

Cinética química



Las rapidezces de las reacciones químicas varían mucho. La conversión de grafito a diamante en la corteza terrestre puede tardar millones de años en llevarse a cabo. Las reacciones explosivas como las de la dinamita y el TNT, por otro lado, terminan en una fracción de segundo.

Sumario

- 13.1** La rapidez de una reacción
- 13.2** La ley de rapidez
- 13.3** Relación entre la concentración de reactivos y el tiempo
- 13.4** Constantes de rapidez y su dependencia de la energía de activación y de la temperatura
- 13.5** Mecanismos de reacción
- 13.6** Catálisis

Avance del capítulo

- Comenzamos este capítulo con el estudio de la rapidez de una reacción expresada en términos de las concentraciones de los reactivos y productos y la forma en que la rapidez se relaciona con la estequiometría de una reacción. (13.1)
- A continuación, podremos ver cómo se define la ley de rapidez de una reacción de acuerdo con la constante de rapidez y el orden de reacción. (13.2)
- Luego analizaremos la relación entre la concentración de una reacción y el tiempo para los tres tipos de reacciones: de orden cero, de primer orden y de segundo orden. La vida media, que es el tiempo requerido para que la concentración en una reacción disminuya a la mitad de su valor inicial, es útil para distinguir entre reacciones de diferentes órdenes. (13.3)
- Podremos observar que la rapidez de una reacción usualmente se incrementa con la temperatura. La energía de activación, que es la mínima cantidad de energía requerida para iniciar una reacción química, también afecta la rapidez. (13.4)
- Examinaremos el mecanismo de una reacción en términos de sus etapas elementales y veremos que se puede determinar la ley de rapidez a partir del paso más lento o determinante de la reacción. Conoceremos cómo verifican los químicos los mecanismos mediante experimentación. (13.5)
- Por último, estudiaremos el efecto de un catalizador en la rapidez de una reacción. Aprenderemos las características de la catálisis heterogénea, la catálisis homogénea y la catálisis enzimática. (13.6)

En los capítulos anteriores estudiamos las definiciones básicas de la química y analizamos las propiedades de los gases, los líquidos, los sólidos y las disoluciones. Hemos descrito algunas propiedades moleculares y analizado varios tipos de reacciones con cierto detalle. En este capítulo y en los siguientes estudiaremos más detalladamente las relaciones y las leyes que rigen las reacciones químicas.

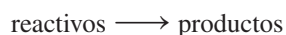
¿Cómo podemos predecir si una reacción se llevará o no a cabo? Una vez que una reacción ha iniciado, ¿con cuánta rapidez procede? ¿Cuánto avanzará la reacción antes de detenerse? Las leyes de la termodinámica (que se estudian en el capítulo 17) ayudan a contestar la segunda pregunta. La cinética química, tema de este capítulo, responde la pregunta sobre la rapidez de una reacción. La última pregunta es una de las muchas que se responden mediante el estudio del equilibrio químico, que analizaremos en los capítulos 14, 15 y 16.

13.1 La rapidez de una reacción

La **cinética química** es el área de la química que se ocupa del estudio de la velocidad, o rapidez, con que ocurre una reacción química. La palabra “cinética” sugiere movimiento o cambio; en el capítulo 5 definimos la energía cinética como la “energía debida al movimiento de un objeto”. En este caso, cinética se refiere a la *rapidez de reacción*, que se refiere al *cambio en la concentración de un reactivo o de un producto con respecto del tiempo* (M/s).

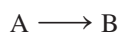
Hay muchas razones para estudiar la rapidez de una reacción. Para empezar, existe curiosidad intrínseca respecto de la razón por la que las reacciones ocurren a diferentes rapidezces. Algunos procesos, como las etapas iniciales de la visión, la fotosíntesis y las reacciones nucleares en cadena, ocurren a una rapidez muy corta, del orden de 10^{-12} s a 10^{-6} s. Otros, como la polimerización del cemento y la conversión del grafito en diamante, necesitan millones de años para completarse. En un nivel práctico, el conocimiento de la rapidez de las reacciones es de gran utilidad para el diseño de fármacos, el control de la contaminación y el procesamiento de alimentos. Con frecuencia los químicos industriales hacen más énfasis en la aceleración de la rapidez de una reacción que en mejorar su rendimiento.

Sabemos que cualquier reacción puede representarse a partir de la ecuación general



Esta ecuación expresa que durante el transcurso de una reacción, los reactivos se consumen mientras se forman los productos. Como resultado, podemos seguir el progreso de una reacción al medir ya sea la disminución en la concentración de los reactivos, o el aumento en la concentración de los productos.

En la figura 13.1 se ilustra el progreso de una reacción sencilla donde las moléculas de A se convierten en moléculas de B:



En la figura 13.2 se muestra la disminución del número de moléculas de A y el incremento en el número de moléculas de B con respecto del tiempo. En general, es más

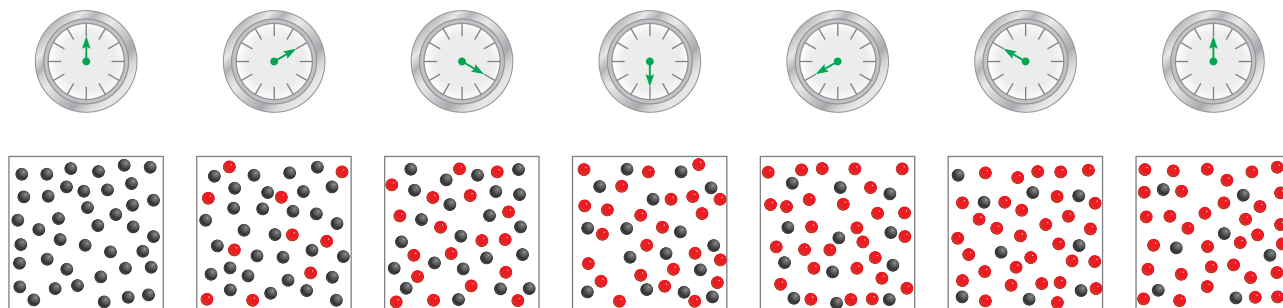
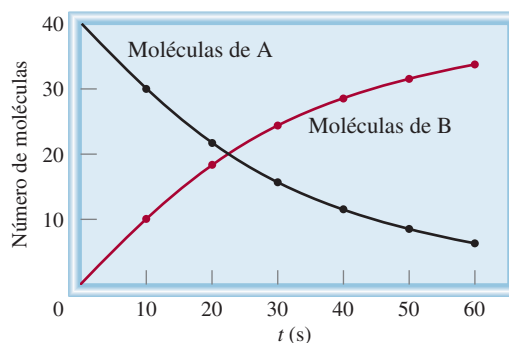


Figura 13.1 Avance de la reacción $A \longrightarrow B$ a intervalos de 10 s, durante un periodo de 60 s. Inicialmente sólo están presentes las moléculas de A (esferas grises). Al avanzar el tiempo, se forman las moléculas de B (esferas rojas).

Figura 13.2 Rapidez de la reacción $A \longrightarrow B$ representada como la disminución de las moléculas de A con el tiempo y como el incremento de las moléculas de B con el tiempo.



conveniente expresar la rapidez de reacción en términos del cambio en la concentración en cuanto al tiempo. Así, para la reacción $A \longrightarrow B$, la rapidez se expresa como

$$\text{rapidez} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{o} \quad \text{rapidez} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

Recuerde que Δ denota la diferencia entre el estado final y el inicial.

donde $\Delta[A]$ y $\Delta[B]$ son los cambios en la concentración (molaridad) en determinado periodo Δt . Debido a que la concentración de A *disminuye* durante un intervalo, $\Delta[A]$ es una cantidad negativa. La rapidez de reacción es una cantidad positiva, de modo que es necesario un signo menos en la expresión de la rapidez para que la rapidez sea positiva. Por otra parte, la rapidez de formación del producto no requiere un signo de menos porque $\Delta[B]$ es una cantidad positiva (la concentración de B *aumenta* con el tiempo). Estas rapidezces son rapidezces promedio porque representan el promedio durante cierto periodo Δt .

A continuación veremos cómo se mide en forma experimental la rapidez de una reacción. Por definición, sabemos que para determinar la rapidez de una reacción se mide la concentración del reactivo (o del producto) como una función del tiempo. Para las reacciones en disolución, la concentración de algunas especies se puede medir por métodos espectroscópicos. Si participan iones, el cambio en la concentración también puede detectarse por medio de mediciones de conductividad eléctrica. Las reacciones con gases se siguen a través de medidas de presión. A continuación consideraremos dos reacciones específicas para las cuales se utilizan diferentes métodos para medir la rapidez de reacción.

Reacción de bromo molecular y ácido fórmico

En disoluciones acuosas, el bromo molecular reacciona con el ácido fórmico (HCOOH) como sigue:



El bromo molecular tiene un color café rojizo. En la reacción todas las demás especies son incoloras. A medida que progresa la reacción, la concentración de Br_2 disminuye con rapidez, y su color se desvanece (figura 13.3). Esta pérdida de color, y por lo tanto de concentración, se mide fácilmente con un espectrómetro, que registra la cantidad de luz visible que absorbe el bromo (figura 13.4).

La medición del cambio (disminución) de la concentración de bromo desde un tiempo inicial hasta un tiempo final, permite determinar la rapidez promedio de la reacción durante ese intervalo:

$$\begin{aligned} \text{rapidez promedio} &= -\frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} \\ &= -\frac{[\text{Br}_2]_{\text{final}} - [\text{Br}_2]_{\text{inicial}}}{t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}} \end{aligned}$$



Figura 13.3 De izquierda a derecha: la disminución en la concentración de bromo en el transcurso del tiempo está asociada a una pérdida de color.

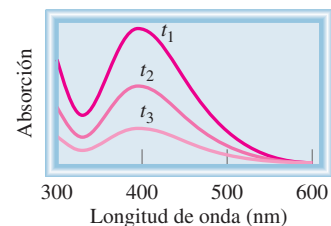


Figura 13.4 Gráfica de la absorción del bromo contra la longitud de onda. La absorción máxima de la luz visible debida al bromo se presenta a 393 nm. Al avanzar la reacción (t_1 a t_3), la absorción, que es proporcional a $[\text{Br}_2]$, disminuye.

Utilizando los datos de la tabla 13.1 podemos calcular la rapidez promedio del primer intervalo de 50 s como sigue:

$$\text{rapidez promedio} = -\frac{(0.0101 - 0.0120) M}{50.0 \text{ s}} = 3.80 \times 10^{-5} M/s$$

Si seleccionamos como intervalo los primeros 100 s, la rapidez promedio estará dada por:

$$\text{rapidez promedio} = -\frac{(0.00846 - 0.0120) M}{100.0 \text{ s}} = 3.54 \times 10^{-5} M/s$$

Estos cálculos demuestran que la rapidez promedio para la reacción depende del intervalo que seleccionemos.

Al calcular la rapidez promedio de la reacción a intervalos cada vez más cortos, obtenemos la rapidez en un momento específico, lo que proporciona la *rapidez instantánea* de la reacción. En la figura 13.5 se presenta la gráfica de $[\text{Br}_2]$ contra el tiempo, con base en los datos mostrados en la tabla 13.1. Gráficamente, la rapidez instantánea de

Tabla 13.1

Rapideces de reacción entre el bromo molecular y el ácido fórmico a 25°C

Tiempo (s)	$[\text{Br}_2]$ (M)	Rapidez (M/s)	$k = \frac{\text{rapidez}}{[\text{Br}_2]} (\text{s}^{-1})$
0.0	0.0120	4.20×10^{-5}	3.50×10^{-3}
50.0	0.0101	3.52×10^{-5}	3.49×10^{-3}
100.0	0.00846	2.96×10^{-5}	3.50×10^{-3}
150.0	0.00710	2.49×10^{-5}	3.51×10^{-3}
200.0	0.00596	2.09×10^{-5}	3.51×10^{-3}
250.0	0.00500	1.75×10^{-5}	3.50×10^{-3}
300.0	0.00420	1.48×10^{-5}	3.52×10^{-3}
350.0	0.00353	1.23×10^{-5}	3.48×10^{-3}
400.0	0.00296	1.04×10^{-5}	3.51×10^{-3}

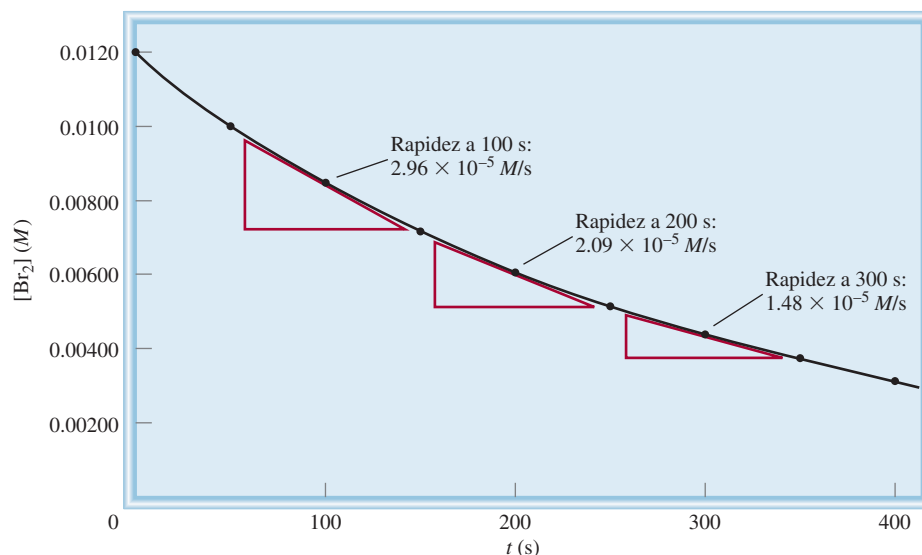


Figura 13.5 Las rapidezces instantáneas de la reacción entre el bromo molecular y el ácido fórmico a $t = 100$ s, 200 s y 300 s están dadas por las pendientes de las tangentes correspondientes a esos tiempos.

100 s después del inicio de la reacción está dada por la pendiente de la tangente a la curva en ese momento. La rapidez instantánea en cualquier otro momento se determina en forma semejante. Observe que la rapidez instantánea determinada en esta forma siempre tendrá el mismo valor para la misma concentración de reactivos, mientras la temperatura se mantenga constante. No es necesario indicar el intervalo que se utilizó. A menos que se especifique lo contrario, nos referiremos a la rapidez instantánea simplemente como “la rapidez”.

La siguiente analogía ayudará a distinguir entre la rapidez promedio y la rapidez instantánea. La distancia en carretera desde San Francisco hasta Los Ángeles es de 512 millas. Si una persona tarda 11.4 horas en llegar de una ciudad a la otra, la rapidez promedio es de 512 millas/11.4 horas, o 44.9 mph. Pero si el automóvil viaja a 55.3 mph durante las primeras 3 h 26 min, entonces la rapidez instantánea del automóvil es de 55.3 mph. En otras palabras, la rapidez instantánea es la rapidez que usted lee en el velocímetro. Observe que la rapidez del automóvil en este ejemplo puede aumentar o disminuir durante el viaje, pero la rapidez instantánea de una reacción siempre disminuye con el tiempo.

La rapidez de la reacción bromo-ácido fórmico también depende de la concentración del ácido fórmico. Sin embargo, al agregar en exceso ácido fórmico a la mezcla de reacción se puede asegurar que la concentración de ácido fórmico permanece prácticamente constante durante el transcurso de la reacción. En estas condiciones, el cambio en la cantidad de ácido fórmico presente en la disolución no tiene efecto alguno en la rapidez medida.

Tome como ejemplo el efecto que la concentración de bromo ejerce sobre la rapidez de la reacción. Observe los datos de la tabla 13.1. Compare la concentración del Br_2 y la rapidez de reacción a $t = 50$ s y $t = 250$ s. A $t = 50$ s, la concentración de bromo es de $0.0101 M$ y la rapidez de la reacción es de $3.52 \times 10^{-5} M/s$. A $t = 250$ s, la concentración del bromo es de $0.00500 M$ y la rapidez de la reacción es de $1.75 \times 10^{-5} M/s$. La concentración a $t = 50$ es el doble de la concentración a $t = 250$ s ($0.0101 M$ contra $0.00500 M$), y la rapidez de la reacción a $t = 50$ s es el doble de la rapidez a $t = 250$ s ($3.52 \times 10^{-5} M/s$ contra $1.75 \times 10^{-5} M/s$). Observamos que a medida que la concentra-

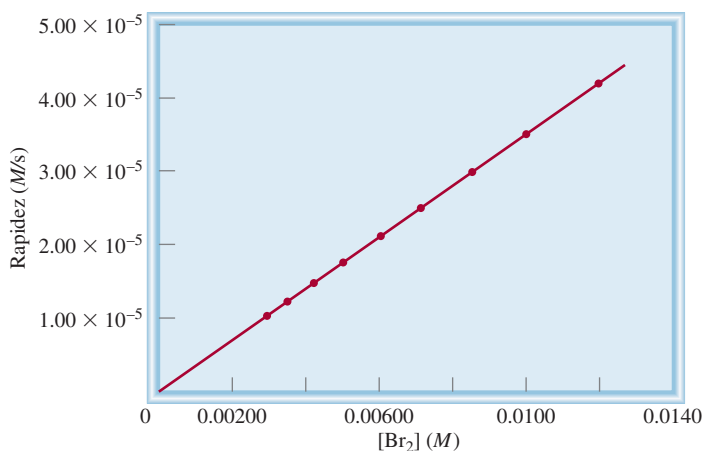


Figura 13.6 Gráfica de la rapidez contra concentración de bromo molecular para la reacción entre el bromo molecular y el ácido fórmico. La relación lineal muestra que la rapidez de reacción es directamente proporcional a la concentración de bromo molecular.

ción del bromo se duplica, la rapidez de la reacción también lo hace. Por lo tanto, la rapidez es directamente proporcional a la concentración de Br₂, es decir

$$\begin{aligned}\text{rapidez} &\propto [\text{Br}_2] \\ &= k[\text{Br}_2]\end{aligned}$$

donde el término k se conoce como **constante de rapidez**, una constante de la proporcionalidad entre la rapidez de la reacción y la concentración del reactivo. Esta proporcionalidad directa entre la concentración de Br₂ y la rapidez también se apoya graficando los datos.

En la figura 13.6 se presenta una gráfica de la rapidez contra la concentración de Br₂. El hecho de que esta gráfica sea una línea recta indica que la rapidez es directamente proporcional a la concentración; cuanto mayor es la concentración, mayor es la rapidez. La última ecuación modificada da:

$$k = \frac{\text{rapidez}}{[\text{Br}_2]}$$

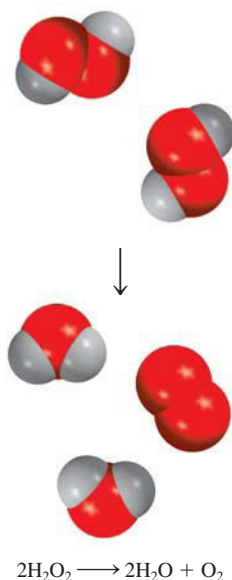
Debido a que la rapidez de reacción tiene las unidades M/s y [Br₂] en M, en este caso la unidad de k es de 1/s, o s⁻¹. Es importante entender que k no se ve afectada por la concentración de Br₂. La rapidez será mayor cuando la concentración sea mayor, y será menor a menores concentraciones de Br₂, pero la relación rapidez/[Br₂] permanece igual mientras no cambie la temperatura.

A partir de la tabla 13.1 podemos calcular la constante de rapidez para la reacción. Con base en los datos para $t = 50$ s, escribimos

$$\begin{aligned}k &= \frac{\text{rapidez}}{[\text{Br}_2]} \\ &= \frac{3.52 \times 10^{-5} \text{ M/s}}{0.0101 \text{ M}} = 3.49 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

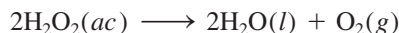
Podemos utilizar los datos de cualquier valor de t para calcular k . Las pequeñas variaciones en los valores de k que se indican en la tabla 13.1 se deben a desviaciones experimentales en las mediciones de rapidez.

Como veremos, para una determinada reacción, k sólo se ve afectada por un cambio en la temperatura.



Descomposición del peróxido de hidrógeno

Si uno de los productos o reactivos es un gas, podemos utilizar el manómetro para encontrar la rapidez de la reacción. Considere la descomposición del peróxido de hidrógeno a 20°C:



En este caso, la rapidez de descomposición se determina midiendo la rapidez de formación de oxígeno mediante un manómetro (figura 13.7). La presión de oxígeno puede convertirse fácilmente en concentración utilizando la ecuación de los gases ideales:

$$PV = nRT$$

o

$$P = \frac{n}{V}RT = [\text{O}_2]RT$$

donde n/V da la molaridad del oxígeno gaseoso. Al reacomodar la ecuación, obtenemos

$$[\text{O}_2] = \frac{1}{RT}P$$

La rapidez de la reacción, que está dada por la rapidez de producción de oxígeno, ahora puede escribirse como

$$\text{rapidez} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{RT} \frac{\Delta P}{\Delta t}$$

En la figura 13.8 se muestra el aumento de la presión del oxígeno en el tiempo y la determinación de la rapidez instantánea a 400 min. Para expresar la rapidez en las unidades

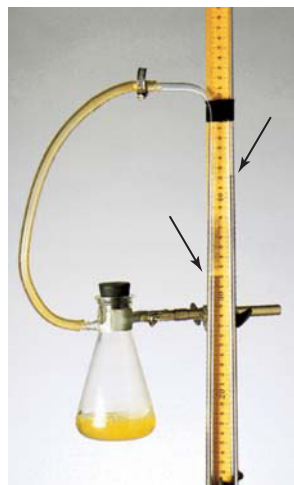


Figura 13.7 La rapidez de la descomposición del peróxido de hidrógeno se puede medir con un manómetro, el cual muestra el incremento en la presión del oxígeno gaseoso con el tiempo. Las flechas muestran los niveles de mercurio en el tubo en U.

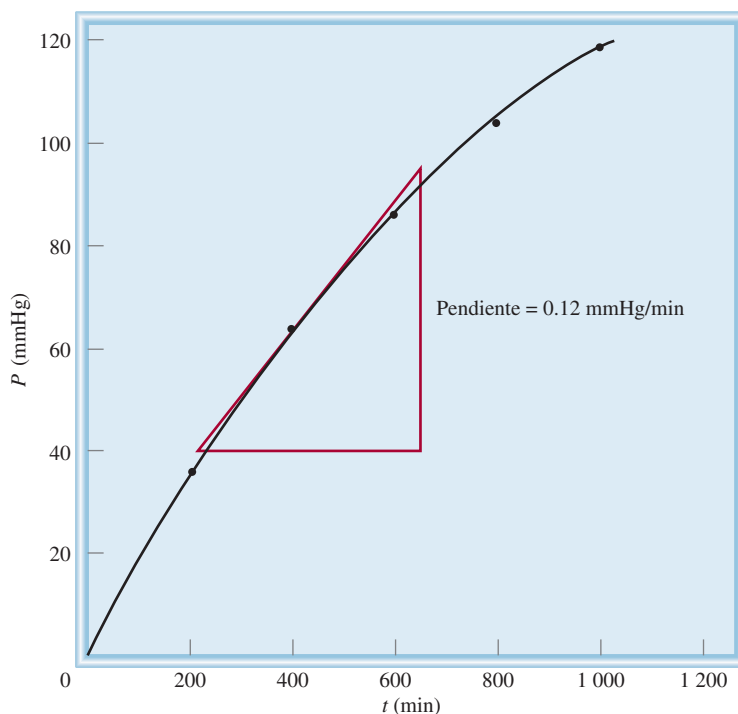


Figura 13.8 La rapidez instantánea para la descomposición del peróxido de hidrógeno a los 400 min está dada por la pendiente de la tangente multiplicada por $1/RT$.

comunes de M/s , convertimos mmHg/min en atm/s y después multiplicamos la pendiente de la tangente ($\Delta P/\Delta t$) por $1/RT$, como se indica en la ecuación anterior.

Después de la conversión la rapidez es $1.1 \times 10^{-7} M/s$.

Rapideces de reacción y estequiometría

Hemos visto que para reacciones con estequiometría sencilla del tipo $A \longrightarrow B$, la rapidez se expresa ya sea en términos de disminución de la concentración del reactivo con el tiempo, $-\Delta[A]/\Delta t$, o bien como el aumento de la concentración del producto con el tiempo, $\Delta[B]/\Delta t$. Para reacciones más complejas, debemos ser muy cuidadosos para escribir la expresión de la rapidez. Considere, por ejemplo, la reacción



En ella desaparecen dos moles de A por cada mol de B que se forma; esto es, la rapidez con la cual se forma B es la mitad de la rapidez con la cual A desaparece. De esta manera, la rapidez puede expresarse como

$$\text{razón} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{o} \quad \text{razón} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

En general, para la reacción



la rapidez está dada por

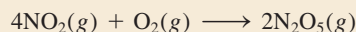
$$\text{razón} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

Los ejemplos 13.1 y 13.2 muestran la forma de escribir las expresiones de rapidez de la reacción y de calcular las rapidezces de formación del producto y de desaparición del reactivo.

Problemas similares: 13.5, 13.6.

Ejemplo 13.2

Considere la siguiente reacción



Suponga que en un momento determinado durante la reacción, el oxígeno molecular está reaccionando con una rapidez de 0.024 M/s . a) ¿Con qué rapidez se está formando el N_2O_5 ? b) ¿Con qué rapidez está reaccionando el NO_2 ?

Estrategia Para calcular la rapidez de la formación del N_2O_5 y de la desaparición del NO_2 , necesitamos expresar la rapidez de la reacción en términos de los coeficientes estequiométricos, como se hizo en el ejemplo 13.1:

$$\text{rapidez} = -\frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t}$$

Tenemos

$$\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = -0.024 \text{ M/s}$$

donde el signo menos indica que la concentración del O_2 está disminuyendo con el tiempo.

Solución a) A partir de la expresión de rapidez anterior tenemos

$$-\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t}$$

Por lo tanto,

$$\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} = -2(-0.024 \text{ M/s}) = 0.048 \text{ M/s}$$

b) Aquí tenemos

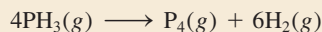
$$-\frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$$

de manera que

$$\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = 4(-0.024 \text{ M/s}) = -0.096 \text{ M/s}$$

Problemas similares: 13.7, 13.8.

Ejercicio de práctica Considere la reacción



Suponga que, en un momento determinado durante la reacción, se está formando el hidrógeno molecular con una rapidez de 0.078 M/s . a) ¿A qué rapidez se está formando el P_4 ? b) ¿Con qué rapidez está reaccionando el PH_3 ?

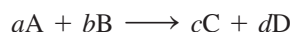
Revisión de conceptos

Escriba una ecuación balanceada para una reacción en fase gaseosa cuya rapidez esté dada por

$$\text{rapidez} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NOCl}]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{Cl}_2]}{\Delta t}$$

13.2 La ley de rapidez

Anteriormente aprendimos que la rapidez de una reacción es proporcional a la concentración de reactivos y que la constante de proporcionalidad k recibe el nombre de constante de rapidez. La **ley de rapidez** expresa la relación de la rapidez de una reacción con la constante de rapidez y la concentración de los reactivos, elevados a alguna potencia. Para la reacción general



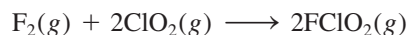
la ley de rapidez tiene la forma

$$\text{rapidez} = k[A]^x[B]^y \quad (13.1)$$

donde x y y son números que se determinan experimentalmente. Observe que, en general, x y y no son iguales a los coeficientes estequiométricos a y b . Cuando conocemos los valores de x , y y k , podemos utilizar la ecuación (13.1) para calcular la rapidez de la reacción, dadas las concentraciones de A y B.

Los exponentes x y y especifican las relaciones entre las concentraciones de los reactivos A y B y la rapidez de la reacción. Al sumarlos, obtenemos el **orden de reacción** global, que se define como la suma de los exponentes a los que se elevan todas las concentraciones de reactivos que aparecen en la ley de rapidez. Para la ecuación (13.1), el orden de reacción global es $x + y$. De manera alternativa podemos decir que la reacción es de orden x -ésimo en A, de orden y -ésimo en B y de orden $(x + y)$ -ésimo global.

Para determinar la ley de rapidez de una reacción, considere la reacción entre el flúor y el dióxido de cloro:



Una forma de estudiar el efecto de la concentración de los reactivos sobre la rapidez de la reacción es determinando la dependencia de la *rapidez inicial* de las concentraciones iniciales. Es preferible medir las rapidezces iniciales, ya que, según procede la reacción, disminuyen las concentraciones de los reactivos y entonces resulta difícil medir los cambios con exactitud. También puede ocurrir una reacción inversa del tipo



la cual introduce un error en la medición de la rapidez. Ambas complicaciones están ausentes durante las primeras etapas de la reacción.

La tabla 13.2 muestra tres mediciones de la rapidez para la formación de $FCIO_2$. Si observamos los valores de 1 y 3, notamos que, al duplicarse $[F_2]$ mientras se mantiene constante $[ClO_2]$, la rapidez de la reacción se duplica. Así, la rapidez es directamente proporcional a $[F_2]$. De forma semejante, los datos de 1 y 2 muestran que al cuadruplicar $[ClO_2]$, manteniendo $[F_2]$ constante, la rapidez aumenta cuatro veces, por lo que la rapidez

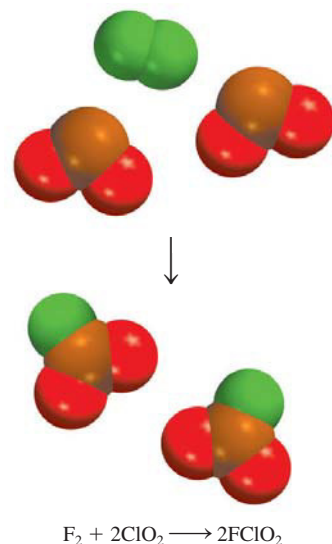


Tabla 13.2 Datos de rapidez para la reacción entre F_2 y ClO_2

$[F_2]$ (M)	$[ClO_2]$ (M)	Rapidez inicial (M/s)
1. 0.10	0.010	1.2×10^{-3}
2. 0.10	0.040	4.8×10^{-3}
3. 0.20	0.010	2.4×10^{-3}

también es directamente proporcional a $[\text{ClO}_2]$. Estas observaciones se resumen escribiendo la ley de rapidez como

$$\text{rapidez} = k[\text{F}_2][\text{ClO}_2]$$

Debido a que tanto $[\text{F}_2]$ como $[\text{ClO}_2]$ están elevados a la primera potencia, la reacción es de primer orden respecto de F_2 , de primer orden respecto a ClO_2 y $(1 + 1)$ o de segundo orden global. Observe que $[\text{ClO}_2]$ está elevado a la potencia 1 a pesar de que su coeficiente estequiométrico en la ecuación global es 2. La igualdad entre el orden de reacción (primero) y el coeficiente estequiométrico (1) respecto de F_2 en este caso es una coincidencia.

A partir de las concentraciones de los reactivos y de la rapidez inicial, también podemos calcular la constante de rapidez. Utilizando los primeros datos de la tabla 13.2, escribimos

$$\begin{aligned} k &= \frac{\text{rapidez}}{[\text{F}_2][\text{ClO}_2]} \\ &= \frac{1.2 \times 10^{-3} \text{ M/s}}{(0.10 \text{ M})(0.010 \text{ M})} \\ &= 1.2/\text{M} \cdot \text{s} \end{aligned}$$

El orden de reacción permite comprender la dependencia de la reacción con las concentraciones de los reactivos. Suponga, por ejemplo, que para la reacción general $a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow c\text{C} + d\text{D}$ tenemos $x = 1$ y $y = 2$. La ley de rapidez para la reacción es [vea la ecuación (13.1)]

$$\text{rapidez} = k[\text{A}][\text{B}]^2$$

Esta reacción es de primer orden en A, de segundo orden en B y de tercer orden global $(1 + 2 = 3)$. Suponga que inicialmente $[\text{A}] = 1.0 \text{ M}$ y $[\text{B}] = 1.0 \text{ M}$. La ley de rapidez indica que si duplicamos la concentración de A, de 1.0 M a 2.0 M , a $[\text{B}]$ constante, la rapidez de la reacción también se duplica:

$$\begin{aligned} \text{para } [\text{A}] = 1.0 \text{ M} \quad \text{rapidez}_1 &= k(1.0 \text{ M})(1.0 \text{ M})^2 \\ &= k(1.0 \text{ M}^3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{para } [\text{A}] = 2.0 \text{ M} \quad \text{rapidez}_2 &= k(2.0 \text{ M})(1.0 \text{ M})^2 \\ &= k(2.0 \text{ M}^3) \end{aligned}$$

$$\text{Por lo tanto,} \quad \text{rapidez}_2 = 2(\text{rapidez}_1)$$

Por otro lado, si duplicamos la concentración de B de 1.0 M a 2.0 M con $[\text{A}] = 1 \text{ M}$ constante, la rapidez se incrementará por un factor de 4 debido a la potencia 2 en el exponente:

$$\begin{aligned} \text{para } [\text{B}] = 1.0 \text{ M} \quad \text{rapidez}_1 &= k(1.0 \text{ M})(1.0 \text{ M})^2 \\ &= k(1.0 \text{ M}^3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{para } [\text{B}] = 2.0 \text{ M} \quad \text{rapidez}_2 &= k(1.0 \text{ M})(2.0 \text{ M})^2 \\ &= k(4.0 \text{ M}^3) \end{aligned}$$

$$\text{Por lo tanto,} \quad \text{rapidez}_2 = 4(\text{rapidez}_1)$$

Si, para una cierta reacción, $x = 0$ y $y = 1$, la ecuación de la rapidez será

$$\begin{aligned} \text{rapidez} &= k[\text{A}]^0[\text{B}] \\ &= k[\text{B}] \end{aligned}$$

Esta reacción es de orden cero en A, de primer orden en B y de primer orden global. El exponente cero indica que la rapidez de esta reacción es *independiente* de la concentración de A. Observe que el orden de una reacción también puede ser fraccionario.

Los siguientes puntos resumen el estudio de la ley de rapidez:

1. Las leyes de la rapidez siempre se determinan en forma experimental. A partir de las concentraciones de los reactivos y de la rapidez inicial es posible determinar el orden de una reacción y, por lo tanto, la constante de rapidez de la reacción.
2. El orden de una reacción siempre se define en términos de las concentraciones de los reactivos (no de los productos).
3. El orden de un reactivo no está relacionado con el coeficiente estequiométrico del reactivo en la reacción global balanceada.

En el ejemplo 13.3 se muestra el procedimiento para la determinación de la ley de rapidez de una reacción.

Ejemplo 13.3

La reacción del óxido nítrico con hidrógeno a 1 280°C es



A partir de los siguientes datos, medidos a dicha temperatura, determine: a) la ley de rapidez, b) su constante de rapidez y c) la rapidez de la reacción cuando $[\text{NO}] = 12.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $[\text{H}_2] = 6.0 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Experimento	$[\text{NO}] \text{ (M)}$	$[\text{H}_2] \text{ (M)}$	Rapidez inicial (M/s)
1	5.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	1.3×10^{-5}
2	10.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	5.0×10^{-5}
3	10.0×10^{-3}	4.0×10^{-3}	10.0×10^{-5}

Estrategia Se tiene un conjunto de datos de rapidez de reacción y de concentración y se pide que se determine la ley de rapidez y la constante de rapidez. Se supone que la ley de rapidez tiene la forma de

$$\text{rapidez} = k[\text{NO}]^x[\text{H}_2]^y$$

¿Cómo utilizamos estos datos para determinar x y y ? Una vez que se conoce el orden para los reactivos, podemos calcular k a partir de cualquier conjunto de rapidez y concentraciones. Finalmente, la ley de rapidez permite calcular la rapidez a cualquier concentración de NO y H_2 .

Solución a) Los experimentos 1 y 2 muestran que cuando se duplica la concentración de NO a una concentración constante de H_2 , la rapidez se cuadruplica. Si se toma la proporción de las rapidez de a partir de estos dos experimentos

$$\frac{\text{rapidez}_2}{\text{rapidez}_1} = \frac{5.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}}{1.3 \times 10^{-5} \text{ M/s}} \approx 4 = \frac{k(10.0 \times 10^{-3} \text{ M})^x(2.0 \times 10^{-3} \text{ M})^y}{k(5.0 \times 10^{-3} \text{ M})^x(2.0 \times 10^{-3} \text{ M})^y}$$

Por lo tanto,

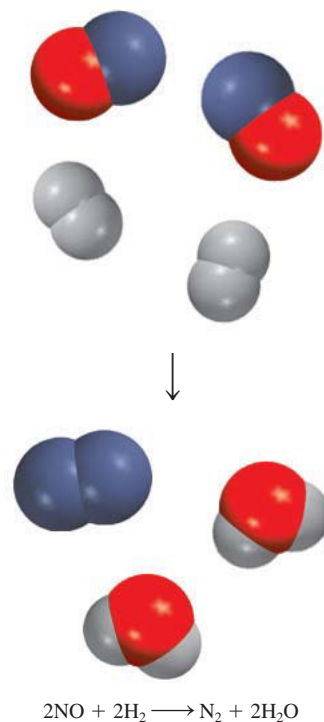
$$\frac{(10.0 \times 10^{-3} \text{ M})^x}{(5.0 \times 10^{-3} \text{ M})^x} = 2^x = 4$$

o $x = 2$, es decir, la reacción es de segundo orden con respecto a NO. Los experimentos 2 y 3 indican que al duplicar $[\text{H}_2]$ a $[\text{NO}]$ constante se duplica la rapidez. Aquí escribimos la relación como

$$\frac{\text{rapidez}_3}{\text{rapidez}_2} = \frac{10.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}}{5.0 \times 10^{-5} \text{ M/s}} = 2 = \frac{k(10.0 \times 10^{-3} \text{ M})^x(4.0 \times 10^{-3} \text{ M})^y}{k(10.0 \times 10^{-3} \text{ M})^x(2.0 \times 10^{-3} \text{ M})^y}$$

(continúa)

El orden cero no significa que la rapidez sea cero. Sólo que es independiente de la concentración presente de A.



Por lo tanto,

$$\frac{(4.0 \times 10^{-3} M)^y}{(2.0 \times 10^{-3} M)^y} = 2^y = 2$$

o $y = 1$, es decir, la reacción es de primer orden en H_2 . Por lo tanto, la ley de rapidez está dada por

$$\text{rapidez} = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$

lo que muestra que es una reacción de tipo $(2 + 1)$ o de tercer orden global.

- b) La constante de rapidez k se calcula utilizando los valores de cualquiera de los experimentos. Reacomodando la ley de rapidez, obtenemos

$$k = \frac{\text{rapidez}}{[\text{NO}]^2[\text{H}_2]}$$

Los datos del experimento 2 dan como resultado

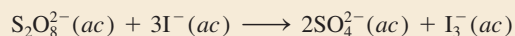
$$\begin{aligned} k &= \frac{5.0 \times 10^{-5} M/s}{(10.0 \times 10^{-3} M)^2(2.0 \times 10^{-3} M)} \\ &= 2.5 \times 10^2 / M^2 \cdot s \end{aligned}$$

- c) Utilizando la constante de rapidez conocida y las concentraciones de NO y H_2 , escribimos

$$\begin{aligned} \text{rapidez} &= (2.5 \times 10^2 / M^2 \cdot s)(12.0 \times 10^{-3} M)^2(6.0 \times 10^{-3} M) \\ &= 2.2 \times 10^{-4} M/s \end{aligned}$$

Comentario Observe que la reacción es de primer orden en relación con H_2 , a pesar de que el coeficiente estequiométrico de H_2 en la ecuación balanceada es 2. El orden de un reactivo no está relacionado con el coeficiente estequiométrico del reactivo en la ecuación global balanceada.

Ejercicio de práctica La reacción del ion peroxodisulfato ($S_2O_8^{2-}$) con el ion yoduro (I^-) es

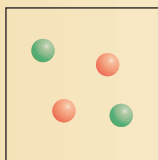


A partir de los siguientes valores medidos a cierta temperatura, determine la ley de rapidez y calcule su constante de rapidez.

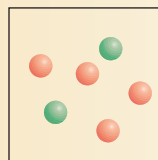
Experimento	$[S_2O_8^{2-}](M)$	$[I^-](M)$	Rapidez inicial (M/s)
1	0.080	0.034	2.2×10^{-4}
2	0.080	0.017	1.1×10^{-4}
3	0.16	0.017	2.2×10^{-4}

Revisión de conceptos

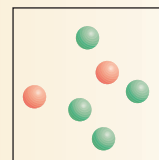
Las rapidezces relativas de los productos de la reacción $2A + B \longrightarrow$ mostradas en los diagramas a)-c) son 1:2:4. Las esferas rojas representan moléculas A y las verdes representan moléculas B. Escriba una ley de rapidez para esta reacción.



a)



b)



c)

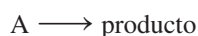
Problema similar: 13.15.

13.3 Relación entre la concentración de reactivos y el tiempo

Las expresiones de las leyes de la rapidez permiten calcular la rapidez de una reacción a partir de la constante de rapidez y de la concentración de los reactivos. Las leyes de la rapidez también se utilizan para determinar las concentraciones de los reactivos en cualquier momento durante el curso de una reacción. Ilustraremos esta aplicación considerando, primero, dos de las leyes de rapidez más comunes, las que se aplican a las reacciones de primer orden global, y las que se aplican a reacciones de segundo orden global.

Reacciones de primer orden

Una **reacción de primer orden** es una reacción cuya rapidez depende de la concentración de un reactivo elevada a la primera potencia. En una reacción de primer orden del tipo



la rapidez es

$$\text{rapidez} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

A partir de la ley de rapidez, también conocemos que

$$\text{rapidez} = k[A]$$

Para obtener las unidades de k para esta ley de rapidez, escribimos

$$k = \frac{\text{rapidez}}{[A]} = \frac{M/s}{M} = 1/s \text{ o } s^{-1}$$

Al combinar las dos primeras ecuaciones para la rapidez, obtenemos

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A] \quad (13.2)$$

Mediante el cálculo, partiendo de la ecuación (13.2), podemos demostrar que

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad (13.3)$$

donde $\ln$ es logaritmo natural, y $[A]_0$ y $[A]_t$ son las concentraciones de A a los tiempos $t = 0$ y $t = t$, respectivamente. Debe aclararse que $t = 0$ no corresponde forzosamente al inicio del experimento; puede seleccionarse cualquier tiempo para empezar a medir el cambio en la concentración de A.

La ecuación (13.3) puede reordenarse como sigue:

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0 \quad (13.4)$$

La ecuación (13.4) tiene la forma de la ecuación de una recta, $y = mx + b$, donde m es la pendiente de la recta de la gráfica de la ecuación:

$$\begin{array}{ccccccc} \ln [A]_t & = & (-k)(t) & + & \ln [A]_0 \\ \updownarrow & & \updownarrow & \updownarrow & \updownarrow \\ y & = & m & x & + & b \end{array}$$

En la forma diferencial, la ecuación (13.2) se convierte en

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Al reordenarla, tenemos

$$-\frac{d[A]}{[A]} = -k dt$$

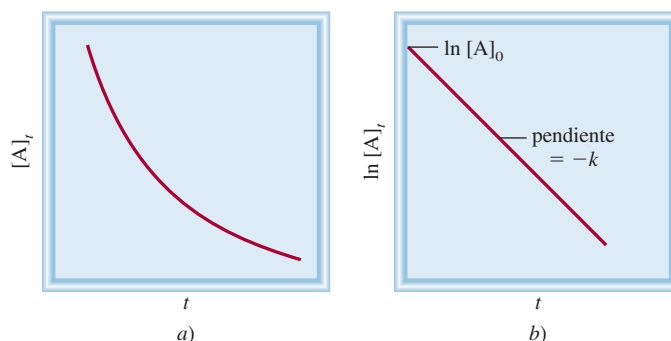
Cuando se integra entre $t = 0$ y $t = t$ se tiene

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln [A]_t - \ln [A]_0 = -kt$$

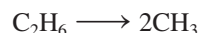
o $\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$

Figura 13.9 Características de una reacción de primer orden: a) disminución de la concentración del reactivo con el tiempo; b) gráfica de $\ln [A]_t$ contra t . La pendiente de la línea es igual a $-k$.

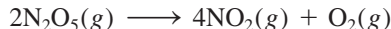


Considere la figura 13.9. Como se podría esperar durante el curso de una reacción, la concentración del reactivo A disminuye con el tiempo [figura 13.9a)]. Para una reacción de primer orden, si elaboramos una gráfica de $\ln [A]_t$ contra el tiempo (y contra x), obtenemos una recta con una pendiente igual a $-k$ y una intersección en y igual a $[A]_0$ [figura 13.9b)]. Por lo tanto, podemos calcular la constante de rapidez con base en la pendiente de esta gráfica.

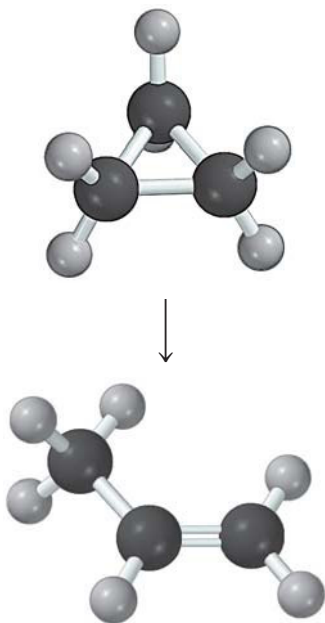
Existen muchas reacciones de primer orden. Un ejemplo lo constituye la descomposición de etano (C_2H_6) en fragmentos altamente reactivos denominados radicales metilo (CH_3):



La descomposición de N_2O_5 también es una reacción de primer orden

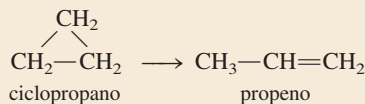


En el ejemplo 13.4 aplicamos la ecuación (13.3) para una reacción orgánica.



Ejemplo 13.4

La conversión de ciclopropano en propeno en fase gaseosa es una reacción de primer orden, con una constante de rapidez de $6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a 500°C .



- a) Si la concentración inicial de ciclopropano fue de 0.25 M , ¿cuál será su concentración después de 8.8 min ? b) ¿Cuánto tiempo tendrá que transcurrir para que la concentración de ciclopropano disminuya desde 0.25 M hasta 0.15 M ? c) ¿Cuánto tiempo (en minutos) tomará transformar 74% del material inicial?

Estrategia La relación entre las concentraciones de un reactivo a diferentes tiempos en una reacción de primer orden está dada por la ecuación (13.3) o (13.4). En a) se tiene que $[A]_0 = 0.25 \text{ M}$ y se pide que se encuentre el valor de $[A]_t$ después de 8.8 min . En b) se pide que se calcule el tiempo que le toma al ciclopropano disminuir su concentración de 0.25 M a 0.15 M . En c) no se dan valores de concentración. Sin embargo, si inicialmente se tiene 100% del compuesto y reacciona 74%, entonces la cantidad restante debe ser $(100\% - 74\%)$ o 26%. Por lo tanto, la proporción de los porcentajes será igual a la proporción de las concentraciones reales, es decir, $[A]_t/[A]_0 = 26\%/100\%$, o $0.26/1.00$.

Solución a) Al aplicar la ecuación (13.4) observamos que, puesto que el valor de k está dado en unidades de s^{-1} , primero debemos convertir 8.8 min en segundos

$$8.8 \text{ min} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} = 528 \text{ s}$$

Escribimos

$$\begin{aligned} \ln [A]_t &= -kt + \ln [A]_0 \\ &= -(6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})(528 \text{ s}) + \ln (0.25) \\ &= -1.74 \end{aligned}$$

Por lo tanto

$$[A]_t = e^{-1.74} = 0.18 \text{ M}$$

Observe que en el término $\ln [A]_0$, $[A]_0$ está expresado como una cantidad adimensional (0.25) debido a que no podemos tomar el logaritmo de las unidades.

b) Al usar la ecuación (13.3),

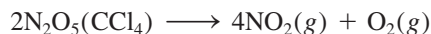
$$\begin{aligned} \ln \frac{0.15 \text{ M}}{0.25 \text{ M}} &= -(6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})t \\ t &= 7.6 \times 10^2 \text{ s} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \\ &= 13 \text{ min} \end{aligned}$$

c) A partir de la ecuación (13.3),

$$\begin{aligned} \ln \frac{0.26}{1.00} &= -(6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})t \\ t &= 2.0 \times 10^3 \text{ s} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 33 \text{ min} \end{aligned}$$

Ejercicio de práctica La reacción $2A \longrightarrow B$ es de primer orden con respecto a A, con una constante de rapidez de $2.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 80°C . ¿Cuánto tiempo tomará (en segundos) para que A disminuya desde 0.88 M hasta 0.14 M ?

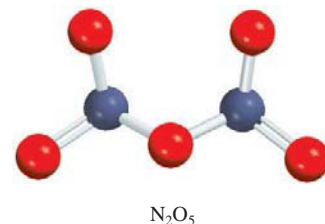
A continuación determinaremos gráficamente el orden y la constante de rapidez de la descomposición del pentóxido de dinitrógeno en el disolvente tetracloruro de carbono (CCl_4) a 45°C :



En la siguiente tabla se muestran la variación de la concentración de N_2O_5 con el tiempo y los valores correspondientes de $\ln [\text{N}_2\text{O}_5]$.

$t \text{ (s)}$	$[\text{N}_2\text{O}_5] \text{ (M)}$	$\ln [\text{N}_2\text{O}_5]$
0	0.91	-0.094
300	0.75	-0.29
600	0.64	-0.45
1 200	0.44	-0.82
3 000	0.16	-1.83

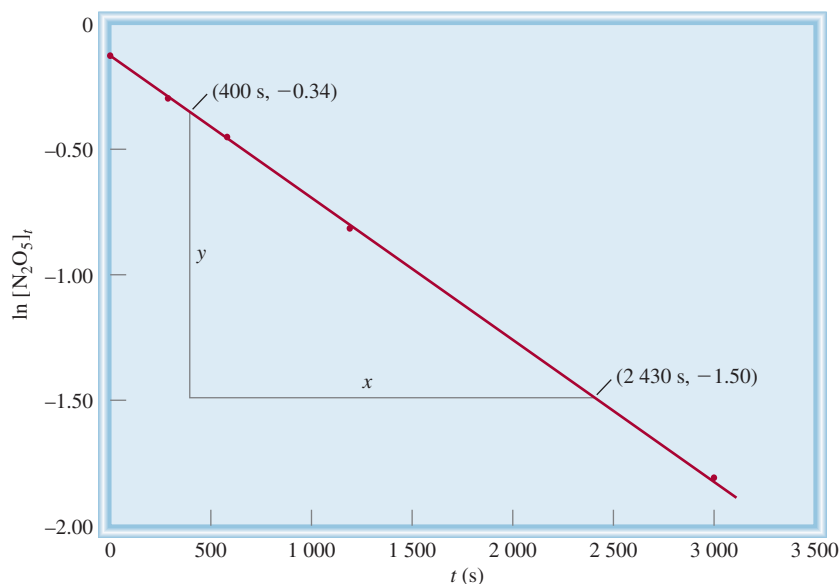
Al aplicar la ecuación (13.4), graficamos $\ln [\text{N}_2\text{O}_5]$ con respecto a t , como se muestra en la figura 13.10. El hecho de que los puntos caigan en una recta demuestra que la ley de



El N_2O_5 se descompone para producir NO_2 (color café).

Problema similar: 13.94.

Figura 13.10 Gráfica de $\ln [\text{N}_2\text{O}_5]_t$ contra tiempo. La constante de rapidez se puede determinar a partir de la pendiente de la línea recta.

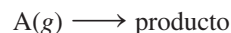


rapidez es de primer orden. A continuación determinamos la constante de rapidez a partir de la pendiente. Seleccionamos dos puntos de la línea distantes entre sí y restamos sus valores y y x como sigue:

$$\begin{aligned} \text{pendiente } (m) &= \frac{\Delta y}{\Delta x} \\ &= \frac{-1.50 - (-0.34)}{(2430 - 400) \text{ s}} \\ &= -5.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Debido a que $m = -k$, tenemos que $k = 5.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Para reacciones en fase gaseosa podemos reemplazar los términos de concentración de la ecuación (13.3) con las presiones de los reactivos gaseosos. Considere la reacción de primer orden



Al utilizar la ecuación de los gases ideales, escribimos

$$PV = n_{\text{A}}RT$$

o

$$\frac{n_{\text{A}}}{V} = [\text{A}] = \frac{P}{RT}$$

Al sustituir $[\text{A}] = P/RT$ en la ecuación (13.3), tenemos

$$\ln \frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = \ln \frac{P_t/RT}{P_0/RT} = \ln \frac{P_t}{P_0} = -kt$$

La ecuación (13.4) se convierte ahora en

$$\ln P_t = -kt + \ln P_0$$

(13.5)

En el ejemplo 13.5 se muestra el uso de mediciones de presión para el estudio de la cinética de una reacción de primer orden.

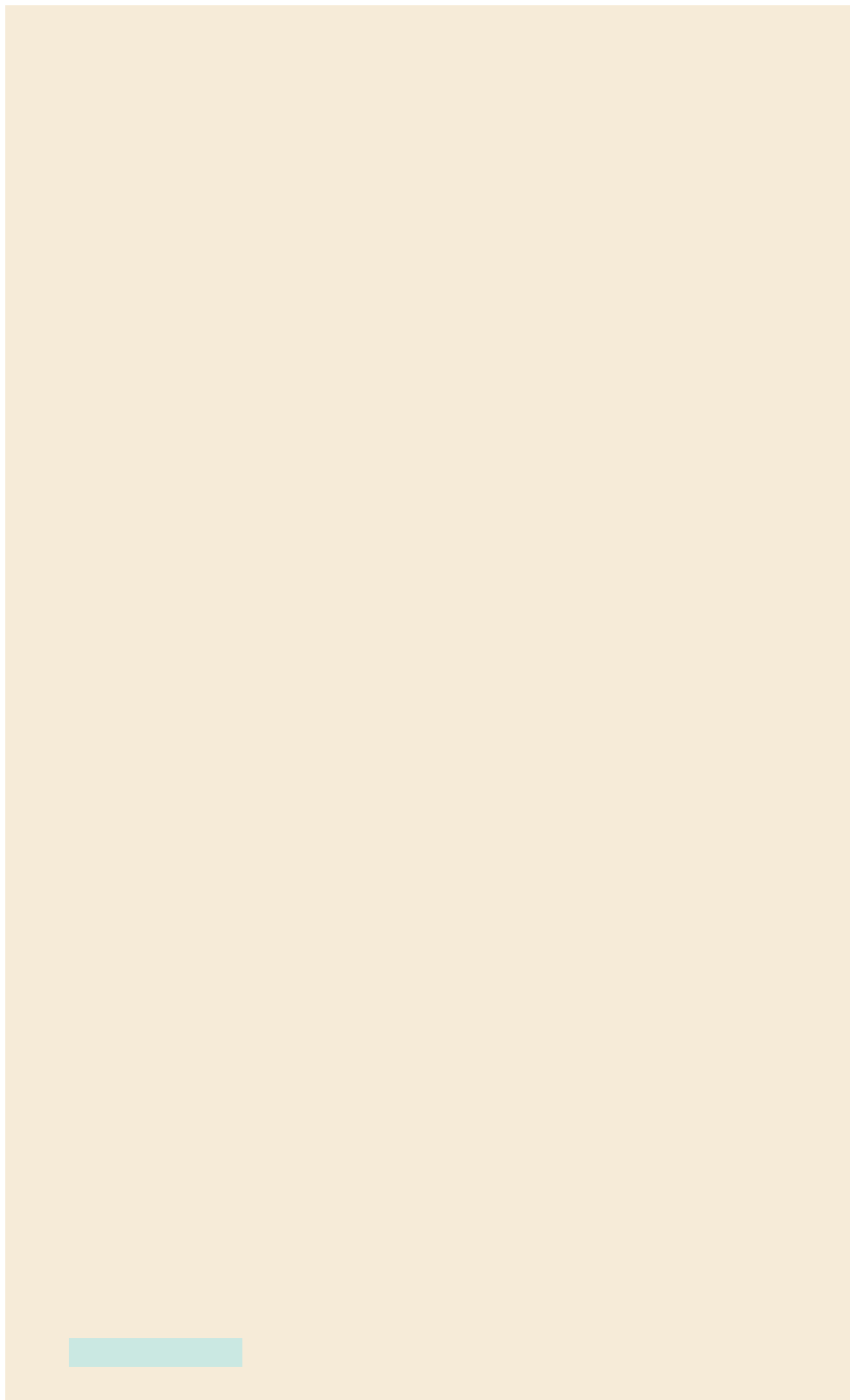
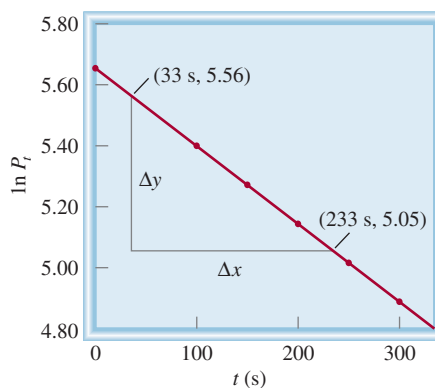
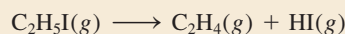


Figura 13.11 Gráfica de $\ln P_t$ en relación con el tiempo de descomposición del azometano.



Ejercicio de práctica El yoduro de etilo ($\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$) en fase gaseosa se descompone a cierta temperatura como se indica a continuación:



A partir de los siguientes datos, determine el orden de la reacción y la constante de rapidez.

Tiempo (min)	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}](M)$
0	0.36
15	0.30
30	0.25
48	0.19
75	0.13

Vida media de una reacción

A medida que procede una reacción, la concentración del reactivo o los reactivos disminuye. Otra medición de la rapidez de una reacción, que se relaciona con la concentración y el tiempo, es la **vida media**, $t_{\frac{1}{2}}$, que es *el tiempo requerido para que la concentración de un reactivo disminuya a la mitad de su valor inicial*. Podemos obtener una expresión de $t_{\frac{1}{2}}$ para una reacción de primer orden de la siguiente manera. A partir de la ecuación (13.3) escribimos

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]_t}$$

A partir de la definición de vida media, cuando $t = t_{\frac{1}{2}}$, $[\text{A}]_t = [\text{A}]_0/2$, por lo que

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \ln \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]_0/2}$$

o

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0.693}{k} \quad (13.6)$$

La ecuación (13.6) indica que la vida media de una reacción de primer orden es *independiente* de la concentración inicial del reactivo. Por lo tanto, toma el mismo tiempo para que la concentración del reactivo disminuya desde 1.0 M hasta 0.50 M o que disminuya

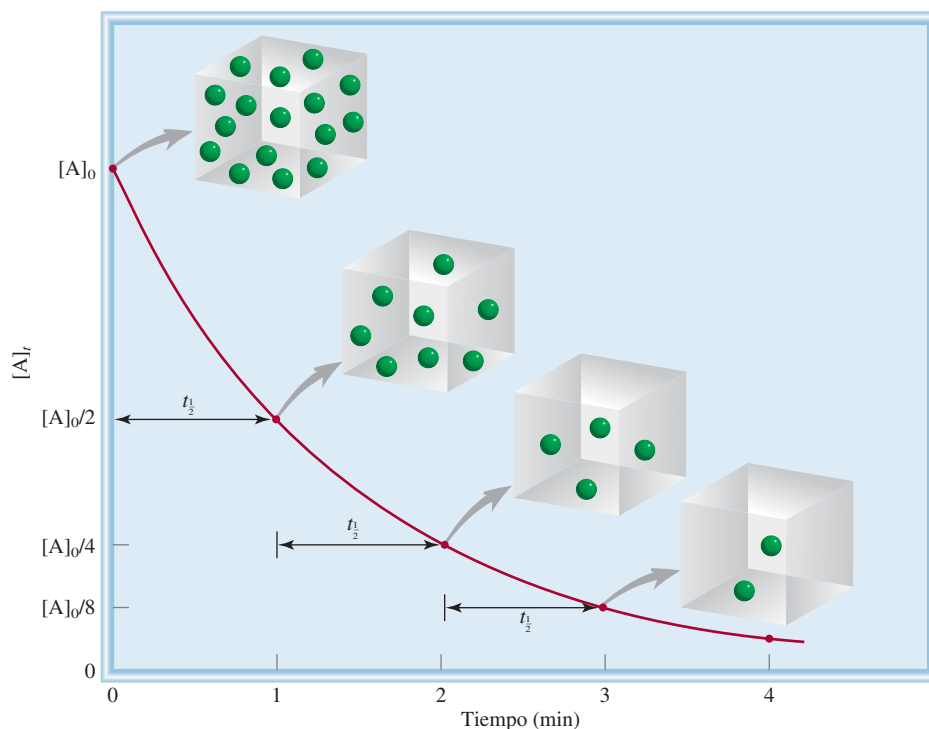


Figura 13.12 Gráfica de $[A]_t$ con respecto del tiempo para la reacción de primer orden $A \longrightarrow \text{productos}$. La vida media de la reacción es de 1 min. Cada vez que transcurre una vida media, la concentración de A se divide a la mitad.

desde 0.10 M hasta 0.050 M (figura 13.12). La medición de la vida media de una reacción es una forma de determinar la constante de rapidez de una reacción de primer orden.

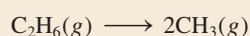
La siguiente analogía resulta de utilidad en la comprensión de la ecuación (13.6). Si un estudiante de bachillerato se tarda cuatro años en graduarse, su vida media en el bachillerato será de dos años. Así, la vida media no se ve afectada por el número de estudiantes que hay. De forma semejante, la vida media de una reacción de primer orden es independiente de la concentración.

La utilidad de $t_{1/2}$ consiste en que ésta nos da una aproximación de la magnitud de la constante de rapidez: cuanto menor sea la vida media, mayor será k . Considere, por ejemplo, dos isótopos radiactivos utilizados en medicina nuclear: ^{24}Na ($t_{1/2} = 14.7$ h) y ^{60}Co ($t_{1/2} = 5.3$ años). Es obvio que la desintegración del isótopo ^{24}Na es más rápida porque tiene una vida media menor. Si iniciamos con 1 g de cada uno de los isótopos, la mayor parte del ^{24}Na se habrá terminado en una semana, en tanto que la muestra de ^{60}Co permanecerá casi intacta.

En el ejemplo 13.6 calculamos la vida media de una reacción de primer orden.

Ejemplo 13.6

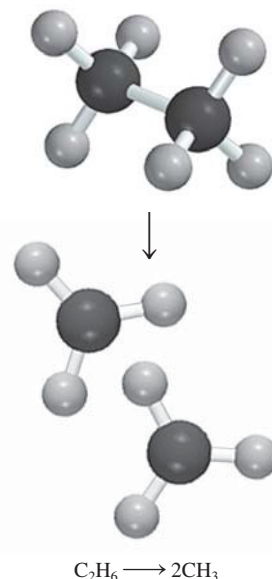
La descomposición del etano (C_2H_6) en radicales metilo es una reacción de primer orden, cuya constante de rapidez es de $5.36 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a 700°C :



Calcule la vida media de la reacción en minutos.

Estrategia Para calcular la vida media de una reacción de primer orden se necesita la ecuación (13.6). Es preciso realizar una conversión para expresar la vida media en minutos.

(continúa)



Solución Para una reacción de primer orden, sólo necesitamos la constante de rapidez para calcular la vida media de la reacción. Con base en la ecuación (13.6)

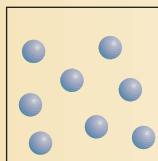
$$\begin{aligned} t_{\frac{1}{2}} &= \frac{0.693}{k} \\ &= \frac{0.693}{5.36 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} \\ &= 1.29 \times 10^3 \text{ s} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \\ &= 21.5 \text{ min} \end{aligned}$$

Problema similar: 13.26.

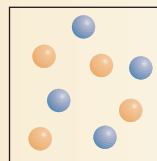
Ejercicio de práctica Calcule la vida media de la descomposición de N_2O_5 , estudiada en la página 579.

Revisión de conceptos

Considere la reacción de primer orden $\text{A} \longrightarrow \text{B}$, en la cual las moléculas A (esferas azules) se convierten en moléculas B (esferas amarillas). a) ¿Cuál es la vida media y la constante de rapidez para la reacción? b) ¿Cuántas moléculas de A y B están presentes en $t = 20 \text{ s}$ y $t = 30 \text{ s}$?



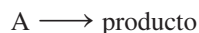
$t = 0 \text{ s}$



$t = 10 \text{ s}$

Reacciones de segundo orden

Una **reacción de segundo orden** es una reacción cuya rapidez depende de la concentración de uno de los reactivos elevada a la segunda potencia o de la concentración de dos reactivos diferentes, cada uno elevado a la primera potencia. El tipo más sencillo comprende sólo una clase de molécula como reactivo:



donde

$$\text{rapidez} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t}$$

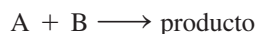
A partir de la ley de rapidez

$$\text{rapidez} = k[\text{A}]^2$$

Como vimos antes, las unidades de k se determinan escribiendo

$$k = \frac{\text{rapidez}}{[\text{A}]^2} = \frac{\text{M/s}}{\text{M}^2} = 1/\text{M} \cdot \text{s}$$

Otro tipo de reacción de segundo orden es



y la ley de rapidez está dada por

$$\text{rapidez} = k[A][B]$$

La reacción es de primer orden en A y de primer orden en B, por lo que tiene un orden global de 2.

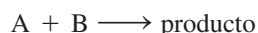
Mediante el cálculo, obtenemos la siguiente expresión para las reacciones de segundo orden del tipo “A $\longrightarrow$ producto”:

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad (13.7)$$

La ecuación (13.7) tiene la forma de una ecuación lineal. Como muestra la figura 13.13, una gráfica de $1/[A]_t$ contra t da una recta con una pendiente $= k$ y una intersección $y = 1/[A]_0$.

Reacciones de seudoprimer orden

El otro tipo de reacción de segundo orden



y la correspondiente ley de rapidez

$$\text{rapidez} = k[A][B]$$

es realmente más común que la cinética de segundo orden $k[A]^2$ que ya se mostró. Sin embargo, es considerablemente más difícil de tratar desde el punto de vista matemático. Aunque es posible resolver la forma integrada de la ley de rapidez, un procedimiento común es medir las rapidezces de la reacción de segundo orden bajo condiciones de *cinética de seudoprimer orden*.

Si la reacción anterior se lleva a cabo bajo las condiciones en que uno de los reactivos está en gran exceso con respecto al otro, entonces la concentración del reactivo en exceso no cambiará apreciablemente durante el curso de la reacción. Por ejemplo, si $[B] \gg [A]$ entonces $[B]$ será esencialmente constante, y tenemos

$$\text{rapidez} = k[A][B] = k_{\text{obs}}[A]$$

Observe que la ley de rapidez tiene ahora la apariencia de una reacción de primer orden. La constante de rapidez k_{obs} , llamada constante de rapidez de seudoprimer orden, está dada por $k_{\text{obs}} = k[B]$, donde el subíndice “obs” significa “observada”, y k es la constante de rapidez de segundo orden. Si medimos k_{obs} para muchas concentraciones iniciales de B, entonces una gráfica de k_{obs} contra $[B]$ dará una línea recta con una pendiente igual a k .

Anteriormente vimos que la reacción entre el bromo y el ácido fórmico se puede tratar como una reacción de primer orden porque el ácido fórmico está presente en exceso (vea la página 566). Otro ejemplo bien estudiado es la hidrólisis (es decir, reacción con agua) del acetato de etilo para dar ácido acético y etanol:



Como la concentración de agua, el solvente, es alrededor de 55.5 M ¹ en comparación con 1 M o menos para el acetato de etilo, $[\text{H}_2\text{O}]$ se puede tratar como constante, de modo que la rapidez está dada por

$$\text{rapidez} = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}] = k_{\text{obs}}[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$$

donde $k_{\text{obs}} = k[\text{H}_2\text{O}]$.

La ecuación (13.7) es el resultado de

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt$$

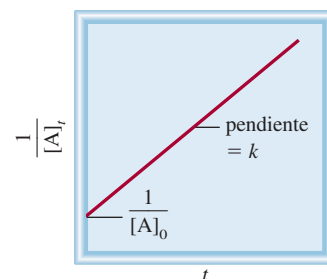


Figura 13.13 Gráfica de $1/[A]_t$ con respecto de t para una reacción de segundo orden $A \longrightarrow \text{productos}$. La pendiente de la recta es igual a k .

¹ En 1 L de una disolución relativamente diluida, la masa de agua es de aproximadamente 1 000 g, de modo que hay $1\,000 \text{ g}/(18.02 \text{ g/mol}) = 55.5$ moles de agua. Por lo tanto, la concentración del agua es de 55.5 M .

Reacción de vida media

Podemos obtener una ecuación para la vida media de una reacción de segundo orden del tipo $A \longrightarrow \text{productos}$ al establecer $[A]_t = [A]_0/2$ en la ecuación (13.7).

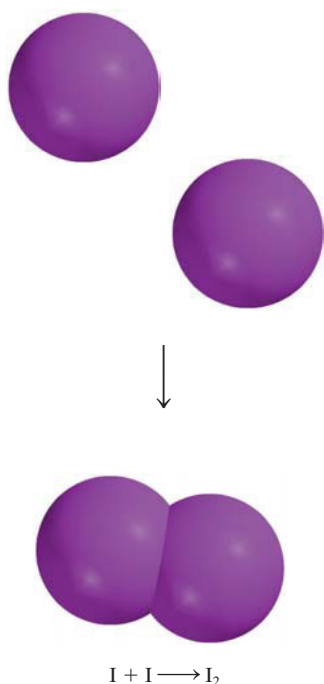
$$\frac{1}{[A]_0/2} = kt_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{[A]_0}$$

Al despejar para $t_{\frac{1}{2}}$ obtenemos

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (13.8)$$

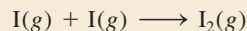
Observe que la vida media de una reacción de segundo orden es inversamente proporcional a la concentración inicial del reactivo. Este resultado es lógico porque la vida media debe ser menor en las primeras etapas de la reacción, ya que están presentes más moléculas de reactivo que chocan entre sí. Realizar mediciones de la vida media a diferentes concentraciones iniciales es una forma de distinguir entre una reacción de primer orden y una de segundo orden.

En el ejemplo 13.7 se muestra el análisis cinético de una reacción de segundo orden.



Ejemplo 13.7

En fase gaseosa, los átomos de yodo se combinan para formar yodo molecular.



Esta reacción sigue una cinética de segundo orden y tiene un elevado valor para su constante de rapidez: $7.0 \times 10^9 / M \cdot s$ a $23^\circ C$. a) Si la concentración inicial de I fue de $0.086 M$, calcule la concentración después de 2.0 min. b) Calcule la vida media de la reacción si la concentración inicial de I es de $0.60 M$, y si es de $0.42 M$.

Estrategia a) La relación entre la concentración de un reactivo a diferentes tiempos está dada por la integral de la ley de rapidez. Debido a que se trata de una reacción de segundo orden, utilizaremos la ecuación (13.7). b) Se pide calcular la vida media. La vida media para una reacción de segundo orden está dada por la ecuación (13.8).

Solución a) Para calcular la concentración de una especie de una reacción de segundo orden, en determinado tiempo, necesitamos la concentración inicial y la constante de rapidez. Utilizaremos la ecuación (13.7)

$$\begin{aligned} \frac{1}{[A]_t} &= kt + \frac{1}{[A]_0} \\ \frac{1}{[A]_t} &= (7.0 \times 10^9 / M \cdot s) \left(2.0 \text{ min} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \right) + \frac{1}{0.086 M} \end{aligned}$$

donde $[A]_t$ es la concentración a $t = 2.0$ min. Al resolver la ecuación, obtenemos

$$[A]_t = 1.2 \times 10^{-12} M$$

Ésta es una concentración tan baja que prácticamente no es detectable. El valor tan alto de la constante de rapidez para la reacción significa que casi todos los átomos de I se combinan después de sólo 2.0 minutos de tiempo de reacción.

b) Para esta parte necesitamos la ecuación (13.8).

Para $[I]_0 = 0.60 \text{ M}$

$$\begin{aligned} t_{\frac{1}{2}} &= \frac{1}{k[A]_0} \\ &= \frac{1}{(7.0 \times 10^9 / \text{M} \cdot \text{s})(0.60 \text{ M})} \\ &= 2.4 \times 10^{-10} \text{ s} \end{aligned}$$

Para $[I]_0 = 0.42 \text{ M}$

$$\begin{aligned} t_{\frac{1}{2}} &= \frac{1}{(7.0 \times 10^9 / \text{M} \cdot \text{s})(0.42 \text{ M})} \\ &= 3.4 \times 10^{-10} \text{ s} \end{aligned}$$

Verificación Estos resultados confirman que la vida media de una reacción de segundo orden no es constante, sino que depende de la concentración inicial de los reactivos. ¿Tiene sentido que una concentración inicial mayor debería tener una vida media más corta?

Ejercicio de práctica La reacción $2A \longrightarrow B$ es de segundo orden y su constante de rapidez es de $51/\text{M} \cdot \text{min}$ a 24°C . a) Iniciando con $[A]_0 = 0.0092 \text{ M}$, ¿cuánto tiempo tomará para que $[A]_t = 3.7 \times 10^{-3} \text{ M}$? b) Calcule la vida media de la reacción.

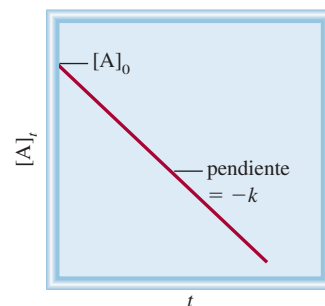


Figura 13.14 Gráfica de $[A]_t$ contra t para una reacción de orden cero. La pendiente de la recta es igual a $-k$.

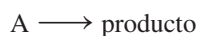
Problemas similares: 13.27, 13.28.

Revisión de conceptos

Considere la reacción $A \longrightarrow$ productos. La vida media de la reacción depende de la concentración inicial de A. ¿Cuál de los siguientes enunciados no es congruente con la información dada? a) La vida media de la reacción disminuye a medida que la concentración inicial aumenta. b) Una gráfica de $\ln[A]_t$ contra t produce una línea recta. c) Duplicar la concentración de A cuadruplica la rapidez.

Reacciones de orden cero

Las reacciones de primero y segundo orden son los tipos de reacciones más conocidas. Las reacciones de orden cero son poco comunes. Para una reacción de orden cero



la ley de rapidez está dada por

$$\begin{aligned} \text{rapidez} &= k[A]^0 \\ &= k \end{aligned}$$

Por lo tanto, la rapidez de una reacción de orden cero es una *constante*, independiente de la concentración de los reactivos. Mediante el cálculo, podemos demostrar que

$$[A]_t = -kt + [A]_0 \quad (13.9)$$

La ecuación (13.9) tiene la forma de una ecuación lineal. Como muestra la figura 13.14, una gráfica de $[A]_t$ contra t forma una recta con una pendiente $= -k$ y una intersección de $y = [A]_0$. Para calcular la vida media de una reacción de orden cero, establecemos $[A]_t = [A]_0/2$ en la ecuación (13.9) y obtenemos

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k} \quad (13.10)$$

Recuerde que cualquier número elevado a la potencia de cero es igual a uno.

La ecuación (13.9) es el resultado de

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -k \int_0^t dt$$

Datación con radiocarbono

¿De qué manera determinan los científicos las edades de los objetos descubiertos en las excavaciones arqueológicas? Si un día alguien le ofrece un manuscrito que supuestamente data del año 1000 a.C., ¿cómo podría tener la certeza de su autenticidad? ¿Una momia encontrada en una pirámide de Egipto *verdaderamente* tendrá 3 000 años de antigüedad? ¿El llamado Sudario de Turín en realidad fue el manto mortuario de Jesucristo? Por lo general, las respuestas a ésta y otras preguntas similares se pueden encontrar mediante la aplicación de la cinética química y la *técnica de datación con radiocarbono*.

La atmósfera terrestre está siendo constantemente bombardeada por rayos cósmicos de una energía con gran poder de penetración. Estos rayos, que se originan en el espacio exterior, están constituidos por electrones, neutrones y núcleos atómicos. Una de las reacciones importantes que se presentan entre la atmósfera y los rayos cósmicos es la captura de neutrones por el nitrógeno atmosférico (el isótopo nitrógeno-14) para producir el isótopo radiactivo carbono-14 e hidrógeno. Estos átomos de carbono, que son inestables, forman finalmente $^{14}\text{CO}_2$, el cual se mezcla con el dióxido de carbono común ($^{12}\text{CO}_2$) que hay en el aire. Al desintegrarse el isótopo de carbono-14, emite partículas β (electrones). La rapidez de la desintegración (medida por el número de electrones emitidos por segundo) obedece a la cinética de primer orden. En el estudio de la desintegración radiactiva se acostumbra escribir la ley de rapidez como

$$\text{rapidez} = kN$$

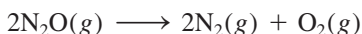
donde k es la constante de rapidez de primer orden y N es el número de núcleos de ^{14}C presentes. La vida media de la desintegración, $t_{1/2}$, es de 5.73×10^3 al año, de manera que la ecuación (13.6) se puede escribir como sigue:



El Sudario de Turín. Durante generaciones se ha suscitado una controversia acerca de si el sudario, una pieza de lino que presenta la imagen de un hombre, fue el manto mortuario de Jesucristo.

$$k = \frac{0.693}{5.73 \times 10^3 \text{ año}} = 1.21 \times 10^{-4} \text{ año}^{-1}$$

Muchas de las reacciones de orden cero conocidas ocurren sobre una superficie metálica. Un ejemplo es la descomposición del óxido nitroso (N_2O) en nitrógeno y oxígeno en presencia del platino (Pt):



Cuando todos los sitios de unión en el Pt están ocupados, la rapidez se vuelve constante sin importar la cantidad de N_2O presente en la fase gaseosa. Como veremos en la sección 13.6, otra reacción de orden cero es la catálisis enzimática.

Las reacciones de tercer orden y mayores son muy complejas y no se presentan en este libro. En la tabla 13.3 se resume la cinética de las reacciones de primer orden y de segundo orden. La anterior sección de “Química en acción” describe la aplicación de la cinética química para calcular la antigüedad de los objetos.

Tenga presente que $[A]_0$ y $[A]$, en la ecuación (13.9) se refiere a la concentración de N_2O en la fase gaseosa.

Los isótopos de carbono-14 entran en la biosfera donde las plantas toman el dióxido de carbono para la fotosíntesis. Los animales se alimentan con las plantas y exhalan carbono-14 como CO₂. Finalmente, el carbono-14 participa en muchos aspectos del ciclo del carbono. El ¹⁴C que se pierde por desintegración radiactiva se renueva de manera constante a partir de la producción de nuevos isótopos en la atmósfera. En este proceso de desintegración-renovación se establece un equilibrio dinámico donde la proporción de ¹⁴C a ¹²C permanece constante en la materia viviente. Pero cuando una planta o un animal mueren, el isótopo de carbono-14 en él ya no se renueva, de manera que la proporción disminuye debido a la desintegración del ¹⁴C. Este mismo cambio ocurre con los átomos de carbono atrapados en el carbón, el petróleo o la madera preservada en el subsuelo y, por supuesto, en las momias egipcias. Después de varios años, hay proporcionalmente menos núcleos de ¹⁴C en una momia que en una persona viva.

En 1955, Willard F. Libby* sugirió que este hecho podría utilizarse para estimar el periodo en que el isótopo de carbono-14 de un espécimen determinado ha seguido desintegrándose sin renovarse. Si se ordena la ecuación (13.3), podemos escribir

$$\ln \frac{N_0}{N_t} = kt$$

donde N_0 y N_t son el número de núcleos de ¹⁴C presentes a $t = 0$ y $t = t$, respectivamente. Debido a que la rapidez de desintegración es directamente proporcional al número de núcleos de ¹⁴C presentes, la ecuación anterior se puede reescribir como

* Willard Frank Libby (1908-1980). Químico estadounidense. Recibió el Premio Nobel de Química en 1960 por su trabajo acerca de la datación con carbono radiactivo.

$$\begin{aligned} t &= \frac{1}{k} \ln \frac{N_0}{N_t} \\ &= \frac{1}{1.21 \times 10^{-4} \text{ año}^{-1}} \ln \frac{\text{rapidez de decaimiento a } t = 0}{\text{rapidez de decaimiento a } t = t} \\ &= \frac{1}{1.21 \times 10^{-4} \text{ año}^{-1}} \ln \frac{\text{rapidez de decaimiento en una muestra reciente}}{\text{rapidez de decaimiento en una muestra antigua}} \end{aligned}$$

Una vez que conocemos el valor de k y de las rapidezces de desintegración para la muestra reciente y la muestra antigua, podemos calcular t , que es la edad de la muestra antigua. Esta ingeniosa técnica está basada en una idea muy simple. Su éxito depende de la exactitud con que se pueda medir la rapidez de decaimiento. En muestras recientes, la proporción ¹⁴C/¹²C es cercana a 1/10¹², de manera que el equipo utilizado para medir la desintegración radiactiva debe ser muy sensible. La precisión es más difícil con muestras más antiguas debido a que contienen menos núcleos de ¹⁴C. Sin embargo, la datación con radiocarbono se ha convertido en una herramienta de gran valor para estimar la edad de piezas arqueológicas, pinturas y otros objetos que tienen una antigüedad de 1 000 a 50 000 años.

Una reciente aplicación importante de la datación con radiocarbono fue la determinación de la edad del Sudario de Turín. En 1988, tres laboratorios de Europa y Estados Unidos, que trabajaron en muestras de menos de 50 mg del Sudario, demostraron cada uno por su parte, mediante la datación con carbono-14, que el sudario correspondía al periodo entre los años 1260 d.C. y 1390 d.C. Por lo tanto, el Sudario podría no haber sido la manta mortuoria de Jesucristo. Sin embargo, una investigación reciente reportó nueva evidencia que sugiere que el hallazgo fue inválido porque el análisis de datación se basó en contaminantes introducidos por reparaciones en el Sudario en años posteriores. Parece que la controversia continuará durante algún tiempo, y se justifican más pruebas en el Sudario.

Tabla 13.3

Resumen de la cinética de las reacciones de orden cero, de primero y de segundo orden

Orden	Ley de rapidez	Ecuación de tiempo vs. concentración	Vida media
0	rapidez = k	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$\frac{[A]_0}{2k}$
1	rapidez = $k[A]$	$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$	$\frac{0.693}{k}$
2 [†]	rapidez = $k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{k[A]_0}$

[†] A → producto.

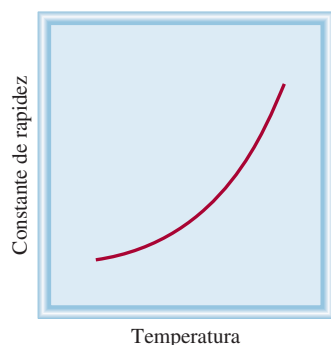


Figura 13.15 Dependencia de la constante de rapidez respecto de la temperatura. Las constantes de rapidez de la mayor parte de las reacciones se incrementan con el aumento de la temperatura.

13.4 Constantes de rapidez y su dependencia de la energía de activación y de la temperatura

Con muy pocas excepciones, la rapidez de las reacciones aumenta al incrementar la temperatura. Por ejemplo, el tiempo que se requiere para cocer un huevo en agua es mucho menor si la “reacción” se lleva a cabo a 100°C (unos 10 min) que a 80°C (cerca de 30 min). Por lo contrario, una forma efectiva de conservar alimentos consiste en almacenarlos a temperaturas bajo cero, para que disminuya la rapidez de descomposición bacteriana. En la figura 13.15 se ilustra un ejemplo típico de la relación entre la constante de rapidez de una reacción y la temperatura. Para explicar este comportamiento es necesario preguntarnos cómo se inician las reacciones.

La teoría de las colisiones en la cinética química

La teoría cinética molecular de los gases (página 202) establece que las moléculas de los gases chocan frecuentemente unas con otras. Por lo tanto, parece lógico suponer, y en general es cierto, que las reacciones químicas son resultado de las colisiones entre las moléculas de los reactivos. En términos de la *teoría de las colisiones* de la cinética química, es de esperar que la rapidez de una reacción sea directamente proporcional al número de colisiones moleculares por segundo o a la frecuencia de las colisiones moleculares:

$$\text{rapidez} \propto \frac{\text{número de colisiones}}{s}$$

Esta sencilla relación explica la dependencia de la rapidez de reacción con la concentración.

Considere la reacción de moléculas de A con moléculas de B para formar algún producto. Suponga que cada molécula del producto se forma a partir de la combinación directa de una molécula de A con una molécula de B. Si se duplicase la concentración de A, el número de colisiones A-B también se duplicaría, porque para cualquier volumen determinado existiría el doble de moléculas de A que podrían chocar con las moléculas de B (figura 13.16). Como consecuencia, la rapidez aumentaría por un factor de 2. De manera semejante, al duplicar la concentración de las moléculas de B, la rapidez aumentaría al doble. Entonces, la ley de rapidez puede expresarse como

$$\text{rapidez} = k[A][B]$$

La reacción es de primer orden tanto para A como para B y obedece a una cinética de segundo orden.

La teoría de las colisiones es intuitiva, pero la relación entre la rapidez y las colisiones moleculares es más complicada de lo que podría esperarse. Según la teoría de las colisiones siempre hay una reacción cuando chocan las moléculas de A y B. Sin embargo, no todas las colisiones permiten que la reacción proceda. Los cálculos basados en la teoría cinética molecular muestran que a presiones y temperaturas normales (1 atm y 298 K), se presentan alrededor de 1×10^{27} colisiones binarias (colisiones entre dos moléculas) en un volumen de 1 mL cada segundo en fase gaseosa. En los líquidos hay todavía más colisiones por segundo. Si cada colisión binaria condujera a un producto, la mayoría de las reacciones se completaría de manera casi instantánea. En la práctica encontramos que las rapidez de las reacciones varían mucho. Esto significa que, en muchos casos, las colisiones por sí mismas no garantizan que se lleve a cabo una reacción.

Cualquier molécula en movimiento posee energía cinética; cuanto más rápido se mueve, su energía cinética es mayor. Pero una molécula que se mueve rápidamente no se romperá en fragmentos por sí misma. Para reaccionar, debe chocar con otra molécula. Cuando las moléculas chocan, parte de su energía cinética se convierte en energía vibracional. Si la energía cinética inicial es grande, las moléculas que chocan vibrarán tan fuerte que se romperán algunos de los enlaces químicos. Esta fractura del enlace es el primer paso hacia la formación del producto. Si la energía cinética inicial es pequeña, las

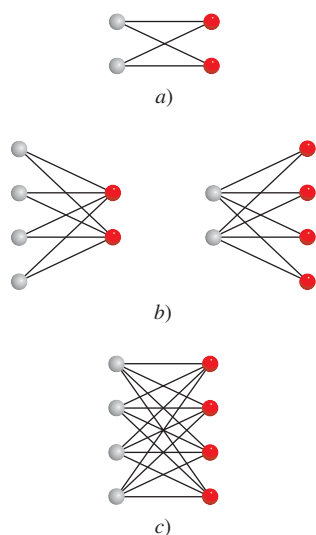


Figura 13.16 Dependencia del número de colisiones con la concentración. Aquí consideraremos sólo las colisiones A-B, las cuales puedan conducir a la formación de productos. a) Existen cuatro colisiones posibles entre dos moléculas A y dos moléculas B. b) Al duplicar el número de cualquier tipo de molécula (pero no de ambas), el número de colisiones se incrementa a ocho. c) Al duplicar tanto las moléculas de A como las de B, el número de colisiones se incrementa a dieciséis. En cada caso, la colisión entre una esfera roja y una gris sólo se puede contar una vez.

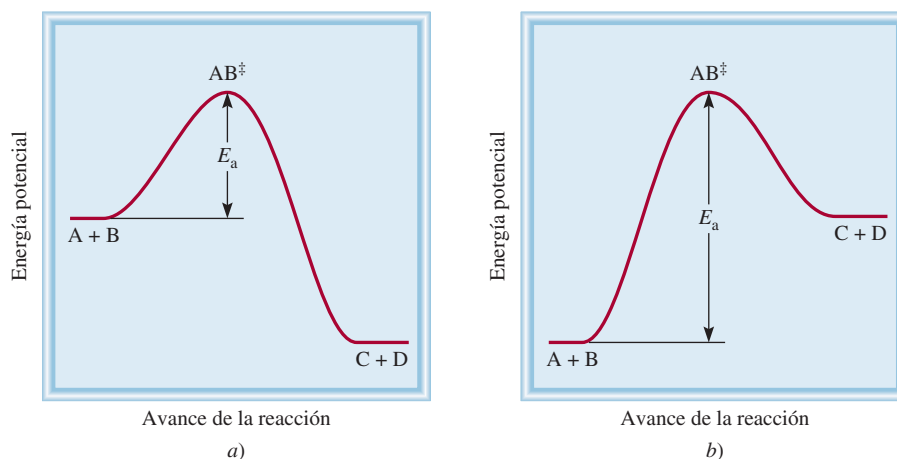


Figura 13.17 Perfiles de energía potencial para reacciones a) exotérmicas y b) endotérmicas. Estas gráficas muestran el cambio de energía potencial conforme los reactivos A y B se convierten en los productos C y D. El complejo activado ($AB^\ddagger$) es una especie altamente inestable con alta energía potencial. La energía de activación está definida por la reacción en el sentido de izquierda a derecha, tanto en a) como en b). Observe que los productos C y D son más estables que los reactivos en a) y menos estables que los reactivos en b).

moléculas prácticamente rebotarán intactas. En términos energéticos, se dice que existe una energía mínima de choque por debajo de la cual no habrá cambio alguno después del choque. Si no está presente esta energía, las moléculas permanecen intactas y no habrá cambios por la colisión.

Suponemos que para que ocurra una reacción, las moléculas que chocan deben tener energía cinética total igual o mayor que la **energía de activación** (E_a), que es la *mínima cantidad de energía que se requiere para iniciar una reacción química*. Cuando las moléculas chocan, forman un **complejo activado** (también denominado **estado de transición**), que es una especie transitoria formada por las moléculas de los reactivos como resultado de una colisión, antes de que formen el producto.

En la figura 13.17 se muestran dos perfiles diferentes de energía potencial para la reacción



donde $AB^\ddagger$ denota un complejo activado formado por la colisión entre A y B. Si los productos son más estables que los reactivos, la reacción se verá acompañada por liberación de calor, es decir, la reacción es exotérmica [figura 13.17a)]. Por otra parte, si los productos son menos estables que los reactivos, la mezcla de reacción absorberá calor de los alrededores y tendremos una reacción endotérmica [figura 13.17b)]. En ambos casos trazamos una gráfica de energía potencial del sistema reaccionante contra el avance de la reacción. Cualitativamente, estas gráficas muestran los cambios de energía potencial a medida que los reactivos se van convirtiendo en productos.

Podemos pensar en la energía de activación como una barrera que evita que reaccionen las moléculas menos energéticas. Debido a que en una reacción común el número de moléculas reactivas es muy grande, la rapidez, y por lo tanto la energía cinética de las moléculas, varía mucho. En general, sólo una pequeña fracción de las moléculas que chocan, las que se mueven más rápido, tienen suficiente energía cinética como para superar la energía de activación. Estas moléculas pueden participar, entonces, en la reacción. Ahora es posible explicar el aumento en la rapidez (o la constante de rapidez) con la temperatura: la rapidez de las moléculas obedece a la distribución de Maxwell que se muestra en la figura 5.17. Compare la distribución de las rapidezces a dos temperaturas diferentes. Debido a que a mayor temperatura están presentes más moléculas con mayor energía, la rapidez de formación del producto también es mayor a más alta temperatura.

La ecuación de Arrhenius

La dependencia de la constante de rapidez de una reacción con respecto de la temperatura se expresa mediante la siguiente ecuación, conocida como la *ecuación de Arrhenius*:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (13.11)$$

 Animación
Energía de activación

donde E_a es la energía de activación de la reacción (en kJ/mol), R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$), T es la temperatura absoluta y e es la base de la escala de los logaritmos naturales (ver el apéndice 4). La cantidad A representa la frecuencia de las colisiones y se llama factor de frecuencia. Se puede tratar como una constante para un sistema de reacción determinado en un amplio intervalo de temperatura. La ecuación (13.11) muestra que la constante de rapidez es directamente proporcional a A y, por lo tanto, a la frecuencia de las colisiones. Además, debido al signo negativo asociado al exponente E_a/RT , la constante de rapidez disminuye cuando aumenta la energía de activación y aumenta con el incremento de la temperatura. Esta ecuación se expresa de una forma más útil aplicando el logaritmo natural en ambos lados:

$$\ln k = \ln A e^{-E_a/RT}$$

o

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (13.12)$$

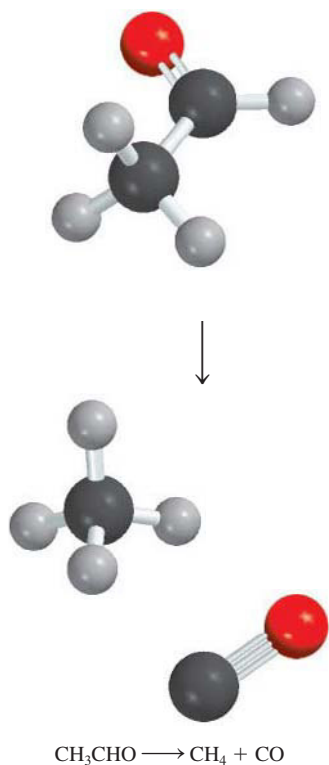
La ecuación (13.12) se ordena como la ecuación de una recta:

$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \quad (13.13)$$

$$\begin{array}{ccccccc} \updownarrow & & \updownarrow & & \updownarrow & & \updownarrow \\ y & = & m & x & + & b \end{array}$$

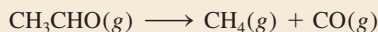
Así pues, una gráfica de $\ln k$ contra $1/T$ da una línea recta cuya pendiente m es igual a $-E_a/R$ y cuya intersección b con la ordenada (el eje y) es $\ln A$.

En el ejemplo 13.8 se demuestra un método gráfico para determinar la energía de activación de una reacción.



Ejemplo 13.8

Las constantes de rapidez para la descomposición del acetaldehído



se midieron a cinco temperaturas diferentes. Los datos se presentan en la tabla. Trace una gráfica de $\ln k$ contra $1/T$ y determine la energía de activación (en kJ/mol) para la reacción. Observe que la reacción es de orden “ $\frac{3}{2}$ ” en relación con CH_3CHO , por lo que k tiene como unidades $1/M^{\frac{1}{2}} \cdot \text{s}$.

$k \text{ (1/M}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{s)}$	$T \text{ (K)}$
0.011	700
0.035	730
0.105	760
0.343	790
0.789	810

Estrategia Considere la ecuación de Arrhenius escrita como una ecuación lineal

$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$$

La gráfica de $\ln k$ contra $1/T$ (y contra x) forma una línea recta con una pendiente igual a $-E_a/R$. Por lo tanto, la energía de activación se puede determinar a partir de la pendiente de la gráfica.

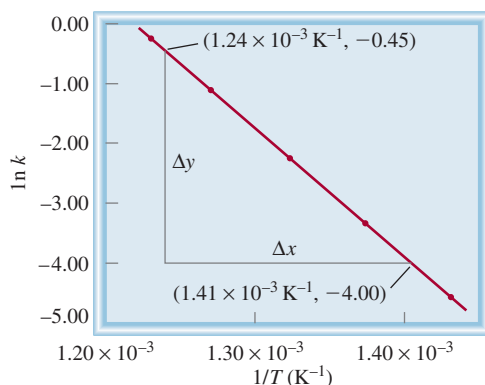


Figura 13.18 Diagrama de $\ln k$ contra $1/T$. La pendiente de la recta es igual a $-E_a/R$.

Solución Primero convertimos los datos en la siguiente tabla

$\ln k$	$1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$
-4.51	1.43×10^{-3}
-3.35	1.37×10^{-3}
-2.254	1.32×10^{-3}
-1.070	1.27×10^{-3}
-0.237	1.23×10^{-3}

La gráfica de estos datos se muestra en la figura 13.18. La pendiente de la recta se calcula a partir de dos pares de coordenadas:

$$\text{pendiente} = \frac{-4.00 - (-0.45)}{(1.41 - 1.24) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}} = -2.09 \times 10^4 \text{ K}$$

A partir de la forma lineal de la ecuación (13.13) tenemos

$$\begin{aligned} \text{pendiente} &= -\frac{E_a}{R} = -2.09 \times 10^4 \text{ K} \\ E_a &= (8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(2.09 \times 10^4 \text{ K}) \\ &= 1.74 \times 10^5 \text{ J/mol} \\ &= 1.74 \times 10^2 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Verificación Es importante observar que, a pesar de que la constante de rapidez tiene las unidades $1/M^{1/2} \cdot \text{s}$, la cantidad $\ln k$ no tiene unidades (no es posible obtener el logaritmo de una unidad).

Ejercicio de práctica La constante de rapidez de segundo orden de la descomposición del óxido nítrico (N_2O) en una molécula de nitrógeno y un átomo de oxígeno se ha medido a diferentes temperaturas:

$k \text{ (1/M} \cdot \text{s)}$	$t \text{ (}^\circ\text{C)}$
1.87×10^{-3}	600
0.0113	650
0.0569	700
0.244	750

Determine gráficamente la energía de activación para la reacción.

Problema similar: 13.40

Una ecuación que relaciona las constantes de rapidez k_1 y k_2 a las temperaturas T_1 y T_2 puede utilizarse para calcular la energía de activación o para encontrar la constante de

rapidez a otra temperatura, si se conoce la energía de activación. Para obtener dicha ecuación empezamos con la (13.12):

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

Al restar $\ln k_2$ de $\ln k_1$, se tiene

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right) \quad (13.14)$$

En el ejemplo 13.9 se muestra el uso de la ecuación que acabamos de obtener.

Ejemplo 13.9

La constante de rapidez de una reacción de primer orden es $3.46 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 298 K. ¿Cuál es la constante de rapidez a 350 K si la energía de activación para la reacción es de 50.2 kJ/mol?

Estrategia Una forma modificada de la ecuación de Arrhenius relaciona dos constantes a dos temperaturas diferentes [vea la ecuación (13.14)]. Asegúrese de que las unidades de R y E_a sean congruentes.

Solución Los datos son

$$\begin{array}{ll} k_1 = 3.46 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} & k_2 = ? \\ T_1 = 298 \text{ K} & T_2 = 350 \text{ K} \end{array}$$

Al sustituir en la ecuación (13.14)

$$\ln \frac{3.46 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}}{k_2} = \frac{50.2 \times 10^3 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}} \left[\frac{298 \text{ K} - 350 \text{ K}}{(298 \text{ K})(350 \text{ K})} \right]$$

Convertimos E_a en unidades de J/mol para que coincidan con las unidades de R . Al resolver la ecuación, se tiene

$$\ln \frac{3.46 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}}{k_2} = -3.01$$

$$\frac{3.46 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}}{k_2} = e^{-3.01} = 0.0493$$

$$k_2 = 0.702 \text{ s}^{-1}$$

Verificación Se espera que la constante de rapidez sea más grande a mayor temperatura. Por lo tanto, la respuesta resulta razonable.

Ejercicio de práctica La constante de rapidez de primer orden para la reacción del cloruro de metilo (CH_3Cl) con agua para producir metanol (CH_3OH) y ácido clorhídrico (HCl) es $3.32 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ a 25°C . Calcule la constante de rapidez a 40°C si la energía de activación es de 116 kJ/mol.

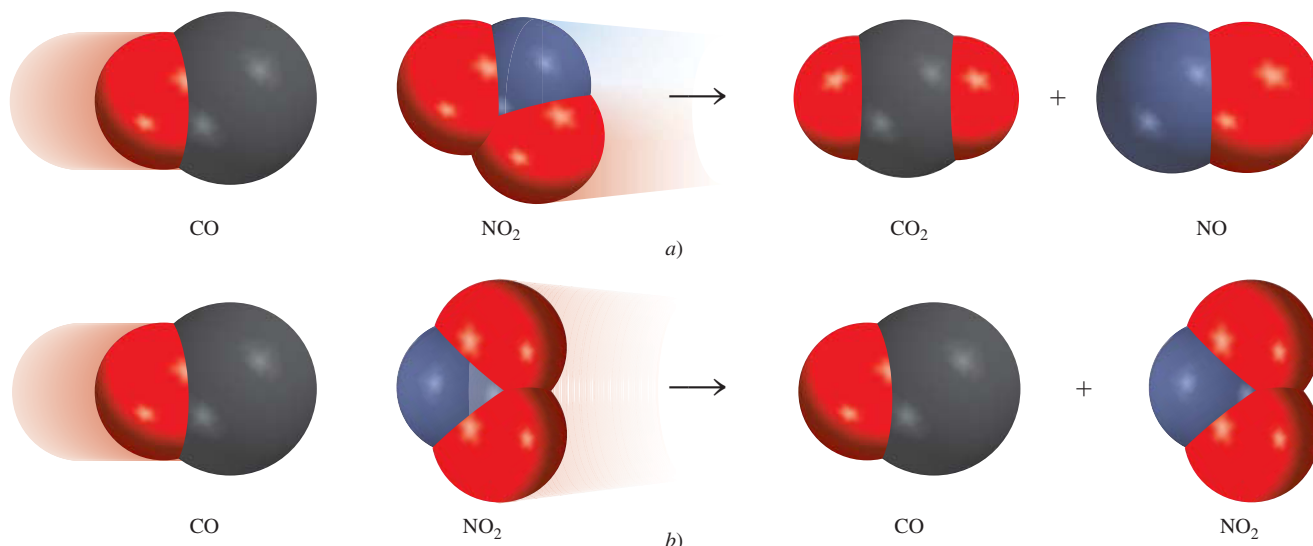


Figura 13.19 Las orientaciones moleculares mostradas en a) son eficaces y probablemente generarán nuevos productos. Las orientaciones mostradas en b) son ineficaces y no formarán productos.

Para las reacciones sencillas (por ejemplo, reacciones entre átomos), se iguala el factor de frecuencia (A) en la ecuación de Arrhenius, con la frecuencia de las colisiones entre las especies reactivas. Para reacciones más complejas también debemos considerar el “factor de orientación”, es decir, cómo se orientan unas con otras las moléculas reactivas. La reacción entre el monóxido de carbono (CO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂) para formar dióxido de carbono (CO₂) y óxido nítrico (NO) ilustran este punto:



Esta reacción es más favorable cuando las moléculas reaccionantes se acercan entre sí de acuerdo con lo que se muestra en la figura 13.19a). De lo contrario, se forman pocos productos o ninguno [figura 13.19b)]. Para cuantificar el factor de orientación, se modifica la ecuación (13.11) de la manera siguiente:

$$k = pAe^{-E_a/RT} \quad (13.15)$$

donde p es el factor de orientación. El factor de orientación es una cantidad desprovista de unidades; su valor va de 1 para reacciones que involucran átomos como $\text{I} + \text{I} \longrightarrow \text{I}_2$ a 10^{-6} o menos para reacciones que involucran moléculas.

Animación
Orientación de colisión

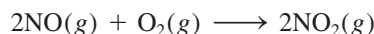
Revisión de conceptos

- ¿Qué deduce de la magnitud de la energía de activación de una reacción si su constante de rapidez cambia de manera apreciable con un pequeño cambio en la temperatura?
- Si una reacción ocurre cada vez que dos moléculas reaccionantes colisionan, ¿qué deduce acerca de su factor de orientación y su energía de activación?

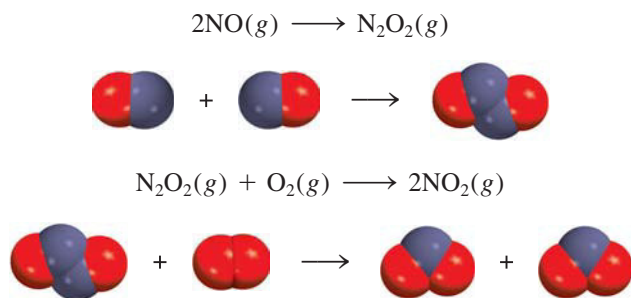
13.5 Mecanismos de reacción

Como mencionamos con anterioridad, una ecuación química global balanceada no indica mucho acerca de cómo se lleva a cabo la reacción. En muchos casos, sólo representa la suma de varias **etapas elementales** o *reacciones elementales*, una serie de reacciones sencillas que representan el avance de la reacción global a nivel molecular. El término que se utiliza para la secuencia de etapas elementales que conducen a la formación del producto es el **mecanismo de reacción**. El mecanismo de reacción es comparable con la ruta que se sigue durante un viaje; la ecuación química global sólo especifica el origen y el destino.

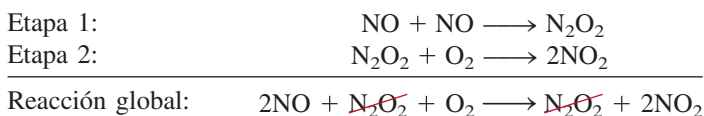
Como ejemplo de un mecanismo de reacción, considere la reacción entre óxido nítrico y oxígeno:



Sabemos que los productos no se forman directamente como resultado de la colisión de dos moléculas de NO con una molécula de O₂ porque se ha detectado la presencia de N₂O₂ durante el curso de la reacción. Supongamos que la reacción en realidad se lleva a cabo en dos etapas elementales, como sigue:



En la primera etapa elemental, dos moléculas de NO chocan para formar una molécula de N₂O₂. Después sigue la reacción entre N₂O₂ y O₂ para formar dos moléculas de NO₂. La ecuación química global, que representa el cambio total, está dada por la suma de las etapas elementales:



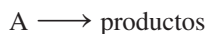
La suma de las etapas elementales debe dar como resultado la ecuación global balanceada.

Las especies como N₂O₂ se llaman **intermediarios** porque *aparecen en el mecanismo de la reacción (es decir, en las etapas elementales) pero no en la ecuación global balanceada*. Recuerde que un intermediario siempre se forma en una etapa elemental inicial y se consume en una posterior.

La **molecularidad de una reacción** es el número de moléculas que reaccionan en una etapa elemental. Estas moléculas pueden ser las mismas o diferentes. Cada una de las etapas elementales estudiadas es una **reacción bimolecular**, una etapa elemental que implica dos moléculas. Un ejemplo de una **reacción unimolecular**, una etapa elemental en la que sólo participa una molécula reaccionante, es la conversión de ciclopropano en propeno, estudiada en el ejemplo 13.4. Se conocen muy pocas **reacciones termomoleculares**, reacciones donde participan tres moléculas en una etapa elemental, debido a que el encuentro simultáneo de tres moléculas es mucho menos probable que una colisión bimolecular.

Las leyes de rapidez y las etapas elementales

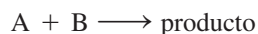
El conocimiento de las etapas elementales de una reacción permite deducir la ley de rapidez. Suponga que tenemos la siguiente reacción elemental:



Debido a que sólo hay una molécula presente, se trata de una reacción unimolecular. Cuanto mayor sea el número de moléculas de A presentes, mayor será la rapidez de formación del producto. Entonces, la rapidez de una reacción unimolecular es directamente proporcional a la concentración de A, es decir, es de primer orden respecto de A:

$$\text{rapidez} = k[A]$$

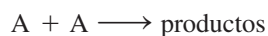
Para una reacción elemental bimolecular, que involucra las moléculas de A y B



la rapidez de formación del producto depende de la frecuencia con que choquen A y B, lo que a su vez depende de las concentraciones de A y B. Entonces, la rapidez se expresa como

$$\text{rapidez} = k[A][B]$$

De igual manera, para una reacción elemental bimolecular del tipo



la rapidez se convierte en

$$\text{rapidez} = k[A]^2$$

Los ejemplos anteriores muestran que en una reacción elemental el orden de reacción respecto de cada reactivo es igual a su coeficiente estequiométrico en la ecuación química de esa etapa. En general, no es posible decir a simple vista, a partir de una ecuación balanceada, si la reacción ocurre tal como se muestra o en una serie de etapas. Esto se determina en el laboratorio.

Cuando estudiamos una reacción que tiene más de una etapa elemental, la ley de rapidez para el proceso global está dada por el **paso determinante de la reacción**, que es *la etapa más lenta de la secuencia de etapas que conducen a la formación del producto*.

Una analogía para el paso determinante de la reacción sería el flujo del tránsito en una carretera estrecha. Suponiendo que los automóviles no pueden rebasarse en dicha carretera, la rapidez a la cual viaja un automóvil dependerá del que se mueva más lento.

Los estudios experimentales de los mecanismos de reacción inician con la recolección de datos (mediciones de rapidez). A continuación analizamos los datos para la determinación de la constante de rapidez y del orden de una reacción, y también expresamos la ley de rapidez. Por último, sugerimos un posible mecanismo para la reacción, en términos de etapas elementales (figura 13.20). Las etapas elementales deben satisfacer dos requisitos:

- La suma de las etapas elementales debe dar la ecuación global balanceada para la reacción.
- El paso determinante de la reacción debe predecir la misma ley de rapidez que la que se determina de manera experimental.

Recuerde que para proponer (y sustentar) el esquema de una reacción (el mecanismo) debe detectarse la presencia de alguno(s) intermediarios formados en una o más de las etapas elementales.

Advierta que la ley de rapidez puede ser escrita directamente a partir de los coeficientes de una etapa elemental.

Figura 13.20 Secuencia de pasos en el estudio de un mecanismo de reacción.

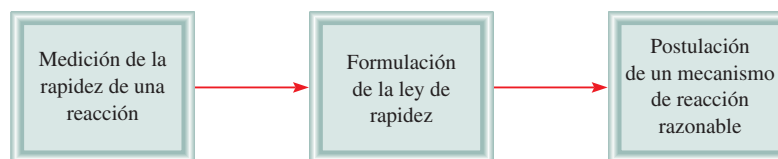


Figura 13.21 La descomposición del peróxido de hidrógeno está catalizada por el ion yoduro. Se agregaron algunas gotas de un jabón líquido a la disolución para exagerar el desprendimiento de oxígeno gaseoso. (Algunos de los iones yoduro se oxidan para formar yodo molecular, el cual a su vez reacciona con los iones yoduro para formar el ion triyoduro, I_3^- de color café.)

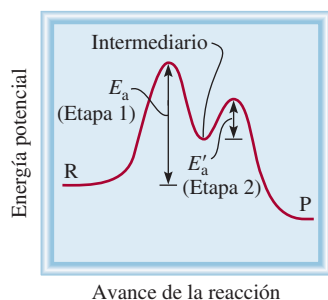
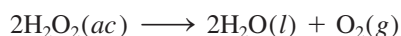


Figura 13.22 Perfil de energía potencial para una reacción de dos etapas en la cual la primera es el paso determinante de la reacción. R y P representan reactivos y productos, respectivamente.

La descomposición del peróxido de hidrógeno y la formación de yoduro de hidrógeno, a partir de hidrógeno molecular y de yodo molecular, muestran la forma de determinar un mecanismo de reacción a partir de estudios experimentales.

Descomposición del peróxido de hidrógeno

La descomposición del peróxido de hidrógeno está promovida por la presencia de iones yoduro (figura 13.21). La reacción global es

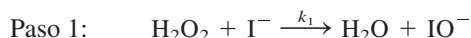


Experimentalmente se encontró que la ley de rapidez es

$$\text{rapidez} = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$$

Por lo que la reacción es de primer orden tanto en relación con H_2O_2 como con I^- .

Puede inferirse que la descomposición de H_2O_2 no procede en una sola etapa elemental que corresponda a la ecuación global balanceada. Si así fuera, la reacción sería de segundo orden respecto de H_2O_2 (como resultado de la colisión de dos moléculas de H_2O_2). Además, el ion I^- , que no aparece en la ecuación global, sí lo hace en la expresión de la ley de rapidez. ¿Cómo se explican estos hechos? Primero, podemos explicar la ley de rapidez observada suponiendo que la reacción se lleva a cabo en dos etapas elementales independientes, cada una de las cuales es bimolecular:



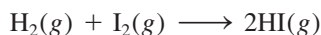
Si, además, suponemos que la etapa 1 es el paso determinante de la reacción, entonces la rapidez de la reacción se determina a partir de la primera etapa solamente:

$$\text{rapidez} = k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$$

donde $k_1 = k$. Observe que el ion IO^- es un intermediario, ya que no aparece en la ecuación global balanceada. A pesar de que el ion I^- tampoco aparece en la ecuación global, el I^- difiere del IO^- en que el primero está presente tanto al inicio de la reacción como cuando se ha completado. La función del I^- es aumentar la rapidez de la reacción, es decir, es un *catalizador*. Discutiremos la catálisis en la sección 13.6. En la figura 13.22 se muestra el perfil de energía potencial para una reacción como la de la descomposición del H_2O_2 . Podemos observar que la primera etapa, que es determinante de la reacción, tiene una energía de activación mayor que la segunda etapa. El intermediario, aunque es lo suficientemente estable para poder observarse, reacciona con rapidez para formar los productos.

La reacción del yoduro de hidrógeno

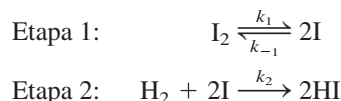
Un mecanismo de reacción típico es aquel que incluye por lo menos dos etapas elementales, la primera de las cuales es muy rápida, tanto en el sentido de izquierda a derecha de la reacción como en el inverso, comparada con la segunda etapa. Un ejemplo lo constituye la reacción entre hidrógeno molecular y yodo molecular, para producir yoduro de hidrógeno:



Experimentalmente se encontró que la ley de rapidez es

$$\text{rapidez} = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

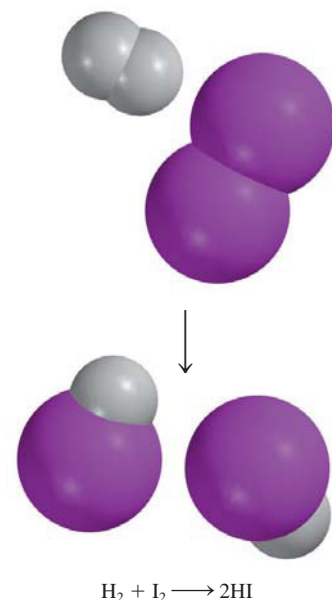
Durante muchos años se pensó que la reacción ocurriría tal como está escrita, es decir, que era una reacción bimolecular que requería una molécula de hidrógeno y una molécula de yodo, como se mostró en la página 598. Sin embargo, los químicos de la década de 1960 encontraron que el mecanismo real es más complicado. Se propuso un mecanismo de dos etapas:



donde k_1 , k_{-1} y k_2 son las constantes de rapidez para las reacciones. Los átomos de I son los intermediarios en esta reacción.

Cuando inicia la reacción, hay muy pocos átomos de I presentes. Pero a medida que se disocia el I_2 , disminuye su concentración, en tanto que la de I aumenta. Por lo tanto, en la etapa 1, la rapidez de la reacción hacia la derecha disminuye, en tanto que la rapidez de la reacción en el sentido inverso aumenta. Muy pronto se igualan las dos rapidezces y se establece un equilibrio químico. Debido a que las reacciones elementales de la etapa 1 son mucho más rápidas que las de la etapa 2, se alcanza el equilibrio antes de que ocurra una reacción significativa con el hidrógeno y, por lo tanto, éste persiste a través de la reacción.

En las condiciones de equilibrio de la etapa 1, la rapidez del proceso en el sentido de la reacción hacia la derecha es igual a la rapidez en el sentido inverso, es decir,



El equilibrio químico se analizará en el capítulo 14.

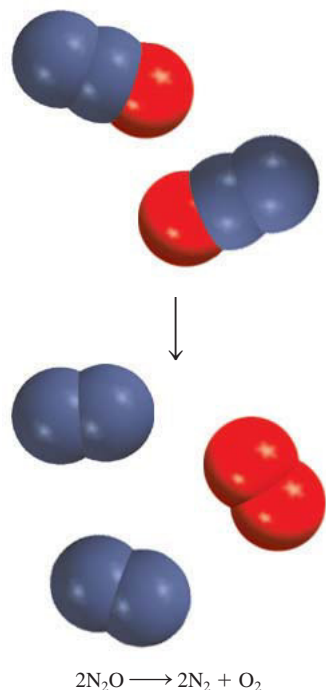
La rapidez de la reacción está dada por el paso lento, el paso determinante de la reacción, que es la etapa 2:

Al sustituir la expresión para $[\text{I}]^2$ en esta ley de rapidez, se obtiene

donde $k = k_1k_2/k_{-1}$. Como observamos, este mecanismo en dos etapas también proporciona la ley de rapidez correcta para la reacción. Esta concordancia, además de la presencia de los átomos de I como intermediarios, constituye una fuerte evidencia para sustentar a este mecanismo como el correcto.

Por último, observamos que no todas las reacciones tienen un solo paso determinante de la reacción. Una reacción puede tener dos o más etapas igualmente lentas. En general, el análisis de la cinética de dichas reacciones es más complicado.

El ejemplo 13.10 se refiere al estudio del mecanismo de una reacción relativamente sencilla.

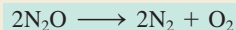


Problema similar: 13.55.

Experimentalmente se encontró que la ley de rapidez es $\text{rapidez} = k[\text{N}_2\text{O}]$. a) Escriba una ecuación para la reacción global. b) Identifique los intermediarios. c) ¿Qué puede decirse acerca de las rapideces relativas de las etapas 1 y 2?

Estrategia a) Debido a que la reacción global puede descomponerse en etapas elementales, una vez que se conozcan éstas se podrá escribir la reacción global. b) ¿Cuáles son las características de un intermediario? ¿Aparece en la reacción global? c) ¿Qué determina cuál etapa elemental es la determinante de la reacción? ¿De qué manera sería útil el conocimiento del paso determinante de la reacción para escribir la ley de rapidez de una reacción?

Solución a) Al sumar las ecuaciones de las etapas 1 y 2 se obtiene la reacción global



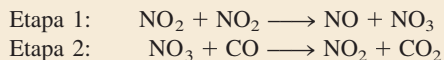
- b) Debido a que en la primera etapa elemental se forma el átomo de O y no aparece en la ecuación global balanceada, éste se trata de un intermediario.
- c) Si suponemos que la etapa 1 es el paso determinante de la reacción, entonces la rapidez de la reacción global estará dada por

$$\text{rapidez} = k_1[\text{N}_2\text{O}]$$

$$\text{y } k = k_1.$$

Verificación Hay dos criterios que se deben cumplir para que un mecanismo propuesto de reacción sea en principio posible: 1) La suma de las etapas individuales (etapas elementales) debe ser la reacción total corregida. 2) La etapa que determina la rapidez (el paso lento) debe tener la misma ley de rapidez que la ley de rapidez determinada experimentalmente.

Ejercicio de práctica Se cree que la reacción entre NO_2 y CO para producir NO y CO_2 ocurre en dos etapas:



La ley de rapidez experimental es $\text{rapidez} = k[\text{NO}_2]^2$. a) Escriba la ecuación para la reacción global. b) Identifique el intermediario. c) ¿Qué puede decirse de las rapideces relativas de las etapas 1 y 2?

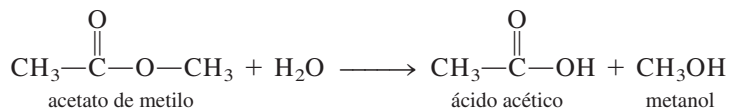
Revisión de conceptos

La ley de rapidez para la reacción $\text{H}_2 + 2\text{IBr} \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{HBr}$ es $\text{rapidez} = k[\text{H}_2][\text{IBr}]$. Dado que HI es un producto intermedio, escriba un mecanismo de dos etapas para la reacción.

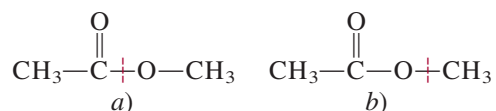
Sustentación experimental de los mecanismos de reacción

¿Cómo podemos sustentar si es correcto el mecanismo que se propone para una reacción en particular? En el caso de la descomposición del peróxido de hidrógeno se podría intentar detectar la presencia de los iones IO^- por métodos espectroscópicos. La evidencia de su presencia confirmaría el esquema de la reacción. De manera similar, para la reacción del yoduro de hidrógeno, la detección de átomos de yodo confirmaría el mecanismo en dos etapas. Por ejemplo, el I_2 se disocia en átomos cuando se irradia con luz visible. Por lo tanto, podemos predecir que la formación de HI a partir de H_2 y de I_2 aumenta a medida que se eleva la intensidad de la luz, ya que así se incrementa la concentración de átomos de I. En efecto, esto es lo que se observa.

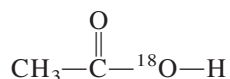
En otro caso, los químicos quisieron saber cuál enlace C—O se rompe durante la reacción entre el acetato de metilo y el agua, con el fin de entender mejor el mecanismo de la reacción



Las dos posibilidades son

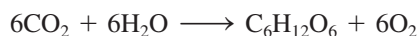


Para distinguir entre los esquemas *a)* y *b)*, los químicos utilizaron agua que contenía el isótopo de oxígeno-18, en vez del agua común (que contiene el isótopo oxígeno-16). Cuando se utilizó agua con oxígeno-18, sólo el ácido acético formado contenía oxígeno-18:

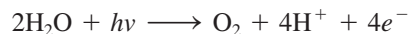


Por lo tanto, la reacción debe haber ocurrido a través del esquema de ruptura de *a)*, ya que el producto formado mediante el esquema *b)* retendría los dos átomos de oxígeno originales.

Otro ejemplo lo constituye la fotosíntesis, el proceso mediante el cual las plantas verdes producen glucosa a partir de dióxido de carbono y agua



Una pregunta que surgió en los estudios iniciales de la fotosíntesis fue si el oxígeno molecular provenía del agua, del dióxido de carbono, o de ambos. Al utilizar agua que contenía el isótopo oxígeno-18 se demostró que el oxígeno liberado provenía del agua y no del dióxido de carbono, ya que el O_2 contenía sólo isótopos de ^{18}O . Este resultado confirmó el mecanismo de que las moléculas de agua “se rompen” por acción de la luz:



donde $h\nu$ representa la energía de un fotón. Los fotones y los electrones se utilizan para que se lleven a cabo reacciones que son desfavorables energéticamente, pero que son necesarias para el crecimiento y las funciones de las plantas.

Estos ejemplos proporcionan cierta idea de cómo los químicos deben tener inventiva para estudiar los mecanismos de reacción. Sin embargo, para reacciones complejas es casi imposible probar el hecho de que un mecanismo en particular sea el único.

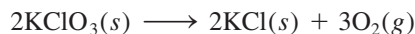
13.6 Catálisis

Como vimos antes, en la descomposición del peróxido de hidrógeno la rapidez de reacción depende de la concentración de iones yoduro I^- a pesar de que no aparecen en la ecuación global. Se mencionó que el I^- actúa como catalizador para la reacción. Un **catalizador** es una sustancia que aumenta la rapidez de una reacción mediante la disminución de la energía de activación. Lo hace mediante una trayectoria alternativa de una reacción. El catalizador puede reaccionar para formar un intermediario con el reactivo, pero se regenera en alguna de las etapas subsiguientes, por lo que no se consume en la reacción.

 Animación
Catálisis

Un incremento en la temperatura también aumenta la rapidez de la reacción. Sin embargo, a mayor temperatura los productos formados pueden experimentar otras reacciones y, por lo tanto, reducir el rendimiento.

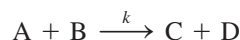
En la preparación de oxígeno molecular en el laboratorio, se calienta una muestra de clorato de potasio, como se muestra en la figura 4.13b). La reacción es



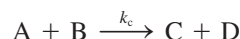
Sin embargo, este proceso de descomposición térmica es muy lento en ausencia de un catalizador. La rapidez de descomposición puede aumentarse drásticamente agregando una pequeña cantidad del catalizador dióxido de manganeso(IV) (MnO_2), un polvo de color negro. Al final de la reacción es posible recuperar todo el MnO_2 , de la misma manera que todos los iones I^- permanecen después de la descomposición del H_2O_2 .

Un catalizador acelera una reacción al proporcionar una serie de etapas elementales con cinéticas más favorables que las que existen en su ausencia. A partir de la ecuación (13.11) sabemos que la constante de rapidez k (y, por lo tanto, la rapidez) de una reacción depende del factor de frecuencia A y de la energía de activación E_a ; cuanto mayor sea A , o menor E_a , mayor será la rapidez. En muchos casos, un catalizador aumenta la rapidez disminuyendo la energía de activación de una reacción.

Supongamos que la siguiente reacción tiene cierta constante de rapidez k y una energía de activación E_a .



En presencia de un catalizador, no obstante, la constante de rapidez es k_c (denominada *constante de rapidez catalítica*):



A partir de la definición de un catalizador,

$$\text{rapidez}_{\text{catalizada}} > \text{rapidez}_{\text{sin catalizar}}$$

Un catalizador disminuye la energía de activación tanto para la reacción planteada de izquierda a derecha como para la inversa.

En la figura 13.23 se observan los perfiles de energía potencial para ambas reacciones. Observe que las energías totales de los reactivos (A y B) y de los productos (C y D) no se alteran por el catalizador; la única diferencia entre las dos es una disminución de la energía de activación de E_a a E'_a . Debido a que la energía de activación de la reacción inversa también disminuye, un catalizador aumenta la rapidez de la reacción inversa exactamente igual a como lo hace con la directa.

Existen tres tipos generales de catálisis, dependiendo de la naturaleza de la sustancia que aumenta la rapidez: catálisis heterogénea, catálisis homogénea y catálisis enzimática.

Figura 13.23 Comparación entre la barrera de la energía de activación de una reacción sin catalizar y la misma reacción con un catalizador. El catalizador hace descender la barrera energética pero no afecta la energía real de los reactivos o los productos. Aunque los reactivos y productos son los mismos en ambos casos, los mecanismos de reacción y las leyes de rapidez son diferentes en a) y b).

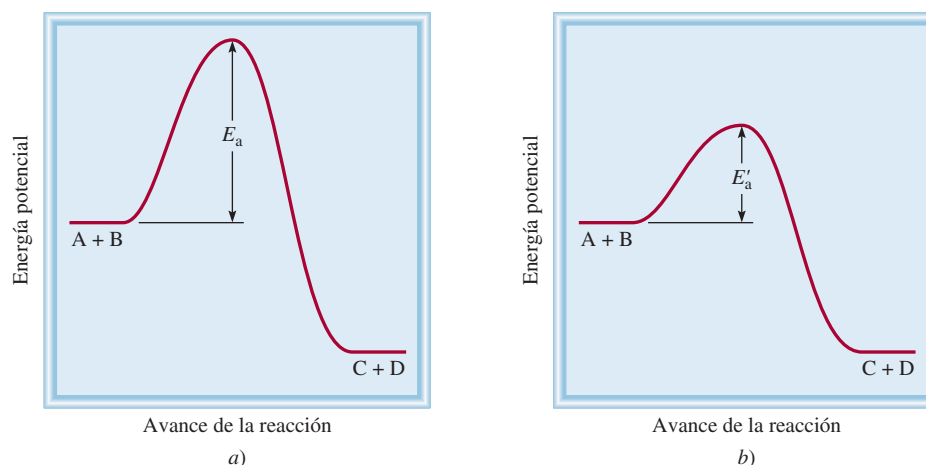
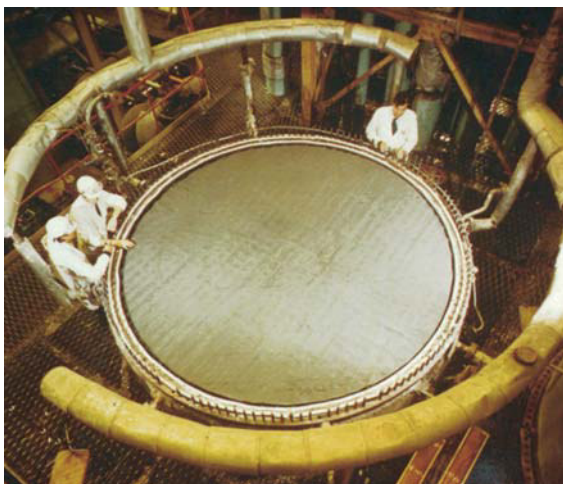
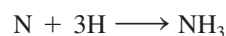


Figura 13.25 Catalizador de platino-rodio utilizado en el proceso Ostwald.

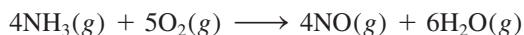


a 500°C. Los átomos de N y de H, que son muy reactivos, y se combinan con rapidez a altas temperaturas para producir las moléculas deseadas de NH_3 :

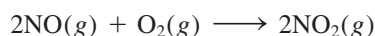


La fabricación del ácido nítrico

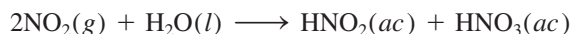
El ácido nítrico es uno de los ácidos inorgánicos más importantes. Se utiliza en la producción de fertilizantes, colorantes, fármacos y explosivos. El método industrial más importante para la producción del ácido nítrico es el *proceso Ostwald*.² Las materias primas, amoníaco y oxígeno molecular, se calientan en presencia de un catalizador de platino-rodio (figura 13.25), aproximadamente a 800°C:



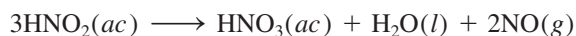
El óxido nítrico formado se oxida rápidamente (sin catálisis) a dióxido de nitrógeno:



Cuando se disuelve en agua, el NO_2 forma tanto ácido nitroso como ácido nítrico:



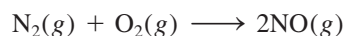
Por calentamiento, el ácido nitroso se convierte en ácido nítrico como sigue:



El NO generado puede recircularse para producir el NO_2 de la segunda etapa.

Convertidores catalíticos

A altas temperaturas, dentro del motor de un automóvil en marcha, el nitrógeno y el oxígeno gaseosos reaccionan para formar óxido nítrico:



² Wilhelm Ostwald (1853-1932). Químico alemán. Realizó contribuciones importantes a la cinética química, termodinámica y electroquímica. Desarrolló el proceso industrial para preparar ácido nítrico que ahora lleva su nombre. Recibió el Premio Nobel de Química en 1909.

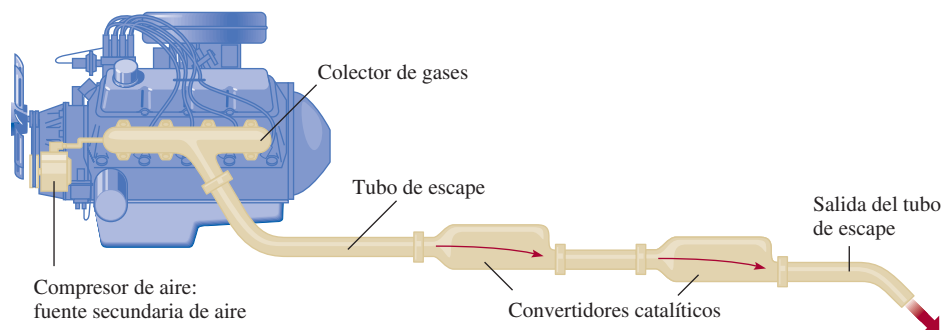


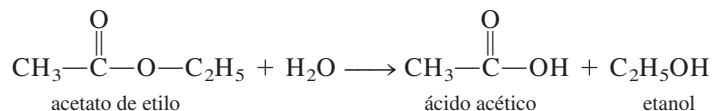
Figura 13.26 Convertidor catalítico de dos etapas para automóviles.

Cuando se libera a la atmósfera, el NO se combina rápidamente con el O₂ para formar NO₂. El dióxido de nitrógeno y otros gases emitidos por los automóviles, como monóxido de carbono (CO) y varios hidrocarburos que no se quemaron, hacen de las emisiones de un automóvil una fuente importante de contaminación del aire.

La mayor parte de los automóviles nuevos están equipados con convertidores catalíticos (figura 13.26). Un convertidor catalítico eficiente tiene dos propósitos: oxidar el CO y los hidrocarburos que no se quemaron hasta CO₂ y H₂O y reducir el NO y el NO₂ a N₂ y O₂. Los gases calientes de emisión, a los que se les inyecta aire, pasan a través de la primera cámara de un convertidor para acelerar la combustión completa de los hidrocarburos y disminuir la emisión de CO. (En la figura 13.27 se muestra un corte transversal de un convertidor catalítico.) Sin embargo, debido a que las altas temperaturas aumentan la producción de NO, se requiere una segunda cámara que contiene un catalizador diferente (un metal de transición o un óxido de un metal de transición, como CuO o Cr₂O₃) que, trabajando a menor temperatura, disocia el NO en N₂ y O₂ antes de que los gases sean expulsados por el escape.

Catálisis homogénea

En la *catálisis homogénea* los reactivos y el catalizador están dispersos en una sola fase, generalmente líquida. La catálisis ácida y la básica constituyen los tipos más importantes de catálisis homogénea en disolución líquida. Por ejemplo, la reacción de acetato de etilo con agua para formar ácido acético y etanol ocurre en forma demasiado lenta para ser medida.



En ausencia del catalizador, la ley de rapidez está dada por

$$\text{rapidez} = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$$

Ésta es una reacción de seudoprimer orden analizada antes.

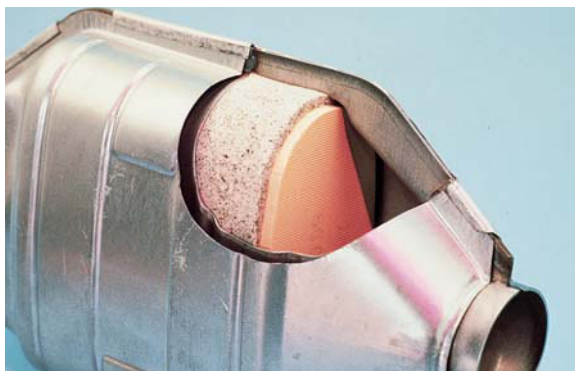


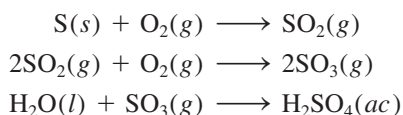
Figura 13.27 Vista transversal de un convertidor catalítico. Los lechos contienen platino, paladio y rodio, que catalizan la conversión de CO e hidrocarburos en dióxido de carbono y agua.

Sin embargo, la reacción puede ser catalizada por un ácido. En presencia de ácido clorhídrico, la rapidez es mayor y la ley de rapidez está dada por

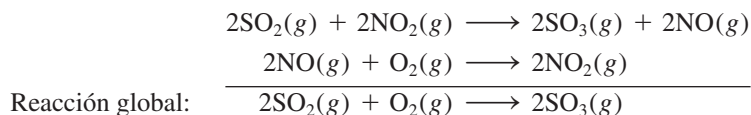
$$\text{rapidez} = k_c[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}^+]$$

Observe que debido a que $k_c > k$, la rapidez está determinada sólo por la fracción de la reacción que está catalizada.

La catálisis homogénea también puede llevarse a cabo en fase gaseosa. Un ejemplo conocido de reacciones catalizadas en fase gaseosa es el proceso en una cámara de plomo que durante muchos años fue el método más importante para la manufactura de ácido sulfúrico. Utilizando azufre como materia prima, se esperaría que la producción de ácido sulfúrico ocurriera según las siguientes etapas:

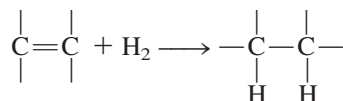


Sin embargo, en realidad el dióxido de azufre no se convierte directamente en trióxido de azufre; la oxidación resulta más eficiente cuando se lleva a cabo en presencia del catalizador dióxido de nitrógeno:



Observe que no existe pérdida neta de NO_2 en la reacción global, por lo que el NO_2 cumple con los requisitos de ser un catalizador.

En años recientes, los químicos han dedicado gran esfuerzo en el desarrollo de una clase de compuestos metálicos que sirvan como catalizadores homogéneos. Estos compuestos son solubles en varios disolventes orgánicos, por lo tanto, son capaces de catalizar reacciones en la misma fase en la que están disueltos los reactivos. Muchos de los procesos que catalizan son orgánicos. Por ejemplo, un compuesto de rodio, de color rojo violeta, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RhCl}$, cataliza la conversión de un doble enlace carbono-carbono a un enlace sencillo, como sigue:



Esta reacción es importante en la industria de los alimentos. Convierte las “grasas insaturadas” (compuestos que contienen muchos enlaces C=C) en “grasas saturadas” (compuestos que contienen pocos o ningún enlace C=C).

La catálisis homogénea tiene algunas ventajas sobre la catálisis heterogénea. Por una parte, las reacciones pueden llevarse a cabo en condiciones atmosféricas, lo que reduce los costos de producción y minimiza la descomposición de productos a altas temperaturas. Además, los catalizadores homogéneos pueden diseñarse para funcionar selectivamente para un tipo de reacción en particular y son más baratos que los metales preciosos (platino y oro, por ejemplo), que se utilizan en la catálisis heterogénea.

Catálisis enzimática

De todos los procesos complicados que han evolucionado en los sistemas vivos, el más sorprendente, y al mismo tiempo esencial, es la catálisis enzimática. Las **enzimas** son *catalizadores biológicos*. Lo más asombroso de las enzimas no sólo es que pueden aumentar la rapidez de las reacciones bioquímicas por factores que van de 10^6 a 10^{18} , sino que también son altamente específicas. Una enzima actúa sólo sobre determinadas moléculas, llamadas *sustratos* (es decir, reactivos), mientras que deja el resto del sistema sin afectar. Se ha calculado que una *célula* viva promedio puede contener alrededor de 3 000

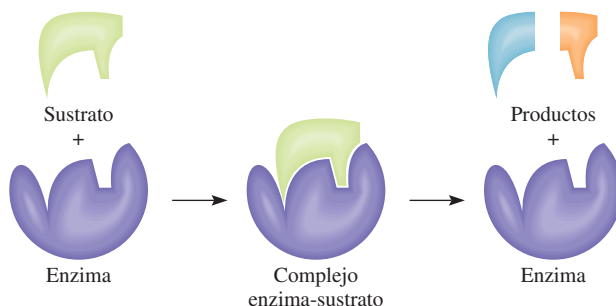


Figura 13.28 Modelo de la cerradura y la llave para la especificidad de una enzima hacia las moléculas del sustrato.

enzimas diferentes, cada una de las cuales cataliza una reacción específica en la que un sustrato se convierte en los productos adecuados. La catálisis enzimática es homogénea porque el sustrato y la enzima están presentes en disolución acuosa.

Básicamente, una enzima es una molécula grande de una proteína que contiene uno o más *sitios activos* donde se llevan a cabo las interacciones con los sustratos. En forma estructural, estos sitios son complementarios de las moléculas de un sustrato específico, de la misma forma que una llave embona en una cerradura en particular. De hecho, la idea de una estructura rígida de una enzima, que se une sólo con moléculas con cuya forma embona exactamente en el sitio activo, es la base de una de las primeras teorías sobre la catálisis enzimática, conocida como teoría de la “cerradura y la llave”, desarrollada en 1894 por el químico alemán Emil Fischer³ (figura 13.28). La hipótesis de Fischer explica la especificidad de las enzimas, pero está en contradicción con la evidencia experimental de que una misma enzima se une con sustratos de diferentes tamaños y formas. En la actualidad, los químicos saben que la molécula de una enzima (o por lo menos su sitio activo) tiene un alto grado de flexibilidad estructural, lo que le permite modificar su forma para acomodar más de un tipo de sustrato. En la figura 13.29 se muestra un modelo molecular de una enzima en acción.

³ Emil Fischer (1852-1919). Químico alemán. Es reconocido por muchos como el químico orgánico más grande del siglo XIX. Realizó importantes contribuciones en el ámbito de la síntesis de los azúcares y otras moléculas importantes. Fue galardonado con el Premio Nobel de Química en 1902.

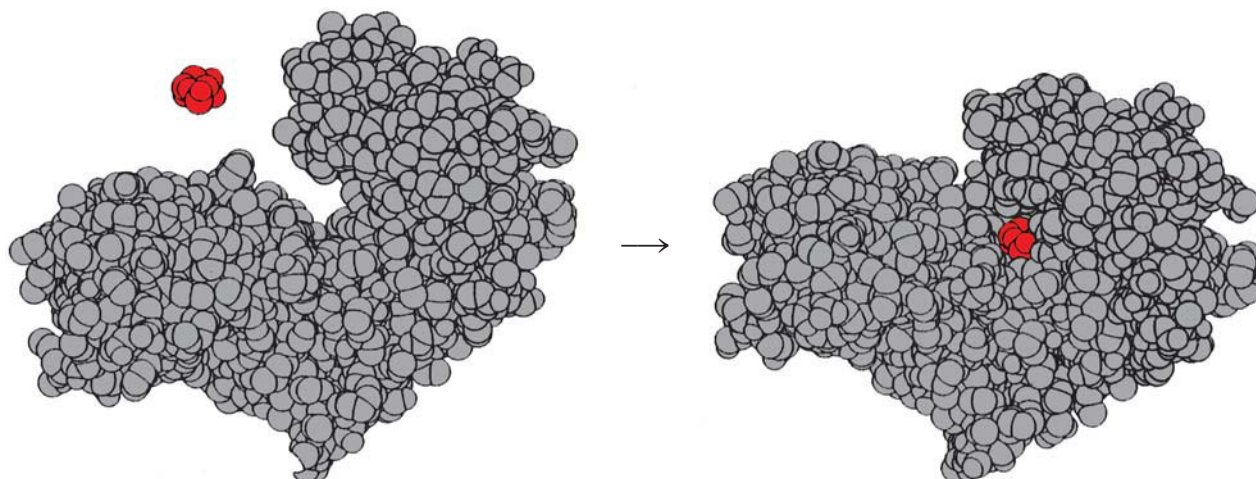
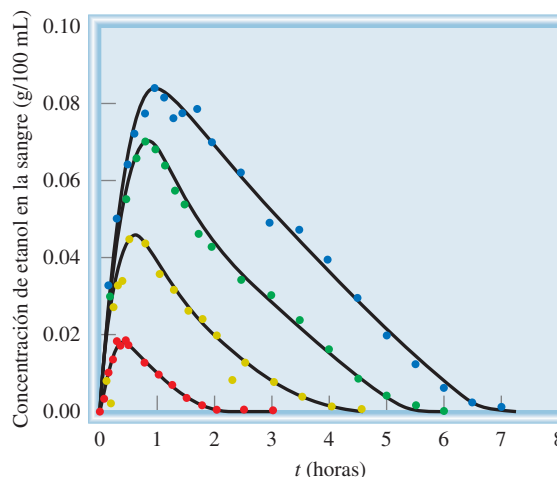


Figura 13.29 De izquierda a derecha: la unión de una molécula de glucosa (rojo) con la hexoquinasa (una enzima de la ruta metabólica). Observe cómo la región del sitio activo encierra la glucosa después de la unión. Con frecuencia, las geometrías tanto del sustrato como del sitio activo se alteran para acoplarse entre sí.

Farmacocinética

La cinética química es muy importante para entender la absorción, la distribución, el metabolismo y la excreción de medicamentos por el cuerpo. En este sentido, la farmacocinética es el estudio de lo que el cuerpo le hace a un fármaco (en oposición a la farmacodinámica, que es el estudio de lo que un fármaco le hace al organismo). El conocimiento de las rapidez de absorción y distribución de un medicamento es esencial para lograr y mantener las dosificaciones adecuadas, así como para entender el mecanismo de acción.

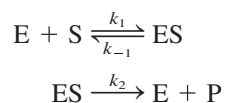
Las concentraciones de fármaco se miden usualmente en el plasma sanguíneo o la orina, en varias ocasiones, para dar una gráfica de concentración del fármaco contra tiempo. Al absorberse la sustancia en el torrente sanguíneo, se distribuye a los diversos tejidos y órganos del cuerpo y simultáneamente se elimina mediante una combinación de excreción y metabolismo (biotransformación), todo lo cual ocurre con diferentes rapidez, dependiendo del fármaco. La suma de todos estos procesos es el mecanismo de administración y distribución del fármaco. Como el fármaco se debe distribuir entre diferentes órganos y viajar entre tejido acuoso (sangre y orina) y lipídico (grasa), y como en muchos procesos biológicos participan las enzimas, el comportamiento cinético de orden cero para el fármaco es mucho más común en la farmacocinética que en la cinética de reacciones en disolución homogénea. Por ejemplo, la descomposición del etanol por la enzima alcohol-deshidrogenasa es de orden cero en el etanol.



Concentración de etanol en sangre contra tiempo, después de la administración oral de varias dosis: rojo (14 g), amarillo (28 g), verde (42 g), azul (56 g).

Usualmente, la absorción de un fármaco es más rápida que su eliminación, lo cual da una elevación de mayor pendiente en la concentración que en la declinación, que es más gradual. La *concentración efectiva mínima* (CEM) es la concentración mínima necesaria para que el fármaco proporcione el efecto terapéutico deseado. La *concentración tóxica mínima* (CTM) es

El tratamiento matemático de la cinética enzimática es muy complejo, incluso si se conocen las etapas básicas implicadas en la reacción. A través de las siguientes etapas elementales se muestra un esquema simplificado:



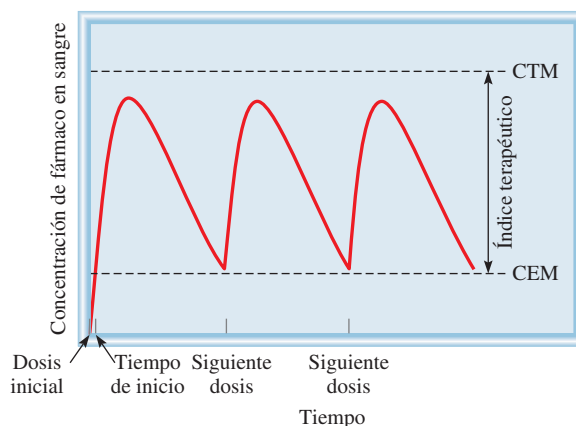
donde E, S y P representan la enzima, el sustrato y el producto, y ES es el intermediario enzima-sustrato. Con cierta frecuencia se supone que la formación de ES y su descomposición en las moléculas de enzima y sustrato es un proceso rápido, y que el paso determinante de la reacción es la formación del producto. (Esto es similar a la formación de HI analizado en la página 599.)

En general, la rapidez para dichas reacciones está dada por la ecuación

$$\begin{aligned} \text{rapidez} &= \frac{\Delta[P]}{\Delta t} \\ &= k_2[ES] \end{aligned}$$

la concentración del fármaco a la cual se vuelve tóxico o tiene otros efectos laterales indeseados que superan el beneficio del fármaco. Considerándolas juntas, la CEM y la CTM definen el *índice terapéutico*, y uno de los objetivos de la farmacocinética es determinar el régimen de dosificación que mantiene la concentración del fármaco dentro del índice terapéutico, es decir, por arriba de la CEM pero por debajo de la CTM. Por ejemplo, la mayoría de antibióticos tales como la amoxicilina tienen un índice terapéutico relativamente amplio, pero los medicamentos anticoagulantes como el Coumadin® tienen un índice terapéutico estrecho. La determinación de la dosificación correcta se basa en la cinética de la administración del fármaco, así como en la rapidez de desaparición debida a descomposición, biotransformación y excreción. A menudo esta dosificación dependerá del peso del cuerpo de la persona, porque el volumen de sangre será aproximadamente proporcional al peso del cuerpo, y la concentración del fármaco dependerá del volumen de distribución (la sangre en este caso), así como de la cantidad administrada de fármaco. Los médicos y las enfermeras se refieren a las tablas de dosificación en referencias como *Physician's Desk Reference* (PDR), que se basan en estudios de farmacocinética.

El *tiempo de inicio* es el tiempo necesario después de la administración del fármaco para que la concentración llegue a la CEM y entre al índice terapéutico. A veces el médico prescribirá una primera dosis mayor (*dosis de carga*), para reducir el tiempo de inicio. Después de eso, el fármaco se debe administrar a intervalos para mantener la concentración dentro del índice terapéutico, dando un perfil característico de “dientes de



Concentración de fármaco en sangre en función del tiempo. La concentración del fármaco aumenta después de su administración, y luego disminuye al metabolizarse y excretarse. Este proceso se repite cuando se administra la siguiente dosis, dando a la gráfica su característica forma de “dientes de sierra”.

sierra” de concentración de fármaco contra tiempo. La dosificación se continúa durante el tiempo por el que se necesite el fármaco; sin embargo, las adaptaciones fisiológicas al fármaco pueden exigir un ajuste en el régimen. Para algunas sustancias (ciertos esteroides, por ejemplo), la dosificación se disminuye en forma gradual en vez de detenerla abruptamente, con objeto de evitar perturbaciones en el sistema.

La concentración del intermediario ES es proporcional a la cantidad presente del sustrato, y una gráfica de la rapidez contra la concentración del sustrato suele formar una curva como la que se observa en la figura 13.30. Al inicio, la rapidez aumenta rápidamente al incrementarse la concentración del sustrato. Sin embargo, sobre ciertos niveles de concentración, todos los sitios activos están ocupados y la reacción se vuelve de orden cero respecto del sustrato. En otras palabras, la rapidez permanece constante, aun cuando se aumente la concentración del sustrato. Por todo esto, la rapidez de formación del producto depende sólo de qué tan rápido se rompe el intermediario ES y no del número de moléculas de sustrato presentes.

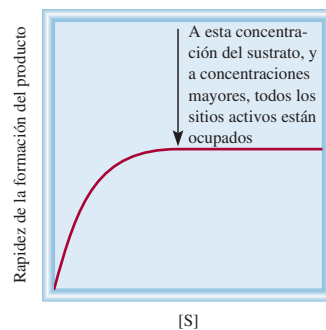


Figura 13.30 Gráfica de la rapidez de la formación del producto contra la concentración del sustrato en una reacción catalizada por una enzima.

Revisión de conceptos