

## Tema 5. La velocidad de las Reacciones Químicas II

1. Influencia de la Temperatura sobre la velocidad de reacción. Energía de Activación.
2. Reacciones Elementales
3. Mecanismos de Reacción. Etapa Controlante.
4. Catálisis
5. Reacciones Fotoquímicas. La capa de Ozono

## Influencia de la Temperatura

De acuerdo con la Teoría de Colisiones, una reacción bimolecular ocurre cuando dos moléculas de reactivos adecuadamente orientadas colisionan con suficiente energía.

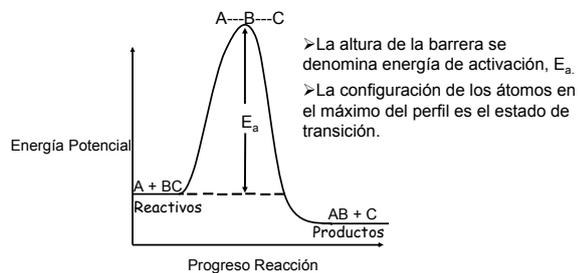
Por lo tanto, para que una reacción tenga lugar, las moléculas, átomos o iones, deben COLISIONAR

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

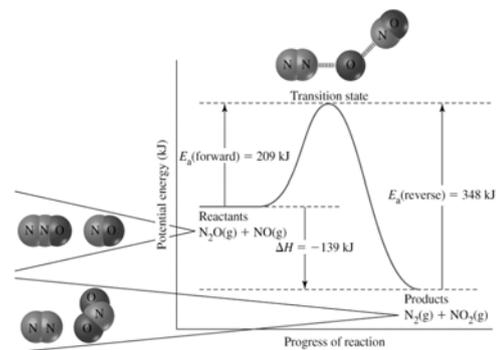


## Influencia de la Temperatura

Perfil de Energía Potencial



## Influencia de la Temperatura



### 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 simplemente rebotan

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

### Influencia de la Temperatura

Muy pocas colisiones son productivas porque muy pocas ocurren con la suficiente energía. Además es necesario que la colisión se produzca con una cierta orientación relativa entre las moléculas de reactivos

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.

En casi todas las reacciones, una mayor temperatura implica una mayor velocidad de reacción

### Influencia de la Temperatura

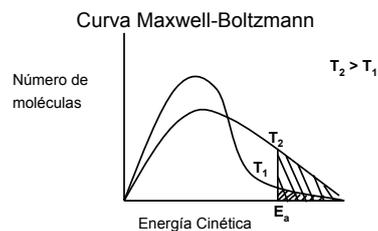
A una temperatura  $T_1$ , una cierta fracción de moléculas poseen suficiente energía cinética para reaccionar, i.e.

$$E_c > E_a$$

A una mayor temperatura  $T_2$ , una fracción mayor de moléculas poseen la energía necesaria y la reacción se produce a mayor velocidad

**\*\*De hecho, para muchas reacciones se ha encontrado que la velocidad se dobla cuando la temperatura es aumentada en 10 °C.**

### Influencia de la Temperatura



- (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 rayadas representan el número de moléculas con energía mayor que  $E_a$ .

## 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** :

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

**A** y **E<sub>a</sub>** son conocidos como los **parámetros de Arrhenius de la reacción**.

## Influencia de la Temperatura

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

➤ **E<sub>a</sub>** = energía de activación (kJ mol<sup>-1</sup>), y es la energía cinética mínima de la colisión necesaria para que la reacción ocurra.

El término exponencial  $e^{-E_a/RT}$  es 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 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

➤ **k** = constante de velocidad

## Influencia de la Temperatura

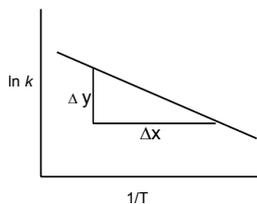
Forma logarítmica de la ecuación de Arrhenius :

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

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

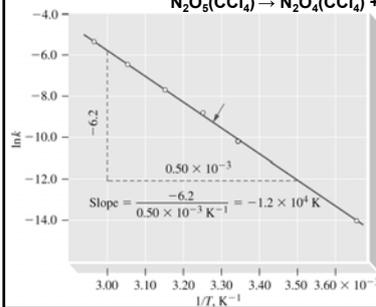
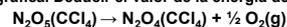
y                      c                      mx

ln *k* versus 1/T da **pendiente = -E<sub>a</sub>/R** y **ordenada = ln A**



## 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.

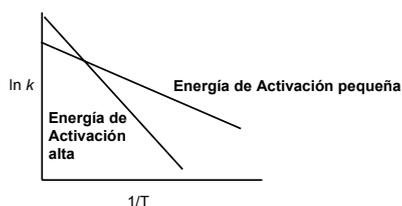


$$\frac{-E_a}{R} = -1.2 \cdot 10^4 \text{ K}$$

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

### Influencia de la Temperatura

Una Energía de Activación alta corresponde a una velocidad de reacción muy sensible a la temperatura (la representación de Arrhenius tiene una pendiente grande) y al revés, una Energía de Activación pequeña corresponde a una velocidad de reacción relativamente insensible a cambios de temperatura.



### 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  $T$ .

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

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

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

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

### Influencia de la Temperatura

Para una reacción de primer orden, a 27°C, 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:  $t_{1/2} = \ln 2/k_A$

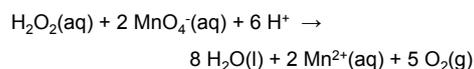
Luego:

$$\begin{aligned} \text{A } 27^\circ\text{C (300 K)} & \quad k = 0.693/5000 = 1.39 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \\ \text{A } 37^\circ\text{C (310 K)} & \quad k = 0.693/1000 = 6.93 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right\} \Rightarrow E_a = 124 \text{ Kj/mol}$$

### Reacciones Elementales

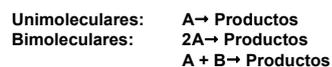
Es impensable una sola etapa para reacciones como:



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

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

**Molecularidad** de una reacción elemental es el número de partículas de reactantes que intervienen en ella:



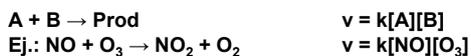
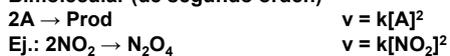
## Reacciones Elementales

En las reacciones elementales orden y molecularidad coinciden

**Monomolecular (de primer orden)**

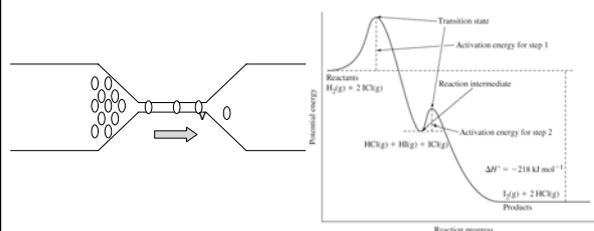


**Bimolecular (de segundo orden)**



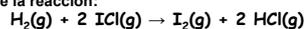
## Reacciones Elementales

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.



## Mecanismos de Reacción

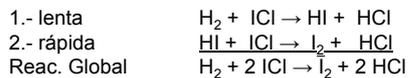
La velocidad de la reacción:



Se determinó experimentalmente, obteniendo la ecuación:

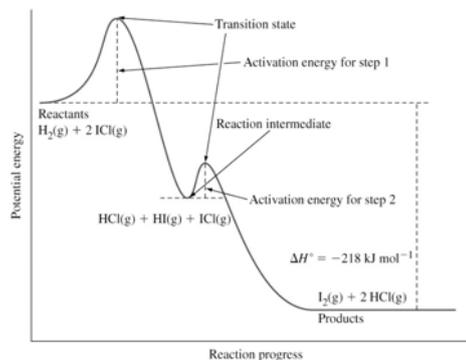
$$\frac{d[I_2]}{dt} = k[H_2][ICl]$$

Postular un mecanismo compatible.



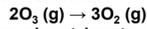
$$\text{Velocidad etapa lenta} = k[H_2][ICl]$$

## Mecanismos de Reacción



## Mecanismos de Reacción

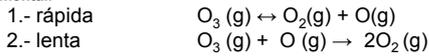
La velocidad de la reacción:



Se determinó experimentalmente, obteniendo la ecuación:

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

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



Velocidad etapa lenta  $-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_2[\text{O}_3][\text{O}]$

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

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

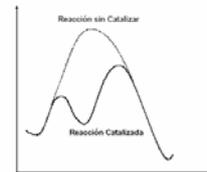
## Catálisis

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.

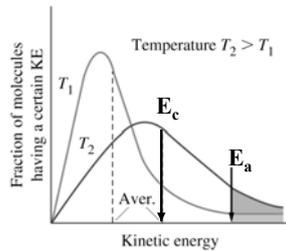
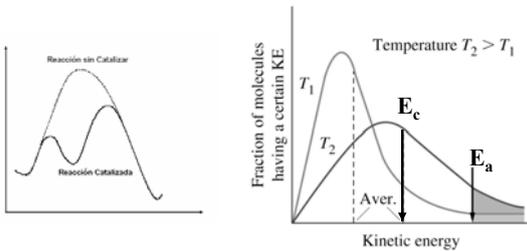
\*La catálisis abre un camino más fácil:



\*No existen catalizadores negativos.

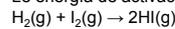
## Catálisis

En la reacción catalizada, una energía de activación menor ( $E_c$  en vez de la  $E_a$  de la no catalizada), implica que muchas más moléculas poseen esa energía



## Catálisis

Le energía de activación de la reacción



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?

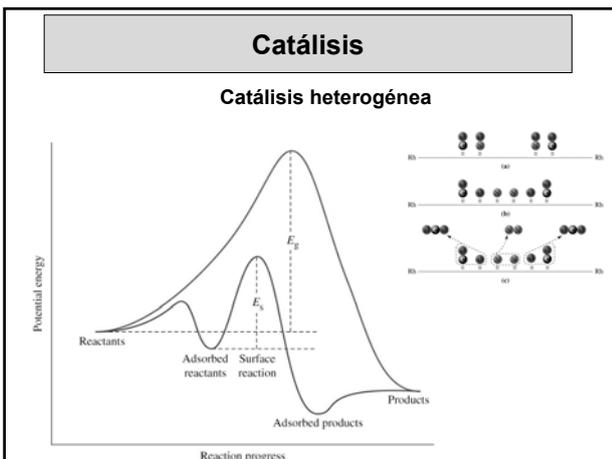
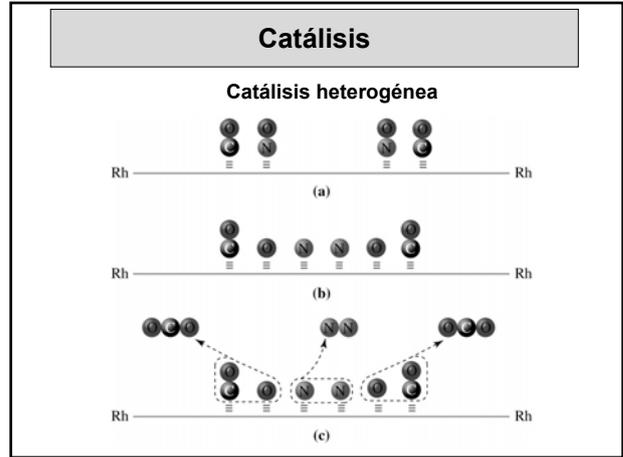
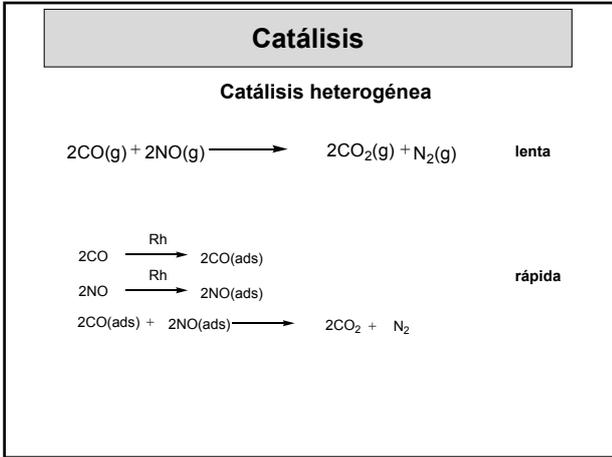
Nota: Suponer que el factor preexponencial permanece constante

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

$$\left. \begin{array}{l} k_0 = A_0 \cdot e^{-\frac{E_{a,0}}{RT}} \\ k_c = A_c \cdot e^{-\frac{E_{a,c}}{RT}} \end{array} \right\} \frac{k_c}{k_0} = \frac{A_c \cdot e^{-\frac{E_{a,c}}{RT}}}{A_0 \cdot e^{-\frac{E_{a,0}}{RT}}} \approx \frac{e^{-\frac{E_{a,c}}{RT}}}{e^{-\frac{E_{a,0}}{RT}}} = e^{\frac{E_{a,0}}{RT} - \frac{E_{a,c}}{RT}} = e^{\frac{E_{a,0} - E_{a,c}}{RT}}$$

$$\frac{k_c}{k_0} = e^{\left(\frac{59000 - 184000}{8,31600}\right)} = 7,7 \cdot 10^{10}$$





**Catálisis**

**Catálisis heterogénea: Catalizador Coches**

$$\text{CO (g)} + * \rightleftharpoons \text{CO-*}$$

$$\text{O}_2 \text{ (g)} + 2* \rightleftharpoons 2 \text{O-*}$$

$$\text{O-*} + \text{CO-*} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)} + 2*$$

\* representa una posición de adsorción sobre la superficie

- El catalizador se puede envenenar: por ejemplo al usar gasolina con Plomo
- El catalizador se presenta sobre una superficie cerámica que asegura una máxima superficie expuesta

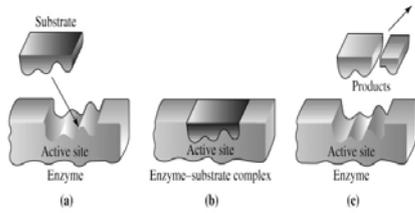
Efectos de los catalizadores triples sobre las emisiones  
Emisiones en g/km de un automóvil de gasolina a una velocidad de 50 km/h

Contaminante	Sin catalizador (g/km)	Con catalizador (g/km)
CO	~9	~1
HC	~4	~1
NOx	~1	~0.5

### Tema 3. Catálisis y Fotoquímica

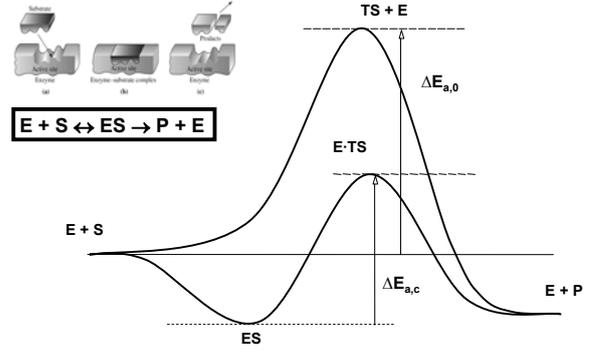
#### Catálisis enzimática

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)



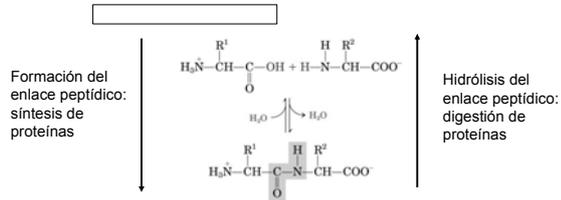
### Catálisis

#### Catálisis enzimática



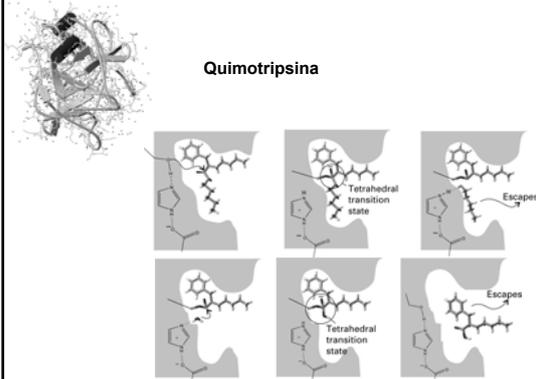
### Catálisis

**Ejemplo:** La Quimotripsina es una enzima presente en el sistema digestivo (intestino delgado) facilitando la hidrólisis (rotura por agua) de los enlaces peptídicos (enlaces entre aminoácidos que forman una proteína) permitiendo la digestión de éstas.



### Catálisis

#### Quimotripsina



### Tema 3. Catálisis y Fotoquímica

#### 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:

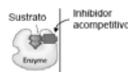
##### Competitivo



##### No Competitivo



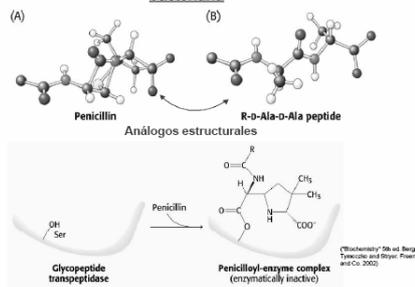
##### Acompetitivo



### 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



### Reacciones Fotoquímicas

En las reacciones termoquímicas la energía de activación es suministrada por colisiones intermoleculares

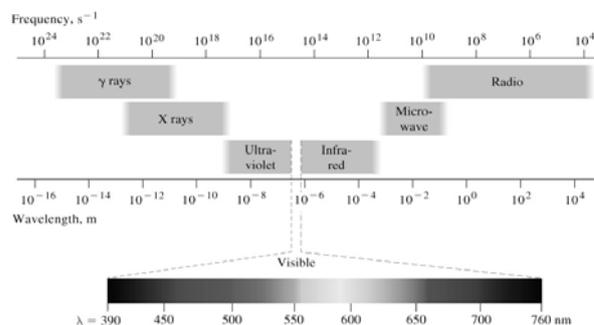
En las reacciones fotoquímicas la energía de activación es suministrada por la absorción de luz. Las moléculas que absorben un fotón pasan a un estado excitado.

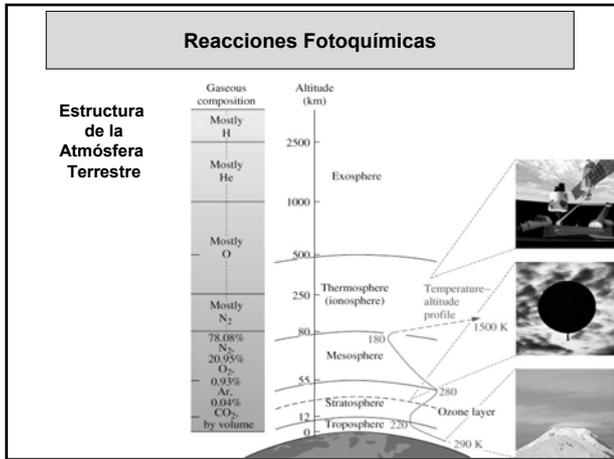
**Ejemplo:** La vida se basa en que los pigmentos de la clorofila, gracias a su capacidad de absorber radiación solar, permiten la Fotosíntesis.



### Reacciones Fotoquímicas

El sol envía radiaciones de muy diferente longitud de onda, el conjunto constituye el ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO de la radiación solar



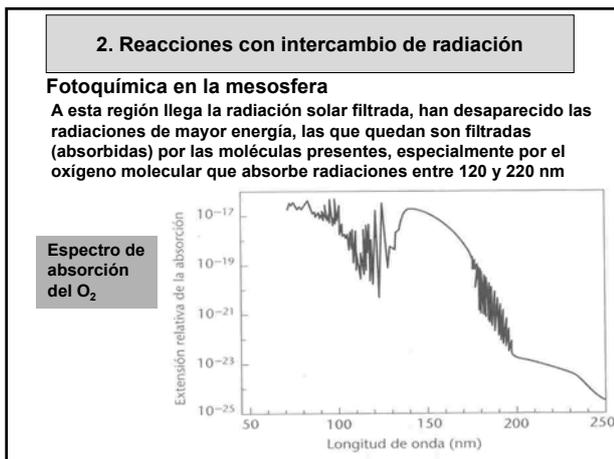


### 2. Reacciones con intercambio de radiación

#### Fotoquímica en la termosfera

A esta región llega toda la radiación solar, las radiaciones de mayor energía son filtradas (absorbidas) en reacciones que arrancan electrones de las moléculas, dando lugar a electrones libres e iones positivos: de ahí el otro nombre de esta región (IONOSFERA)

Proceso	E de ionización kJ/mol	$\lambda_{m\acute{a}x}$ nm
$N_2 + h\nu = N_2^+ + e^-$	1495	80.1
$O_2 + h\nu = O_2^+ + e^-$	1205	99.3
$O + h\nu = O^+ + e^-$	1313	91.2
$NO + h\nu = NO^+ + e^-$	890	134.5



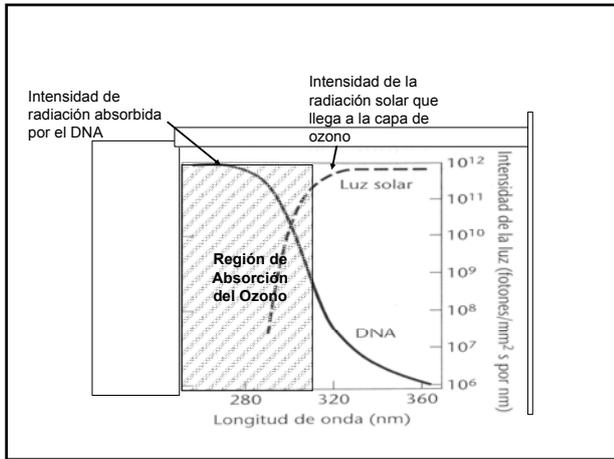
### Reacciones Fotoquímicas

#### La Capa de Ozono

En la parte baja de la estratosfera (25 a 35 km) Juega un papel fundamental en proteger la vida filtrando radiaciones ultravioleta

La disminución de la capa de ozono impide que se filtren las radiaciones UV más peligrosas.

Estas son las absorbidas por el ADN, rompiendo enlaces y dando alteraciones como las que producen los melanomas malignos.



**Reacciones Fotoquímicas**

**Producción de O<sub>3</sub>**

$$\text{O}_2 + \text{radiación UV} \rightarrow 2 \text{O}$$

$$\text{M} + \text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}^*$$

\*O<sub>2</sub> absorbe radiación UV

\*El tercer cuerpo M (una partícula de polvo, otra molécula,...) elimina el exceso de Energía del producto

**Reacciones Fotoquímicas**

**Dstrucción de O<sub>3</sub>**

\* de forma natural

$$\text{O}_3 + \text{UV radiación} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$$

$$\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2 \text{O}_2 \quad \Delta H^\circ = -389.8 \text{ kJ}$$

$$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$$

$$\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$$

$$\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2 \text{O}_2$$

\* por la actividad humana: clorofluorocarbonados

$$\text{CCl}_2\text{F}_2 + \text{radiación UV} \rightarrow \text{CClF}_2 + \text{Cl}$$

$$\text{O}_3 + \text{Cl} \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$$

$$\text{ClO} + \text{O} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$$

$$\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2 \text{O}_2$$