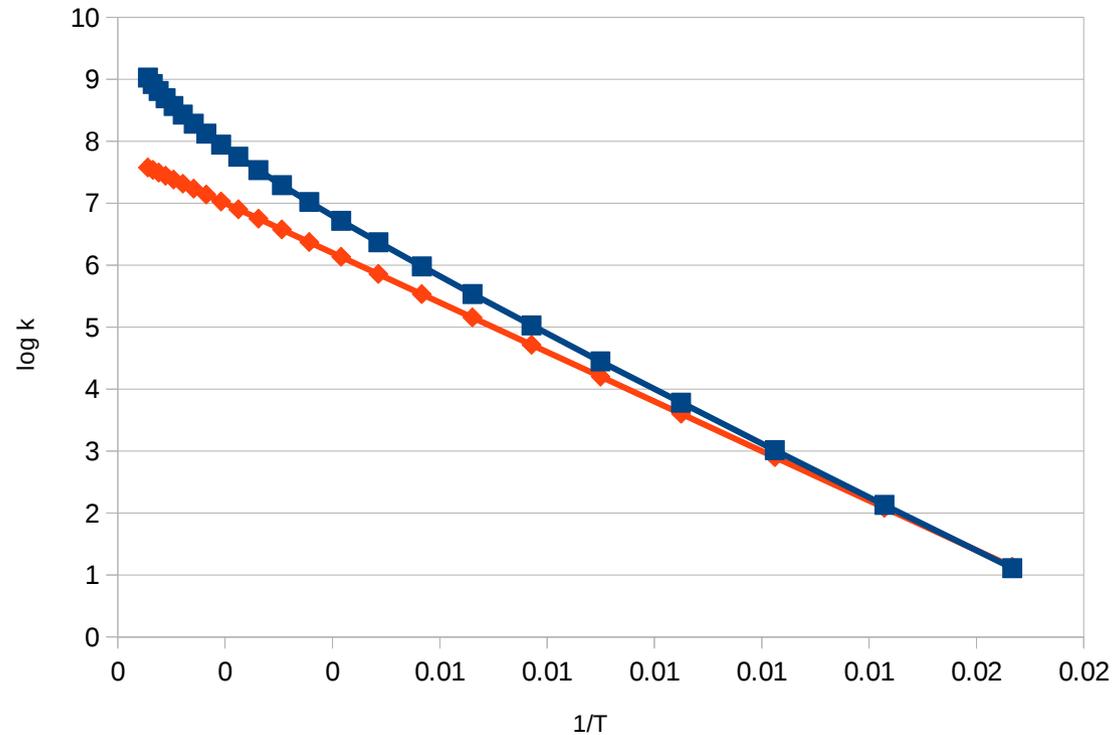
k en todo el intervalo de temperaturas

De la teoría se obtiene una ecuación que corrige la ecuación de Arrhenius

$$k = a T^m e^{-E'/RT}$$

m puede tener distintos valores y depende del tipo de reacción

k en todo el intervalo de temperaturas



$$\log k = \log a + m \log T - E' / RT$$

Similar a cuando
 $k = k_1 + k_2$