

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 formoldehído. Cuando se mezclan juntos formoldehído, bisulfito de sodio, sulfito de sodio y agua, reaccionan uno de los productos es 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. Las reacciones son, generalmente muy rápidas. 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.

5.7 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 los 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 , en el H_2 está a la presión parcial de una atmósfera 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: 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.

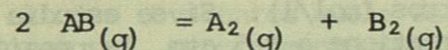
5.8 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN.

En 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.

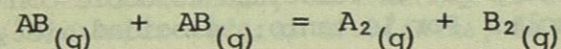
Consideramos esta relación detalladamente si utilizamos el modelo en que las moléculas deben entrar en colisión para reaccionar, la explicación parecerá muy directa. A medida que la temperatura se eleva aumenta la velocidad molecular. Las moléculas chocan con más frecuencia, así la velocidad de reacción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

5.9 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 cuadro de la concentración.



o sea



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

Se puede calcular que un mol de AB (g) a temperatura ambiente y a una atmósfera de presión, ocurre cada segundo aproximadamente 10^{28} colisiones moleculares en cada mililitro de volumen gaseoso. Como bajo estas condiciones, hay menos de 10^{20} moléculas en cada mililitro de gas, deberíamos esperar que todas las moléculas chocarán, y por lo tanto, que reaccionarán 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 sólo 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 que son relativamente pocas las colisiones moleculares que originan una reacción, para simplificar, consideramos 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 figura 5.1).

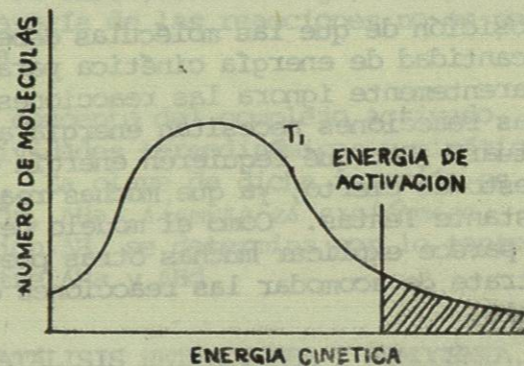


Figura 5.1

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. (Ver fig. 5-1).

Podemos probar este modelo que es necesario que sea igual o que se sobrepase la energía de activación 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 biomolecular 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 (figura 5-2). 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).*

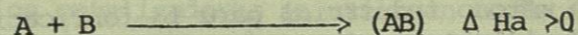
5.10 TEORÍA DEL COMPLEJO ACTIVADO.

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:



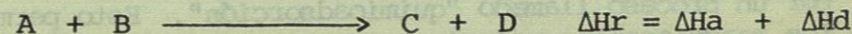
Supongamos que A y B chocan, formando momentáneamente una nueva especie:



donde (A y B), la nueva especie, se denomina *complejo activado*, ΔH_a es la entalpia de activación. Poco después de su formación, el complejo activado se descompone formando los productos de la reacción:



siendo ΔH_d el cambio de entalpia en el proceso de descomposición. La reacción neta es por lo tanto:

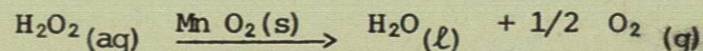


Este modelo de reacción química, en el que hay un paso intermedio (la formación de un complejo activado), es muy posible. Al chocar las moléculas tiene que ocurrir una transposición de los átomos para formar nuevos enlaces químicos. Si se han de formar productos de las reaccionantes tales reagrupamientos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

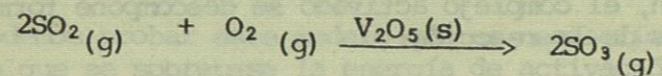
Con el concepto del complejo activado, podemos relacionar las actividades termodinámicas y cinéticas de un sistema de reacción. La clave de dicha reacción es que la entalpia de activación, ΔH_a , siempre es exotérmica. La entalpia neta de la reacción ΔH , se determina por lo tanto mediante la diferencia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

5.11 CATALISIS HETEROGÉNEA Y HOMOGÉNEA.

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

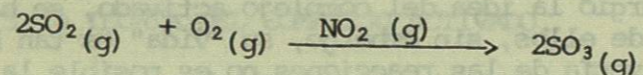


Muchas reacciones en fase gaseosa son catalizadas por sólidos, un método industrial para la fabricación de ácido sulfúrico implica la oxidación del dióxido de azufre a trióxido de azufre, usando pentóxido de vanadio sólido como catalizador:

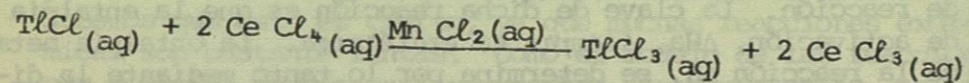


Un catalizador que no está en el mismo estado físico que los reaccionantes se llama *catalizador heterogéneo*. Se cree que cuando se usa un catalizador heterogéneo, uno de los reaccionantes se une a la superficie de este catalizador por un proceso llamado "quimioadsorción". Esto permite a los reaccionantes reaccionar con una menor energía de activación.

Si el catalizador tiene la misma forma que los reaccionantes, se llama *catalizador homogéneo* y en el procedimiento de las cámaras de plomo, otro método para fabricar 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 implica 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*.