

1. Introducción

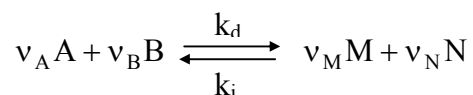
Hasta ahora hemos limitado nuestro estudio a esquemas cinéticos sencillos en los que los reactivos se transforman directamente en productos, dando leyes de velocidad del tipo genérico $v = k [A]^\alpha [B]^\beta \dots$. Es el tipo de reacciones que, en el tema anterior, hemos denominado reacciones aisladas. Las reacciones reales presentan frecuentemente desviaciones respecto a este tipo de procesos.

En este tema abordaremos el estudio cinético de las reacciones que hemos denominado *reacciones compuestas* (reversibles, paralelas irreversibles y consecutivas). Como veremos, en este tipo de procesos carece de sentido asignar a la reacción global el concepto de orden.

2. Reacciones reversibles o equilibradas

Los cálculos termodinámicos indican que, en principio, ninguna reacción es imposible o completa al cien por cien. En la práctica, sin embargo, la constante de equilibrio (que traduce la posición de equilibrio) toma para ciertos sistemas reactivos valores tales que el grado de avance máximo de la reacción puede ser considerado como nulo o total. Para otras reacciones, y algunas de ellas constituyen los pilares de la industria química, el rendimiento viene limitado por un estado final de equilibrio algunas veces muy desfavorable. En estos casos se necesita conocer los parámetros que permitan hacer progresar la reacción de manera que resulte lo suficientemente significativa.

En las reacciones reversibles el grado de avance de la reacción se encuentra limitado por el hecho de que los reactivos transformados por la reacción directa son, a medida que ésta avanza, regenerados en proporción cada vez más importante por la reacción inversa. Transcurrido cierto tiempo se alcanza, por tanto, un estado de equilibrio que ha sido calificado como dinámico. Este estado puede alcanzarse de formas muy diversas: puede resultar de la oposición de reacciones del mismo orden (entero o fraccionario), de reacciones de orden distinto e incluso resultar de la oposición de reacciones que no responden a ningún orden. Nosotros solo vamos a considerar aquellas reacciones reversibles que resultan de la oposición de reacciones que responden a un orden (entero para mayor simplicidad). Una reacción de este tipo puede simbolizarse en la forma



donde k_d es la constante de velocidad de la reacción directa y k_i la de la reacción inversa.

Si representamos por v_d y v_i las velocidades de las reacciones enfrentadas (directa e inversa), de acuerdo con la hipótesis que hemos hecho (acerca de que ambas responden a un orden), tendremos:

$$v_d = k_d [A]^\alpha [B]^\beta \quad v_i = k_i [M]^m [N]^n$$

la velocidad neta de transformación será la diferencia entre la velocidad de la reacción directa y la de la reacción inversa. Es decir,

$$v = v_d - v_i = \frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} = k_d [A]^\alpha [B]^\beta - k_i [M]^m [N]^n \quad (12.1)$$

En el equilibrio se igualan las velocidades v_d y v_i , por lo que la velocidad neta de transformación resulta cero¹. De acuerdo con lo anterior y según la ecuación (12.1) tendremos

$$0 = k_d [A]_{eq.}^\alpha [B]_{eq.}^\beta - k_i [M]_{eq.}^m [N]_{eq.}^n \Rightarrow \frac{[M]_{eq.}^m [N]_{eq.}^n}{[A]_{eq.}^\alpha [B]_{eq.}^\beta} = \frac{k_d}{k_i} = K_C \quad (12.2)$$

La ecuación (12.2) refleja la relación existente entre la constante de equilibrio, K_C , y las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa, k_d y k_i .

La ecuación de Arrhenius se cumple para cada una de las dos reacciones enfrentadas (la directa y la inversa). Así, podemos escribir

$$k_d = A_d e^{-\frac{E_{a,d}}{RT}} \quad k_i = A_i e^{-\frac{E_{a,i}}{RT}}$$

donde $E_{a,d}$ y $E_{a,i}$ son las energías de activación de las reacciones directa e inversa, respectivamente.

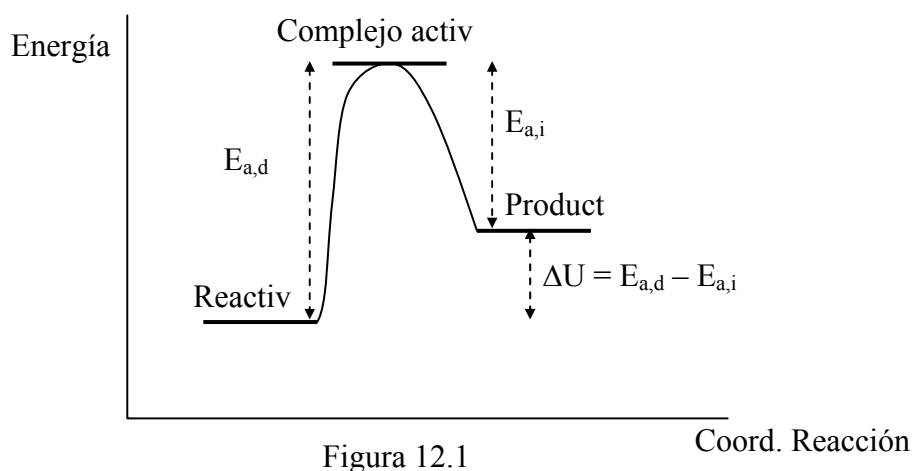
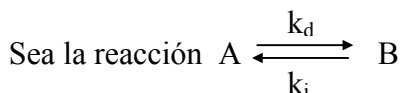


Figura 12.1

A continuación vamos a estudiar algunos casos particulares de reacciones reversibles.

Caso 1. Reacciones reversibles de orden uno para las reacciones directa e inversa



¹ Obsérvese que en el equilibrio solo es cero la velocidad neta de transformación, es decir $v = v_d - v_i = 0$, pero ni v_d ni v_i son cero. Digamos que ambas reacciones enfrentadas se están realizando continuamente; pero al hacerlo con velocidades iguales, la velocidad neta resulta cero y, por consiguiente, el grado de avance se mantiene constante. Esta es la razón por la que se dice que el estado de equilibrio químico es un estado dinámico.

(con coeficientes estequiométricos iguales a 1) de primer orden en las dos direcciones, directa e inversa, de modo que $v_d = k_d[A]$ y $v_i = k_i[B]$.

Si inicialmente solo está presente la especie química A con una concentración $[A]_0 = a$, transcurrido un cierto tiempo t , las concentraciones de A y de B serán:

$$[A] = a - x \quad \text{y} \quad [B] = x$$

con lo cual la ley de velocidad podemos escribirla en la forma

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = k_d(a-x) - k_i x \Rightarrow \frac{dx}{dt} = k_d(a-x) - k_i x \quad (12.3)$$

Gráficamente,

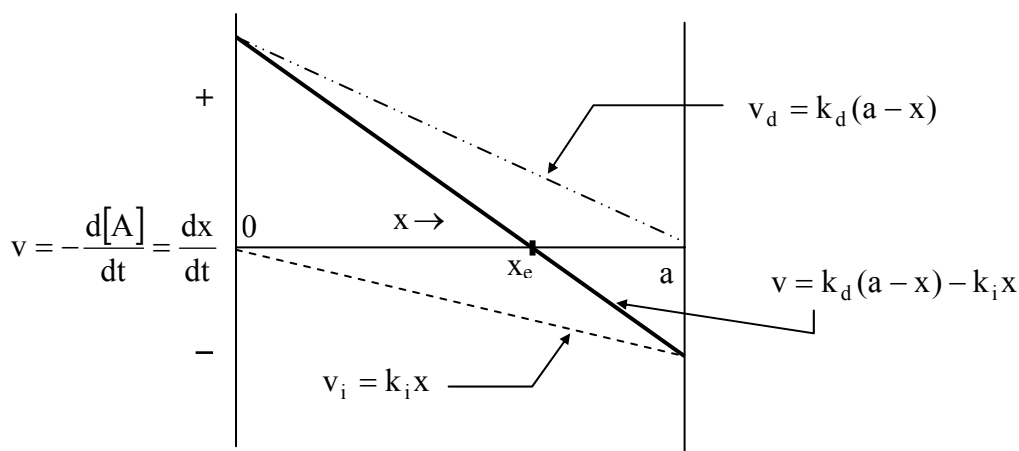


Figura 12.2

En el equilibrio ($dx/dt = 0$) la ec. (12.3) quedará en la forma $0 = k_d(a - x_e) - k_i x_e$. De donde despejando k_i y llevándola de nuevo a la ecuación (12.3) obtenemos

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

que simplificando da
$$\frac{dx}{dt} = \frac{a k_d}{x_e} (x_e - x) \quad (12.4)$$

(Nótese que hemos escrito la ecuación cinética de la reacción reversible de orden 1(directa) y 1(inversa) como si se tratase de una reacción aislada de orden uno pero utilizando como constante de velocidad $k = a k_d/x_e$ y como concentración inicial del reactivo x_e en lugar de a).

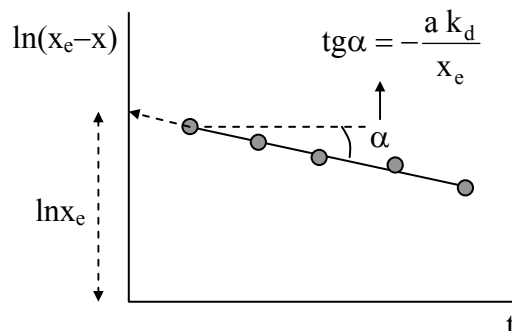
Reorganizando la ecuación (12.4) e integrando tenemos

$$\int_0^x \frac{dx}{(x_e - x)} = \frac{a k_d}{x_e} \int_0^t dt \Rightarrow \ln \frac{x_e}{x_e - x} = \frac{a k_d}{x_e} t \Rightarrow \boxed{\ln(x_e - x) = \ln x_e - \frac{a k_d}{x_e} t} \quad (12.5)$$

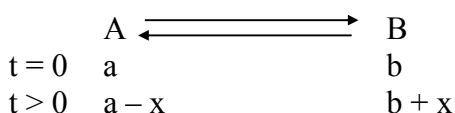
Una representación gráfica de $\ln(x_e - x)$ frente al tiempo permitirá decidir si los datos cinéticos experimentales se ajustan a una reacción reversible de orden 1-1.

Datos experimentales:

x	$\ln(x_e - x)$	t
x_1	$\ln(x_e - x_1)$	t_1
x_2	$\ln(x_e - x_2)$	t_2
x_3	$\ln(x_e - x_3)$	t_3
...
x_e	-	∞



Si inicialmente el producto B estaba presente en una concentración $[B]_0 = b$, tendríamos



Con lo cual, la ley de velocidad vendría dada por $v = -\frac{d[A]}{dt} = k_d[A] - k_i[B] \Rightarrow$

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_d(a-x) - k_i(b+x) \quad (12.6)$$

Si particularizamos (12.6) para el estado de equilibrio ($dx/dt = 0$), tendremos

$$0 = k_d(a - x_e) - k_i(b - x_e) \Rightarrow k_i = \frac{k_d(a - x_e)}{(b + x_e)}$$

expresión que llevada a (12.6) permite obtener $\frac{dx}{dt} = \frac{k_d(a+b)}{(b+x_e)}(x_e - x) \quad (12.7)$

Integrando (12.7) se tiene

$$\int_0^x \frac{dx}{x_e - x} = \frac{k_d(a+b)}{(b+x_e)} \int_0^t dt \Rightarrow \boxed{\ln(x_e - x) = \ln x_e - \frac{k_d(a+b)}{(b+x_e)} t} \quad (12.8)$$

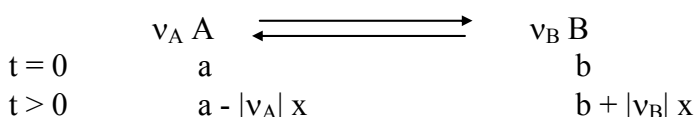
Obsérvese que si en (12.8) hacemos $b = 0$, obtenemos la ecuación (12.5). También en este caso, una representación de $\ln(x_e - x)$ frente al tiempo debe dar una recta, si los datos cinéticos se acomodan a una cinética reversible de orden 1(directa) y 1(inversa).

En estas cinéticas de orden 1 (directa e inversa) las constantes de velocidad tienen las dimensiones de la inversa del tiempo. El tratamiento de los datos cinéticos es idéntico al realizado en las reacciones aisladas de orden uno; la única diferencia es que en las reacciones reversibles es necesario conocer el valor de equilibrio de la concentración del reactivo (o de la propiedad mediante la cual se siga la evolución de la reacción). Este valor de equilibrio se puede determinar experimentalmente después de un tiempo de

reacción suficientemente grande, o se puede también calcular teóricamente a partir del conocimiento de la constante de equilibrio.

Cuando los resultados cinéticos, fruto de la experimentación, son suficientemente precisos. Basta determinar la constante de velocidad de una de las dos reacciones enfrentadas; la otra constante puede obtenerse a partir de la relación que rige el equilibrio ($0 = k_d[A]_{eq} - k_i[B]_{eq}$).

Si los coeficientes estequiométricos no fueran la unidad, es decir, en el caso



la ecuación de velocidad resulta

$$\frac{dx}{dt} = k_d(a - |v_A| x) - k_i(b + |v_B| x) \quad (12.9)$$

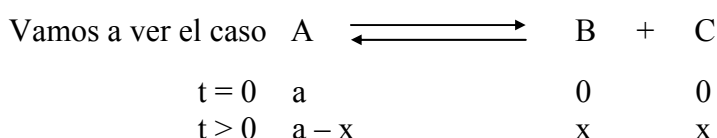
De la anterior expresión se obtiene $k_i = \frac{k_d(a - |v_A| x_e)}{(b + |v_B| x_e)}$, que llevada de nuevo a (12.9), reorganizando términos e integrando se tiene

$$\int_0^x \frac{dx}{x_e - x} = \frac{k_d(b |v_A| + a |v_B|)}{(b + |v_B| x_e)} \int_0^t dt \Rightarrow$$

$$\boxed{\ln(x_e - x) = \ln x_e - \frac{k_d(b |v_A| + a |v_B|)}{(b + |v_B| x_e)} t} \quad (12.10)$$

(Obsérvese que si los dos coeficientes estequiométricos son la unidad, la anterior ecuación (12.10) se transforma en la ecuación (12.8). Si además de lo anterior b es igual a cero, la ecuación (12.10) se reduce a la (12.5). Si los coeficientes estequiométricos no son la unidad, pero b es cero, (12.10) se transforma en la (12.5). Esto último quiere decir que la ley de velocidad integrada para una cinética reversible de orden uno en ambos sentidos, en la que de partida no existe producto B, es la misma independientemente del valor de los coeficientes estequiométricos).

Caso 2. Reacciones reversibles de orden uno (directa) y 2 (inversa)



(Para mayor simplicidad hemos supuesto que los coeficientes estequiométricos son la unidad y las concentraciones iniciales de los productos B y C son cero).

La ecuación cinética será

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_d[A] - k_i[A][B] \xrightarrow{[A]=a-x, [B]=[C]=x} \frac{dx}{dt} = k_d(a - x) - k_i x^2 \quad (12.11)$$

Gráficamente la velocidad dx/dt , dada por la ecuación (12.11), puede representarse en la forma siguiente:

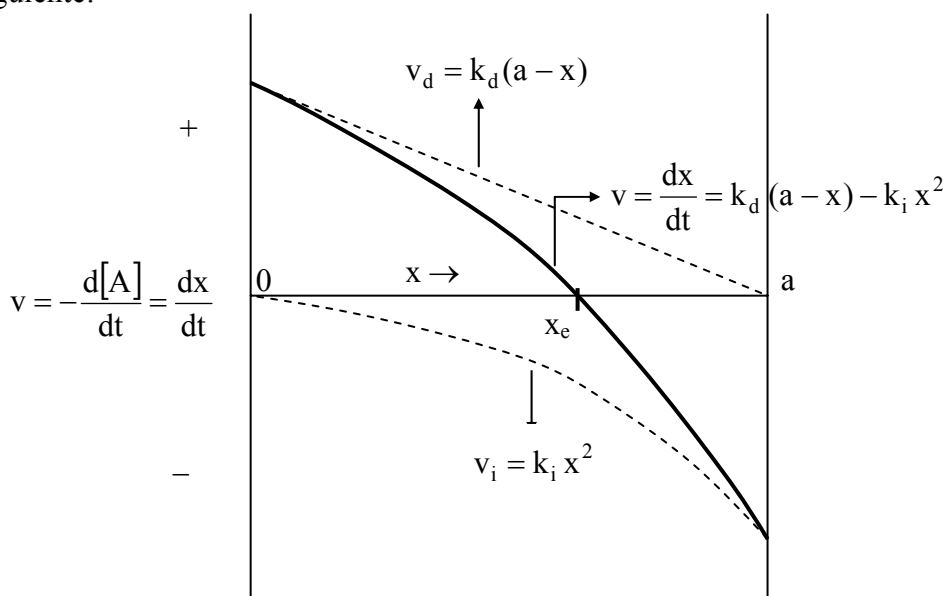


Figura 12.3

En el equilibrio $dx/dt = 0$, y por tanto de (12.11) se tiene $0 = k_d(a - x_e) - k_i x_e^2$; de donde obtenemos

$$k_i = \frac{k_d(a - x_e)}{x_e^2} \quad (12.12)$$

Llevando (12.12) a (12.11) y reorganizando los términos podemos escribir

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_d(a - x_e)}{x_e^2} (x_e - x) \left(\frac{a x_e}{a - x_e} + x \right) \quad (12.13)$$

Finalmente, la integración de (12.13) conduce a

$$\boxed{\ln \frac{a x_e + (a - x_e) x}{x_e - x} = \ln a + \frac{k_d (2 a - x_e)}{x_e} t} \quad (12.14)$$

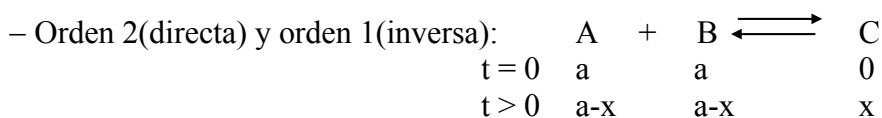
Si los datos experimentales obtenidos se ajustan a una cinética reversible del tipo $A \rightleftharpoons B + C$, una representación gráfica de $\ln[(a x_e + (a - x_e) x)/(x_e - x)]$ frente al tiempo debe darnos una recta cuya ordenada en el origen coincida con $\ln a$ y cuya pendiente permita obtener la constante de velocidad k_d en la forma

$$k_d = \frac{x_e}{2a - x_e} (\text{pendiente}) \quad (12.15)$$

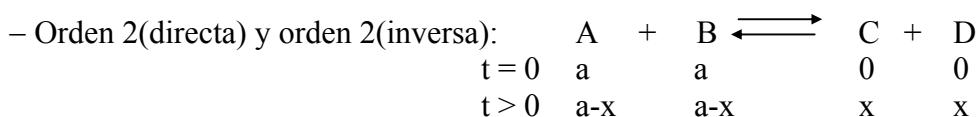
Conocida k_d , podemos obtener k_i a utilizando la condición de equilibrio, es decir, la ecuación (12.12).

Caso 3. Otros tipos de cinéticas reversibles

Veremos dos casos más en los que únicamente nos limitaremos a dar la ecuación cinética integrada. Consideraremos, para simplificar, que los coeficientes estequiométricos son la unidad, que las concentraciones iniciales de los productos son cero y que las concentraciones iniciales de los reactivos son iguales (en aquellos casos en los que se parte de más de un reactivo).



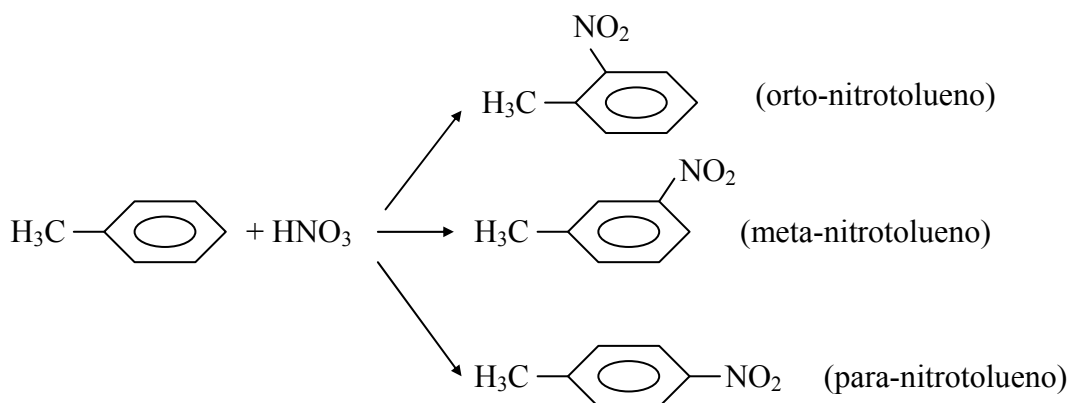
$$\ln \frac{a^2 - x x_e}{x_e - x} = \ln \frac{a^2}{x_e} + \frac{k_d(a^2 - x_e)}{x_e} t \quad (12.16)$$



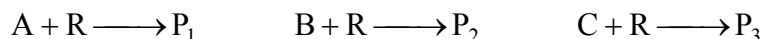
$$\ln \frac{a x_e + (a - 2 x_e) x}{x_e - x} = \ln a + \frac{2 a (a - x_e) k_d}{x_e} t \quad (12.17)$$

3. Reacciones paralelas irreversibles

Con frecuencia ciertos sistemas químicos pueden dar lugar a varias reacciones paralelas. Esta situación se presenta frecuentemente en química orgánica; así, por ejemplo, el tolueno puede nitrarse en la posición orto, para o meta:



Otras veces el estudio de este tipo de reacciones quedará justificado por la necesidad de separar los componentes de una mezcla. Así, por ejemplo si tenemos una mezcla de A, B y C, la reacción con un reactivo común R podrá dar lugar a distintos productos:



Si las tres reacciones paralelas anteriores se desarrollaran a muy distinta velocidad, tendríamos una posibilidad de proceder a la separación de la mezcla constituida por A, B y C.

Nosotros nos vamos a limitar únicamente al estudio de las reacciones paralelas irreversibles, es decir, no contemplaremos casos como los siguientes:



Dentro de este apartado consideraremos dos casos: las reacciones gemelas y las concurrentes (también llamadas competitivas)

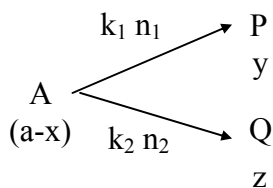
Caso 1. Reacciones gemelas

Son aquellas reacciones paralelas que tienen en común los mismos reactivos (es decir, son aquellas reacciones que progresan simultáneamente en varias direcciones). Esquemáticamente:



En ambos casos (k_1, k_2) y (n_1, n_2) son las constantes de velocidad y los órdenes de las reacciones gemelas 1 y 2.

Vamos a estudiar únicamente reacciones que obedecen al esquema 1 y, para mayor simplicidad, consideraremos que los coeficientes estequiométricos implicados son todos iguales a la unidad. Supondremos que las concentraciones iniciales de P y Q son cero y haremos $[A]_0 = a$.



La velocidad con que se transforma el reactivo A será la suma de las velocidades por los caminos 1 y 2; es decir,

$$-\frac{d[A]}{dt} = \left(-\frac{d[A]}{dt}\right)_1 + \left(-\frac{d[A]}{dt}\right)_2 \Rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]^{n_1} + k_2[A]^{n_2} \quad (12.18)$$

Si tenemos en cuenta que hemos llamado $a-x$ a la concentración de A, la expresión (12.18) queda en la forma

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^{n_1} + k_2(a-x)^{n_2} \quad (12.19)$$

En este tipo de reacciones la relación $[A] = f(t)$ no es suficiente para caracterizar el sistema completo debido a que el reactivo A se transforma en dos direcciones distintas

(y con distinta velocidad). Por tanto, nos vemos obligados a seguir la concentración de al menos uno de los productos.

La velocidad de formación de los productos P y Q vendrá dada, respectivamente, por

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[A]^{n_1} \quad \text{y} \quad \frac{d[Q]}{dt} = k_2[A]^{n_2}$$

expresiones que (teniendo en cuenta que $[A] = a-x$, $[P] = y$, $[Q] = z$) se transforman en

$$\frac{dy}{dt} = k_1(a-x)^{n_1} \quad (12.20a)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_2(a-x)^{n_2} \quad (12.20b)$$

Caso 1.1. $n_1 = n_2 = 1$ (gemelas de orden 1)

Las ecuaciones (12.19) y (12.20a,b) quedan en la forma

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) + k_2(a-x) \rightarrow \frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a-x) \quad (12.21a)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1(a-x) \quad (12.21b)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_2(a-x) \quad (12.21c)$$

La fracción de reactivo A transformada, por unidad de tiempo, en producto P y Q vendrá dada, respectivamente, por

$$\frac{dy/dt}{dx/dt} = \frac{k_1(a-x)}{(k_1 + k_2)(a-x)} \rightarrow \frac{dy}{dx} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \rightarrow \int_0^y dy = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \int_0^x dx \rightarrow$$

$$\frac{y}{x} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \quad (12.22)$$

Análogamente

$$\frac{z}{x} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \quad (12.23)$$

$$\frac{y}{z} = \frac{k_1}{k_2} \quad (12.24)$$

Las relaciones entre concentraciones (12.22), (12.23) y (12.24) se cumplen siempre que n_1 sea igual a n_2 (independientemente de que sean la unidad o no lo sean).

Las relaciones concentración – tiempo podemos obtenerlas como sigue

- Integrando (12.21a): $\int_0^x \frac{dx}{a-x} = (k_1 + k_2) \int_0^t dt \rightarrow a - x = a e^{-(k_1+k_2)t}$ (12.25)

- Despejando x de (12.25) y sustituyendo en (12.22) y en (12.23) obtenemos, respectivamente,

$$y = \frac{k_1}{k_1 + k_2} a (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \quad (12.26)$$

$$z = \frac{k_2}{k_1 + k_2} a (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \quad (12.27)$$

(obsérvese que (12.26) y (12.27) cumplen la ecuación (12.24), como fácilmente puede comprobarse).

Las ecuaciones (12.25), (12.26) y (12.27) han sido representadas conjuntamente en la siguiente figura (para los valores $k_1 = 0.02 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 0.13 \text{ s}^{-1}$ y $a = 1 \text{ mol/l}$):

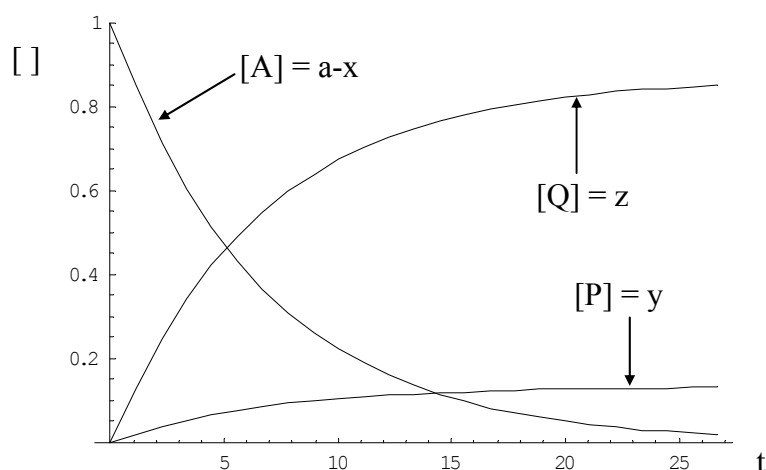


Figura 12.4

Nótese que la ecuación (12.21a) es formalmente idéntica a la expresión cinética integrada de una reacción de orden 1; con la única diferencia que en (12.21a) tenemos la suma de las constantes de velocidad de las dos reacciones gemelas.

Ante unos datos experimentales del tipo

t	x	[A] = a-x	[P] = y	[Q] = z
0	0	a	0	0
t ₁	x ₁	a-x ₁	y ₁	z ₁
t ₂	x ₂	a-x ₂	y ₂	z ₂
....	

Podemos comprobar que la cinética se ajusta a un esquema de dos reacciones gemelas de orden 1, de la siguiente manera:

- Los datos [A] frente al tiempo deben ajustarse a una cinética de primer orden con constante igual a $k_1 + k_2$. Es decir, la representación de $\ln[A]$ frente a t debe dar una recta cuya ordenada en el origen sea $\ln a$ y cuya pendiente sea $-(k_1 + k_2)$, de acuerdo con la ecuación integrada de (12.21a), es decir, $\ln(a-x) = \ln a - (k_1 + k_2)t$.
- De acuerdo con la expresión (12.24) el cociente y/z debe ser constante (e igual a k_1/k_2). Este cociente conjuntamente con el valor de la pendiente, de la anterior representación gráfica, nos permitirá obtener las constantes cinéticas k_1 y k_2 .

Caso 1.2. $n_1 = 1, n_2 = 2$ (gemelas de orden 1,2)

En este caso las ecuaciones (12.19) y (12.20a,b) quedan en la forma

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) + k_2(a-x)^2 \quad (12.28a)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1(a-x) \quad (12.28b)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_2(a-x)^2 \quad (12.28c)$$

Las relaciones entre las concentraciones de reactivo A transformado y las de productos P y Q obtenidos, vendrán dadas por

$$\frac{dy/dt}{dx/dt} = \frac{dy}{dx} = \frac{k_1(a-x)}{k_1(a-x) + k_2(a-x)^2} \rightarrow \frac{dy}{dx} = \frac{k_1}{k_1 + k_2(a-x)} \rightarrow$$

$$y = \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{k_1 + a k_2}{k_1 + k_2(a-x)} \quad (12.29)$$

Análogamente,

$$z = x + \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{k_1 + k_2(a-x)}{k_1 + a k_2} \quad (12.30)$$

La relación entre las concentraciones de productos P y Q, obtenidas en el transcurso del tiempo, la podemos obtener de la siguiente forma:

- Dividiendo (12.28c) por (12.28b) e integrando tenemos $\int_0^z dz = \int_0^y \frac{k_2(a-x)}{k_1} dy$
- Despejando $a-x$ de (12.29) se obtiene, $a-x = (a + k_1/k_2) \exp(-k_2 y/k_1) - \frac{k_1}{k_2}$, que sustituido en la anterior integral permite obtener

$$z = \left(1 - \exp\left(-\frac{k_2}{k_1} y\right)\right) \frac{k_1 + a k_2}{k_2} - y \quad (12.31)$$

Las relaciones concentración – tiempo podemos obtenerlas como se explica a continuación:

– La integración de (12.28a), después de un poco de álgebra, conduce a

$$a - x = \frac{a k_1 e^{-k_1 t}}{k_1 + a k_2 (1 - e^{-k_1 t})} \quad (= [A]) \quad (12.32)$$

– Sustituyendo (12.32) en (12.29) y simplificando obtenemos

$$y = \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{k_1 + a k_2 (1 - e^{-k_1 t})}{k_1} \quad (= [P]) \quad (12.33)$$

– Teniendo en cuenta la ley de conservación de la materia, la estequiometría del problema tratado implica que $x = y + z$. Por tanto, despejando x de (12.32) y restándole la expresión de y dada por (12.33), después de simplificar obtenemos

$$z = a - \frac{a k_1}{e^{k_1 t} (k_1 + a k_2) - a k_2} - \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{k_1 + a k_2 (1 - e^{-k_1 t})}{k_1} \quad (= [Q]) \quad (12.34)$$

Las ecuaciones (12.32), (12.33) y (12.34) han sido representadas conjuntamente en la siguiente figura (para los valores $k_1 = 0.1 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 0.8 \text{ litro mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $a = 1 \text{ mol/l}$):

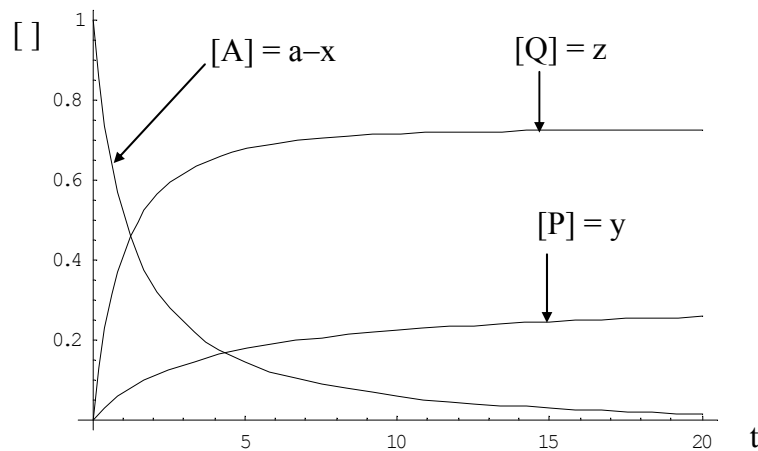
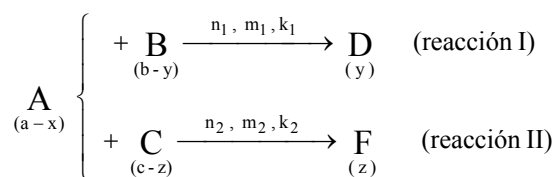


Figura 12.5

Caso 2. Reacciones concurrentes (o competitivas)

Ciertos métodos empleados en el análisis cinético de las reacciones gemelas puede extenderse al caso de las reacciones concurrentes correspondientes al esquema:



Suponemos que todos los coeficientes estequiométricos son la unidad. Los compuestos A, B y C están presentes inicialmente en unas concentraciones a, b y c (respectivamente); en cambio, las concentraciones iniciales de D y F son cero. La reacción I tiene una constante de velocidad k_1 y es de orden n_1 respecto a A y de orden m_1 respecto a B. Asimismo, para la reacción II la constante de velocidad es k_2 y los órdenes respecto de A y C son, respectivamente, n_2 y m_2 .

La velocidad de desaparición del reactivo A será

$$v = v_1 + v_2 = -\frac{d[A]}{dt} = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_1 - \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_2 = k_1[A]^{n_1}[B]^{m_1} + k_2[A]^{n_2}[C]^{m_2} \rightarrow$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^{n_1}(b-y)^{m_1} + k_2(a-x)^{n_2}(c-z)^{m_2} \quad (12.35)$$

Las velocidades de formación de los productos D y F serán

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{dy}{dt} = k_1(a-x)^{n_1}(b-y)^{m_1} \quad (12.36a) \quad \frac{d[F]}{dt} = \frac{dz}{dt} = k_2(a-x)^{n_2}(c-z)^{m_2} \quad (12.36b)$$

Dividiendo, miembro a miembro, las ecuaciones (12.36a) y (12.36b) podemos obtener una ecuación diferencial que relaciona los cambios infinitesimales de los grados de avance de las reacciones concurrentes I y II:

$$\frac{dy}{dz} = \frac{k_1}{k_2} (a-x)^{n_1-n_2} \frac{(b-y)^{m_1}}{(c-z)^{m_2}} \quad (12.37)$$

Cuando los órdenes n_1 , n_2 , m_1 y m_2 son cualesquiera, el análisis cinético de este tipo de reacciones es complicado; el problema se simplifica cuando $n_1 = n_2$, ya que entonces la ecuación (12.37) se transforma en una ecuación diferencial de variables separables. En efecto, bajo la anterior condición la ecuación (12.37) queda

$$\frac{dy}{dz} = \frac{k_1}{k_2} \frac{(b-y)^{m_1}}{(c-z)^{m_2}} \rightarrow \int_0^y \frac{dy}{(b-y)^{m_1}} = \frac{k_1}{k_2} \int_0^z \frac{dz}{(c-z)^{m_2}} \quad (12.38)$$

- Si $m_1 = m_2 = 0$, $z = y$ (las reacciones son en realidad reacciones gemelas)

- Si $m_1 = m_2 = 1$, la ecuación (12.38) queda, una vez integrada,

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\ln \frac{b}{b-y}}{\ln \frac{c}{c-z}} \quad (12.39)$$

- Si $m_1 = 1$ y $m_2 = 2$, la ecuación (12.38) da, una vez integrada,

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\ln \frac{b}{b-y}}{\frac{1}{c-z} - \frac{1}{c}} \quad (12.40)$$

- En el caso general donde m_1 y m_2 son ambos distintos de la unidad, la integración de la ecuación (12.38) conduce a

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{(m_2 - 1) \left((b-y)^{1-m_1} - b^{1-m_1} \right)}{(m_1 - 1) \left((c-z)^{1-m_2} - c^{1-m_2} \right)} \quad (12.41)$$

Estas expresiones últimas ((12.39), (12.40) o (12.41), dependiendo de los valores de m_1 y m_2) permiten comparar la reactividad de los compuestos B y C que compiten por transformar al compuesto A. Para asegurarse que las reacciones concurrentes responden efectivamente al orden admitido, se verifica que la constancia del cociente k_1/k_2 se mantiene en el transcurso de la reacción según las ecuaciones (12.39), (12.40) o (12.41).

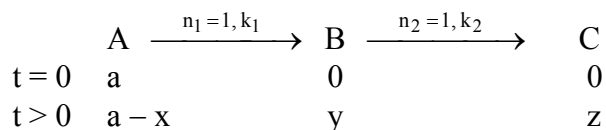
En este tipo de reacciones, al objeto de poder determinar las características cinéticas de las reacciones que compiten, es necesario recurrir a técnicas experimentales bastante sofisticadas. Éstas caen fuera del alcance de nuestro curso.

4. Reacciones consecutivas

Ciertos sistemas, una vez activados, evolucionan mediante una cascada de reacciones hacia un estado relativamente estable. El estudio de las reacciones consecutivas alcanza una importancia práctica cuando tratamos de obtener uno de los productos que se forman transitoriamente en la reacción.

Ciertos sistemas proporcionan, en las primeras etapas de su transformación, productos cuya descomposición ulterior es relativamente lenta, de manera que es bastante fácil obtenerlos con rendimientos elevados. Pero a menudo las reacciones que siguen al acto primero son particularmente rápidas, hasta el punto que las especies químicas intermedias son difícilmente detectables.

Nosotros nos vamos a limitar al estudio de reacciones consecutivas irreversibles constituidas por dos etapas de primer orden. En este caso las ecuaciones cinéticas admiten soluciones analíticas relativamente sencillas. Para una mayor simplicidad todavía, supondremos que todos los coeficientes estequiométricos implicados son la unidad y que inicialmente solo la concentración del primer término de la serie no es cero. Así, el proceso vendrá simbolizado por



(en un instante dado las concentraciones de A, B y C son, respectivamente, $a - x$, y , z)

Para el esquema reactivo anterior el conjunto de ecuaciones diferenciales que describen la variación de las concentraciones con el tiempo es:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad \xrightarrow{[A]=a-x} \quad \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) \quad (12.42a)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad \xrightarrow{[A]=a-x, [B]=y} \quad \frac{dy}{dt} = k_1(a-x) - k_2 y \quad (12.42b)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \quad \xrightarrow{[B]=y, [C]=z} \quad \frac{dz}{dt} = k_2 y \quad (12.42c)$$

La ley de la conservación de la materia, de acuerdo con la estequiometría del proceso, implica que $x = y + z$. Por tanto, $[A] + [B] + [C] = a - x + y + z = a = \text{cte}$. Ello implica que

$$\frac{d[A]}{dt} + \frac{d[B]}{dt} + \frac{d[C]}{dt} = \frac{da}{dt} = 0 \quad (12.43)$$

La resolución de la ecuación diferencial (12.42a) conduce a

$$\boxed{(a - x) = a e^{-k_1 t}} \quad (12.44)$$

De la que podemos despejar x dando $x = a (1 - e^{-k_1 t})$ (12.45)

Llevando (12.44) a (12.42b) obtenemos la ecuación diferencial $\frac{dy}{dt} = a k_1 e^{-k_1 t} - k_2 y$, que integrada da

$$y = C e^{-k_2 t} + \frac{a k_1 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \quad (C \text{ es una cte a determinar}) \quad (12.46)$$

Para calcular la constante C le imponemos a la anterior ecuación la condición $[B]_0 = 0$, es decir, $y = 0$ cuando $t = 0$. Así, obtenemos $C = \frac{a k_1}{k_1 - k_2}$; que llevada a (12.46) permite

obtener

$$\boxed{y = \frac{a k_1 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})}{k_2 - k_1}} \quad (12.47)$$

De la conservación de la masa, $x = y + z$ (*¡ojo!, esta relación varía dependiendo de la estequiometría del proceso*), podemos obtener z en función de t. Así, si a la ecuación (12.45) le restamos la (12.47) tendremos

$$\boxed{z = a \left\{ 1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \right\}} \quad (12.48)$$

En la siguiente figura se han representado las concentraciones molares de las especies A, B y C (es decir, $a-x$, y , z , respectivamente) para $a = 1$, $k_1 = 0.3 \text{ s}^{-1}$ y $k_2 = 0.05 \text{ s}^{-1}$.

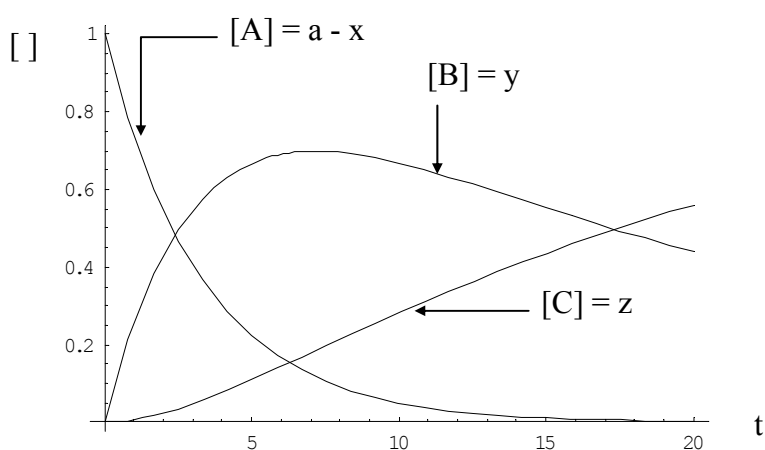


Figura 12.6

En la figura 12.6 se observa que la concentración de A disminuye exponencialmente con el tiempo, de acuerdo con la expresión (12.44). La concentración de B comienza en cero (hemos supuesto $[B]_0 = 0$), pasa por un máximo y luego tiende a cero ya que al

final todo B se convertirá en C (aunque para ello se necesite, en algunos casos, un tiempo muy grande). La concentración de C también comienza en cero (hemos supuesto $[C]_0 = 0$) pero crece indefinidamente tendiendo a alcanzar, para la estequiometría que hemos supuesto, el valor de $[A]_0$. Si se estudia la aparición de C se tiene la impresión de que hay un “periodo de inducción” inicial (pequeño tramo recto coincidente con el eje t) durante el cual no se forma nada de C. La existencia de estos periodos de inducción es señal de que el producto no se forma directamente, sino a través de algún producto intermedio (B en el caso que nos ocupa).

Si $k_1 < k_2$, al cabo de un intervalo de tiempo suficientemente grande se cumplirá que $e^{-k_2 t} \ll e^{-k_1 t}$. En estas condiciones la ecuación (12.47) queda $y = \frac{a k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t}$. Si

en ella tenemos en cuenta la expresión (12.44), $(a - x) = a e^{-k_1 t}$, podemos escribir

$$y = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (a - x) \rightarrow \frac{y}{a - x} = \frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} = \text{cte} \quad (12.49)$$

es decir, las concentraciones entre las especies B y A permanecen constantes al cabo de un determinado intervalo de tiempo desde el inicio de la reacción.

Si $k_1 \ll k_2 \rightarrow k_2 - k_1 \cong k_2$ y entonces la expresión (12.49) queda $\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2}$. Como las dos etapas constitutivas las hemos concebido de primer orden, se cumplirá, para cada una de ellas, $t_i = \ln 2 / k_i$ ($i = 1, 2$); con lo que tendremos $\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{(t_{1/2})_2}{(t_{1/2})_1}$ (siendo $(t_{1/2})_1$ y $(t_{1/2})_2$ el tiempo de semireacción de las dos etapas irreversibles de primer orden consideradas).

Además, en este caso en el que $k_1 \ll k_2$, la ecuación (12.48) resulta (despreciando la exponencial de k_2 frente a la de k_1)

$$z = a \left\{ 1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \right\} \rightarrow z = a \left\{ 1 - \left(1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) e^{-k_1 t} \right\} \rightarrow$$

$$z = a \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \right) \xrightarrow{k_2 - k_1 \cong k_2} z = [C] = a (1 - e^{-k_1 t}) \quad (12.50)$$

Obsérvese que la ecuación (12.50) es la que resultaría si no se tuviera en cuenta el intermedio B; es decir, si se tratara de un proceso directo irreversible de primer orden entre A y C. Por consiguiente, en estas condiciones, la reacción transcurre como una reacción simple irreversible de primer orden. En la práctica se ha demostrado que estas reacciones consecutivas que estamos considerando se pueden describir como reacciones irreversibles de primer orden si no se tiene en cuenta el periodo de tiempo inicial (lo que hemos llamado periodo de inducción). Esto se justifica por el hecho de que en la mayoría de las reacciones consecutivas de primer orden (al menos de aquellas que presentan interés práctico) las etapas finales transcurren mucho más rápidamente que las intermedias.

EJERCICIO

Demuestra que la curva que nos da la concentración de la especie intermedia B, en la figura 12.6, presenta un máximo para un tiempo $t_{\max} = \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1}$.

5. Mecanismos de reacción: métodos aproximados

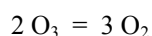
Muchas reacciones que siguen leyes de velocidades simples tienen lugar a través de una serie más o menos compleja de etapas elementales. Una etapa elemental no puede ser descompuesta en reacciones químicas más simples. En una etapa química elemental (también llamada “acto químico elemental”) todas las moléculas de los reactivos implicados llegan a “encontrarse y juntarse”, los átomos y electrones implicados se reordenan en el momento del contacto y las moléculas que constituyen los productos se separan a continuación.

La secuencia de etapas químicas elementales que sumadas nos dan la reacción global es lo que llamamos mecanismo de reacción. Un mecanismo es una hipótesis sobre las etapas elementales por las que ocurre el cambio químico. La elaboración de un mecanismo para una determinada reacción siempre es una “elucubración” posterior al análisis de los datos cinéticos experimentales; por lo tanto, es frecuente encontrarnos con la posibilidad de que exista más de un mecanismo compatible con los datos experimentales. Es evidente que cuanto más precisos y exhaustivos son los datos experimentales cinéticos, más se reduce el número de mecanismos posibles (esto es igual que lo que ocurre en una investigación criminal: cuanto mayor es el número de pruebas/pistas encontradas por la policía, menor es el número de sospechosos).

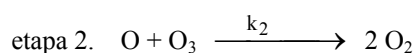
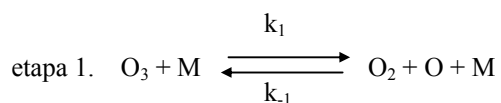
Para que un mecanismo de reacción sea válido, debe ser compatible tanto con la ley de velocidad para la reacción directa como para el proceso inverso.

El mecanismo de reacción conduce a un conjunto de ecuaciones diferenciales que describen completamente el comportamiento cinético de dicho mecanismo. Podemos escribir una ecuación diferencial para cada especie química integrante del mecanismo escribiendo términos positivos para cada reacción elemental en la que la especie en cuestión se forma y términos negativos para cada reacción elemental por la que la especie en cuestión desaparece. Sin embargo no todas las ecuaciones diferenciales que podemos escribir son independientes ya que las ecuaciones de conservación de la masa implican restricciones adicionales que reducen el número de ecuaciones diferenciales necesarias.

Si tomamos como ejemplo la descomposición del ozono en presencia de una relativamente alta concentración de un gas inerte M, la reacción global es



El mecanismo encontrado para esta descomposición es



Las concentraciones de las tres especies químicas O_3 , O_2 y O , a volumen constante, están ligadas por la relación

$$3 [O_3] + 2 [O_2] + [O] = \text{constante (ley conservación masa)} \rightarrow$$

$$3 \frac{d[O_3]}{dt} + 2 \frac{d[O_2]}{dt} + \frac{d[O]}{dt} = 0 \rightarrow \frac{d[O_2]}{dt} = -\frac{3}{2} \frac{d[O_3]}{dt} - \frac{1}{2} \frac{d[O]}{dt} \quad (I)$$

Prescindiendo de M (por ser inerte no participa en la reacción) tenemos tres ecuaciones diferenciales², una para cada una de las especies químicas O_3 , O_2 y O :

$$\frac{d[O_3]}{dt} = \left(\frac{d[O_3]}{dt}\right)_{k_1} + \left(\frac{d[O_3]}{dt}\right)_{k_{-1}} + \left(\frac{d[O_3]}{dt}\right)_{k_2} = -k_1[O_3][M] + k_{-1}[O_2][O][M] - k_2[O][O_3] \quad (II)$$

$$\frac{d[O]}{dt} = \left(\frac{d[O]}{dt}\right)_{k_1} + \left(\frac{d[O]}{dt}\right)_{k_{-1}} + \left(\frac{d[O]}{dt}\right)_{k_2} = k_1[O_3][M] - k_{-1}[O_2][O][M] - k_2[O][O_3] \quad (III)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \left(\frac{d[O_2]}{dt}\right)_{k_1} + \left(\frac{d[O_2]}{dt}\right)_{k_{-1}} + \left(\frac{d[O_2]}{dt}\right)_{k_2} = k_1[O_3][M] - k_{-1}[O_2][O][M] + 2k_2[O][O_3] \quad (IV)$$

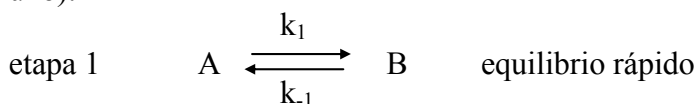
De acuerdo con la ecuación (I), la ecuación diferencial que nos da la variación con el tiempo de la concentración de O_2 , ecuación (IV), puede obtenerse a partir de las ecuaciones diferenciales (II) y (III). Por consiguiente la ecuación diferencial (IV) al ser una combinación lineal de (II) y (III) es innecesaria.

A menudo estos sistemas de ecuaciones diferenciales, que describen las variaciones con respecto al tiempo de las concentraciones de las especies químicas implicadas, no tienen solución analítica porque se trata de sistemas de ecuaciones diferenciales ligadas. Para obtener soluciones exactas hay que recurrir a integraciones numéricas. Sin embargo hay **dos métodos aproximados** que conducen a expresiones simplificadas para la ley de velocidad de la reacción global:

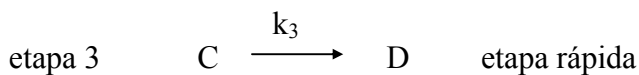
Método 1) Aproximación de la etapa limitante (también llamada aproximación de equilibrio)

El mecanismo de la reacción se supone que consta de una o más reacciones reversibles (que permanecen cercanas al equilibrio durante la mayor parte de la reacción) seguidas por una etapa limitante relativamente lenta; la cual, a su vez, puede estar seguida de una o varias etapas rápidas. En ciertos casos no existirá reacciones rápidas después de la etapa limitante.

Para un mejor entendimiento de cómo utilizar esta aproximación, vamos a suponer el siguiente mecanismo constituido por reacciones elementales unimoleculares (de orden uno):



² Téngase en cuenta que cada una de las etapas de un mecanismo de reacción constituye una reacción química elemental y para este tipo de reacciones la ecuación de velocidad se obtiene directamente de la estequiometría ya que la molecularidad (órdenes de la reacción respecto a cada reactivo) coincide con los coeficientes estequiométricos.



El proceso global es la transformación: A \longrightarrow D.

La etapa 2, B \rightarrow C, es la etapa limitante, por tanto la velocidad del proceso global coincidirá con la velocidad de dicha etapa (digamos que esa etapa es la que ejerce el papel de “cuello de botella”). Para que esto sea así, debe cumplirse que $k_{-1} \gg k_2$. La velocidad lenta de B \rightarrow C, comparada con la de B \rightarrow A, asegura que la mayoría de las moléculas de B se reconvierten en A antes de dar C, asegurando que la etapa 1 permanece cercana al equilibrio. Además de esto debe cumplirse que $k_3 \gg k_2$ para asegurar que la etapa 2 actúa realmente como “cuello de botella” y que el producto D se forma rápidamente a partir del intermediato C.

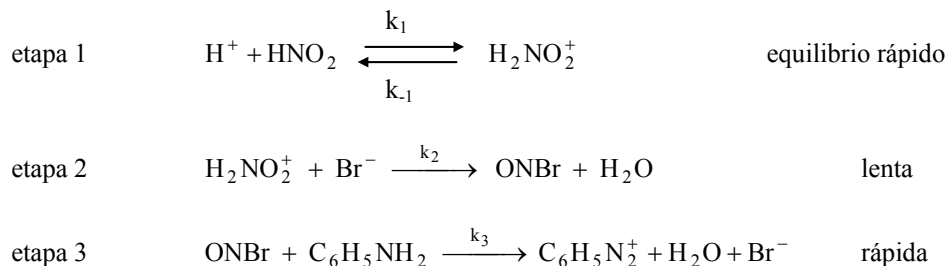
La velocidad del proceso coincidirá con la velocidad de la etapa limitante: $v = k_2[B]$. Como suponemos que la etapa 1 alcanza una situación de equilibrio, tendremos

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]}{[A]}. \text{ Despejando } [B] \text{ de esta última y llevándola a la expresión anterior de } v,$$

$$\text{obtenemos } v = \frac{d[D]}{dt} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [A].$$

EJERCICIO RESUELTO. La ecuación cinética observada para la reacción catalizada por el ión Br^- , $\text{H}^+ + \text{HNO}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{Br}^-} \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O}$, es $v = k[\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{Br}^-]$.

Un mecanismo propuesto es



Deducir la ecuación cinética para este mecanismo utilizando la aproximación de la etapa limitante y comprobar que coincide con la expresión obtenida experimentalmente.

Solución.- La etapa 2 es la etapa limitante por ser la lenta. Puesto que la etapa 3 es mucho más rápida que la etapa 2, podemos tomar $d[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]/dt$ como la velocidad de formación del ONBr en la etapa 2. Por tanto la velocidad de reacción es

$$v = k_2 [\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-] \quad (\text{I})$$

(puesto que la etapa 2 es una reacción elemental, su ecuación cinética está determinada por su estequiometría).

Puesto que la etapa 1 está muy próxima al equilibrio (por eso el método también recibe el nombre de aproximación de equilibrio), la expresión de la constante de equilibrio resultará

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{H}_2\text{NO}_2^+]}{[\text{H}^+][\text{HNO}_2]} \quad (\text{II})$$

Despejando $[H_2NO_2^+]$ de la ecuación (II) y sustituyendo el resultado en la ecuación (I), resulta

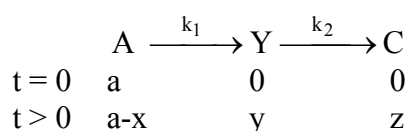
$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [H^+][HNO_2][Br^-]$$

expresión que coincide con la obtenida experimentalmente sin más que asociar $\frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$ con la constante experimental k .

Método 2) Aproximación del estado estacionario

En la mayor parte de los mecanismos que se proponen para una reacción compleja intervienen una serie de especies intermedias, que no aparecen en la estequiometría de la reacción y que son difíciles de detectar por métodos analíticos convencionales. Sus concentraciones son siempre muy pequeñas, lo cual se explica por el hecho de que estos intermediarios son, generalmente, especies químicas de reactividad muy elevada. La aproximación del estado estacionario asume que durante la mayor parte de la reacción, las concentraciones y las velocidades de cambio de todos los intermediarios son constantes y pequeñas.

Esta aproximación puede ser justificada si consideramos el mecanismo más sencillo posible con un único intermediario Y:



La concentración del intermediario Y, de acuerdo con la ecuación (12.47), será

$$[Y] = y = \frac{a k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (\text{donde } a = [A]_0).$$

Asimismo, la concentración del reactivo A, será

$$[A] = a - x = a e^{-k_1 t}$$

Con lo cual

$$\frac{[Y]}{[A]} = \frac{k_1 a (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})}{(k_2 - k_1) a e^{-k_1 t}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (1 - e^{-(k_1 - k_2)t})$$

La gran reactividad del intermediario Y se traduce en la condición $k_2 \gg k_1$, lo cual implica que $e^{-(k_1 - k_2)t} \cong e^{-k_2 t}$. Además, si el tiempo transcurrido es suficiente para que $k_2 t \gg 1$, $e^{-k_2 t}$ será prácticamente cero y, de esta forma, el cociente $[Y]/[A]$ resultará

$$\frac{[Y]}{[A]} \cong \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cong \frac{k_1}{k_2} = \text{cte.}$$

O equivalentemente,

$$[Y] \cong \frac{k_1}{k_2} [A] \ll [A] \quad (\text{ya que } k_1 \ll k_2).$$

Asimismo, si derivamos ambos miembros de la expresión anterior tendremos

$$\frac{d[Y]}{dt} \cong \frac{k_1}{k_2} \frac{d[A]}{dt} \ll \frac{d[A]}{dt}$$

y la velocidad de cambio de la concentración del intermediato Y es mucho más pequeña que la del reactivo A. Por tanto, para un esquema reactivo de este tipo, podremos despreciar la velocidad de cambio de la concentración del intermediato Y frente a la velocidad de cambio del reactivo A.

La aproximación del estado estacionario generaliza esta conclusión y establece que para la mayor parte de la duración del proceso (después del periodo de inducción y antes de que los reactivos se hayan reducido significativamente) la velocidad de cambio de la concentración de todos los intermediatos puede ser igualada a cero:

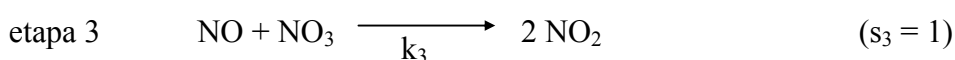
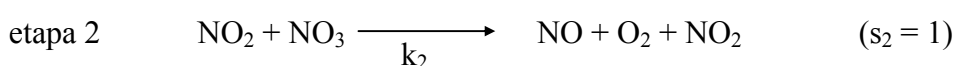
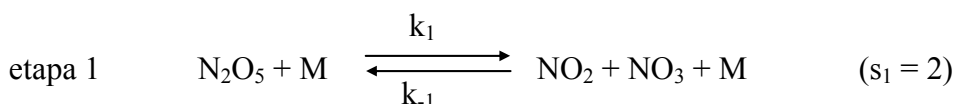
$$\frac{d[Y]}{dt} \cong 0 \text{ (para todos los intermediatos)}$$

El hecho de que [Y], transcurrido cierto tiempo, adquiera un valor constante e independiente del tiempo, es decir un valor estacionario, es el motivo por el que esta aproximación suele llamarse aproximación del estado estacionario.

(Debe quedar claro que únicamente los intermediatos de la reacción, es decir aquellos que no aparecen en la reacción global, son los que adquieren un valor estacionario al cabo de poco tiempo de comenzada la reacción. Un catalizador nunca debe considerarse como intermediato).

La generalización de esta situación a cualquier mecanismo implica suponer que, a partir de un momento determinado, la concentración de todos los intermediatos presentes se mantiene aproximadamente constante y mucho más pequeña que la concentración de los reactivos y de los productos de la reacción. Si no fuera así, en algún momento su concentración sería lo suficientemente elevada como para poder ser detectados mediante las técnicas analíticas comunes, y dejarían de ser intermediatos.

Para que se entienda el procedimiento a seguir, vamos a considerar como ejemplo concreto la descomposición del N_2O_5 dando NO_2 y O_2 en presencia de cierto catalizador M. El proceso global podemos escribirlo en la forma: $2 N_2O_5 \xrightarrow{M} 4 NO_2 + O_2$. Un posible mecanismo para la mencionada reacción es



(Los índices³ s_1 , s_2 y s_3 indican, respectivamente, las veces que hemos de considerar las etapas 1, 2 y 3 para obtener la reacción global $2\text{N}_2\text{O}_5 \xrightarrow{\text{M}} 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$. Así, $2(\text{etapa1}) + \text{etapa2} + \text{etapa3} = \text{reacción global}$).

El mecanismo considerado incluye cinco especies moleculares (N_2O_5 , NO_3 , NO_2 , NO y O_2 -el catalizador no cuenta-) y entre ellas podemos establecer dos leyes de conservación (dos balances de materia), una ley de conservación para el número de átomos de N y otra para el de O. Por tanto hay (a volumen constante) tres concentraciones independientes cuyas variaciones con el tiempo darían lugar a tres ecuaciones diferenciales acopladas.

EJERCICIO.- Plantea las cinco ecuaciones diferenciales representativas de la variación con el tiempo de las concentraciones de N_2O_5 , NO_3 , NO_2 , NO y O_2 , y los dos balances de materia posibles (uno para los átomos de N y el otro para los átomos de O). A partir de la derivada respecto al tiempo de los balances de materia, comprueba que las 5 ecuaciones diferenciales posibles no son independientes.

(Si utilizas el *Mathematica* la comprobación te resultará muy fácil)

Observando la reacción global es inmediato concluir que de las 5 especies químicas involucradas (exceptuando el catalizador M) los intermediarios serán NO y NO_3 . La aproximación del estado estacionario a estos intermediarios conduce a

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5][\text{M}] - (k_{-1}[\text{M}] + k_2)[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3[\text{NO}][\text{NO}_3] = 0 \quad (12.51)$$

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3[\text{NO}][\text{NO}_3] = 0 \quad (12.52)$$

$$\text{De la ecuación (12.52)} \Rightarrow [\text{NO}] = \frac{k_2}{k_3} [\text{NO}_2] \quad (12.53)$$

Sustituyendo la expresión (12.53) en la (12.51) y despejando, a continuación, $[\text{NO}_3]$ obtenemos

$$[\text{NO}_3] = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5][\text{M}]}{(k_{-1}[\text{M}] + 2k_2)[\text{NO}_2]} \quad (12.54)$$

De acuerdo con la etapa 1, la velocidad de descomposición del N_2O_5 será

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5][\text{M}] - k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3][\text{M}]$$

expresión en la que al sustituir la concentración del intermediario $[\text{NO}_3]$ por la expresión (12.54) resulta

³ Nótese que no sería correcto escribir $2\text{N}_2\text{O}_5 + 2\text{M} = 2\text{NO}_2 + 2\text{NO}_3 + 2\text{M}$ para la etapa 1, ya que al ser elementales todas las etapas de un mecanismo, dicha etapa 1 sería tetramolecular de izquierda a derecha y de molecularidad 6 en sentido inverso. Esto no es cierto, ya que la directa tiene molecularidad 2 y la inversa tiene molecularidad 3 (recordar que para una reacción elemental la molecularidad coincide con el coeficiente estequiométrico).

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{2k_1k_2}{k_{-1}[\text{M}] + 2k_2} [\text{N}_2\text{O}_5][\text{M}] \rightarrow$$

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}[\text{M}] + 2k_2} [\text{N}_2\text{O}_5][\text{M}] \quad (12.55)$$

Si tenemos en cuenta que el catalizador no se consume en la reacción y, por consiguiente, su concentración permanece constante, la ecuación de velocidad (12.55) responde a una cinética de primer orden

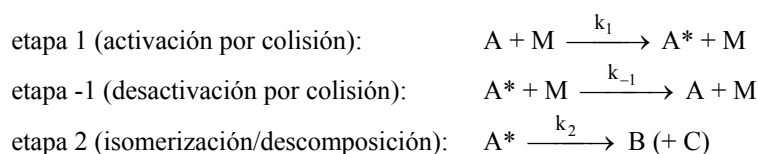
$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k [\text{N}_2\text{O}_5] \quad \left(\text{donde } k = \frac{k_1k_2[\text{M}]}{k_{-1}[\text{M}] + 2k_2} \right) \quad (12.56)$$

Según las características concretas de la reacción y las condiciones en las que tenga lugar, en un mecanismo complejo podrá ser aplicable la aproximación de la etapa determinante, o la aproximación del estado estacionario, ambas o ninguna de ellas.

6. Reacciones monomoleculares. Teoría de Lindemann

Existen reacciones en fase gaseosa que obedecen a una cinética de primer orden y se cree que transcurren a través de una sola etapa monomolecular determinante de la velocidad. Estas reacciones elementales se denominan reacciones monomoleculares. Una reacción monomolecular puede ser una isomerización tal como $\text{cis-CHCl=CHCl} \rightarrow \text{trans-CHCl=CHCl}$ o una descomposición como $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HI}$. Presumiblemente una molécula adquiere energía suficiente para reaccionar como resultado de sus colisiones con otras moléculas, pero las colisiones entre dos moléculas dan lugar a etapas elementales bimoleculares. ¿Cómo pueden entonces dar lugar a una cinética de primer orden?; parecería más lógico esperar una cinética de segundo orden. La solución a esta aparente paradoja fue dada por el físico F.A. Lindemann.

Lindemann propuso el siguiente mecanismo detallado para explicar la reacción monomolecular $\text{A} \rightarrow \text{B}$ (isomerización) o $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$ (caso de una descomposición). Para tratar ambas situaciones conjuntamente, vamos a escribir la reacción genérica monomolecular en la forma $\text{A} \rightarrow \text{B} (+ \text{C})$.



En el anterior esquema A^* es una molécula excitada que tiene suficiente energía vibracional para isomerizarse o descomponerse (su energía vibracional supera la energía de activación de la reacción $\text{A} \rightarrow \text{B} (+ \text{C})$). La molécula excitada A^* se produce por colisión de una molécula de A con una molécula de M (M puede ser una misma molécula de reactivo A, o ser una molécula de producto B/C, o incluso ser una molécula de un gas inerte que se encuentre en el recipiente donde tiene lugar la reacción). En esta colisión se produce una transferencia de energía de M a A; es decir, cierta parte de la energía cinética de M pasa a engrosar la energía vibracional de A dando una especie A^* excitada vibracionalmente.

La etapa -1 es el proceso inverso al descrito en la etapa 1; es decir, una molécula excitada A^* puede chocar con una molécula de M y transferirle parte de esa energía vibracional en exceso que posee (de esta forma, M aumentaría su energía cinética).

Las etapas 1 y -1 del mecanismo anterior no son reacciones elementales químicas propiamente dichas dado que no forman compuestos nuevos, son reacciones elementales desde el punto de vista físico porque en ellas únicamente se transfiere energía.

Finalmente, la etapa 2 es la que consiste propiamente en una isomerización o descomposición, según el caso de que se trate.

Las ecuaciones diferenciales para el mecanismo de Lindemann son

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A][M] - k_{-1}[A^*][M] - k_2[A^*] \quad (12.57a)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][M] + k_{-1}[A^*][M] \quad (12.57b)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[A^*] \quad (12.57c)$$

Esta serie de ecuaciones diferenciales acopladas es insoluble analíticamente y ha de recurrirse a la aproximación del estado estacionario.

Una vez que la reacción está en marcha durante un breve intervalo de tiempo, la velocidad de formación de moléculas excitadas A^* puede suponerse igual a su velocidad de desaparición, de modo que la velocidad neta de variación de $[A^*]$ es cero, es decir, $d[A^*]/dt = 0$.

De acuerdo con $d[A^*]/dt = 0$, la ecuación (12.57a) da, para la concentración de A^* en el estado estacionario,

$$[A^*] = \frac{k_1[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2} \quad (12.58)$$

La velocidad de reacción será $d[B]/dt$ (o equivalentemente $-d[A]/dt$); por tanto si llevamos la $[A^*]$ dada por la ecuación (12.58) a la ecuación (12.57c), o a la ecuación (12.57b), obtenemos

$$v = \frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A][M]}{k_{-1}[M] + k_2} \quad (12.59)$$

La ley de velocidad obtenida, ecuación (12.59), no responde a ningún orden global. Ahora bien, tenemos dos situaciones límites en las que es posible considerar sendas modificaciones a la ecuación (12.59) al objeto de obtener unas leyes de velocidad más simples. En efecto,

– Si la velocidad de transformación (isomerización/descomposición) de A^* es mucho mayor que su velocidad de desactivación, se tendrá

$$k_2[A^*] \gg k_{-1}[A^*][M] \rightarrow k_2 \gg k_{-1}[M] \xrightarrow{\text{ec. (12.59)}} v = k_1[A][M] \quad (12.60)$$

Esta situación se presenta a baja presión porque entonces la $[M]$ es pequeña y, por tanto, la probabilidad del choque $A^* - M$, necesario para la desactivación, es despreciable frente a la transformación. Como puede observarse en (12.60), la reacción a baja presión es bimolecular.

– Si por el contrario la velocidad de transformación de A^* es mucho menor que su velocidad de desactivación, se tendrá

$$k_2[A^*] \ll k_{-1}[A^*][M] \rightarrow k_2 \ll k_{-1}[M] \xrightarrow{\text{ec. (12.59)}} v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A] \quad (12.61)$$

Esta otra situación se presenta a presiones altas porque en ellas $[M]$ es grande y por tanto la probabilidad de la desactivación prevalece sobre la descomposición. La desactivación es el proceso limitante de la velocidad por ser el más lento. En estas condiciones, como puede observarse en la ecuación (12.61), la ley de velocidad es de primer orden y el proceso elemental lo podemos considerar monomolecular.

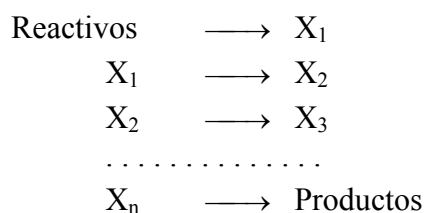
7. Reacciones con intervención de átomos y radicales libres

En los primeros días de la cinética química se suponía que todas las reacciones tenían lugar en una sola etapa de acuerdo con la ecuación estequiométrica. Actualmente está claro que la mayoría de los procesos químicos transcurren por medio de varias etapas elementales. El conjunto de ellas es lo que conocemos como mecanismo de la reacción. Se ha demostrado que en muchas reacciones juegan un importante papel ciertos reactivos intermedios (intermediatos) tales como átomos y radicales libres.

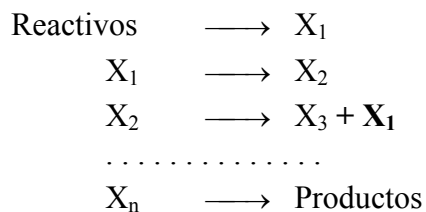
Para fines cinéticos se puede definir un radical libre como una especie atómica o molecular que contiene uno o más electrones desapareados. Los monorradicales contienen un electrón desapareado mientras que los birradicales, tales como el oxígeno en estado fundamental, contienen dos electrones desapareados. Los radicales son especies químicas muy reactivas. Algunas moléculas tales como el óxido nítrico y el oxígeno molecular, que contienen electrones desapareados, pueden ser considerados como radicales libres, de acuerdo a la definición que hemos dado.

Las reacciones en las que intervienen átomos o radicales libres como intermediatos, son reacciones complejas que suelen tener mecanismos de reacción coincidentes con alguno de los que se describen a continuación.

1) Mecanismos de secuencia abierta (procesos **no** en cadena). En este tipo de mecanismo se forma un intermediato (o centro activo como un radical). Éste reacciona para dar producto u otro intermediato que reaccionará a su vez para dar producto. No hay camino posible para regenerarse el intermediato. Un esquema simbólico de este tipo de mecanismos es

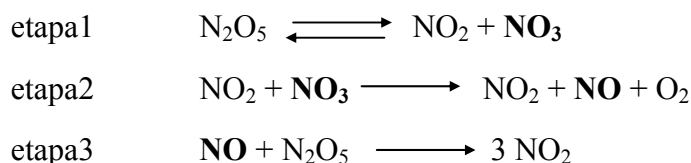


X_i es la especie intermedia (intermediato) que se forma en una etapa y desaparece en otra etapa posterior. En realidad en las etapas intermedias también puede intervenir algún reactivo inicial, o aparecer alguno de los productos de la reacción. Para que no exista cadena, ningún intermediato que aparezca como reactivo en una etapa puede aparecer como producto en una etapa posterior (osea, no pueden ser regenerados). Para que se entienda, observemos que la siguiente estructura no puede ocurrir:



En este caso el intermediato X_1 podría “reciclarse” y, por tanto, las secuencias 2^a y 3^a darían al mecanismo una estructura cíclica (estructura de cadena).

Un ejemplo de este tipo de procesos lo tenemos en el mecanismo de la reacción de descomposición del pentaóxido de dinitrógeno, $2 \text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$. El mecanismo es el siguiente



(Los intermediatos se han puesto en negrita para que se vea claramente que no existe regeneración de ninguno de ellos).

2) Mecanismo en cadena lineal. Las reacciones que se ajustan a mecanismos de este tipo suelen ser reacciones con radicales libres como intermediatos y transcurren mediante una sucesión de procesos elementales estructurados de la siguiente forma:

- (i) *Iniciación de cadena*. La reacción se inicia cuando se rompe el enlace más débil del reactivo, o de uno de los reactivos si hay más de uno, para producir un radical libre, que actúa como “continuador” de la cadena.
- (ii) *Propagación de cadena*. El radical libre ataca al reactivo para originar una molécula de producto y otra especie reactiva (otro radical libre). Este nuevo radical libre reacciona posteriormente para regenerar el radical libre original, el cual a su vez ataca de nuevo a la molécula de reactivo. De esta manera se están formando continuamente el producto y el “continuador” de la cadena. Estos procesos se denominan reacciones de propagación.
- (iii) *Terminación de cadena*. Los radicales libres tienden a destruirse mediante recombinación entre ellos. Este tipo de proceso es perjudicial para la propagación de la cadena, pero debido a la alta reactividad que presentan siempre existe una cierta probabilidad de que reaccionen entre sí (a pesar de que suelen encontrarse en muy débil concentración).

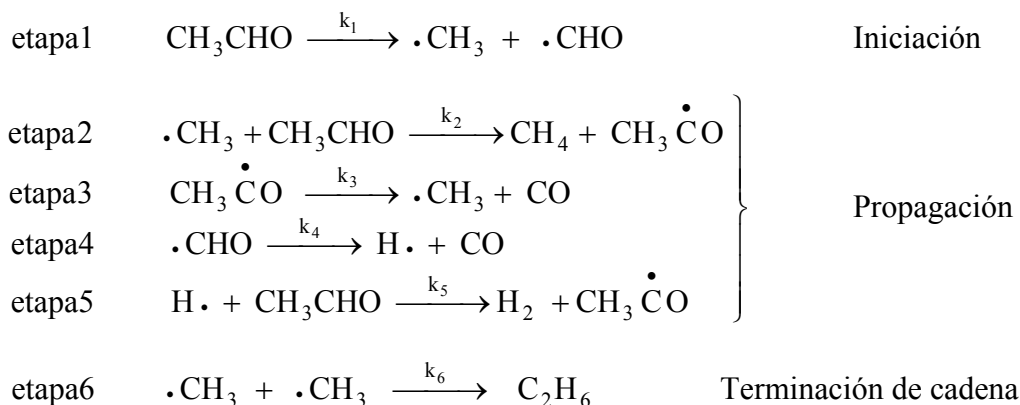
En un proceso de cadena lineal se alcanzan pronto las condiciones de estado estacionario. Tras un corto tiempo de inducción en que crece la concentración de radicales libres, ésta llega a ser estable o estacionaria y no cambia con el tiempo hasta que se han consumido los reactivos. Esto significa que la velocidad con la que se forman los radicales libres es igual a la velocidad con que se destruyen; es decir, $d[\text{radical}]/dt = 0$.

Como *ejemplo* de este tipo de mecanismos vamos a ver la *descomposición térmica (pirólisis) del acetaldehído*.



En los primeros tiempos de la cinética se encontró que muchas pirólisis orgánicas eran de primer o segundo orden y se supuso que se trataba de procesos moleculares. Rice y Herzfeld fueron los primeros en sugerir mecanismos en cadena (con participación de radicales libres) para este tipo de pirólisis.

En el apartado 2 del tema 11 se ha visto un mecanismo simplificado para esta descomposición térmica del acetaldehído, pero ahora vamos a exponer un mecanismo más detallado y, por tanto, más ajustado a la realidad.



En este esquema de reacción (mecanismo) la etapa de iniciación produce radicales metilo y formilo. Los radicales metilo reaccionan para dar metano y radicales acetilo. Los radicales formilo y acetilo se descomponen mediante reacciones monomoleculares para dar monóxido de carbono y radicales H· y ·CH₃, respectivamente.

Los productos fundamentales de esta reacción son CH₄ y CO, formándose H₂ y C₂H₆ en menor proporción.

La ec. de velocidad experimental es
$$v = -\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \quad (12.62)$$

A continuación vamos a demostrar que el anterior mecanismo conduce a la ecuación de velocidad experimental.

Según dicho mecanismo, la velocidad de descomposición del acetaldehído será

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] + k_2[\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] + k_5[\text{H}\cdot][\text{CH}_3\text{CHO}] \quad (12.63)$$

Aplicando la aproximación del estado estacionario a todos los radicales libres se obtiene

$$\frac{d[\cdot\text{CH}_3]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2[\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3[\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}] - 2k_6[\cdot\text{CH}_3]^2 = 0 \quad (12.64)$$

$$\frac{d[\cdot\text{CHO}]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_4[\cdot\text{CHO}] = 0 \quad (12.65)$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}]}{dt} = k_2[\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3[\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}] + k_5[\text{H}\cdot][\text{CH}_3\text{CHO}] \quad (12.66)$$

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = k_4[\cdot\text{CHO}] - k_5[\text{H}\cdot][\text{CH}_3\text{CHO}] \quad (12.67)$$

La suma de las ecuaciones (12.65) y (12.67) conduce a
$$[\text{H}\cdot] = k_1 / k_5 \quad (12.68)$$

De forma análoga, la suma de las ecuaciones (12.64) y (12.66) conduce a

$$k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - 2k_6[\cdot\text{CH}_3]^2 + k_5[\text{H}\cdot][\text{CH}_3\text{CHO}] = 0 \quad (12.69)$$

Sustituyendo la ecuación (12.68) en la (12.69) se obtiene

$$k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] = k_6[\cdot\text{CH}_3]^2 \rightarrow [\cdot\text{CH}_3] = (k_1/k_6)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}] \quad (12.70)$$

Sustituyendo las ecuaciones (12.68) y (12.70) en la ecuación (12.63) llegamos a la expresión

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = 2k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] + k_2 \left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \quad (12.71)$$

Suponiendo que las etapas de iniciación y terminación son lentas en comparación con las etapas de propagación, el primer sumando de la ecuación (12.71) puede despreciarse y la ecuación de velocidad, ecuación (12.71), se convierte en

$$v = -\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \quad (12.72)$$

que es consistente con la ecuación experimental (12.62) haciendo $k = k_2 \left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{1/2}$.

Una característica del mecanismo propuesto por Rice y Herzfeld, para la pirólisis del acetaldehído, es que permite justificar el hecho experimental de que la energía de activación del proceso global sea bastante inferior a la energía necesaria para romper el enlace C-C en el proceso de iniciación. En efecto, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius (tema 11, ecuación (11.28)) y teniendo en cuenta que $k = k_2 (k_1/k_6)^{1/2}$, se tiene

$$k = A_2 \exp\left(-\frac{E_{a,2}}{RT}\right) \left(\frac{A_1 \exp\left(-\frac{E_{a,1}}{RT}\right)}{A_6 \exp\left(-\frac{E_{a,6}}{RT}\right)} \right)^{1/2} \Rightarrow$$

$$k = A_2 \left(\frac{A_1}{A_6}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{-[E_{a,2} + (1/2)(E_{a,1} - E_{a,6})]}{RT}\right) \quad (12.73)$$

Como $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, comparando esta última expresión con la ecuación (12.73) concluimos que

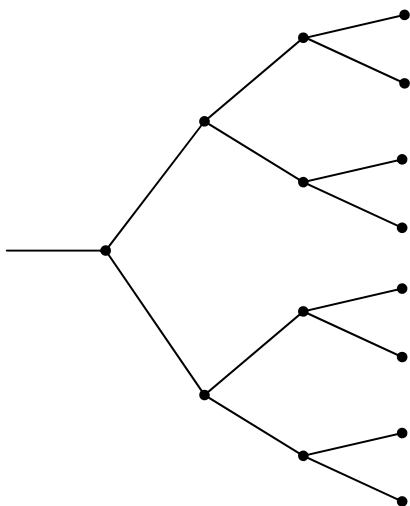
$$E_a = E_{a,2} + (1/2)(E_{a,1} - E_{a,6}) \quad (12.74)$$

Dado que la energía de activación para la etapa de iniciación, $E_{a,1}$, es 332 KJ mol^{-1} , y la energía de activación para la etapa de terminación, $E_{a,6}$, es cero, se puede calcular E_a si se conoce $E_{a,2}$. De la descomposición fotoquímica del acetaldehído se ha obtenido el valor de 32 KJ mol^{-1} para $E_{a,2}$. Sustituyendo se obtiene, por tanto,

$$E_a = 32 + (1/2)(332 - 0) = 198 \text{ KJ mol}^{-1}.$$

Este resultado está en excelente concordancia con el valor experimental para la energía de activación de 193 KJ mol^{-1} y se ve que es mucho menor que la energía necesaria para romper el enlace C–C (aprox. 332 KJ mol^{-1}).

3) Mecanismos en cadena ramificada. Explosiones. En algunas reacciones radicalarias, particularmente en oxidaciones de hidrocarburos en fase gaseosa, se produce un efecto multiplicador del número de radicales libres a medida que se produce la reacción. Esto ocurre porque en la reacción elemental de un radical libre con alguna otra especie química se obtienen dos o más radicales libres, a partir de cada uno de los cuales ocurre lo mismo. Gráficamente:

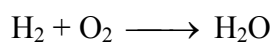


En este esquema, a partir de cada punto (radical) se obtienen dos radicales. Como puede observarse, después de tres etapas hemos pasado de tener un solo radical a tener ocho (el efecto multiplicador es, por tanto, evidente).

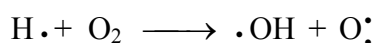
Un mecanismo en cadena ramificada siempre incluye las siguientes etapas elementales:

- Una etapa de iniciación de la cadena en donde se generan los radicales libres a partir de especies químicas estables (esta etapa siempre requiere energía)
- Etapas elementales de ramificación (es decir, etapas donde se produce el efecto multiplicador de los radicales)
- Etapas conducentes a los productos finales (acompañando al producto suele aparecer algún radical)
- Etapas de terminación de cadena por eliminación de los radicales.

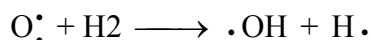
Un ejemplo típico de este tipo de mecanismo se presenta en la reacción, en fase gaseosa, del O_2 con el H_2 .



La reactividad del oxígeno molecular no es sorprendente puesto que es un birradical con dos electrones desapareados. Si por el procedimiento activador que sea (una chispa eléctrica) se produce el proceso $\text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{ H}\cdot$, cada uno de estos átomos de hidrógeno puede reaccionar con el oxígeno molecular para dar dos especies reactivas, radicales hidroxilo y átomos de oxígeno



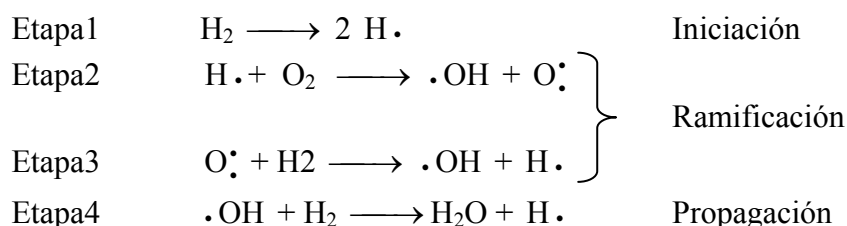
Los átomos de hidrógeno en su estado fundamental son también birradicales y dan, con el hidrógeno molecular, radicales hidrófilo y átomos de hidrógeno



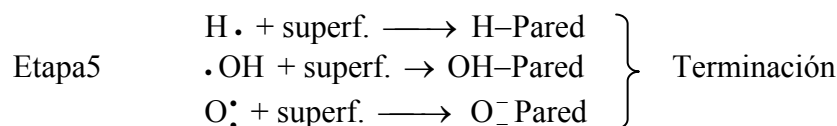
Ambos procesos son reacciones elementales de ramificación de cadena y producen un rápido aumento en el número de radicales libres. En tales sistemas no se mantienen las condiciones de estado estacionario y la velocidad de reacción crece rápidamente a medida que aumenta el número de radicales libres.

Las explosiones originadas por ramificación de cadena ocurren cuando la concentración de radicales libres en el sistema crece rápidamente (este tipo de explosión no debe ser confundida con la explosión térmica, que ocurren cuando aumenta la velocidad de reacción debido a un ascenso brusco de la temperatura. Si el calor desprendido por una reacción exotérmica no se disipa con la suficiente rapidez, puede ocurrir pronto una explosión térmica).

El mecanismo de la reacción $\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ todavía no se comprende bien. Los trabajos de C.N. Hinshelwood y sus colaboradores han establecido las siguientes etapas fundamentales



Las reacciones que multiplican los radicales (etapas 2 y 3) deben compensarse por medio de los procesos que los consumen. A bajas presiones los radicales se difunden rápidamente hacia las paredes del recipiente y son destruidos en la superficie. El procedimiento de destrucción de estos radicales al chocar con las paredes es todavía desconocido, pero nosotros lo podemos simbolizar de la siguiente forma



Si la presión es baja las velocidades de producción y destrucción de los radicales pueden compensarse y la reacción se realiza con suavidad (en estas condiciones podemos suponer correcta la hipótesis del estado estacionario).

A medida que aumenta la presión, aumentan las velocidades de ramificación y de propagación, al mismo tiempo que disminuye la velocidad de difusión de los radicales hacia la superficie del recipiente, descendiendo así su velocidad de destrucción. En estas condiciones no puede aplicarse la hipótesis del estado estacionario, sino más bien todo lo contrario, la reacción adquiere proporciones explosivas.

Por encima de cierta presión crítica, *límite inferior de explosión*, no es posible mantener una concentración estacionaria de radicales; la concentración de los mismos aumenta muy rápido con el tiempo, lo que aumenta de forma considerable la velocidad

de reacción. El sistema explota. Se ha comprobado que el límite inferior de explosión depende del tamaño y forma del recipiente.

A presiones altas se hacen más frecuentes las colisiones entre tres cuerpos; las cuales pueden destruir radicales. Se tratan de etapas de terminación que podemos simbolizar en

la forma $H\cdot + O_2 + M \longrightarrow H\dot{O}_2 + M$ (donde M puede ser H_2 u O_2). Como el

radical $H\dot{O}_2$ no contribuye a la reacción, esta etapa implica una disminución de radicales libres efectivos y por tanto tiende a disminuir la velocidad de reacción. Si la presión se hace suficientemente alta, el anterior proceso adquiere una importancia capital y la reacción deja de ser explosiva. Este segundo valor crítico de la presión representa el **límite superior de explosión**; y si la presión es superior a él, la reacción se modera y vuelve a ser no explosiva. Hay también un **tercer límite de explosión** a presiones todavía más altas. A veces este tercer límite a presión muy alta es sencillamente un límite térmico; la velocidad de reacción llega a ser tan grande que las condiciones dejan de ser isotermas. En estos casos, a partir de este tercer límite las explosiones son explosiones térmicas (como la que ocurre con la dinamita). En aquellos casos en los que el tercer límite no es un simple límite térmico, la naturaleza de este tercer límite no es bien conocida todavía.

La velocidad de reacción como una función de la presión (para una temperatura determinada) se ilustra en la siguiente figura:

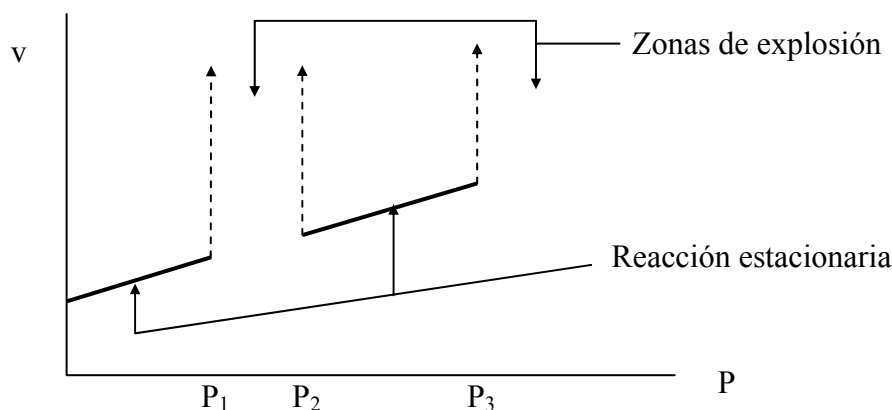


Figura 12.7

En la figura anterior 12.7, P_1 , P_2 y P_3 representan, respectivamente, el límite inferior de explosión, el límite superior de explosión y el tercer límite de explosión.

Si $P < P_1$, la reacción se desarrolla de modo estacionario (lo mismo ocurre si $P_2 < P < P_3$). En cambio, si P está comprendida entre P_1 y P_2 , o bien P es mayor que P_3 , la velocidad de reacción adquiere un valor muy grande y la reacción se desarrolla de forma explosiva.

Los valores de P para los límites de explosión (P_1 , P_2 y P_3) dependen de la temperatura. En la siguiente figura se ha representado, para la reacción H_2-O_2 , el logaritmo decimal de la presión frente a la temperatura en grados centígrados:

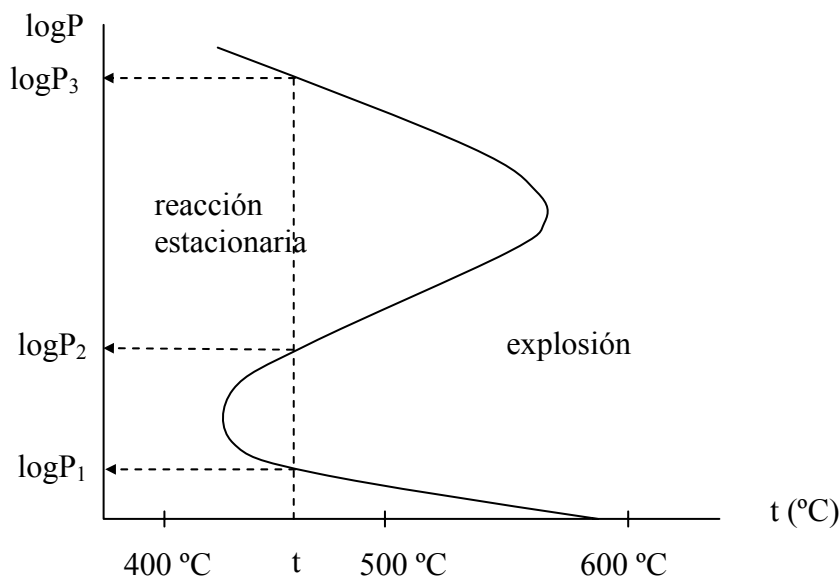
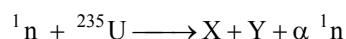


Figura 12.8

Un segundo ejemplo de reacción en cadena lo tenemos en la explosión de una bomba atómica. Los principios cinéticos generales son los mismos que los correspondientes a la explosión de una mezcla de hidrógeno y oxígeno.

Si el núcleo del ^{235}U absorbe un neutrón térmico, el núcleo se divide en dos fragmentos de masa desigual y libera varios neutrones. Si sumamos las masas en reposo de los productos y comparamos esta masa con las masas en reposo del ^{235}U y del neutrón, encontramos una discrepancia. Los productos tienen menos masa que los reactivos. La diferencia de masa, Δm , es equivalente, de acuerdo con la ecuación de Einstein $E = \Delta m c^2$, a determinada cantidad de energía. En esta ecuación c es la velocidad de la luz. Esta es la energía que se libera en la reacción. Solo una pequeña fracción ($< 1\%$) de la masa total se transforma en energía, pero el factor de equivalencia c^2 es tan grande que la energía liberada es enorme.

La reacción de fisión puede expresarse como



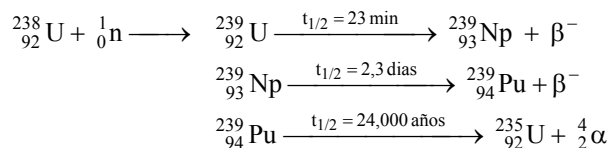
Los átomos X e Y son los productos de fisión, α es el número de neutrones liberados, entre 2 y 3 en promedio. Este es el mismo tipo de reacción en cadena ramificada, analizada ya en el caso de la reacción hidrógeno-oxígeno. Aquí la acción de un neutrón puede producir varios neutrones. Si el tamaño y la forma del uranio son tales que la mayoría de los neutrones escapan antes de que choquen con otros núcleos de uranio, la reacción no se sostendrá por sí sola. Sin embargo, en presencia de una cantidad grande de ^{235}U , los neutrones chocan con otros núcleos de uranio antes de poder escapar y el número de neutrones se multiplica muy rápido, produciendo una reacción explosiva. La energía que se libera, por unidad de reactivo, es del orden 30 o 50 millones de veces la energía de una reacción convencional (no nuclear).

La reacción de fisión se produce de forma controlada en la pila nuclear del reactor de una central nuclear. En este caso, barras de ^{238}U común, enriquecidas con ^{235}U , se montan en una estructura con un moderador de neutrones que suele ser grafito (sólo los neutrones lentos pueden provocar la fisión del ^{235}U). Los neutrones emitidos a alta velocidad, procedentes de la fisión del ^{235}U , adquieren velocidades térmicas (es decir, se frenan) por la acción del moderador. Los neutrones térmicos (lentos) tienen tres caminos:

- Algunos continúan la cadena para producir más fisión de ^{235}U .

- Otros son capturados por el ^{238}U (éste no produce directamente fisión).
- El resto de los neutrones son captados por las barras de grafito (moderador). Introduciendo más o menos las barras de grafito es posible controlar la cantidad de neutrones disponibles para la fisión y, por consiguiente, controlar la velocidad del proceso en cadena.

El ^{238}U absorbe un neutrón térmico (lento) y por desintegración radiactiva produce neptunio y plutonio. La secuencia es



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

8. Catálisis

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción y que puede recuperarse al final sin sufrir modificación. Si una sustancia disminuye la velocidad de una reacción, se denomina inhibidor o catalizador negativo.

Como hemos visto, la velocidad de una reacción está determinada por las velocidades de las diversas reacciones que componen el mecanismo. La función general de un catalizador consiste simplemente en suministrar un mecanismo adicional por medio del cual los reactivos pueden transformarse en productos. Este mecanismo alternativo tiene una energía de activación menor que la energía de activación de la reacción en ausencia de catalizador, de forma que la reacción catalizada es más rápida.

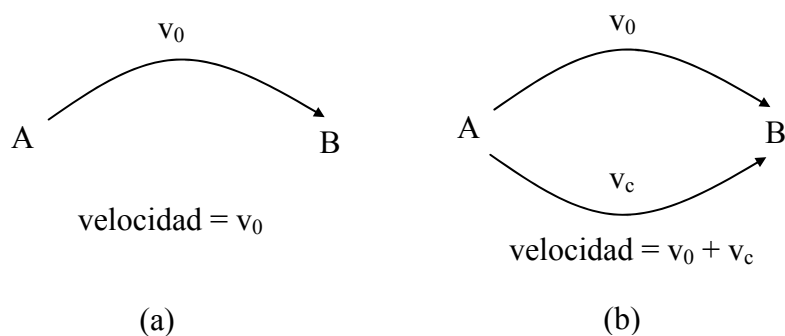


Figura 12.9

Consideremos los reactivos A, transformándose en los productos B por medio de un mecanismo no catalizado, a una velocidad v_0 , figura 12.9a. Si favorecemos un mecanismo adicional por medio de un catalizador, figura 12.9b, de modo que B se forma a una velocidad v_c mediante el mecanismo catalítico, entonces la velocidad total de formación de B es la suma de las velocidades de formación en cada trayectoria. Así, para la reacción catalizada tendremos

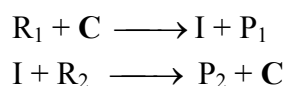
$$V = v_0 + v_c \quad (12.75)$$

A menudo suele ocurrir que, en ausencia de catalizador, la reacción es tan lenta que no se puede medir, $v_0 = 0$; por lo tanto, $v = v_c$. La velocidad v_c suele ser proporcional a la concentración del catalizador.

Para que un catalizador funcione de esta manera debe entrar en combinación química con uno o más de los reactivos, o al menos con una de las especies químicas intermedias implicadas. Como después de una serie de reacciones tiene que regenerarse, el catalizador puede actuar indefinidamente (no se gasta). Como resultado, una pequeña porción del catalizador produce un gran aumento de la velocidad de reacción, al igual que una concentración mínima de radicales libres, en una reacción en cadena, origina una gran cantidad de producto.

La acción de los inhibidores no es fácil de describir, ya que pueden actuar de diferentes maneras. Un inhibidor puede desacelerar una reacción en cadena radicalaria por el simple hecho de combinarse con los radicales; el óxido nítrico funciona de esta manera. En otros casos, el inhibidor se consume al combinarse con uno de los reactivos y sólo retrasa la reacción hasta que se consume completamente. Algunos inhibidores pueden “envenenar” un vestigio de un catalizador cuya presencia no se sospechaba.

Un esquema simple para una reacción catalítica es



Donde C es el catalizador, R_1 y R_2 son los reactivos, P_1 y P_2 son los productos e I es un intermediato, que a su vez reacciona para regenerar el catalizador y dar productos. En muchos casos el mecanismo catalizado consiste en varias etapas con más de un intermediato.

En la *catálisis homogénea*, la reacción catalizada se produce en una sola fase. En la *catálisis heterogénea* la reacción se produce en la interfase entre dos fases.

La constante de equilibrio para la reacción global $R_1 + R_2 \rightleftharpoons P_1 + P_2$ viene dada por $\Delta G^0 = -RT \ln K$, y por consiguiente, es independiente del mecanismo de la reacción (recordar que G es función de estado y por tanto ΔG solo dependerá del estado inicial y final de la reacción). De aquí se infiere que un catalizador no puede alterar el valor de la constante de equilibrio de la reacción. De modo que un catalizador para una reacción directa también debe ser catalizador para la reacción inversa (¿por qué?).

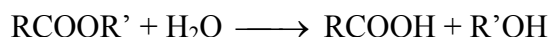
La reacción $2H_2O_2(aq) \longrightarrow 2H_2O + O_2$ tiene las siguientes energías de activación: 18 Kcal/mol sin catalizar, 14 Kcal/mol catalizada por el ión yoduro (I^-), 12 Kcal/mol cuando está catalizada por partículas coloidales de platino y 6 Kcal/mol cuando está catalizada por la encima catalasa del hígado.

Muchas reacciones en disolución están catalizadas por ácidos o bases, o por ambos. La hidrólisis de ésteres está catalizada por H_3O^+ y por OH^- (pero no por otros ácidos o bases de Bronsted). En general, la ecuación cinética para la hidrólisis de ésteres tiene la forma

$$v = k_0 [RCOOR'] + k_{H^+} [H_3O^+] [RCOOR'] + k_{OH^-} [OH^-] [RCOOR']$$

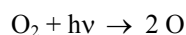
donde k_0 es la constante de velocidad para la reacción sin catalizar y k_{H^+} y k_{OH^-} las constantes cinéticas para los procesos catalizados por H_3O^+ y por OH^- respectivamente.

Una **reacción autocatalítica** es aquella en la que un producto acelera la reacción. Un ejemplo es la hidrólisis de ésteres catalizada por H_3O^+ ,



Aquí, el H_3O^+ , procedente de la ionización del ácido RCOOH , aumenta la concentración del H_3O^+ a medida que la reacción progresa (lo cual, en virtud de que H_3O^+ actúa como catalizador, aumenta la velocidad de reacción).

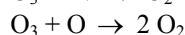
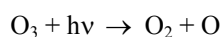
La destrucción catalítica del ozono en la estratosfera terrestre (parte de la atmósfera que se extiende desde los 10 o 15 Km hasta unos 50 Km) está de plena actualidad. El ozono estratosférico se produce cuando el O_2 absorbe radiación ultravioleta ($E = h \nu$) y se disocia en átomos de O:



Los átomos de oxígeno se combinan con el O_2 para formar O_3

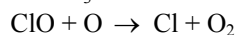
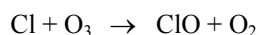


El ozono puede romperse dando O_2 por absorción de radiación ultravioleta o por reacción con átomos de oxígeno



El resultado global de estas reacciones es aproximadamente un estado estacionario de concentración O_3 estratosférico de unas pocas partes por millón.

Los átomos de cloro catalizan la descomposición del ozono estratosférico del modo siguiente



La reacción global del anterior proceso catalítico es $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2 \text{O}_2$.

La desaparición del O_3 es un hecho no deseable, puesto que aumentaría la cantidad de radiación ultravioleta que incide sobre nosotros y, por tanto, aumentaría la incidencia del cáncer de piel y cataratas. Según James Anderson, investigador muy relevante en la composición de la estratosfera, *si la cantidad de ozono estratosférico se redujese en tan sólo un 10%, las consecuencias serían extremadamente graves para las plantas y los animales.*

Los clorofluorcarbonos CFCl_3 y CF_2Cl_2 se utilizan como fluidos de funcionamiento para frigoríficos y aparatos de aire acondicionado, como disolventes y también como propelentes en aerosoles. Cuando se liberan a la atmósfera, estos gases se difunden a la estratosfera, donde producen átomos de Cl por absorción de radiación ultravioleta.

9. Catálisis enzimática

La mayoría de las reacciones que ocurren en los organismos vivos están catalizadas por unas moléculas denominadas **enzimas**. Éstas son proteínas con pesos moleculares comprendidos entre 10^4 y 10^6 . Una enzima es específica en su acción. Las enzimas hacen aumentar considerablemente las velocidades de reacción y en su ausencia, la mayoría de las reacciones bioquímicas tienen lugar a velocidades despreciables. La molécula sobre la que actúa una enzima se denomina **sustrato**. El sustrato se enlaza a un centro activo de la enzima formando un complejo **enzima-sustrato**; mientras está enlazado a la enzima, el sustrato se transforma en producto, momento en el cual se libera de la enzima.

Existen muchos esquemas posibles (mecanismos) para la catálisis enzimática, pero consideraremos sólo el mecanismo más simple:



donde E es la enzima libre, S el sustrato, ES es el complejo enzima-sustrato y P es el producto.

La reacción global es $S \longrightarrow P$ (la enzima se consume en la etapa 1 y se regenera en la etapa 2).

En la mayoría de los estudios experimentales sobre cinética enzimática, la concentración de la enzima es mucho menor que la del sustrato: $[E] \ll [S]$. Por tanto, la concentración del intermediato ES es muy inferior a la del sustrato y puede aplicarse la aproximación del estado estacionario para ES:

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 = k_1 [E][S] - k_{-1} [ES] - k_2 [ES] + k_{-2} [E][P] \quad (12.76)$$

Si $[E]_0$ es la concentración inicial de enzima, la ley de la conservación de la masa conduce a

$$[E]_0 = [E] + [ES] \rightarrow [E] = [E]_0 - [ES] \quad (12.77)$$

Llevando (12.77) a la expresión (12.76) obtenemos

$$0 = ([E]_0 - [ES]) k_1 [S] - k_{-1} [ES] - k_2 [ES] + k_{-2} ([E]_0 - [ES]) [P]$$

de la anterior expresión podemos despejar [ES] para obtener

$$[ES] = \frac{k_1 [S] + k_{-2} [P]}{k_1 [S] + k_{-1} + k_2 + k_{-2} [P]} [E]_0 \quad (12.78)$$

La velocidad de reacción es $v = -\frac{d[S]}{dt}$, que de acuerdo con la etapa 1 del mecanismo dará

$$v = k_1 [E][S] - k_{-1} [ES] \quad (12.79)$$

Llevando (12.77) a la ecuación (12.79) y agrupando [ES] obtenemos

$$v = k_1 [E]_0 [S] - (k_1 [S] + k_{-1}) [ES] \quad (12.80)$$

Sustituyendo (12.78) en la ecuación (12.80) y simplificando obtenemos

$$v = \frac{k_1 k_2 [S] - k_{-1} k_{-2} [P]}{k_1 [S] + k_{-2} [P] + k_2 + k_{-1}} [E]_0 \quad (12.82)$$

En general, la reacción se sigue únicamente en los comienzos, determinando la velocidad inicial. Haciendo [P] = 0 y [S] = [S]₀, obtenemos la velocidad inicial v₀ como

$$v_0 = \frac{k_1 k_2 [S]_0 [E]_0}{k_1 [S]_0 + k_2 + k_{-1}} = \frac{k_2 [S]_0 [E]_0}{[S]_0 + (k_2 + k_{-1}) / k_1} \rightarrow$$

$$\boxed{v_0 = \frac{k_2 [S]_0 [E]_0}{[S]_0 + k_m}} \quad (12.83)$$

La ecuación (12.83) es conocida como ecuación de Michaelis-Menten y, en ella,

$$k_m = (k_2 + k_{-1}) / k_1 \quad (12.84)$$

es la llamada constante de Michaelis.

La inversa de la expresión (12.83) resulta

$$\boxed{\frac{1}{v_0} = \frac{1}{k_2 [E]_0} + \frac{k_m}{k_2 [E]_0} \frac{1}{[S]_0}} \quad (12.85)$$

esta última ecuación recibe el nombre de ecuación de Lineweaver-Burk.

Si se mide v₀ para varios valores de [S]₀ con [E]₀ constante, una representación de 1/v₀ frente a 1/[S]₀ permitirá obtener las constantes k_m y k₂ (la ordenada en el origen nos da –conocida [E]₀– el valor de k₂. A continuación, a partir de la pendiente, podemos obtener k_m).

Estrictamente hablando v₀ no es la velocidad a t = 0, puesto que existe un corto periodo de inducción antes de que las condiciones de estado estacionario se cumplan. Sin embargo, el periodo de inducción es, en general, demasiado corto para ser detectado.

En la siguiente figura, figura 12.10, se representa, para una concentración constante de [E]₀, v₀/(k₂ [E]₀) frente a [S]₀/k_m. En el límite de alta concentración de sustrato, cuando [S]₀/k_m sea muy grande, v₀/(k₂ [E]₀) adquiere un valor constante y máximo que no depende de [S]₀. En estas condiciones, como [E]₀ es constante, podemos concluir que v₀ será independiente del valor (grande) de [S]₀. Puesto que el valor límite (y máximo) de v₀/(k₂ [E]₀) es 1, concluimos que

$$v_{0,\max} = k_2 [E]_0 = \text{cte} \quad (12.86)$$

La ecuación (12.86) es válida cuando $[S]_0 \gg k_m$.

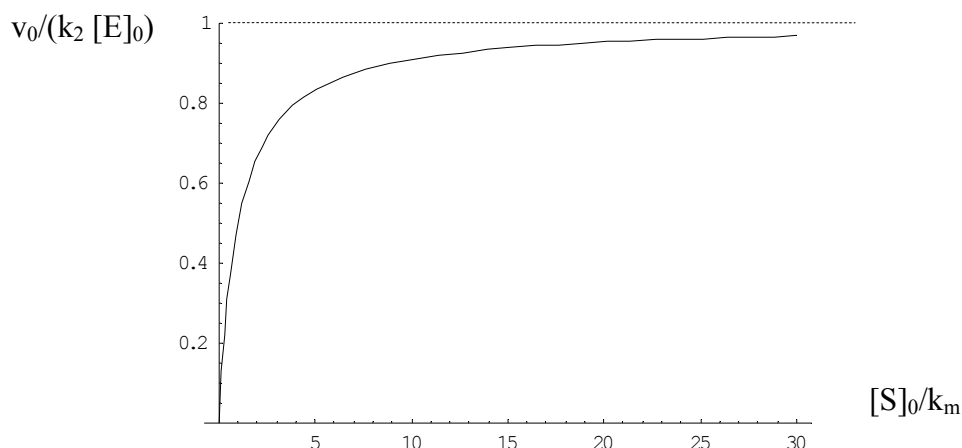


Figura 12.10

La justificación de la forma de la gráfica anterior resulta inmediata a partir de la ecuación (12.83):

$$\begin{aligned} \text{Ec.(12.83)} \quad &\rightarrow \frac{v_0}{k_2 [E]_0} = \frac{[S]_0}{[S]_0 + k_m} \rightarrow \frac{v_0}{k_2 [E]_0} = \frac{1}{1 + \frac{k_m}{[S]_0}} \rightarrow \\ &\rightarrow \frac{v_0}{k_2 [E]_0} = \frac{1}{1 + \frac{1}{[S]_0 / k_m}} \end{aligned} \quad (12.97)$$

La ecuación (12.87) es del tipo $y = \frac{1}{1 + 1/x}$, donde $y = \frac{v_0}{k_2 [E]_0}$ y $x = [S]_0/k_m$, cuya representación gráfica puede comprobarse (Mathematica) que es tal y como se ha dibujado en la figura 12.10.

La cantidad $v_{0,\max}/[E]_0 = k_2$ es lo que se conoce con el nombre de “**número de recambio de la enzima**”. Este es el número máximo de moles de producto producido en la unidad de tiempo por 1 mol de enzima y es también el número máximo de moléculas de producto producidas, en la unidad de tiempo, por una molécula de enzima. Los números de recambio para las enzimas varían de 10^{-2} y 10^6 moléculas de producto por segundo y molécula de enzima (un valor muy frecuente está entorno a 10^3).

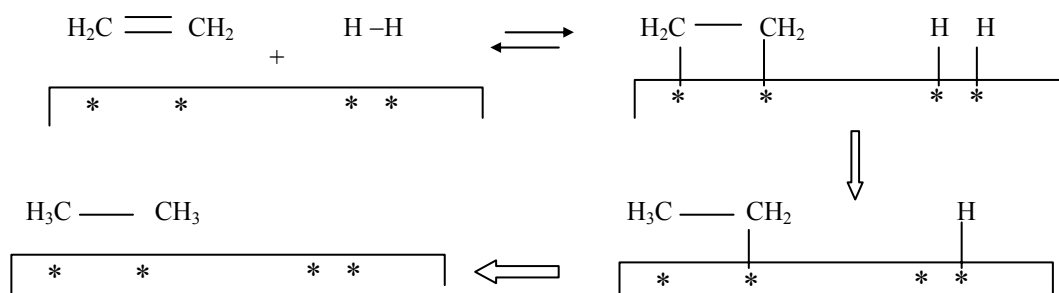
10. Catálisis heterogénea

La mayoría de las reacciones químicas industriales tienen lugar en presencia de catalizadores sólidos. Algunos ejemplos son: síntesis de NH_3 a partir de H_2 y N_2 , catalizada por hierro; el craqueo de hidrocarburos de peso molecular alto para producir gasolina, catalizado por $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; la oxidación de SO_2 a SO_3 (indispensable para obtener H_2SO_4) catalizada por Pt (o V_2O_5); etc.

La catálisis de estado sólido puede bajar las energías de activación de una forma sustancial. Para la reacción $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$, la energía de activación es 44 Kcal/mol para la reacción homogénea no catalizada y de 14 Kcal/mol cuando el Pt cataliza la reacción.

Para que un catalizador sólido sea efectivo, uno o más de los reactivos deben quimiadsorberse en el sólido. La adsorción física se considera de poca o nula importancia en la catálisis heterogénea.

Únicamente se conoce el mecanismo de unas pocas reacciones catalíticas heterogéneas. Al escribir dichos mecanismos, el centro de adsorción suele indicarse mediante un asterisco. Por ejemplo, para la reacción de hidrogenación del etileno sobre un catalizador metálico, los estudios con deuterio, utilizado como "trazador", indican el siguiente mecanismo:



Un buen catalizador debería tener valores moderados de la entalpía de adsorción con los reactivos. Si esta entalpía es muy pequeña se producirá poca adsorción y, por tanto, la reacción será lenta. Por el contrario, si la entalpía de adsorción es muy grande, los reactivos se mantendrán firmemente unidos a los centros de adsorción del catalizador y tales reactivos tendrán muy poca tendencia a reaccionar entre sí.

Pequeñas cantidades de ciertas sustancias que se enlazan fuertemente al catalizador, pueden inactivarlo (envenenarlo). Estos venenos pueden estar presentes como impurezas de los reactivos o formarse como productos de la reacción. La cantidad de veneno necesario para eliminar la actividad de un catalizador es, en general, menor que la requerida para cubrir completamente la superficie del mismo. Ello indica que la actividad del catalizador se localiza en gran medida en una pequeña fracción de puntos de la superficie, llamados puntos o centros activos.

En las reacciones en fase fluida catalizadas por sólidos, por lo general, hay que considerar las siguientes cinco etapas:

- 1) difusión de las moléculas de los reactivos hasta la superficie del sólido
- 2) quimiadsorción de al menos una de las especies reactivas sobre la superficie
- 3) reacción química entre los reactivos adsorbidos o entre un reactivo adsorbido y moléculas en fase fluida que chocan contra la superficie
- 4) desorción de los productos de la superficie
- 5) difusión de los productos hacia la fase fluida

Un tratamiento general implica tener en consideración las velocidades de las cinco etapas anteriores, lo cual es complicado. En muchos casos, una de estas etapas es mucho más lenta que las demás y, solamente es necesario considerar su velocidad. La difusión (etapas 1 y 5) es generalmente rápida en los gases.