

EPISTEMOLOGÍA E HISTORIA DE LA CIENCIA

SELECCIÓN DE TRABAJOS DE LAS XX JORNADAS

VOLUMEN 16 (2010)

Pío García
Alba Massolo

Editores



ÁREA LOGICO-EPISTEMOLÓGICA DE LA ESCUELA DE FILOSOFÍA
CENTRO DE INVESTIGACIONES DE LA FACULTAD DE FILOSOFÍA Y HUMANIDADES
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons atribución NoComercial-SinDerivadas 2.5 Argentina



Cinética Química: la teoría de las velocidades de transformación

Lucía Federico* • María de las Mercedes O'Lery**

1. Introducción

La termodinámica nos permite predecir si una transformación química tendrá lugar o no. Sin embargo, la escala de tiempo en que las distintas reacciones químicas transcurren es sumamente amplia. Por ejemplo, lleva millones de años la obtención de petróleo a partir de la descomposición de organismos muertos y sólo una fracción de segundos la formación de cloruro de plata a partir de sal común y nitrato de plata. La *cinética química* es la rama de la química que estudia *cuán rápido y bajo qué condiciones* ocurrirá un cambio químico. En este trabajo proponemos un primer análisis de la cinética química desde el marco de la metateoría estructuralista. Teniendo en cuenta los principales eventos históricos que llevaron a su cristalización, presentaremos, de manera informal, los componentes centrales de la teoría, allanando el camino para una elucidación posterior más minuciosa.

2. La teoría de la cinética química

El establecimiento de una teoría para la cinética química implicó aportes de numerosos científicos, muchos pertenecientes a la física, a lo largo de por lo menos dos siglos. La presentación más organizada de los aportes más significativos para el establecimiento de la teoría suele encontrarse en los clásicos libros de texto universitarios de química o fisicoquímica. Por tal razón, para el análisis que proponemos, nos serviremos de la presentación estándar de la teoría que se encuentra en dichos libros de texto.

En los apartados destinados a la cinética química, la primera cuestión tratada consiste en precisar el *explanandum* de la teoría. En tal sentido, la teoría de la cinética química intenta dar cuenta de las velocidades en las que transcurren las distintas transformaciones químicas.

Estas son eventos a partir de los cuales una o más sustancias químicas son transformadas en otra u otras. Las sustancias que sufren la transformación son llamadas “reactivos” y, las que se obtienen luego de la transformación, “productos”. La velocidad en la que un evento tal ocurre puede determinarse, empíricamente, a partir de cuantificar en el tiempo la desaparición del reactivo o bien la aparición del producto.

La cinética química, entonces, estudia la velocidad, o también llamada “tasa de reacción”, de las transformaciones químicas y los factores que influyen en ésta

* UNTREF - CONICET

** UBA - UNQ - ANPCyT

La cantidad de sustancia involucrada en la reacción, la cantidad de reactivo, parece tener un papel fundamental en cuanto a la velocidad. Esta dependencia había sido intuida ya por el químico alemán Karl Friederich Wenzel quien, en 1777, observó que la concentración de un ácido influye, cuando éste actúa sobre un metal, en la velocidad de reacción. En 1778, el químico británico Joseph Priestley encontró que la cantidad de tiempo requerido para transformar el óxido de mercurio a mercurio elemental era dependiente de la cantidad de, lo que hasta entonces él denominaba, "aire deflogistizado" presente. Posteriormente, el francés Antoine Laurent de Lavoisier, llamó al aire aislado por Priestley "oxígeno" y realizó experimentos similares a los de aquel, pero con óxido de estaño. Las primeras mediciones mostraban que estas reacciones químicas se daban en un tiempo finito, pero aún no se entendían acabadamente estos fenómenos. Uno de los primeros en reconocer esta dependencia fue el químico alemán Ludwig Ferdinand Wilhelmy. En 1850, Wilhelmy estudiaba la tasa de reacción de la sacarosa. Sus investigaciones resultaron ser el primer intento por cuantificar las tasas de reacción. Así, si se calculan las velocidades para una misma reacción en donde cambia la cantidad de reactivo, se observa que a medida que la cantidad es menor, la velocidad es menor. La velocidad es directamente proporcional a la cantidad de sustancia. En 1864 dos químicos noruegos, C. M. Guldberg y P. Waage, estudiando las reacciones químicas reversibles (que ocurren en ambas direcciones), postularon la "ley de acción de masas" o "ley del equilibrio químico" que en su forma final dice: *la fuerza impulsora de una reacción química es proporcional a las masas activas de las sustancias reaccionantes* (Glastone & Lewis, 1962, p. 353). Hacia 1865, el químico inglés Augustus George Vernon Harcourt, lleva a cabo estudios acerca de la reacción entre los iones permanganato y oxalato. Las tasas de dichas reacciones fueron sometidas por Harcourt al análisis del matemático escocés William Esson, con quien mantuvo una relación de investigación por casi medio siglo. Esson formuló una serie de ecuaciones que permitieron analizar matemáticamente los resultados experimentales que Harcourt obtenía en el laboratorio. En una serie de artículos publicados entre 1865 y 1870, Harcourt y Esson mostraron que la rapidez de las reacciones químicas variaba con la concentración de los reactivos.

Las conclusiones acerca de las reacciones químicas y los análisis matemáticos obtenidos por Wilhelmy, Harcourt y Esson fueron extendidas y generalizadas por el químico Jacobus Henricus van't Hoff en *Études de dynamique chimique*, publicada en 1884, obra que reunía todas sus investigaciones hasta la fecha.

Uno de los principales aportes de van't Hoff será el reconocer la importancia del, aun cuando él no lo denominara así, "orden" de reacción. El término "orden" de reacción, actualmente empleado, fue propuesto por el químico Wilhelm Ostwald en 1887. El orden de reacción constituye el factor de incidencia que la concentración de una sustancia reactante genera sobre la tasa de reacción.

El siguiente aporte significativo de van't Hoff, es la consideración de una constante de "velocidad" o de "velocidad específica" para una reacción. La *équation de vitesse* presentada por van't Hoff afirma que la velocidad de una reacción se encuentra en cierta relación de dependencia con respecto a la incidencia de las concentraciones de sustancias intervinientes, por un lado, y a un valor constante, por otro.

Esta ecuación, actualmente presentada como la *ley de la cinética química* en los libros de texto, toma la siguiente forma:

$$r = k \cdot [A]^n \cdot [B]^m$$

donde "r" es la tasa o velocidad de reacción, A y B son las sustancias intervinientes en una reacción, los corchetes indican la concentración de cada uno de tales reactivos y los superíndices n y m indican el orden de reacción para cada uno de los reactivos, es decir, el grado de incidencia de la concentración del reactivo en la reacción. Finalmente, k es la constante de velocidad.

Mediante la constante de velocidad se pretendía integrar a la ecuación, de algún modo, el segundo factor importante del cual depende la velocidad de una reacción, a saber, la temperatura.

La incidencia de la temperatura en la velocidad de una reacción ya había sido reconocida por Wilhelmy y van't Hoff. Sin embargo, fue el químico sueco Svante Arrhenius quien estudiando esta relación de dependencia, señaló, en un artículo escrito en 1889, que la dependencia de la constante de velocidad (k) era exponencialmente negativa respecto a la temperatura (T). La ecuación de Arrhenius presentaba la siguiente forma:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

En esta ecuación se integran la temperatura (T), la constante universal de los gases (R), un factor preexponencial (A), y la energía de activación (E_a).

Hasta comienzos del siglo XX la ecuación de Arrhenius era la aceptada pero la interpretación física de A y E_a seguían siendo vagas.

En las primeras décadas del siglo pasado, dos desarrollos teóricos permitieron precisar estos dos conceptos presentes en la ecuación de Arrhenius. Las llamadas *teoría de las colisiones* y *teoría del complejo activado* o *del estado de transición*

La primera de ellas, desarrollada entre 1916 y 1918 por Max Trautz y William Cudmore McCullagh Lewis, postula que una reacción química supone la ocurrencia de choques entre las moléculas que en ella intervienen. La ocurrencia efectiva de una reacción, sin embargo, exige que, partir de las colisiones entre las moléculas, se alcance cierta energía mínima. Así, el factor

preexponencial de Arrhenius A se identificó con un factor de frecuencia postulado por la teoría de colisiones, es decir, con el número de choques por segundo entre las moléculas de las sustancias reactantes. Por otro lado, la energía de activación (E_a) se entendió como la energía mínima que debe alcanzarse mediante los choques para que la reacción tenga lugar.

Posteriormente, la teoría del complejo activado, presentada en 1935 por Henry Eyring y Michael Polanyi, se mostró más precisa para el caso de moléculas complejas. Esta teoría introduce la noción de “complejo activado”, a partir de la cual se entiende una sustancia inestable e intermedia con una nueva configuración generada al formarse nuevas uniones químicas y romperse otras, y previa a la formación de la sustancia producto de una reacción. La energía de activación de Arrhenius, luego identificada con la energía mínima por la teoría de colisiones, ahora se corresponde con la energía alcanzada por el complejo activado. Dicha energía, incide en la velocidad de formación de tal sustancia intermedia, la cual, a su vez determina la velocidad de la reacción química.

En orden a analizar esta teoría, a continuación presentamos abreviadamente las nociones centrales del marco metateórico del que partiremos para su análisis.

3. La concepción estructuralista de las teorías científicas

La concepción *estructuralista de las teorías científicas*,¹ una de las concepciones que más desarrollos ha tenido, forma parte de una familia de concepciones que comparten entre sí algunos elementos generales sobre el análisis de las teorías. Esta familia, conocida en conjunto como la concepción *semántica* o *modelo-teórica de las teorías*, tiene su origen en los años treinta a partir de los trabajos de J. C.C. McKinsey, E. Beth y J. von Neumann, pero se impone recién a partir de los ochenta (Díez & Lorenzano 2002).

Todos los enfoques pertenecientes a esta familia poseen la particularidad de compartir, en principio, “el espíritu formalista” del período *dásico* de la filosofía de la ciencia. Acorde con el punto de vista carnapiano de este período, la familia semántica concuerda en que para efectuar una labor de reconstrucción con claridad y precisión el mejor instrumento que la filosofía de la ciencia dispone es la lógica y la matemática. Sin embargo, desde la concepción semántica se considera que la mejor manera de llevarlo a cabo es por medio de la noción de *modelo*, noción fundamentalmente semántica.

Si bien la idea intuitiva de modelo puede precisarse de distinto modo, una de las maneras usuales de hacerlo, la utilizada por la concepción estructuralista aunque no por todos los enfoques semánticos, es a partir de la teoría de modelos.

Según ésta, un modelo es un sistema o estructura que satisface ciertos axiomas. En lo que respecta a una teoría, tales axiomas son las leyes o principios de la teoría. Un sistema para una

determinada teoría puede ser expresado formalmente mediante una secuencia de conjuntos $\langle D_p, \dots, D_m, R_p, \dots, R_m \rangle$. Los primeros, llamados “conjuntos base” (D), contienen las “entidades” de las que habla la teoría, su “ontología”, mientras que los restantes son las relaciones o funciones (R) que se pueden establecer entre dichas entidades. Por tanto, presentar-identificar una teoría es presentar-identificar la familia de sus modelos característicos. La determinación de sus modelos se hace mediante una serie de principios o leyes: “[q]ue las leyes defin[an] una serie de modelos significa sólo que las leyes determin[an] qué entidades son las que se comportan de acuerdo con la teoría” (Díez & Lorenzano 2002, p. 33).

Es punto de convergencia entre los miembros de la familia semántica coincidir en que la identificación de una teoría radica, además, en la identificación de los fenómenos empíricos que, mediante sus leyes, pretende explicar. Si no fuera así, las teorías serían entidades abstractas, teorías matemáticas, que nada dirían de los objetos del mundo. Por tanto, sin un instrumento de análisis que nos permitiera capturar la contraparte empírica sólo contaríamos con un análisis trunco y poco interesante de las teorías científicas. A su vez, identificados los modelos abstractos y los fenómenos empíricos es necesario explicitar la pretensión de los científicos de que la teoría –sus modelos abstractos–, se aplican a algunos fenómenos empíricos, es decir que sus leyes expliquen cómo es o cómo funciona cierto recorte “del mundo”. Esto es capturado mediante la noción metateórica de *afirmación o aserción empírica*. La relación explicitada por medio de la aserción puede ser de diversos tipos según las distintas versiones. Así, gran parte de los miembros de la concepción semántica, y de manera más clara los estructuralistas, comparten entre sí y con la concepción *historicista*, la conciencia sobre la existencia de innumerables elementos esenciales en la ciencia irreductiblemente pragmáticos e históricamente relativos resistentes a ser tratados de manera puramente formal (Díez & Lorenzano 2002). Pero a diferencia de lo que la concepción historicista sostiene, estos elementos pragmáticos pueden ser tratados por un análisis conceptual riguroso.

De este modo, el estructuralismo continúa manteniendo el rigor exigido en el período clásico en cuanto a precisión y claridad conceptual a la vez que asimila del período historicista la noción de teorías como entidades estructurales complejas y dinámicas susceptibles de cambiar en el tiempo. Al hacerlo, además, algunos aportes de la concepción historicista obtendrían la precisión de la que, según los detractores de la concepción kuhneana, tanto adolecerían,² ofreciendo un análisis más detallado de las teorías que cualquier otra concepción semántica.³

4. Análisis estructuralista de la TCQ

A este punto estamos en condiciones de comenzar a efectuar el análisis metateórico de la teoría. Como se ha venido mostrando, para la concepción estructuralista –como para toda concepción semántica– una teoría empírica no es una entidad lingüística, sino que se identifica

mediante una clase de modelos en el sentido de Tarski. El tipo más simple de estructura conjuntista susceptible de ser considerada una elucidación formal del concepto intuitivo de teoría científica es, el denominado *elemento teórico T* y puede ser identificado, en una primera aproximación, con un par ordenado consistente en un *núcleo teórico K* y un conjunto de *aplicaciones pretendidas, propuestas o intencionales I* (así, $T = (K, I)$). *K* es la parte formal de la teoría y expresa los recursos conceptuales a diferentes niveles y las restricciones-leyes que según la teoría rigen su ámbito de estudio. El conjunto *I* constituye la parte aplicativa del elemento teórico y especifica, en términos no-teóricos respecto de la teoría, los sistemas empíricos a los que la teoría pretende aplicarse.

Nuestro análisis comenzará, por tanto, señalando cuáles son algunos de los componentes del núcleo formal de la teoría. Comenzaremos por aquellos modelos que constituyen su marco conceptual, los denominados *modelos potenciales M_p*. Estos modelos simbolizan la clase total de entidades que satisfacen las condiciones que caracterizan matemáticamente al aparato conceptual de la teoría. Son aquellas estructuras de las que no se sabe si efectivamente son modelos para la teoría, pero de las cuales tiene sentido preguntarse si lo son.

Considerando la presentación de **TCQ** efectuada en el apartado anterior, pueden enumerarse los siguientes componentes de la teoría. las sustancias químicas (reactivos, productos y complejo activado), algunas propiedades de las sustancias químicas (energía, concentración y temperatura); las reacciones o transformaciones químicas, la frecuencia de colisiones o factor preexponencial de Arrhenius, el tiempo, la velocidad; el número de orden (incidencia que tiene la concentración de las sustancias sobre la velocidad); la constante de velocidad *k*; y, la constante físico-química *R*.

En lo que respecta a los modelos potenciales, pueden señalarse como dominios de la teoría a los siguientes componentes: el conjunto de sustancias químicas (*S*) y subconjuntos que lo forman (reactivos (*R*), productos (*P*), complejo activado (*C*)); y, el conjunto de los instantes temporales (*T*). Por otro lado, entre las relaciones y funciones pueden identificarse las siguientes: función energía (*E*); función concentración (*X*); función transformación o reacción química (*p*); función temperatura (*T*); función factor preexponencial de Arrhenius (*α*), función velocidad (*v*); constante universal de los gases (*γ*) y, por último, función constante de velocidad (*K*). La función energía (*E*) le otorga a cada sustancia un número que representa la energía que dicha sustancia tiene. La función concentración (*X*) le otorga a una sustancia un número que representa la cantidad de sustancia que hay en un determinado volumen en el que ocurre la reacción, el cual es constante. En este caso podemos decir que la función concentración no es un término primitivo de la teoría sino que es definido a partir de "cantidad" y "volumen", los que sí serían primitivos. La función temperatura (*T*) le otorga a cada sustancia reactivo un valor numérico que representa la temperatura en que dicha sustancia se encuentra. La función transformación química (*p*) describe una reacción de transformación de una concentración determinada de *n* reactivos a una

concentración de m productos, en un intervalo de tiempo dado. La función factor preexponencial de Arrhenius (α) le otorga a los reactivos con cierta energía, un número en los reales el cual indica el número de choques por segundo entre las moléculas de los reactivos. Este factor de frecuencia introducido por la hipótesis de las colisiones, que toma un significado distinto en la hipótesis del complejo activado relacionándolo con la energía interna de las sustancias, forma parte de la explicación a nivel molecular de lo que ocurre a nivel macroscópico. La función velocidad (v) le otorga a cada transformación un número en los reales positivos, expresa el valor de la velocidad, y no es un auténtico concepto primitivo. Esto es porque puede calcularse a partir de considerar la desaparición del/los reactivo/s o la producción del/los producto/s en el tiempo. A partir de la constante universal de los gases (γ) se establece una relación entre concentración y temperatura para una sustancia. Finalmente, la función constante de velocidad (κ), le otorga a una transformación química que ocurre en una temperatura dada un valor numérico en los reales. Este valor se mantiene “constante” si no cambian los reactivos y si no cambia la temperatura en que se encuentran las sustancias al reaccionar. La constante de velocidad (κ) tampoco es un auténtico concepto primitivo sino definido, reemplazable en la formulación por el factor preexponencial de Arrhenius, la energía del complejo activado, la temperatura y la constante universal de los gases.

Así, a partir de lo anterior, la teoría de la cinética química puede ser identificada, según la concepción estructuralista, a partir de considerar estructuras o modelos del siguiente tipo:

$$x = \langle S, R, P, C, T, \epsilon, \chi, \varrho, \tau, \alpha, v, \gamma, \kappa \rangle$$

Sin embargo, para capturar con mayor precisión la teoría, hace falta expresar la ley fundamental —o “generalización simbólica”, en la terminología de Kuhn— de TCQ. La manera de hacerlo es por medio de la noción estructuralista de modelo actual M . Este es un componente central de K pues sólo serán modelos para esta teoría aquellas estructuras x antes presentadas que satisfagan la ley fundamental de TCQ. Esta establece lo siguiente:

Toda transformación química, donde una determinada concentración de un número de reactivos es transformada, mediante un complejo activado, en una determinada concentración de un número de productos, la velocidad de la reacción será igual al (o dependerá del) grado de incidencia que tengan las concentraciones de cada reactivo en la reacción y del valor que tome la constante de velocidad, dependiente a su vez de la energía del complejo activado, del factor de frecuencia de choques, la constante universal de los gases y de la temperatura en la cual ocurre la reacción.

Resumiendo, entonces, hasta aquí hemos presentado los modelos potenciales y los modelos actuales de TCQ. Los primeros, entendidos como aquellos sistemas de los cuales cabe preguntarse si son modelos de la teoría, es decir, el marco conceptual de la misma. Los segundos, aquellos sistemas que satisfacen las leyes de la teoría. Ambos, componentes del núcleo teórico de TCQ.

5. Consideraciones finales

Guiándonos por la presentación estándar de la teoría de la cinética química que aparece en los libros de texto universitarios hemos ido presentando cada uno de sus conceptos tal como históricamente fueron presentados hasta su cristalización. Mediante la herramienta metateórica aportada por la concepción estructuralista hemos precisado el marco conceptual de la teoría distinguiendo sus dominios base, relaciones y funciones, señalando cuáles son primitivos y cuáles definidos. Así mismo, hemos presentado informalmente su ley fundamental, la cual no es exactamente igual a aquella que en los libros de texto se suele nombrar como “ley de la cinética química”. De esta forma allanamos el camino para continuar con la reconstrucción del núcleo K de TCQ y sus aplicaciones intencionales I.

Notas

- 1 Para una presentación completa de esta concepción metateórica, ver Balzer, Moulines & Sneed (1987)
- 2 Kuhn mismo se da cuenta rápidamente de esta situación, llegando más tarde a afirmar no sólo que “la discusión de Stegmüller de los paradigmas [en términos de la concepción estructuralista] me dio desde el comienzo un importante nuevo modo de mirar mi propio trabajo y ha continuado desde entonces influenciando el modo en que lo formulo” (Kuhn 1992, p. 4)”, sino incluso que “[c]on respecto a la concepción semántica de las teorías [de las cuales la concepción estructuralista es una variante], mi posición se parece a la de M. Jourdain, el *burgués gentilhomme* de Molière, quien descubrió a mediana edad que había estado hablando en prosa toda su vida” (Kuhn 1992, p. 3)
- 3 En palabras de Nancy Cartwright: “Los estructuralistas [] indudablemente ofrecen el tratamiento más satisfactoriamente detallado y bien ilustrado de la estructura de las teorías científicas disponible” (Cartwright, 2008, p. 65)

Bibliografía

- Avery, H. E. (2002), *Cinética química básica y mecanismos de reacción*. Edit Reverté. Barcelona.
- Balzer, W., Moulines, C. U. y J. D. Sneed (1987), *An Architecture for Science. The Structuralist Program*. Dordrecht: Reidel.
- Cartwright, N. (2008), “Reply to Ulrich Gähde” En: Bovens, L., Hofer, C. y St. Hartmann (eds.), *Nancy Cartwright's Philosophy of Science*. New York. Routledge, pp. 65-66.
- Díez, J. A. y P. Lorenzano (2002), “La concepción estructuralista en el contexto de la filosofía de la ciencia del siglo XX” En: Díez, J. A. y P. Lorenzano (eds.), *Desarrollos actuales de la metateoría estructuralista: problemas y discusiones*. Quilmes: Universidad Nacional de Quilmes/Universidad Autónoma de Zacatecas/Universidad Rovira i Virgili, pp. 13-78.
- Glasstone, S y D. Lewis (1962), *Elementos de química-física*, Edit Médico Quirúrgica. Buenos Aires.
- Kuhn, T. S. (1992), “Introduction to Presidential Address”. En: Hull, D., Forbes, M. y O. Kathleen (eds.), *PSA 1992*, East Lansing: Philosophy of Science Association, 2 vols.