

a 100 km/hr, tienen que seguir a la velocidad del automóvil lento, 40 km/hr.

3-9 LAS REACCIONES OCURREN CUANDO EXISTEN COLISIONES.

Para que ocurra una reacción química, se supone que chocan entre sí las moléculas reaccionantes. Durante la colisión hay una transferencia de energía; si la colisión es favorable, se rompen enlaces químicos, se forman nuevos enlaces y los reaccionantes se convierten en productos. Para la reacción general deben ocurrir tres colisiones separadas que conduzcan a la conversión neta de los reaccionantes en productos. Los dos pasos de reacciones rápidas ($A + B \longrightarrow C$) y ($A + E \longrightarrow F$) implican colisiones bimoleculares, sólo se necesitan dos átomos para la colisión y reacción. Para la reacción lenta, ($2C + B \longrightarrow D + F$) es necesaria una colisión trimolecular.

Si depositamos canicas en una caja transparente y se sacuden, una observación cuidadosa revelaría muchas colisiones entre dos canicas, pero sólo muy pocas entre tres canicas. Podemos concluir que las colisiones entre dos partículas (dos cuerpos) son más probables que entre tres partículas (tres cuerpos).

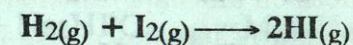
Las colisiones simultáneas entre cuatro o más partículas son tan raras que no se toman en cuenta. Ya que una reacción química implica colisiones, es de esperar que las que requieren colisiones trimoleculares sean las más lentas que las que sólo requieren colisiones bimoleculares, en igualdad de condiciones. Ahora se entiende por qué la reacción intermedia (2) es lenta.

3-10 MECANISMOS DE REACCIÓN.

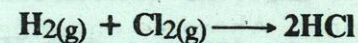
La secuencia de los pasos que intervienen en la reacción total se conoce como el mecanismo de reacción. Por lo general, es difícil determinarlo correctamente midiendo el cambio que ocurre en la velocidad de reacción por los cambios de concentración que ocurren en los reaccionantes, es posible decidir el paso lento que determina la velocidad. Si sólo intervienen unos cuantos pasos en el mecanismo de reacción total, el conocer cuál es el paso más lento permite, a su vez, al investigador seguir los otros pasos.

La determinación del mecanismo de reacción requiere todavía una cuidadosa e imaginativa experimentación. Una de las facetas más interesantes del estudio de los mecanismos de reacción es nuestra incapacidad actual para predecir exactamente el mecanismo en una reacción de la reacción neta.

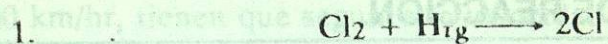
En las reacciones químicas de los halógenos, en la fase gaseosa, el yodo reacciona con el hidrógeno:



Durante muchos años, se había afirmado que esta reacción es un simple mecanismo que implica colisiones bimoleculares entre moléculas de hidrógeno y yodo. Sin embargo, investigaciones más recientes indican que el mecanismo es, en realidad, completamente diferente y mucho más complejo. De hecho, parece ser similar a la reacción entre los gases hidrógeno y cloro.



Los gases hidrógeno y cloro reaccionan por un mecanismo en cadena. El paso que inicia el mecanismo en cadena implica la disolución de las moléculas de cloro en átomos de cloro al absorber energía radiante.

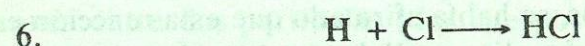
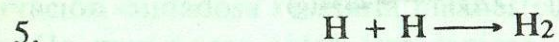


Los átomos de cloro energéticos, conocidos como **radicales libres**, tienen un electrón desapareado pero sin carga neta y forman parte de los **pasos de propagación en cadena** después de chocar con las moléculas de hidrógeno.

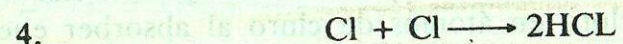
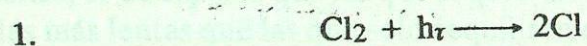


Los **pasos de propagación en cadena son aquellas reacciones que continúan la formación de los radicales libres.**

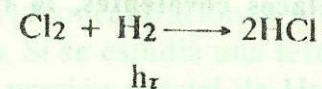
Mientras estén presentes **radicales libres de hidrógeno atómico y cloro atómico**, se producirá una reacción en cadena con la **formación continua de moléculas de cloruro de hidrógeno**. Sin embargo, pueden ocurrir reacciones que eliminen del sistema a los radicales libres energéticos. Los pasos que rompen la cadena son los siguientes:



Así, podemos plantear el siguiente mecanismo hipotético en cuatro pasos de la reacción en cadena para la formación del HCl a partir del H₂ y Cl₂ en estado gaseoso.



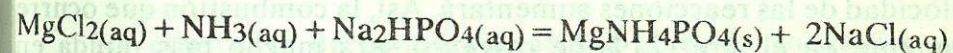
NOTA:



Por consiguiente, **no es posible deducir el mecanismo de una reacción a partir del cambio químico neto que ocurre.**

3-11 RUPTURA DE ENLACE Y VELOCIDAD DE REACCIÓN.

Anteriormente vimos que muchas de las reacciones que se efectúan en soluciones son instantáneas. Sin embargo, esto no significa que todas esas reacciones sean instantáneas. En muchos casos la velocidad de reacción es bastante lenta. Un ejemplo de dichas reacciones es la precipitación del MgNH₄PO₄ a partir de soluciones de MgCl₂, NH₃ y Na₂HPO₄:



Si el mecanismo de reacción no es una combinación sencilla y de un solo paso, es más probable que la velocidad sea lenta.

Una reacción que se estudiará en el laboratorio es la conocida como **reacción del reloj del formaldehído**. Cuando se mezclan juntos formaldehído, bisulfito de sodio, sulfito de sodio y agua, reacciona uno de los productos que es el hidróxido de sodio.

La aparición de NaOH, tiempo después que los reaccionantes se han mezclado, sugiere por lo menos, un mecanismo de dos pasos. Es más probable que se trate de varios pasos. Por lo menos uno de estos supone **la ruptura de los enlaces covalentes H-O en la molécula de agua. El estudio de muchos mecanismos de reacción ha enseñado a los químicos que la ruptura de enlaces covalentes suele ser el paso más lento.** Esto

lleva a otro principio general de la cinética química: cuando no se rompen enlaces covalentes, la reacción es ordinariamente rápida; cuando se rompen enlaces covalentes, la reacción es generalmente lenta.

3-12 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN; LEYES DE LA VELOCIDAD.

Hasta aquí hemos aprendido que el número de moléculas que deben chocar simultáneamente y las clases de enlaces químicos que se rompen determinan la velocidad total de la reacción. Otros dos factores que pueden afectar intensamente dicha velocidad son la concentración y temperatura de los reaccionantes.

Se ha comprobado que la velocidad de una reacción es proporcional al producto de las concentraciones de los reaccionantes. Si aumenta la concentración de uno de dos reaccionantes que intervienen, la velocidad de las reacciones aumentará. Así, la combustión que ocurre lentamente en el aire (21% de oxígeno) será mucho más rápida en oxígeno puro. Esto se puede comprobar fácilmente observando una astilla ardiendo al pasarla del aire a una muestra de oxígeno puro.

Podemos examinar la dependencia cuantitativa de las velocidades de reacción entre H_2 y Cl_2 . En fase gaseosa se ha comprobado que una mezcla de H_2 y Cl_2 , cada uno a la presión parcial de 0.5 atm, reacciona a una determinada velocidad. Si en otra mezcla de H_2 y Cl_2 , el H_2 está a la presión parcial de 1 atm y el Cl_2 permanece a 0.5 atm, la velocidad de reacción medida es dos veces más rápida que la primera mezcla. La presión parcial de un gas es una medida de su concentración al duplicar la presión parcial o la concentración de H_2 se duplica la velocidad de reacción, la velocidad es proporcional a la concentración de H_2 :

$$\text{Velocidad} \propto [H_2]$$

El corchete simboliza la concentración de una sustancia expresada en moles por litros (mol/l). Si se estudia una tercera mezcla en la que se mantiene a 0.5 atm, la presión parcial de H_2 , pero con la presión parcial del Cl_2 a 1.0 atm, nuevamente se encuentra que la velocidad es doble con respecto a la primera mezcla. Por lo tanto,

$$\text{Velocidad} \propto [Cl_2]$$

Combinando resultados, deducimos que la velocidad de la reacción entre H_2 y Cl_2 en fase gaseosa es proporcional al producto de las concentraciones de ambos gases:

$$\text{Velocidad} \propto [H_2][Cl_2]$$

o sea,

$$\text{Velocidad} = K [H_2][Cl_2]$$

La constante de proporcionalidad K es la constante de la velocidad de reacción, la expresión completa se llama ley de la velocidad de reacción y se ha deducido experimentalmente.

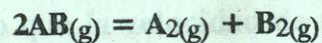
3-13 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN.

Es una observación común que cuando se eleva la temperatura de un sistema de reacción, aumenta la velocidad de la misma. Una regla empírica es que la velocidad de reacción se duplica por cada aumento de $10^\circ C$ en la temperatura.

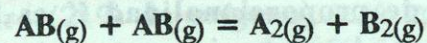
Consideramos esta relación detalladamente si utilizamos el modelo en que las moléculas deben entrar en colisión para reaccionar, la explicación parecerá muy directa. A medida que la temperatura se eleva aumenta la velocidad media molecular. Las moléculas chocan con más frecuencia, así la velocidad de reacción aumenta porque aumenta la frecuencia de las colisiones al elevarse la temperatura, como sucede con la concentración.

3-14 COLISIONES MOLECULARES.

No todas las colisiones producen una reacción si un gas se descompone mediante un mecanismo de colisión bimolecular, la velocidad de descomposición debe ser proporcional al cuadrado de la concentración.



o sea,



$$\text{Velocidad} = K [AB]^2$$

Se puede calcular que un mol de $AB(g)$ a temperatura ambiente y a una atmósfera de presión, ocurren cada segundo aproximadamente 10^{28} colisiones moleculares en cada milímetro de volumen gaseoso. Como bajo estas condiciones hay menos de 10^{20} moléculas en cada milímetro de gas, deberíamos esperar que todas las moléculas chocaran, y por lo tanto, que reaccionaran en menos de una millonésima de segundo.

Sin embargo, experimentalmente la reacción no es rápida. Esto nos obliga a reconsiderar nuestro concepto fundamental en el modelo

de reacciones por colisión. Concluir que no toda colisión produce una reacción, de hecho, un porcentaje muy pequeño del número total de colisiones da lugar a una reacción. En la mayoría de las colisiones, las dos moléculas chocan y rebotan sin que se verifique una reacción química.

Debemos modificar nuestro modelo de reacciones por colisión. Habrá que considerar la energía de la colisión. No basta que las moléculas choquen para que reaccionen, deben chocar con energía suficiente para efectuar rupturas de enlace, el mínimo de energía requerido para romper los enlaces e iniciar una reacción química se llama umbral de energía de activación.

Anteriormente hemos visto que las energías cinéticas moleculares medias son función de la temperatura; así, podemos explicar por qué son relativamente pocas las colisiones moleculares que originan una reacción. Para simplificar, consideremos que una molécula en una colisión bimolecular es estacionaria, entonces la energía total de colisión será la energía cinética de la segunda molécula que choca con la estacionaria. Las moléculas de gas tienen una energía cinética media que aumenta con la temperatura a una temperatura dada, unas moléculas tendrán una energía cinética inferior a la media y otras por encima de la media. Así, para cada temperatura, hay una distribución de energías cinéticas en torno al valor promedio (ver fig 3-2).

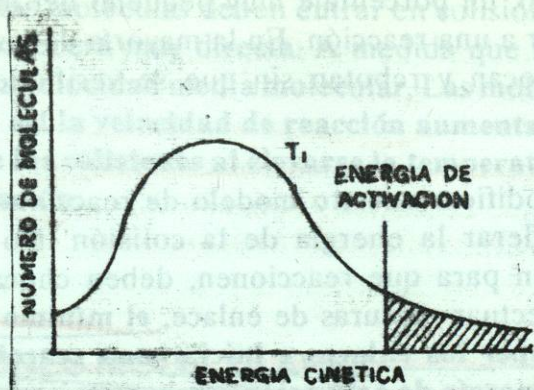


Fig. 3-2.

En nuestro caso simplificado, puede ocurrir una reacción en la colisión bimolecular cuando la energía cinética de la segunda molécula es mayor que la energía de activación; si ésta es alta, sólo pocas moléculas tienen energía suficiente para efectuar la reacción.

Podemos probar en este modelo que es necesario que la energía de activación sea igual o que se sobrepase para que una colisión origine una reacción. Considere el efecto de la temperatura sobre la distribución de las energías de colisión. De nuevo, suponiendo que en una colisión bimolecular una molécula es estacionaria, vemos que a la mayor temperatura hay más moléculas que tienen la mínima energía de colisión que se requiere para la reacción. Es una consecuencia del cambio en la curva de la distribución de la energía que tiene más moléculas de altas energías a más alta temperatura. Es decir, que la velocidad de reacción crece al aumentar la temperatura, hecho comprobado experimentalmente. Resumiendo, la velocidad de una reacción depende de la frecuencia de colisiones (efecto de concentración y temperatura) y de la energía de la colisión (efecto de temperatura).

falta 82

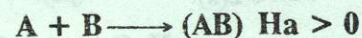
3-15 TEORÍA DEL COMPLEJO ACTIVADO.

La proposición de que las moléculas deben poseer una determinada cantidad de energía cinética para que ocurra una reacción, aparentemente ignora las reacciones exotérmicas. ¿Por qué estas reacciones necesitan energía adicional para poderse efectuar? ¿Por qué requieren energía de activación? Sabemos que esto es cierto, ya que muchas reacciones exotérmicas son bastante lentas. Como el modelo de las reacciones por colisión parece explicar muchas otras preguntas, es lógico que se trate de acomodar las reacciones exotérmicas en el mismo modelo.

Observemos la reacción general:



Supongamos que A y B chocan formando momentáneamente una nueva especie:



donde (A y B), la nueva especie se denomina **complejo activado**, H_a es la entalpia de activación.

Poco después de su formación, el complejo activado se descompone formando los productos de la reacción.



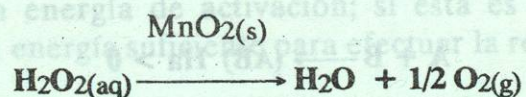
Este modelo de reacción química en el que hay un paso intermedio, (la formación de un complejo activado), es muy posible. Al chocar las moléculas tiene que ocurrir una transposición de los átomos para formar nuevos enlaces químicos. Si se han de formar productos de

los reaccionantes, tales reagrupamientos podrían ocurrir en un complejo activado. Desde que surgió la idea del complejo activado, se han observado muchos de ellos; sin embargo, su "vida" es tan breve que en la mayoría de las reacciones no es posible la observación directa.

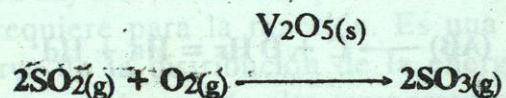
Con el concepto del complejo activado podemos relacionar las actividades termodinámicas y cinéticas de un sistema de reacción. La clave de dicha reacción es que la entalpia de activación, ΔH_a , siempre es exotérmica. La entalpia neta de la reacción ΔH_r , se determina mediante la diferencia entre ΔH_a y ΔH_d .

3-16 CATALISIS HETEROGÉNEA Y HOMOGÉNEA.

Es sabido que el dióxido de manganeso sólido cataliza la descomposición del peróxido de hidrógeno acuoso.



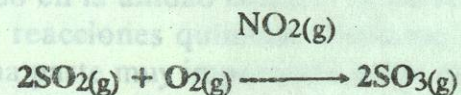
Muchas reacciones en fase gaseosa son catalizadas por sólidos, un método industrial para la fabricación de ácido sulfúrico implica la oxidación del dióxido de azufre a trióxido de azufre, usando pentóxido de vanadio-sólido como catalizador.



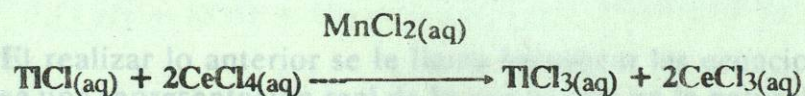
Un catalizador que no está en el mismo estado físico que los reaccionantes se llama catalizador heterogéneo. Se cree que cuando se usa un catalizador heterogéneo, uno de los reaccionantes se une a la superficie de este catalizador por un proceso llamado quimioadsorción.

Esto permite a los reaccionantes reaccionar con una menor energía de activación.

Si el catalizador tiene la misma forma de los reaccionantes, se llama catalizador homogéneo y en el procedimiento de las cámaras de plomo, otro método para fabricar el ácido sulfúrico, la oxidación del SO_2 gaseoso hasta SO_3 , es catalizada por el dióxido de nitrógeno gaseoso, NO_2 :



La reacción entre cloruro de talio (I) y cloruro de cerio (IV) es catalizada por una pequeña cantidad de cloruro de manganeso (II) acuoso"



En ambas reacciones con catalizadores homogéneos, es probable que el catalizador intervenga en una serie de pasos que sólo implican colisiones bimoleculares, mientras que las reacciones sin catalizadores podrían implicar etapas trimoleculares en su mecanismo de reacción.

Aunque los catalizadores se utilizan mucho en la industria, falta aprender mucho sobre mecanismos de catálisis. En gran parte la selección de un catalizador apropiado para una reacción implica conjeturas; conviene aclarar los mecanismos catalíticos por su importancia, no sólo industrial, sino para la vida misma. Casi todas las reacciones que ocurren dentro de las células vivas son catalizadas por sustancias llamadas enzimas.