



Molecularidad y orden de reacción

Es muy importante tener perfectamente diferenciados estos dos conceptos, ya que frecuentemente son utilizados indistintamente uno en cuenta del otro.

El orden de reacción es la suma de los exponentes de las concentraciones en la ecuación cinética, mientras que la molecularidad nos indica el número de moléculas que tienen que chocar (si se cumple la teoría de las colisiones), o intervenir simultáneamente para que la reacción se produzca.

Por ejemplo, si analizamos la siguiente reacción:



se trata de una reacción de segundo orden, ya que su ecuación cinética es:

$$r = k[NO_2]^2 \quad 3.22$$

y bimolecular porque se necesita el choque o la presencia dos moléculas de NO_2 para que la reacción se produzca.

De manera similar, la reacción:



es de tercer orden, por cuanto su cinética es:

$$r = k[NO]^2[Cl_2] \quad 3.24$$

y trimolecular, porque para la ocurrencia de la misma se necesita el choque o intervención de dos moléculas de NO y una de Cl_2 .

Hasta ahora, aparentemente la ecuación estequiométrica nos indica tanto el orden como la molecularidad de la reacción, y además, de lo anterior podría suponerse que el orden y la molecularidad son coincidentes.

Sin embargo, analicemos la siguiente reacción:



De la 3.25.- se puede suponer que la reacción es de segundo orden y bimolecular. Sin embargo, la cinética responde a una ecuación de la siguiente forma:

$$r = k[N_2O_5] \quad 3.26$$

o sea de primer orden, y además, es monomolecular.

Para llegar a estas conclusiones, es necesario estudiar el mecanismo de la reacción. Se ha comprobado que en el caso anterior, éste responde a un proceso como el siguiente:



donde cada molécula de N_2O_5 reacciona por su cuenta, liberando un átomo de oxígeno.

Esta primera reacción, es seguida de otra mucho más rápida:



Para determinar la molecularidad y el orden de la reacción es necesario tener en cuenta que la misma se puede llevar a cabo mediante un mecanismo simple o complejo, en una o varias etapas sucesivas consecutivas y/o simultáneas, que pueden ocurrir a iguales o diferentes velocidades, por lo tanto, la ecuación estequiométrica, en principio, no indica nada.

Nótese que en la reacción anterior, la ecuación cinética está dada por la etapa más lenta del proceso. Un error común se comete al decir que “el proceso más lento es el que determina la velocidad de reacción”.

El proceso más lento determina la velocidad de reacción solo en los casos en los cuales se producen reacciones consecutivas. Hay casos en que se producen procesos de autocatálisis, generando reacciones paralelas o laterales, y en muchos casos son las más rápidas las que gobiernan la forma de la ecuación cinética.

Para verificar lo anterior, tomemos el siguiente ejemplo, que además nos demuestra que la ecuación estequiométrica no indica ni el orden ni la molecularidad, y que por otra parte, ambos conceptos pueden no ser coincidentes.

La descomposición del fosgeno a temperaturas elevadas viene expresada por la siguiente ecuación:



Si nos atenemos a la estequiometría, la cinética de esta reacción sería:

$$r = k[COCl_2] \quad 3.30$$

o sea de primer orden y monomolecular.

Sin embargo, experimentalmente se comprueba que la expresión de la cinética responde a la siguiente ecuación:

$$r = k[COCl_2][Cl_2]^{1/2} \quad 3.31$$

que corresponde a un orden de reacción 1,5 y a un mecanismo bimolecular, muy diferente a la 3.30.- que es la que surgiría de la 3.29.-.

Lo que ocurre es que el mecanismo real de la reacción es el siguiente:



En la reacción c.- el COCl es altamente inestable, por lo cual produce inmediatamente la reacción d.-, cuyo cloro atómico ataca el COCl_2 produciendo nuevamente la reacción c.-, con lo que se genera una reacción en cadena del tipo autocatalítica, acelerada aún más por las reacciones a.- y b.- que aunque mucho mas lentamente, también producen más cloro atómico.

Si bien la reacción a.- (que es la que indica la 3.29.-) es la más lenta, y de acuerdo al criterio de que la cinética está dada por la reacción más lenta, en este caso la velocidad de reacción está dada por la c.-, que es mucho más rápida. Esto se debe a que por la rapidez con que se producen las b.-, c.- y d.-, casi todo el fosgeno se consume en la c.-, y obviamente, no tiene sentido calcular la concentración final del mismo de acuerdo con la reacción a.-, si éste ha sido consumido con mayor rapidez y casi totalmente en la c.-.

Por lo tanto, en cuanto a la molecularidad, la reacción es bimolecular (interviene el fosgeno y el cloro), y respecto al orden de la misma, es 1,5, coincidente con la reacción c.- y no con la a.-.