

Efectos relativistas en cinética química



Rafael Andrés Alemañ Berenguer^{1,2}

¹*Departamento de Ciencia de Materiales, Óptica y Tecnología Electrónica. Universidad Miguel Hernández, Avenida de la Universidad s/n. Edif. Torrevaillo - 03202 - Elche (Alicante, España)*

²*Agrupación Astronómica de Alicante (Grupo de Gravitación y Mecánica Celeste). Apartado de Correos 616, 03080 – Alicante (España)*

E-mail: agrupacion.astroalicante@gmail.com

(Recibido el 22 de Junio de 2010; aceptado el 19 de Agosto de 2010)

Resumen

La influencia sobre la cinética de las reacciones químicas del movimiento inercial del sistema de referencia en el que tales reacciones se verifican, ha recibido muy escasa atención en la literatura especializada. Con el fin de suplir esa carencia, en este artículo se desarrollan las principales relaciones cinético-químicas con respecto a sistemas de referencia inerciales y gravitatorios en el régimen de velocidades relativistas, a la vez que se proponen posibles experimentos destinados a comprobar su rango de validez.

Palabras clave: Relatividad, cinética química, velocidad de reacción.

Abstract

The influence on chemical kinetics of the inertial motion of the reference frame where chemical reactions are carried on, have received quite little attention in technical bibliography. In order to improve this situation, in this paper the main chemical-kinetics relations with regards to inertial and gravitational frames in the relativistic range are developed, and also some simple experiments to probe their scope are suggested.

Keywords: Relativity, chemical kinetics, rate reaction.

PACS: 01.90.+g, 03.30.+p, 04.20.-q, 82.20.-w

ISSN 1870-9095

I. INTRODUCCIÓN

El impacto de la teoría cuántica sobre la físico-química moderna resulta difícil de exagerar. Buena muestra de ello son la teoría del enlace interatómico, las reglas de configuración electrónica, los orbitales híbridos, el concepto de radical libre, las estructuras resonantes en ciertas moléculas, o la caracterización espectroscópica de las especies moleculares, entre muchos otros progresos. Sin embargo, la teoría de la relatividad –casi contemporánea de la revolución cuántica en el siglo XX– no parece haber ejercido el mismo impacto sobre la cinética de las reacciones.

La mayoría de las referencias al respecto en la bibliografía específica, abordan las correcciones relativistas aplicables a los electrones en los enlaces interatómicos [1] y a los datos espectroscópicos de ellos deducidos [2]. En otros casos se estudia la mecánica estadística en el régimen de energías relativistas, con el fin de proporcionar mejores estimaciones de la energía de activación [3, 4], de los potenciales químicos [5], o de la excitación de los iones por colisión con partículas relativistas [6].

Los pocos autores que se ocupan de buscar una versión relativista de procesos químicos macroscópicos como las

velocidades de reacción, las consideran refinamientos específicos del caso no relativista destinados a propósitos concretos, ya sea su influencia en la actividad enzimática [7] o en reacciones coloidales [8]. E incluso hay quienes sostienen –contra la interpretación ortodoxa de la física relativista– que la dilatación temporal asociada con velocidades cercanas a la de la luz, frenará los procesos biológicos provocando la muerte de todo ser vivo en tales condiciones [9]. Aún con ello, ninguna de estas aproximaciones aborda la cuestión desde una perspectiva esencialmente tetradimensional, en el espíritu originario de la relatividad einsteiniana.

El objetivo del presente trabajo es presentar un tratamiento elemental de la cinética química adoptando desde el inicio los requisitos del formalismo relativista, de modo que las ecuaciones cinético-químicas habituales se obtendrán como una aproximación para bajas velocidades y campos débiles. En todos los casos, y a fin de simplificar los cálculos, se supondrá que las constantes de velocidad y los órdenes de reacción permanecen invariantes bajo cambios de sistema de referencia, o bien que su variación puede expresarse intercambiando la constante K_v por otra K'_v .

La ley cinética clásica está formulada para temperaturas ordinarias, ciertamente, pero este trabajo no pretende abordar

tales aspectos. No se busca discutir la modificación de la ley de velocidad cuando la energía interna del sistema se hace muy elevada (punto de vista energético o térmico) sino la relación entre las descripciones que dan dos observadores mutuamente inerciales de la cinética química de un mismo sistema, sea cual sea su energía interna (punto de vista cinemático).

Por tanto, quedan fuera del alcance de este trabajo el estudio de las correcciones cuánticas y relativistas que afectarían sin duda a la constante de velocidad de reacción, analizada en términos microscópicos, además del problema de la transformación relativista de magnitudes termodinámicas como la temperatura. Esta última controversia tuvo su origen cuando Planck [10] inició la reformulación de la termodinámica de acuerdo con la teoría de Einstein, y obtuvo la invariancia relativista de la entropía. Sobre esa base, Einstein dedujo las transformaciones relativistas para el calor y la temperatura [11]. Sus resultados, no obstante, recibieron una réplica que a su vez generó un debate cuyas derivaciones parecen todavía lejos de haberse extinguido [12].

II. VELOCIDAD RELATIVISTA DE REACCIÓN

Partiendo de una cantidad N de corpúsculos (átomos o moléculas), contenidas –o disueltas– en un cierto volumen espacial V , tendremos una concentración inicial $n = N/V$ en un sistema de referencia inercial O que consideraremos por convenio en reposo. Una concentración igual en un sistema O' en movimiento relativo con respecto a O , se percibirá mayor en O a causa de la contracción relativista de la dimensión espacial paralela a la velocidad (que aquí tomamos paralela al eje X por simplicidad, $v_x = v$) y la consiguiente contracción del volumen.

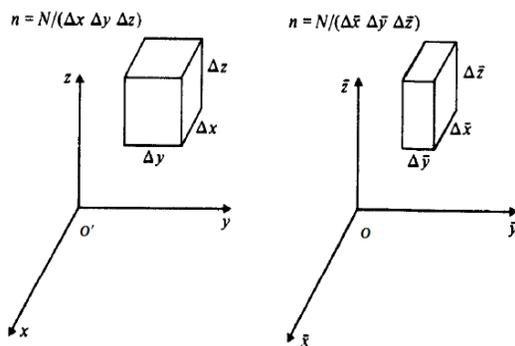


FIGURA 1. La contracción relativista de la longitud provoca que la densidad de partículas depende del sistema de referencia desde el cual se mide.

Con un sistema de unidades en el que la velocidad de la luz $c = 1$, y denotando $\gamma = (1 - v^2)^{-1/2}$, si la concentración en O' es n , para O será γn . Pero además para el observador en O todos

los corpúsculos del sistema químico de O' comparten la velocidad relativa v . Por ello, con respecto a O existe una densidad de flujo definida por $\gamma n v$. Con estas dos expresiones se hace posible ahora construir un vector análogo al vector de densidad de flujo en los fluidos relativistas [13], si bien restringida aquí a los corpúsculo del sistema químico en cuestión que sufrirán posteriormente la reacción química y serán objeto del estudio cinético. En nuestro caso, este 4-vector de flujo de concentración corpuscular vendrá dado en sus componentes por:

$$N = [\gamma n, \gamma n v, 0, 0]. \quad (1)$$

La cinética química macroscópica define la velocidad de reacción a partir de la disminución de la cantidad de reactivo según la igualdad $v_R = -dn/dt$. El hecho de manejar ahora un 4-vector espacio-temporal, sugiere la conveniencia de una derivada con respecto al tiempo propio [14] para la definición de la velocidad relativista de reacción, es decir, $v_R = -dN/d\tau$. Haciéndolo así resultará que:

$$dN/d\tau = (dN/dt)(dt/d\tau) = \gamma(dN/dt) = \gamma[d(\gamma n)/dt, d(\gamma n v)/dt, 0, 0]. \quad (2)$$

Por tanto:

$$dN/d\tau = \gamma^2[dn/dt, v(dn/dt) + n(dv/dt), 0, 0]. \quad (3)$$

Dado que en el caso del movimiento inercial relativo $v =$ constante, entonces:

$$v_R = -\gamma^2[dn/dt, v(dn/dt), 0, 0]. \quad (4)$$

Si $v \ll c$, cabe despreciar el término $v(dn/dt)$, y entonces:

$$v_R = -\gamma^2 dn/dt, \quad (5)$$

que recupera la expresión típica:

$$v_R = -dn/dt, \quad (6)$$

cundo en un sistema comóvil (es decir, en reposo relativo) $v = 0$ y $\gamma = 1$.

Con frecuencia resulta posible establecer una proporcionalidad entre la velocidad de reacción y las concentraciones de los reactivos. Tradicionalmente esta expresión ha venido representada [15] como:

$$v_R = K_v \Pi_i (n_i)^{\alpha_i}, \quad (7)$$

donde n_i simbolizan las concentraciones, α_i los órdenes de reacción, y K_v es la constante de velocidad. Nuestro propósito será buscar ahora una generalización relativista de esta ley de velocidad de reacción que se reduzca a la forma usual en las condiciones adecuadas.

El paso desde la concentración habitual n en la cinética química al formalismo relativista (recordemos que se toma $c = 1$), se ha obtenido multiplicando n por la 4-velocidad relativista [16]:

$$U = [\gamma, \gamma v, 0, 0]. \quad (8)$$

Entonces, la generalización más natural de la ley de velocidad de reacción parece obtenerse al multiplicar el miembro derecho de (7) por el 4-vector velocidad relativista:

$$v_R = K_v \Pi_i (\gamma n_i)^{\alpha_i} U. \quad (9)$$

De inmediato se observa que en un sistema en reposo relativo donde $v = 0$, se tendrá $\gamma = 1$ y $U = [1, 0, 0, 0]$.

Partiendo de una situación aproximada como la descrita en uno de los párrafos anteriores, en la que nos quedamos tan solo con el primer componente del 4-vector velocidad relativista de reacción, analizaremos a continuación algunos casos en los que resulta sencillo integrar las ecuaciones de velocidad de reacción con las correspondientes correcciones relativistas

A. Ecuación de orden cero

Consideremos a modo de ejemplo una reacción de orden cero, que en el sistema O' en reposo con respecto a ella, se vería gobernada por la familiar ecuación:

$$-dn'/dt' = K_v. \quad (10)$$

Pero O' se halla en movimiento con respecto a O , que por convenio hemos juzgado en reposo. Por ese motivo, el observador en O debería aplicar las transformaciones relativistas de longitudes y duraciones.

Así pues, en el rango de la aproximación antes mencionada, que se limita a la primera componente del 4-vector N , llegaría a obtener la relación:

$$-dn'/dt' = -\gamma^2 dn/dt = K_v. \quad (11)$$

Recordando que la velocidad relativa entre ambos sistemas, v , es constante en el tiempo, una integración elemental proporciona:

$$-\Delta n = \gamma^{-2} K_v \Delta t, \quad (12)$$

que sería la transformación entre los sistemas inerciales O y O' de la ecuación integrada de la velocidad de reacción. Como era de esperar, la velocidad de reacción resulta más lenta en O que en O' , ya que este último se halla en reposo relativo con respecto al sistema químico reaccionante.

B. Ecuación de primer orden

Supongamos ahora una reacción de primer orden cuya cinética queda expresada por la ecuación:

$$-dn'/dt' = K_v n', \quad (13)$$

(donde por simplicidad los coeficientes estequiométricos se suponen absorbidos en el valor de la constante de velocidad) en el sistema O' . La correspondiente transformación relativista daría para O la relación:

$$-\gamma^2 dn/dt = K_v \gamma n, \quad (14)$$

lo que conduce a:

$$-\gamma dn/dt = K_v n. \quad (15)$$

Integrando se tendría la igualdad:

$$-\ln n = \gamma^{-1} K_v \Delta t. \quad (16)$$

Aunque con otra forma funcional se mantiene también en este caso la disparidad en las velocidades de reacción determinadas ya sea con respecto a O ya sea en relación a O' .

C. Ecuación de segundo orden

Nos ocuparemos seguidamente de una ecuación de segundo orden en un solo reactivo. Es muy sencillo advertir que en este caso para O' la ecuación se escribiría:

$$-dn'/dt' = K_v (n')^2. \quad (17)$$

En O la ley de velocidad adquiriría un aspecto muy distinto, pues:

$$-\gamma^2 dn/dt = K_v (\gamma n)^2. \quad (18)$$

Al simplificar quedaría meramente:

$$-dn/dt = K_v n^2, \quad (19)$$

esto es, la misma expresión que en el régimen no relativista, o la que se obtendría en un sistema en reposo relativo con respecto al sistema reaccionante.

Curiosamente, las medidas de la velocidad de reacción obtenidas mediante las coordenadas de O coinciden con el valor calculado por medio de las coordenadas de O' . No obstante, debe recordarse que a este resultado se llega gracias a la aproximación consistente en despreciar todos los componentes del vector N salvo el primero. De no haberse adoptado dicha aproximación el resultado no hubiera sido el mismo.

D. Ecuación de orden arbitrario

Finalizaremos esta serie de ejemplos concretos de ecuaciones cinéticas explícitamente planteadas, con un tratamiento general –siempre dentro de la aproximación repetidamente mencionada– de aquellas reacciones cuya velocidad depende del producto de las concentraciones de varios reactivos elevados a sus diferentes órdenes parciales de reacción.

Tengamos para el reactivo n_i en el sistema O' una ecuación de velocidad función de varias concentraciones tal que:

$$-dn_i'/dt' = K_v n_1'^{\alpha_1} \cdot n_2'^{\alpha_2} \cdot n_3'^{\alpha_3} \dots n_m'^{\alpha_m}. \quad (20)$$

Al pasar al sistema O la ecuación se convertiría en

$$-\gamma^2 dn_i/dt = K_v (\gamma n_1)^{\alpha_1} \cdot (\gamma n_2)^{\alpha_2} \cdot (\gamma n_3)^{\alpha_3} \dots (\gamma n_m)^{\alpha_m} = \gamma^{(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \dots + \alpha_m)} (n_1)^{\alpha_1} \cdot (n_2)^{\alpha_2} \cdot (n_3)^{\alpha_3} \dots (n_m)^{\alpha_m}. \quad (21)$$

Reagrupando términos se alcanzaría al final una expresión tal como:

$$-dn_i/dt = K_v \gamma^{\{(\sum \alpha_i) - 2\}} \prod_{i=1}^m n_i^{\alpha_i}. \quad (22)$$

III. CINÉTICA Y EQUILIBRIO

Aunque no se corresponde con la situación más general, sabemos que en reacciones reversibles, es posible distinguir entre la reacción directa y la reacción inversa. Cuando las velocidades de estas dos reacciones son iguales se puede definir una constante de equilibrio químico. Para una reacción genérica $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ cuyas velocidades en un sistema de referencia comóvil O' son respectivamente $v'_+ = k_+[A]'^a[B]'^b$ y $v'_- = k_-[C]'^c[D]'^d$, la constante de equilibrio sería

$$K' = \frac{v'_+}{v'_-} = \frac{[C]'^c [D]'^d}{[A]'^a [B]'^b}. \quad (23)$$

Como las concentraciones medidas en O , que se considera a sí mismo en reposo y juzga a O' en movimiento, son $[A] = \gamma [A]'$ tendremos que la constante de equilibrio en O será:

$$K = \{\gamma^{(c+d-a-b)}\} K'. \quad (24)$$

La constante de equilibrio escrita en función de las presiones –dado que la transformación relativista de la presión es un asunto sujeto a controversia– permanece como objeto de discusión teórica en el marco del debate sobre la termodinámica relativista mencionado en la introducción.

En todo caso, las reacciones químicas son sistemas multicomponentes cuyo comportamiento específico depende muy a menudo de los detalles concretos del caso, en el cual intervienen también multitud de factores (presión,

temperatura, presencia de radiaciones, catalizadores, estado de agregación de las especies químicas, etc.). Por ello, incluso aunque pudiesen derivarse de manera exacta las leyes del equilibrio y la cinética química en cualesquiera sistemas de referencia partiendo de primeros principios cuánticos y relativistas –pretensión que desborda el alcance de este trabajo– las ecuaciones resultantes exhibirían tal grado de complejidad que con toda certeza no poseerían soluciones analíticas exactas y habrían de resolverse mediante aproximaciones numéricas. E incluso es más que probable que en la misma estipulación de tales las leyes jueguen un papel decisivo peculiaridades experimentales varias que superen los límites de la inferencia teórica.

IV. EL CASO RELATIVISTA GENERAL

Si dejamos el ámbito de la relatividad especial para pasar al de la relatividad general, podemos recurrir al método de acoplamiento mínimo [17] sustituyendo las derivadas ordinarias por derivadas covariantes. Con ello tendríamos que la componente v -ésima del vector velocidad de reacción se escribiría:

$$v^\nu = -\{dN^\nu/d\tau + \Gamma^\nu_{\mu\sigma} N^\mu N^\sigma\}, \quad (25)$$

donde, como de costumbre, τ es el tiempo propio de un observador en reposo con respecto al sistema químico y los símbolos de Christoffel se escriben $\Gamma^\sigma_{\mu\nu}$.

Estipular una ley que relacione la velocidad de reacción con las concentraciones de los reactivos resulta mucho más complicado en el caso relativista general que en el especial. Las peculiares características de curvatura espacio-temporal que nos afectan en estas circunstancias, hacen mucho más complicada nuestra labor.

Por simplicidad consideraremos un sistema que se mueve radialmente en un campo gravitatorio y un observador externo en reposo (sus coordenadas r , θ , φ son constantes) con respecto a la masa que crea el campo. El movimiento del sistema en el que transcurre la reacción química (cuyo tamaño consideramos despreciable frente a la distancia que lo separa de la fuente del campo) se describe mediante un sistema de coordenadas de Schwarzschild en el cual el intervalo espacio-temporal toma la forma acostumbrada [18, 19, 20]:

$$ds^2 = (1 - 2m/r)dt^2 - (1 - 2m/r)^{-1}dr^2 - r^2(d\theta^2 + \sin^2\theta d\varphi^2), \quad (26)$$

donde por comodidad seguimos empleando unidades geométricas ($c = G = 1$)

Si el sistema químico se halla en caída libre radialmente dentro de un campo gravitatorio de Schwarzschild el módulo de su vector 4-velocidad U^ν vendrá dado [21] por:

$$|U| = (g_{11}/|g_{00}|)^{1/2} dr/dt. \quad (27)$$

Sus componentes cumplirán las relaciones $U^\nu U_\nu = -1$, con $U_\nu = (-g_{00})^{-1/2} g_{\nu 0}$.

Por ello, la ley de velocidad de reacción obtenida generalizando los razonamientos desarrollados en el epígrafe concerniente a la relatividad especial, sería:

$$v_R = K_\nu \Pi_i (n_i^*)^{\alpha_i} U. \quad (28)$$

Aquí n_i^* representa la concentración corpuscular del componente i -ésimo calculada sobre un volumen tridimensional afectado por la contracción que la relatividad general prescribe para las longitudes dispuestas radialmente a lo largo del campo gravitatorio. En una geometría de Schwarzschild este 3-volumen espacial sería $(1 - 2m/r)^{1/2} dr(rd\theta)(r \sin \theta d\varphi)$.

Análogamente al caso relativista especial, bajo una interacción gravitatoria débil y lentamente variable, podemos despreciar las componentes espaciales de los 4-vectores frente a la componente temporal. Con ello se tendría que:

$$v_R \approx v^0 \approx (1 - 2m/r)^{-1} dn/dt. \quad (29)$$

V. INVARIANTES EN CINÉTICA QUÍMICA RELATIVISTA

Al igual que en cualquier otra teoría capaz de satisfacer los requisitos de la relatividad, también en este formalismo relativista de la cinética química podemos hallar magnitudes invariantes características. Es decir, cantidades cuyo valor resulta independiente del estado mecánico del observador que lo calcula, y que por ello se consideran físicamente objetivas.

Uno de tales invariantes, obviamente, es el módulo del 4-vector concentración corpuscular:

$$\mathcal{N}^\mu \mathcal{N}_\mu = \mathcal{N}^2 = n^2. \quad (30)$$

El cuadrado del módulo de \mathcal{N} , expresa el valor de la concentración n medida por un observador en reposo con respecto al sistema químico en cuestión.

Sin embargo, quizás el invariante más característico de todo este tratamiento –el que podríamos juzgar un verdadero invariante cinético-químico– concierne al producto del volumen espacial en cuyo interior transcurre la reacción química por una duración temporal característica de dicha reacción.

Sea $dx_R dy_R dz_R$ el volumen espacial en el que transcurre la reacción considerada, y dt_R un tiempo característico del proceso (un tiempo de semi-reacción, el periodo de una reacción oscilante, etc.). Definimos entonces el 4-volumen de reacción Q , o invariante cinético-químico, como el escalar tetradimensional formado por el producto:

$$Q = (-g)^{1/2} dt_R dx_R dy_R dz_R. \quad (31)$$

Diferentes observadores discreparán en los valores específicos del volumen espacial $dx_R dy_R dz_R$ y de la duración dt_R , pero todos ellos coincidirán en el valor de Q , cuyo

carácter de magnitud espacio-temporal garantiza su independencia de sistemas de referencia particulares.

VI. APLICACIONES EXPERIMENTALES

En el apartado anterior se ha hecho mención de un tiempo característico, dt_R , para la reacción química considerada. Esta idea nos conduce a una posible contrastación experimental de los desarrollos teóricos previamente esbozados. Hasta la fecha, la totalidad de las experiencias destinadas a poner a prueba las predicciones relativistas sobre la distorsión del tiempo en sistemas con velocidades próximas a c o sometidos a campos gravitatorios intensos, se han llevado a cabo mediante relojes físicos, esto es, procesos físicos periódicos –generalmente ligados a la constitución de los relojes atómicos– cuya elevada precisión otorgaba a los resultados un grado de fiabilidad igualmente notable.

Una de las más conocidas corroboraciones de la relatividad efectuada de este modo, fue la experiencia de Hafele-Keating [22] en 1971. Su experiencia consistió en tomar cuatro relojes atómicos de átomos de cesio, y colocarlos a bordo de aviones comerciales en vuelo alrededor del mundo. En tales condiciones los relojes dieron dos vueltas a nuestro planeta, primero hacia el este y después hacia el oeste, tras lo cual fueron comparados con los relojes del Observatorio Naval estadounidense, que habían permanecido en tierra.

En el análisis de los datos se tuvo en cuenta los efectos de dilatación temporal –retardo de relojes– ocasionados por la velocidad relativa de los relojes en vuelo con respecto a un observador quieto en relación con el centro de la Tierra, junto con un efecto propio de la Relatividad General, ocasionado por la variación del potencial gravitatorio con la altura a la que se situaban los aviones (Una disminución de la gravedad implica un aumento del ritmo al que transcurre el tiempo en comparación con el de un observador situado en un lugar con una gravedad más intensa). Los resultados se mostraron en total concordancia con las predicciones relativistas.

No obstante, sin pretender precisiones tan refinadas como las de los relojes atómicos, existen en química reacciones cuyo comportamiento rítmico permite emplearlas como una suerte de reloj [23], en este caso un “reloj químico”. Desde mediados del siglo XX se vienen estudiando con gran interés las reacciones oscilantes (aunque ya eran conocidas bastante tiempo atrás), cuyo periodo de oscilación actúa a modo del tiempo característico dt_R mencionado en el epígrafe anterior. Una reacción oscilante exhibe una alternancia periódica entre el aumento y la disminución en la concentración de las sustancias participantes. A consecuencia de ello, estas reacciones pueden considerarse como verdaderos relojes químicos [24, 25, 26, 27]. Siempre que las condiciones externas permanezcan constantes, los periodos de oscilación también se mantendrán sin cambios. Célebres ejemplos de esta clase de fenómenos son la reacción Belousov-Zhabotinsky [28] (Figura 4), o la de Briggs-Rauscher [29], entre otras.



FIGURA 2. Patrones químicos ondulatorios en una reacción de Belousov-Zhabotinsky.

Es cierto que los mecanismos de las reacciones químicas no lineales se desconocen todavía en gran parte, y que ello puede dificultar la interpretación de los resultados en caso de una hipotética realización de experimentos relativistas con relojes químicos. Pero no es menos cierto que la verificación de esta clase de experimentos con una nueva modalidad de sistemas materiales como son las reacciones químicas oscilantes, así como el desarrollo de modelos teóricos explicativos para este tipo de situaciones, abre hacia el futuro un enorme abanico de posibilidades de investigación prácticamente inéditas.

En todo caso, también podría recurrirse a reacciones químicas mejor conocidas y estudiadas cuyos tiempos de reacción las hiciesen susceptibles de experiencias como las hasta ahora llevadas a cabo por métodos físicos. La exactitud de los datos –qué duda cabe– no sería la misma, si bien es de esperar que no careciesen completamente de interés como avanzadilla de un nuevo campo de investigación.

VII. ESTIMACIONES NUMÉRICAS

Los efectos relativistas son de una magnitud muy reducida para el rango de velocidades y campos gravitatorios usuales a escala terrestre. Esta circunstancia, obviamente, dificulta la detección y medición de tales efectos, lo cual no nos debería impedirnos obtener una estimación numérica aproximada del orden de magnitud involucrado en dichos efectos.

Sabemos que la relación entre los tiempos medidos respectivamente por un reloj exterior y otro interior a un campo gravitatorio, viene dada (despreciando términos no temporales en la métrica de Schwarzschild) por la igualdad [30]:

$$\Delta t_{int.} = (1 - 2GM/c^2 r)^{1/2} \Delta t_{ext.}, \quad (32)$$

o bien:

$$\Delta t_{ext.} = (1 - 2GM/c^2 r)^{-1/2} \Delta t_{int.} \quad (33)$$

Efectos relativistas en cinética química

En (32) vemos que al aumentar el potencial gravitatorio GM/r , el factor multiplicativo se reduce, disminuyendo el intervalo medido por el reloj exterior (más largo) en relación con el interior al campo (más corto). Esa es la razón por la cual se suele decir que a mayor intensidad gravitatoria más acusadamente se “frena” el transcurso del tiempo.

Esta igualdad conserva su validez para dos relojes situados en dos posiciones distintas r_A y r_B dentro del campo gravitatorio. Por ello cabe escribir:

$$\Delta t_{ext.} = (1 - 2GM/c^2 r_A)^{-1/2} \Delta t_A = (1 - 2GM/c^2 r_B)^{-1/2} \Delta t_B \quad (34),$$

de modo que:

$$\Delta t_B = [(1 - 2GM/c^2 r_B)/(1 - 2GM/c^2 r_A)]^{1/2} \Delta t_A \quad (35),$$

donde se ha supuesto que el punto A se halla más cerca de la fuente del campo (mayor potencial gravitatorio) que el punto B .

Si tomamos un ejemplo concreto comparando el campo gravitatorio en la superficie terrestre y a la altura de la Estación Espacial Internacional (ISS) situada a unos 390 km sobre el suelo, teniendo en cuenta los valores usuales para la masa y el radio terrestres así como las constantes G y c , el resultado será:

$$\Delta t_B = 1,000000000040080 \Delta t_A. \quad (36),$$

Esto significa que un reloj que mide 1 segundo sobre la superficie terrestre medirá un intervalo mayor igual a 1,000000000040080 segundos en la ISS, donde el potencial gravitatorio es menor.

La estimación ha de refinarse teniendo en cuenta que la ISS es un sistema de referencia en movimiento con respecto a un observador terrestre, lo que nos obliga a introducir correcciones ligadas a la relatividad especial. La ISS posee una velocidad v relativa a la superficie terrestre de unos 28000 km/h, dato que nos permite correlacionar el ritmo de un reloj a esa velocidad con el de un observador en reposo con respecto a un observador terrestre supuesto también en reposo. Entonces, denotando por Δt_B^* el intervalo del reloj en la ISS móvil medido por un observador en reposo a una altura r_B sobre el suelo –como el caso antes discutido– se tendría:

$$\Delta t_B^* = (1 - v^2/c^2)^{1/2} \Delta t_B. \quad (37)$$

Con la igualdad (37) se pone de manifiesto que los segundos en la ISS móvil son más largos (el tiempo “pasa más despacio”, si se prefiere la expresión) que para un observador en reposo, sin tener en cuenta por ahora el efecto gravitatorio asociado con la relatividad general. Sustituyendo en (37) el valor de la velocidad orbital de la ISS, se llega a la relación:

$$\Delta t_B^* = 0,9999999996637310 \Delta t_B. \quad (38)$$

Si ahora deseamos considerar ambos efectos, el relativista especial y el relativista general, habremos de sustituir en (38) la relación (36) que vincula Δt_A con Δt_B . Por tanto, obtenemos finalmente una relación que conecta el tiempo medido por un observador A sobre la superficie terrestre y sometido al potencial gravitatorio allí existente, con el tiempo medido por un observador B^* sujeto a un potencial gravitatorio inferior y en movimiento relativo con una velocidad v con respecto a A . Es decir:

$$\Delta t_{B^*} = 0,99999999970381400\Delta t_A. \quad (39)$$

Del valor numérico de este factor se deducen dos conclusiones. La primera de ellas es que, al ser menor que la unidad, predomina el efecto relativista especial debido a la velocidad relativa sobre el efecto relativista general ocasionado por la disminución del potencial gravitatorio. Es decir, el observador terrestre A juzga que cada segundo medido en su reloj, transcurren 0,99999999970381400 segundos en la ISS móvil, donde se halla el observador B^* .

La segunda conclusión atañe al carácter extremadamente minúsculo de esta corrección. Tratándose de una variación que afecta a las diez mil millonésimas (es decir, una parte en 10^{10}) resulta lógico pensar en la extraordinaria dificultad involucrada en su medición efectiva. Es posible que mediante métodos espectroscópicos de muy elevada precisión no quede enteramente fuera de nuestras posibilidades experimentales la medición de diferencias tan pequeñas en los periodos de reacciones químicas oscilantes en un régimen no lineal apropiado.

VIII. CONCLUSIONES

El hecho de que los sistemas materiales más estudiados sean aquellos que se encuentran en equilibrio y no dependan explícitamente de coordenadas espaciales y temporales, ha dificultado durante largo tiempo el intento de incorporar a la físico-química los principios físicos relativistas, así como el diseño de situaciones experimentales destinadas a contrastarlos. Así ha ocurrido concretamente con la cinética de reacciones, que de manera más evidente depende del tiempo y tal vez mejor podría adaptarse a tales modificaciones.

A lo largo del presente trabajo se han propuesto ampliaciones relativistas –tanto en el marco de la teoría especial como de la general– de la ley de velocidad de reacción, bien que sometidas a las correspondientes simplificaciones iniciales, cuya reducción a las ecuaciones usuales para pequeñas velocidades y campos débiles invita a pensar que no resultan del todo incorrectas. Las expectativas de extensión teórica y comprobación experimental generadas por líneas de trabajo como la que aquí se presenta, son numerosas:

- Aplicación de nuevos operadores matemáticos (densidades escalares, tensoriales, etc.) a la descripción de los procesos cinético-químicos.
- Ensayo de una posible dependencia de las constantes de velocidad y los órdenes de reacción con el movimiento del

sistema de referencia o con la presencia de campos gravitatorios.

- Exploración de condiciones más complejas y realistas en los sistemas estudiados: gradientes espaciales y temporales de concentración de especies moleculares dentro del volumen de reacción, procesos reactivos fuertemente no lineales, situaciones muy alejadas de la reversibilidad, etc.
- Justificación de la ligadura teórica entre los niveles macroscópico y microscópico en las descripciones relativistas de la cinética de las reacciones químicas.
- Estudio de la influencia de diversos tipos de trayectorias en el seno de un campo gravitatorio, no necesariamente en el modelo de Schwarzschild.

De un modo u otro, consideraciones como las aquí expuestas demuestran que más allá del refinamiento de los cálculos cuánticos sobre energías de enlace, o el diseño y análisis de estructuras moleculares mediante programas informáticos, la físico-química del siglo XXI tiene ante sí un amplísimo horizonte de fascinantes posibilidades tanto teóricas como experimentales.

AGRADECIMIENTOS

Me complace expresar mi gratitud al profesor Juan León, del Instituto de Física Fundamental del Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España, por facilitarme el acceso a bibliografía específica que me ha resultado de gran ayuda. Las numerosas conversaciones sobre este tema con mis colegas y también amigos, los químicos Pedro David Crespo Miralles y Federico Pastor Vicent, han contribuido sin duda a perfilar y aquilatar muchas de las ideas contenidas en el texto. Quede pues constancia de mi deuda con ellos.

REFERENCIAS

- [1] Balasubramanian, K., *Relativistic Effects in Chemistry, Part A. Theory and Techniques and Relativistic Effects in Chemistry*, (Wiley, New Jersey, 1997).
- [2] Balasubramanian, K., *Relativistic Effects in Chemistry, Part B. Applications*, (Wiley, New Jersey, 1997).
- [3] Kremer, G. M. *Note on the relativistic reaction rate coefficient*. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **380**, 61 (2007).
- [4] Scheidigger, A. and Krotkov, R. V. *Relativistic Statistical Thermodynamics*. *Phys. Rev.* **89**, 1096 (1953).
- [5] Hill, S. H., Grout, P. J. and March, N. H., J. *Relativistic total energy and chemical potential of heavy atoms and positive ions*. *Phys. B: At. Mol. Phys.* **17**, 4819 (1984).
- [6] McGarrah, D. B. and Brake M. L. *Argon ion excitation by relativistic electrons: II. Chemical kinetics*. *Laser and Particle Beams* **8**, 507 (1990).
- [7] Ohsumi, Y. *Reaction kinetics in special and general relativity and its applications to temperature transformation and biological systems*. *Phys. Rev. A* **36**, 4984 (1987).
- [8] Veitsman, E.V. *On the rate of relativistic surface chemical reactions*. *J. Colloid Interface Sci.* **275**, 555 (2004).

- [9] Heneine, I. *Theoretical considerations concerning the effect of relativistic velocities on the rate of biological processes*. Aviat. Space Environ. Med. **68**, 538 (1997).
- [10] Planck, M. *Zur Dynamik Bewegter Systeme*. Sitzungsber K. Preuss. Acad. Wiss. **70**, 542 (1907).
- [11] Einstein, A. *Über das Relativitätsprinzip und die aus demselben gezogenen Folgerungen*. Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik **4**, 411 (1907).
- [12] Ott, H. *Lorentz-Transformation der Wärme und der Temperatur*. Zeitschrift für Physik **175**, 70 (1963).
- [13] Anile, A. M., *Relativistic fluids and magneto-fluids*, (Cambridge University Press, Cambridge (U.K.), 1990).
- [14] Arfken, G., *Mathematical Methods for Physicists*, (Academic Press, 3rd ed., Orlando, 1985).
- [15] Guldberg, C. M. and Waage, P. *Über die chemische Affinität*. Erdmann's Journal für Practische Chemie **127**, 69 (1879).
- [16] Rindler, W., *Introduction to Special Relativity*, (Oxford University Press, 2nd ed., Oxford, U. K., 1991).
- [17] Ohanian, H., Ruffini, R., *Gravitation and Spacetime*, (Norton, 2nd ed., New York, 1994), pp. 379-380.
- [18] Wald, R.M., *General Relativity*, (University of Chicago Press, Chicago, 1984).
- [19] Cavalleri, G. and Spinelli, G. *Atoms with point particles in general relativity*. Nuovo Cimento Lett. **6**, 5 (1973).
- [20] Cavalleri, G. and Spinelli, G. *Note on motion in the Schwarzschild field*. Phys.Rev. D **15**, 3065 (1977).
- [21] Zel'dovich, Ya. and Novikov, I., *Relativistic Astrophysics, Vol. 1* (University of Chicago Press, Chicago, 1971).
- [22] Hafele, J. C. and Keating, R. E. *Around-the-world atomic clocks: predicted relativistic time gains*. Science **177**, 168 (1972).
- [23] Mielczarek, E. V. *Chemical clocks: Experimental and theoretical models of nonlinear behavior*. Am. J. Phys. **51**, 32 (1983).
- [24] Scott, S. K., *Oscillations, waves, and Chaos in Chemical Kinetics*, (Oxford University Press, New York, 1994).
- [25] Scott, S., *New Scientist* **2**, 53 (1989).
- [26] Nicolis, G. and Prigogine, I., *Self-Organization in Nonequilibrium Systems*, (Wiley, New York, 1977).
- [27] Harms, A. A. and Hileman, O. E. *Chemical clocks, feedback, and nonlinear behavior*. Am. J. Phys. **53**, 578 (1985).
- [28] Zhabotinsky, A. M. *Periodic processes of malonic acid oxidation in a liquid phase*. Biofizika **9**, 306 (1964).
- [29] Briggs, T.S. and Rauscher, W. C., J. *An oscillating iodine clock*. Chem. Educ. **50**, 496 (1973).
- [30] Schutz, B. F., *A first course in general relativity* (Cambridge University Press, Cambridge, 1985), p. 185.