

Tema 6. Velocidad de las reacciones químicas

- 1. Velocidad de reacción.**
- 2. Ecuación de velocidad y orden de reacción.**
- 3. Análisis de los datos cinéticos: ecuaciones integradas de cinéticas sencillas.**
- 4. Reacciones reversibles**
- 5. Influencia de la Temperatura sobre la velocidad de reacción. Energía de Activación.**
- 6. Mecanismos de Reacción. Etapa Controlante.**
- 7. Catálisis.**

1. Velocidad de Reacción

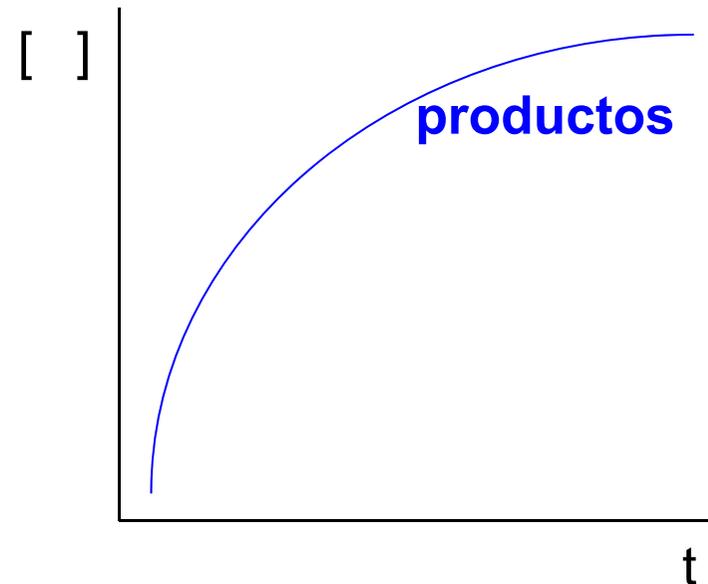
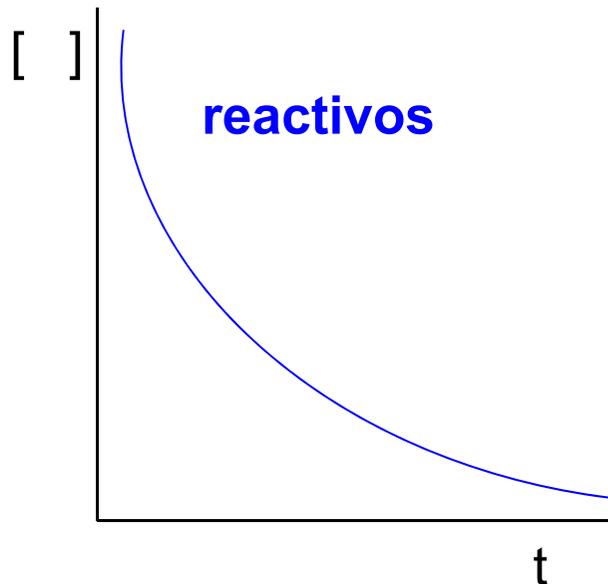
¿Qué es la Cinética Química?

El estudio de la velocidad a la cual tienen lugar las reacciones químicas

Velocidad de reacción:

Medida de la variación con el tiempo de las cantidades de reactivo a producto.

Reactivos → Productos



1. Velocidad de Reacción

Cómo vamos a expresar la velocidad de reacción?, Sería conveniente encontrar una forma que no dependiese de qué reactivo o producto vamos siguiendo



$$v_n = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{dn_D}{dt}$$

Si estamos estudiando una reacción a volumen constante (por ejemplo una reacción que tiene lugar entre especies disueltas)

$$v = \frac{v_n}{V} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

1. Velocidad de Reacción



Entonces,
$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

⇒ v unidades:

cociente entre concentración y tiempo

$[(\text{cantidad de materia})(\text{volumen})^{-1}] [\text{tiempo}]^{-1}$

unidades:

SI

$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$

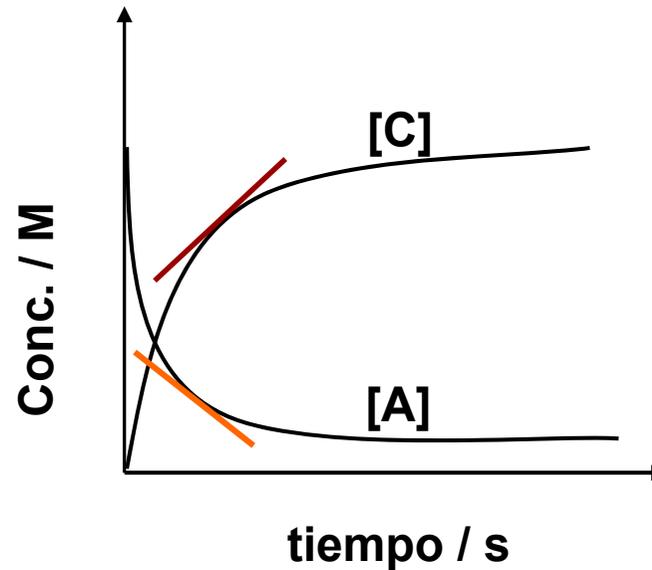
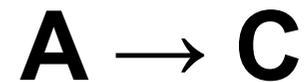
usuales

$\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$

$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$

1. Velocidad de Reacción

Gráficamente



Las tangentes a las curvas son las **pendientes = velocidad**

OJO! las velocidades de reacción se definen siempre **POSITIVAS**

1. Velocidad de Reacción

¿Qué factores afectan a la velocidad de reacción?

- La naturaleza de Reactivos y Productos
- Temperatura
- Catalizadores
- Las concentraciones de las especies reactivas

Las reacciones químicas muestran una relación entre la velocidad de reacción y las concentraciones de los reactivos, es la que se conoce como ecuación de velocidad:

$$v = k [A]^m [B]^n \dots$$

2. Ecuación de Velocidad

$$v = k [A]^m [B]^n \dots$$

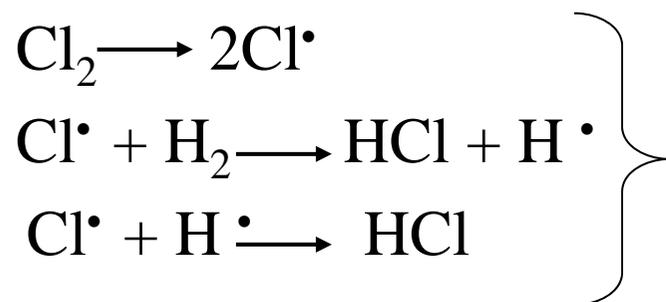
- Los exponentes **m** y **n** son el orden de la reacción con respecto al **reactivo A** y el **orden** de la reacción con respecto al **reactivo B** respectivamente.
- El **orden total** de la reacción es $= m + n$
- Si $m = n = 1$, entonces la reacción es de primer orden respecto de A y primer orden respecto de B, y por tanto de **segundo orden** total, quedando $v = k [A][B]$

2. Ecuación de Velocidad

La mayoría de reacciones tiene lugar en varias etapas elementales. El conjunto de etapas elementales de una reacción se denomina **mecanismo**.



HCl no se forma en una sola etapa, sino siguiendo tres etapas.



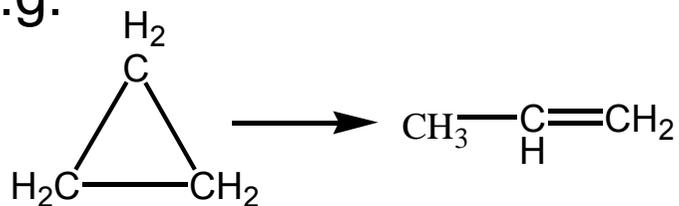
Reacción Total

2. Ecuación de Velocidad

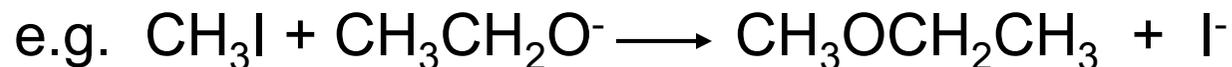
- Molecularidad** es el número de moléculas que participan en una reacción.

(a) $A \longrightarrow \text{Productos}$ reacción UNI-molecular

e.g.



(b) $A + A \longrightarrow \text{Productos}$ o $A + B \longrightarrow \text{Productos}$ BI-molecular



2. Ecuación de Velocidad

Molecularidad \neq Orden de reacción

(sólo coinciden si la **reacción** es una UNICA **etapa elemental**)

El orden de reacción se determina experimentalmente y puede ser un número fraccionario o negativo

$$v = k[A]^{-m}[B]^n = \frac{k[B]^n}{[A]^m}$$

En este ejemplo A es un inhibidor ya que al aumentar la concentración disminuye la velocidad

2. Ecuación de Velocidad

$$v = k [A]^m [B]^n \dots$$

- k es la **constante de velocidad**. k depende de la **Temperatura**
- ¿Cuáles son las unidades de k? Depende del orden total

Reacción de segundo orden

$$k = \frac{v}{[A][B]} = \frac{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{(\text{mol dm}^{-3})^2} = \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Reacción de primer orden

$$k = \frac{v}{[A]} = \frac{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{\text{mol dm}^{-3}} = \text{s}^{-1}$$

3. Análisis de datos cinéticos

El trabajo básico en cinética química experimental consiste en:

obtener una tabla de valores de las concentraciones de los componentes del sistema en función del tiempo

y, a partir de ellos,

deducir la ecuación de velocidad, es decir los valores de k y los órdenes de reacción.

Se puede tomar cualquier propiedad (fácil de medir y que varíe rápidamente) relacionada con la cantidad de sustancia: Supongamos que una de las sustancias tiene color, puede ser esa la propiedad ya que, si es un reactivo, el sistema pierde color y, si es un producto, gana color.

3. Análisis de datos cinéticos

- Reacciones de Primer Orden

$A \xrightarrow{k} B$, la velocidad de desaparición de A es:

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

Reordenando variables:

$$\frac{-d[A]}{[A]} = kdt$$

$$t = 0, [A] = [A]_0$$

$$t = t, [A] = [A]_t$$

3. Análisis de datos cinéticos

Integrando:

$$- \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow - [\ln[A]]_{[A]_0}^{[A]_t} = kt$$

$$- (\ln[A]_t - \ln[A]_0) = kt$$

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$$

$$y = c + mx$$

Re cuerda:

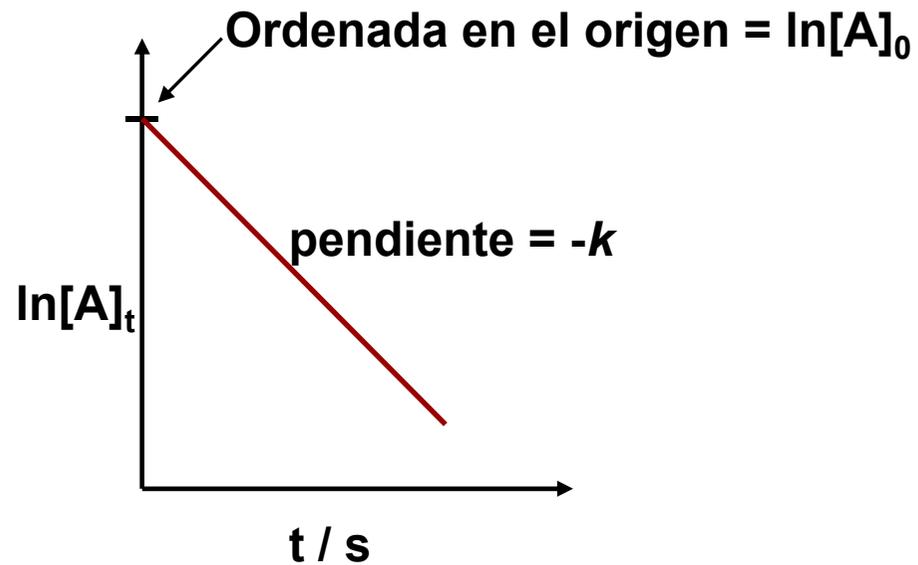
$$\int \frac{1}{x} dx = \ln x$$

Forma integrada de la ecuación de velocidad de primer orden

3. Análisis de datos cinéticos

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$$

$$y = c + mx$$



3. Análisis de datos cinéticos

La descomposición catalizada del agua oxigenada en disolución acuosa se puede seguir valorando con KMnO_4 , en varios intervalos de tiempo, el H_2O_2 que queda sin descomponer. En una experiencia se obtuvieron los siguientes valores:

t (s)	200	400	600	1200	1800
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (M)	2.01	1.72	1.49	0.98	0.62

Comprobar que la reacción es de primer orden y calcular la constante de velocidad.



Si es de orden 1, se ha de cumplir la relación: $\ln [A] = \ln [A]_0 - k \cdot t$

Para comprobarlo calculamos el ln de la conc.:

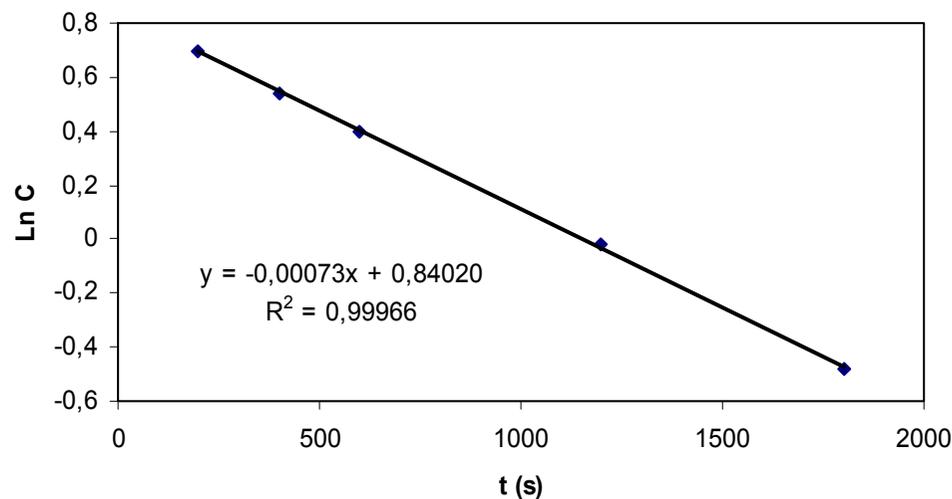
t (s)	200	400	600	1200	1800
$\ln [\text{H}_2\text{O}_2]$	0.698	0.542	0.339	-0.02	-0.48

3. Análisis de datos cinéticos

Si es de orden 1, se ha de cumplir la relación: $\ln [A] = \ln [A]_0 - k.t$

Para comprobarlo calculamos el ln de la conc.:

t (s)	200	400	600	1200	1800
Ln [H ₂ O ₂]	0.698	0.542	0.399	-0.02	-0.48



Al representar se
obtiene una recta.
La constante de
velocidad =

$$7.3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

3. Análisis de datos cinéticos

- Reacciones de Segundo Orden

Dos posibles casos:

Caso I : $v = k[A]^2$

Caso II : $v = k[A][B]$


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

Reordenando tenemos: $-\frac{d[A]}{[A]^2} = kdt$

At = 0, $[A] = [A]_0$

At = t, $[A] = [A]_t$

3. Análisis de datos cinéticos

Integrando:

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = k \int_0^t dt$$

$$\int \frac{1}{x^2} dx = \int x^{-2} dx = \frac{x^{-2+1}}{-2+1} = -x^{-1} = -\frac{1}{x}$$

$$-\left[-\frac{1}{[A]} \right]_{[A]_0}^{[A]_t} = kt \quad \text{o} \quad \left[\frac{1}{[A]} \right]_{[A]_0}^{[A]_t} = kt$$

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

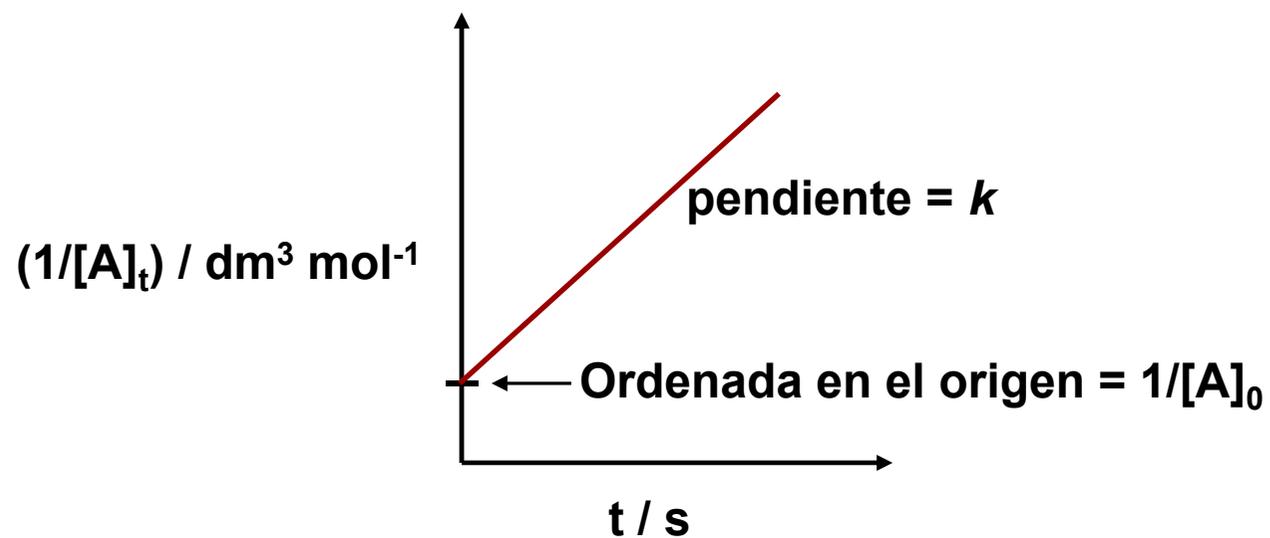
$$y = c + mx$$

Forma integrada de la
Ley de velocidad de 2º orden

3. Análisis de datos cinéticos

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

$$y = c + mx$$



3. Análisis de datos cinéticos

- Reacciones de Orden 0

$A \xrightarrow{k} B$, la velocidad de desaparición de A es:

$$v = \frac{-d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$$

Reordenando variables:

$$-d[A] = kdt$$

$$\begin{aligned} t = 0, [A] &= [A]_0 \\ t = t, [A] &= [A]_t \end{aligned}$$

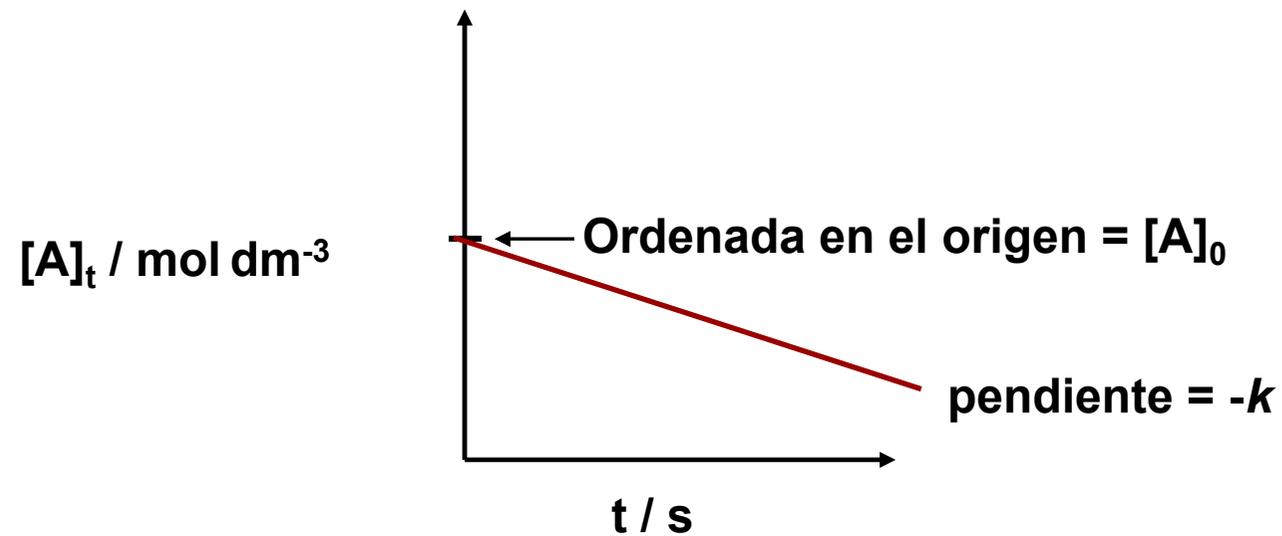
$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = k \int_0^t dt \quad \longrightarrow$$

$$[A]_t = [A]_0 - kt$$

$$y = c + mx$$

3. Análisis de datos cinéticos

$$[A]_t = [A]_0 - kt$$



3. Análisis de datos cinéticos

Para una reacción simple: $A \rightarrow \text{Prod.}$, se midió la evolución de la $[A]$ con el tiempo, obteniéndose los datos:

t (min)	0	5	10	15	25
[A] (M)	1.0	0.63	0.46	0.36	0.25

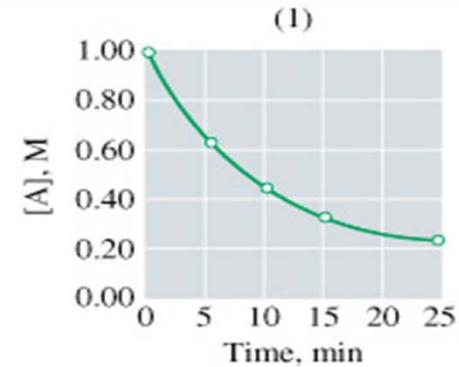
Determinar el orden de reacción y el valor de la constante de velocidad.

Comprobamos el orden, representando:

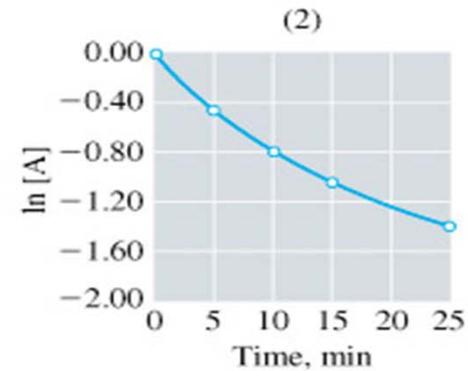
- $[A]$ frente a t Orden 0
- $\ln[A]$ frente a t..... Orden 1
- $1/[A]$ frente a t..... Orden 2

3. Análisis de datos cinéticos

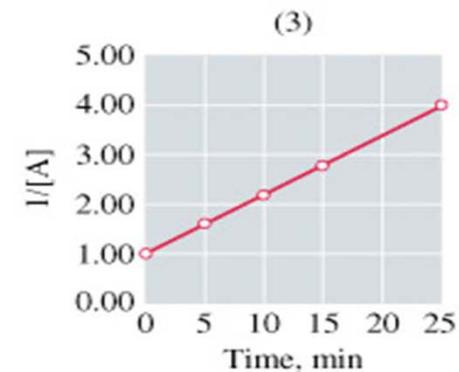
Orden 0: Representar $[A]$ frente a t



Orden 1: Representar $\ln[A]$ frente a t



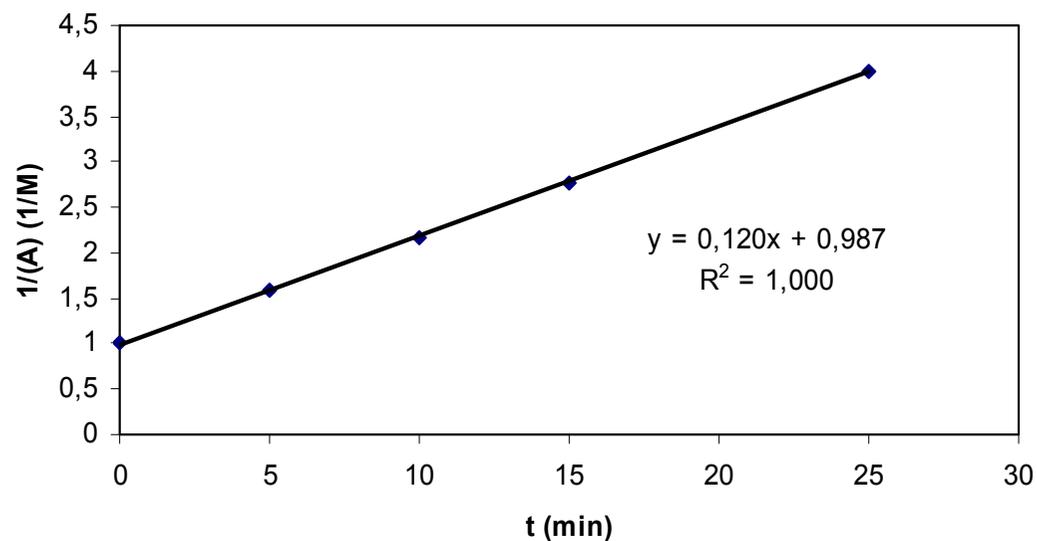
Orden 2: Representar $1/[A]$ frente a t



3. Análisis de datos cinéticos

Comprobamos (ver diapositiva anterior) que la representación de $1/[A]$ frente a t es recta, por tanto

ORDEN 2



$$k = 0,12 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$k = 0,002 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 0,002 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

3. Análisis de datos cinéticos

Tiempos de vida media:

El tiempo de vida media, $t_{1/2}$, de una reacción es el tiempo necesario para que la concentración de un reactivo disminuya hasta la mitad de su valor inicial.

3. Análisis de datos cinéticos

- Reacciones de primer orden –

Para una reacción de primer orden: $\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$

$$t = 0, [A] = [A]_0$$

$$t = t_{1/2} \text{ (vida media), } [A]_{t_{1/2}} = [A]_0/2$$

Substituyendo en la expresión anterior,

$$\ln([A]_0/2) = \ln[A]_0 - kt_{1/2}$$

$$\ln([A]_0/2) - \ln[A]_0 = -kt_{1/2}$$

$$\ln\left(\frac{\cancel{[A]_0} / 2}{\cancel{[A]_0}}\right) = -kt_{1/2}$$

$$\ln\left(\frac{1}{2}\right) = -kt_{1/2}$$

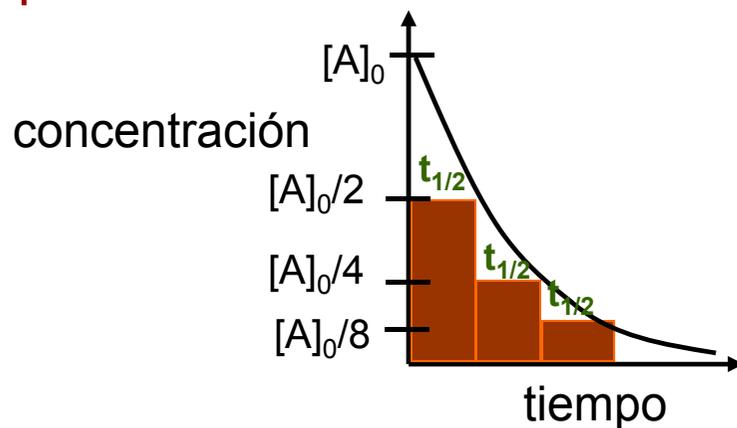
$\ln 1 - \ln 2 = -kt_{1/2}$, siendo $\ln 1 = 0$

Por lo tanto, $\ln 2 = kt_{1/2}$

3. Análisis de datos cinéticos

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{o} \quad t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

- Para una reacción de primer orden, el **tiempo de vida media es Independiente de la concentración de reactivo** pero depende de k .
- El **tiempo de vida media es constante** para una reacción de orden 1



$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

3. Análisis de datos cinéticos

- Reacciones de Segundo orden –

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

$$t = 0, [A] = [A]_0$$

$$t = t_{1/2}, [A]_{t_{1/2}} = [A]_0/2$$

$$\frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2}$$

$$\frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2}$$

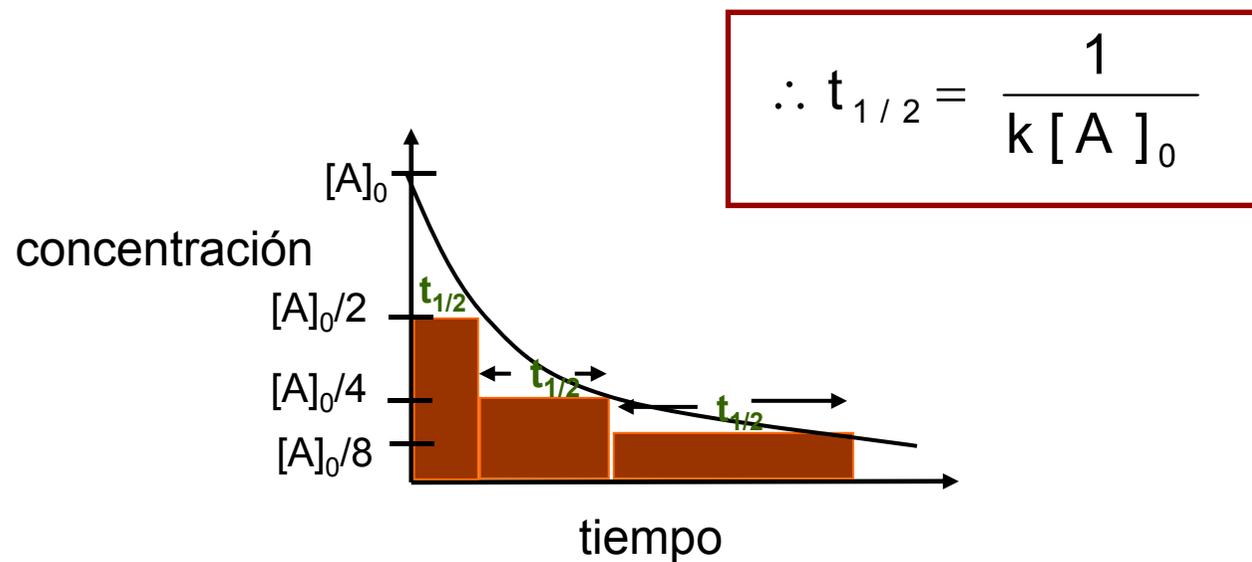
$$\frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

$$\therefore t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

Así $t_{1/2}$ para reacciones de 2º orden depende de la concentración inicial

3. Análisis de datos cinéticos

Por lo tanto, concentraciones iniciales mayores implican tiempos de vida media menores (la reacción es más rápida)



3. Análisis de datos cinéticos

Ejemplo de aplicación:

Para una reacción de primer orden, a 27°C, la concentración de reactivo se reduce a la mitad en 5000 s. Calcular:

a.- la constante de velocidad

b.- el tiempo necesario para que la concentración se reduzca a la cuarta parte de su valor inicial.

a.- En las reacciones de orden 1: $t_{1/2} = \ln 2/k_A$

Luego: $k = 0.693/5000 = 1.39 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

b.- Se necesitarán 2 periodos de vida media, es decir

10000 s

4. Reacciones Reversibles

Una reacción reversible es aquella que puede ocurrir en los dos sentidos

El caso más sencillo es el de 2 reacciones opuestas de primer orden:



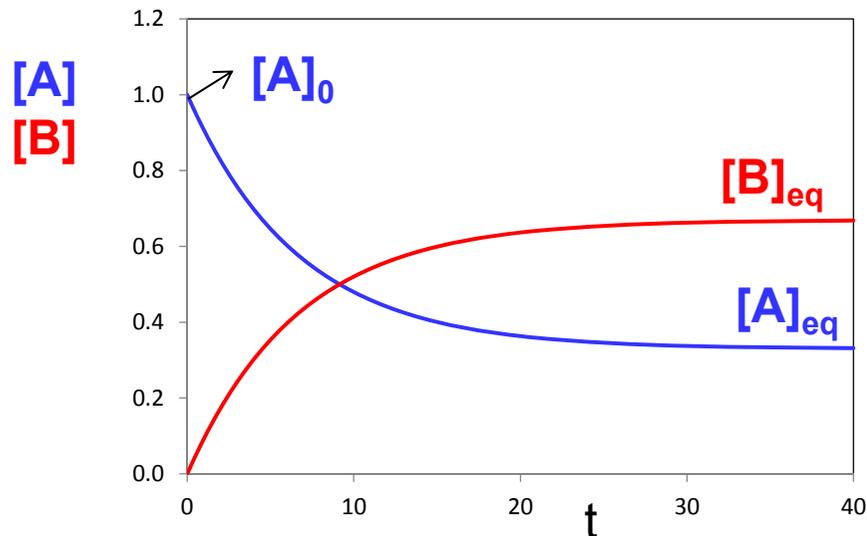
La velocidad total es la diferencia de la velocidad correspondiente a la reacción directa y la inversa

$$v = k_1 \cdot [A] - k_{-1} \cdot [B]$$

4. Reacciones Reversibles

Supongamos que empezamos la reacción con una cierta cantidad de A y registramos como cambian las concentraciones de reactivos y productos con el tiempo hasta alcanzarse el equilibrio

	A	\rightleftharpoons	B	velocidad
t=0	$[A]_0$		0	$v_0 = k_1 \cdot [A]_0$
t	$[A] = [A]_0 - x$		$[B] = x$	$v = k_1 \cdot [A] - k_{-1} \cdot [B]$
t >>	$[A]_{eq} = [A]_0 - x_{eq}$		$[B]_{eq} = x_{eq}$	$v = k_1 \cdot [A]_{eq} - k_{-1} \cdot [B]_{eq} = 0$



Cuando se alcanza el equilibrio las concentraciones ya no cambian y la velocidad se anula
 $v = d[B]/dt = 0$

4. Reacciones Reversibles

Cuando se alcanza en equilibrio las concentraciones de A y B ya no cambian con el tiempo por lo que la velocidad global es cero

$$v = k_1 \cdot [A]_{eq} - k_{-1} \cdot [B]_{eq} = 0$$

El equilibrio es un proceso *dinámico*. Las moléculas no dejan de reaccionar, simplemente se igualan las velocidades de los procesos directo e inverso.

$$k_1 \cdot [A]_{eq} = k_{-1} \cdot [B]_{eq} \quad \Rightarrow \quad \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

La *constante de equilibrio* es el cociente entre las constantes de velocidad del proceso directo e inverso

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

5. Influencia de la Temperatura

De acuerdo con la Teoría de Colisiones, una reacción bimolecular elemental ocurre cuando dos moléculas de reactivos colisionan con suficiente energía y con la orientación adecuada

Por lo tanto, para que una reacción tenga lugar, las moléculas, átomos o iones, deben **COLISIONAR**

Consideremos la reacción hipotética : $A + BC \longrightarrow AB + C$



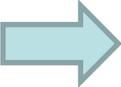
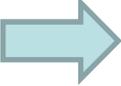
Para que se pueda formar el enlace A—B y romper el enlace B—C es necesario que se produzca una colisión entre A y BC.

5. Influencia de la Temperatura

La frecuencia de colisiones (Z) entre 2 tipos de moléculas depende del producto de las concentraciones:

$$Z_{A-BC} = \pi d^2 \langle v \rangle [A][BC]$$

 
Diámetro medio de las moléculas

-  La frecuencia de colisiones explica que la velocidad dependa del producto de las concentraciones
-  Sin embargo, en una mezcla típica se producen del orden de 10^{30} colisiones por segundo. Esto llevaría a velocidades de reacción de $10^6 \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$, cuando las velocidades suelen ser varios órdenes menores ($10^{-4} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$). La mayoría de colisiones no son efectivas

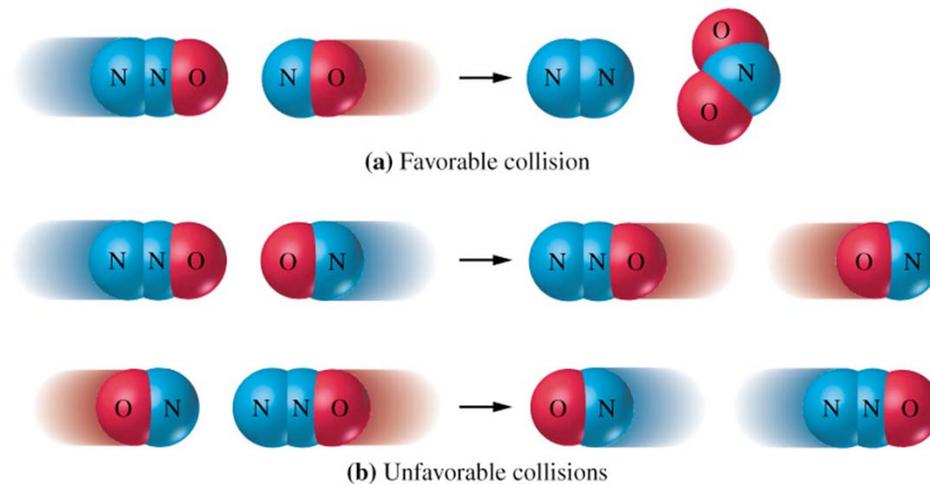
5. Influencia de la Temperatura

La colisión, para ser efectiva, debe cumplir unos requisitos.

➔ La colisión tiene que producirse con la orientación adecuada

Supongamos la reacción $\text{N}_2\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}_2$

Para que la colisión produzca la formación de un nuevo enlace N-O, las dos moléculas tienen que colisionar con una determinada orientación relativa

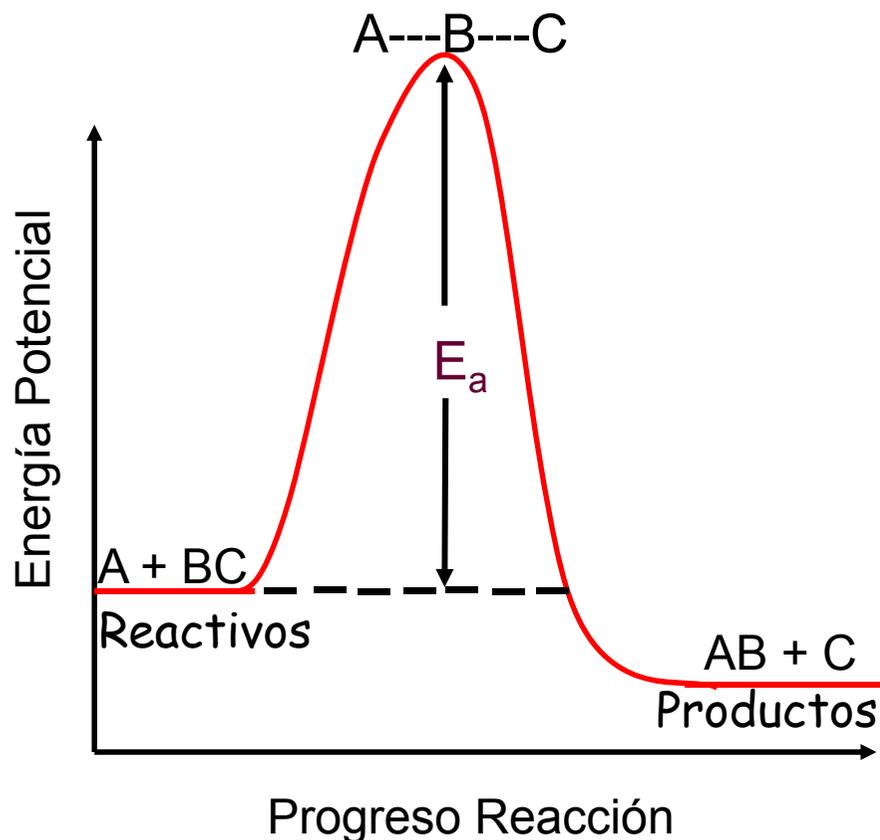


Este efecto sólo da cuenta de una pequeña parte de las colisiones no efectivas.

5. Influencia de la Temperatura

La colisión, para ser efectiva, debe cumplir unos requisitos.

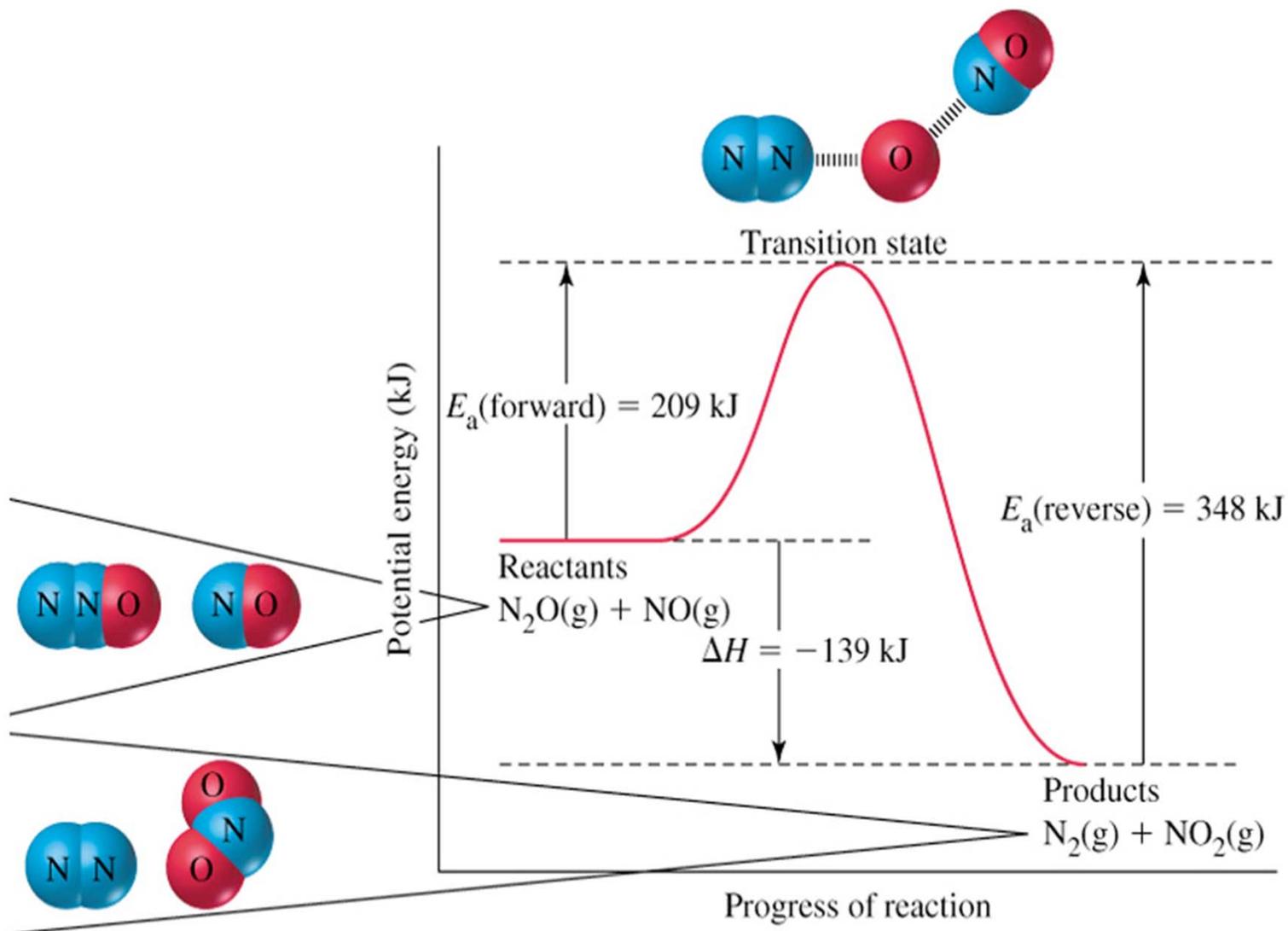
➡ La energía cinética puesta en juego en la colisión tiene que superar un cierto umbral mínimo



Perfil de Energía Potencial

- La altura de la barrera se denomina energía de activación, E_a .
- La configuración de los átomos en el máximo del perfil es el **estado de transición**. Para alcanzar ese estado debe reorganizarse la estructura electrónica, empezando a romperse unos enlaces para formarse otros.

5. Influencia de la Temperatura

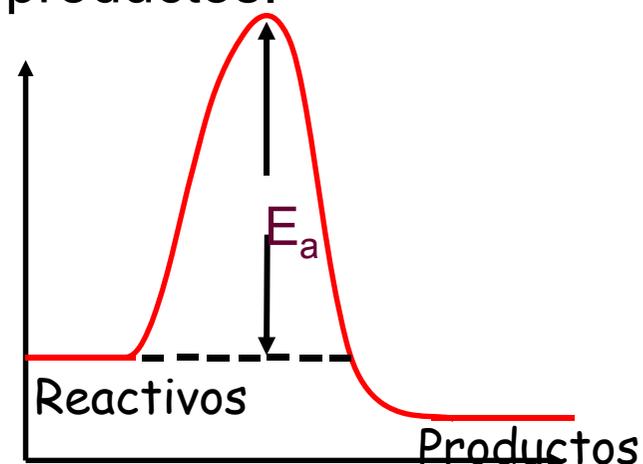


5. Influencia de la Temperatura

Para que una colisión dé lugar a reacción debe tener una cierta energía mínima:

** Si la Energía de la colisión $< E_a$, las moléculas de reactivos no pueden superar la barrera y tras colisionar los enlaces permanecen inalterados

** Si la Energía de la colisión $\geq E_a$, los reactivos serán capaces de reorganizar sus enlaces y convertirse en productos.



5. Influencia de la Temperatura

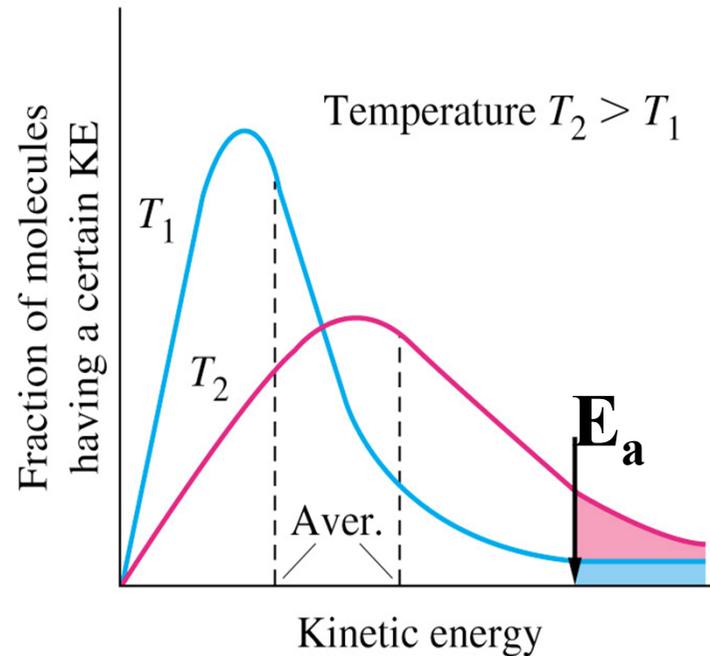
Muy pocas colisiones son productivas porque muy pocas ocurren con la energía suficiente como para provocar la reorganización de los enlaces.

Por este motivo la Temperatura afecta a la velocidad de la reacción. Una **mayor temperatura implica una mayor energía cinética** de las moléculas, por lo que aumentará la probabilidad de que las colisiones sean productivas, que se den con la energía necesaria. .

La distribución de energía cinética de las moléculas a una determinada temperatura viene dada por las **curvas de Maxwell-Boltzmann**

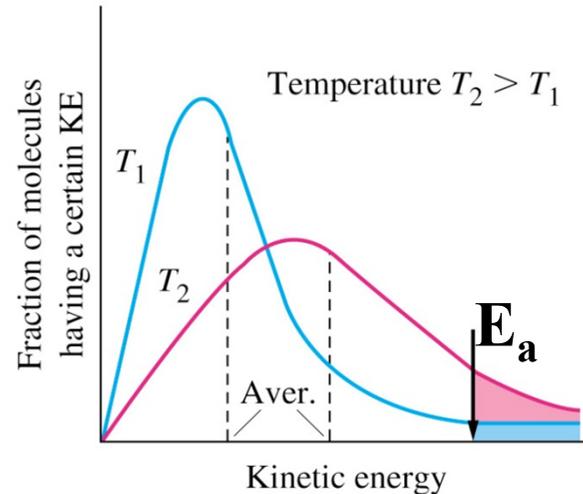
5. Influencia de la Temperatura

Curva Maxwell-Boltzmann



- (i) El área total bajo la curva es proporcional al número de moléculas.
- (ii) El área total es la misma para T_1 y T_2 .
- (iii) Las áreas coloreadas representan el número de moléculas con energía mayor que E_a .

5. Influencia de la Temperatura



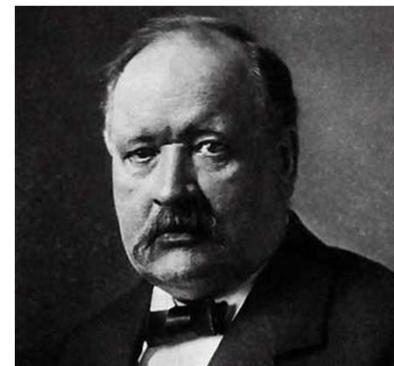
A una temperatura T_1 , una cierta fracción de moléculas poseen suficiente energía cinética para reaccionar , i.e. $E_{\text{Cin}} > E_a$

A una **mayor temperatura** T_2 , una **fracción mayor de moléculas** poseen la energía cinética necesaria. Habrá más colisiones efectivas y la reacción se produce a mayor velocidad

De hecho, para muchas reacciones se ha encontrado que la velocidad se **dobra** cuando la **temperatura** es **aumentada en 10 °C** (aproximadamente)

5. Influencia de la Temperatura

Svante Arrhenius observó que la mayoría de reacciones mostraba un mismo tipo de dependencia con la temperatura



(1859-1927) Químico sueco

Esta observación condujo a la **Ecuación de Arrhenius** :

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

A y **E_a** son conocidos como los **parámetros de Arrhenius de la reacción**.

5. Influencia de la Temperatura



$$v = k[X][Y]$$

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

➤ **A** = el factor de frecuencia o factor pre-exponencial (mismas unidades que k), tiene en cuenta la frecuencia con la que se producen las colisiones (con orientación adecuada) en la mezcla reactiva por unidad de concentración.

➤ **E_a** = energía de activación (kJ mol^{-1}), y es la energía cinética mínima de la colisión necesaria para que la reacción ocurra.

El término exponencial $e^{-E_a/RT}$ está relacionado con la fracción de colisiones con suficiente energía para reaccionar.

Esta fracción aumenta cuando T aumenta, debido al signo negativo que aparece en el exponente.

➤ **T** = temperatura en Kelvin

➤ **R** = constante de los gases ideales ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

➤ **k** = constante de velocidad

4. Influencia de la Temperatura

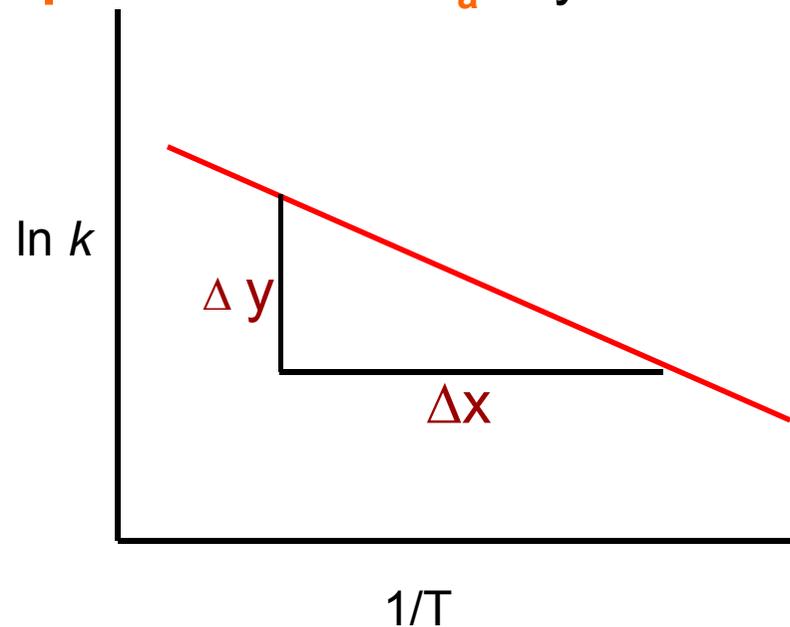
Forma logarítmica de la ecuación de Arrhenius :

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

y c mx

In k versus $1/T$ da **pendiente = $-E_a/R$** y **ordenada = $\ln A$**



4. Influencia de la Temperatura

El pentóxido de dinitrógeno disuelto en tetracloruro de carbono se descompone en tetróxido y oxígeno. Se determinó el valor de la constante de velocidad a diferentes temperaturas y, utilizando la ley de Arrhenius en forma logarítmica, se obtuvo la siguiente gráfica. Deducir el valor de la energía de activación.

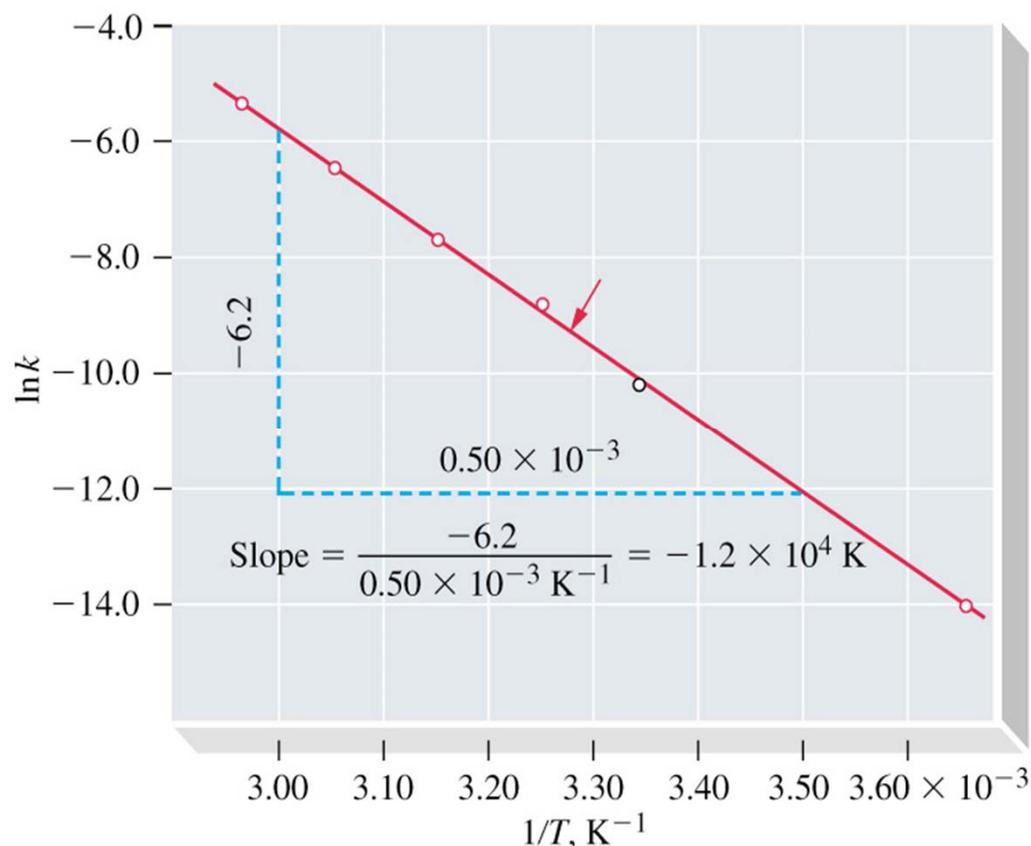


$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\frac{-E_a}{R} = -1.2 \cdot 10^4 \text{ K}$$

$$E_a = 1.0 \cdot 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(R=8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$



5. Influencia de la Temperatura

Manipulación de la ecuación de Arrhenius:

- (i) Conocida la Energía de activación podemos predecir el valor de la constante de velocidad k' a la temperatura T' a partir de otro valor de k a otra temperatura T .

$$\begin{array}{l} \ln k' = \ln A - E_a/RT' \\ \ln k = \ln A - E_a/RT \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \ln k' = \ln A - E_a/RT' \\ \ln k = \ln A - E_a/RT \end{array}} \right\} \text{Restando estas ecuaciones}$$

$$\ln k' - \ln k = \ln A - \ln A - E_a/RT' - (-E_a/RT)$$

$$\ln \left(\frac{k'}{k} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$$

- (ii) Al revés, podemos calcular E_a si k' , k , T' y T son conocidas.

5. Influencia de la Temperatura

Para una reacción de primer orden, a 27°C, la concentración de reactivo se reduce a la mitad en 5000 s. A 37°C la concentración se reduce a la mitad en 1000 s. Calcular la energía de activación de la reacción.

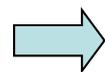
En las reacciones de orden 1: $t_{1/2} = \ln 2/k$

Luego:

$$T_1 = 27^\circ\text{C} \quad (300 \text{ K}) \quad k_1 = 0.693/5000 = 1.39 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$T_2 = 37^\circ\text{C} \quad (310 \text{ K}) \quad k_2 = 0.693/1000 = 6.93 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

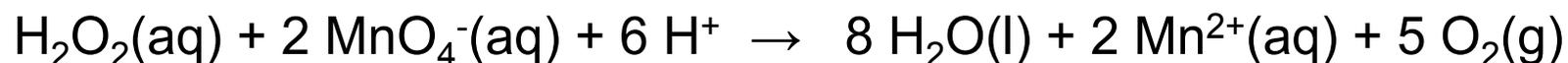
$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right\}$$



$$E_a = 124 \text{ kJ/mol}$$

6. Mecanismos de reacción. Etapa controlante

Es impensable que una reacción como la siguiente ocurra en una sola etapa



La probabilidad de tener una colisión simultánea de tantas moléculas es prácticamente nula

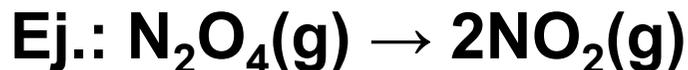
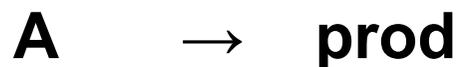
Reacción global: Prácticamente, todas las reacciones son el resultado de muchas etapas sencillas, denominadas **reacciones o etapas elementales**.

Mecanismo de reacción: es la serie de reacciones elementales propuestas para explicar la ecuación de velocidad de la reacción global.

6. Mecanismos de reacción. Etapa controlante

En las **reacciones elementales** orden y molecularidad coinciden

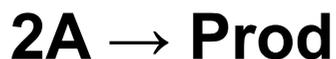
Unimolecular (de primer orden)



$$v = k[A] = -d[A]/dt$$

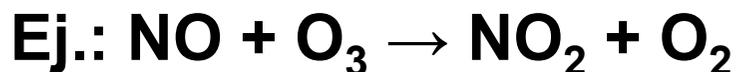
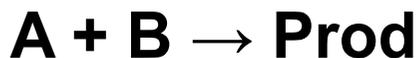
$$v = k[N_2O_4]$$

Bimolecular (de segundo orden)



$$v = k[A]^2$$

$$v = k[NO_2]^2$$

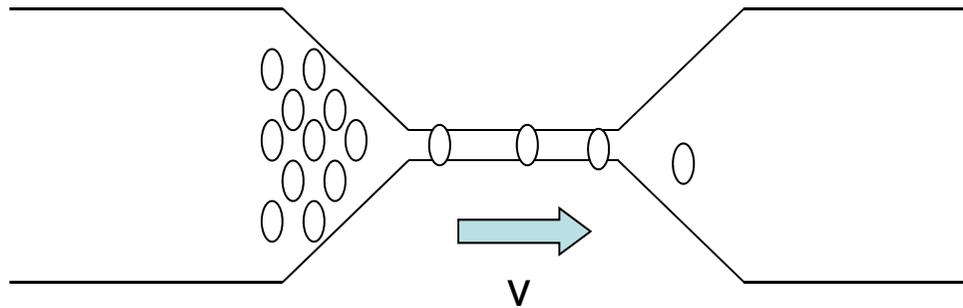


$$v = k[A][B]$$

$$v = k[NO][O_3]$$

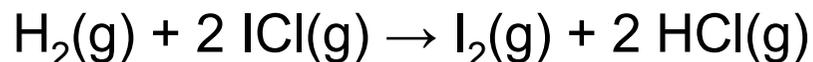
6. Mecanismos de reacción. Etapa controlante

Etapa controlante de la velocidad en un mecanismo es la reacción elemental, mucho más lenta que el resto, que controla la velocidad de la reacción global.



6. Mecanismos de reacción. Etapa controlante

La velocidad de la reacción:

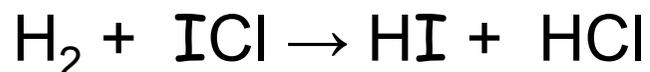


Se determinó experimentalmente, obteniendo la ecuación:

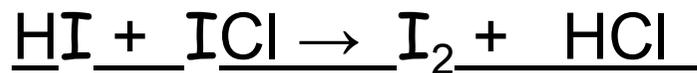
$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{ICl}]$$

Proponer un mecanismo compatible con dicha ley.

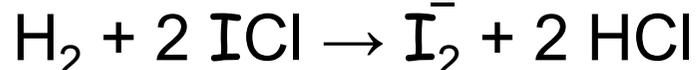
1.- **lenta**



2.- **rápida**

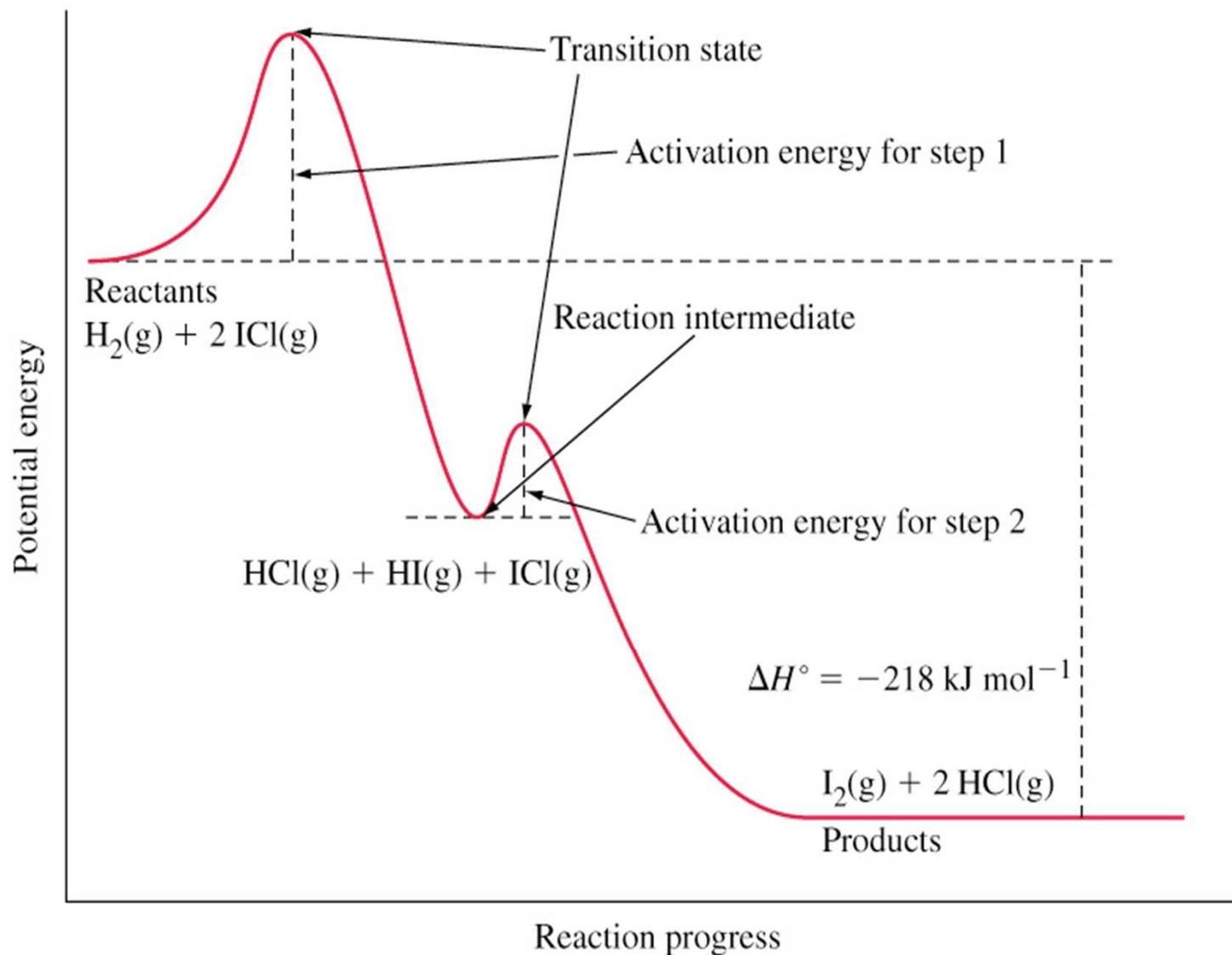


Reac. Global



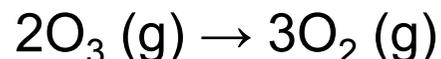
$$\text{Velocidad etapa lenta} = k[\text{H}_2][\text{ICl}]$$

6. Mecanismos de reacción. Etapa controlante



6. Mecanismos de reacción. Etapa controlante

La velocidad de la reacción:



Se determinó experimentalmente, obteniéndose la ecuación:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$$

Comprobar que el siguiente mecanismo es compatible con la observación experimental.

1.- **rápida**



2.- **lenta**



Velocidad etapa lenta $v = k_2 [\text{O}_3][\text{O}]$

La etapa 1 es rápida y alcanza el equilibrio $k_1 [\text{O}_3] = k_{-1} [\text{O}_2][\text{O}]$

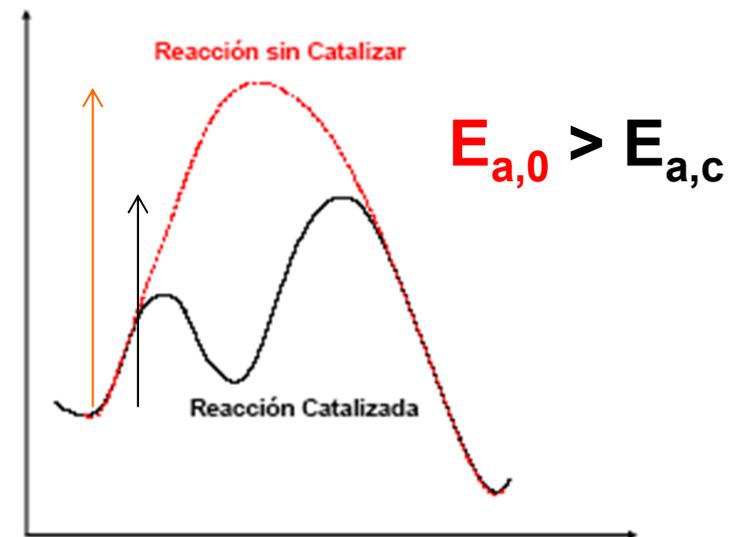
Despejando [O] y substituyendo

$$v = k_2 [\text{O}_3] \frac{k_1 [\text{O}_3]}{k_{-1} [\text{O}_2]} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{O}_3]^2 [\text{O}_2]^{-1}$$

7. Catálisis

Es el fenómeno que aumenta considerablemente la velocidad de reacción, gracias a la presencia de unas sustancias denominadas **catalizadores**.

- No se altera la posición de equilibrio (la cte de equilibrio no cambia).
- El catalizador no se consume.
- La catálisis abre un camino más fácil, con una energía de activación menor
- No existen catalizadores negativos.



7. Catálisis

La energía de activación de la reacción $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ se reduce desde 184 kJ/mol a 59 kJ/mol en presencia de un catalizador de Platino ¿Por qué factor se multiplica la velocidad de reacción a 600K?

Nota: Suponer que el factor preexponencial permanece constante

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

$$k_0 = A_0 \cdot e^{-\frac{E_{a,0}}{RT}}$$

$$k_c = A_c \cdot e^{-\frac{E_{a,c}}{RT}}$$

$$\frac{k_c}{k_0} = \frac{A_c \cdot e^{-\frac{E_{a,c}}{RT}}}{A_0 \cdot e^{-\frac{E_{a,0}}{RT}}} \approx \frac{e^{-\frac{E_{a,c}}{RT}}}{e^{-\frac{E_{a,0}}{RT}}} = e^{-\frac{E_{a,c}}{RT}} e^{+\frac{E_{a,0}}{RT}} = e^{-\left(\frac{E_{a,c} - E_{a,0}}{RT}\right)}$$

$$\frac{k_c}{k_0} = e^{-\left(\frac{59000 - 184000}{8,31 \cdot 600}\right)} = 7,7 \cdot 10^{10}$$

7. Catálisis

Mecanismo General de la Catálisis

(caso de una reacción con un solo reactivo y orden uno)



S: Sustrato (reactivo)

C: Catalizador

SC: Complejo catalizador-Sustrato

Primero se forma un complejo entre el catalizador y el sustrato. Este complejo modifica las propiedades del sustrato (por ejemplo debilitando un enlace) de forma que la reacción química puede proceder con una constante de velocidad mayor que en ausencia del catalizador

El catalizador se recupera al final del proceso y queda libre para volver a catalizar la transformación de otra molécula de sustrato

7. Catálisis

Existen varios tipos de catálisis

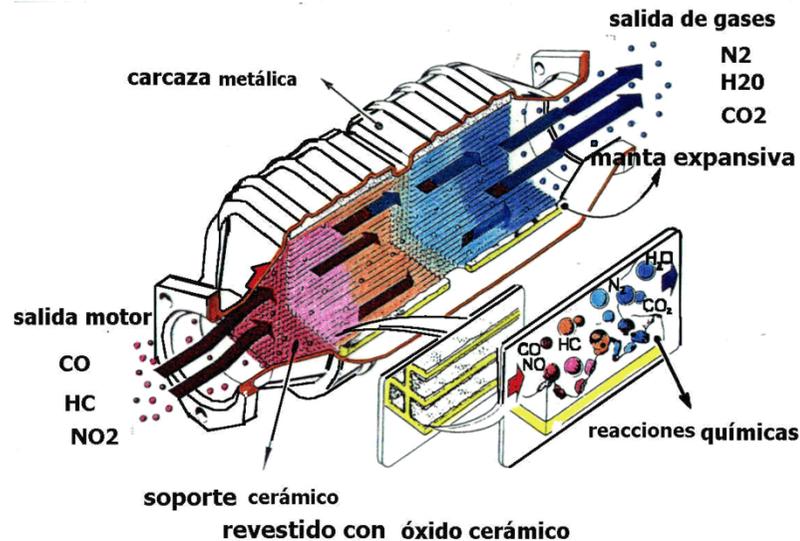
-catálisis homogénea: el catalizador y el sistema reactivo forman un sistema homogéneo con una sola fase. Son reacciones en fase gas o en disolución, por ejemplo catálisis ácido-base.

-catálisis heterogénea: la reacción se produce en una región interfacial. Así, para una reacción donde los reactivos están en fase gas o disolución, el catalizador se suele presentar en forma de sólido.

-catálisis enzimática: reacciones bioquímicas cuya velocidad se incrementa por la acción de las enzimas, que son proteínas. Aunque formalmente es homogénea, presenta características propias de la catálisis heterogénea, como la existencia de centros activos.

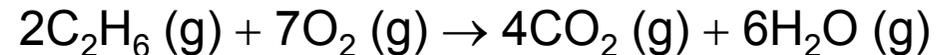
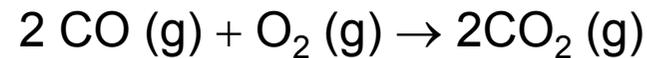
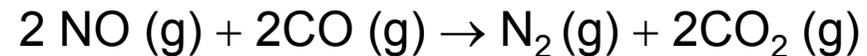
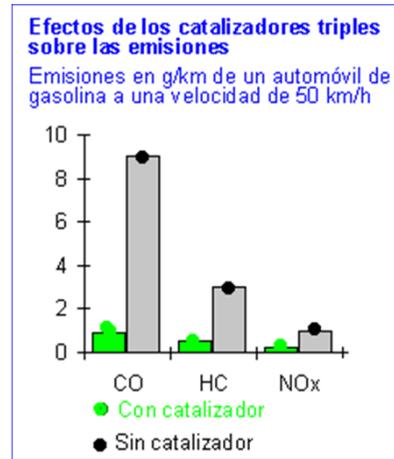
7. Catálisis

Catálisis heterogénea: Catalizador Coches



corte de un convertidor catalítico

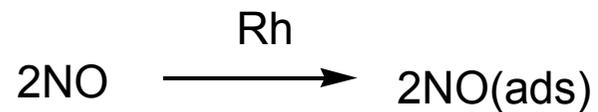
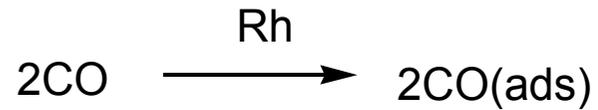
Catalizador de un coche.



- El catalizador (Pt, Pd o Rh) se presenta sobre una superficie cerámica que asegura una **máxima superficie** expuesta
- El catalizador se puede **envenenar**: por ejemplo al usar gasolina con Plomo

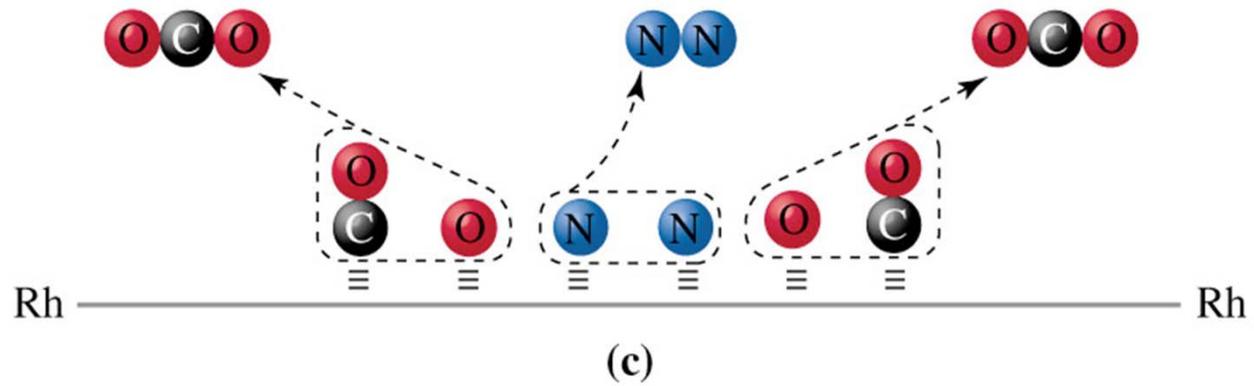
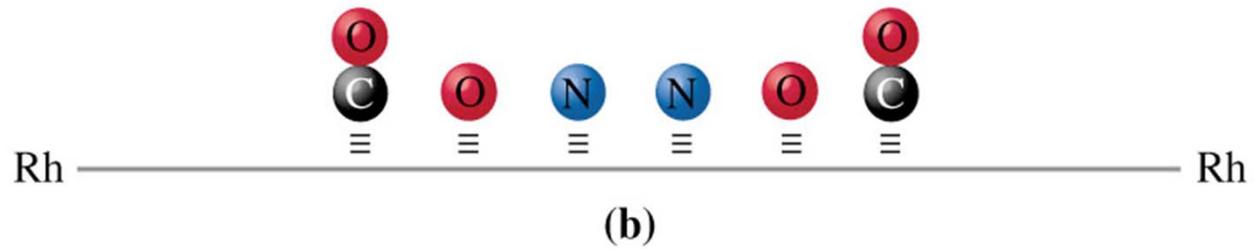
7. Catálisis

Catálisis heterogénea



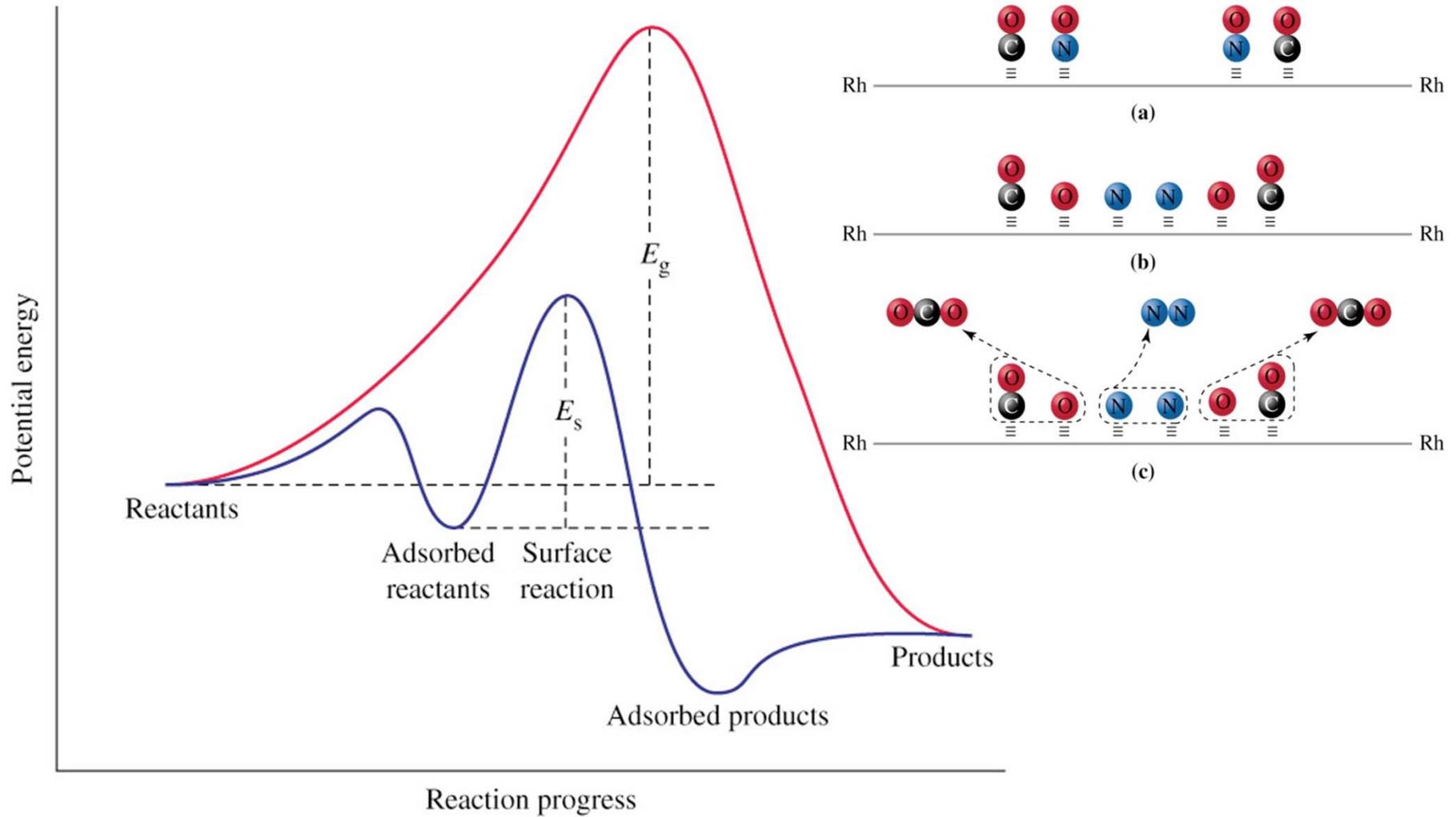
7. Catálisis

Catálisis heterogénea



7. Catálisis

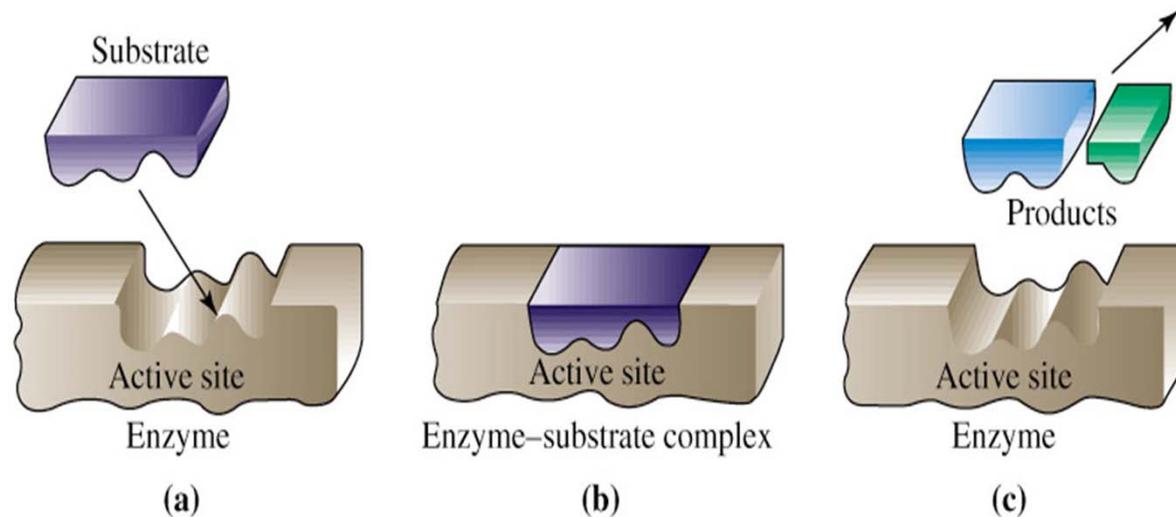
Catálisis heterogénea



7. Catálisis

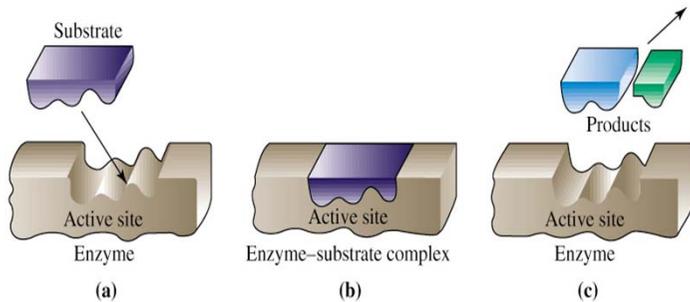
Catálisis enzimática

En la catálisis enzimática el reactivo (sustrato) entra en el centro activo de la enzima (**a**), en el cual tienen lugar las transformaciones químicas que dan lugar al producto (**b**), el cual finalmente sale del centro activo (**c**)

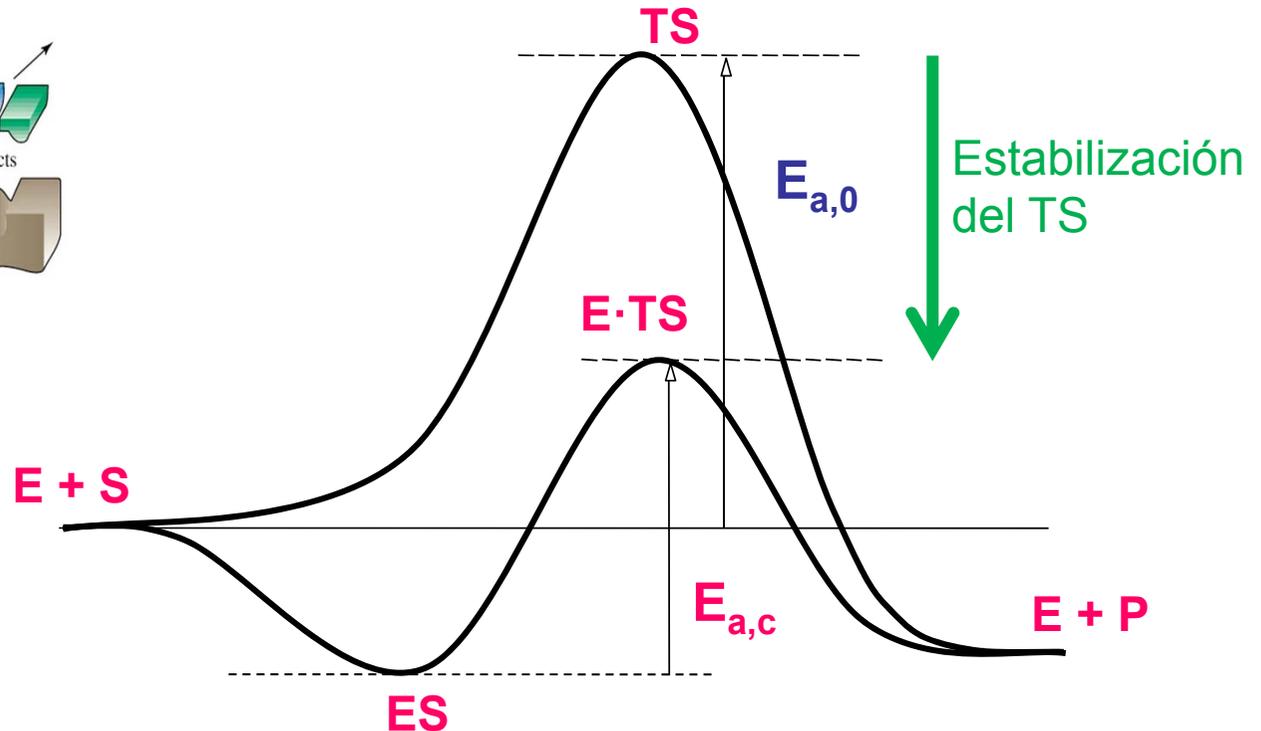


7. Catálisis

Catálisis enzimática



Esquema cinético

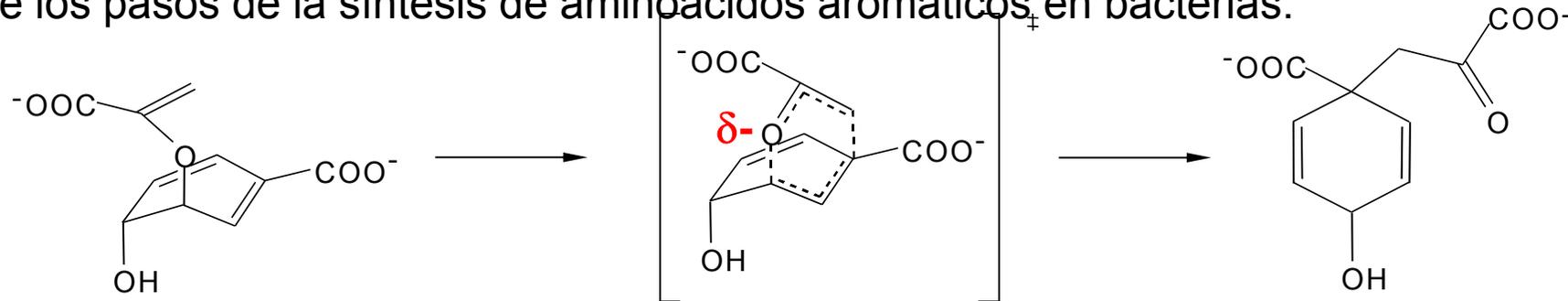


Esquema energético

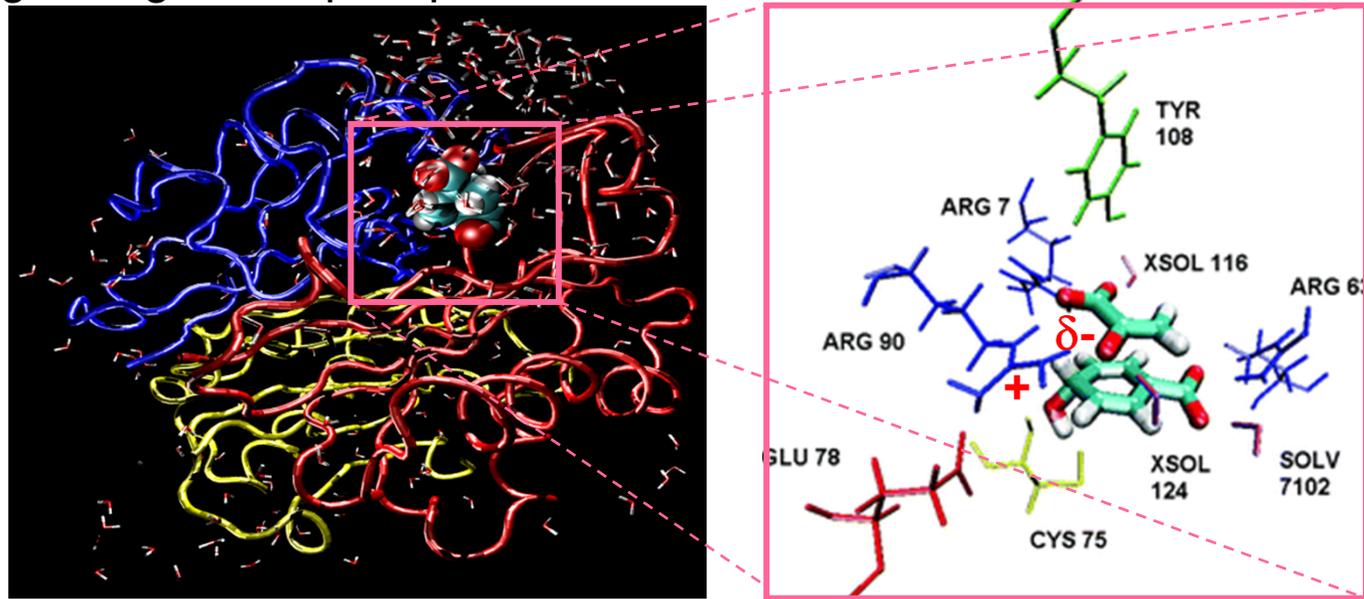
La enzima proporciona la posibilidad de realizar la reacción con una energía de activación menor que la que tendría la reacción no catalizada estabilizando la estructura del estado de transición.

7. Catálisis

La enzima Corismato Mutasa cataliza la transformación de corismato en prefenato, uno de los pasos de la síntesis de aminoácidos aromáticos en bacterias.

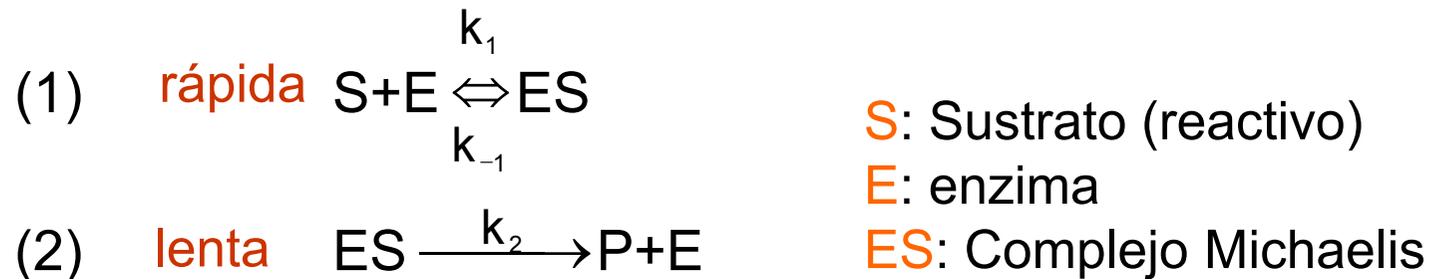


El centro activo de la enzima proporciona un entorno capaz de estabilizar específicamente el estado de transición con lo que la reacción transcurre con una barrera energética menor que en agua: las cargas positivas de las Argininas estabilizan las cargas negativas que aparecen en el sustrato.



7. Catálisis

Mecanismo Catálisis Enzimática. Ecuación Michaelis Menten
(caso de una reacción con un solo reactivo y orden uno)



$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES]$$

$$k_1[S][E] = k_{-1}[ES] \implies [ES] = \frac{k_1}{k_{-1}}[S][E] = K_m[S][E]$$

S la cantidad inicial de Enzima es $[E]_0$

$$[E]_0 = [ES] + [E] \implies [E] = [E]_0 - [ES] \implies [ES] = \frac{[E]_0[S]}{K_m + [S]}$$

$$v = k_2[ES] = k_2[E]_0 \frac{[S]}{K_m + [S]} = v_{max} \frac{[S]}{K_m + [S]} \quad v_{max} = k_2[E]_0$$

7. Catálisis

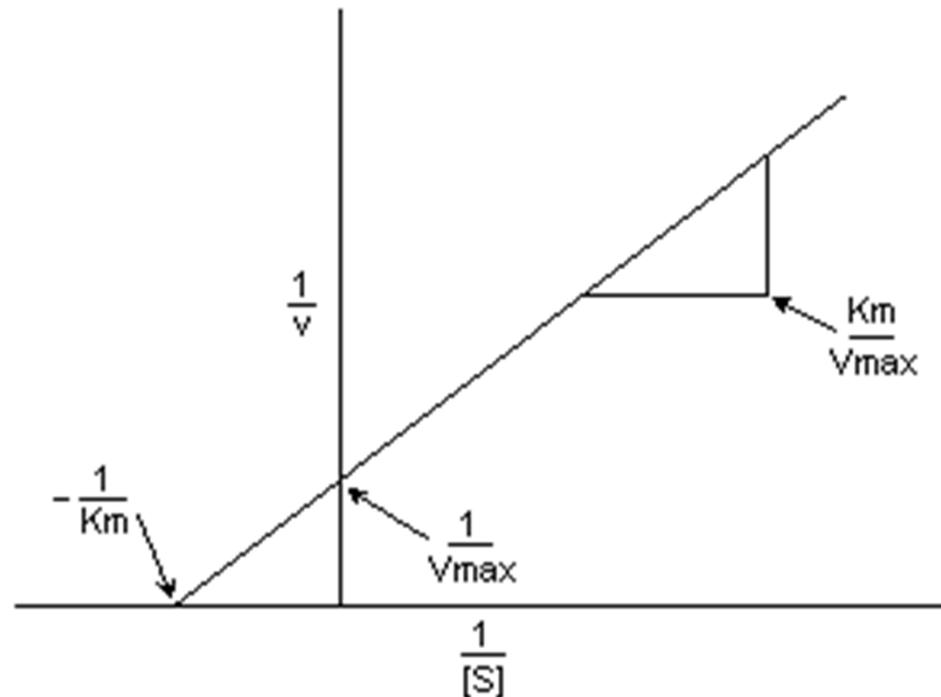
$$v = v_{max} \frac{[S]}{K_m + [S]}$$

Ec. Michaelis-Menten

La forma más adecuada de obtener los parámetros cinéticos (v_{max} y K_m) es realizar un ajuste de los datos a una forma linealizada de la ecuación:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m}{v_{max}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{max}}$$

Diagrama Lineweaver-Burk



7. Catálisis

Ejemplo. La enzima carbónico anhidrasa cataliza la hidratación del dióxido de carbono:

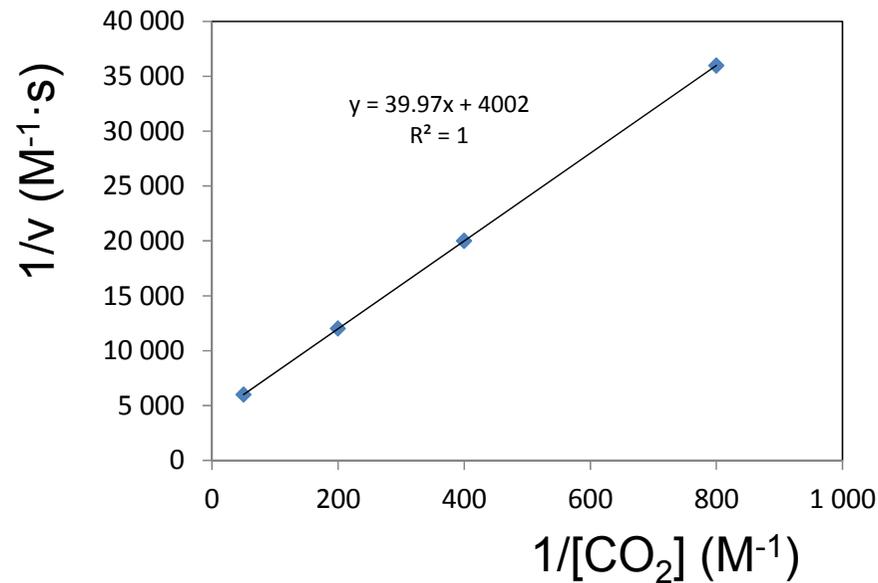


El bicarbonato resultante es transportado por el flujo sanguíneo y se vuelve a convertir en dióxido de carbono en los pulmones. Se obtuvieron las siguientes velocidades de reacción en función de la concentración de dióxido de carbono usando una concentración de enzima de 2.3 nM y una temperatura de 0.5° C. Determine K_m y k_2 .

v ($\text{M}\cdot\text{s}^{-1}$)	$[\text{CO}_2]$ (mM)
$2.78 \cdot 10^{-5}$	1.25
$5.00 \cdot 10^{-5}$	2.5
$8.33 \cdot 10^{-5}$	5.0
$1.67 \cdot 10^{-4}$	20.0

7. Catálisis

La gráfica de Lineweaver-Burk se muestra en la siguiente figura.



De la ordenada en el origen ($4002 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}$) podemos obtener $v_{\max} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$

$$v_{\max} = k_2 [E]_0 \quad \Rightarrow \quad 2.5 \cdot 10^{-4} = k_2 \cdot 2.3 \cdot 10^{-9} \quad \Rightarrow \quad k_2 = 1.1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$$

La pendiente (39.97 s) es igual a K_m/v_{\max}

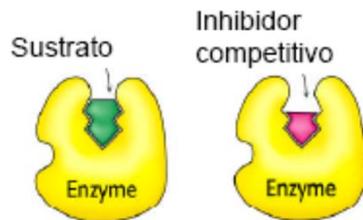
$$K_m = 39.97 \cdot v_{\max} = 39.97 \cdot 2.5 \cdot 10^{-4} = 0.01 \text{ M} = 10 \text{ mM}$$

7. Catálisis

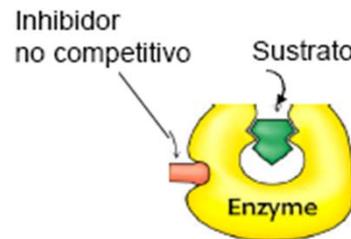
Inhibición enzimática

La actividad enzimática puede ser disminuida (inhibida) mediante la presencia de sustancias (fármacos por ejemplo) que interactúen con la enzima disminuyendo su capacidad de catalizar la reacción. El mecanismo de inhibición puede ser de varios tipos:

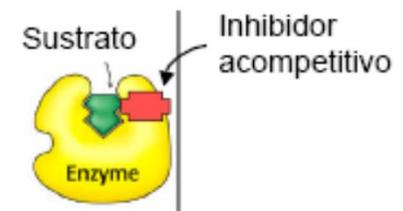
Competitivo



No Competitivo



Acompetitivo



7. Catálisis

Ejemplo: Inhibición competitiva de una enzima bacteriana por la acción de los antibióticos

Inhibición irreversible de una enzima de síntesis de la pared bacteriana

