

1. Introducción

La primera cuestión que se presenta en el estudio de la transformación química de la materia es la de saber si el sistema considerado es susceptible de evolucionar. Hasta ahora sólo hemos dado una respuesta desde el punto de vista termodinámico. Así, por ejemplo, una mezcla de agua oxigenada y permanganato potásico, que reacciona espontáneamente, constituye un sistema termodinámicamente inestable. En cambio, la mezcla de anhídrido carbónico y agua no es susceptible de reaccionar en condiciones normales, por lo que constituye un sistema termodinámicamente estable. Entre ambas situaciones extremas se presentan, a menudo, situaciones tales como la constituida por una mezcla gaseosa de metano y oxígeno, que no reacciona si no se inicia la reacción mediante una chispa eléctrica. Este último caso constituye un ejemplo de lo que en termodinámica conocemos como sistema metaestable. No siempre es posible decidir experimentalmente si un sistema que no evoluciona es estable o metaestable. Es el estudio termodinámico el que permite, en principio, determinar si un sistema se encuentra en estado de equilibrio verdadero (estado de equilibrio estable) o falso (estado de equilibrio metaestable).

Precisando la inestabilidad relativa de los estados inicial y final de la reacción, la termodinámica permite determinar no sólo si el sistema es susceptible de evolucionar, sino también cual es el límite de esta evolución. La termodinámica permite decidir si los intentos para llevar a cabo una determinada reacción están justificados o no.

En su aplicación a las reacciones reales, la termodinámica química requiere el conocimiento de datos termodinámicos relativos a las sustancias reaccionantes y a aquellas susceptibles de ser obtenidas como productos de la reacción. El principio motor de una reacción puede ser resumido en dos importantes criterios:

- El primer criterio ya fue establecido por Berthelot y según el cual, un sistema químico tiende a evolucionar de tal manera que libere la mayor cantidad posible de calor. En el lenguaje termodinámico moderno decimos que una variación negativa de la entalpía es favorable a la reacción. A escala “molecular” esto significa que los “enlaces” que se forman al constituirse los productos son más fuertes que los que se destruyen en la desaparición de los reactivos. Ahora bien, todas las reacciones exotérmicas no son, ni con mucho, completas. Así, por ejemplo, la síntesis del amoníaco a partir de hidrógeno y nitrógeno, o la del metanol a partir del óxido de carbono e hidrógeno, no muestran ninguna tendencia a producirse de manera significativa en condiciones normales de presión y temperatura; más bien se observa lo contrario, una cierta tendencia a la descomposición. Por ello, resulta evidente que el principio motor de un proceso químico exige un segundo criterio, distinto al carácter exotérmico del proceso, que debe ser tenido en cuenta simultáneamente con el anterior.
- El segundo criterio constitutivo del principio motor de los procesos químicos es lo que empezó conociéndose como la “regla de la volatilidad”, según la cual un sistema químico evoluciona en el sentido en que se liberen el número máximo

posible de moléculas gaseosas. Hoy día es inmediato reconocer el criterio de máximo incremento de entropía como fundamentación de la antigua regla de la volatilidad.

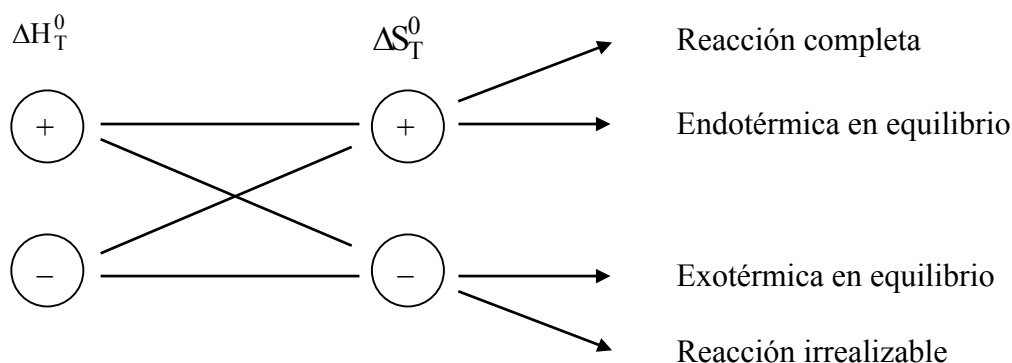
Los dos criterios anteriores, constitutivos del principio motor, pueden influir en el mismo sentido o en sentidos opuestos. En el primer caso, la reacción será, desde el punto de vista termodinámico, fácil y completa si los dos criterios actúan en sentido favorable, o bien será imposible si ambos criterios actúan en sentido desfavorable. En el segundo caso, cuando los dos criterios se contrarrestan, se llega a una situación de equilibrio más o menos avanzada, según su importancia relativa.

De acuerdo con nuestros conocimientos termodinámicos actuales, sabemos que

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 = -RT \ln K$$

Un valor negativo de ΔH_T^0 y uno positivo de ΔS_T^0 es lo ideal para que K tenga un valor grande y, por tanto, la reacción sea completa. En cambio, un valor positivo de ΔH_T^0 y uno negativo de ΔS_T^0 conlleva un valor muy pequeño de K y la reacción resulta irrealizable.

Podemos considerar gráficamente las distintas posibilidades que pueden presentarse



De acuerdo con el anterior esquema, una reacción exotérmica acompañada de un aumento de entropía será prácticamente completa, mientras que otra endotérmica con disminución de entropía será irrealizable. Cuando los incrementos de entalpía y de entropía son del mismo signo (positivos o negativos ambos) dependerá de su importancia relativa para que la situación de equilibrio que se alcance esté más o menos desplazada hacia la formación de productos.

La termodinámica química permite determinar si una reacción es posible, en qué condiciones experimentales conviene realizarla y, fijadas éstas, cual será el grado de conversión máximo que se puede esperar. También nos da la cantidad de calor, y eventualmente la de trabajo mecánico, que el sistema suministrará o deberá absorber para conseguir la transformación deseada.

Por el contrario, y éstas son sus limitaciones, la termodinámica química no da información acerca del "camino" que el sistema reactivo debe recorrer para pasar de los reactivos a los productos (es decir, de su "mecanismo") ni de la "rapidez" con la que se

producirá el proceso químico (el tiempo no es una variable que aparezca en la termodinámica del equilibrio). Asimismo, cuando la transformación química implica una cascada de reacciones consecutivas, la termodinámica no indica tampoco en qué etapa se detendrá ni en qué proporción se realizará un determinado proceso cuando se presenten simultáneamente varias opciones de reacción.

Este último párrafo, que constituye las limitaciones de la termodinámica, son precisamente los objetivos esenciales de la cinética química. Desde un punto de vista técnico, la cinética química encuentra su aplicación en la concepción y cálculo del reactor químico que tiene por objeto realizar la transformación química en las mejores condiciones posibles.

Cuando una reacción ya ha sido estudiada desde el punto de vista termodinámico, y se ha comprobado su viabilidad, la siguiente etapa consiste en su estudio cinético. Este último requiere dar respuesta a los siguientes problemas:

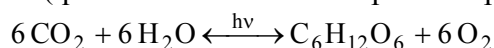
a) Encontrar la forma adecuada para activar la reacción. La necesidad de activar las reacciones químicas aparece, en primer lugar, por la existencia de numerosos sistemas metaestables aparentemente estables, pero capaces de evolucionar con el estímulo adecuado. Además, con cierta frecuencia nos encontramos con reacciones que dependiendo del tipo de activación empleado conducen a unos u otros productos. Por tanto, en estos casos, una activación selectiva puede conducirnos a los productos deseados, impidiendo la aparición de productos no deseados.

Podemos considerar distintas formas de activar una reacción. Por ejemplo,

a.1. *Activación térmica.* La elevación de la temperatura tiene como resultado la exaltación de la agitación térmica intermolecular e intramolecular, lo cual favorece la ruptura y formación de enlaces. Si bien una elevación de temperatura tiene una influencia favorable en la velocidad de reacción, no hay que olvidar que también influye en la constante de equilibrio, y a no ser que la reacción sea endotérmica, un aumento de T implicará una disminución de la constante de equilibrio K (lo cual no es deseable).

a.2. *Activación catalítica.* Las limitaciones y poca selectividad de la activación térmica conducen a investigar medios de activación más eficaces. Uno de ellos es el empleo de un catalizador. Los catalizadores no se consumen en la reacción y su labor no implica ninguna aportación de energía al sistema químico. La presencia del catalizador tiene como único efecto activar la transformación química sin modificar el estado de equilibrio predicho por la termodinámica. Digamos, para entendernos, que el catalizador provee un camino de reacción para el que se requiere una débil energía de activación (lo cual posibilita que la velocidad sea grande). Además, la acción del catalizador sobre la selectividad de la transformación es tan importante, en algunos casos, como su influencia en la mejora de la velocidad.

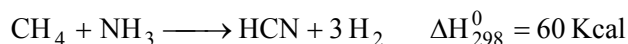
a.3. *Activación fotoquímica.* Ciertos sistemas químicos son capaces de reaccionar cuando se les somete a la acción de la luz. Esto permite activar uno de los reactivos, el causante de la absorción luminosa. La energía luminosa participa en la función clorofílica de las plantas (quizá la reacción más importante para los seres vivos):



esta reacción no es favorable desde el punto de vista termodinámico, ya que es endotérmica y lleva consigo una disminución de entropía. A pesar de ello se realiza porque el sol aporta la energía luminosa $h\nu$, y la disminución de entropía “local” está

compensada por el aumento de la misma que tiene lugar en los complejos procesos que se desarrollan en el sol.

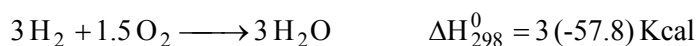
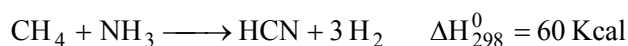
a.4. *Activación por inducción.* En este caso una reacción auxiliar puede proporcionar la energía necesaria para que un sistema evolucione. Así, la síntesis del HCN a partir de metano y amoníaco presenta, debido a su carácter fuertemente endotérmico, una constante de equilibrio cuyo valor excluye la posibilidad de una realización práctica directa.



en cambio, en presencia de oxígeno es posible la síntesis del cianuro de hidrógeno



ésta última reacción se puede considerar como suma de los siguientes procesos



en donde el segundo proceso es el motor o inductor de la formación del HCN.

a.5. *Activación eléctrica.* Bajo esta expresión se agrupan dos tipos de fenómenos distintos, según si la corriente eléctrica actúa en un medio ionizado (este es el caso de los procesos electrolíticos) o simplemente se hace saltar una chispa o descarga eléctrica para iniciar una combustión.

b) Delimitación de la fase o interfase donde se produce la reacción. A primera vista esta cuestión puede parecer simple y sin notables consecuencias, pero es el origen de una importante serie de dificultades con la que se encuentra el experimentalista en el laboratorio e incluso en su extrapolación hasta la escala industrial. Una reacción que ha tenido lugar de modo uniforme en una sola fase se denomina homogénea, si no es así, se dice que la reacción es heterogénea.

c) Identificación de las formas activas. La ruptura y la formación de enlaces que acompaña a toda reacción química se realizan a través de una gran variedad de procesos en los que intervienen diferentes formas intermedias activas. La naturaleza de las formas activas de la reacción determina la elección del medio más propicio para su formación (medio polar como es el medio acuoso o un medio apolar).

2. Concepto de reacción, mecanismo y molecularidad

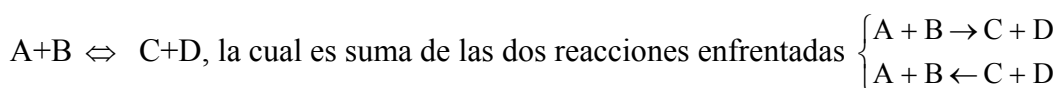
– Por **reacción** entendemos el proceso químico, simple o complejo en su detalle, por el cual los reactivos constituyentes de un determinado sistema reactivo se transforman, en una proporción fija y definida, en un sistema de productos relacionados estequiométricamente.

Podemos clasificar las reacciones en la siguiente forma:

a) *Reacciones aisladas*. Transformación química en la que, aparte de las formas fugaces que tan solo son detectables mediante técnicas especiales, únicamente aparece un único sistema de productos. Son del tipo $v_A A + v_B B + \dots \rightarrow v_P P + v_Q Q + \dots$.

b) *Reacciones compuestas*. Son aquellas transformaciones en las que transitoriamente, o al final de la reacción, aparecen varios sistemas de productos. Podemos distinguir los siguientes casos

b1) *reacciones reversibles* (también llamadas opuestas o equilibradas). La transformación viene limitada por un equilibrio químico que constituye el estado final de la misma. Este estado de equilibrio, que puede ser alcanzado ya sea partiendo de los reactivos como de los productos, resulta de la igualdad de las velocidades de las dos reacciones opuestas. Podemos simbolizarlas como



Como puede observarse, tenemos dos sistemas de productos: C+D como productos de la reacción directa y A+B como productos de la reacción inversa.

b2) *Reacciones paralelas irreversibles*. Son aquellas que se transforman simultáneamente en varias direcciones. Podemos distinguir

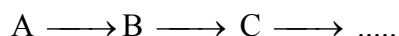
b2.1) *Reacciones gemelas*. Si tienen en común los mismos reactivos



b2.2) *Reacciones concurrentes o competitivas*. Cuando los reactivos no son todos comunes, estableciéndose, por tanto, una competencia entre los reactivos no comunes para la transformación de los reactivos comunes. Simbólicamente:



b3) *Reacciones consecutivas*. Conjunto de transformaciones químicas tal que el producto de una etapa es el reactivo de la etapa siguiente



c) *Reacción supercompuesta*. Cuando en la transformación química intervienen simultáneamente dos o más reacciones del tipo b.

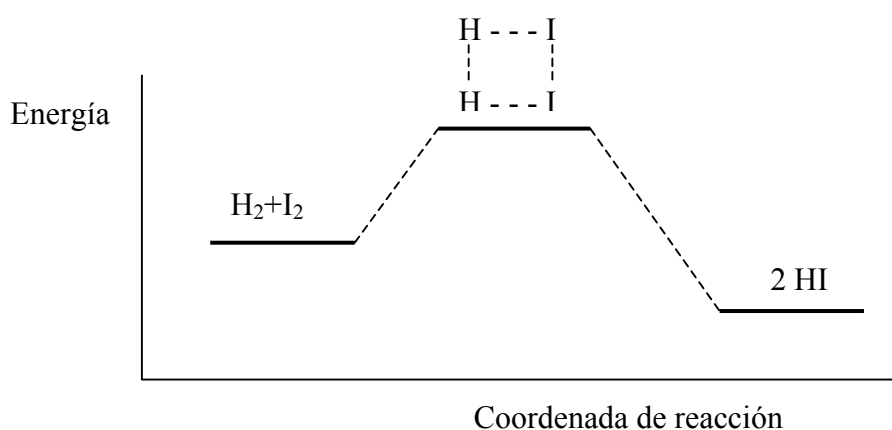
– Por **mecanismo de una reacción** entendemos el proceso detallado (o conjunto de reacciones elementales) por medio del cual los reactivos se transforman en productos.

El establecimiento o determinación del mecanismo de una cierta reacción suele ser un proceso experimental complicado y exige cierto grado de ingenio para la interpretación de los datos cinéticos obtenidos. A menudo puede ocurrir que nos encontremos con más de un mecanismo compatible con los datos cinéticos obtenidos por vía experimental. En estas circunstancias el análisis cinético es insuficiente para inclinarnos por una u otra opción.

El mecanismo de reacción nunca es obtenible a partir de la simple inspección de la estequiometría del proceso. Así, podemos encontrarnos con situaciones tan diferentes como

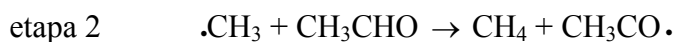
a) Reacción entre el H_2 y el I_2 para dar HI: $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$

En este caso el mecanismo consta de una sola etapa que coincide con la reacción global o estequiométrica especificada anteriormente. Se trata de una reacción elemental, es decir una reacción que tiene lugar en un solo acto. En ella una molécula de H_2 “choca” contra una de I_2 formando un aducto o complejo intermedio de vida muy efímera y energía alta, a partir del cual se forman los productos. Esquemáticamente,



b) Descomposición térmica del acetaldehído para dar CH_4 y CO : $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$

Cada molécula de acetaldehído no se rompe en un paso sencillo para dar una molécula de metano y una de monóxido de carbono. Es decir, la reacción no tiene lugar en una sola etapa. Los resultados cinéticos son consistentes con un mecanismo que propone que la molécula de acetaldehído se descompone primero en un radical metilo y un radical formilo¹. Acto seguido se produce el ataque del radical metilo al acetaldehído dando el radical acetilo ($CH_3CO\cdot$) que a su vez se rompe regenerando el radical metilo. El mecanismo es, por tanto, el siguiente:



¹ Un radical es una especie neutra que posee un electrón desapareado (que simbolizaremos mediante un punto). En este caso, el enlace covalente que une los dos C del acetaldehído se rompe homolíticamente (cada carbono se lleva el electrón con que participó en el enlace dando, de esta forma, las especies radicalarias $\cdot CH_3$ y $\cdot CHO$).

Cada una de las tres etapas del mecanismo anterior constituye una reacción elemental porque transcurre en un solo acto.

No debemos confundir el concepto de reacción elemental con el de reacción aislada.

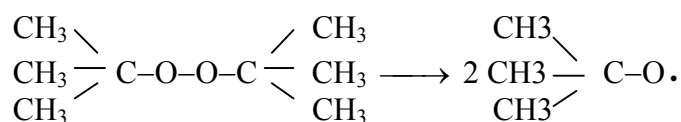
Una reacción elemental es cada uno de los procesos simples que integran un determinado mecanismo de reacción y, en cambio, una reacción aislada puede ser compatible con un mecanismo integrado por una sola reacción elemental (por ejemplo la reacción entre I_2 y H_2 para dar $2 HI$) o puede ser compatible con un esquema de reacción integrado por varias reacciones elementales (como la reacción anterior ejemplificada en el apartado b), $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$).

Un concepto asociado única y exclusivamente a las reacciones elementales es el concepto de **molecularidad**. La molecularidad de una reacción química elemental (aquella que se produce en un solo acto) se define como el número de moléculas de reactivo que intervienen en ella. Dado que una reacción química elemental debe producirse por el “choque” de las especies químicas reactivas, es poco probable que en un instante determinado se encuentren más de tres moléculas; por ello las reacciones elementales pueden ser monomoleculares, bimoleculares y trimoleculares. Son muy raros los casos en que la molecularidad es 4.

- *Reacción elemental monomolecular.* Una reacción de este tipo implica una sola molécula de reactivo y es una isomerización ($A \rightarrow B$) o una descomposición ($A \rightarrow B+C$).
- *Reacción elemental bimolecular.* En estas reacciones dos moléculas de reactivo, iguales o diferentes, se combinan para dar un solo producto o un número de moléculas de producto. O bien son reacciones de asociación ($A+B \rightarrow AB$, $2A \rightarrow A_2$) o bien reacciones de canje ($A+B \rightarrow C+D$, $2A \rightarrow C+D$).
- *Reacción elemental trimolecular.* No son muy frecuentes ya que implican la colisión simultánea de tres moléculas para dar uno o varios productos ($A+B+C \rightarrow \text{productos}$).

Para terminar este apartado vamos a ver una serie de **criterios que debe cumplir cualquier mecanismo de reacción**:

- a) *Consistencia con los resultados experimentales.* Es fácil proponer un mecanismo para una reacción cuando se dispone de muy poca información acerca de la misma. En tales casos es difícil probar o desechar dicho mecanismo. Sin embargo, a medida que se van obteniendo más datos experimentales, resulta más difícil encontrar un mecanismo que satisfaga todos los resultados conocidos.
- b) *Viabilidad energética.* Cuando ocurre una reacción de descomposición, es el enlace más débil de la molécula el que se rompe. Así en la descomposición del peróxido de dibutilo terciario, $(CH_3)_3COOC(CH_3)_3$, es el enlace O-O el que se rompe inicialmente dando dos radicales butoxilo terciario, $(CH_3)_3CO\cdot$.



En un mecanismo en el que están implicados átomos o radicales libres, aquel proceso que sea exotérmico, o el menos endotérmico, es muy probable que sea un paso importante² en la reacción.

- c) *Principio de reversibilidad microscópica*. Este principio establece que en el caso de una reacción elemental, la reacción inversa ocurre por el mismo camino pero en sentido opuesto. En consecuencia no es posible incluir en un mecanismo de reacción ningún paso que no pueda tener lugar si la reacción se invirtiera. Por ejemplo, en la descomposición térmica del peróxido de dibutilo terciario, no es posible postular el paso inicial como $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow 6 \text{CH}_3\cdot + 2 \text{CO}$, dado que el paso inverso no puede tener lugar (se trataría de una reacción elemental con molecularidad 8). Dado que las etapas elementales de un mecanismo de reacción son monomoleculares, bimoleculares o a lo sumo trimoleculares, cualquier mecanismo propuesto no debe contener etapas (elementales) que den lugar a más de tres moléculas de producto.
- d) *Consistencia con reacciones análogas*. En principio (solo en principio porque esto no siempre es así) parece razonable esperar que los mecanismos propuestos para reacciones semejantes deben coincidir. Esta es una regla que hay que tomarla con muchas reservas ya que tiene muchas excepciones.

3. Velocidad de reacción, ecuación de velocidad y órdenes parcial y global

A la hora de definir la velocidad de reacción, la primera cosa que hay que tener clara es su estequiometría, ya que la rapidez con que se consumen los reactivos y se forman los productos se encuentran relacionadas a través de los coeficientes estequiométricos.

Para una reacción química general,

$$\sum_i \nu_i X_i = 0 \quad \text{donde } \nu_i \begin{cases} > 0 & \text{si } i \text{ es producto} \\ < 0 & \text{si } i \text{ es reactivo} \end{cases}$$

los moles de reactivos y productos están relacionados con el grado de conversión según

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi \quad (11.1)$$

donde n_i^0 es el número de moles iniciales de la especie química i (reactivo o producto) y ξ es el grado de avance de la reacción (magnitud extensiva).

Derivando (11.1) respecto del tiempo se tiene

$$\frac{dn_i}{dt} = \nu_i \frac{d\xi}{dt} \quad (11.2)$$

A la cantidad $\frac{d\xi}{dt}$ se le denomina velocidad de conversión y es, al igual que ξ , una magnitud extensiva. Si representamos por V dicha velocidad, a partir de su definición y de (11.2), se tiene

$$V = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (11.3)$$

² Téngase en cuenta que cada etapa de un mecanismo de reacción es una reacción elemental que transcurre en un solo acto mediante la colisión de los reactivos implicados. Por tanto, si una etapa es muy endotérmica, la colisión debe ser muy violenta para que, al menos, proporcione la energía requerida.

De (11.3) se infiere que V , definida de esta forma, siempre es una cantidad positiva y es independiente de la especie química i (reactivo o producto) a la cual esté referida.

De acuerdo con la definición de concentración molar: $c_i = \frac{n_i}{V_{ol}} \rightarrow n_i = c_i V_{ol}$. Llevando esta última expresión a (11.3) se tiene

$$V = \frac{1}{v_i} \frac{d(c_i V_{ol})}{dt} = \frac{V_{ol}}{v_i} \frac{dc_i}{dt} + \frac{c_i}{v_i} \frac{dV_{ol}}{dt} \quad (11.4)$$

Dividiendo la expresión (11.4) por el volumen obtenemos una velocidad de conversión específica (velocidad por unidad de volumen) que es lo que consideramos **velocidad de reacción v** :

$$v = \frac{V}{V_{ol}} = \frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt} + \frac{1}{v_i} \frac{c_i}{V_{ol}} \frac{dV_{ol}}{dt} \quad (11.5)$$

Si el volumen del sistema reactivo permanece constante, la velocidad de reacción queda reducida a

$$\boxed{v = \frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt}} \quad (11.6)$$

En el curso de una reacción química, las concentraciones de reactivos y productos varían con el tiempo, cambiando también las propiedades del sistema. La velocidad de reacción se calcula midiendo el valor de cualquier propiedad adecuada que pueda relacionarse con la composición del sistema como una función del tiempo. La propiedad escogida debe ser de fácil medición y debe variar, en el transcurso de la reacción, lo suficiente como para poder hacer una distinción precisa entre las diversas composiciones del sistema a medida que transcurre el tiempo. La propiedad elegida depende de cada reacción, Wilhelmy (1850) calculó la velocidad de inversión de la sacarosa (reacción de isomerización: sacarosaL \rightarrow sacarosaD) midiendo el cambio con el tiempo del ángulo de rotación de un rayo de luz polarizada en el plano que pasa a través de una solución de azúcar.

Existen muchos métodos para seguir una reacción con el tiempo. Algunos son: cambios en la presión, cambios en el PH, cambios en el índice de refracción, cambios en la conductividad térmica, cambios en la absorbancia de una disolución, cambios en la resistencia eléctrica, etc.

La velocidad de reacción será función de la temperatura, la presión y las concentraciones c_i de las distintas especies químicas que participan en la reacción. La velocidad de reacción también puede depender de las concentraciones c_x de especies químicas tales como catalizadores o inhibidores que pueden no aparecer en la reacción global.

La ley de velocidad es precisamente esa expresión que relaciona la velocidad con todas las variables de las cuales depende, es decir, $v = \frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt} = f(T, P, c_i, c_x)$.

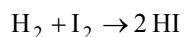
En ciertos casos (**cinéticas sencillas**) la ley de velocidad tiene la forma

$$\boxed{v = \frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt} = k c_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma \dots} \quad (11.7)$$

donde c_A , c_B , c_C , ... representan las concentraciones de las especies químicas participantes y k , α , β , γ , ... son constantes. La constante k es la llamada **constante de velocidad de la reacción**, o la velocidad específica de la reacción, ya que k coincide con la velocidad v si todas las concentraciones son la unidad. En general la constante de velocidad depende de la temperatura y de la presión y está definida como positiva siempre. Las constantes α , β , γ , ... son los **órdenes de la reacción** respecto de, respectivamente, las especies químicas A, B, C, El **orden global de la reacción** es la suma $\alpha + \beta + \gamma + \dots$.

Las reacciones químicas elementales, es decir, aquellas que transcurren en un solo acto, tienen (siempre) leyes de velocidad del tipo (11.7). En estos casos los órdenes de la reacción respecto de los reactivos implicados coinciden con los coeficientes estequiométricos y el orden global con la molecularidad del proceso.

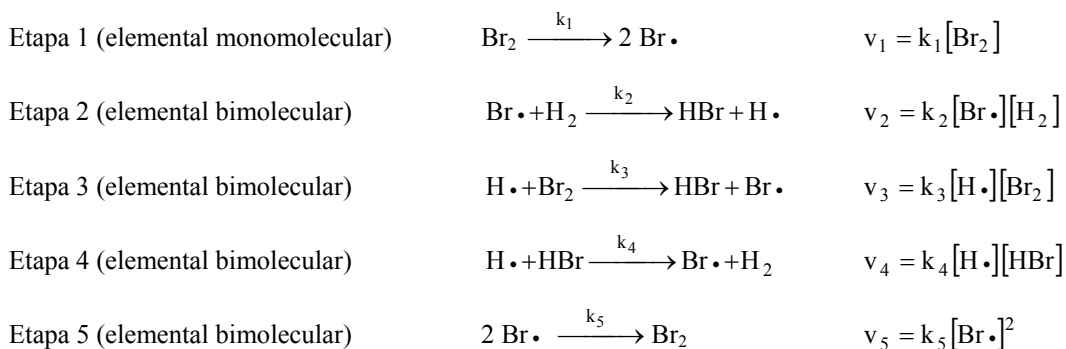
Así, por ejemplo, la reacción entre el hidrógeno y el yodo (la cual, como ya hemos visto, es una reacción que transcurre en un solo acto)



es una reacción elemental bimolecular, con lo que

$$v = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = k [\text{H}_2][\text{I}_2]$$

En cambio, la reacción entre el H_2 y el Br_2 para dar bromuro de hidrógeno, $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr}$, en fase gaseosa y a temperaturas comprendidas entre 200 °C y 300 °C, fue estudiada por Bodenstein y Lind en 1906, demostrando que la reacción no era elemental, sino más bien, transcurría mediante el siguiente mecanismo en cadena:



La etapa 1 es la de iniciación, las etapas 2 y 3 son las de propagación (la suma de éstas da la reacción global), la etapa 4 es la inversa de la 2 y se trata de una inhibición, finalmente, la etapa 5 es la de terminación de la cadena.

Puede observarse que en las 5 etapas del mecanismo anterior las leyes de velocidad de cada una de ellas se ajustan a la expresión (11.7), coincidiendo los órdenes parciales con los coeficientes estequiométricos y siendo el orden global igual a la molecularidad de la etapa.

Bodenstein y Lind obtuvieron, experimentalmente, para la reacción $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr}$, la siguiente ley de velocidad

$$v = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k'([\text{HBr}]/[\text{Br}_2])}$$

que, como fácilmente puede concluirse, no se ajusta a la cinética sencilla dada por la expresión (11.7).

Salvo que tengamos la certeza de que una reacción es elemental, la ley de velocidad nunca podrá obtenerse de la estequiometría de la reacción, siempre será fruto de un estudio experimental que en algunos casos puede ser muy laborioso.

Puede ocurrir que una reacción aislada tal como $A+B \rightarrow C+2 D$ no sea elemental y tenga, en cambio, una cinética coincidente con la estequiometría. Cuando ello ocurre es, generalmente, como consecuencia de lo que se llama una degeneración. Por ejemplo, imaginemos que la hipotética reacción anterior tuviera una ley de velocidad experimental dada por

$$v = k_1 \frac{[A][B]}{k_2 + k_3[B]}$$

si k_2 fuera mucho mayor que el producto $k_3 [B]$, la anterior ley de velocidad degeneraría en la expresión

$$v \cong \frac{k_1}{k_2} [A][B] = k [A][B] \quad \text{siendo } k=k_1/k_2.$$

Para terminar este apéndice vamos a ver algunos ejemplos de reacciones aisladas y sus correspondientes leyes de velocidad experimentales:

- | | | |
|----|---|--|
| 1) | $2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$ | $v = k [N_2O_5]$ |
| 2) | $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ | $v = k [NO]^2 [O_2]$ |
| 3) | $CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO$ | $v = k [CH_3CHO]^{3/2}$ |
| 4) | $2H_2O_2 \xrightarrow{\Gamma} 2H_2O + O_2$ | $v = k [H_2O_2] [I^-]$ |
| 5) | $Hg_2^{2+} + Tl^{3+} \longrightarrow 2Hg^{2+} + Tl^+$ | $v = k \frac{[Hg_2^{2+}][Tl^{3+}]}{[Hg^{2+}]}$ |

donde los valores de la constante de velocidad k difieren de una reacción a otra.

De acuerdo con la coincidencia entre los órdenes parciales y los coeficientes estequiométricos, únicamente la reacción 2) podría ser reacción elemental (aunque no podemos tener la seguridad de ello mientras no conozcamos su mecanismo y comprobemos que realmente transcurre en un solo acto trimolecular). La reacción 3) es de orden 3/2 (el orden no tiene por qué ser un número entero). En la reacción 4) la especie Γ acelera la reacción pero no aparece en la ecuación química neta, se trata por tanto de un catalizador. En la reacción 5) el orden con respecto a Hg^{2+} es -1 .

4. ANÁLISIS DE DATOS EXPERIMENTALES. REACCIONES AISLADAS QUE RESPONDEN A CINÉTICAS SENCILLAS.

En este apartado vamos a considerar únicamente aquellas reacciones aisladas que presentan una cinética sencilla cuyas leyes de velocidad son del tipo indicado en la expresión (11.7). Para cada uno de los casos que consideremos veremos de qué forma los datos experimentales confirman la idoneidad de la ley de velocidad supuesta (es decir, haremos lo que se denomina un análisis de datos cinéticos).

En toda investigación cinética se mide, de forma directa o indirecta, la concentración a diversos tiempos. A continuación, el problema es encontrar la ley de velocidad, es decir, una ecuación que relacione la velocidad de reacción con la concentración de los reactivos, y a veces de los productos y otras sustancias presentes (por ejemplo catalizadores). Cuando la reacción responde a un orden (como es el caso que vamos a

considerar) debemos determinar cual es y también la constante de velocidad (constante k en la expresión (11.7)).

Para abordar estos problemas hay diverso métodos, los principales son:

- 1) Método de integración.
- 2) Método diferencial
- 3) Método de aislamiento

En el **método de integración** se parte de una ecuación cinética que se supone aplicable; por ejemplo, si se cree que la reacción es de primer orden se parte de $\frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} = k [A]$,

donde v_A es el coeficiente estequiométrico de la especie química A, $[A]$ es la concentración molar de A y k es la constante de velocidad. Esta ecuación se transforma por integración en otra donde se expresa $[A]$ en función del tiempo t . Si la ecuación obtenida por integración presenta una buena concordancia con los datos experimentales de concentración frente a tiempo, entonces podemos afirmar que el orden es efectivamente uno, y mediante un procedimiento gráfico se puede calcular la constante de velocidad k . Si no hubiera buena concordancia, hay que buscar otra ecuación cinética y proceder análogamente hasta obtener un resultado satisfactorio. Este método parece ser algo así como “probar fortuna”, pero a pesar de ello es muy valioso, sobre todo cuando no surgen complicaciones especiales.

Los métodos de integración son básicamente de dos tipos:

1.a) Métodos de extracción de muestras. Estos métodos implican la extracción de una muestra de la mezcla reaccionante con objeto de proceder a su análisis. La muestra extraída (del recipiente en el que está teniendo lugar la reacción) se enfría o se diluye para detener la reacción y de esta forma poder medir la concentración del reactivo adecuado. El procedimiento se repite a diferentes tiempos de reacción. Para analizar las muestras extraídas se suelen utilizar fundamentalmente técnicas de valoración, de cromatografía de gases o de espectrometría de masas.

1.b) Métodos continuos. Existe una serie de métodos cinéticos en los que se mide una propiedad física del sistema reaccionante a distintos intervalos de tiempo durante el transcurso de la reacción. De esta manera la mezcla reaccionante no se perturba por la recogida de muestras y se permite que la reacción transcurra hasta su terminación. Algunos métodos continuos son el método de la conductividad eléctrica, el método de la rotación óptica, el método espectrofotométrico, etc.

El **método diferencial** emplea la ecuación cinética en su forma diferencial, sin integrar. Es conocido como el método de Van't Hoff y se aplica a leyes de velocidad del tipo

$v = \frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^n$ (donde n es el orden de la reacción). Este método se basa en la

determinación de las velocidades reales a partir de la pendiente de la curvas concentración – tiempo (obtenidas experimentalmente):

Datos exp.

[A]	t
[A] ₁	t ₁
[A] ₂	t ₂
[A] ₃	t ₃
....

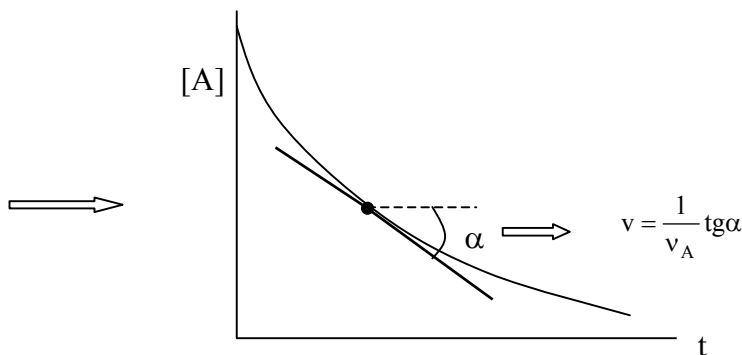


Figura 11.1

La principal dificultad de este método estriba en que las pendientes no pueden obtenerse con mucha exactitud; a pesar de esto el método es en conjunto el más seguro y, a diferencia de lo que ocurre con el método integral, no surgen dificultades particulares cuando el comportamiento cinético es complejo.

En esencia el método consiste en lo siguiente:

A partir de la expresión $v = k [A]^n$ (11.8)

tomando logaritmos tenemos

$$\ln v = \ln k + n \ln[A] \quad (11.9)$$

Por tanto, si se determina la velocidad para distintos valores de la concentración de reactivo, la representación gráfica de $\ln v$ frente a $\ln[A]$ nos dará una recta cuya pendiente será el orden n y cuya ordenada en el origen será $\ln k$ (a partir de la cual obtendremos k). En efecto, de la figura 11.1, podemos obtener las pendientes (y por tanto las velocidades) para diferentes puntos ($[A]$, t). Gráficamente:

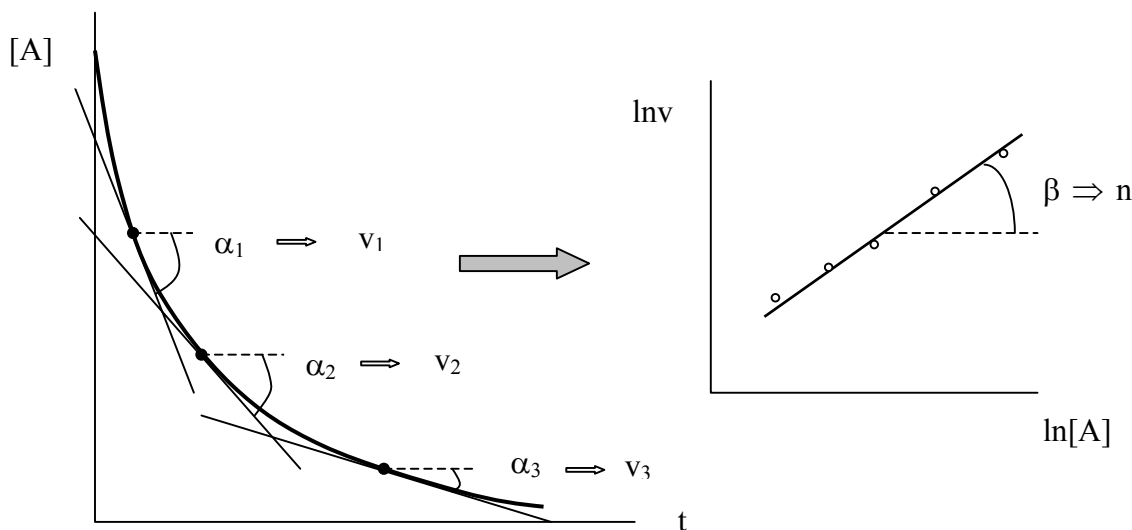


Figura 11.2

Este método presenta una variante en la que se centra la atención en las velocidades iniciales. Para el estado inicial de la reacción la ecuación (11.9) queda en la forma

$$\ln v_0 = \ln k + n \ln[A]_0 \quad (11.10)$$

en la que v_0 es la velocidad inicial y $[A]_0$ representa la concentración inicial de la especie química A. Por tanto, si se determina la velocidad para distintos valores de la concentración inicial, una representación de $\ln v_0$ frente a $\ln[A]_0$ dará una recta cuya pendiente será el orden n de la reacción y cuya ordenada en el origen nos permitirá obtener la constante de velocidad k .

En esta variante del método diferencial hay que realizar distintas experiencias partiendo de diferentes valores de $[A]_0$. Para cada una de estas experiencias dibujamos una curva $[A]$ - t semejante a la representada en la figura 11.2. Para cada una de las curvas dibujadas debemos obtener la pendiente en el origen (pendiente para $t = 0$); a partir de la cual se obtiene la velocidad inicial v_0 . Una vez tenemos las velocidades iniciales correspondientes a distintas concentraciones iniciales $[A]_0$, representando $\ln v_0$ frente a $\ln[A]_0$ se obtiene una recta cuya pendiente es n y cuya ordenada en el origen es $\ln k$. Gráficamente:

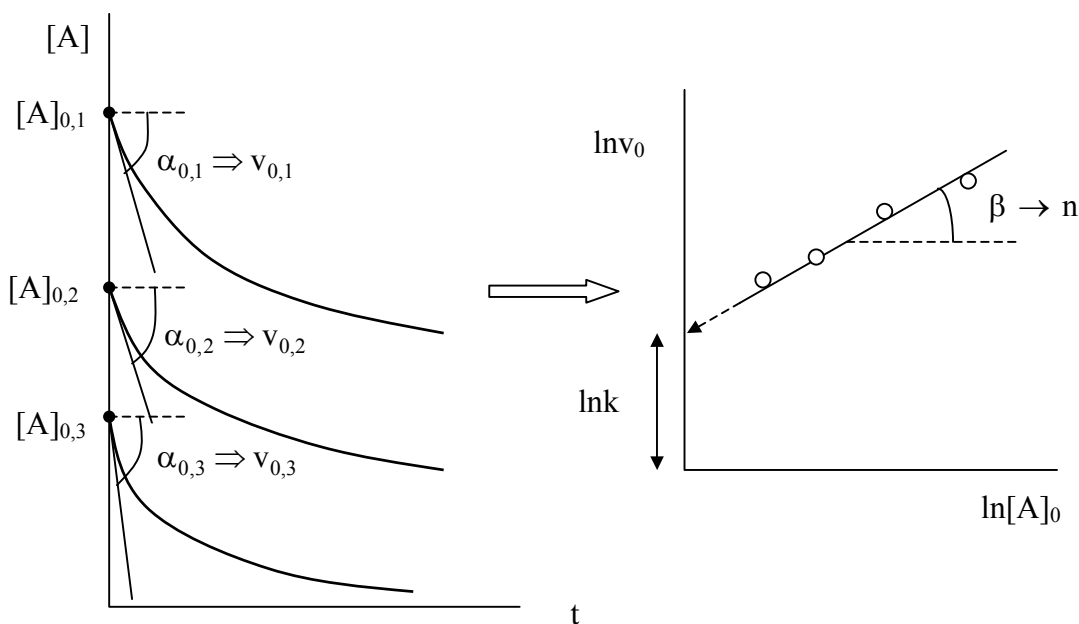


Figura 11.3

Al principio de una reacción se puede tener la certeza de lo que hay presente en el sistema reaccionante; por el contrario en etapas posteriores pueden aparecer productos intermedios que interfieran el curso de la reacción. Por tanto el procedimiento de las velocidades iniciales elimina posibles complicaciones debidas a interferencias entre los productos, y conduce a un orden que corresponde a la situación más sencilla. Así, no es de extrañar que ambas modalidades del método diferencial conduzca, en ocasiones, a órdenes de reacción diferentes.

El **método de aislamiento** se utiliza en cinéticas del tipo $v = k[A]^\alpha [B]^\beta \dots$, donde el orden global de la reacción será $\alpha + \beta + \dots$. Estas ecuaciones de velocidad no son susceptibles de ser tratadas por los dos métodos anteriores (a no ser que todas las concentraciones iniciales, así como todos los coeficientes estequiométricos de los reactivos, sean iguales; con lo cual la ecuación de velocidad degenera en una del tipo $v = k[A]^n$, donde $n = \alpha + \beta + \dots$).

Al objeto de encontrar los órdenes parciales α , β , ..., el procedimiento más adecuado consiste en definir las condiciones iniciales de los experimentos a realizar utilizando la siguiente estrategia:

Todos los reactivos, a excepción de uno, se introducen en gran exceso. De esta forma, las concentraciones de los reactivos en exceso apenas variarán durante el transcurso de la reacción (tener en cuenta que el reactivo en defecto actúa como limitante). Así, si suponemos que todos menos el A se encuentran inicialmente en exceso, la ecuación de velocidad resultará $v = k'_A [A]^\alpha$, donde $k'_A = k [B]_0^\beta [C]_0^\gamma \dots$ es, para esta experiencia, una constante aparente (pseudo-constante). En estas condiciones, cualquier método integral o diferencial nos dará los valores de la pseudo-constante k' y del orden parcial α . Si en una segunda experiencia hacemos que todos los reactivos excepto B se encuentren en exceso, un razonamiento análogo nos dará β y k'_B . Finalmente, con todos los resultados obtenidos será inmediato calcular la verdadera constante de velocidad k .

4.1. Cinética de primer orden. Método de integración.

Supongamos que la reacción $v_A A \longrightarrow \text{Productos}$

es de primer orden³. De acuerdo con la ecuación (11.7) tendremos

$$v = \frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

separando variables e integrando se tiene

$$\frac{d[A]}{[A]} = v_A k dt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = v_A k \int_0^t dt \Rightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} = v_A k t \quad (11.11)$$

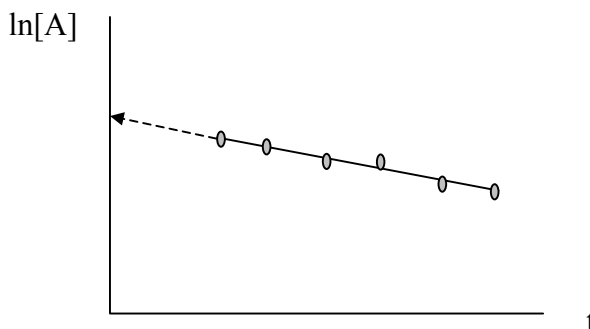
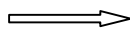
La ecuación (11.11) puede ser escrita en la forma

$$\boxed{\ln[A] = \ln[A]_0 + v_A k t} \quad (11.12)$$

de donde se infiere que una representación de $\ln[A]$ frente al tiempo, si la reacción estudiada es realmente de primer orden, debe dar una recta de pendiente $v_A k$ (téngase en cuenta que si A es un reactivo el coeficiente estequiométrico v_A es negativo y, por tanto, la pendiente de la recta resulta negativa):

Datos experim.

[A]	t
[A] ₁	t ₁
[A] ₂	t ₂
[A] ₃	t ₃
.....



Un ajuste por mínimos cuadrados, a una recta del tipo $y = m x + n$, nos permitirá decidir si la suposición realizada al admitir orden 1 ha sido, o no, afortunada.

Por otra parte, despejando [A] de la ecuación (11.11) se obtiene

$$[A] = [A]_0 e^{v_A k t} \quad (11.13)$$

donde podemos apreciar que la concentración de A, si la reacción es de primer orden y A es un reactivo, decrece exponencialmente con el tiempo (no olvidemos que si A es reactivo $v_A < 0$ y que la constante de velocidad k siempre es positiva).

³ Si la reacción química fuera elemental, al ser de primer orden tendría que ser monomolecular y entonces el coeficiente estequiométrico v_A sería la unidad. Si la reacción no es elemental, puede ser de orden 1 y tener un coeficiente estequiométrico v_A distinto de 1.

Un concepto relacionado con las ecuaciones de velocidad integradas es el **tiempo de semirreacción**, $t_{1/2}$, el cual se define como el tiempo que debe transcurrir para que la concentración inicial de reactivo A se reduzca a la mitad; es decir,

$$\text{Si } t = t_{1/2} \longrightarrow [A] = [A]_0 / 2$$

Llevando los datos anteriores a la ecuación (11.13) y teniendo en cuenta que A debe ser un reactivo ($v_A < 0$ y por tanto $v_A = - |v_A|$) tendremos

$$[A]_0 / 2 = [A]_0 e^{-|v_A|k t_{1/2}} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{|v_A|k} \quad (11.14)$$

de la expresión (11.14) se aprecia que el tiempo de semirreacción, para una reacción que obedezca a una cinética de primer orden, es independiente de la concentración inicial de reactivo A. Gráficamente:

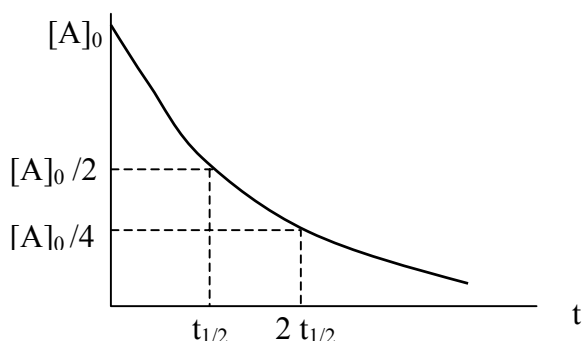


Figura 11.4

La desintegración radiactiva de un núcleo inestable es un ejemplo importante de un proceso que obedece una ley de velocidad de primer orden. Escogiendo como ejemplo el núcleo ^{64}Cu , tenemos la transformación $^{64}\text{Cu} \longrightarrow ^{64}\text{Zn} + \beta^-$, donde el tiempo de semirreacción es $t_{1/2} = 12.8$ horas. La emisión de una partícula beta se produce con la formación de un isótopo estable de cinc. La probabilidad de este proceso en el intervalo de tiempo dt es directamente proporcional a dt . Por tanto, la ley de velocidad es

$$-\frac{dN}{N} = k dt \quad (11.15)$$

donde $-dN$ es el número de núcleos de cobre que se desintegran en el intervalo de tiempo dt . La ecuación (11.15) es una cinética de primer orden y al integrarla conduce a

$$N = N_0 e^{-kt} \quad (11.16)$$

N_0 es el número de núcleos de ^{64}Cu presentes a $t = 0$ y N es el número para cualquier tiempo t . La relación entre la constante de velocidad k y el tiempo de semirreacción $t_{1/2}$

$$\text{es } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

EJEMPLO 11.1

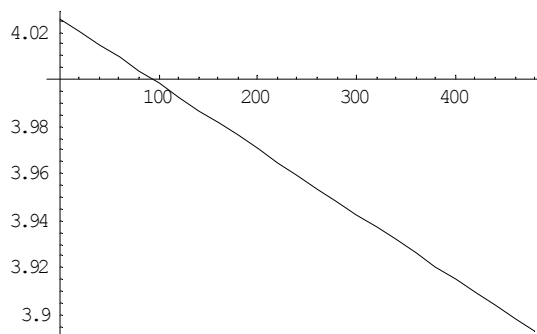
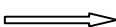
Para la descomposición de la glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en disolución acuosa, de acuerdo con la reacción $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow$ productos, se obtuvieron los siguientes resultados:

$[C_6H_{12}O_6]$ moles/l	56.0	55.3	54.2	52.5	49.0
t (minutos)	0	45	120	240	480

Demostrar que la reacción es de primer orden y calcular la constante de velocidad y el tiempo de vida media.

Resolución.- Para una reacción de primer orden debe cumplirse la expresión (11.12) (en este caso el coeficiente estequiométrico del reactivo es $\nu_A = -1$). Por tanto, $\ln[C_6H_{12}O_6] = \ln[C_6H_{12}O_6]_0 - k t$. A partir de los datos podemos construir la tabla

t	$[C_6H_{12}O_6]$	$\ln[C_6H_{12}O_6]$
0	56.0	4.025
45	55.3	4.013
120	54.2	3.993
240	52.5	3.961
480	49.0	3.892



Ajustando por mínimos cuadrados $\ln[C_6H_{12}O_6]$ frente al tiempo t (utilizando Mathematica) se obtiene

`as = Fit[lista, {1, x}, x]` $4.02581 - 0.000276918 x$

`<< Statistics`LinearRegression` ; ajuste = Regress[datos, {1, x}, x]`

	Estimate	SE	TStat	PValue
1	4.02581	0.000783383	5139.01	1.62492×10^{-11}
x	-0.000276918	3.17482×10^{-6}	-87.2234	3.32175×10^{-6}

RSquared \rightarrow 0.999606, AdjustedRSquared \rightarrow 0.999474

De acuerdo con la bondad del ajuste se justifica que efectivamente el orden de la reacción es 1 y que la constante de velocidad es el coeficiente que acompaña a la t (x en el ajuste Mathematica). Es decir,

$$\nu_A k = -2.77 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} \rightarrow (-1) k = -2.77 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} \rightarrow k = 2.77 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

A partir de la expresión (11.14) se obtiene: $t_{1/2} = 2502.3 \text{ min}$.

4.2. Cinética de segundo orden. Método de integración.

Las dos formas más comunes de ecuaciones cinéticas de segundo orden son $v = k[A]^2$ y $v = k[A][B]$, donde A y B son dos reactivos diferentes (téngase en cuenta que si las concentraciones de A y B fueran iguales en todo instante, la forma de la segunda ecuación cinética sería la misma que la de la primera). Estudiemos ambos casos por separado.

4.2.1. En la reacción interviene un solo reactivo A o dos reactivos A y B con idénticas concentraciones en todo instante

Para la reacción $\nu A \longrightarrow \text{Pr oductos}$, o para la reacción⁴ $\nu A + \nu B \longrightarrow \text{Pr oductos}$, si se trata de una cinética de segundo orden, se tendrá la siguiente ecuación de velocidad:

$$v = \frac{1}{\nu} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^2$$

como el coeficiente estequiométrico de un reactivo es negativo, se tendrá $v = -|v|$; con lo cual la anterior ecuación de velocidad la podemos escribir en la forma

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_A [A]^2 \quad (\text{siendo } k_A = |v| k) \quad (11.17)$$

La integración de la expresión diferencial (11.17) es inmediata y conduce a

$$\boxed{\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k_A t} \quad (11.18)$$

Una representación gráfica de $1/[A]$ frente al tiempo nos da una recta de pendiente positiva igual a k_A :

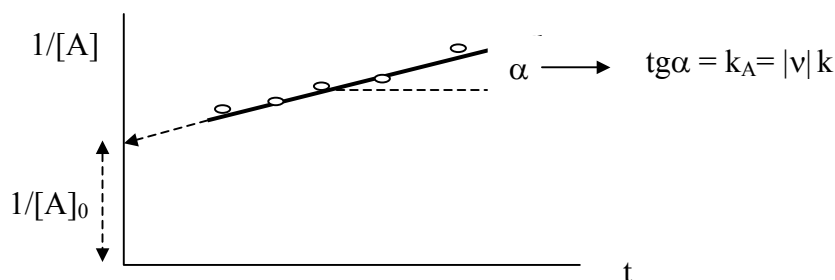


Figura 11.5

Para hallar $t_{1/2}$ sustituimos $[A]$ por $[A]_0/2$ y t por $t_{1/2}$ en la expresión (11.18). Así tenemos

$$\frac{1}{[A]_0/2} = \frac{1}{[A]_0} + k_A t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k_A [A]_0} \quad (11.19)$$

Por tanto, para este tipo de reacciones de segundo orden, el tiempo de semirreacción $t_{1/2}$ es inversamente proporcional a la concentración inicial del reactivo, a diferencia de las cinéticas de primer orden donde $t_{1/2}$ era independiente de la concentración inicial de reactivo.

Midiendo el tiempo de semirreacción para distintos valores de la concentración inicial de A, podemos comprobar si la reacción es de segundo orden y evaluar la constante de velocidad k_A . Para ello tengamos en cuenta que la ecuación (11.19) puede escribirse en la forma

$$\ln t_{1/2} = \ln(1/k_A) - \ln[A]_0 \quad (11.20)$$

⁴ Obsérvese en este segundo caso que al objeto de que en todo instante las concentraciones de A y B sean idénticas, se requiere que los coeficientes estequiométricos sean iguales ($\nu_A = \nu_B = \nu$), además de partir de una situación en la que $[A]_0 = [B]_0$.

A partir de los datos

$t_{1/2}$	$(t_{1/2})_1$	$(t_{1/2})_2$	$(t_{1/2})_3$
$\ln[A]_0$	$(\ln[A]_0)_1$	$(\ln[A]_0)_2$	$(\ln[A]_0)_3$

Una representación gráfica de $t_{1/2}$ frente a $\ln[A]_0$, conduce, de acuerdo con la ecuación (11.20) y si la reacción es realmente de orden 2, a una recta de pendiente $m = -1$ y de ordenada en el origen $\ln(1/k_A)$:

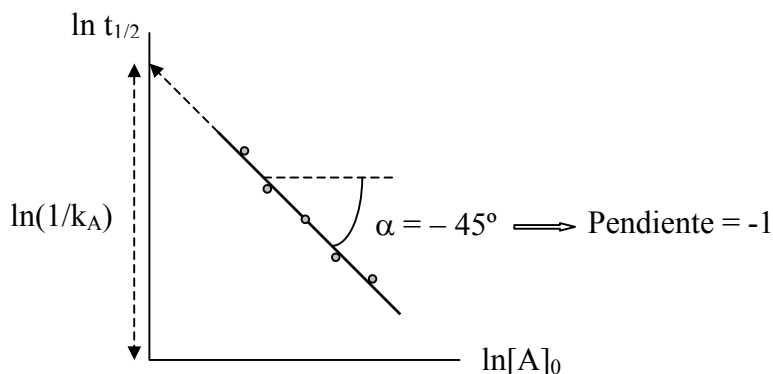
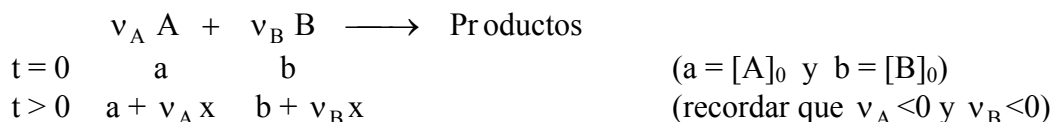


Figura 11.6

4.2.2. En la reacción intervienen dos reactivos A y B con distintas concentraciones en el transcurso de la reacción

En este caso los coeficientes estequiométricos de A y B pueden ser iguales o distintos, pero si son iguales entonces necesariamente las concentraciones iniciales de A y B deben ser distintas. Si los coeficientes estequiométricos fueran distintos, podríamos partir de concentraciones iniciales iguales y, a pesar de ello, las concentraciones de A y B, en el transcurso de la reacción, serían distintas.



(en un instante t cualquiera las concentraciones de A y B serán, respectivamente, $a + v_A x$ y $b + v_B x$; donde x será una variable conveniente de integración para expresar, en función de ella, las dos concentraciones no independientes, $[A]$ y $[B]$).

La ecuación de velocidad $v = \frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{v_B} \frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$, expresada en función de

x , resulta para el caso particular de que $v_A = v_B = -1$:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = -\frac{d(b-x)}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad \Rightarrow \quad \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad \Rightarrow$$

$$\int_{x=0}^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k \int_0^t dt \Rightarrow \boxed{\ln \frac{a-x}{b-x} = \ln \frac{a}{b} + (a-b) k t} \quad (11.21)$$

En el caso más general en el que los coeficientes estequiométricos de A y B no sean iguales a -1, tendremos

$$\frac{1}{v_A} \frac{d(a + v_A x)}{dt} = \frac{1}{v_B} \frac{d(b + v_B x)}{dt} = k (a + v_A x) (b + v_B x) \Rightarrow$$

$$\frac{dx}{dt} = k (a + v_A x) (b + v_B x) \Rightarrow \int_{x=0}^x \frac{dx}{(a + v_A x) (b + v_B x)} = k \int_0^t dt \Rightarrow$$

$$\boxed{\ln \frac{(a + v_A x)}{(b + v_B x)} = \ln \frac{a}{b} + (v_A b - v_B a) k t} \quad (11.22)$$

Si tenemos en cuenta que $(a + v_A x)$ y $(b + v_B x)$ representan las concentraciones de A y B en un instante t determinado, y a y b las concentraciones de ambos reactivos en el instante inicial de la reacción, la ecuación (11.22) podemos escribirla como

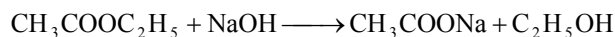
$$\ln \frac{[A]}{[B]} = \ln \frac{[A]_0}{[B]_0} + (v_A [B]_0 - v_B [A]_0) k t \quad (11.23)$$

(Obsérvese que cuando $v_A = v_B = -1$ las ecuaciones (11.22) y (11.23) reproducen la ecuación (11.21).

De acuerdo con la ecuación (11.23), una representación gráfica de $\ln([A]/[B])$ frente al tiempo nos daría, en el caso en el que la reacción fuera realmente de orden 2, una recta de pendiente $(v_A [B]_0 - v_B [A]_0) k$ y de ordenada en el origen $\ln([A]_0/[B]_0)$.

EJEMPLO 11.2

La saponificación del acetato de etilo ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) en disolución de hidróxido sódico a 30 °C



fue estudiada por Smith y Lorensen [J. Am. Chem. Soc., **61** (1939), 117]. Las concentraciones iniciales del éster ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) y del NaOH fueron ambas de 0.05 mol/litro y se midió la variación de la concentración del éster x (es decir, la concentración de CH_3COONa o de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) en diversos tiempos

x (mol/l)	0.00591	0.01142	0.0163	0.02207	0.02717	0.03147	0.03644
t (min)	4	9	15	24	37	53	83

Demuestra que se trata de una reacción de orden 2 y calcula la constante de velocidad.

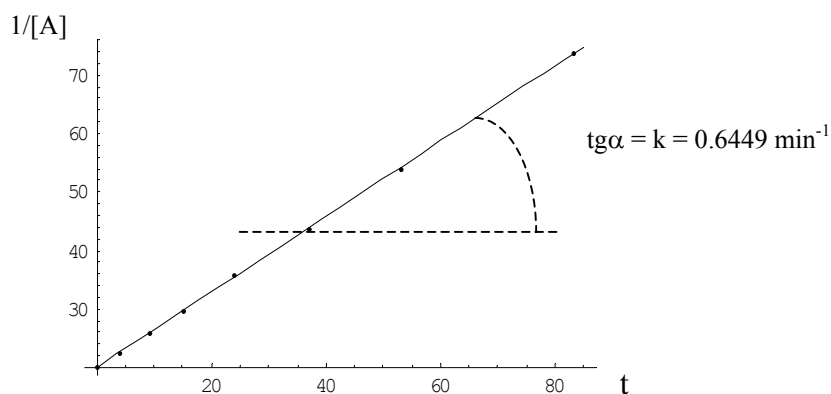
Resolución. Como las concentraciones iniciales de éster y de NaOH son iguales, podemos comprobar que se trata de una reacción de orden 2 utilizando la ecuación (11.18):

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k_A t \quad \text{siendo } k_A = |v| k = 1 k = k$$

Las concentraciones de A y B serán $[A] = [B] = 0.05 - x$. Podemos construir, por tanto, la siguiente tabla:

t (min)	x (mol/l)	[A] = [B] (mol/l)	1/[A]
0	0	0.05	20
4	0.00591	0.04409	22.6809
9	0.01142	0.03858	25.9202
15	0.0163	0.03370	29.6736
24	0.02207	0.02793	35.8038
37	0.02717	0.02283	43.8020
53	0.03147	0.01853	53.9665
83	0.03644	0.01356	73.7463

Una representación gráfica de la columna 1/[A] (cuarta columna de la tabla) frente al tiempo (primera columna) conduce a



`ajuste = Fit[lista, {1, x}, x] :` $20.0603 + 0.644938 x \Rightarrow k = 0.644938 \text{ min}^{-1}$

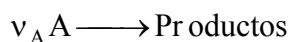
`regresion = Regress[lista, {1, x}, x]`

	Estimate	SE	TStat	FValue
{ParameterTable → 1	20.0603	0.0933823	214.819	6.86562×10^{-13} ,
x	0.644938	0.00241464	267.094	1.85851×10^{-13}
RSquared → 0.999916,	AdjustedRSquared → 0.999902,	EstimatedVariance → 0.0328658		

La bondad del ajuste justifica que la reacción es realmente de orden 2.

4.3. Cinética de orden n. Método de integración

Consideremos únicamente una de las múltiples posibilidades que pueden darse. Supongamos que la reacción



es de orden n y su ecuación cinética puede, por tanto, escribirse en la forma

$$\frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^n$$

Como A es un reactivo, $v_A < 0$ y por tanto $v_A = -|v_A|$. De acuerdo con esto, la expresión anterior puede escribirse como

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_A [A]^n \quad (\text{siendo } k_A = |v_A| k) \quad (11.24)$$

Integrando la anterior ecuación (11.24) tendremos

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^n} = k_A \int_0^t dt \Rightarrow \boxed{\frac{1}{[A]^{n-1}} = \frac{1}{[A]_0^{n-1}} + (n-1) k_A t} \quad (11.25)$$

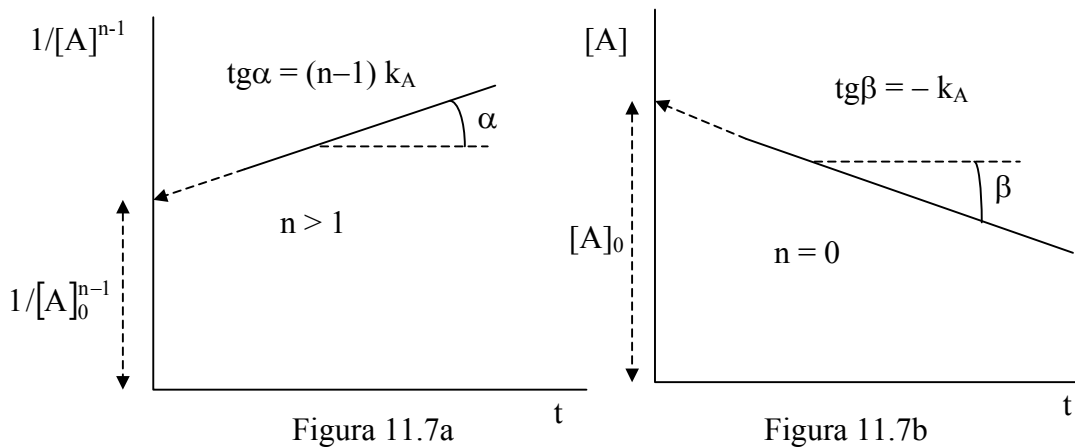
Obsérvese que la anterior ecuación (11.25) puede ser particularizada para cualquier valor de n excepto n = 1.

En el caso particular de que n sea igual a 0, la ecuación (11.25) resultaría ser

$$[A] = [A]_0 - k_A t \quad (11.26)$$

ecuación integrada que corresponde a una cinética del tipo $\frac{d[A]}{dt} = -|v_A| k = -k_A$.

Si representamos, respectivamente, $1/[A]^{n-1}$ y $[A]$ frente a t; de acuerdo con las ecuaciones (11.25) y (11.26) obtenemos las siguientes gráficas:



(La representación gráfica de la figura 11.7a es válida para cualquier valor de n distinto de 1, pero daría una recta de pendiente negativa si $n < 1$).

Para una reacción de orden n, como las del tipo que estamos considerando, podemos obtener el tiempo de semirreacción sustituyendo en (11.25) la concentración $[A]$ por $[A]_0/2$ y el tiempo t por $t_{1/2}$. Haciendo lo indicado y despejando $t_{1/2}$ tendremos

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) k_A [A]_0^{n-1}} \quad (11.27)$$

La ecuación (11.27) no puede particularizarse para n = 1 porque la (11.25), de la cual deriva, no es aplicable a este caso. Si n = 0, el tiempo de semirreacción será, de acuerdo

con (11.27), $t_{1/2} = [A]_0 / (2k_A)$ (esta expresión puede obtenerse directamente de la ecuación (11.26)).

5. Dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura. Ec. de Arrhenius

La ecuación de velocidad de la forma $v = k [A]^\alpha [B]^\beta \dots$ expresa la dependencia de la velocidad de reacción con las concentraciones de los reactivos. Sin embargo, la velocidad de una reacción varía ampliamente con la temperatura, ya que para un proceso típico al aumentar ésta 10 °C la velocidad se duplica o incluso triplica. Las concentraciones y los órdenes parciales de reacción (α , β , γ , ...) no son sensibles a los cambios de temperatura; en cambio, la constante de velocidad k sí que varía con T .

En 1889, Arrhenius demostró que los datos de la constante k de una ecuación de velocidad, para diversas temperaturas, podían ajustarse mediante la expresión

$$k = A e^{-E_a / (RT)} \quad (11.28)$$

donde A y E_a son constantes características de la reacción y R es la constante de los gases perfectos. E_a es la llamada **energía de activación de Arrhenius** y A es el factor preexponencial o el factor A de Arrhenius. Las unidades de A son las mismas que las de la constante de velocidad k , mientras que las de E_a son las mismas que las del producto RT , es decir, energía/mol.

El concepto de energía de activación es sencillo para una reacción elemental del tipo $A+B \rightarrow C+D$. En efecto, esta reacción transcurre a través de un estado intermedio (complejo activado) de energía superior a reactivos y productos. Una representación gráfica de energía frente a coordenada de reacción sería del tipo

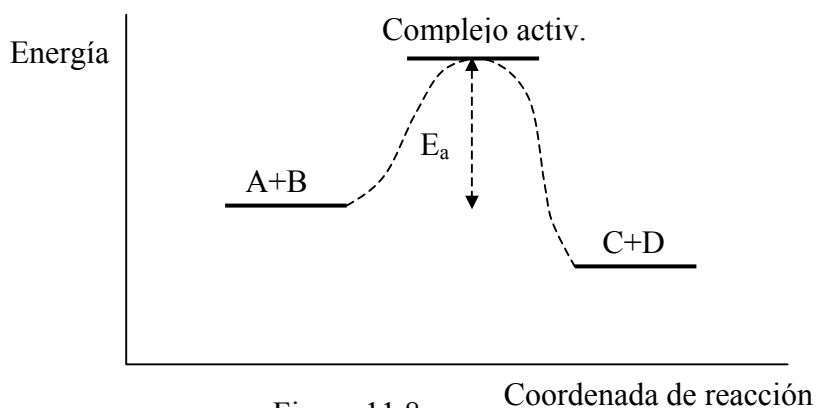


Figura 11.8

Como puede apreciarse en la figura 11.8, las moléculas A y B deben adquirir la energía E_a para poder formar el complejo activado y, por tanto, los productos C y D . La energía de activación es, en definitiva, la mínima energía que deben adquirir A y B para poder transformarse en los productos C y D .

Si para una misma reacción medimos la constante de velocidad k a diferentes valores de la temperatura, la expresión (11.28) permite obtener la energía de activación de la siguiente manera:

$$\text{De (11.28)} \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (11.29)$$

Una representación gráfica de $\ln k$ frente a $1/T$ dará una recta, a partir de cuya pendiente se obtiene la energía de activación. Asimismo, la ordenada en el origen nos dará la constante A .

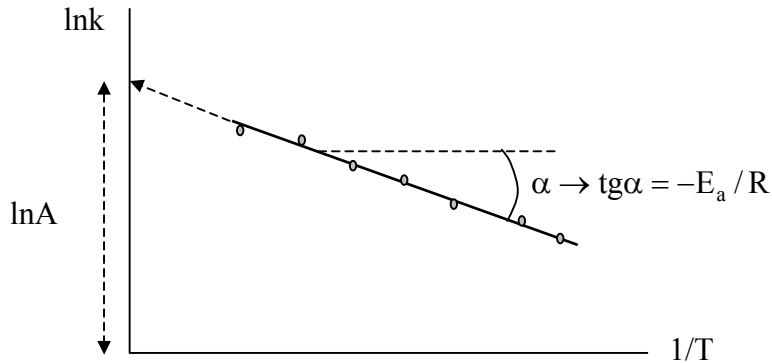


Figura 11.9

EJEMPLO 11.3

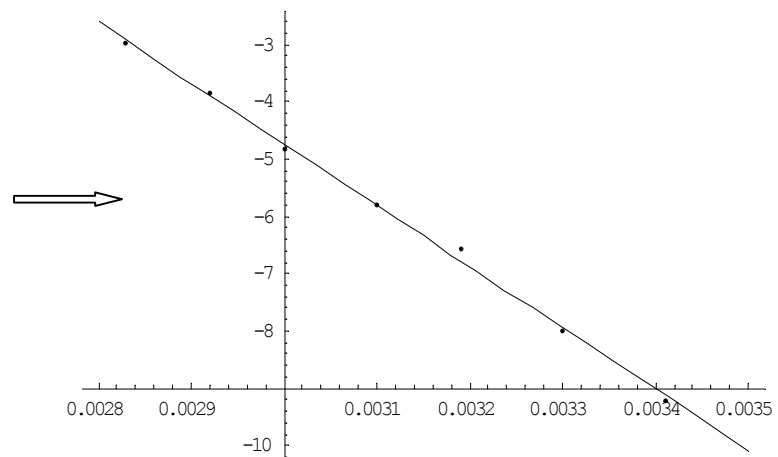
Algunos valores de la constante de velocidad para la hidrólisis alcalina del yoduro de etilo en el rango de temperaturas de 293 a 353 K vienen dados en la siguiente tabla:

k (L.mol.s^{-1})	$0.1 \cdot 10^{-3}$	$0.335 \cdot 10^{-3}$	$1.41 \cdot 10^{-3}$	$3.06 \cdot 10^{-3}$	$8.13 \cdot 10^{-3}$	$21.1 \cdot 10^{-3}$	$50.1 \cdot 10^{-3}$
T (K)	293	303	313	323	333	343	353

Calcular la energía de activación.

Resolución. A partir de la tabla dada podemos construir una tabla que nos de los valores de $\ln k$ frente a $1/T$.

$1/T$	$\ln k$
0.00341	-9.21
0.00330	-8.00
0.00319	-6.56
0.0031	-5.79
0.00300	-4.81
0.00292	-3.86
0.00283	-2.99



```
lista = {{0.00341, -9.21}, {0.0033, -8}, {0.00319, -6.56}, {0.0031, -5.79}, {0.003, -4.81},
        {0.00292, -3.86}, {0.00283, -2.99}}
```

```
recta = Fit[lista, {1, x}, x] : 27.2996 - 10681.3 x
```

```
ajuste = Regress[lista, {1, x}, x]
```


	Estimate	SE	TStat	PValue
ParameterTable → 1	27.2996	0.698716	39.0711	2.07005×10^{-7} ,
x	-10681.3	224.444	-47.5898	7.73893×10^{-8}

RSquared → 0.997797, AdjustedRSquared → 0.997357, EstimatedVariance → 0.0130544

Por tanto, $E_a/R = 10681.3 \rightarrow E_a = (1.987) (10681.3) = 21223.7 \text{ cal/mol}$