

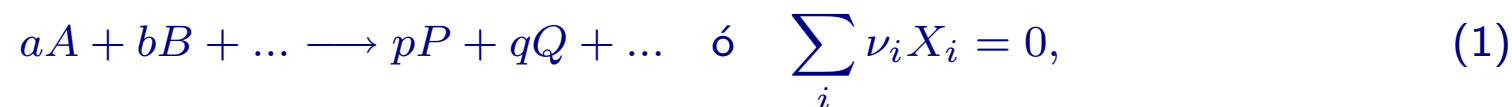
Capítulo 10.

Cinética formal de las reacciones químicas

La cinética química se ocupa del modo en que las reacciones químicas transcurren en el tiempo. En su forma más simple deseamos conocer cómo cambian con el tiempo las concentraciones de los reactantes y cómo influyen las condiciones termodinámicas en la velocidad de reacción. El adjetivo *formal* alude a que nuestro punto de vista en esta lección es fundamentalmente empírico: la ecuación cinética y sus propiedades son el fruto directo de la observación experimental. Prescindiremos, por lo tanto, de cualquier consideración acerca de la naturaleza microscópica de la reacción química, que será objeto de estudio en las lecciones posteriores.

De modo general, la mayor parte de las reacciones que examinaremos transcurren en una única fase homogénea, bien una mezcla de gases o una disolución. Las reacciones heterogéneas en las que están implicadas dos o más fases están dominadas por fenómenos de superficie, que escapan a los temas tratados en nuestro curso.

Velocidad de reacción: Sea una reacción química



donde los coeficientes estequiométricos, ν_i , son positivos para los *productos* y negativos para los *reactivos*. La variación de concentración de cada reactante no es independiente. Al contrario, cada reacción cuenta, en principio, con un único grado de libertad y la variación del número de moles de cada sustancia, n_i , está ligada por

$$\frac{dn_i}{\nu_i} = d\xi \quad \text{para todo } i = 1, 2, \dots, \quad (2)$$

donde ξ es el **grado de avance de la reacción**.

La **velocidad de la reacción** química se define por

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}. \quad (3)$$

Si el volumen V se mide en dm^3 y ξ en mol, las unidades de v son $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$. La velocidad de reacción puede expresarse también en función de la variación de concentración de los reactantes:

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[X_i]}{dt}, \quad (4)$$

donde $[X_i] = n_i/V [=] \text{mol dm}^{-3}$ es la concentración molar.

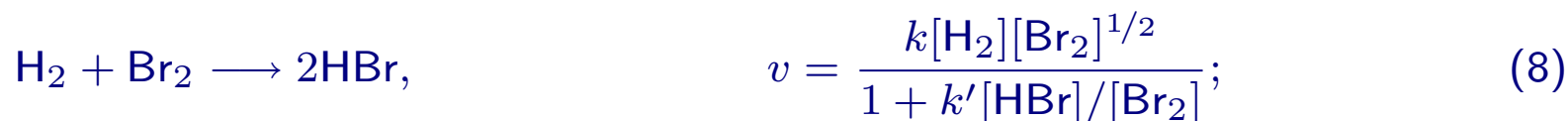
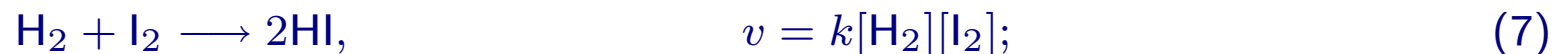
Ecuaciones cinéticas: La experimentación demuestra que la velocidad de muchas reacciones químicas, pero no todas, se puede expresar como una ecuación algebraica en la concentración de alguno o todos sus reactantes:

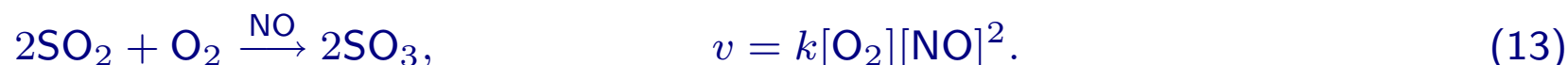
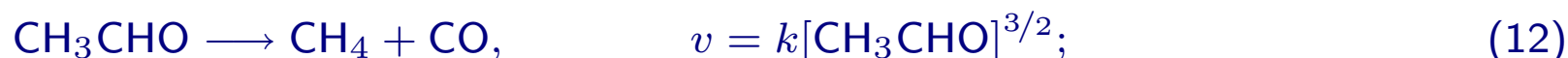
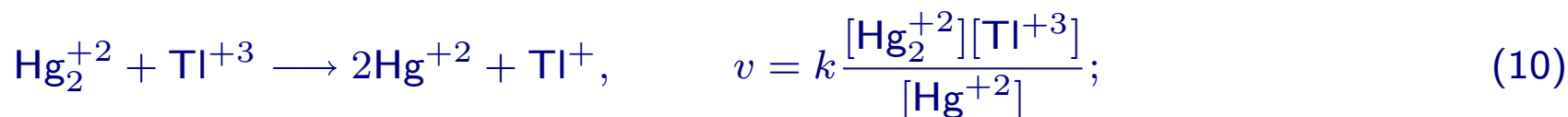
$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta \dots [L]^\lambda = k \prod_i [X_i]^{m_i}, \quad (5)$$

donde

- k es la **constante de velocidad** o constante cinética, dependiente de la temperatura y la presión.
- los m_i ($\alpha, \beta, \dots$) son los **órdenes parciales** de la reacción, normalmente números enteros o fraccionarios, que se determinan experimentalmente y que *no tienen por qué mantener relación alguna con los coeficientes estequiométricos*. Se dice que la reacción es de orden α en el componente A , de orden β en B , y así sucesivamente.
- $n = \sum_i m_i = \alpha + \beta + \dots$ es el **orden global** de la reacción. Si $n = 1, 2, \dots$ se habla de reacciones de primer orden, segundo orden, etc.

Veamos algunos ejemplos de cinéticas determinadas experimentalmente:





La oxidación del NO (ec. 6) es un ejemplo muy simple, donde la ecuación cinética depende de todos y cada uno de los reactivos, y los órdenes de reacción parciales coinciden con los coeficientes estequiométricos de éstos. La hidrogenación de Br₂ (ec. 8) e I₂ (ec. 7) demuestra que dos reacciones aparentemente muy similares pueden tener ecuaciones cinéticas completamente diferentes. Además, vemos que la ec. 8 no se ajusta a la forma general definida por la ec. 5. Tampoco lo hacen las cinéticas de las reacciones 9 o 10. Las descomposiciones de N₂O₅ (ec. 11) y CH₃CHO (ec. 12) muestran la diferencia entre los órdenes de reacción y los coeficientes estequiométricos, incluso en reacciones de aspecto simple. Finalmente, la oxidación de SO₂ muestra que la ecuación cinética puede depender de la concentración de una sustancia que aparentemente no interviene en la reacción, aunque sí es un catalizador presente.

Como veremos, en las **reacciones elementales** sí hay coincidencia entre estequiometría y exponentes de la ecuación cinética. Se habla entonces de **molecularidad** y no de orden de la reacción.

Mecanismos de reacción: El motivo por el que la ecuación cinética no se ajusta normalmente a la estequiometría de la reacción es que la mayoría de procesos químicos ocurren realmente a través de una sucesión compleja de etapas que no quedan realmente reflejadas en la ecuación química global. Por ejemplo, la oxidación del SO_2 (ec. 13) transcurre en dos etapas:



Cada una de estas dos etapas elementales tiene su ecuación cinética, y la etapa más lenta (14 en este caso) domina la cinética global. La especie NO_2 actúa en este proceso como un **intermedio de reacción**, que desaparece en el balance global de la reacción pero forma parte de una etapa imprescindible de la misma. En ocasiones estos intermedios constituyen sustancias estables o metaestables que se pueden llegar a aislar o, al menos, detectar por métodos químicos convencionales. En otras ocasiones se trata de compuestos altamente inestables que existen durante un período muy breve.

El desarrollo de las espectroscopías con láser en la escala del femtosegundo, que motivaron la concesión en 1999 del **Premio Nobel de Química** a **Ahmed H. Zewail**, están cambiando dramáticamente el escenario de los estudios cinéticos. Estas técnicas están permitiendo examinar en el laboratorio el transcurso de una reacción química con un nivel de detalle similar al de las mejores simulaciones teóricas por ordenador.

La hidrólisis de la sacarosa ilustra un importante problema a la hora de establecer la ecuación de

velocidad de una reacción. La reacción básica es



y muestra como aparente cinética $v = k[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$. Sin embargo, la velocidad de reacción *debe* ser sensible a la concentración de agua. El problema es que la concentración del disolvente, componente mayoritario de la disolución, es casi constante, y su participación en la ecuación de velocidad sólo se comprueba tras repetir la reacción para un conjunto de disoluciones iniciales de diferente concentración. Un segundo problema es que la reacción está catalizada por el ácido y, como el pH permanece inalterado durante la reacción, su efecto en la ecuación de velocidad resulta difícil de establecer. Tras cuidadosos experimentos, parece que la verdadera cinética es $v = k'[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}][\text{H}_2\text{O}]^6[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Estas dificultades intrínsecas se suman a la propia tarea de establecer la concentración de los reactantes durante el transcurso de la reacción. Tradicionalmente se han empleado métodos químicos de análisis sobre muestras extraídas del reactor. Progresivamente se van imponiendo técnicas físicas como la espectroscopía, capaces de monitorizar en tiempo real el avance de la reacción. En cualquier caso, la literatura está plagada de ecuaciones de velocidad inciertas y muy imprecisas.

Paul J. Crutzen, Mario J. Molina y F. Sherwood Rowland ilustran en sus lecciones por la concesión del Premio Nobel de Química de 1995, las dificultades que entraña establecer el mecanismo real o dominante de un proceso químico natural.

Integración de las ecuaciones cinéticas: La integración de las ecuaciones de velocidad es, en general, un problema complejo, y no siempre se dispone de una solución analítica. Vamos a examinar las ecuaciones integradas de algunos de los procesos simples más habituales. La tabla 354 resume el resultado de estos y otras casos.

Cinética de orden 1: La ecuación de velocidad

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (17)$$

es común a muchos procesos químicos y físicos. La desintegración radiactiva de núclidos inestables por emisión de partículas α o β es un ejemplo bien conocido. También proceden de este modo los procesos de emisión radiativa, es decir, con emisión de un fotón, mediante los cuales un átomo o molécula decae desde un estado excitado en otro de menor energía.

Para integrar la ecuación de velocidad escribimos

$$\int_0^1 \frac{d[A]}{[A]} = -ka \int_0^1 dt \implies \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kat \implies [A] = [A]_0 e^{-akt}, \quad (18)$$

donde $[A]_0$ es la concentración en el instante inicial $t_0 = 0$, y $[A]$ es la correspondiente a un instante arbitrario t . En ocasiones encontraremos la notación $k_A = ak$.

Un parámetro importante es el **tiempo de semirreacción**, $t_{1/2}$, definido como el período necesario para que la población inicial se reduzca a la mitad. En este caso $t_{1/2} = \ln 2 / ak$ es independiente de $[A]_0$.

El concepto de semiperíodo se puede generalizar a t_α , el tiempo necesario para que $[A]/[A]_0 = \alpha$. En particular, si $\alpha = 1/e$ tenemos $\tau = t_{1/e} = 1/ak$, comúnmente llamado **tiempo de vida media**.

Cinética de orden n : Si

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad (19)$$

y $n \neq 1$, podemos integrar inmediatamente la ecuación como

$$\int_0^1 [A]^{-n} d[A] = -ka \int_0^1 dt \quad \Rightarrow \quad [A]^{1-n} = [A]_0^{1-n} + ka(n-1)t \quad (20)$$

de donde

$$\left(\frac{[A]}{[A]_0} \right)^{1-n} = 1 + [A]_0^{n-1} ka(n-1)t \quad \Rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{[A]_0^{n-1} ka(n-1)}. \quad (21)$$

Estas ecuaciones son válidas para órdenes n fraccionarios, pero no para $n = 1$.

Cinética de orden $1 + 1$: La ecuación cinética

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (22)$$

es característica de todos los procesos elementales bimoleculares. Se trata, por lo tanto, de una de las ecuaciones cinéticas básicas. Lo primero que necesitamos para integrar la ecuación es relacionar entre sí las concentraciones de ambos componentes haciendo uso de la estequiometría de la reacción:

$$aA + bB \rightarrow \text{prod.} \implies [A] = [A]_0 - ax, \quad [B] = [B]_0 - bx, \quad d[A] = -a dx. \quad (23)$$

Esto permite escribir la ecuación cinética en términos de x y t :

$$\int_0^1 \frac{dx}{([A]_0 - ax)([B]_0 - bx)} = k \int_0^1 dt = kt. \quad (24)$$

Para integrar el miembro de la izquierda recurrimos al método de las fracciones indeterminadas:

$$\frac{1}{([A]_0 - ax)([B]_0 - bx)} = \frac{P}{[A]_0 - ax} + \frac{Q}{[B]_0 - bx} = \frac{P([B]_0 - bx) + Q([A]_0 - ax)}{([A]_0 - ax)([B]_0 - bx)} \quad (25)$$

$$\implies Pb + Qa = 0 \quad \text{y} \quad P[B]_0 + Q[A]_0 = 1 \quad \implies \quad P = -\frac{a}{b}Q = \frac{a}{a[B]_0 - b[A]_0} = \frac{a}{\delta_{ab}}, \quad (26)$$

donde hemos definido el término $\delta_{ab} = a[B]_0 - b[A]_0$ para simplificar el resultado. Con esto podemos integrar

$$kt = \int_0^1 \frac{a dx}{\delta_{ab}([A]_0 - ax)} - \int_0^1 \frac{b dx}{\delta_{ab}([B]_0 - bx)} = \frac{1}{\delta_{ab}} \left[-\underbrace{\ln([A]_0 - ax)}_{=\ln[A]} + \underbrace{\ln([B]_0 - bx)}_{=\ln[B]} \right]_0^1 \quad (27)$$

de donde

$$\ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = kt\delta_{ab} \quad \text{ó} \quad \ln \frac{[B]_0 - bx}{[A]_0 - ax} = \ln \frac{[B]_0}{[A]_0} + kt\delta_{ab}. \quad (28)$$

Ecuaciones integradas de algunas cinéticas simples habituales.

Cinética	Ec. de velocidad	Ec. Integrada
Orden 0	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k$	$[A] = [A]_0 - akt$ $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$
Orden 1	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$	$[A] = [A]_0 e^{-akt}$ $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak}$
Orden 2	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$[A]^{-1} = [A]_0^{-1} + akt$ $t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}$
Orden n	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$	$[A]^{1-n} = [A]_0^{1-n} + ak(n-1)t$ $t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{ak(n-1)[A]_0^{n-1}}$
Orden 2	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$	$\ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = kt\delta_{ab}, \quad \delta_{ab} = a[B]_0 - b[A]_0$
Orden 3	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2[B]$	$\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]} + \frac{b}{\delta_{ab}} \ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = -kt\delta_{ab}$
Orden 3	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A][B][C]$	$\frac{a}{\delta_{ab}\delta_{ac}} \ln \frac{[A]}{[A]_0} + \frac{b}{\delta_{ba}\delta_{bc}} \ln \frac{[B]}{[B]_0} + \frac{c}{\delta_{ca}\delta_{cb}} \ln \frac{[C]}{[C]_0} = -kt$
...	...	...

Técnicas cinéticas experimentales: Aunque es imposible hacer un resumen simple de la variedad de técnicas de medición que se emplean, sí podemos establecer una clasificación de los aspectos principales que las distinguen.

Requisitos sobre las medidas cinéticas. De modo ideal, un experimento cinético debe seguir el cambio con el tiempo de todos los reactantes que intervienen en una reacción, manteniendo controladas todas las condiciones externas que pueden influir. En la práctica es difícil conocer de antemano todos los reactantes: el efecto de un disolvente, p. ej. puede quedar oculto debido a que su concentración mayoritaria apenas sufre cambios durante la reacción, o la influencia de la superficie puede ser determinante pero permanecer oculta si todos los experimentos se realizan en un mismo catalizador. Del mismo modo, también puede ser complicado mantener fijas las condiciones externas. Siendo la temperatura un factor dominante en todos los procesos cinéticos, medir con un 5% de precisión la constante cinética de una reacción típica (energía de activación de unos 100 kJ/mol, medidas a 25 °C) requiere una variación de temperatura menor de 0,4 °C.

Atendiendo al análisis de datos podemos distinguir entre: (a) seguir el cambio con el tiempo de la concentración de un reactante; y determinar (b) las velocidades iniciales o (c) los tiempos de vida media para diferentes concentraciones de los reactivos.

Atendiendo al método de seguimiento distinguimos entre métodos químicos y físicos. En los primeros se mide la concentración de reactantes, mientras que los segundos examinan la variación temporal de una propiedad física que depende de la concentración. Ejemplos de este último caso son la presión en una reacción entre gases, el ángulo de rotación de la luz polarizada en una disolución ópticamente activa, la intensidad de una banda en cualquier tipo de espectroscopía, etc. Esta distinción es cada vez menos importante, ya que los métodos de análisis clásico (*marchas analíticas*) han sido prácticamente sustituidas por técnicas físicas en los laboratorios: cromatografía, espectrometría de masa, espectros IR, UV, espectroscopías de fotoelectrones, de resonancia, de fluorescencia, y un largo y siempre creciente etcétera. En cualquier caso, si el método de medición requiere la toma de una muestra,

como ocurre con el análisis químico tradicional, debe evitarse, por una parte, que la reacción prosiga hasta el momento de determinación real de la concentración (típicamente enfriando la muestra) y, por otra, que la toma de una porción influya significativamente en la concentración del medio que permanece en el reactor.

La capacidad de miniaturización heredada de la industria microelectrónica ha abierto una importante vía para la creación de sensores químicos capaces de detectar en tiempo real cantidades microscópicas de sustancias. Términos como *nariz química*, *sensor molecular*, *lab-on-a-chip*, etc, se harán cada vez más populares. Un chip de 1 cm^2 puede hoy contener un sistema cromatográfico conectado con un sensor que detecta un agente nocivo específico. Una nariz química consiste básicamente en una batería de reactivos que reaccionan independientemente con una muestra y registra, por ejemplo, el calor de cada reacción. Tras examinar una colección elegida de muestras patrón, esta nariz puede ser entrenada para reconocer los compuestos característicos de la maduración de un queso o un jamón ibérico, por indicar dos aplicaciones recogidas recientemente por la prensa generalista.

Atendiendo al tipo de reactor distinguimos entre métodos estáticos y de flujo. En los primeros la reacción transcurre en un recipiente constante de volumen fijo, mientras que los segundos (más afines al proceso industrial) consisten básicamente en tuberías por las que circulan y se mezclan de forma controlada los reactivos. En general, en esta asignatura nos limitamos a los reactores estáticos.

Atendiendo a la rapidez de la reacción se distingue entre métodos clásicos (donde los tiempos de reacción van de segundos a días o más), métodos de flujo (capaces de llegar a una escala de 10^{-3} s aprox.), y reacciones rápidas (con tiempos de vida media del orden de 10^{-4} – 10^{-12} s). Los métodos de relajación son particularmente útiles para éstas últimas.

Tratamiento de los datos cinéticos: Vamos a examinar cómo, a partir de las mediciones de concentración en función del tiempo, es posible determinar el orden de la reacción y, una vez conocido éste, el valor de la constante de velocidad. Los métodos que se describen a continuación son **robustos**, es decir, sus resultados no son muy sensibles a los errores experimentales.

Método de los tiempos de vida media: Se aplica a las cinéticas de la forma $v = k[A]^n$. De las ecuaciones que obtuvimos para $t_{1/2}$ podemos ver que una representación gráfica de $\log t_{1/2}$ frente a $\log [A]_0$ debería dar una recta de pendiente $(n-1)$:

$$\log t_{1/2} = \log \frac{\ln 2}{ak} \quad \text{para } n = 1, \quad (29)$$

$$\log t_{1/2} = \log \frac{2^{n-1} - 1}{ak(n-1)} - (n-1) \log [A]_0 \quad \text{para } n \neq 1. \quad (30)$$

En la práctica se parte de un conjunto único de medidas de concentración frente al tiempo y se buscan, bien por medida directa o bien mediante interpolación, parejas de concentraciones que estén en relación 1:2. La primera de ambas medidas se toma como $[A]_0$, y el período transcurrido entre ambas como valor de $t_{1/2}$. De este modo, de un experimento único se obtienen varios conjuntos de valores de $t_{1/2}$ frente a $[A]_0$.

Este método se puede generalizar para adaptarlo a cualquier otro período fraccionario t_α . De hecho, el valor de α se puede acomodar a los tiempos de medición realmente disponibles.

Ej: Para la reacción ($A = p$ -tolueno)



realizada en solución de ácido acético a 70°C se han medido las siguientes concentraciones y tiempos de reacción:

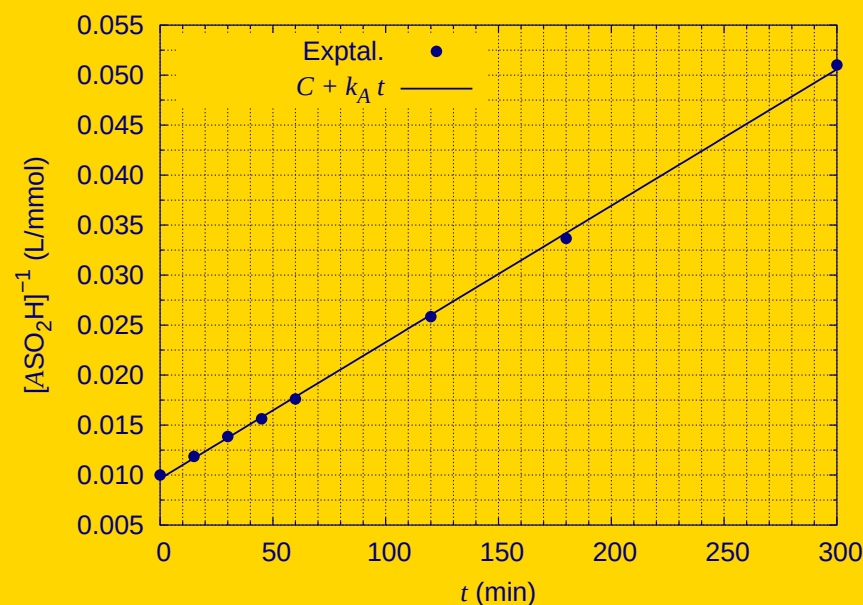
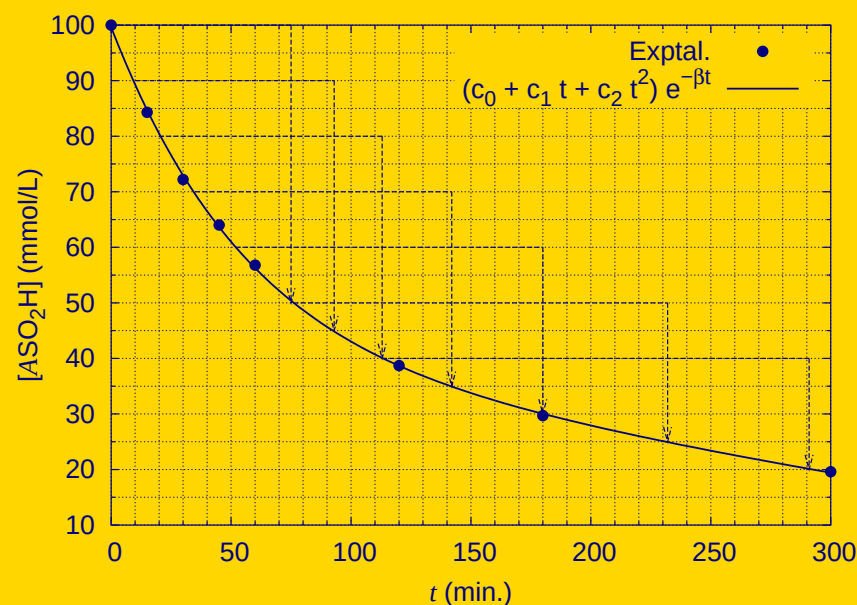
$[\text{ASO}_2\text{H}]$ (mmol/L)	100	84.3	72.2	64.0	56.8	38.7	29.7	19.6
t (min)	0	15	30	45	60	120	180	300

La representación gráfica de estos datos (Pag. 367) nos ha permitido componer la siguiente tabla de valores de $t_{1/2}$

$[\text{ASO}_2\text{H}]$ (mmol/L)	100 $\rightarrow$ 50	90 $\rightarrow$ 45	80 $\rightarrow$ 40	70 $\rightarrow$ 35	60 $\rightarrow$ 30	50 $\rightarrow$ 25	40 $\rightarrow$ 20
$t_{1/2}$ (min)	76	83	93	108	128	157	178

Los valores de $\log(t_{1/2}/\text{min})$ frente a $\log([\text{ASO}_2\text{H}]/\text{mmol L}^{-1})$ se ajustan razonablemente a una recta, de donde obtenemos $n = 1.97 \pm 0.04$, es decir, una cinética de segundo orden. Una vez identificado el orden 2, una representación de $[A]^{-1}$ frente a t debería dar una recta de pendiente $k_A = ak$. En este caso, un ajuste de mínimos cuadrados proporciona $k_A = 0.0001365(13) \text{ mmol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$.

Fig. (Izda.) Interpolación de los datos experimentales y obtención de los tiempos de semirreacción.
(Dcha.) Ajuste para la obtención de $k_A = ak$.



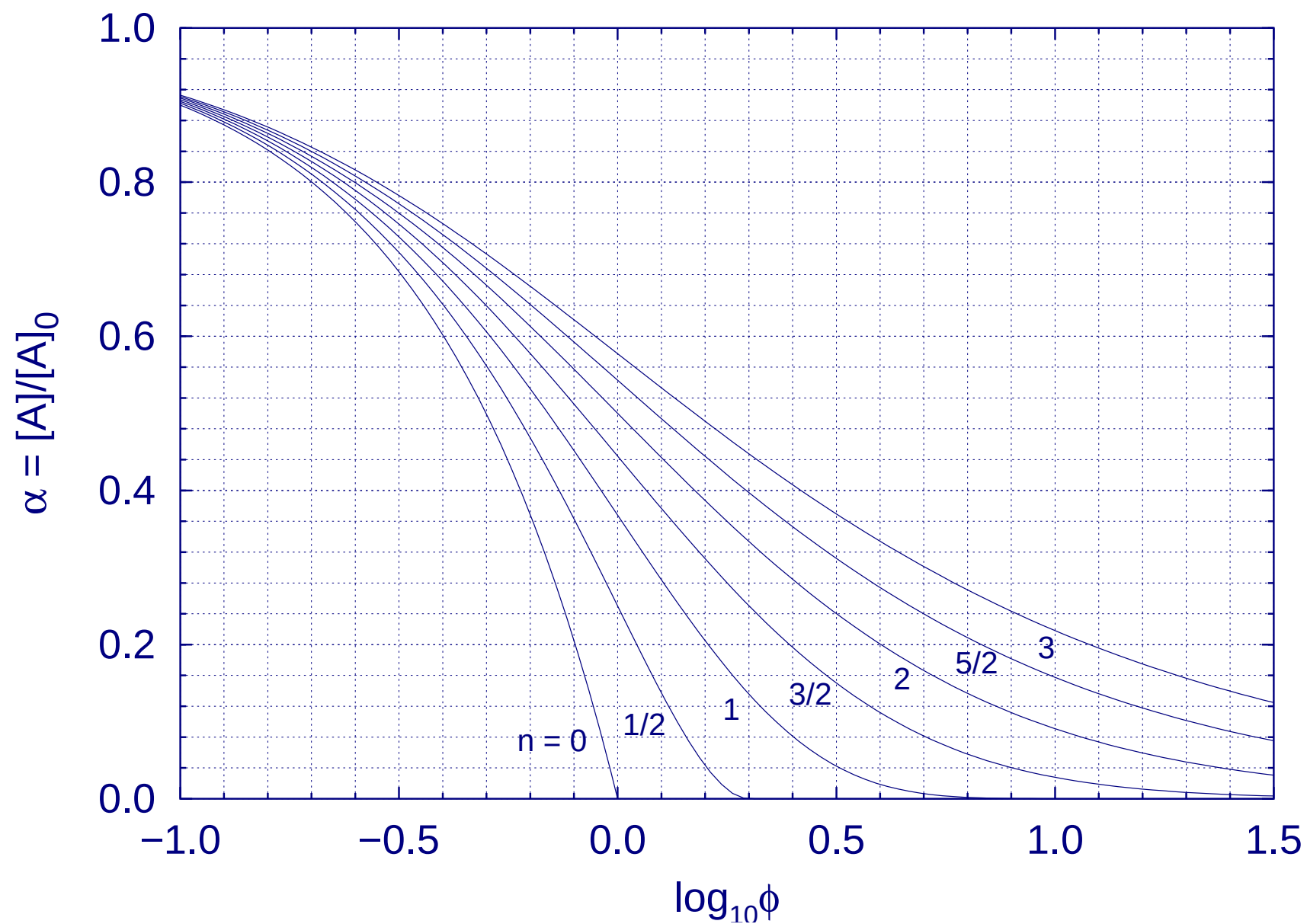
Método de Powell: También es específico de las cinéticas de la forma $v = k[A]^n$. Se define los parámetros adimensionales α y ϕ como

$$\alpha = [A]/[A]_0, \quad \text{y} \quad \phi = akt[A]_0^{n-1}. \quad (32)$$

Esto permite construir unas representaciones gráficas universales de α frente a $\log_{10} \phi$ para diferentes órdenes (véase la figura en la pag. 368), de acuerdo con las ecuaciones:

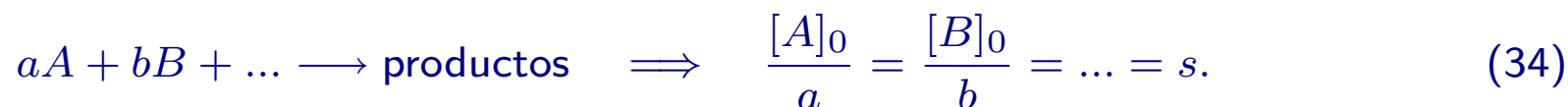
$$(\text{para } n=1): \quad \alpha = e^{-\phi}, \quad (\text{para } n \neq 1): \quad \alpha^{1-n} - 1 = (n-1)\phi. \quad (33)$$

Fig. Curvas universales de Powell.



Los datos de un experimento cualquiera permiten obtener fácilmente α , pero no ϕ . Sin embargo, $\log_{10} \phi$ y $\log_{10} t$ difieren solamente en un desplazamiento constante $C = \log_{10}(ak[A]_0^{n-1})$. Por lo tanto, si representamos los datos medidos de α frente a $\log_{10} t$ empleando la misma escala que las gráficas universales (Pag. 368), no tenemos más que desplazar horizontalmente la gráfica experimental hasta identificar el orden de la curva de Powell a la que más se parece.

Obtención del orden total: Los métodos anteriores, válidos para las cinéticas de la forma $k[A]^n$, pueden utilizarse para determinar el orden global de una reacción general del tipo $k[A]^\alpha[B]^\beta \dots$. Para ello, necesitamos realizar un experimento en el que las concentraciones iniciales de los reactivos estén en proporción a sus coeficientes estequiométricos:



De este modo, a lo largo de la reacción se mantiene

$$\frac{\xi}{V} = \frac{\Delta[A]}{-a} = \frac{\Delta[B]}{-b} = \dots \implies [A] = [A]_0 - a\frac{\xi}{V} = a\left(s - \frac{\xi}{V}\right), \quad [B] = b\left(s - \frac{\xi}{V}\right), \dots \quad (35)$$

y, en la ecuación cinética tendremos

$$\begin{aligned} v &= k[A]^\alpha[B]^\beta \dots = k \left\{ a\left(s - \frac{\xi}{V}\right) \right\}^\alpha \left\{ b\left(s - \frac{\xi}{V}\right) \right\}^\beta \dots = ka^\alpha b^\beta \dots \left(s - \frac{\xi}{V}\right)^{\alpha+\beta+\dots} \\ &= ka^\alpha b^\beta \dots \left(\frac{[A]}{a}\right)^n = k'[A]^n, \end{aligned} \quad (36)$$

de modo que la cinética de éste experimento en particular será de *pseudo* orden n en A .

Método de la velocidad inicial: El método se basa en la realización de varios experimentos en los que se mide la velocidad inicial de la reacción para diferentes concentraciones iniciales de todos los reactivos. Si v_0 es la velocidad inicial tendremos que

$$\log v_0 = \log k + \alpha \log [A]_0 + \beta \log [B]_0 + \dots \quad (37)$$

de modo que α se puede determinar fácilmente a partir de dos o más mediciones en las que se varíe $[A]_0$ manteniendo constantes las concentraciones iniciales de los restantes reactivos. Lo mismo β , etc. La determinación de la velocidad inicial es uno de los pasos delicados, pero se puede realizar midiendo $v(t)$ en los instante iniciales y extrapolando a $t = 0$ (ver J. P. Birk, *J. Chem. Educ.* **53** (1976) 704).

Método del aislamiento: Este método también se basa en realizar una secuencia controlada de experimentos. En este caso, para determinar α se parte de concentraciones iniciales $[A]_0 \lll [B]_0, [C]_0, \dots$, de manera que la concentración de todos los reactivos excepto A permanece casi constante. En ese caso:

$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta \dots \implies v = k'[A]^\alpha, \quad (38)$$

de modo que la cinética es de seudo orden α en el componente elegido.

Variación de la constante de velocidad con la temperatura. La ecuación de Arrhenius:

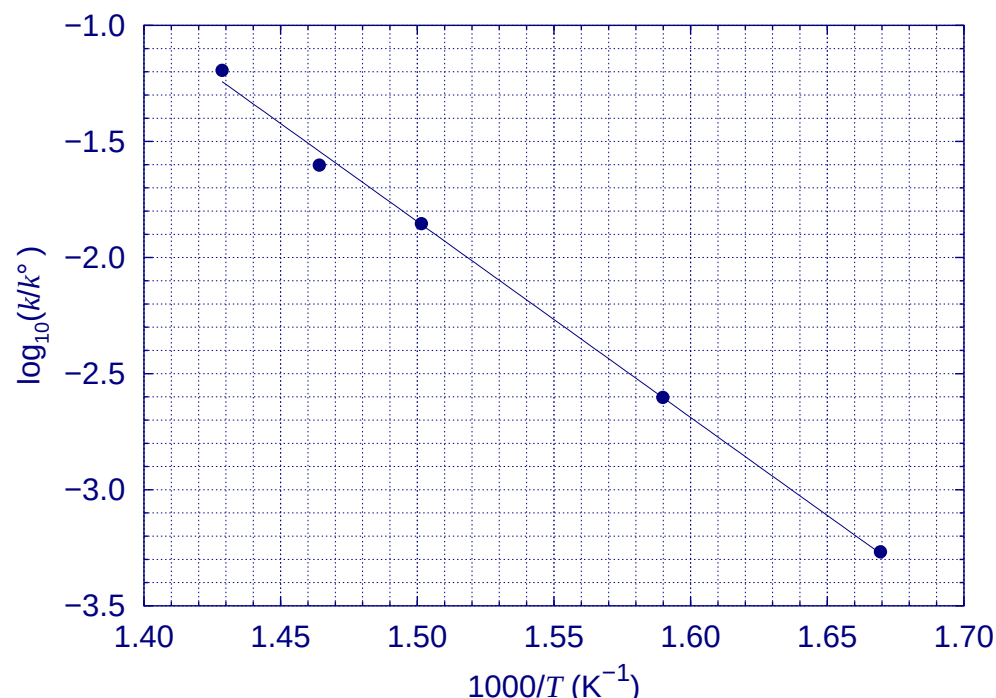


Fig. Representación de la ley de Arrhenius para la reacción $\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{HI}$. El ajuste de mínimos cuadrados proporciona $\log_{10}(A/A^\circ) = 10.81 \pm 0.35$ y $E_a = 70.2 \pm 1.9 \text{ kJ/mol}$.

Nota: Con independencia de los modelos desarrollados para explicar la ec. 39, nosotros hablaremos de la ecuación empírica que se obtiene por ajuste a los datos experimentales.

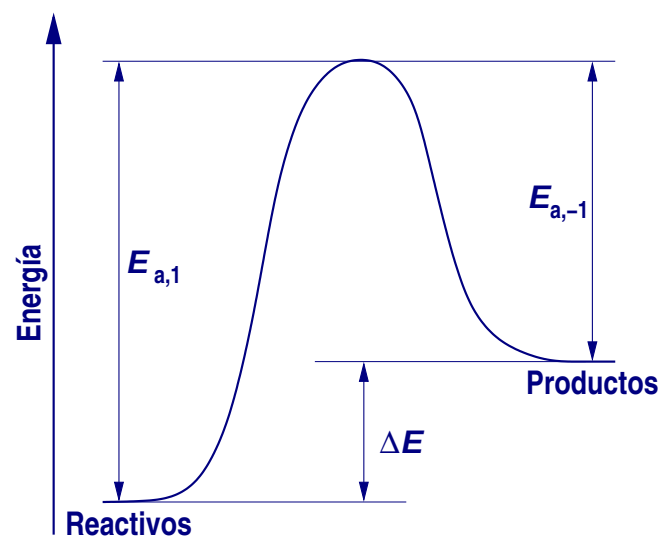
La constante de velocidad depende fuertemente de la temperatura. De manera general, a medida que T aumenta también lo hace k , siguiendo la ley exponencial

$$k(T) = A(T)e^{-E_a/RT} \quad (39)$$

conocida como **ecuación de Arrhenius**. El **factor preexponencial** A depende suavemente de la temperatura, normalmente como una potencia T^m de grado bajo. La **energía de activación** E_a toma valores del orden de las decenas de kJ/mol para los procesos químicos habituales.

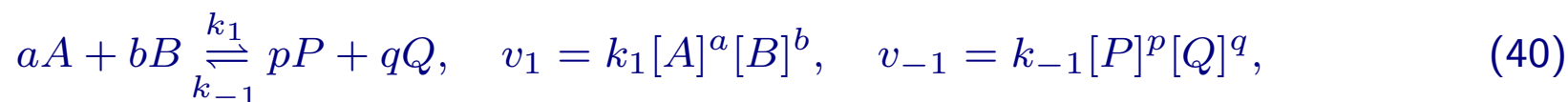
En principio, la ecuación de Arrhenius parecería ser una característica de las reacciones elementales. Sin embargo, incluso en conjuntos complejos de reacciones suele haber, aunque no siempre, una reacción limitante que determina el comportamiento global. Así, la impronta de la ecuación de Arrhenius se deja ver en numerosos procesos biológicos, como la frecuencia del chirrido de los grillos ($E_a \approx 12.2$ kcal/mol), la frecuencia del latido de una liebre en reposo ($E_a \approx 18.3$ kcal/mol entre 18 y 34°C), o la velocidad subjetiva del paso del tiempo para un grupo de voluntarios humanos ($E_a \approx 24.0$ kcal/mol en el rango 35–40°C) (ver K. J. Laidler, *J. Chem. Educ.* **49** (1972) 343). Una evidencia clara de que estamos ante un conjunto de reacciones ocurre cuando la ecuación de Arrhenius se cumple en diferentes rangos de temperatura pero con diferentes valores de la energía de activación.

La ecuación de Arrhenius fué propuesta originalmente por J. H. van't Hoff en 1884, aunque fué Svante Arrhenius quien publicó en 1889 la primera interpretación microscópica de la misma. Dicha interpretación partía de la hipótesis de que la reacción química se produce mediante la colisión de las moléculas de los reactivos. La distribución de Maxwell proporciona las velocidades moleculares. La energía de activación se explica suponiendo que las moléculas deben alcanzar una energía mínima en la colisión para lograr que la reacción se produzca. Los detalles de este modelo han progresado significativamente con el tiempo, y la mecánica cuántica ha proporcionado una minuciosa descripción de los complicados procesos que tienen lugar durante la colisión y reorganización molecular implicadas en una reacción química. Pero, aún así, la idea seminal de Arrhenius permanece en el corazón de las modernas teorías cinéticas.



De una de esas teorías, la **teoría del estado de transición (TET)** también llamada **teoría del complejo activado (TCA)**, proviene la metáfora dominante sobre la ecuación de Arrhenius en el paradigma químico actual. En el paso desde los reactivos hasta los productos se supone que la reacción transcurre a lo largo de una secuencia de pasos que siguen una determinada **coordenada de reacción**, y se supone que el sistema reactivo tiene una energía mecanocuántica bien definida en cada paso. El estado de transición ($\ddagger$) es la etapa de mayor energía a lo largo del camino, y la energía de activación está relacionada con la diferencia de energía entre el estado de transición y los reactivos.

Esta imagen permite explicar que, para una reacción elemental y para su reacción inversa existan diferentes constantes de velocidad y diferentes energías de activación:



con $E_{a1} = E_{\ddagger} - E(\text{reactivos})$ y $E_{a,-1} = E_{\ddagger} - E(\text{productos})$. Cuando la reacción alcanza el equilibrio, las velocidades de las reacciones directa e inversa se igualan y, por lo tanto,

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{A_1}{A_{-1}} e^{-\Delta E/RT} = \frac{[P]^p[Q]^q}{[A]^a[B]^b} = K_c(T), \quad (41)$$

donde $\Delta E = E(\text{productos}) - E(\text{reactivos})$ y K_c es la constante de equilibrio. Tomando neperianos obtenemos

$$\ln \frac{K_c(T)}{K_c(\infty)} = -\frac{\Delta E}{RT}, \quad (42)$$

que muestra la misma forma de la ecuación de van't Hoff para la constante de equilibrio. De hecho, van't Hoff se sirvió de estos argumentos para proponer en 1884 la ecuación original de la velocidad de reacción.

Finalmente, dado el elevado número de teorías cinéticas que dan lugar a una ecuación similar a la ecuación de Arrhenius, es muy fácil hallar una cierta confusión entre las diferentes formas que pueden tomar A y E_a en todos estos modelos. Puesto que las teorías cinéticas no forman parte del programa de esta asignatura, la ecuación de Arrhenius es, para nosotros, puramente empírica, y los datos experimentales deben establecer el valor y la dependencia de A y E_a .

Sistemas no ideales: Hemos establecido al comenzar la lección que estábamos examinando sistemas ideales. De acuerdo con la termodinámica clásica, la forma funcional del potencial químico, las constantes de equilibrio, etc, se mantienen al pasar de sistemas ideales a no ideales si la concentración se sustituye por la actividad. O, si se prefiere, la presión parcial por la fugacidad en el caso de los gases.

¿Cómo afecta ésto a la ecuación cinética? La ecuación de velocidad en sistemas no ideales adopta la forma siguiente:

$$v = kY a_A^\alpha a_B^\beta \dots \quad (43)$$

donde Y es una función que puede depender de la temperatura, presión e incluso concentraciones, y a_i es la actividad de la especie X_i . Haciendo uso de los coeficientes de actividad podemos escribir también

$$v = kY\gamma_A^\alpha\gamma_B^\beta\dots[A]^\alpha[B]^\beta\dots = k_{\text{ap}}[A]^\alpha[B]^\beta\dots \quad (44)$$

donde k_{ap} es una constante de velocidad aparente que, a diferencia de la constante de velocidad de los sistemas ideales, depende de T , p y las concentraciones de los componentes de la reacción.

Ejercicios

- **Nota:** El programa gnuplot (que se distribuye gratuitamente en <http://www.gnuplot.info/>) puede resultar de gran ayuda en la realización de los problemas, merced a su capacidad para realizar gráficos y hacer ajustes de mínimos cuadrados con funciones de todo tipo.
1. En cinética en fase gaseosa algunas veces se usa la presión en lugar de la concentración en las ecuaciones cinéticas. Supongamos que para la reacción $aA \rightarrow \text{productos}$ se encuentra que $-a^{-1}dp_A/dt = k_p p_A^n$, siendo k_p una constante y p_A la presión parcial de A . (a) Demuestra que $k_p = k(RT)^{1-n}$, siendo k la constante cinética en términos de concentraciones. (b) ¿Es válida esta relación para cualquier reacción de orden n ? (c) Calcula k_p para una reacción en fase gaseosa con $k = 2.00 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, a 400 K.
 2. La constante de velocidad de la reacción en fase gaseosa $2\text{NO}_2 + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2\text{F}$ vale $k = 38 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, a 27°C. La reacción es de primer orden en NO_2 y F_2 . Calcula el número de moles de NO_2 , F_2 y NO_2F presentes después de 10.0 s, si se mezclan 2.00 mol de NO_2 con 3.00 mol de F_2 en un recipiente de 400 dm³ a 27°C.

3. Sea una reacción $A + B \longrightarrow C$ que transcurre de acuerdo con una cinética $1 + 1$. En el curso de un experimento realizado con unas concentraciones iniciales de reactantes $[A]_0 = 31,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[B]_0 = 21,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ y $[C]_0 = 0$, se han medido las siguientes concentraciones de producto como función del tiempo. Determina la constante cinética del proceso.
4. En la descomposición de $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ (especie A) a 777 K, el tiempo necesario para que $[A]_0$ se reduzca a $0.69 [A]_0$, en función de $[A]_0$, es:

$[A]_0 \text{ (} 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{)}$	8.13	6.44	3.10	1.88
$t_{0.69} \text{ (s)}$	590	665	900	1140

Calcula el orden de la reacción y $k_A = ak$, suponiendo que $d[A]/dt = -k_A[A]^n$.

5. En el instante $t = 0$, se introdujo butadieno en un recipiente vacío a 326°C , siguiéndose a continuación la reacción de dimerización $2\text{C}_4\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{12}$ por medidas de presión. Se obtuvieron los datos recogidos en la tabla siguiente. Calcula el orden de reacción, usando el método del tiempo fraccionario, y evalúa la constante de velocidad, suponiendo que $v = k[\text{C}_4\text{H}_6]^n$.

$t \text{ (s)}$	0	367	731	1038	1751	2550	3652	5403	7140	10600
$P \text{ (torr)}$	632.0	606.6	584.2	567.3	535.4	509.3	482.8	453.3	432.8	405.3

6. En la reacción $A + B \rightarrow C + D$, cuya ecuación cinética es de la forma $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$, un experimento con $[A]_0 = 400 \text{ mmol dm}^{-3}$ y $[B]_0 = 0.400 \text{ mmol dm}^{-3}$ dio los resultados siguientes:

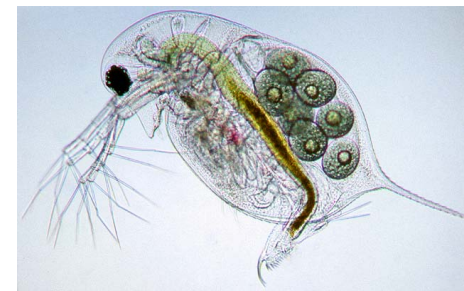
t/s	0	120	240	360	∞
$[C]/(\text{mmol dm}^{-3})$	0	0.200	0.300	0.350	0.400

y un experimento con $[A]_0 = 0.400 \text{ mmol dm}^{-3}$ y $[B]_0 = 1000 \text{ mmol dm}^{-3}$, los siguientes:

$10^{-3}t/s$	0	69	208	485	∞
$[C]/(\text{mmol dm}^{-3})$	0	0.200	0.300	0.350	0.400

Determinar la ecuación cinética y la constante de velocidad.

- La constante de velocidad de una reacción resulta ser el doble a 30°C que a 20°C . Calcula la energía de activación.
- El corazón de la pulga de agua *Daphnia longispina* realiza un número fijo de latidos antes de que la pulga fallezca de muerte natural. La vida de la pulga es el doble a 15°C que a 25°C . Determina la energía de activación de la reacción que controla el ritmo de latido cardíaco de la pulga.
- El valor de la constante cinética para la reacción en fase gaseosa $\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{HI}$ se ha medido a varias temperaturas obteniéndose los valores de la tabla siguiente. Determina A y E_a .



$k (10^{-3} \text{ L/mol/s})$	0.54	2.5	14	25	64
$T (\text{K})$	599	629	666	683	700