

CINÉTICA QUÍMICA

1 - 1. Cinética química

El estudio termodinámico de los procesos químicos, nos permite predecir si – en determinadas condiciones de temperatura, presión y composición – un sistema evolucionará en el sentido deseado, pero no nos da ninguna indicación si dicha evolución será lenta o rápida. Así, por ejemplo, podemos predecir que a 298 K y 1 atm , 2 moles de hidrógeno reaccionarán con 1 mol de oxígeno para formar 2 moles de agua líquida y que en dicho proceso se liberarán $136,6\text{ kcal}$. Sin embargo, cuando queremos llevar a cabo esta reacción, colocando las cantidades estequiométricas en un recipiente en las condiciones predichas, podemos perder la vida esperando que se visualice la formación de la primera gota, más aún, para ello deberíamos esperar varios cientos de miles de años. Por el contrario, si en esa mezcla estequiométrica hacemos saltar una chispa eléctrica, la reacción ocurre en una fracción de segundo con violencia explosiva.

La respuesta al interrogante de por qué la Termodinámica no puede predecir el tiempo que demorará un proceso en llevarse a cabo es muy simple: el tiempo no es una variable termodinámica. El estudio de las velocidades con que ocurren los procesos, por tanto, escapa a los contenidos de la Termodinámica. En particular, el estudio de las velocidades de las reacciones químicas y de los factores que sobre ella influyen, constituye una rama de la Físicoquímica que tiene una importancia extraordinaria tanto en Ciencia pura como en la Tecnología. Ese estudio se denomina Cinética Química.

La Cinética Química, como su nombre lo indica, se ocupa del estudio de las velocidades de las reacciones químicas. Pero, además, estudia y desarrolla modelos de los “mecanismos” de dichas reacciones para poder “explicar” los resulta-

dos experimentales de las mediciones de dichas velocidades. A diferencia de la Termodinámica Clásica, utiliza los conocimientos acerca de la naturaleza de la materia que interviene en las reacciones químicas, aprovechando todos los conocimientos acerca de las uniones entre átomos, iones o moléculas, geometría molecular, energías de enlace, inestabilidad de isótopos radiactivos, etc., para un mejor entendimiento de las distintas transformaciones intermedias y para la medición de velocidades. Mientras los científicos que estudiaban Termodinámica empleaban instrumentos como la balanza o la bomba calorimétrica, que miden variaciones en cantidades finitas de materia, los investigadores en Cinética Química emplean instrumentos, como los espectrógrafos de IR o los contadores Geiger, que detectan variaciones en los aspectos submicroscópicos de la materia.

La diferenciación más amplia que se hace en Cinética Química se refiere a si el proceso en estudio es irreversible o no. Los estudios cinéticos de reacciones irreversibles incluyen todas aquellas transformaciones que, aún llevadas a cabo en un recinto cerrado, se consideran de ocurrencia completa, es decir, al cabo de un cierto tiempo las concentraciones de reactantes son prácticamente, nulas. El otro grupo de estudios cinéticos, se refiere a las reacciones en las que, llevadas a cabo en un recinto cerrado, al cabo de un cierto tiempo se logra un equilibrio químico. Dentro de cada grupo de estudios cinéticos, existe una diferencia fundamental entre los procesos que ocurren en sistemas homogéneos y los que ocurren en sistemas heterogéneos. En los primeros, la reacción química puede ocurrir en cualquier punto del sistema, mientras que en los últimos la reacción solamente tiene lugar en la superficie de separación entre las fases. Esta drástica reducción de la zona donde la reacción se produce se traduce en una menor velocidad de reacción, ya que el transporte de materia hacia la zona de reacción insume un tiempo adicional.

No todas las reacciones químicas ocurren en una sola etapa. A menudo, las partículas de las sustancias actuantes forman especies intermedias que por reacción con alguna de las especies presentes pueden dar lugar a otras, y así sucesiva-

mente, hasta llegar a los productos finales. El conjunto de todas las etapas que llevan a las sustancias reaccionantes a convertirse en productos de la reacción se denomina *mecanismo de la reacción*. Sin embargo, las ecuaciones estequiométricas reflejan solamente el resultado global de la reacción.

Cuando el mecanismo procede a través de una serie de pasos y productos intermedios, el más lento de estos pasos decide la velocidad de la reacción. Para visualizar este efecto, imaginemos una persona que llega en avión desde una ciudad vecina en un vuelo que dura alrededor de 15 minutos, pero que, para llegar desde el aeropuerto a la ciudad a través de una carretera continuamente atascada, demora alrededor de una hora. No interesa tanto si el vuelo aéreo demora un minuto más o un minuto menos, el tramo que condicionará la duración total del viaje será el más lento. De la misma manera, cuando una reacción química ocurre en varias etapas, la más lenta actúa como un «cuello de botella» que impide la progresión de los procesos que le siguen cronológicamente.

Debido a estas consideraciones, el mecanismo de la reacción juega un papel decisivo para determinar la velocidad de una reacción. Esto justifica la enorme cantidad de investigaciones cinético-químicas orientadas hacia el estudio de los mecanismos de las reacciones químicas, más allá del estudio formal de las relaciones entre la velocidad de la reacción y las variables (presión, temperatura, concentración) de las que depende.

1 - 2. Velocidad de reacción

Cuando se efectúa un proceso químico, el mismo se hace para obtener un determinado producto. De modo que si ocurre una reacción general del tipo,



lo que interesa es determinar la cantidad de productos L o M que se forman por unidad de tiempo. Sobre esta base la velocidad de la reacción viene dada por

$$\frac{d}{d\tau} [L] \quad \text{o} \quad \frac{d}{d\tau} [M]$$

Si L y M son los únicos productos que se forman, la relación entre sus concentraciones será tal que por cada l moles de L producidos se obtienen m moles de M. Por lo tanto, la relación entre las velocidades de formación de ambos productos será

$$\frac{1}{l} \frac{d}{dt} [L] = \frac{1}{m} \frac{d}{dt} [M]$$

A medida que una reacción transcurre, los reactantes se van transformando en productos, o sea, sus concentraciones disminuyen con el tiempo mientras que las de los productos aumentan. Sobre esta base se puede expresar la velocidad de reacción también en función de las variaciones de concentraciones de reactantes. Si para la reacción general, A y B son los únicos reactantes presentes, la relación entre sus velocidades de reacción será

$$-\frac{1}{a} \frac{d}{dt} [A] = -\frac{1}{b} \frac{d}{dt} [B]$$

Los signos menos indican que las velocidades son decrecientes. Si el sistema en el cual transcurre la reacción es cerrado, se deberá verificar en todo momento

$$\sum n_i c_i = 0 \quad (1 - 2)$$

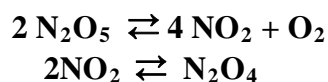
donde n_i es el número de moles de la sustancia actuante i y c_i es su concentración molar.

Por lo tanto, si A, B, L y M son las únicas especies presentes

$$-\frac{1}{a} \frac{d}{dt} [A] = -\frac{1}{b} \frac{d}{dt} [B] = \frac{1}{l} \frac{d}{dt} [L] = \frac{1}{m} \frac{d}{dt} [M] \quad (1 - 3)$$

La utilización de la (1 - 3) para la determinación de las velocidades de reacción suele conducir

a resultados erróneos cuando la reacción que se considera ocurre en varias etapas y además de los reactantes y productos hay especies intermedias que no figuran en la ecuación estequiométrica. Otro de los casos en los cuales suele haber dificultades se da cuando ocurren reacciones adicionales como

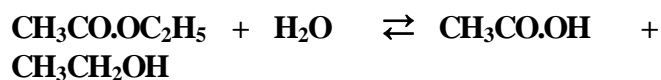


Obviamente, en este caso, la disminución de la concentración de N_2O_5 no es igual al incremento de la concentración de NO_2 ya que se forma adicionalmente N_2O_4 . Por lo tanto, desde un punto de vista estricto, la velocidad de la reacción sólo debe expresarse como la variación de las concentraciones de productos con el tiempo. No obstante ello, si las concentraciones de las especies intermedias son muy bajas respecto de las correspondientes a reactantes y productos, la (1 - 3) puede, en primera aproximación, considerarse válida.

1 - 3. Medida de la velocidad de reacción

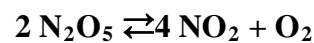
Entre los distintos métodos para medir la velocidad de una reacción química podemos mencionar:

Análisis volumétrico o gravimétrico de muestras extraídas del sistema en el que se produce la reacción a ciertos intervalos de tiempo. Esto se emplea, por ejemplo, para medir la velocidad de hidrólisis de los ésteres como el del acetato de etilo

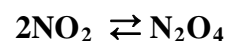


A intervalos regulares se dosa la concentración del ácido acético formado con solución valorada de álcali.

Medida de la variación de la presión en aquellas reacciones en fase gaseosa que ocurren a volumen constante cuando varía el número de moles con el transcurso de las mismas. Por ejemplo, para la descomposición térmica del pentóxido de dinitrógeno que mencionamos anteriormente



La presión final del sistema debería ser, en teoría, dos veces y media la presión inicial, aunque, en rigor, es algo menor debido a la reacción secundaria

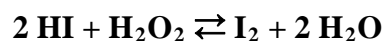


Medida de la variación del índice de refracción. Se utiliza, por ejemplo, para medir la velocidad de polimerización del estireno.

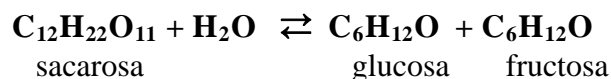
Medida del volumen específico que, por ejemplo, aumenta durante la disociación del diacetonalcohol



Variación de la intensidad del color de alguna sustancia actuante, utilizando un fotocolorímetro. Esto se emplea, por ejemplo, para medir la velocidad de producción de yodo por oxidación de yoduro de hidrógeno en solución con agua oxigenada.



Rotación específica del plano de la luz polarizada planamente en las reacciones en que intervienen sustancias ópticamente activas. Este fue el primer método para medir velocidades de reacción. Fue empleado por Wilhelmy en 1850 para medir la velocidad de inversión de la sacarosa (dextrógira) cuando se hidroliza dando glucosa y fructosa cuya mezcla es levógira)



Medición de la radiación emitida por minuto para ciertas especies radiactivas. Es muy común en Química Orgánica y Química Biológica, "marcar" una sustancia con un isótopo radiactivo de alguno de sus elementos constitutivos. Se emplea en sistemas heterogéneos donde el reactante y el producto que contienen el elemento radiactivo

están en fases distintas. El dosaje continuo de ese isótopo en una de las fases permite determinar la velocidad de la reacción.

Además de los mencionados, se emplean también medidas de viscosidad, de conductibilidad calorífica, del calor liberado en la reacción, del espectro de resonancia magnética nuclear, etc.

1 - 4. Análisis de los resultados experimentales

Si se representa gráficamente la concentración de un producto en función del tiempo que transcurre desde el comienzo de la reacción, la velocidad de reacción en un instante dado viene medida por la pendiente de la curva en ese instante. El diagrama de la Figura 1 - 1 muestra una curva de concentraciones en función del tiempo para una reacción general del tipo $A + B \rightarrow P$.

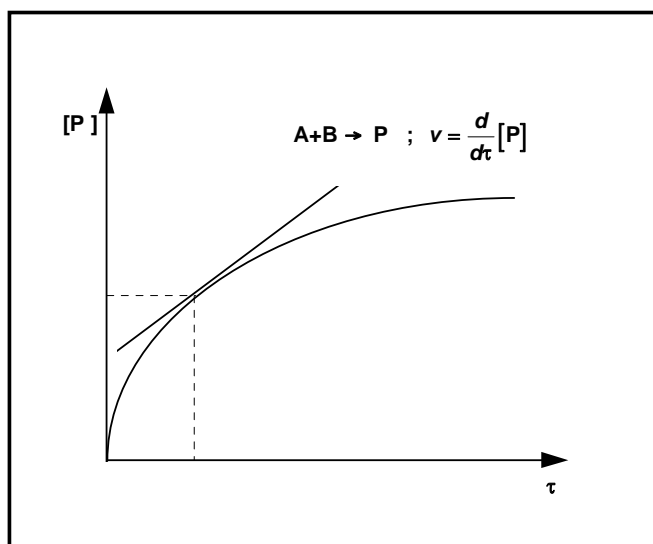


Figura 1 - 1. Curva de concentración de producto en función del tiempo para una reacción $A + B \rightarrow P$.

1 - 5. Factores que influyen en la velocidad de una reacción química dada

Resulta obvio que la velocidad de una reacción química depende de la naturaleza de las sustancias actuantes. Pero para unos reactantes determinados, se ha encontrado que la velocidad de la reacción varía con la *concentración* de las sustancias actuantes y la *temperatura*. Además, la velocidad de una reacción puede ser afectada por la presión, la presencia de sustancias cuyas fórmulas no aparecen en la ecuación estequiométrica (pero que intervienen en la reacción), por la acción radiación electromagnética de determinados intervalos de longitudes de onda (UV, IR, o radiaciones ionizantes como X o γ), etc.

1 - 6. Reacciones químicas en sistemas homogéneos. Orden y molecularidad

Comenzaremos nuestro estudio por los sistemas homogéneos y especialmente por los gaseosos. Muchos de los resultados obtenidos para los sistemas gaseosos son también aplicables a las reacciones en disolución, pero frecuentemente el disolvente, aun cuando esté ausente de la ecuación estequiométrica, juega un papel importante en el mecanismo y velocidad de la reacción.

En algunos casos la velocidad de reacción es considerablemente modificada por la iluminación incidente (reacciones fotoquímicas) o por la presencia de sustancias extrañas (reacciones catalíticas). Como la velocidad de reacción es siempre función de la temperatura –más adelante estudiaremos la relación entre ambas variables– de momento limitaremos nuestro estudio a los procesos que transcurren a temperatura constante.

En la sección 2 - 39 del capítulo II, hicimos referencia a la ley de acción de masas, enunciada en 1867 por Cato Maximilian Guldberg y Peter Waage. Ellos encontraron que para una transformación química irreversible del tipo



la velocidad de reacción en cada instante es proporcional al producto de la concentración molar de A y de la concentración molar de B

$$v = k [A][B]$$

Posteriormente llegamos a la conclusión de que es más riguroso utilizar actividades en lugar de concentraciones. Sin embargo, para concentraciones moderadas o bajas, el uso de concentraciones en lugar de actividades no introduce desviaciones importantes en los cálculos cinéticos, por lo que se acostumbra a usar las concentraciones molares evitando de esa manera la determinación, no siempre sencilla, de los coeficientes de actividad.

Notemos que la velocidad de reacción puede expresarse en función de alguna potencia de la concentración (en rigor, de la actividad) de las sustancias reaccionantes.

Se denomina orden de una reacción con respecto a un determinado reactivo al exponente que afecta a su concentración en la expresión formal que liga la velocidad de reacción con las concentraciones de las sustancias reaccionantes, y orden global de la reacción a la suma de todos los exponentes citados.

Por otra parte,

Se llama molecularidad de una reacción al número que resulta de sumar todos los coeficientes de los reactantes que figuran en la ecuación estequiométrica

No se conocen reacciones en sistemas homogéneos gaseosos de orden superior a 3, y aun el número de reacciones de tercer orden conocidas es muy pequeño. La razón de ello está en que la reacción exige la proximidad de las moléculas reaccionantes, y la probabilidad de un choque simultáneo entre tres moléculas (como puede deducirse de la teoría cinética) es pequeña. La probabilidad de un choque simultáneo de cuatro moléculas es tan exigua que tal proceso no sería observable.

1 - 7. Reacciones simples y compuestas

Ya hemos indicado que muchos procesos químicos son el resultado de varias reacciones sucesivas, opuestas, paralelas o concurrentes. Esta complejidad de mecanismo se refleja en la cinética formal, dando lugar a expresiones complicadas para la relación entre la velocidad de reacción y las variables que influyen sobre ella.

Aquellas reacciones que ocurren en una sola etapa se llaman reacciones simples o elementales, mientras que las que ocurren en varias etapas, dando lugar a la formación de varios productos intermedios, se llaman reacciones compuestas.

Frecuentemente coinciden el orden y la molecularidad, y este hecho se da siempre en las reacciones elementales, de modo que la no coincidencia es indicación de que el proceso en cuestión es una reacción compuesta. Sin embargo, existen reacciones complejas cuya cinética formal es análoga a la de un proceso elemental.

Comenzaremos nuestro estudio por las reacciones más sencillas, es decir, por aquellas no equilibradas cuyo mecanismo consiste en un solo acto elemental en el que participan no más de tres moléculas.

1 - 8. Reacciones de primer orden

En una reacción de primer orden la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de uno sólo de los reactantes. Si llamamos c a la concentración de ese reactante, esa condición puede expresarse matemáticamente mediante la ecuación

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc \quad (1 - 4)$$

en la que el signo negativo indica que la concentración c decrece mientras el tiempo τ aumenta. La constante de proporcionalidad k , recibe el nombre de *constante de velocidad* o *velocidad específica*, ya que mide la velocidad de reacción por unidad de concentración, y tiene un valor definido para cada reacción y a una temperatura dada. Si llamamos c_0 a la concentración inicial del

reactante en el instante $\tau_0 = 0$ y c a la concentración del mismo al tiempo τ , ordenando e integrando la (1 - 4)

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = k \int_0^\tau d\tau$$

cuyo resultado es

$$\ln \frac{c_0}{c} = k\tau$$

de donde

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c} \quad (1 - 5)$$

Usualmente la ecuación (16 -5) no se expresa en función de los moles de reactante que se consumen sino en función de los moles del mismo que quedan. Si llamamos a al número de moles de reactante presente inicialmente en la unidad de volumen del sistema que reacciona y x al número de moles por unidad de volumen que han reaccionado al tiempo τ , $a - x$ representará el número de moles por unidad de volumen que quedan sin reaccionar al cabo de dicho lapso. Por lo tanto, c_0 es proporcional a a y c es proporcional a $a - x$, de manera que la (1 - 5) se transforma en

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{2,303}{\tau} \log \frac{a}{a-x} \quad (1 - 6)$$

Notemos que el cociente $a/(a-x)$ de la (1 - 6) es un número y por lo tanto es independiente de las unidades empleadas para expresar las concentraciones, siempre que sean las mismas para a que para $a-x$, pudiendo emplearse fracciones molares, presiones parciales, etc. La constante de velocidad tiene las dimensiones de la inversa del tiempo y por ello se la suele expresar en s^{-1} .

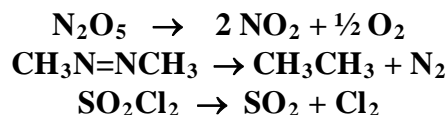
Otra de las características que surgen de la (1 - 6) es que el tiempo para completar cualquier fracción definida de la reacción es independiente de la concentración inicial. De estos tiempos, el que se usa con mayor frecuencia es el requerido para que la concentración inicial se reduzca a la mitad. Este

tiempo se llama *período de semirreacción*, *período de semivida* o *vida media*. En el período de semirreacción $x=a/2$ y de la (1 - 6) se obtiene

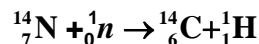
$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad (1 - 7)$$

Esto significa que, para una reacción de primer orden, lleva el mismo tiempo reducir a la mitad una concentración 2 molar que una concentración 0,003 molar.

Entre los ejemplos típicos de reacción de primer orden en fase gaseosa podemos mencionar:



Otro grupo de ejemplos de reacciones de primer orden lo proporciona la desintegración de sustancias simples radiactivas, en este caso la vida media se llama también *período de semidesintegración* y varían desde algunas millonésimas de segundos para núclidos muy inestables hasta un millón de años para el torio y el uranio. Un ejemplo interesante de este tipo de reacciones lo constituye la desintegración del ^{14}C que se utiliza para la determinación de la antigüedad de objetos arqueológicos. El nitrógeno de la alta atmósfera es bombardeado constantemente por neutrones cósmicos convirtiéndose en ^{14}C



La abundancia de este isótopo es del orden del 10^{-4} %. Estos átomos se oxidan a dióxido de carbono y eventualmente son absorbidos por los vegetales que, a su vez, son consumidos por los animales. Este núclido es radiactivo y emite una partícula β de baja energía en un proceso de primer orden que tiene una vida media de 5668 años. Se ha determinado con bastante precisión el balance entre la ingesta de ^{14}C y su desintegración radioactiva. En los organismos vivos, se alcanza un nivel estacionario en el cual la radioactividad del ^{14}C es de $15,3 \pm 0,1$ desintegraciones por minuto por gramo de carbono natural. Cuando la vi-

da cesa se detiene la ingesta y la radioactividad disminuye con la vida media indicada. Conociendo los valores medios para un organismo viviente y midiendo los correspondientes a un resto fósil, puede determinarse con bastante precisión cuando el fósil cesó de absorber ^{14}C . Esta técnica de "fechado" ha confirmado las edades de numerosos objetos de importancia histórica, como los rollos del mar Muerto, con una concordancia sorprendente. En 1960 se le otorgó el premio Nobel al Dr. W.F. Libby de la U.C.L.A. quien desarrolló esta técnica. En la actualidad resulta accesible comercialmente un equipo completo para el fechado por ^{14}C de muestras que tengan una antigüedad de hasta 45000 años.

1 - 9. Reacciones de segundo orden

La velocidad de una reacción de segundo orden depende de dos términos de concentración, que pueden referirse a la misma especie o a especies químicas diferentes. En el primer caso, la reacción es del tipo

2A → Productos

de modo que la ecuación de velocidad viene dada por

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^2 \quad (1 - 8)$$

donde c_A es la concentración de la sustancia reaccionante A en cualquier instante τ . Si llamamos c_0 a la concentración inicial del reactante en el instante $\tau_0 = 0$ y c a la concentración del mismo al tiempo τ , ordenando e integrando la (1 - 8)

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^2} = k \int_0^\tau d\tau$$

cuya resolución da

$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) \quad (1 - 9)$$

y, si expresamos esta ecuación en función de las concentraciones de A que van quedando, nuevamente llamamos a a la concentración inicial y $a - x$ al número de moles por unidad de volumen que quedan sin reaccionar al cabo del tiempo τ ,

$$k = \frac{1}{\tau} \frac{x}{a(a-x)} \quad (1 - 10)$$

Las reacciones de segundo orden pueden corresponder a especies químicas distintas A y B, representadas por una ecuación del tipo

A + B → Productos

en este caso, la velocidad de la reacción estará dada por una expresión del tipo

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{dc_B}{d\tau} = kc_Ac_B \quad (1 - 11)$$

Si llamamos a y b , al número de moles de las sustancias A y B que se encuentran en un volumen dado en el instante $\tau = 0$ y x al número de moles de cada una que reaccionaron al tiempo τ los moles de A y B que quedan sin reaccionar en ese instante serán $a - x$ y $b - x$, con lo que la ecuación (1 - 11) toma la forma

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{dc_B}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau} = k(a-x)(b-x) \quad (1 - 12)$$

Si se parte de cantidades equimoleculares de A y B, $a = b$ y la ecuación (1 - 12) se reduce a

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x)^2 \quad (1 - 13)$$

cuya integración conduce a

$$k = \frac{1}{\tau} \frac{x}{a(a-x)} \quad (1 - 10)$$

Pero si se parte de concentraciones iniciales distintas de A y B, la integración de la (1 - 12) conduce a

$$k = \frac{2,303}{\tau(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (1 - 14)$$

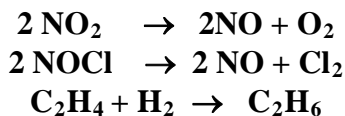
En ambos casos las dimensiones de k son las de la inversa de un tiempo multiplicada por la inversa de una concentración

En el caso de partir de cantidades equimoleculares de A y B, el período de semirreacción es

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{ka} \quad (1 - 15)$$

En este caso, el tiempo para que la concentración de reactantes se reduzca a la mitad, o a cualquier otra fracción definida de la inicial, es inversamente proporcional a las concentraciones iniciales de los reactantes.

Entre los ejemplos más comunes de reacciones de segundo orden en fase homogénea gaseosa podemos mencionar



Las reacciones de segundo orden son más numerosas en solución acuosa.

1 - 10. Degeneración del orden. Reacciones de pseudoprimer orden

Si en un proceso elemental bimolecular mantenemos artificialmente constante la concentración de uno de los reactivos, por ejemplo la de B, la ecuación diferencial (1 - 12) se reduce a

$$\frac{dx}{d\tau} = kb(a-x)$$

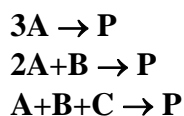
que integrada da

$$kb = \frac{2,303}{\tau} \log \frac{a}{(a-x)} \quad (1 - 16)$$

Ecuación análoga a la de una reacción de primer orden como la (1 - 6) con una constante numéricamente igual a kb , esto es, dependiente de la concentración inicial del reactivo B que se repone. Al mismo resultado se llega cuando la concentración inicial de uno de los reactivos es mucho mayor que la del otro, es decir, si $b \gg a$, ya que en tal caso x será despreciable frente a b . Tales circunstancias se dan, p. ej., en las reacciones en disolución cuando uno de los reactivos actúa simultáneamente como disolvente, tal el caso de las hidrólisis en solución acuosa.

1 - 11. Reacciones de tercer orden

Se conocen muy pocas reacciones gaseosas de tercer orden. En principio pueden dar lugar a reacciones de tercer orden los procesos elementales del tipo



que con las condiciones y notación utilizadas para los procesos de segundo orden se traducen en las ecuaciones diferenciales

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x)^3 \quad (1 - 17)$$

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-2x)^2(b-x) \quad (1 - 18)$$

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x)(b-x)(c-x) \quad (1 - 19)$$

La integración de estas expresiones es un problema matemático sencillo, puesto que es posible, en todos los casos, la separación de variables, y da lugar respectivamente a

$$k = \frac{1}{2\tau} \left[\frac{2ax - x^2}{a^2(a-x)^2} \right] \quad (1 - 20)$$

$$k = \frac{\left\{ (b-c) \ln \left[\frac{(a-x)}{a} \right] + (c-a) \ln \left[\frac{(b-x)}{b} \right] + (a-b) \ln \left[\frac{(c-x)}{c} \right] \right\}}{\tau(a-b)(b-c)(c-a)} \quad (1 - 22)$$

En todos los casos, las dimensiones de k son las de la inversa de un tiempo por la inversa del cuadrado de una concentración.

No detallaremos los casos particulares en los que las reacciones de tercer orden degeneran en reacciones de pseudo segundo o pseudo primer orden.

Si suponemos que las concentraciones son todas iguales, con lo que se cumple la (1 - 20) se puede calcular el tiempo requerido para que se efectúe una fracción definida de la reacción. En particular para el período de semirreacción

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2ka^2} \quad (1 - 23)$$

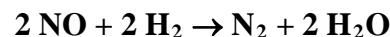
es decir, el tiempo requerido para completar la mitad de una reacción de tercer orden, o cualquier otra fracción, el inversamente proporcional al cuadrado de la concentración inicial de las sustancias reaccionantes.

1 - 12. Reacciones que se producen en etapas

Las reacciones en fase gaseosa de tercer orden son bastante raras y las de orden superior se pueden considerar inexistentes. Para explicar el hecho de que en muchos procesos la ecuación estequiométrica involucra tres o más moles de sustan-

$$k = \frac{1}{\tau(2b-a)^2} \left[\frac{(2b-a)2x}{a(a-2x)} + \ln \frac{b(a-2x)}{a(b-x)} \right] \quad (1 - 21)$$

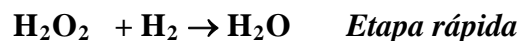
cias reaccionantes se recurre a la hipótesis de que la reacción no es simple sino compuesta, es decir, ocurre en dos o más etapas. Un caso muy estudiado lo constituye la reacción entre el óxido nítrico y el hidrógeno. Los estudios cinéticos, demuestran que la reacción es de tercer orden sin embargo, la ecuación estequiométrica involucra cuatro moles de reactivos



en este caso, se supone que la reacción ocurre en dos etapas. En la primera se forma agua oxigenada



El agua oxigenada en presencia de hidrógeno, se reduce rápidamente formando agua



Ya hemos dicho que la etapa lenta es la determinante de la velocidad de reacción y, en este caso, es de tercer orden.

1 - 13. Determinación del orden de reacción

La determinación de la velocidad específica de reacción debe hacerse por vía experimental y

su cálculo sería un problema matemático sencillo si se conociese previamente el orden de la reacción. Bastaría con tomar medidas de la concentración en dos instantes diferentes, e introducir estos datos de concentración y tiempo en la ecuación integrada correspondiente para despejar el valor de k . Sin embargo, el problema presenta algunas dificultades prácticas debidas a los errores experimentales en la obtención de los datos necesarios, especialmente en las reacciones muy rápidas, ya que el análisis químico del sistema para determinar las concentraciones exige frecuentemente tiempos de un orden de magnitud comparable con los de reacción. Para evitar que el sistema siga reaccionando durante el análisis se ha recurrido a «bloquear» los procesos, bien rebajando rápidamente la temperatura del sistema, bien diluyéndolo o añadiendo reactivos que impidan de algún modo el progreso de la reacción. El desarrollo de los métodos instrumentales de análisis ha permitido seguir en muchos casos el progreso de la reacción mediante la observación de alguna magnitud física (presión, densidad, poder rotatorio óptico, potencial de electrodo, índice de refracción, etc.) que se mide de forma continua e inmediata. Incluso ha sido posible, en algunos casos, medir directamente la velocidad de reacción facilitando así la utilización de la ecuación diferencial (variables velocidad y concentración) para el cálculo de k . No obstante, la presencia inevitable de errores origina siempre una cierta indeterminación en los valores de k obtenidos.

El problema se complica sobremanera por el hecho de ser desconocido casi siempre el orden de la reacción, dato imprescindible para seleccionar la ecuación aplicable a cada caso particular. Conviene recordar que no es suficiente conocer el orden global, sino que es preciso saber el orden respecto a cada reactivo, y en este sentido resultan de gran utilidad los métodos de reducción del orden por degeneración a los que hemos aludido anteriormente.

La determinación simultánea de la constante y del orden es un problema experimental difícil aun en el caso de reacciones elementales como las que hemos comentado. No entraremos aquí en la descripción de los diferentes métodos matemáticos y experimentales que han sido sugeridos para resol-

ver este problema, pero parece oportuno hacer hincapié en sus dificultades y en la gran imprecisión de que adolecen frecuentemente los resultados obtenidos. La utilización de estos resultados debe hacerse siempre con gran cautela, evitando sobre todo su extrapolación para períodos de tiempo o condiciones experimentales muy diferentes de las utilizadas en su determinación.

En algunos casos se suele determinar el tiempo de semirreacción. Este tiempo responde a una expresión general

$$\tau_{1/2} = cte \times \frac{1}{c_0^{n-1}} \quad (1 - 24)$$

El proceso para determinar el orden consiste en variar las concentraciones iniciales de las sustancias reaccionantes y medir el tiempo que demoran en reducirse a la mitad.

En otros casos se utiliza el llamado método diferencial. Este método se fundamenta en el hecho de que al tomar dos concentraciones diferentes c_1 y c_2 de las sustancias reaccionantes, la ecuación de velocidad se transforma en

$$-\frac{dc_1}{d\tau} = kc_1^n \quad \text{y} \quad -\frac{dc_2}{d\tau} = kc_2^n$$

Tomando logaritmos y restando

$$n = \frac{\log\left(-\frac{dc_1}{d\tau}\right) - \log\left(-\frac{dc_2}{d\tau}\right)}{\log c_1 - \log c_2} \quad (1 - 25)$$

Se representa gráficamente la variación de concentración c de las sustancias reaccionantes en función del tiempo y se determina la pendiente de la curva para dos valores distintos de la concentración (c_1 y c_2). Luego se representa el logaritmo de $-dc/d\tau$ en función de c , la pendiente de la recta da el valor buscado de n . Si en la reacción intervienen, por ejemplo, dos sustancias reaccionantes A y B, cuyas concentraciones pueden afectar la velocidad de la reacción, se realizan dos series de experimentos. En la primera serie se varía c_A manteniendo constante c_B y en la segunda serie se

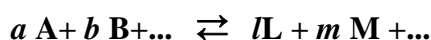
varía c_B manteniendo constante c_A . De esta manera se determinan los órdenes parciales en A y B y el orden total n será la suma de los órdenes parciales.

1 - 14. Reacciones compuestas

Hasta ahora hemos estudiado solamente las reacciones que transcurren mediante un solo proceso elemental. Cuando la reacción global es fruto de varios procesos simples, la cinética formal suele adquirir también mayor complejidad. No podríamos examinar aquí los numerosos casos particulares posibles y nos limitaremos a tocar solamente aquellos que, por ser más frecuentes o ilustrativos, tengan mayor utilidad. Estos procesos compuestos pueden consistir en la presencia simultánea de varias reacciones elementales consecutivas. Una mayor complejidad existe en las reacciones en cadena, ramificadas, equilibradas sucesivas, etc., que podríamos clasificar como reacciones complejas.

1 - 15. Reacciones de equilibrio u opuestas

Hasta ahora hemos considerado reacciones que consideramos irreversibles desde el punto de vista químico, es decir, en las cuales el equilibrio está muy desplazado hacia la formación de productos o cuando se impide la consecución del equilibrio eliminando los productos del sistema reaccionante a medida que se van originando. Pero en muchos casos reactantes y productos alcanzan un equilibrio en el que cesa aparentemente el curso de la reacción. Podemos considerar que en tales sistemas se verifican dos reacciones opuestas y simultáneas



caracterizadas por diferentes velocidades de reacción. En el equilibrio se igualan las velocidades de los procesos directo e inverso, con lo cual la velocidad total del proceso se hace cero. Si el

proceso directo está caracterizado por la velocidad v_d

$$v_d = k_D c_A^a c_B^b \dots$$

y el proceso inverso por la velocidad v_i

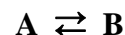
$$v_i = k_i c_L^l c_M^m \dots$$

La igualdad de ambas velocidades conduce a

$$\left[\frac{c_L^l c_M^m \dots}{c_A^a c_B^b \dots} \right]_{\text{equilibrio}} = \frac{k_D}{k_i} \quad (1 - 26)$$

El primer miembro de la (1 - 26) es igual a la constante de equilibrio en función de las concentraciones K'_C ¹.

Como ejemplo del tratamiento matemático seguido en el estudio de las reacciones de equilibrio consideraremos dos casos: una reacción de primer orden equilibrada por otra también de primer orden. Supongamos una reacción del tipo



en la que son de primer orden tanto el proceso directo como el inverso, y sea a la concentración inicial de reactivo y x la transformación de reactivo en producto.

La velocidad de la reacción directa es

$$\frac{dx}{dt} = k_d (a - x) - k_i x \quad (1 - 27)$$

donde $k_d (a - x)$ es la velocidad efectiva en el sentido de la reacción directa y $k_i x$ es la velocidad de la reacción inversa.

Si x_e es la variación de la concentración cuando se ha alcanzado el equilibrio,

¹ Determinaciones precisas demostraron que K'_C es sólo constante para soluciones gaseosas ideales o soluciones líquidas diluidas no conductoras de la electricidad, por lo que debe utilizarse la constante de equilibrio en función de las actividades.

$$k_d(a - x_e) = k_i x_e \quad (1 - 28)$$

Notemos que x_e representa tanto el número de moles de B que se han formado o el número de moles de A que se han transformado.

De las ecuaciones (1 - 26) y (1 - 27) se deduce

$$\frac{dx}{d\tau} = k_d(a - x) - \frac{k_d x}{x_e}(a - x_e)$$

o

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k_d a}{x_e}(x_e - x) \quad (1 - 29)$$

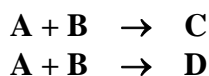
La integral de la ecuación (1 - 29) es

$$\frac{k_d a}{x_e} = \frac{1}{\tau} \ln \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right) \quad (1 - 30)$$

Si la constante de la reacción inversa es nula ($k_i = 0$), la reacción no es de equilibrio y todo el reactivo puede transformarse en producto ($x_e = a$). De este modo la ecuación (1 - 30) se convierte en la (1 - 6) que corresponde a una ecuación de primer orden no equilibrada.

1 - 16. Reacciones paralelas

Bajo este nombre se agrupan todos aquellos procesos en los cuales se verifican dos o más reacciones simultáneas y en el mismo sentido. Entre las diversas posibilidades, consideraremos el caso en que los mismos reactivos pueden reaccionar según dos esquemas diferentes para dar productos distintos, tal sería el caso de la halogenación de algún hidrocarburo en fase gaseosa que puede originar dos isómeros de posición. Representaremos este caso mediante las ecuaciones generales



A fin de no complicar demasiado los desarrollos, supondremos que los reactivos A y B se encuentran inicialmente en proporciones estequiométricas y los productos están ausentes. Llamaremos a a la concentración inicial de A o de B, x a la cantidad de reactivo por unidad de volumen que ha desaparecido al cabo de un cierto tiempo τ , y a la cantidad de producto C que se ha formado por unidad de volumen en ese lapso y z a la cantidad de producto D que se ha formado por unidad de volumen en ese intervalo. Las velocidades con que se forman los productos son

$$\frac{dy}{d\tau} = k_1(a - x)^n$$

$$\frac{dz}{d\tau} = k_2(a - x)^m$$

donde k_1 y k_2 son las respectivas constantes de velocidad y n y m los respectivos órdenes de reacción.

La velocidad de desaparición de cualquiera de los reactivos será

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(a - x)^n + k_2(a - x)^m \quad (1 - 31)$$

El caso más sencillo es aquel en el que las dos reacciones son del mismo orden, es decir, $n = m$. En este caso se verifica

$$\frac{dy}{dz} = \frac{k_1}{k_2}$$

de donde

$$\frac{y}{z} = \frac{k_1}{k_2} \quad (1 - 32)$$

o sea, las cantidades de productos formados son proporcionales a las respectivas constantes de velocidad. Además

$$\frac{dx}{d\tau} = (k_1 + k_2)(a - x)^n$$



que es fácilmente integrable, dando para $n = 1$

$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a - x} \quad (1 - 33)$$

y para $n = 2$

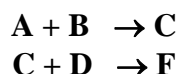
$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{\tau} \frac{x}{a(a - x)} \quad (1 - 34)$$

La desaparición de reactivo sigue una cinética análoga a la de una reacción del mismo orden cuya constante de velocidad fuese igual a la suma de las constantes de las reacciones paralelas.

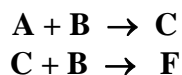
Cuando $n \neq m$ la integración de la (1 - 31) también es posible, aunque la solución es más complicada.

1 - 17. Reacciones consecutivas

Se incluyen dentro de esta denominación todos los procesos en los que el producto de una reacción actúa como reactante de otra posterior. Debemos diferenciar las reacciones del tipo



de las del tipo



Estas últimas se llaman reacciones consecutivas competitivas, mientras las del primer grupo se llaman reacciones consecutivas no competitivas.

Las reacciones consecutivas no competitivas pueden dar lugar a ecuaciones de gran complicación. El caso más sencillo es aquel en el que hay dos procesos consecutivos de primer orden en donde las velocidades no difieren mucho

Supongamos que el volumen del sistema se mantiene constante, que la concentración inicial de A es a y que las concentraciones iniciales de B y c son cero. Llamando $a - x$, y y z , respectivamente, a las concentraciones instantáneas, se verifica en todo momento que

$$y = x - z \quad (1 - 35)$$

la desaparición de A sigue una cinética de primer orden para la cual

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a - x}$$

de donde

$$a - x = a \exp(-k_1 \tau)$$

A su vez, la concentración de C varía según

$$\frac{dz}{d\tau} = k_2 y \quad (1 - 36)$$

y la concentración de B, varía según

$$\frac{dy}{d\tau} = k_1(a - x) - k_2 y \quad (1 - 37)$$

la integración de esta ecuación diferencial nos lleva a

$$y = \frac{ak_1 [\exp(-k_1 \tau) - \exp(-k_2 \tau)]}{k_2 - k_1} \quad (1 - 38)$$

$$z = \frac{a[k_1 - k_2 + k_2 \exp(-k_1 \tau) - k_1 \exp(-k_2 \tau)]}{k_1 - k_2} \quad (1 - 39)$$

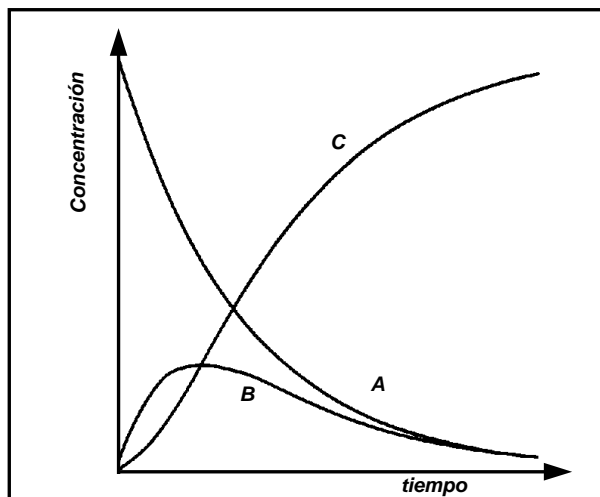


Figura 1 - 2. Relaciones concentración - tiempo para reacciones sucesivas $A \rightarrow B \rightarrow C$

En el gráfico de la Figura 1 - 2 se representan los valores de las concentraciones A, B y C en función del tiempo. Puede observarse que la concentración del producto intermedio pasa por un máximo para luego ir disminuyendo. Esto tiene gran importancia cuando el producto que se quiere obtener es el intermedio y evitar que se transforme en C, a partir de las curvas se puede encontrar el tiempo óptimo para obtener el mayor rendimiento en esa sustancia. La concentración máxima del producto intermedio está dada por la fórmula

$$y_{max} = a \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{k_2 / (k_2 - k_1)}$$

y esa concentración se alcanza en el tiempo

$$\tau_{max} = \ln \frac{k_2 / k_1}{k_2 - k_1}$$

Si la primera etapa es mucho más lenta que la segunda, será $k_2 \gg k_1$ y la (1 - 39) se reduce a

$$z = a[1 - \exp(-k_1\tau)]$$

que nos dice que el proceso global equivale a una reacción de primer orden. Si, por el contrario, $k_1 \gg k_2$ la concentración de C viene dada por

$$z = a[1 - \exp(-k_2\tau)]$$

En ambos casos es la reacción más lenta la que determina la velocidad de formación del producto final. Esta deducción es aplicable a toda clase de reacciones consecutivas.

Cuando los procesos consecutivos son de órdenes superiores al primero o intervienen reacciones de equilibrio, se obtienen expresiones más complicadas y, en muchos casos, las ecuaciones diferenciales carecen de solución exacta.

Para reacciones consecutivas competitivas el tratamiento matemático es aún más complicado.

1 - 18. Reacciones en cadena

Un caso particular de reacciones consecutivas son las llamadas reacciones en cadena. En ellas, uno de los productos, intermedios es siempre un radical libre. Recordemos que un radical libre es un átomo o grupo atómico que tiene un electrón desapareado. Los radicales libres son altamente reactivos, interactuando con moléculas u otros radicales libres para aparear su electrón célibe, por eso se los llama portadores de cadena.

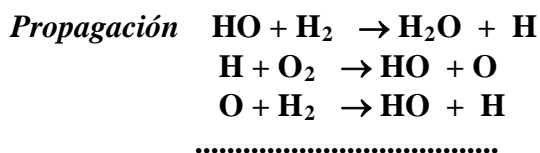
La formación de radicales libres se efectúa por acción de calor, por radiación electromagnética de un intervalo de longitudes de onda apropiado – en algunos casos basta la luz visible, en otros se requiere luz UV y en otros se requieren radiaciones de frecuencias mayores – o por efecto de la presión. El proceso de reacción en cadena tiene tres estadios definidos. El primero se llama iniciación, y es aquel en que se forman los primeros radicales libres. El segundo estadio se llama propagación y se caracteriza por la interacción entre un radical libre con una molécula generando un radical libre de otra especie. El tercer estadio se denomina terminación y en el se verifica la unión de dos radicales libres entre sí.

Las reacciones en cadena se suelen clasificar en reacciones de cadena ramificada y de cadena no ramificada según que, a medida que la reacción progresa el número de portadores aumenta incesantemente o permanece constante. Un ejemplo típico de reacción en cadena ramificada lo constituye la síntesis del H_2O . Si la reacción se

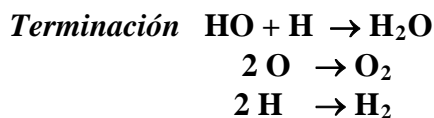
inicia por encima de los 700 K o a 550 K y 100 hPa



Los radicales libres HO reaccionan con las moléculas de hidrógeno formando H₂O y radicales libres hidrógeno, los que disocian nuevas moléculas de O₂, haciendo progresar cíclicamente la reacción



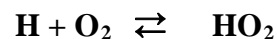
La reacción continúa mientras haya radicales libres de especies distintas y termina o cuando se combinan todas las moléculas de cloro con las de hidrógeno o cuando se combinan átomos iguales regenerando a los reactantes



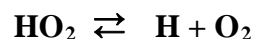
La reacción de propagación es exotérmica y rápida, notemos que en esta etapa se forman dos radicales a partir de uno, por ello recibe el nombre de reacción de cadena ramificada. Si la velocidad de ramificación es mayor que la velocidad de terminación, el número de radicales libres aumenta exponencialmente con el tiempo y el resultado es una explosión.

La explosión en las reacciones de cadena ramificada provocó desde principios de siglo la curiosidad de los científicos. N. Semenov en 1927 y C.N. Hinshelwood en 1928, demostraron que la explosión en este tipo de reacciones, ocurre solamente en determinados intervalos de presiones. En el ejemplo que hemos comentado, para un intervalo de temperaturas dado, un incremento de la presión va acompañado por un aumento en la velocidad de la reacción, tal como podría esperarse a partir de consideraciones cinéticas. Sin embargo, a partir de cierta presión, la reacción se hace bruscamente explosiva, tal como la hemos descrito.

El carácter explosivo subsiste ante nuevos incrementos de presión pero, curiosamente, a partir de un valor dado de la presión la reacción deja de ser explosiva y transcurre en condiciones controladas. Si se sigue aumentando la presión, se llega hasta un nuevo valor a partir del cual la reacción vuelve a ser explosiva. La existencia de tales intervalos de presión para los que la reacción es explosiva se explica actualmente sobre la base de la interacción de las paredes del recipiente en el cual la reacción transcurre y los radicales libres. A bajas presiones los transportadores de cadena llegan hasta la pared del recipiente donde aparean sus electrones célibes con las partículas del mismo. De esta manera la cadena se va cortando y la reacción transcurre con velocidad medible. A partir de cierto valor de la presión, la velocidad de formación de los portadores supera a la velocidad con la que los mismos se anulan en las paredes. La velocidad de la reacción aumenta enormemente provocando la explosión. Este constituye el límite inferior del intervalo de explosión. Un subsiguiente incremento de la presión favorece el choque de las partículas en el gas hasta que, a una presión dada, la reacción deja de ser explosiva y comienza a ocurrir en régimen estacionario. Esto se debe a que comienzan a cobrar importancia reacciones secundarias del tipo



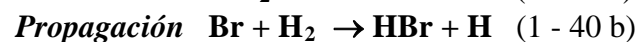
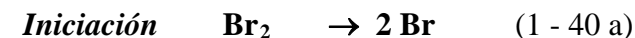
que forman radicales libres poco reactivos. En el límite superior del intervalo explosivo la velocidad con la cual los transportadores de cadena se aparean entre sí se hace igual a la velocidad con la cual se forman. El nuevo intervalo estacionario tiene un límite superior a partir del cual estos productos secundarios se descomponen generando más portadores activos



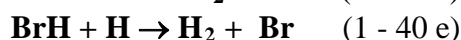
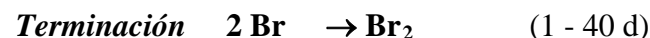
y la reacción vuelve a ocurrir en forma descontrolada.

En las reacciones de cadena no ramificada, el número de portadores de cadena permanece estacionario. Un ejemplo típico lo constituye la síntesis

sis del bromuro de hidrógeno. La reacción se inicia por acción de la luz UV.



.....



En 1906 Max Bodenstein y S.C. Lind encontraron empíricamente la ecuación de velocidad para esta reacción. Su expresión fue

$$\frac{d}{d\tau} [\text{HBr}] = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \frac{m[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad (1 - 41)$$

donde k y m son constantes. La presencia en el denominador del cociente $[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]$ implica que la presencia de producto disminuye la velocidad de la reacción, es decir, actúa como inhibidor. Esa inhibición disminuye si la concentración de Br_2 es alta. La interpretación teórica de la ecuación fue desarrollada independientemente en 1919 por J.A. Christiansen, K. F. Herzfeld y M. Polanyi. La reacción se inicia con la reacción (1 - 40 a) y el HBr se forma en las reacciones (1 - 40 b) y (1 - 40 c) y se elimina mediante la reacción (1 - 40 e).

Por lo tanto, la variación de la concentración de HBr con el tiempo estará dada por

$$\frac{d}{d\tau} [\text{HBr}] = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] + k_5[\text{H}][\text{HBr}] \quad (1 - 42)$$

En esta ecuación se incluyen las concentraciones de radicales libres H y Br, algo bastante difícil de medir. Por ello deben expresarse sus concentraciones en función de las concentraciones de especies moleculares, como el H_2 , Br_2 o HBr. Dado que las concentraciones de los radicales libres son muy pequeñas y que la reacción no muestra ser de cadena ramificada, es válido suponer que la con-

centración de esos radicales no varían con el tiempo, es decir, se consumen a la misma velocidad que se forman. Si observamos las reacciones (1 - 40) la formación de los átomos de bromo e hidrógeno son

$$\frac{d}{d\tau} [\text{Br}] = 2k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{Br}]^2 + k_5[\text{H}][\text{HBr}]$$

$$\frac{d}{d\tau} [\text{H}] = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_5[\text{H}][\text{HBr}]$$

Las condiciones de estado estacionario son $d[\text{Br}]/d\tau = 0$ y $d[\text{H}]/d\tau = 0$. Por lo tanto, igualando a cero los primeros miembros de las ecuaciones anteriores y sumando los segundos miembros, encontramos

$$2k_1[\text{Br}_2] - 2k_4[\text{Br}]^2 = 0$$

de donde

$$[\text{Br}] = \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} \quad (1 - 43)$$

$$[\text{H}] = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k_3[\text{Br}_2] + k_5[\text{HBr}]} \quad (1 - 44)$$

Reemplazando estos valores en la ecuación (1 - 42) se llega a

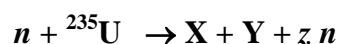
$$\frac{d}{d\tau} [\text{HBr}] = \frac{2k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_5[\text{HBr}]}{k_3[\text{Br}_2]}} \quad (1 - 45)$$

que tiene la misma forma que la ecuación empírica de Bodenstein y Lind.

1 - 19. Fisión nuclear

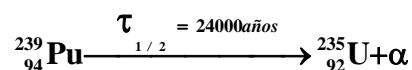
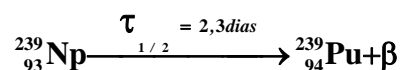
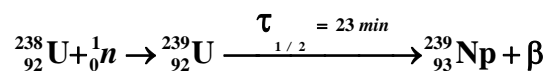
El proceso de explosión de una bomba “atómica” es un proceso cinético parecido al de la reacción entre H_2 y O_2 aunque algo más simple.

Si un núcleo de ^{235}U absorbe un neutrón térmico, se divide formando dos núclidos y libera varios neutrones. El fenómeno va acompañado por una disminución de la masa total que se traduce en la liberación de una cantidad equivalente de energía. Ese proceso de fisión puede expresarse como



donde los núclidos X e Y son los productos de la fisión y z es el número de neutrones liberados que oscila, en promedio, entre 2 y 3. Si la masa y la forma del ^{235}U están por debajo de ciertos valores que se llaman “críticos” los neutrones se dispersan e interactúan con algún otro material, antes de chocar con otros núcleos de uranio. A partir de los valores críticos, la proporción de choques entre los neutrones y los átomos de uranio es tal que el número de neutrones producidos por la ramificación convierten a la reacción en explosiva. En los reactores nucleares, el proceso de fisión se realiza en forma controlada. En este caso, barras de ^{238}U enriquecido con ^{235}U se montan en una estructura con un moderador, que puede ser grafito o D_2O . El moderador hace que los neutrones emitidos a altas velocidades por el ^{235}U se transformen en neutrones “térmicos”. Estos neutrones “térmicos” pueden seguir tres caminos: algunos prosiguen la cadena produciendo la fisión de otros átomos de ^{235}U , otros son capturados por átomos de ^{238}U y el resto es absorbido por las barras de control de reactor. El flujo de neutrones en el reactor es controlado constantemente, pudiéndose reducir o aumentar moviendo las barras de control hacia el interior o el exterior de la pila. Así se logra un flujo de neutrones apropiado para mantener la reacción en cadena a una velocidad moderada, pero absorbiendo los suficientes neutrones como para evitar la explosión.

Los átomos de ^{238}U al absorber neutrones térmicos se desintegran formando neptunio y plutonio según



El plutonio producido puede contribuir a la reacción en cadena debido a que es fisionable mediante neutrones térmicos.

1 - 20. Reacciones homogéneas en fase líquida

Las ecuaciones empíricas de velocidad que se determinan en medios líquidos homogéneos son similares a las que se obtienen en fase gaseosa. Sin embargo debe hacerse una distinción entre aquellas reacciones en las cuales el solvente es inerte respecto de las sustancias actuantes y aquellas en las que el solvente interviene como reactante o como producto. En el primer caso, el solvente solo sirve de medio para mantener a reactantes y productos en una sola fase. En este tipo de reacciones, los valores de las velocidades parecen ser más elevados que los que se dan en fase gaseosa. Esto se debe a que, usualmente, las soluciones líquidas son mucho más concentradas que las gaseosas. Mientras que en condiciones ambientales las concentraciones de los gases son del orden de 10^{-4} moles/litro, cuando se trabaja con soluciones líquidas se emplean concentraciones del orden de 10^{-1} a 10^{-2} moles por litro. Esto resulta en velocidades mayores, aunque las velocidades específicas tengan valores menores, que en el caso de los gases. A partir de la década de 1950, se perfeccionaron los métodos instrumentales para su medición, hasta tal punto que hoy se determinan en fase líquida velocidades de reac-

en la que la constante A se denomina factor de frecuencia y E se llama energía de activación de la reacción.

Comparando la ecuación (1 - 47) con la (1 - 46) se encuentra que

$$a = \log A \quad \text{y} \quad b = \frac{E}{2,303R}$$

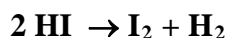
de manera que la energía de activación de la reacción puede evaluarse a partir de la pendiente de la curva $\log k = f(1/T)$ o, simplemente, calculando dos velocidades específica k_1 y k_2 a dos temperaturas T_1 y T_2 y despejando E de la ecuación

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2,303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (1 - 47)$$

Consideremos una reacción que ocurra en fase gaseosa. Tomemos por caso, que la reacción sea de segundo orden y del tipo



La teoría cinética de los gases suministra un método para evaluar el número de choques por unidad de tiempo promedio entre las moléculas de X e Y a una cierta presión p y temperatura T . Así, por ejemplo se ha calculado que el número de choques entre moléculas de yoduro de hidrógeno a 556 K cuando su concentración es 1 mol/litro y su diámetro de choque es $3,5 \times 10^{-10} \text{ m}$, es $6,0 \times 10^{31}$ por cm^3 y por segundo. Sin embargo, cuando se determina la velocidad de reacción para el proceso



en las mismas condiciones se encuentra que el número de moléculas que se disocian es de sólo $2,0 \times 10^{14}$ por cm^3 y por segundo. Esto significa que sólo un choque por cada 10^{17} es capaz de producir la disociación del IH .

Además, siendo el número de choques proporcional a la velocidad cuadrática media y, por consiguiente a la raíz cuadrada de la temperatura

absoluta, un incremento de temperaturas de 556 a 566 aumentará el número de choques en un factor $(566/556)^{1/2}$, es decir, alrededor del 1% . Sin embargo, la velocidad de disociación del HI por ese aumento de temperaturas se incrementa en más de un 200% .

Para poder explicar estos hechos experimentales, se postula que cuando chocan dos moléculas, la reacción se produce solo si poseen energía que superen cierto valor; todo choque entre moléculas que tengan energías inferiores a ese valor umbral, son ineficaces y no conducen a reacción alguna. La energía mínima que las moléculas deben adquirir para poder reaccionar cuando chocan, puede considerarse, en primera aproximación, igual a la energía de activación E . Ya hemos visto que no todas las moléculas de un gas que se encuentra a una determinada temperatura tienen la misma velocidad. Por lo tanto, habrá siempre algunas moléculas cuyas velocidades exceden el valor medio y, consecuentemente, sus energías exceden también el valor medio. La fracción del total de moléculas que superan el valor medio de la energía es muy pequeña lo que explica por qué sólo una pequeña fracción de choques es efectiva para producir la reacción. A medida que aumenta la temperatura, si bien el número de choques no aumenta mucho, se incrementa notablemente el número de moléculas cuyas energías tienen, al menos, la energía requerida para reaccionar.

Si las moléculas X e Y que intervienen en la reacción del ejemplo pudieran tratarse como esferas rígidas, poseyendo solamente energía cinética de traslación, la energía de activación se reduciría a esa energía de traslación a lo largo de la dirección en que chocan las moléculas. En ese caso, el número N_E del total de las N moléculas que tienen energía de activación E viene dada por una distribución de Boltzmann

$$\frac{N_E}{N} = \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1 - 48)$$

Si E es, por ejemplo, 50 kcal y $T = 550 \text{ K}$ la fracción es $1,350 \times 10^{-20}$. En cambio si $T = 560 \text{ K}$, la fracción es $3,055 \times 10^{-20}$ lo que implica que ese aumento de 10 K aumenta el número de moléculas

las que alcanzan la energía de activación en un 126,3 %. Si llamamos z al número de choques, resulta que el número de choques efectivos es:

$$z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1 - 49)$$

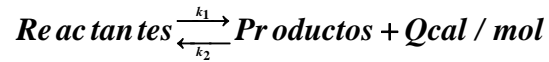
Comparando esta expresión con la ecuación de Arrhenius se observa que el factor de frecuencia equivale al número de choques. Se ha verificado esta teoría para el caso de la disociación del HI y otras reacciones en fase gaseosa de primer orden, o de moléculas sencillas, encontrándose bastante concordancia con los resultados experimentales. Para otros casos, como la combinación de dos moléculas de etileno, la discrepancia entre los valores experimentales de velocidad y los teóricos es muy grande. Estas discrepancias son tanto mayores cuanto más compleja es la estructura molecular, y esto se debe a la suposición inicial de que los choques moleculares son perfectamente elásticos (esferas rígidas) y que la energía de las moléculas es sólo cinética de traslación.

1 - 22. Velocidad de reacción y teoría del complejo activado

Las moléculas que son estables a una determinada temperatura tienen una energía potencial que es un mínimo compatible con su estructura. Al producirse la reacción química las partículas adquieren la configuración de producto, que corresponden a otro mínimo de energía potencial. En algún momento entre estos dos mínimos tiene que haber un máximo de energía potencial correspondiente a una configuración atómica que los reactantes deben adquirir durante la transformación química. En caso de no existir ese máximo, en todo choque, se produciría reacción, es decir, todos los choques serán efectivos. El proceso se esquematiza en la figura 1 - 4. Para superar esa barrera energética los reactantes requieren una energía E_1 y, si la reacción inversa puede tener lugar, los productos requieren una energía E_2 . Las energías E_1 y E_2 consideradas como energías de

activación de las reacciones directa e inversa, están claramente relacionadas con el calor de reacción.

Para la reacción general



donde, si la reacción transcurre a presión constante, $Q = E_2 - E_1$ puede identificarse con la variación de entalpía asociada a la reacción, ΔH .

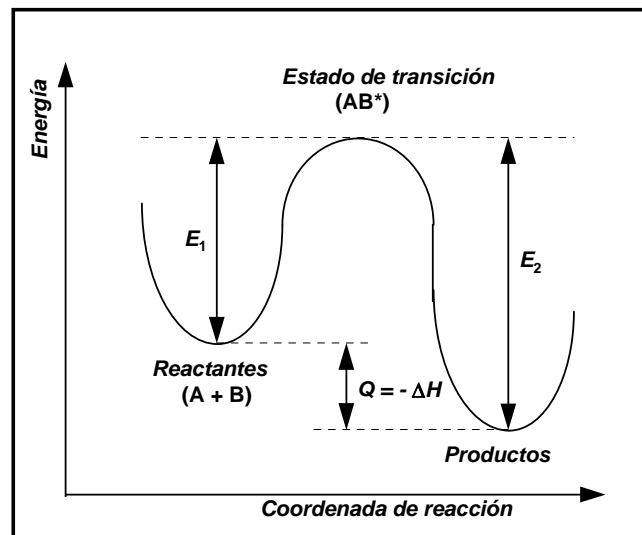


Figura 1 - 4. Variación de la energía potencial de las moléculas de sustancias reaccionantes cuando experimentan un cambio químico.

En el equilibrio, la relación entre las concentraciones (en rigor, las actividades) de productos y reactantes es constante

$$\frac{[\text{Productos}]_{\text{equil}}}{[\text{Reactantes}]_{\text{equil}}} = \frac{k_1}{k_2} = K'_c \cong K_a \quad (1 - 50)$$

La dependencia de K_a con la temperatura viene dada por la ecuación de van't Hoff

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Sustituyendo K_a de la ecuación (1 - 50) y reemplazando ΔH por $E_2 - E_1$

$$\frac{d \ln(k_1 / k_2)}{dT} = \frac{E_2 - E_1}{RT^2}$$

o sea

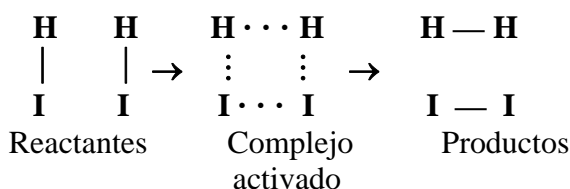
$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + J$$

y

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + J$$

expresiones del mismo tipo que la ecuación de Arrhenius.

Uno de los aspectos más importantes de estas consideraciones teóricas es el de la formación de un intermediario entre reactantes y productos cuando chocan las moléculas que alcanzan la energía de activación. Ese intermediario recibe el nombre de complejo activado o estado activado y difiere de reactantes y productos en que tiene una existencia transitoria y se descompone a una velocidad definida dando los productos de la reacción. Por caso, para la descomposición del HI en fase gaseosa, la formación del complejo activado se puede representar de la siguiente manera



Aun en las reacciones de primer orden, en las que interviene una sola molécula, en cada etapa se requiere que se produzca alguna redistribución de los átomos de la molécula y de la energía para que se forme el complejo activado, como paso previo a la formación de productos. Sobre la base de la teoría del complejo activado

La energía de activación de una reacción se define como la energía adicional que deben

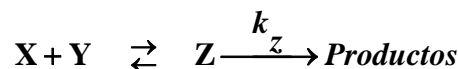
adquirir las partículas de reactantes para formar el complejo activado de la reacción

Dicho de otra manera, la energía de activación es la diferencia entre la energía del complejo activado y la de los reactantes.

1 - 23. Reacciones en soluciones de electrolitos. Efecto salino

En 1924 J.N. Brønsted y N. Bjerrum propusieron una teoría en la que se incorpora el concepto de complejo activado para las reacciones en soluciones de electrolitos.

Consideremos dos especies químicas, X e Y, en solución de las cuales al menos una es electrolito. Según esta teoría la reacción involucra, en primer lugar, la formación de un complejo activado Z que posteriormente dará lugar a los productos.



La velocidad con que se forman los productos será proporcional a la concentración de complejo activado Z

$$\text{velocidad} = k_z c_z \tag{1 - 51}$$

En un instante dado, el complejo activado está en equilibrio con los reactantes X e Y. Por lo tanto podemos escribir la expresión de la constante de equilibrio

$$K_a = \frac{c_z \gamma_z}{c_x c_y \gamma_x \gamma_y} \tag{1 - 52}$$

donde se requiere incluir los coeficientes de actividad ya que hay electrolitos presentes.

Eliminado c_z de las ecuaciones (1 - 51) y (1 - 52)

$$\text{velocidad} = \left(k_0 \frac{\gamma_x \gamma_y}{\gamma_z} \right) c_x c_y \tag{1 - 53}$$

en la que $k_0 = k_z K_a$

Como para una reacción de primero orden en X y primer orden en Y, la velocidad es

$$\text{velocidad} = k c_x c_y \quad (1 - 54)$$

La velocidad específica k que se obtiene experimentalmente será

$$k = k_0 \frac{\gamma_x \gamma_y}{\gamma_z}$$

y, tomando logaritmos

$$\log \frac{k}{k_0} = \log \left(\frac{\gamma_x \gamma_y}{\gamma_z} \right) \quad (1 - 55)$$

Para soluciones medianamente diluidas, la variación de los coeficientes de actividad con la fuerza iónica del medio viene dada por la ecuación de Debye Hückel, suponiendo que la temperatura es 25 °C

$$\log \left(\frac{\gamma_x \gamma_y}{\gamma_z} \right) = -0,509 (z_X^2 + z_Y^2 - z_Z^2) \sqrt{\mu} \quad (1 - 56)$$

donde z_X , z_Y y z_Z son las cargas de X, Y, y Z, respectivamente. Dado que $z_Z = z_X + z_Y$, con los signos apropiados incluidos, la ecuación (1 - 56) se reduce a

$$\log \left(\frac{\gamma_x \gamma_y}{\gamma_z} \right) = -1,018 z_X z_Y \sqrt{\mu}$$

y la (1 - 55) se transforma en

$$\log \frac{k}{k_0} = -1,018 z_X z_Y \sqrt{\mu} \quad (1 - 57)$$

Si se determina experimentalmente el valor de k para la reacción entre X e Y, en presencia de un electrolito inerte, a varias fuerzas iónicas, la re-

presentación gráfica de $\log (k / k_0)$ en función de la raíz cuadrada de μ a 25 °C se obtendrá una línea recta con pendiente $-1,018 z_X z_Y$, especialmente si las soluciones son diluidas. Notemos el hecho de que la constante de velocidad específica k aumente o disminuya con la fuerza iónica depende de que las cargas de X e Y sean del mismo signo o signo contrario. Si X o Y es una molécula neutra, su carga es cero y k será independiente de la fuerza iónica. En la figura 1 - 5 se representan las curvas correspondientes a distintas reacciones en soluciones diluidas

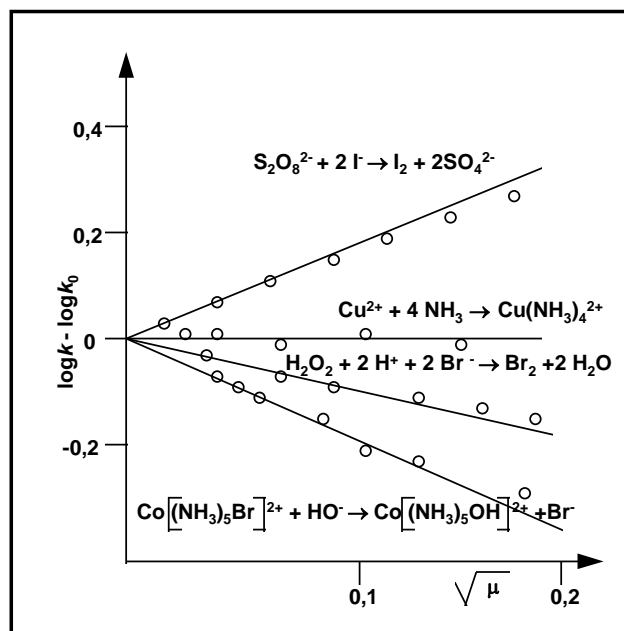


Figura 1 - 5. Dependencia de las velocidades de reacción con la fuerza iónica del medio.

1 - 24. Catálisis

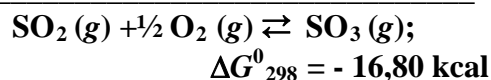
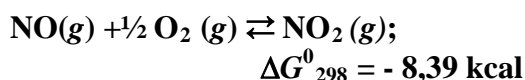
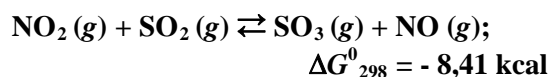
La palabra *catálisis* se emplea para indicar todos aquellos procesos en los cuales la velocidad de una reacción es modificada por un material que, a la finalización del proceso, permanece químicamente inalterado. El material que provoca la variación en la velocidad de reacción se llama *catalizador* aunque a veces se reserva esta denominación para los materiales que *incrementan* la velocidad de reacción, empleándose el término *inhibidor* para aquellos que la disminuyen.

El proceso de catálisis presenta las siguientes características:

- ◆ El catalizador permanece químicamente inalterado al cabo de la reacción, aunque cuando es un material sólido que cataliza reacciones en medios fluidos suele sufrir alteraciones físicas.
- ◆ En la mayor parte de los casos, se requiere una pequeña cantidad de catalizador para producir cantidades importantes de productos.
- ◆ En las reacciones reversibles, el catalizador no afecta la posición de equilibrio.
- ◆ El catalizador no inicia la reacción química, solo modifica la velocidad con la que esta ocurre.

Se admite actualmente que el papel del catalizador consiste en suministrar un mecanismo de reacción en cadena, en el que el catalizador toma parte regenerándose en cada ciclo, de modo que al final del proceso aparece en igual cantidad que al principio.

Como ejemplo clásico de catálisis positiva homogénea tenemos la oxidación de SO_2 a SO_3 en presencia de óxidos de nitrógeno, por medio del ciclo



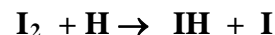
Para que este proceso sea más rápido ha de tener una energía de activación menor que la del proceso directo. La presencia del catalizador no altera las condiciones termodinámicas del proceso global, y en consecuencia este se verifica con los mismos efectos térmicos que en ausencia del catalizador. Tampoco se produce desplazamiento del equilibrio en las reacciones reversibles, puesto que ΔG permanece inalterado.

Como la constante de equilibrio no es alterada por la presencia del catalizador y dicha constante es también la razón de las constantes cinéticas,

deducimos que el catalizador modifica por igual las velocidades de las reacciones directa e inversa.

No podemos considerar como catalizadores a sustancias como el ácido sulfúrico concentrado que se introduce en muchos sistemas reaccionantes en química orgánica para eliminar el agua producida en la reacción, puesto que la eliminación de uno de los productos desplaza el equilibrio del sistema. De hecho, a medida que el ácido se diluye pierde su capacidad deshidratante y no puede favorecer la transformación de cantidades ilimitadas de reactivos; en cambio, un catalizador acelera la transformación de cantidades ilimitadas de reactivos, aunque en la práctica las pérdidas por arrastre, reacciones secundarias, envenenamiento, etc., obliguen a ir reponiéndolo con regularidad.

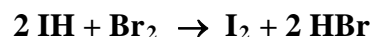
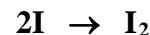
La catálisis negativa o inhibición se presenta en aquellos procesos en cadena en los que el catalizador bloquea algún producto intermedio. Por ejemplo, en la síntesis del HBr , la presencia de yodo reduce la velocidad de reacción al eliminar átomos de hidrógeno según



que es un proceso muy rápido, mientras que la reacción



apenas tiene lugar por ser endotérmica. El yodo se regenera a través de las reacciones



que originan cantidades estequiométricas de HBr , pero con mucho mayor lentitud que el proceso directo.

No siempre se recurre a la utilización de catalizadores para acelerar un proceso elemental. Con frecuencia, si las sustancias reaccionantes son capaces de seguir varios procesos paralelos o consecutivos, el empleo de un catalizador positivo adecuado favorece de tal modo la cinética de uno de

ellos que resultan despreciables los efectos de los demás. Análogamente, el empleo de catalizadores negativos (inhibidores) reduce a proporciones insignificantes el efecto de las reacciones indeseables en multitud de procesos.

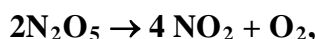
AUTOEVALUACIÓN DE CONTENIDOS CONCEPTUALES

1. 1. ¿Qué entiende por mecanismo de una reacción química?
1. 2. ¿Que diferencia existe entre orden y molecularidad de una reacción?
1. 3. ¿Qué factores influyen en la velocidad de una reacción determinada?
1. 4. ¿A qué se llama vida media?
1. 5. Hallar el valor de k para una reacción de orden n correspondiente a $nA \rightarrow \text{productos}$.
1. 6. Resolver la (1 - 12)
1. 7. A partir de la ecuación de velocidad (1 -13) deducir la expresión que de el período de semivida para una reacción de orden dos en la cual se parten de cantidades equimoleculares de ambas especies.
1. 8. Resolver las ecuaciones (1 - 17), (1 - 18) y (1 - 19)
1. 9. Dada una reacción en fase gaseosa del tipo $3A \rightarrow P$ deducir la expresión que expresa el tiempo que demora la sustancia A en reducir su concentración a un tercio de la inicial.

AUTOEVALUACIÓN DE CONTENIDOS PROCEDIMENTALES

1. 1. Se mezclan 0,50 mol de un gas A con 0,25 mol de otro gas B a 80°C y 900 torr y comienza a formarse otro gas C. Transcurridos 15 min, manteniéndose constantes la presión total y la temperatura, la presión parcial de A ha disminuido en 32%. ¿Qué tiempo será necesario para que la presión parcial de C alcance los 500 torr?

1. 2. Para la descomposición del pentóxido de dinitrógeno N₂O₅, disuelto en tetracloruro de carbono

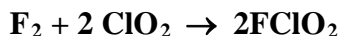


se cuenta con los siguientes datos a 30 °C

Concentración de reactivos	Velocidad de descomposición
[N ₂ O ₅] (mol/litro)	- d[N ₂ O ₅]/dτ (mol/litro.hora)
0,170	0,050
0,340	0,10
0,680	0,20

- Escribir la ecuación de velocidad de la reacción. ¿Cuál es el orden de la reacción?
- Calcular la constante de la reacción a 30 °C.
- Calcular la velocidad de descomposición a 30 °C en el instante en que la concentración de N₂O₅ es 0,540

1. 3. Se ha estudiado en detalle la cinética de la reacción en fase gaseosa



A 250 K se obtienen los siguientes datos

Velocidad de reacción del F ₂ (mol/L.s)	Concentración de reactivos (mol/L)	
	c _{F₂}	c _{ClO₂}
$-\frac{d}{d\tau}c_{\text{F}_2}$		
$1,2 \times 10^{-3}$	0,10	0,010
$4,8 \times 10^{-3}$	0,10	0,040
$2,4 \times 10^{-3}$	0,20	0,010

Calcular la constante de velocidad para esta reacción y la velocidad de formación del FCIO₂ en el instante en que la concentración de F₂ es 0,010 y la de ClO₂ es 0,020 a 250 K.

1. 4. Para la reacción



la velocidad de la reacción es de primer orden. Experimentalmente, se encuentra que a 303 K la concentración inicial de N₂O₅ se reduce a la mitad en 2,4 horas. Si se parte de 10 g, calcular cuantos gramos de N₂O₅ quedarán al cabo de 10 horas.

1. 5. La descomposición del aldehído acético a 790 K bajo una presión parcial de 362 torr reduce la concentración inicial a la mitad en 410 segundos. En cambio, si la presión parcial inicial del acetaldehído es 170 torr, la vida media es de 880 segundos. Estime el orden aparente de la reacción.

1. 6. Para la reacción $2\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$; manteniendo constante la presión parcial del H₂, se encuentra que $-dp/d\tau = 1,50\text{ torr/s}$ cuando la presión parcial del NO es 350 torr y $-dp/d\tau = 0,25\text{ torr/s}$ cuando la presión parcial de NO es 152 torr. Por otra parte, cuando la presión parcial del NO permanece constante, se encuentra que $-dp/d\tau = 1,60\text{ torr/s}$ cuando la presión parcial del H₂ es 290 torr y 0,79 torr/s cuando la presión parcial del H₂ es 147 torr. Determinar el orden de la reacción.

1. 7. La descomposición del ácido fórmico sobre una superficie de oro sigue una cinética de primer

orden, siendo $k = 5,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ y $9,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a $185 \text{ }^\circ\text{C}$. Suponiendo aplicable la ecuación de Arrhenius, calcular la energía de activación aparente.

1. 8. Sabiendo que la constante de velocidad para la descomposición del yoduro de hidrógeno gaseoso a 560 K y 1 atm es $1,237 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$, que $A = 9,20 \times 10^{13} \text{ cal mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y que el calor de formación del HI en esas condiciones es $-2,18 \text{ kcal/mol}$. Calcular la energía de activación para la reacción

