Reacciones en cadena

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,Cl^{\bullet}$$

Transportadores / carriers

$$Cl^{\bullet} + CH_4 \rightarrow CH_3^{\bullet} + HCl$$

$$CH_3^{\bullet} + Cl_2 \rightarrow Cl^{\bullet} + CH_3Cl$$

- Iniciación
- Propagación
- Terminación

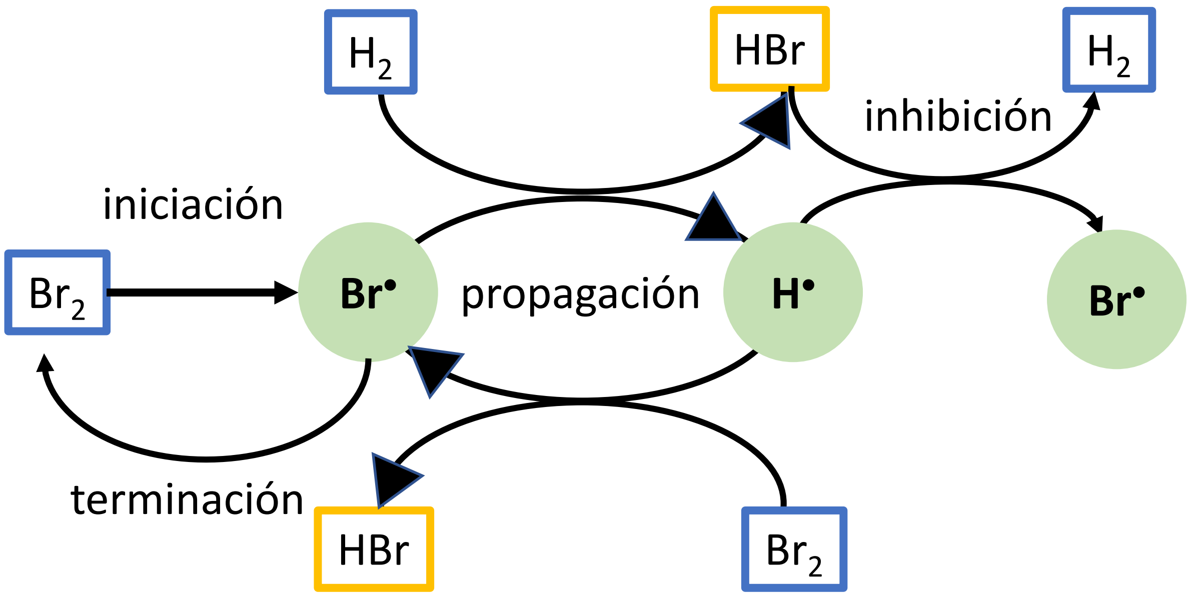
$$2\,Cl^{\bullet} \longrightarrow Cl_2$$

$$2CH_3^{\bullet} \longrightarrow C_2H_6$$

$$CH_3^{\bullet} + Cl^{\bullet} \longrightarrow CH_3Cl$$

Radicales libres
Especies reactivas
Puedo aplicar EE

$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$$



iniciación

$$Br_2 \rightarrow 2Br^{\cdot}$$

propagación

$$Br^{\cdot} + H_2 \rightarrow H^{\cdot} + HBr$$
$$H^{\cdot} + Br_2 \rightarrow Br^{\cdot} + HBr$$

inhibición

$$H^{\cdot} + HBr \rightarrow Br^{\cdot} + H_2$$

terminación

$$Br^{\cdot} + Br^{\cdot} \rightarrow Br_2$$

$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$$

Considero solo estos pasos:

$$Br_2 \rightarrow 2Br^\bullet \quad k_1$$ → Iniciación fotoquímica

$$Br^\bullet + H_2 \rightarrow HBr + H^\bullet \quad k_2$$

$$H^\bullet + Br_2 \rightarrow HBr + Br^\bullet \quad k_3$$

$$H^\bullet + HBr \rightarrow H_2 + Br^\bullet \quad k_4$$

$$2Br^\bullet \rightarrow Br_2 \quad k_5$$

$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$$

aplico estado estacionario alos intermediarios (radicales):

$$\frac{d[Br^\bullet]}{dt} = 2v_1 - v_2 + v_3 + v_4 - 2v_5 = 0$$

$$+$$

$$\frac{d[H^\bullet]}{dt} = +v_2 - v_3 - v_4 = 0$$

iniciación = terminación ⟵ $v_1 = v_5$

$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$$

Considero solo estos pasos:

$$Br_2 \rightarrow 2Br^{\bullet} \quad k_1$$

$$Br^{\bullet} + H_2 \rightarrow HBr + H^{\bullet} \quad k_2$$

$$H^{\bullet} + Br_2 \rightarrow HBr + Br^{\bullet} \quad k_3$$

$$H^{\bullet} + HBr \rightarrow H_2 + Br^{\bullet} \quad k_4$$

$$2Br^{\bullet} \rightarrow Br_2 \quad k_5$$

$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$$

iniciación = terminación

$$k_1[Br_2] = k_5[Br^{\bullet}]^2$$

$$[H^{\bullet}] = \frac{k_2[H_2][Br^{\bullet}]}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}$$

no depende de la propagación!

$$[H^{\bullet}] = \frac{k_2[H_2]\sqrt{K_{dis}[Br_2]}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}$$

$$[Br^{\bullet}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}[Br_2]} = \sqrt{K_{dis}[Br_2]}$$

$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$$

$$[H^\bullet] = \frac{k_2[H_2]\sqrt{K_{dis}[Br_2]}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}$$

$$[Br^\bullet] = \sqrt{K_{dis}[Br_2]}$$

$$v_{reacc} = \frac{d[HBr]}{dt} = v_2 + v_3 - v_4$$

$$v_{reacc} = \frac{d[HBr]}{dt} = k_2[H_2][Br^\bullet] + k_3[Br_2][H^\bullet] - k_4[HBr][H^\bullet]$$

$$v_{reacc} = k_2[H_2]\sqrt{K_{dis}[Br_2]} + (k_3[Br_2] - k_4[HBr])\left(\frac{k_2[H_2]\sqrt{K_{dis}[Br_2]}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}\right)$$

$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$$

$$\mathrm{v}_{reacc} = k_2[H_2]\sqrt{K_{dis}[Br_2]} + (k_3[Br_2] - k_4[HBr])\left(\frac{k_2[H_2]\sqrt{K_{dis}[Br_2]}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}\right)$$

inhibición

$$\mathrm{v}_{reacc} \approx 2k_2[H_2]\sqrt{K_{dis}[Br_2]}; \quad [HBr]\sim 0$$

iniciación

$$Br_2 + M \rightarrow 2Br^{\bullet} + M$$

terminación

$$2Br^{\bullet} + M \rightarrow Br_2 + M$$

Puede iniciarse colisionalmente
(no cambia equilibrio)

$$\mathrm{v}_1 = \mathrm{v}_5$$

$$k_1[Br_2][M] = k_5[Br^{\bullet}]^2[M]$$

Polimerizaciones radicalares

$$In_2 \rightarrow 2In^{\bullet}$$
$$In^{\bullet} + M \rightarrow In - M^{\bullet}$$

iniciación

$$In - M^{\bullet} + M \rightarrow In - M_2^{\bullet}$$
$$In - M_2^{\bullet} + M \rightarrow In - M_3^{\bullet}$$
$$In - M_k^{\bullet} + M \rightarrow In - M_{k+1}^{\bullet}$$

propagación

Simplificación
Todos los radicales son iguales
$(R^{\bullet} = In - M^{\bullet} = In - M_2^{\bullet} = \cdots)$

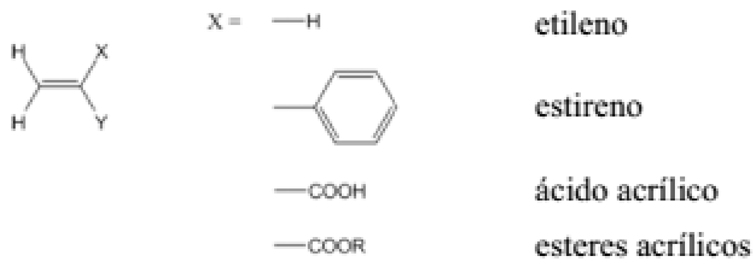
Todos tienen la misma $k_{propagación}$

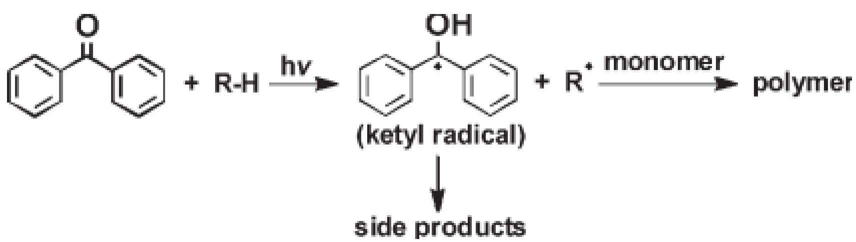
$$In - M_k^{\bullet} + In - M_m^{\bullet} \rightarrow In - M_{k+m}$$
$$In - M_k^{\bullet} + In - M_m^{\bullet} \rightarrow In - M_k + In - M_m$$

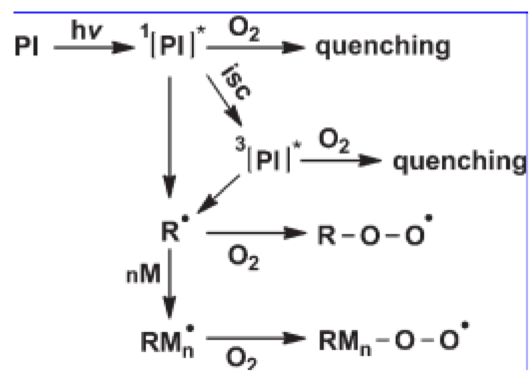
terminación

Polimerizaciones radicalarias

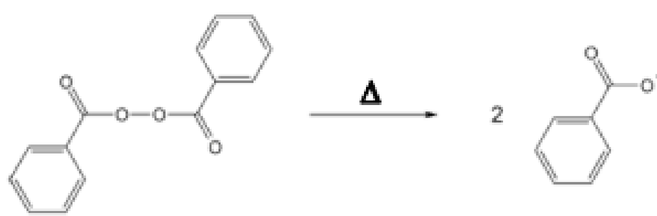
En general los monómeros utilizados son olefinas de la forma:







fotoiniciadores



BPO

Iniciadores térmicos

Polimerizaciones radicalares

$$In_2 \rightarrow 2In^\bullet$$
$$In^\bullet + M \rightarrow In-M^\bullet$$

$k_{ini}[In_2]$

Paso limitante
Gralmente da
todo radicales

$$In-M^\bullet + M \rightarrow In-M_2^\bullet$$
$$In-M_2^\bullet + M \rightarrow In-M_3^\bullet$$
$$\vdots \quad \vdots \qquad \vdots$$
$$In-M_k^\bullet + M \rightarrow In-M_{k+1}^\bullet$$

$k_{prop}[R^\bullet][M]$

$$In-M_k^\bullet + In-M_m^\bullet \rightarrow In-M_k + In-M_m$$
$$In-M_k^\bullet + In-M_m^\bullet \rightarrow In-M_{k+m}$$

$k_{term}[R^\bullet]^2$

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = 0 = 2\,k_{ini}[In_2] - 2k_{term}[R^\bullet]^2$$

$$[R^\bullet] = \sqrt{\frac{k_{ini}[In_2]}{k_{term}}}$$

Polimerizaciones radicalarias

$$-\frac{d[M]}{dt} = v_{prop} = k_{prop}[R^{\bullet}][M]$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = v_{prop} = k_{prop}\sqrt{\frac{k_{ini}[In_2]}{k_{term}}}[M]$$

$$largo\ de\ cadena\ cinética = \frac{v_{prop}}{v_{ini}} = \frac{k_{prop}[M]}{\sqrt{k_{ini}k_{term}[In_2]}}$$

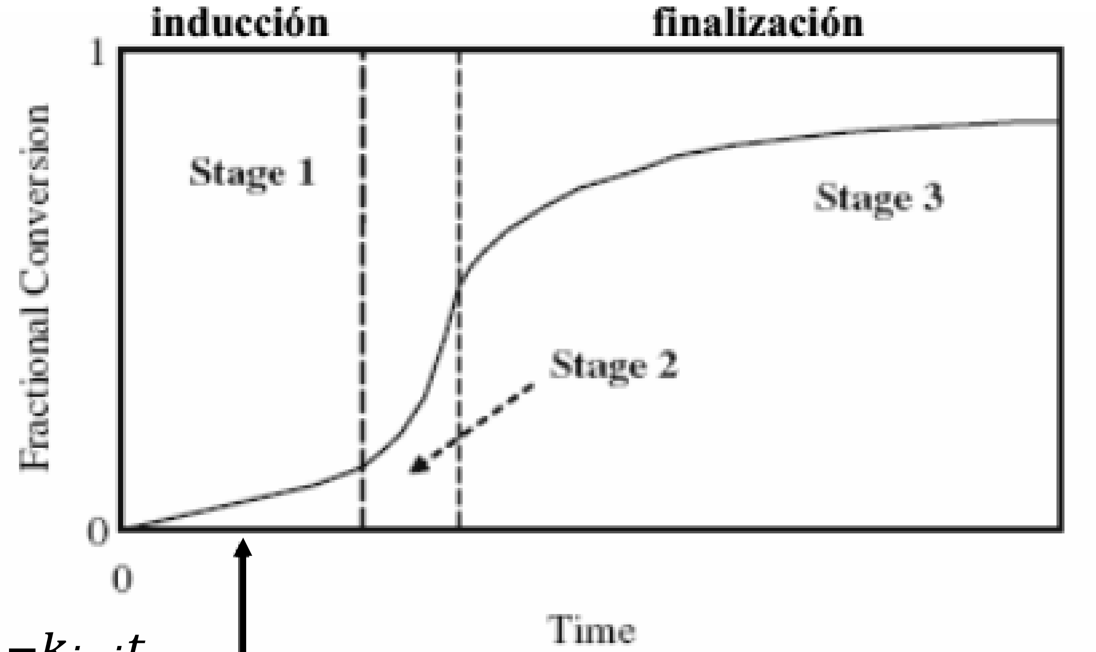
Representa largo de polímero (si no hay reacciones paralelas)

Polimerizaciones radicalarias

$$v_{prop} = k_{prop}\sqrt{\frac{k_{ini}[In_2]}{k_{term}}}[M]$$

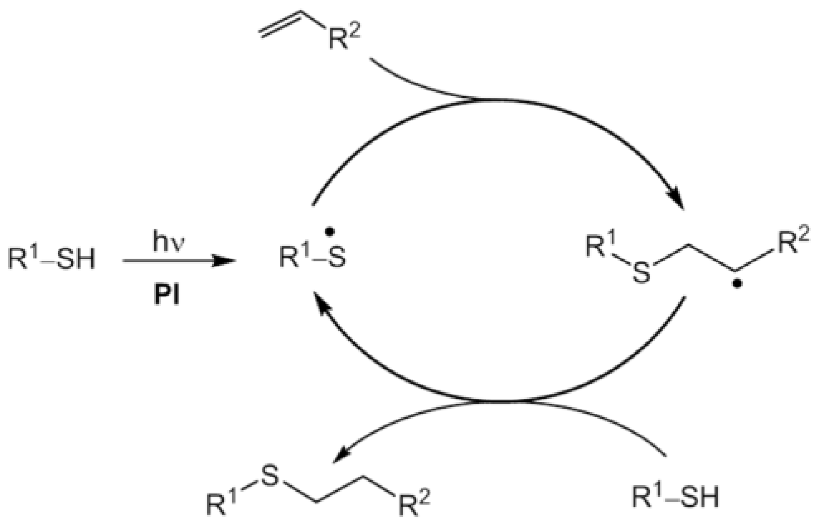
Agotamiento (monómero / iniciador)

crecimiento



$$[In_2] = [In_2]_0 e^{-k_{ini}t}$$

Otras reacciones radicalarias



Adición fotoquímica tiol-eno
Reacciones *click*

$$OH + CO \rightarrow CO_2 + H$$

$$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$$

$$HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH$$

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$

Reacciones atmosféricas