Química Atmosférica

2. Química troposférica.

a) **Radicales libres en la tropósfera. Química diurna y química nocturna.**

b) **Reacciones de compuestos orgánicos volátiles con radicales.**

c) Aerosoles.

d) Gases invernadero, lluvia ácida, formación de ozono.

Pero antes, un recordatorio de los principios fundamentales de la cinética en fase gas y sus implicaciones atmosféricas.

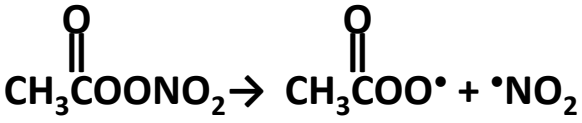
Reacción elemental: Aquella que no puede separarse en 2 o más pasos. Generalmente involucra 1 o 2 reactivos (reacción unimolecular o bimolecular).

Sin embargo, existen numerosos procesos en los cuales participan 3 reactivos (termoleculares). En la tropósfera generalmente involucran a N_2 y/o O_2 y el papel de la tercera especie suele ser actuar como "gas inerte" que estabiliza al intermediario de alta energía formado a partir de las otras dos. En esos casos la tercera especie se representa como "M".

Bimolecular:
Formación del radical nitrato

$$O_3 + {}^{\bullet}NO_2 \rightarrow O_2 + {}^{\bullet}NO_3$$

Unimolecular:
Descomposición térmica del PAN (nitrato de peroxiacetilo)



Termolecular:
Formación de ozono entre O_2 y un átomo de O en estado basal (^3P)

$$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$

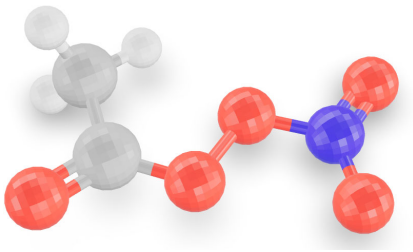
Como M no participa de la reacción, suele escribirse sobre la flecha:

$$O(^3P) + O_2 \xrightarrow{M} O_3$$

Colisiones entre 2 cuerpos son comunes en fase gas, entre 3 son mucho menos probables y entre 4 son tan poco probables que pueden ignorarse.

Paréntesis

Nitrato de peroxiacetilo (PAN)



Es gaseoso a temperatura y presión ambientes. Se forma por combinación de otros compuestos en presencia de luz solar.

Uno de sus componentes es el NO_2, que se libera en la quema de combustibles fósiles. El segundo ingrediente son los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) emitidos por la gasolina, solventes, pinturas y pesticidas.

Los VOCs se transforman en otros compuestos que al combinarse con el O_2 y el N_2 producen el PAN.

Es un componente tóxico del smog.

Su toxicidad es mayor que la del ozono. Es un agente oxidante, dañino para el sistema respiratorio. Provoca irritación en los ojos y se ha relacionado con el desarrollo de cáncer de piel. En particular sus derivados clorados se consideran mutagénicos

Cuando no se han detectado intermediarios la reacción se asume tentativamente como elemental. Sin embargo, debe tenerse en mente que experimentos (o cálculos) posteriores pueden demostrar que una reacción que originalmente se creyó elemental, es en realidad compleja. Un ejemplo de esto es la reacción: $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$

Durante mucho tiempo fue considerada como elemental, pero hoy se sabe que realmente ocurre a través de un mecanismo complejo que involucra los siguientes pasos elementales:

$$I_2 \leftrightarrow 2I$$
$$I + H_2 \rightarrow HI + H$$
$$H + I_2 \rightarrow HI + I$$

El término molecularidad, ampliamente utilizado en cinética se define para una reacción elemental como el número de partículas de reaccionantes (átomos, moléculas, iones o radicales libres) involucradas en cada evento químico individual. En el mecanismo anterior por ejemplo, la molecularidad del primer paso es 1, mientras que la de los pasos 2 y 3 es 2. Este término no tiene sentido para un proceso complejo.

Una reacción global incluye 2 o más pasos elementales (No hay límites para el número de pasos o reactivos en una reacción global).

Si al escribir una reacción química esta involucra 4 o más moles de reactivos, no es una reacción elemental. Si este número es 2 o 3, la reacción puede o no ser elemental.

Al estudiar una reacción particular, no se puede saber *a priori* si es elemental o no, a menos que involucre 4 reactivos o más.

El primer paso para saber esto es la ley de velocidad.

La **velocidad de reacción** se define como el cambio de concentración de un reactivo o producto en el tiempo.

La velocidad de consumo de reaccionantes o de formación de productos se define como el cambio de concentración de estas especies en el tiempo.

Por ejemplo, para la reacción hipotética: $aA + bB \rightarrow cC$ las velocidades de consumo de A y B, así como la velocidad de formación de C serán:

$$\upsilon_A \equiv -\frac{d[A]}{dt} \qquad \upsilon_B \equiv -\frac{d[B]}{dt} \qquad \upsilon_C \equiv \frac{d[C]}{dt}$$

Y, según sus coeficientes estequiométricos, se cumple que: $\frac{1}{a}\upsilon_A = \frac{1}{b}\upsilon_B = \frac{1}{c}\upsilon_C$

o sea estas velocidades son diferentes para cada especie y dependen de los coeficientes estequiométricos, por lo que es conveniente definir una velocidad que sea la misma para todas las especies involucradas: ***la velocidad de reacción*.**

De modo que para la reacción general:

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} + \cdots \rightarrow \cdots + y\mathrm{Y} + z\mathrm{Z}$$

La velocidad de reacción será:

$$\upsilon = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \cdots = \frac{1}{y}\frac{d[Y]}{dt} = \frac{1}{z}\frac{d[Z]}{dt}$$

Y como la velocidad de reacción es un cociente de concentración entre tiempo, sus unidades en el SI serían mol m^{-3} s^{-1}, pero generalmente se usan mol L s^{-1} o molécula cm^{-3} s^{-1}.

Ejercicio:

Escriba la velocidad de reacción para:

a) $^{\bullet}NO + O_3 \rightarrow {}^{\bullet}NO_2 + O_2$

b) $2^{\bullet}NO + O_2 \rightarrow 2^{\bullet}NO_2$

c) $2O_2 \xrightarrow{h\nu} O_3 + O$

d) $2\,^{\bullet}OH \rightarrow O + H_2O$

e) $CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$

Para la reacción general: $aA + bB + \cdots \rightarrow \cdots + yY + zZ$

La ley de velocidad será: $\upsilon \equiv k[A]^m [B]^n [Y]^p [Z]^q$

Donde, dependiendo del mecanismo de reacción *m, n*, *p* y *q* pueden ser cero, enteros o fraccionarios dependiendo del mecanismo de reacción.

Sin embargo, en la mayoría de las reacciones atmosféricas en fase gas, el exponente de la concentración de los productos (*p* y *q*) es cero y la ley de velocidad se escribe solo en función de los reactivos:

$$\upsilon \equiv k[A]^m [B]^n$$

A diferencia de las reacciones elementales, en el caso de las reacciones globales los exponentes de la ley de velocidad no son necesariamente iguales a los coeficientes estequiométricos (*a*, *b*,…)

Solamente para las reacciones elementales, los exponentes de la ley de velocidad son iguales a los coeficientes estequiométricos.

Por ejemplo, para la reacción:

$$^{\bullet}NO + O_3 \rightarrow {}^{\bullet}NO_2 + O_2$$

La ley de velocidad es:

$$\upsilon \equiv k\left[{}^{\bullet}NO\right]\left[O_3\right]$$

En estas expresiones, *k* (conocida como constante de velocidad, es una constante de proporcionalidad).

El orden de la reacción se define como la suma de los exponentes den la ley de velocidad. (2, en el ejemplo anterior).

Y el orden con respecto a cada especie es su coeficiente (En el ejemplo anterior es 1 tanto para $^{\bullet}NO$ como para O_3.

Otro ejemplo, donde estequiometría y molecularidad coinciden es:

$$2\,^{\bullet}\mathrm{NO} + \mathrm{O_2} \rightarrow 2\,^{\bullet}\mathrm{NO_2}$$

La ley de velocidad correspondiente es:

$$\upsilon \equiv k\left[\,^{\bullet}\mathrm{NO}\right]^2\left[\mathrm{O_2}\right]$$

Según la cual, la reacción es de orden 3 (orden 2 para NO y orden 1 para O_2).

Sin embargo, en la tropósfera, la concentración de O_2 es siempre mucho mayor que la de $^{\bullet}\mathrm{NO}$, por lo que se puede considerar prácticamente constante.

Si incorporamos esta consideración a la ley de velocidad $k' = k[\mathrm{O_2}]$:

$$\upsilon \equiv k'\left[\,^{\bullet}\mathrm{NO}\right]^2$$

Y nos referimos a esta reacción como de *pseudo* segundo orden.

- La ley de velocidad y el orden de reacción pueden usarse para establecer si una reacción es elemental o no.
- Si lo es, los órdenes de reacción tienen que ser todos números enteros y el orden de reacción global ≤ 3.
- Sin embargo esto NO confirma que una reacción sea elemental.
- Una reacción NO es elemental si algunos de los ordenes de reacción es no entero y/o el orden total es >3

Existen muchos tipos de mecanismos complejos, veamos los más comunes:

Reacciones Simultaneas o Paralelas:

$A + B \rightarrow Y$
$A + C \rightarrow Z$
(B y C compiten entre si por A)

Reacciones Consecutivas:

$A + B \rightarrow Y \rightarrow Z$
(el proceso ocurre mediante pasos consecutivos)

Reacciones en Equilibrio o Reversibles (opposing):

$A + B \leftrightarrow Y$
(el proceso ocurre en ambas direcciones)

Y todas las combinaciones posibles entre ellas.

Para estudiar la cinética de una reacción compleja es necesario considerar las velocidades de las diferentes reacciones elementales como si estas ocurrieran de forma aislada.

Tomemos como ejemplo el mecanismo complejo más simple, que corresponde a la siguiente reacción consecutiva:

$$A \xrightarrow{1} X \xrightarrow{2} Z$$

En este caso:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \qquad \frac{d[X]}{dt} = k_1[A] - k_2[X] \qquad \frac{d[Z]}{dt} = k_2[X]$$

Cuando $k_2 >> k_1$, tras un corto periodo de tiempo luego de comenzar la reacción, la concentración de X se mantendrá prácticamente constante:

$$\frac{d[X]}{dt} = 0$$

Esto es la base de la aproximación conocida como del estado estacionario (steady state) que más explícitamente establece que en condiciones tales que la concentración del intermediario (X en este ejemplo) sea siempre mucho menor que la concentración de los reaccionantes, [X] alcanzará rápidamente un valor que permanecerá prácticamente constante durante todo el curso de la reacción.

Utilizando esto la solución de las ecuaciones de velocidad de la reacción ejemplo sería:

Como $\frac{d[X]}{dt} = 0$,

entonces $\therefore \quad 0 = k_1[A] - k_2[X]$, o sea $k_1[A] = k_2[X]$ y $\frac{d[Z]}{dt} = k_1[A]$

lo que indica que la formación del producto depende solamente de la concentración de A y que la velocidad de la reacción es igual a la del primer paso, de modo que si quisiéramos conocer la constante de velocidad de la reacción total bastaría con calcular k_1.

La aproximación del estado estacionario es de gran importancia en el análisis de mecanismos complejos, ya que a menudo las dificultades matemáticas que surgen en el proceso de solución son tales que harían imposible obtener una solución explicita de las ecuaciones de velocidad. Además, experimentalmente la concentración del intermediario puede ser muy difícil de medir.

Ejercicio:

Resolver las ecuaciones de velocidad para la siguiente reacción:

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X$$
$$X \xrightarrow{k_2} Z$$

Respuesta: $\upsilon = \dfrac{k_2 k_1}{k_2 + k_{-1}}[A][B]$

Vida media y tiempo de vida:

La constante de velocidad (*k*) es una medida cuantitativa de cuan rápido ocurre una reacción y, por tanto, un indicador de que tanto se mantiene en la atmósfera la concentración de un conjunto de reactivos.

Sin embargo *k* no está relacionada con el tiempo que una especie permanecerá en la atmósfera sin reaccionar.

Los parámetros que reflejan esto son la el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) y el tiempo de vida natural (τ). A este último se le suele decir simplemente tiempo de vida de un contaminante con respecto a sus reacciones con $^{\bullet}OH$ o $^{\bullet}NO_3$.

El tiempo de vida media ($t_{1/2}$) se define como el tiempo necesario para que la concentración de un reactivo disminuya a la mitad de su valor inicial.

El tiempo de vida natural (τ) se define como el tiempo necesario para que la concentración de un reactivo disminuya a 1/e (~0.368) de su concentración inicial (e=2.718, base de los logaritmos naturales).

Ambos están directamente relacionados con *k* y las concentraciones de los otros reactivos que participan en las reacciones de la especie de interés.

Vida media y tiempo de vida:

Reaction order	Reaction	Half-life of A	Lifetime of A
First	(1) $A \xrightarrow{k_1}$ Products	$t^{\Lambda}_{1/2} = 0.693/k_1$	$\tau^{\Lambda} = 1/k_1$
Second	(2) $A + B \xrightarrow{k_2}$ Products	$t^{\Lambda}_{1/2} = 0.693/k_2[B]$	$\tau^{\Lambda} = 1/k_2[B]$
Third	(3) $A + B + C \xrightarrow{k_3}$ Products	$t^{\Lambda}_{1/2} = 0.693/k_3[B][C]$	$\tau^{\Lambda} = 1/k_3[B][C]$

B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, Box 5.1, p 134. Para ver cómo se obtienen estas expresiones.

Uno de los usos de los tiempos de vida es caracterizar la reactividad de los compuestos. Por ejemplo, el único proceso de pérdida significativo para el metano en la atmósfera es su reacción con el radical hidroxilo:

$$CH_4 + {}^{\bullet}OH \rightarrow {}^{\bullet}CH_3 + H_2O$$

$$k_8^{298K} = 6.3x10^{-15}\, cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$$

Tomando la concentración típica de •OH en el día (1×10^6 radicales cm^{-3}), el tiempo de vida del metano con respecto a este proceso de remoción será:

$$\tau_{{}^{\bullet}OH}^{CH_4} = \frac{1}{k_8\left[{}^{\bullet}OH\right]}$$

$$= 1.59\times10^8\, s = 5\, años$$

Vida media y tiempo de vida:

Ejercicio:

Estime el tiempo de vida del propano según el proceso de remoción:

$$C_3H_8 + {}^{\bullet}OH \rightarrow {}^{\bullet}C_3H_7 + H_2O$$

$$k_9^{298K} = 1.1x10^{-12}\, cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$$

Considere la concentración típica de •OH en el día como 1×10^6 radicales cm^{-3}.

Vida media y tiempo de vida:

Estos cálculos demuestran por qué las agencias regulatorias se han concentrado en controlar los hidrocarburos no-metano. Como este reacciona tan lentamente en la tropósfera no contribuye significativamente a la formación de ozono en área urbanas (ver lámina siguiente).

Esta es también la razón por la cual el metano es el único compuesto orgánico que cruza la tropopausa y llega a la estratósfera en concentraciones significativas.

Evolución de la composición química en un episodio de smog fotoquímico

$$RH + {}^{\bullet}OH \rightarrow {}^{\bullet}R + H_2O$$

$${}^{\bullet}R + O_2 + M \rightarrow {}^{\bullet}RO_2 + M$$

$${}^{\bullet}RO_2 + {}^{\bullet}NO \rightarrow {}^{\bullet}RO + {}^{\bullet}NO_2$$

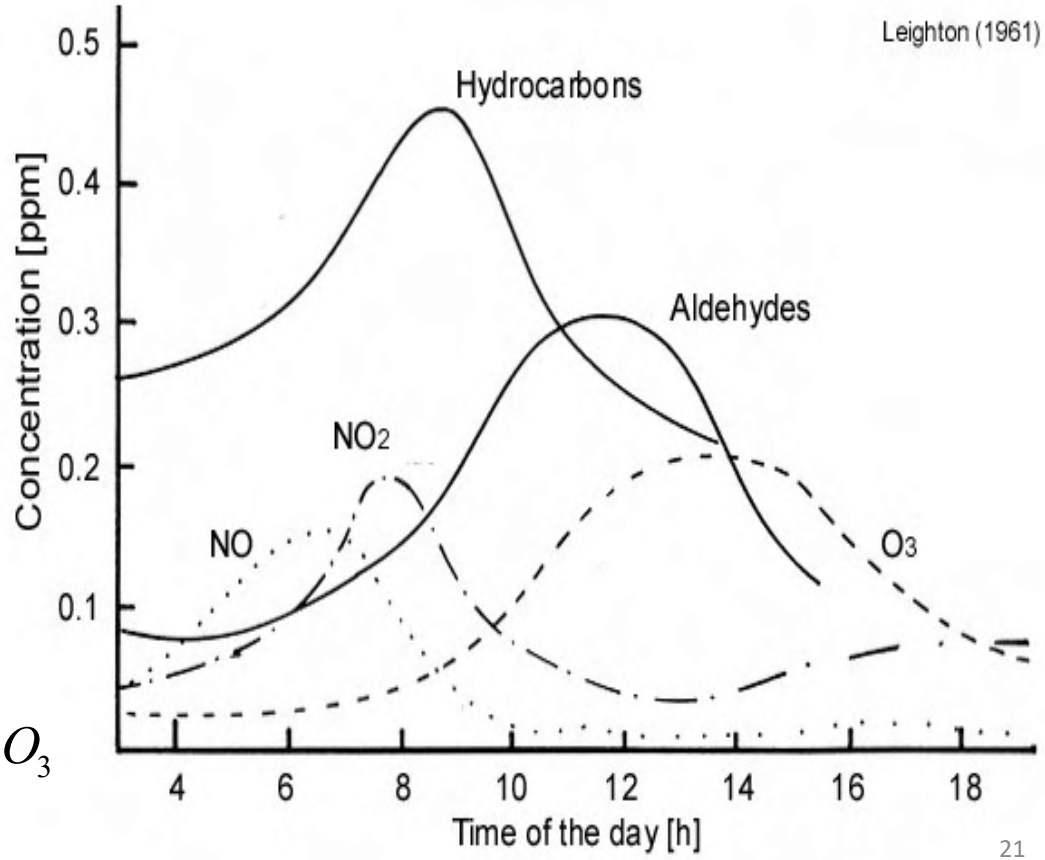
$${}^{\bullet}RO + O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + R'CHO$$

$$HO_2^{\bullet} + {}^{\bullet}NO \rightarrow {}^{\bullet}OH + {}^{\bullet}NO_2$$

$$2({}^{\bullet}NO_2 + h\nu \rightarrow {}^{\bullet}NO + O)$$

$$2(O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M)$$

$$RH + 4O_2 + 2h\nu \rightarrow R'CHO + H_2O + 2O_3$$



Vida media y tiempo de vida:

Hay dos puntos importantes relacionados con estos cálculos de tiempos de vida en la tropósfera:

1.- Son válidos solo para reacciones específicas. Por ejemplo, si hay otros procesos de remoción compitiendo, como la fotólisis, el tiempo de vida se acorta.

Para el metano que no sufre fotólisis ni reacciona significativamente con otras especies como O_3 y $^{\bullet}NO_3$ el tiempo de vida calculado es cercano al real.

2.- En reacciones bi y termoleculares, $t_{1/2}$ y τ dependen de las concentraciones de otros reactivos. Esto es importante para interpretar los tiempos de vida.

Por ejemplo: Durante el día, la reacción con $^{\bullet}OH$ es la más importante para la mayoría de los VOCs, tanto en la tropósfera limpia como contaminada; pero debido a que $^{\bullet}OH$ se forma principalmente por vía fotoquímica la [$^{\bullet}OH$] variará en diferentes locaciones según la cantidad de luz incidente. De manera que cuando se estiman tiempos de vida debe especificarse la [$^{\bullet}OH$] y su incertidumbre.

Reacciones termoleculares:

Las reacciones termoleculares, cuya velocidad depende de la presión, son importantes en la química de la atmósfera. Un ejemplo es la formación de ozono, según:

$$O\left(^3P\right) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$

La formación del enlace O-O es un proceso exotérmico. El exceso de energía debe removerse del ozono recién formado o volverá a separarse en $O(^3P)$ y O_2.

La tercer molécula (M) es cualquier molécula que estabilice por colisión al ozono recién formado, removiendo dicho exceso. Si tratamos esta reacción como elemental:

$$\upsilon = k[O][O_2][M] = \frac{d[O_3]}{dt}$$

Se podría esperar que la velocidad aumentara con la concentración, o presión, de M. Sin embargo, tiene que haber un límite superior impuesto por cuan rápido pueden combinarse los dos reactivos. Así, la velocidad debería aumentar inicialmente con la presión de M (comenzando en 0) hasta alcanzar una meseta con un un valor límite a altas presiones.

Reacciones termoleculares:

Usemos la siguiente reacción termolecular para examinar como se establece la dependencia con la presión:

$$SO_2 + {}^{\bullet}OH \xrightarrow{M} HOSO_2$$

En estudios cinéticos es común seguir el decaimiento de un reactivo (por ej. •OH) en un exceso del segundo (SO_2) y el tercero (M) que suele ser un baño inerte (He, Ar o N_2). Asumiendo la reacción elemental:

$$-\frac{d\left[{}^{\bullet}OH\right]}{dt} = k\left[{}^{\bullet}OH\right]\left[SO_2\right]\left[M\right]$$

Si [M] es constante puede incorporarse a k y tendremos la forma de una reacción bimolecular efectiva:

$$-\frac{d\left[{}^{\bullet}OH\right]}{dt} = k_M\left[{}^{\bullet}OH\right]\left[SO_2\right] \qquad \text{donde} \quad k_M = k\left[M\right]$$

Reacciones termoleculares:

Como SO_2 está en exceso, su concentración no cambia significativamente cuando reacciona con el •OH, o sea $[SO_2]_t \cong [SO_2]_0$. Reacomodando e integrando desde $t=0$ la ecuación anterior, llegamos a:

$$\ln \frac{\left[{}^{\bullet}\mathrm{OH}\right]_t}{\left[{}^{\bullet}\mathrm{OH}\right]_0} = -k_M \left[\mathrm{SO}_2\right]_0 t$$

Como $[{}^{\bullet}OH]_0$.es un valor fijo (constante), una gráfica de ln$[{}^{\bullet}OH]$ vs. t debe ser una línea recta de pendiente (velocidad de decaimiento):

$$\upsilon_{decaimiento}\left(\mathrm{s}^{-1}\right) = k_M \left[\mathrm{SO}_2\right]_0$$

Dicha pendiente debe aumentar con la presión, ya que k_M depende de [M], fig. 5.1

Reacciones termoleculares:

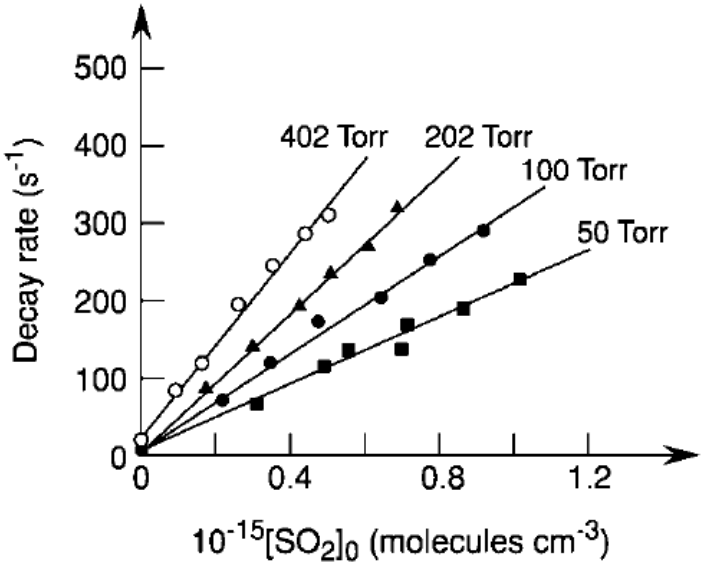


FIGURE 5.1 Plots of the OH decay rates against the initial SO_2 concentration at total pressures of Ar from 50 to 402 Torr (adapted from Atkinson *et al.*, 1976).

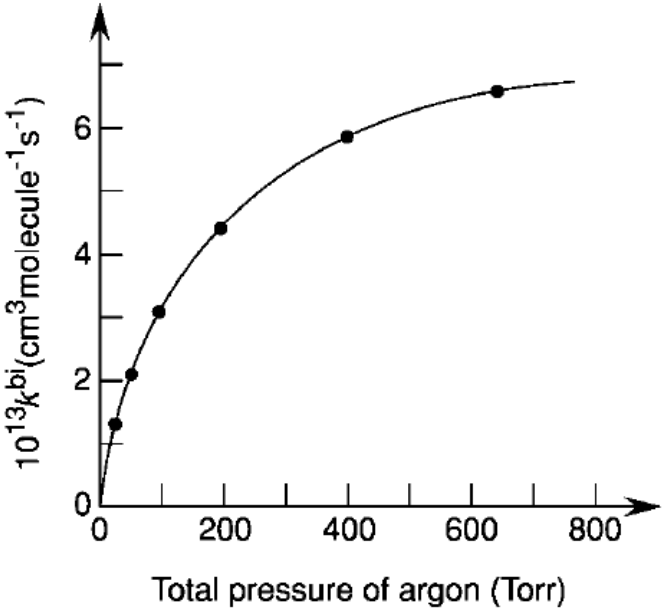


FIGURE 5.2 Plot of k_{10}^{hi} against total pressure for M = Ar for the reaction of OH with SO_2 (adapted from Atkinson *et al.*, 1976).

Reacciones termoleculares:

Las reacciones termoleculares pueden tratarse, aproximadamente, como si consistieran de varios pasos elementales:

$$SO_2 + {}^{\bullet}OH \xrightarrow{M} HOSO_2$$

$$SO_2 + {}^{\bullet}OH \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} HOSO_2^{\bullet *}$$

$$HOSO_2^{\bullet *} + M \xrightarrow{k_2} HOSO_2^{\bullet} + M$$

En estado estacionario, la concentración del intermediario permanece constante:

$$\frac{d\left[HOSO_2^{\bullet *}\right]}{dt} = 0 = k_1\left[SO_2\right]\left[{}^{\bullet}OH\right] - k_{-1}\left[HOSO_2^{\bullet *}\right] - k_2\left[HOSO_2^{\bullet *}\right]\left[M\right]$$

Reacciones termoleculares:

Reacomodando la ecuación anterior:

$$\left[\mathrm{HOSO_2^{\bullet *}}\right] = \frac{k_1\left[\mathrm{SO_2}\right]\left[{}^{\bullet}\mathrm{OH}\right]}{k_{-1} + k_2\left[\mathrm{M}\right]}$$

Y para el segundo paso elemental:

$$\mathrm{HOSO_2^{\bullet *}} + \mathrm{M} \xrightarrow{k_2} \mathrm{HOSO_2^{\bullet}} + \mathrm{M}$$

La velocidad sería:

$$\frac{d\left[\mathrm{HOSO_2^{\bullet}}\right]}{dt} = k_2\left[\mathrm{HOSO_2^{\bullet *}}\right]\left[\mathrm{M}\right]$$

Sustituyendo y reacomodando:

$$\frac{d\left[\mathrm{HOSO_2^{\bullet}}\right]}{dt} = \frac{k_1 k_2\left[\mathrm{M}\right]}{k_{-1} + k_2\left[\mathrm{M}\right]}\left[\mathrm{SO_2}\right]\left[{}^{\bullet}\mathrm{OH}\right]$$

Reacciones termoleculares:

A altas presiones, la ecuación anterior se reduce a:

$$\frac{d\left[\mathrm{HOSO}_2^{\bullet}\right]}{dt} = k_1\left[\mathrm{SO}_2\right]\left[{}^{\bullet}\mathrm{OH}\right]$$

Que se corresponde al paso elemental 1 (segundo orden) y es el límite esperado.

Por el contrario a muy bajas presiones, cuando [M] tiende a cero:

$$\frac{d\left[\mathrm{HOSO}_2^{\bullet}\right]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}\left[\mathrm{M}\right]\left[\mathrm{SO}_2\right]\left[{}^{\bullet}\mathrm{OH}\right] = cte\left[\mathrm{M}\right]\left[\mathrm{SO}_2\right]\left[{}^{\bullet}\mathrm{OH}\right]$$

Que se corresponde a la reacción global de tercer orden.

El orden de reacción depende de la presión.

A primera vista podría parecer que la mayoría de las reacciones bimoleculares que ocurren en la tropósfera son elementales. Sin embargo, en muchos casos esto no es así.

Un ejemplo clásico es la reacción: $^{\bullet}OH + CO \rightarrow H^{\bullet} + CO_2$

Varios estudios, en función de la presión de M (He, Ar y N_2) han demostrado que el mecanismo más probable es:

$$^{\bullet}OH + CO \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} HOCO^{*} \overset{M}{\rightleftharpoons} HOCO$$

$$HOCO \xrightarrow{k_2} {}^{\bullet}OH + CO$$

$$HOCO \xrightarrow{k_3} H^{\bullet} + CO_2$$

Dependencia de la constante de velocidad con la temperatura:

La influencia de la temperatura en la velocidad de las reacciones químicas se interpreta generalmente en términos de la expresión conocida como ecuación de Arrhenius, según la cual la constante de velocidad es el producto de un factor pre-exponencial (A) y un factor exponencial:

$$k = Ae^{-Ea/RT} \qquad k = BT^n e^{-Ea/RT}$$ Variante

El factor exponencial depende de la temperatura, la constante de los gases (R=8.314472 $J\ mol^{-1}\ k^{-1}$) y la energía de activación (Ea). Las unidades de A se corresponden a las de k.

Si aplicamos logaritmos obtenemos la siguiente expresión:

$$ln(k) = ln(A) - \frac{Ea}{RT}$$

derivando respecto a T:

$$\frac{d\,ln(k)}{d(T)} = -\frac{Ea}{RT^2}$$

que es equivalente a:

$$\frac{d\,ln(k)}{d(1/T)} = -\frac{Ea}{R}$$

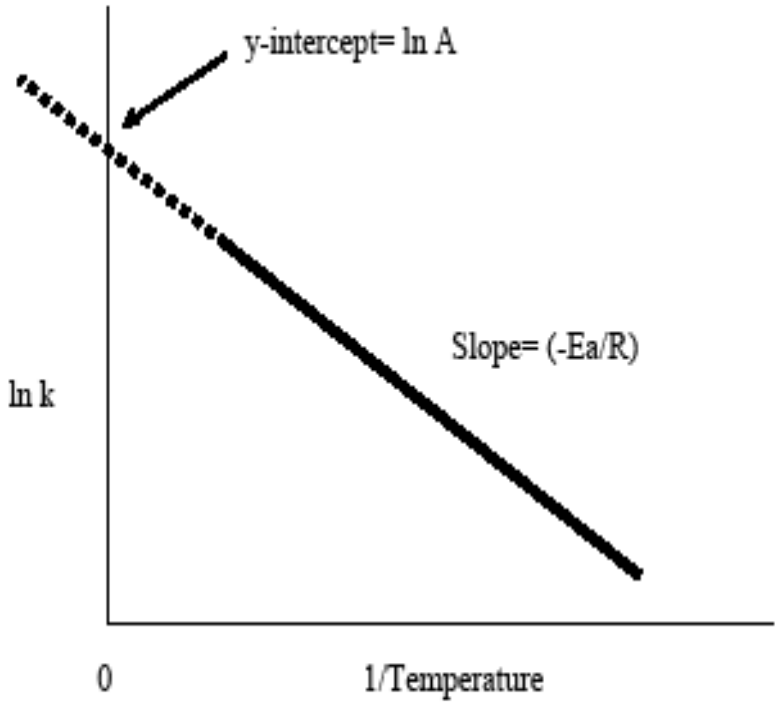
Dependencia de la constante de velocidad con la temperatura:

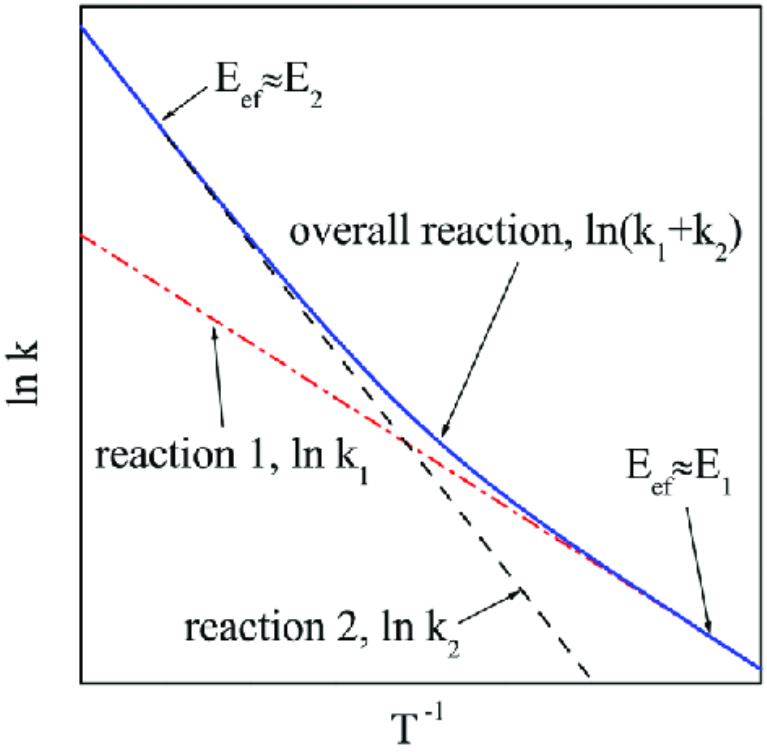
La importancia de esta ecuación es que graficando ln(k) vs. $1/T$, la pendiente en cualquier punto será igual a $-Ea/R$, y por lo tanto Ea será igual a la pendiente multiplicada por $-R$, lo cual es válido sin importar si el gráfico es lineal o no, si no lo es entonces la Ea varia con la temperatura. Si el gráfico es lineal ($y=i+px$), el antilogaritmo del intercepto será igual factor pre-exponencial (A). Este tipo de gráfico se conoce como gráfico de Arrhenius.

Los valores de Ea suelen ser positivos pero pueden ser negativos (dependencia con T). Ej. Reacciones no elementales, con formación de intermediario.

Si al hacer un gráfico de Arrhenius observamos que los puntos corresponden claramente a una curva, esto quiere decir que tanto Ea como A dependen de la temperatura y entonces una ecuación de 2 o 3 parámetros nos dará una mejor descripción de la dependencia de k con la temperatura.

Dependencia de la constante de velocidad con la temperatura:





Dependencia de la constante de velocidad con la temperatura:

Existen además otras expresiones empíricas para el estudio de la dependencia de k con la temperatura:

Ecuación	Propuesta por
$k = A' e^{-B/T}$	van´t Hoff., 1884[1]. Arrhenius, 1889[2]
$k = A' T^{m}$	Harcourt y Esson, 1895[3], 1912[4]
$k = A' e^{DT}$	Berthelot, 1862[5]. Hood, 1885[6]
$k = A' T^{m} e^{-B/T}$	Kooji, 1893[7]
$k = A' T^{m} e^{-\left(B - DT^{2}\right)/T}$	van´t Hoff, 1898[8]

donde B, D y m son constantes e independientes de la temperatura.

1. J. H. van´t Hoff, Ettudes de dynamique chimique, Muller, Ámsterdam, 1884.
2. S. Arrhenius, Z. Phys. Chem., 4, 226 (1889).
3. A. V. Harcourt and W. Esson, Phylos. Trans. A, 186, 817 (1895).
4. A. V. Harcourt, Phylos. Trans. A, 212, 187 (1912).
5. M. Berthelot, Ann. Chim. Phys., 66(3), 110 (1862).
6. J. J. Hood, Phylos. Mag., 20(5), 323 (1885).
7. D.M. Kooji, Z. Phys. Chem., 12, 155 (1893).
8. J. H. van´t Hoff, Lectures on Theoretical and Physical Chemistry, pt.1, Chemical Dynamics, Edward Arnold, London, 1898.

Parar reacciones en fase gas, las concentraciones se suelen expresar en moléculas cm^{-3} y el tiempo en s. De modo que las unidades de *k* son:

-Primer orden: s^{-1}.

-Segundo orden: cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1}.

-Tercer orden: cm^6 $molecule^{-2}$ s^{-1}.

Sin embargo, las concentraciones de los contaminantes se suelen expresar en ppmv (partes por millón, volumen) y el tiempo en minutos. Otras veces las concentraciones de los gases se expresan como mol L^{-1} o en unidades de presión como Torr, atm o Pascals.

Concentrations[a]

$1\ \text{mol L}^{-1} = 6.02 \times 10^{20}\ \text{molecules cm}^{-3}$

$1\ \text{ppm} = 2.46 \times 10^{13}\ \text{molecules cm}^{-3}$

$1\ \text{ppb} = 2.46 \times 10^{10}\ \text{molecules cm}^{-3}$

$1\ \text{ppt} = 2.46 \times 10^{7}\ \text{molecules cm}^{-3}$

$1\ \text{atm} = 760\ \text{Torr} = 4.09 \times 10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$
$= 2.46 \times 10^{19}\ \text{molecules cm}^{-3}$

Second-order rate constants

$\text{cm}^3\ \text{molecule}^{-1}\ \text{s}^{-1} \times 6.02 \times 10^{20} = \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$

$\text{ppm}^{-1}\ \text{min}^{-1} \times 4.08 \times 10^{5} = \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$

$\text{ppm}^{-1}\ \text{min}^{-1} \times 6.77 \times 10^{-16} = \text{cm}^3\ \text{molecule}^{-1}\ \text{s}^{-1}$

$\text{atm}^{-1}\ \text{s}^{-1} \times 4.06 \times 10^{-20} = \text{cm}^3\ \text{molecule}^{-1}\ \text{s}^{-1}$

Third-order rate constants

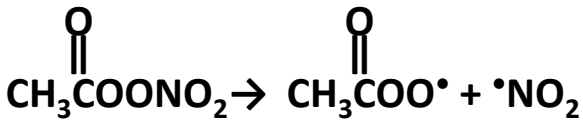
$\text{cm}^6\ \text{molecule}^{-2}\ \text{s}^{-1} \times 3.63 \times 10^{41} = \text{L}^2\ \text{mol}^{-2}\ \text{s}^{-1}$

$\text{ppm}^{-2}\ \text{min}^{-1} \times 9.97 \times 10^{12} = \text{L}^2\ \text{mol}^{-2}\ \text{s}^{-1}$

$\text{ppm}^{-2}\ \text{min}^{-1} \times 2.75 \times 10^{-29} = \text{cm}^6\ \text{molecule}^{-2}\ \text{s}^{-1}$

Dependencia de la constante de velocidad con la temperatura:

Importancia de la dependencia con T.
Ejemplo: descomposición del PAN:



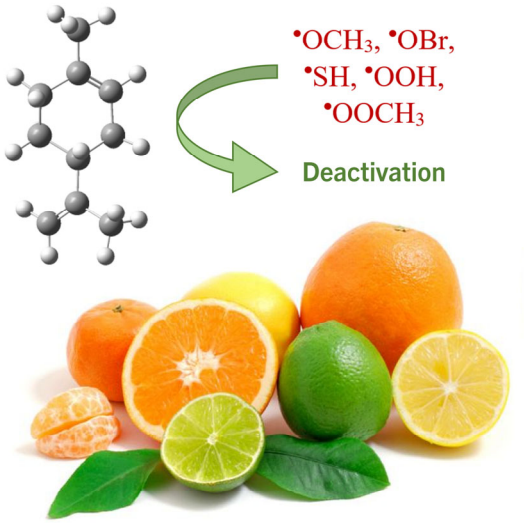
La constante de velocidad de esta reacción es altamente dependiente de la temperatura. A altas T la reacción se favorece produciéndose NO_2.
La constante puede expresarse según la expresión de Arrhenius (en el rango de temperaturas de la tropósfera) como:

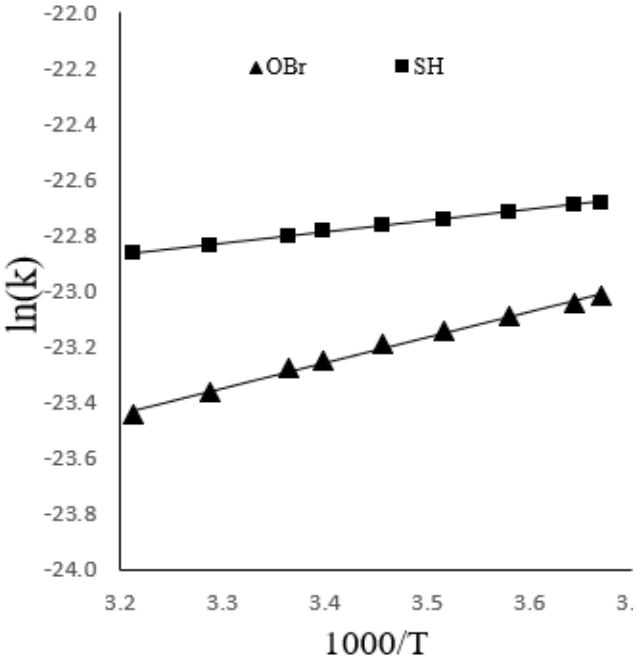
$$k\left(\mathrm{s}^{-1}\right) = 1.58\times10^{16}\, e^{-(112.5\ kJ/mol)/RT}$$

A temperatura ambiente (25ºC), k=3×10^{-4} s^{-1} y τ=55 min.
Por el contrario, a 0ºC, k=4.8×10^{-6} s^{-1} y τ=57h
Mientras que a 35ºC, k=1.3×10^{-3} s^{-1} y τ=12 min

Dependencia de la constante de velocidad con la temperatura:

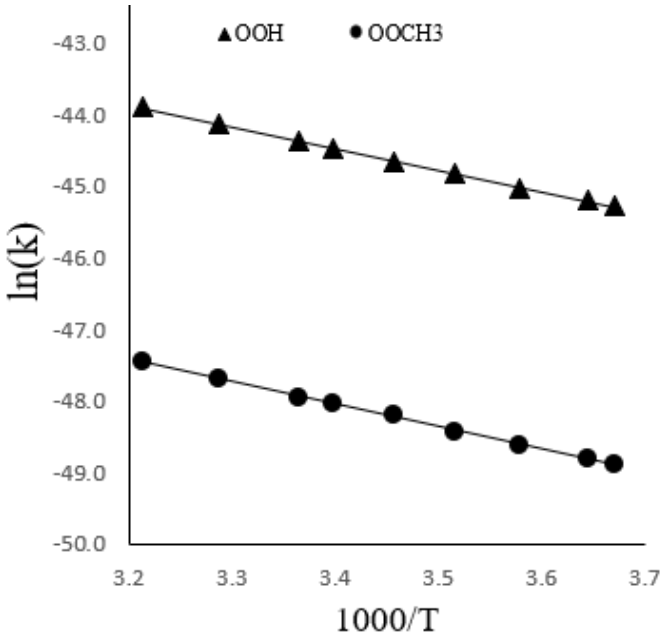
Ejemplo: limoneno





$k(\bullet OBr)=3.55\times10^{-12}\, e^{+1.82/RT}$

$k(\bullet SH)=3.30\times10^{-11}\, e^{+0.79/RT}$



$k(\bullet OOH)=1.33\times10^{-15}\, e^{-5.99/RT}$

$k(\bullet OOCH_3)=5.88\times10^{-17}\, e^{-6.26/RT}$