

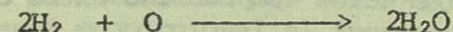
4.- La velocidad de una reacción química está determinada por :

- 0) La velocidad del paso más lento en la secuencia de reacciones.
- 1) La velocidad del paso más rápido en la secuencia de reacciones.
- 2) La temperatura del paso intermedio.
- 3) La 1 y 2 son correctas.
- 4) Ninguna.

CAPÍTULO V

CINÉTICA QUÍMICA

En este capítulo trataremos uno de los aspectos más importantes de las reacciones químicas: ¿con qué rapidez se efectúan tales reacciones? ¿por medio de qué proceso o mecanismo se llevan a cabo? ¿hasta qué grado se forman los productos deseados? Veremos además los factores que influyen tanto en las velocidades como en los enlaces de las reacciones químicas. En general, una reacción química se describe mediante una representación gráfica llamada ecuación química, pero aún en algunas de las reacciones más simples como por ejemplo,



El mecanismo real no queda aclarado con la ecuación estequiométrica, más bien, la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno implica una serie de pasos, algunos de los cuales se efectúan muy rápidamente, y otros más lentamente. Por aplicación de los principios de la cinética de reacción podemos saber cuales son estos pasos.

5.1 CINÉTICA QUÍMICA Y TERMODINÁMICA QUÍMICA.

Un principio fundamental de la termodinámica química es que, el cambio de energía entre reaccionantes iniciales y productos finales de una reacción, es independiente de la clase y número de estados intermedios producidos. El mismo cambio completo de energía se produce en una reacción, con independencia de como ésta se realice. De esto podemos deducir un corolario. *Los cambios de energía en una reacción química son independientes del tiempo.*

Si una reacción se produce en una milésima de segundo o en mil años, se desprende o se absorbe la misma cantidad de

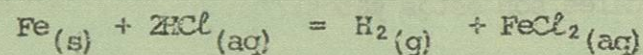
energía. El conocimiento de las propiedades termodinámicas de un sistema de reacción revela parte de la historia del sistema; esta se complementa conociendo la cinética química.

Por ejemplo, si conocemos las propiedades termodinámicas del hidrógeno, del oxígeno y del vapor de agua, podemos predecir que ambos gases reaccionarán espontáneamente, con la evolución de energía para formar vapor de agua. Sin embargo, cuando estos gases se mezclan a la temperatura ordinaria, la velocidad de reacción es extraordinariamente lenta. Las propiedades cinéticas de esta reacción son tales que es necesario, para iniciar la reacción, añadir alguna energía. Una vez iniciada puede proseguir con una rapidez explosiva. Así, el conocimiento de las propiedades termodinámicas y cinéticas de una reacción química nos da un cuadro más completo del fenómeno.

La termodinámica se aplica solamente a las reacciones completas (a los estados inicial y final). La cinética nos muestra el proceso comprendido entre el estado inicial y final.

5.2 REACCIONES LENTAS Y VELOCIDADES DE REACCIÓN.

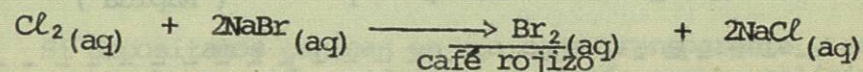
Si colocamos hierro en una solución de ácido clorhídrico, hay evidencia de una reacción porque se desprende hidrógeno gaseoso.



Un trozo de cinc sumergido en ácido clorhídrico origina un desprendimiento más rápido de gas hidrógeno. Por otra parte, una pieza de oro no da señales de que reaccione, evidentemente la velocidad de una reacción química, está determinada en primer lugar, por la naturaleza de las sustancias. Se han ideado muchas técnicas para determinar la velocidad de reacción. En todas se mide el cambio en la concentración de uno de los componentes de la reacción: para un reactante la disminución de la concentración; para un producto, el aumento de concentración. En una técnica, se mezclan los reaccionantes para iniciar la reacción y, periódicamente se

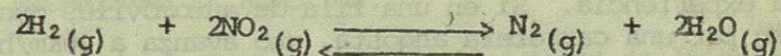
separa una pequeña muestra, analizando sus concentraciones. En muchos casos, antes del análisis, la pequeña muestra se enfría rápidamente para impedir que continúe la reacción mientras se hace el análisis, ya que un descenso de la temperatura origina un descenso en la velocidad de reacción.

Muchas veces, es posible medir alguna propiedad que refleja la concentración con el tiempo sin sacar muestras. Se consigue midiendo alguna propiedad física que se relacione con la concentración de una especie. Por ejemplo, si la reacción va acompañada de un cambio de color, puede ser medida la intensidad del color y relacionarla con el cambio de concentración. Así, cuando se añade color a una solución de bromuro.



El aumento en la intensidad del color café rojizo del Bromo es directamente proporcional al incremento de concentración. Cuando se sumerge una barra de cinc en una solución del sulfato de cobre (II), se puede relacionar la gradual disminución de la intensidad de color azul del sulfato de cobre con su decreciente concentración.

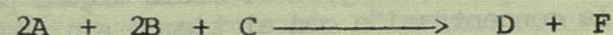
En las reacciones entre los gases, se puede utilizar los cambios de presión que ocurren a medida que avanza la reacción. Por ejemplo, en la reacción, a temperatura elevada, entre hidrógeno y monóxido de nitrógeno gaseoso, se convierten cuatro moles de reaccionantes gaseosos en tres moles de productos gaseosos.



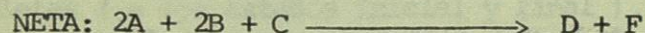
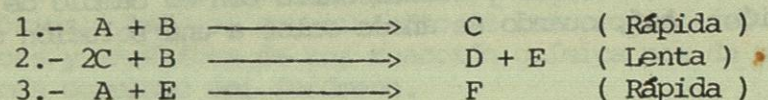
Al avanzar la reacción, disminuye la presión. Según las leyes de los gases, podemos convertir la disminución de la presión por unidad de tiempo en disminución de la cantidad de reaccionantes por unidad de tiempo. Los cambios de presión medidos pueden convertirse en velocidades de reacción calculados.

5.3 REACCIONES QUÍMICAS DE VARIOS PASOS.

Para la mayoría de las reacciones, la reacción total no ocurre en uno, sino en varios pasos. Por ejemplo, una reacción química total neta puede representarse por la ecuación:



Sin embargo, esa reacción puede ser el resultado de una secuencia de tres o más reacciones, como por ejemplo.



En este caso, hay que tener en cuenta que la *entalpía de reacción neta* es la diferencia entre la entalpía de los reaccionantes ($2A+2B+C$) y los productos ($D+F$), y que no dependen de las etapas sucesivas. Como la reacción intermedia (2) es mucho más lenta que las reacciones (1) y (3), la velocidad de reacción neta para la producción de ($D+F$) a partir de ($2A+2B+C$) está determinada por la velocidad de reacción lenta (2).

La velocidad de una reacción química está determinada por la velocidad del paso más lento en la secuencia de las reacciones. Es una conclusión más o menos evidente basada en la experiencia. Si en una fila de automóviles que se desplazan por una carretera angosta, uno avanza a 40Km/h; entonces, los que van atrás, aunque puedan avanzar a 100Km/h, tienen que seguir a la velocidad del automóvil lento, 40Km/h.

5.4 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 (sección 5.3) 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 reacción *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 más lentas que las que sólo requieren colisiones bimoleculares, en igualdad de condiciones. Ahora se entiende porqué la reacción intermedia (2) es lenta.

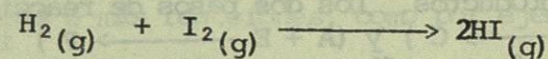
5.5 MECANISMOS DE REACCION.

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 -

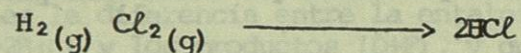
al investigador seguir los otros pasos.

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:



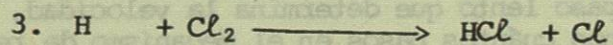
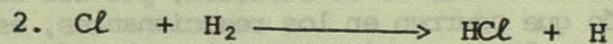
Durante muchos años, se había afirmado que esta reacción es un simple mecanismo que implica colisiones bimoleculares entre moléculas de hidrógeno y yodo. Sin embargo - investigaciones más recientes indican que el mecanismo es, en realidad completamente diferente y mucho más complejo. De hecho parece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



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

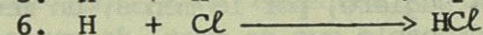
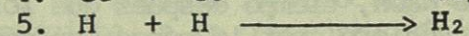
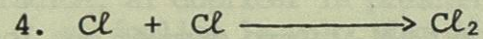


Los átomos de cloro energéticos, conocidos como *radicales libres*; tienen un electrón desapareado, pero sin carga neta y forman parte de los *pasos de propagación en cadena* - después de chocar con las moléculas de hidrógeno:

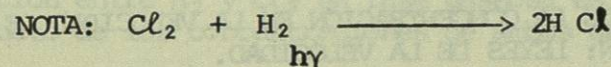
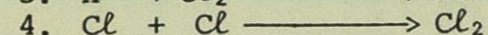
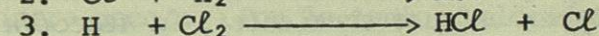
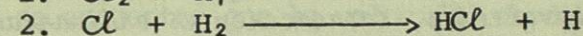
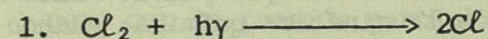


Los pasos de propagación en cadena son aquellas reacciones que continúan la formación de los radicales libres.

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 complejo - hipotético en cuatro pasos de la reacción en cadena para la formación de HCl a partir del H₂ y Cl₂ en el estado gaseoso:



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

5.6 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:

