

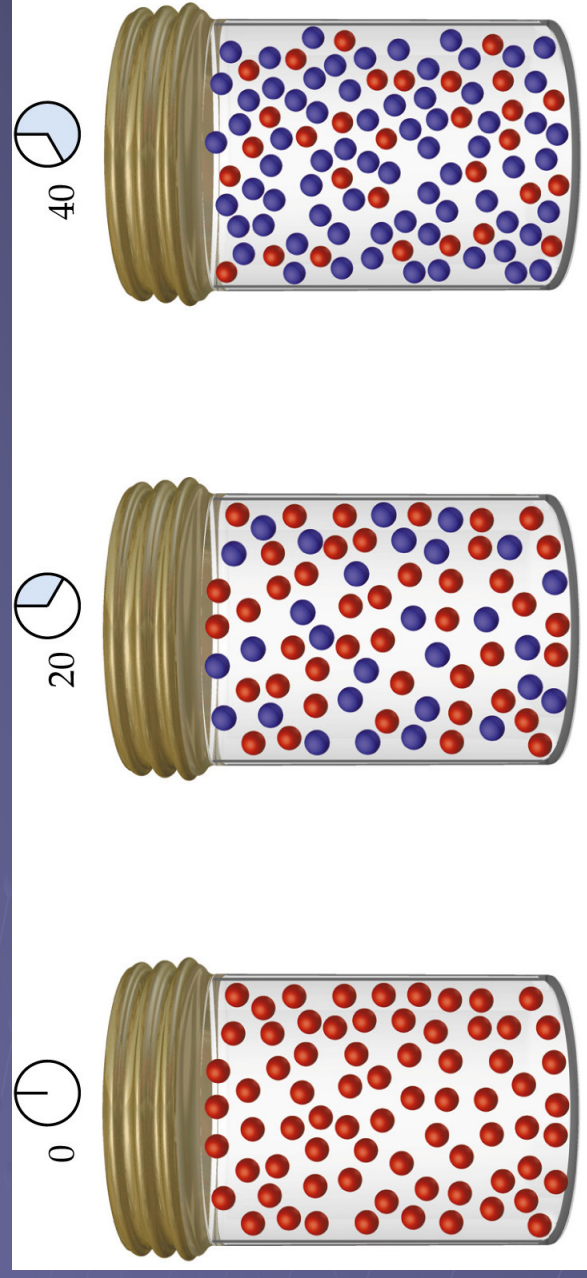
# Cinética

Módulo III

# Cinética química

- Estudia la velocidad de las reacciones químicas.
- Experimentalmente se busca una descripción fenomenológica
  - Un expresión que permita determinar la velocidad en diferentes condiciones.
- Teóricamente se busca una descripción a nivel molecular
  - Comprender el porqué del efecto observado para las diferentes variables.

# Ausencia de equilibrio químico



- Las concentraciones cambian con el tiempo.
- Problema 1: determinar las concentraciones a diferentes tiempos.
- Problema 2: obtener la velocidad a partir de las medidas de concentración a distintos tiempos.

# Seguimiento de la reacción

- Métodos químicos:
  - Se utiliza una reacción química para evaluar la concentración de un componente.
  - Requiere sacar una muestra y luego “detener” la reacción para poder evaluar la concentración.
  - Limitados al caso de reacciones relativamente lentas.
- Métodos físicos:
  - Se monitorea la variación de una propiedad física:
    - Cambios de presión.
    - Absorción UV, V, IR, Raman, RMN, etc.
    - Polarización de la luz.

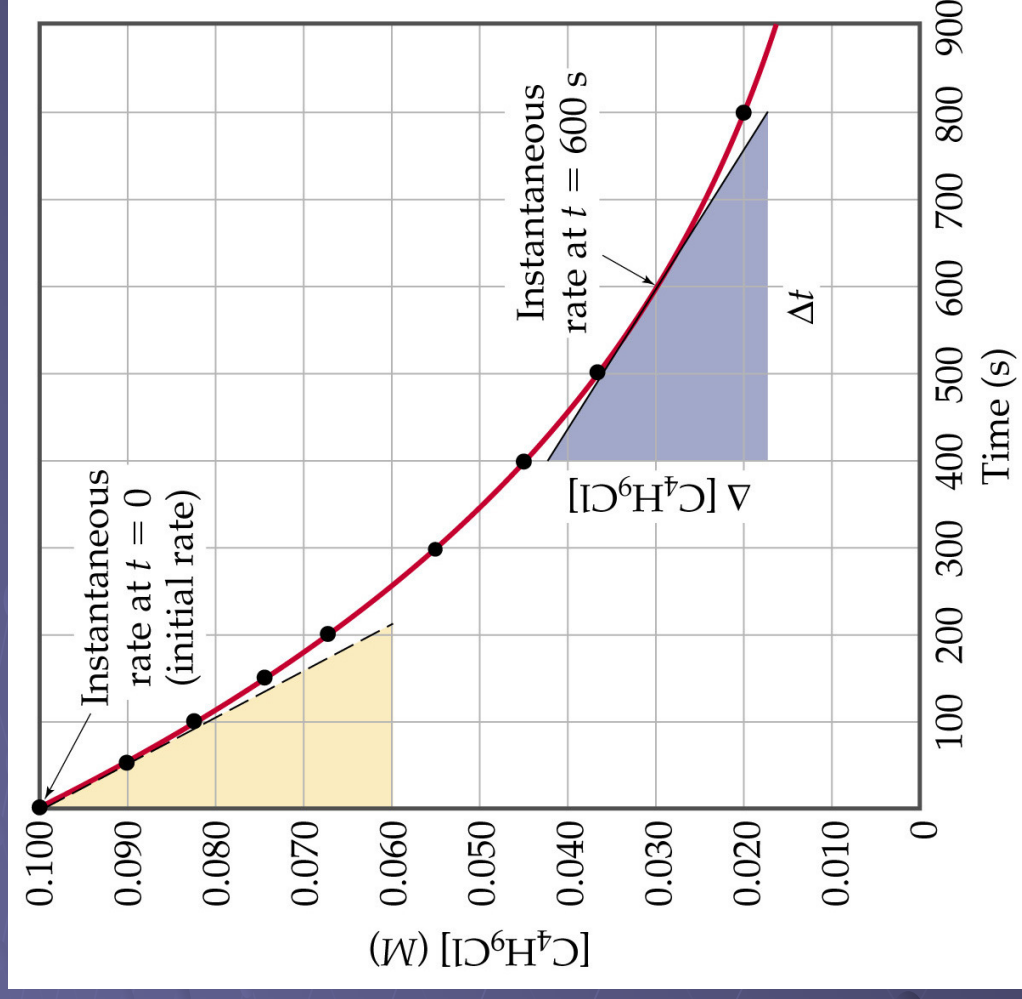
# Obtención de la velocidad promedio



TABLE 14.1 Rate Data for Reaction of  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  with Water

Time, $t$ (s)	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$ (M)	Average Rate (M/s)
0.0	0.1000	$1.9 \times 10^{-4}$
50.0	0.0905	$1.7 \times 10^{-4}$
100.0	0.0820	$1.6 \times 10^{-4}$
150.0	0.0741	$1.4 \times 10^{-4}$
200.0	0.0671	$1.22 \times 10^{-4}$
300.0	0.0549	$1.01 \times 10^{-4}$
400.0	0.0448	$0.80 \times 10^{-4}$
500.0	0.0368	$0.560 \times 10^{-4}$
800.0	0.0200	
10,000	0	

# Obtención de las velocidades instantáneas



# Definiciones

- Consideramos una reacción arbitraria



- Se define velocidad de reacción como:

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

Si hay  
Est. Est.

- Se llama ley de velocidad a:

$$v = f(T, \text{composición})$$

El quid de la cuestión es  
hallar esta  $f$ .  
Debe determinarse  
experimentalmente

# Orden de reacción y constante de velocidad

En muchos casos:  $v = k(T)[A]^\alpha [B]^\beta [F]^\gamma \dots$

$k$  = constante de velocidad de reacción.

$\alpha$  = orden de reacción respecto al componente  $A$ .

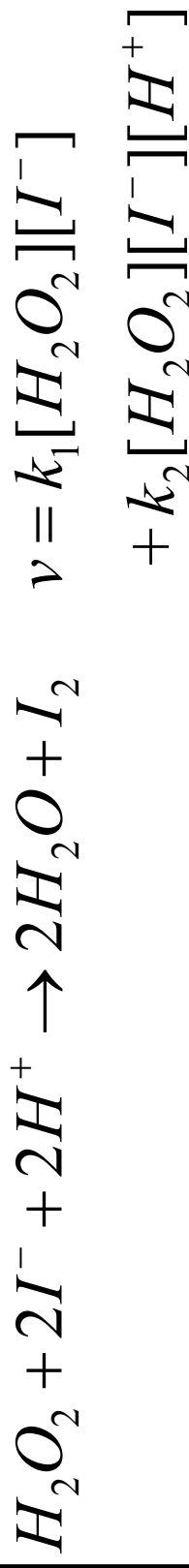
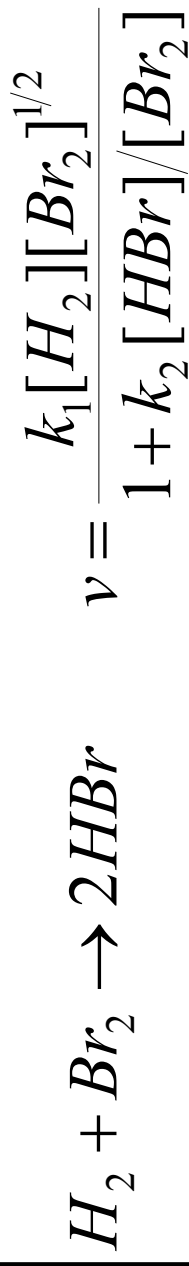
$\beta$  = orden de reacción respecto al componente  $B$ .

$\alpha + \beta + \dots + \gamma$  = orden total de reacción.

# Comentarios sobre $v = k[A]^\alpha[B]^\beta[F]^\gamma$

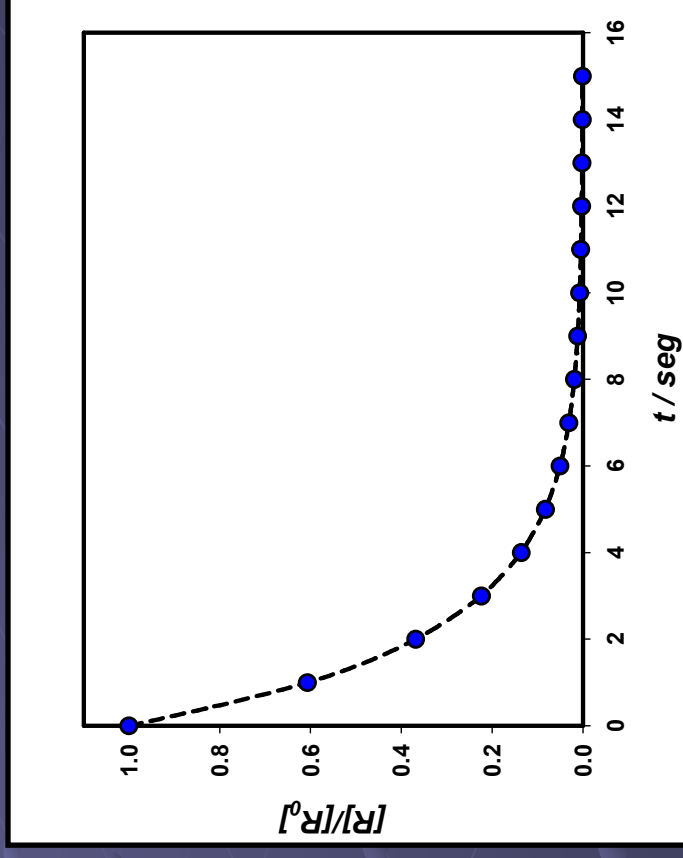
- $k$  no depende de la composición ...
  - pero depende de  $T$ ,  $P$ , número de fases.
- $A$ ,  $B$ ,  $F$  pueden ser reactivos, productos o cualquier otra especie estable presente en el medio.
- Los órdenes pueden ser enteros o fraccionarios.
- Los órdenes no necesariamente son iguales a los coeficientes estequiométricos.
- Los órdenes deben determinarse experimentalmente.

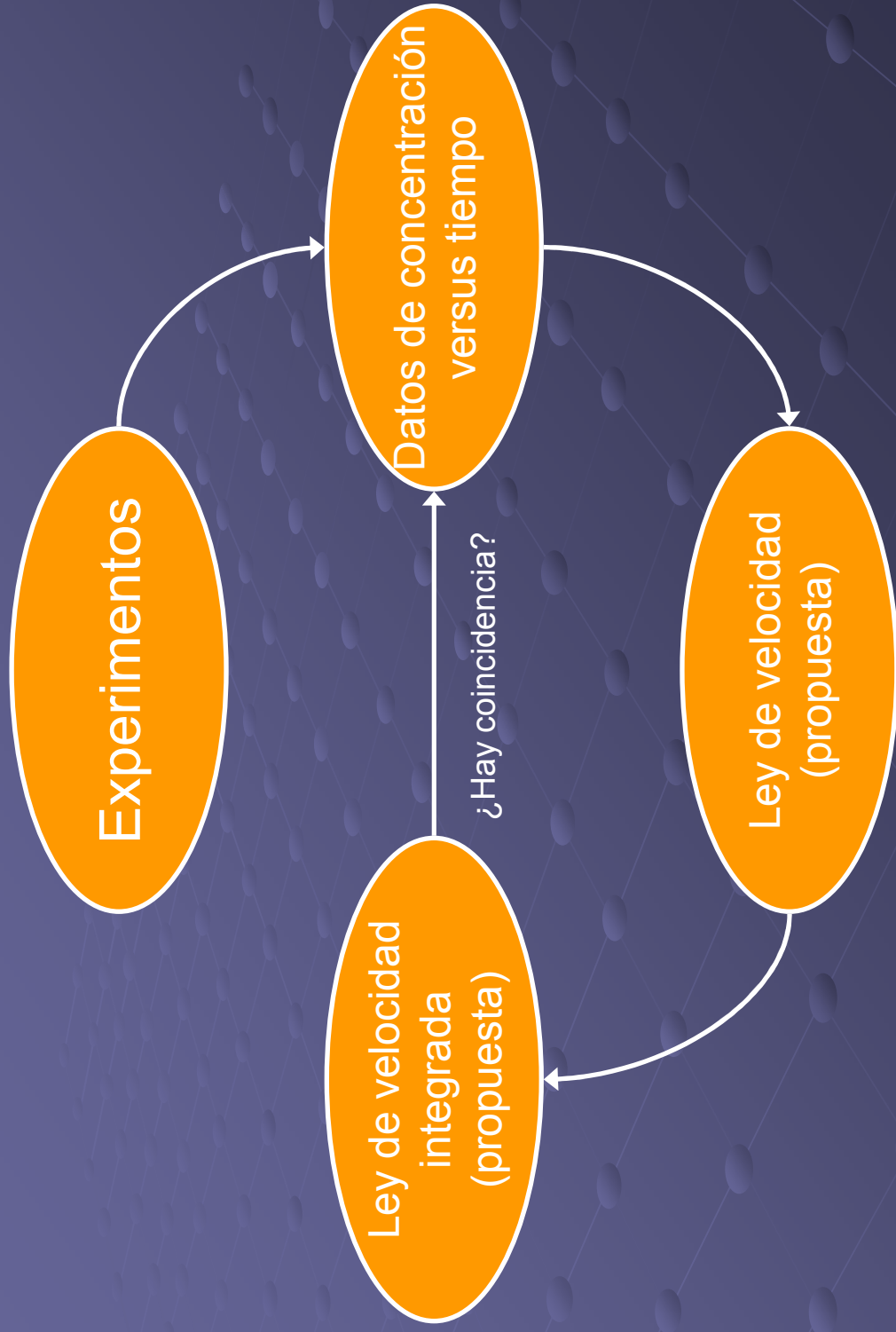
# Ejemplos



# Ley integrada de velocidad

- Indica cómo varían las concentraciones con el tiempo.
- Permite una relación directa con el experimento.
- Podemos obtenerla si conocemos la ley de velocidad.





# Ley integrada de velocidad II

Si se conoce la ley de velocidad es posible determinar la ley integrada de velocidad (concentraciones versus tiempo)

$$v = -\frac{d[R]}{dt} = f(T, \text{composición})$$

o

$$v = \frac{d[P]}{dt} = f(T, \text{composición})$$



$$[R]_t, [P]_t$$

- A partir de la ley de velocidad se plantea una ecuación diferencial.
- Resolviendo la ecuación se obtienen las concentraciones en función del tiempo.

• Notar: sólo es necesario resolver una de las ecuaciones.

# Ejemplos sencillos

- Primer orden

$$f(T, \text{composición}) = k[R]$$
$$v = -\frac{d[R]}{dt} = k[R]$$

↓ integrando

$$[R] = [R]_0 e^{-kt}$$
$$\ln([R]) = \ln([R])_0 - kt$$

- Segundo orden

$$f(T, \text{composición}) = k[R]^2$$
$$v = -\frac{d[R]}{dt} = k[R]^2$$

↓ integrando

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

# Ejemplos no tan sencillos



$$f(T, \text{composición}) = k[A][B]$$

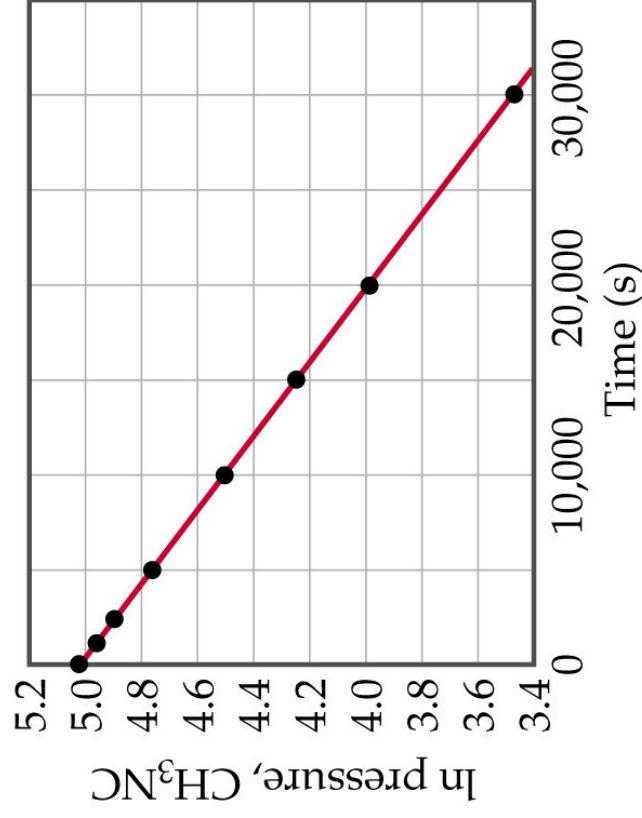
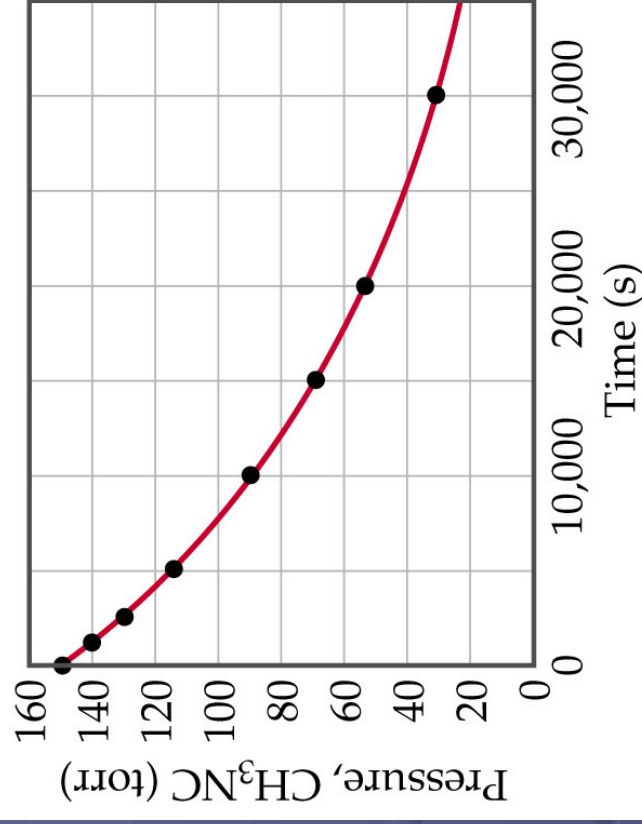
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

- Las variables  $[A]$  y  $[B]$  no son independientes.
- Es necesario escribir la ecuación diferencial en función de una única variable independiente.
- Para ello se utilizan las condiciones iniciales y las relaciones estequiométricas.

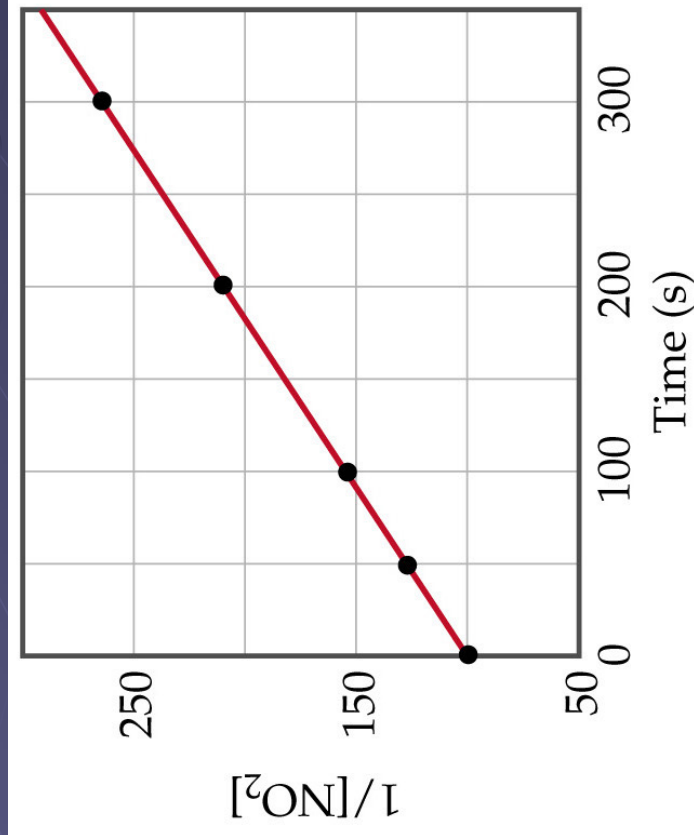
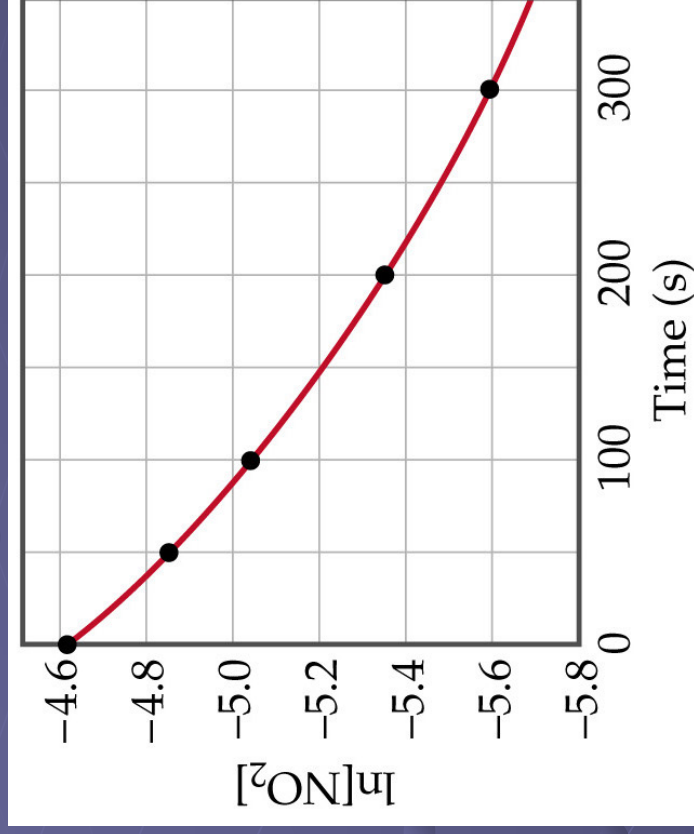
# Gráficos de primer orden



$$v = [\text{CH}_3\text{NC}]$$



# Gráficos de segundo orden



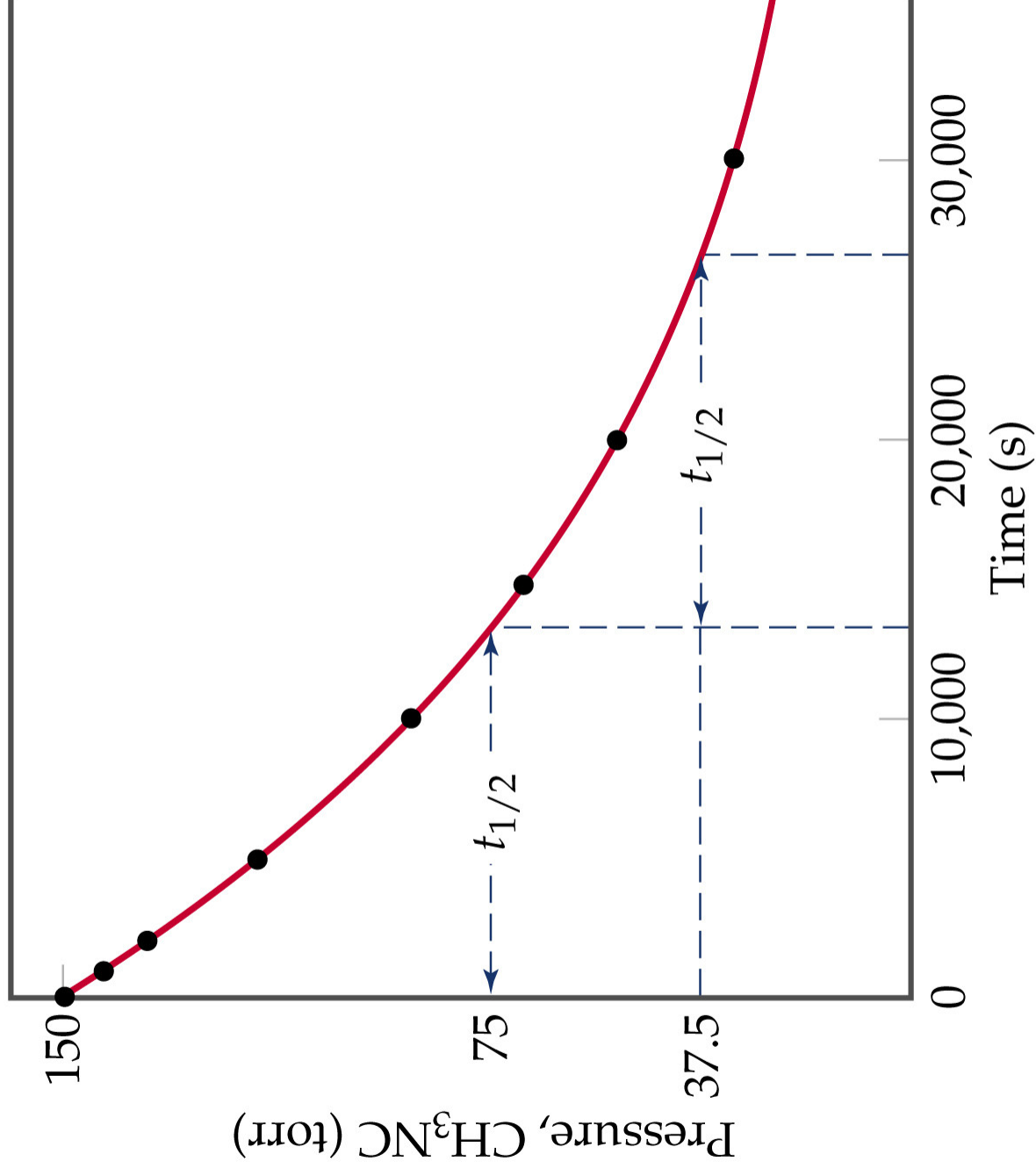
# Tiempos medios

- Es el tiempo que tarda la concentración de un reactivo en alcanzar un valor igual a la mitad de la concentración inicial.

- Si  $t=t_{1/2} \rightarrow [A]_t = \frac{1}{2}[A]_0$

- 1<sup>er</sup> orden:  $t_{1/2} = \ln(2)/k \rightarrow$  *no depende de*  $[A]_0$ .

- Orden  $n$ :  $t_{1/2} = \left(2^{(n-1)} - 1\right) / \left((n-1)k\right) [A]_0^{n-1}$



# Determinación de la ley de velocidad

- Método de las velocidades iniciales
  - Se realizan dos experimentos con iguales concentraciones iniciales de todos los reactivos excepto uno.
  - Se mide la velocidad inicial en cada uno de los experimentos.

$$\left. \begin{aligned} v_{10} &= k[A]_{10}^{\alpha}[B]_{0}^{\beta}[F]_{0}^{\phi} \\ v_{20} &= k[A]_{20}^{\alpha}[B]_{0}^{\beta}[F]_{0}^{\phi} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{v_{10}}{v_{20}} = \left( \frac{[A]_{10}}{[A]_{20}} \right)^{\alpha}$$

¿Podría utilizarse una velocidad que no fuera la inicial?

# Determinación de la ley de velocidad

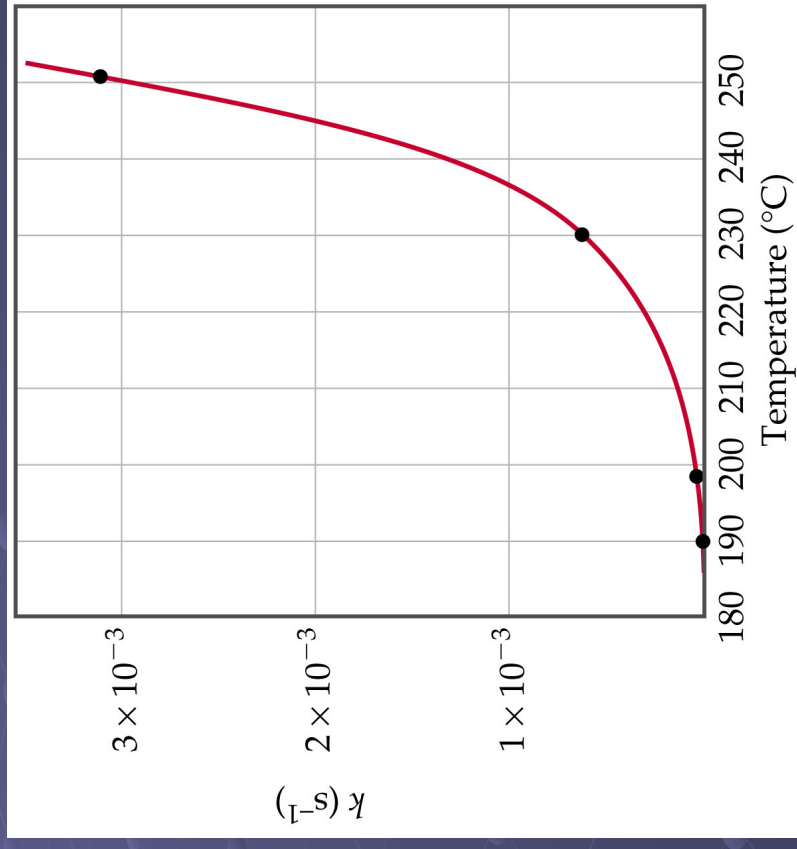
- Método de aislación
  - Todos los reactivos se agregan en exceso excepto uno.
  - La concentración de los componentes en exceso se considera constante.

$$-\frac{d[A]}{dt} \propto k[A]^{\alpha}[B]_{exc}^{\beta}[F]_{exc}^{\phi} = k'[A]^{\alpha}$$

- Luego
  - Gráfica  $\ln[A]$  vs  $t$ .
  - Gráfica  $1/[A]$  vs  $t$ .
  - Gráfica  $\ln(t_{1/2})$  vs  $\ln([A]_0)$ .

# Velocidad de reacción y temperatura

- La velocidad de la mayoría de las reacciones depende fuertemente de la temperatura.
- La mayoría de las reacciones se aceleran al aumentar la temperatura.



# Ecuación de Arrhenius

- Ecuación fenomenológica.
- Enunciada por Arrhenius.
- Válida para una gran cantidad de reacciones en un rango limitado de  $T$ .

$$k(T) = A e^{-E_a/RT}$$

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



Factor de frecuencia

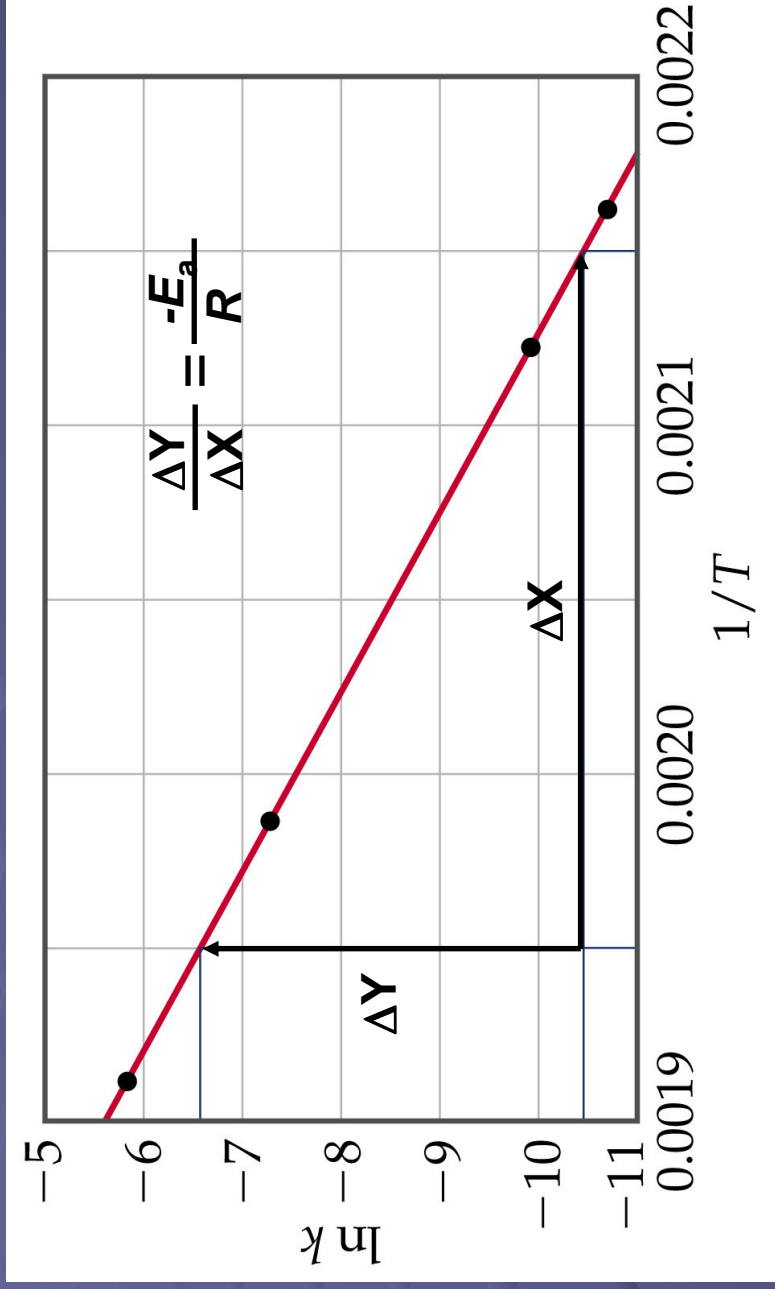
$$A \neq A(T)$$

Energía de activación

$$E_a \neq E_a(T)$$

Puede ser mayor o menor que cero

# Gráficos de Arrhenius



Ojo: no todos los gráficos de Arrhenius dan como predijo Arrhenius

## ¿Qué información nos brinda $E_a$ ?

- $E_a > 0$  indica una reacción que se acelera al aumentar la temperatura.
- $E_a < 0$  indica una reacción que se desacelera al aumentar la temperatura.
- Cuanto mayor es  $E_a$  el cambio de  $k$  es más significativo.

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

# Desviaciones de la ley de Arrhenius

- En amplios intervalos de  $T$  se observan desviaciones a la ley de Arrhenius:
  - la gráfica de Arrhenius no da lineal.
  - el factor pre-exponencial depende de la temperatura.
- Para explicar estas desviaciones debemos conocer con mayor detalle cómo ocurre una reacción química.

# Mecanismo de reacción

- Las reacciones se pueden clasificar como simples o complejas.
- A nivel molecular las reacciones simples ocurren en un único evento.
- Las reacciones complejas involucran una sucesión de etapas simples.
- Al indicar c/u de las etapas simples que componen una reacción compleja estamos indicando el mecanismo de reacción.

# Reacciones simples

- Están caracterizadas por su molecularidad (número de moléculas que participan en el evento a nivel molecular)
  - Unimoleculares. Ej:  $A \rightarrow B$
  - Bimoleculares. Ej:  $A+B \rightarrow C+D$ ,  $2A \rightarrow A_2$
  - Termoleculares. Ej:  $A+A+M \rightarrow A_2 + M$
- Notar: diferenciar entre una ecuación estequiométrica y la representación de una reacción simple.

# Velocidad de las reacciones simples

- En el caso de las reacciones simples, el orden de reacción de cada especie coincide con su molecularidad



$$v = k[A]$$

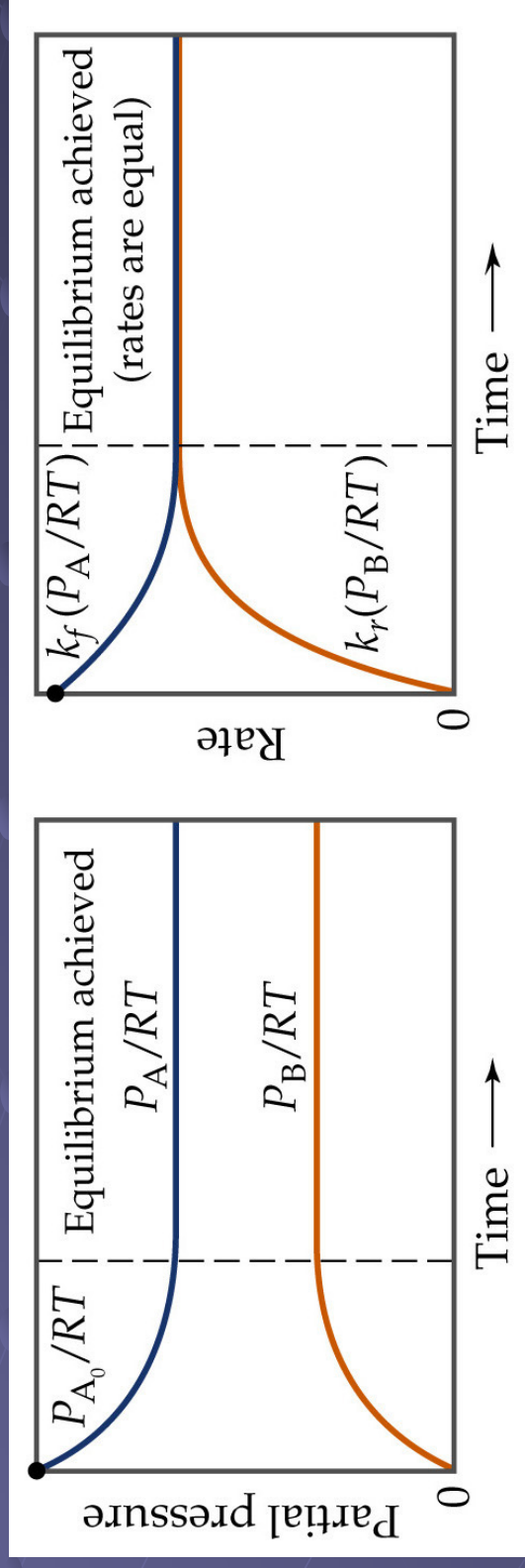
$$v = k[A][B]$$

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

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

# Aproximación cinética al equilibrio

- El equilibrio químico no implica la ausencia de reacción.
- Cuando hay equilibrio las reacciones directa e inversa ocurren a la misma velocidad.
- Por ejemplo, para una reacción con estequiometría  $A(g) \rightarrow B(g)$  en fase gaseosa tendríamos



# Aproximación cinética al equilibrio



$$\vec{v} = \vec{k}[A]$$

$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k}[B]$$

Inicialmente, la velocidad directa es grande y la inversa es nula.  
Por este motivo la concentración de A disminuye y la de B aumenta.  
Esto hace que la velocidad directa disminuya y la inversa aumente.  
Eventualmente las velocidades se igualan.

$$\vec{k}[A]_{eq} = \overleftarrow{k}[B]_{eq}$$

$$\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = K_c$$

# Reacciones complejas Intermediarios y catalizadores

- Ej. considerar una reacción  $R \rightarrow P$  con el siguiente mecanismo:



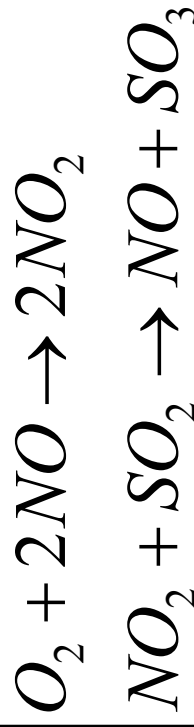
- $R$ = reactivo (se consume).  
 $P$ = producto (se produce).  
 $C$ = catalizador (no se consume ni se produce, pero está siempre presente en el medio).  
 $I$ = intermediario (no se consume ni se produce, sólo está presente mientras ocurre la reacción).

# Mecanismo y estequiometría

- El mecanismo debe ser compatible con la estequiometría (sumando las etapas).
- El mecanismo debe predecir la ley de velocidad observada.
- El mecanismo debe predecir correctamente la dependencia de  $v$  con  $T$ .



Estequiometría



Mecanismo

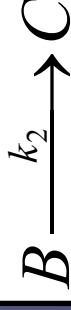
# Ley de velocidad y mecanismo

- La ley se puede deducir del mecanismo.
- Si el mecanismo propuesto es correcto la ley predicha coincide con el experimento.
- Clave: para las etapas simples los órdenes de reacción coinciden con la molecularidad de cada reactivo.

Reacción



Mecanismo



Sist. de ec  
diferenciales



$$\left\{ \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \right.$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

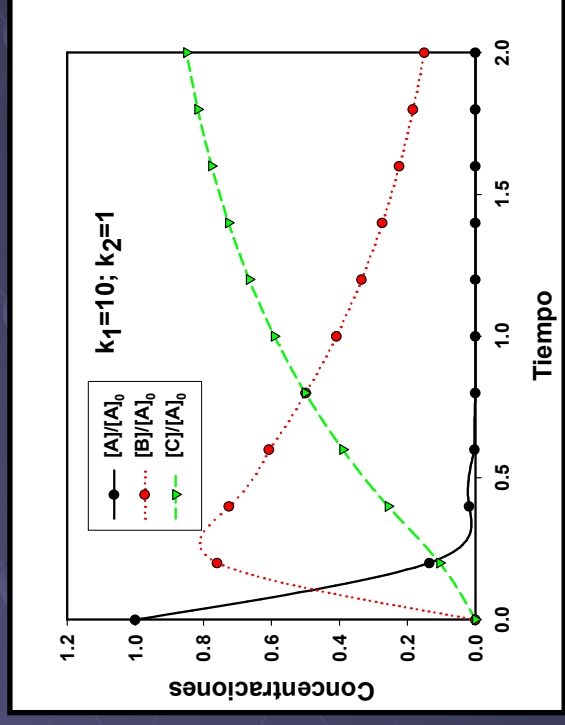
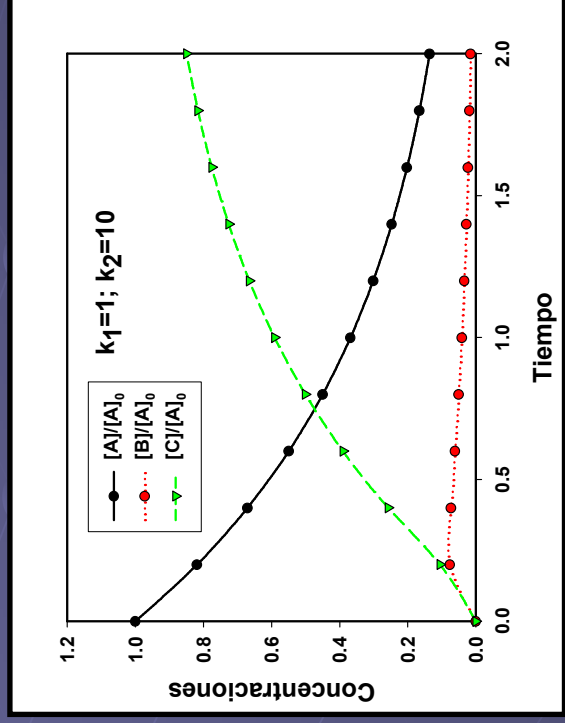
$$\left. \frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \right\}$$

# Solución exacta

$$[A] = [A]^0 e^{-k_1 t}$$

$$[B] = [A]^0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$[C] = [A]^0 \frac{1}{k_1 - k_2} [k_1(1 - e^{-k_2 t}) - k_2(1 - e^{-k_1 t})]$$



# Soluciones aproximadas

## Estado estacionario

- Se supone que la concentración de los intermediarios no cambia con el tiempo

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = 0$$

- Se utiliza la hipótesis anterior para expresar la velocidad de aparición de un producto en función de la concentración de especies estables.

$$v = \frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = k_1[A]$$

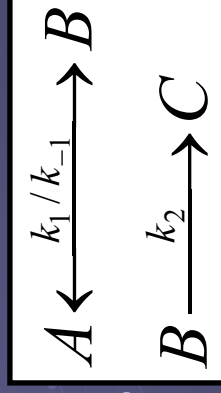
# Soluciones aproximadas

## Hipótesis de pre-equilibrio

Reacción



Mecanismo



Sistema de ecuaciones diferenciales

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B] \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] - k_2[B] \\ \frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \end{array} \right.$$

Hay que resolver el sistema de ecuaciones diferenciales.

Otra opción es utilizar la hipótesis de estado estacionario para B.

Otra es asumir que el primer paso está en equilibrio.

# Hipótesis de pre-equilibrio II

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

Pero si hay cuasi-equilibrio en la 1ra etapa

$$\begin{aligned}\frac{d[C]}{dt} &= k_2 K_1 [A] \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [A]\end{aligned}$$

$$\frac{[B]}{[A]} \cong K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

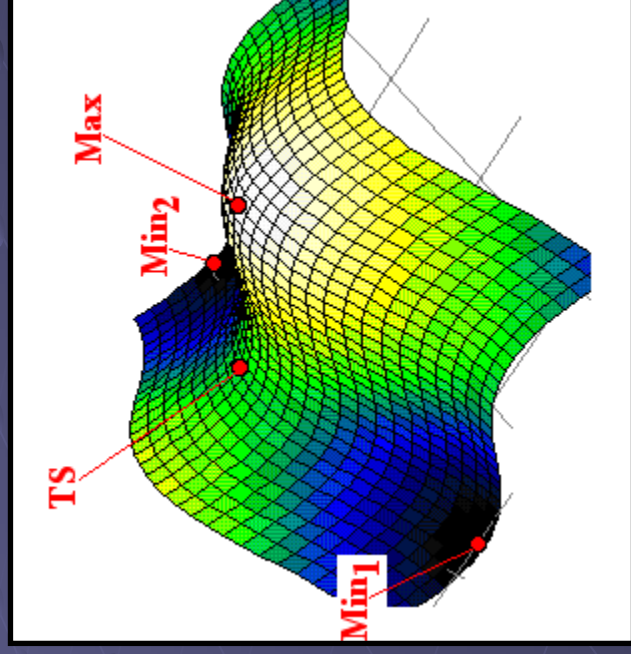
Notar que la hipótesis de pre-equilibrio es un caso particular de la hipótesis del estado estacionario.

# Teorías sobre la reactividad química

- La teoría debe explicar
  - Que la velocidad de la reacción aumenta al aumentar la concentración de reactivos.
  - Que la velocidad de la reacción elemental aumenta al aumentar la temperatura.
- Los modelos simples permiten descripciones cualitativas.
  - Colisiones de esferas duras.
  - Teoría del estado de transición.
- Los modelos más exactos requieren la implementación de estudios computacionales.

# Teorías sobre la reactividad química II

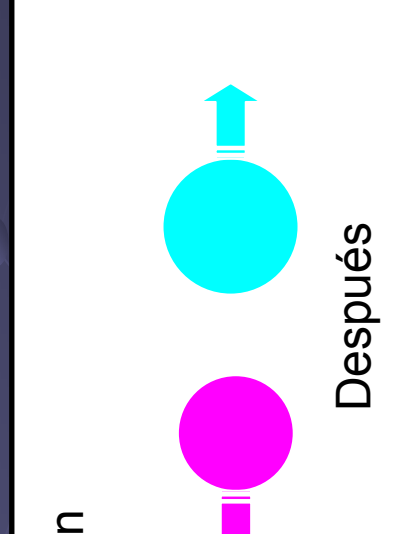
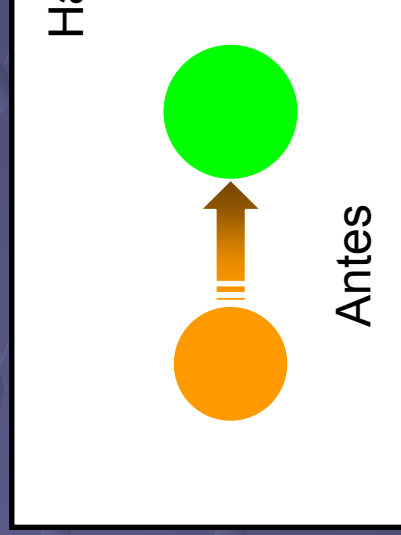
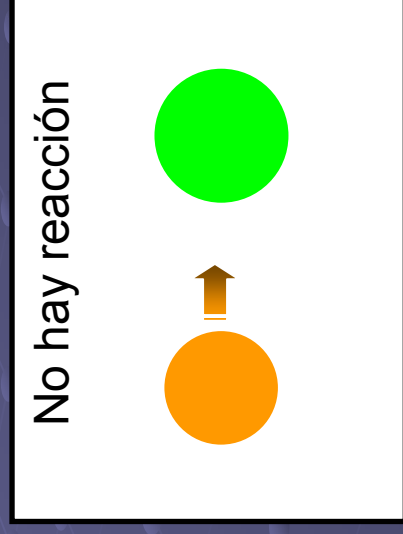
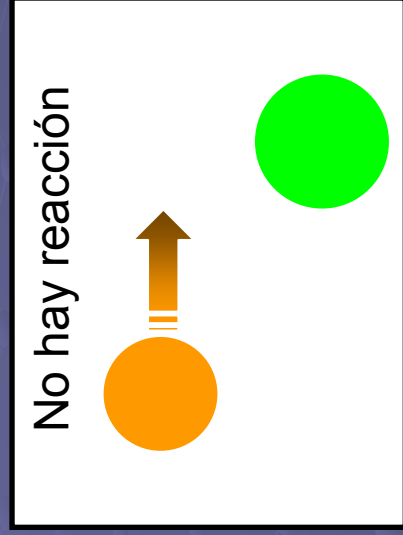
- Colisiones moleculares
  - Elásticas
  - Inelásticas (transferencia de energía)
  - Reactivas
- Cuantas más moléculas hay, mayor es la probabilidad de que colisionen.
- ¿Cómo podemos estudiar las colisiones entre moléculas?



# Teoría de las colisiones de esferas duras

- En vez de analizar la dinámica sobre la verdadera superficie de energía potencial asume que:
  - Las moléculas son esferas rígidas.
  - No interaccionan entre sí excepto cuando sus superficies se tocan.
  - Si la colisión supera una cierta energía mínima hay reacción.
  - Si la colisión no supera la energía mínima no hay reacción.

# Teoría de las colisiones de esferas duras II



# Teoría de las colisiones de esferas duras III

$$\text{velocidad de reacción} = \left( \begin{array}{l} \text{numero de colisiones} \\ \text{por unidad de tiempo} \end{array} \right) \times \left( \begin{array}{l} \text{fracción de} \\ \text{colisiones reactivas} \end{array} \right)$$

$$Z_{AB} = N^2 \pi d_{AB}^2 \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} [A][B]$$

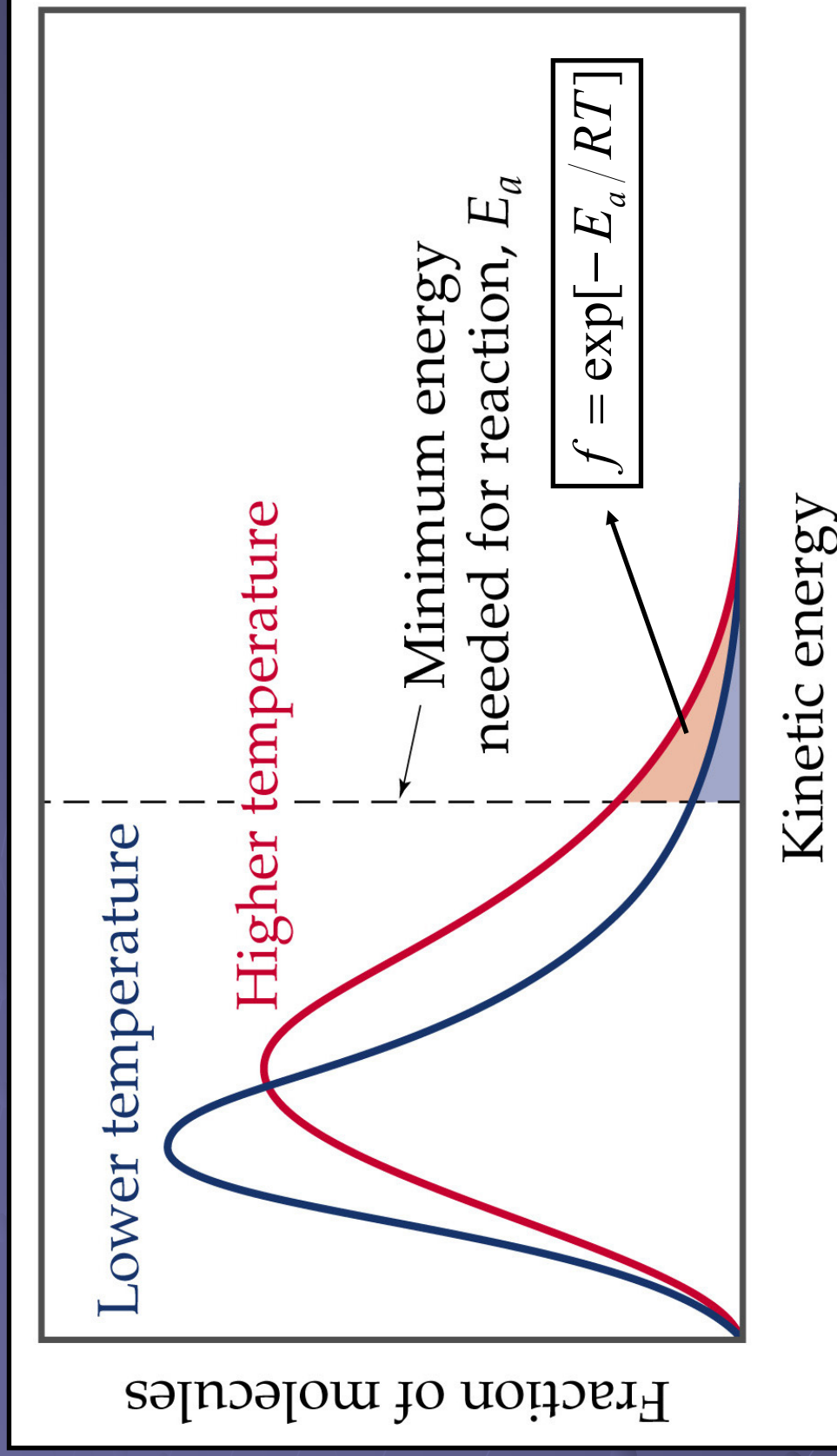
$$f = \exp[-E_a / RT]$$

Factor de Boltzman

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

$$d_{AB} = \frac{d_A + d_B}{2}$$

# Fracción de colisiones reactivas



# Teoría de las colisiones de esferas duras IV

$$\nu = Z_{AB} f(T)$$

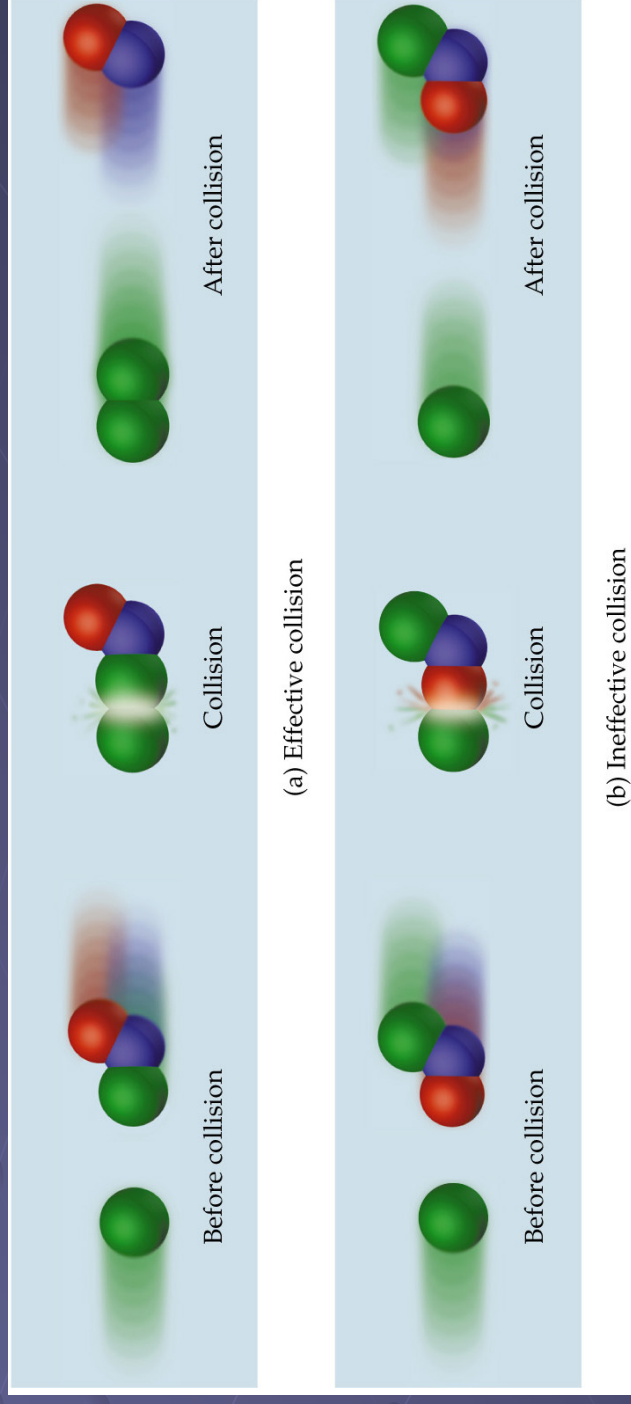
$$\nu = N^2 \pi d_{AB}^2 \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \exp[-E_a / RT] [A][B]$$

$$k_{col} = N^2 \pi d_{AB}^2 \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \exp[-E_a / RT]$$

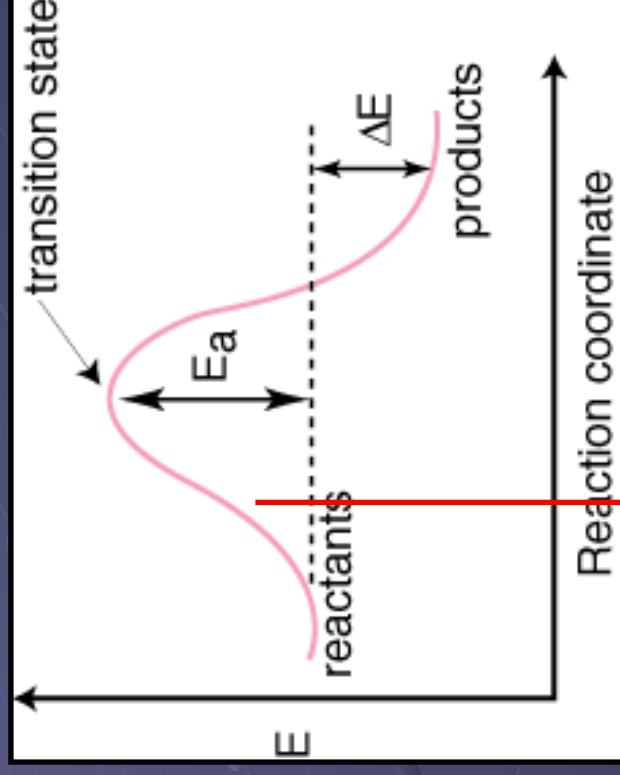
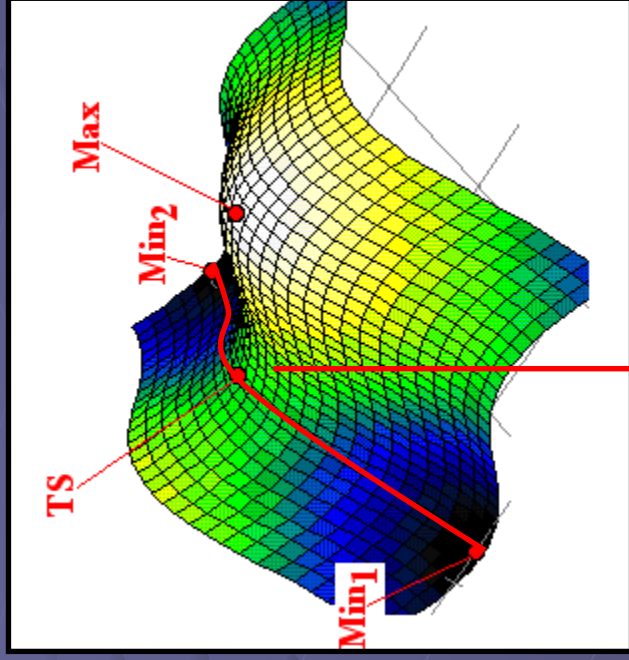
¿Es consistente con Arrhenius?

# Limitaciones de la teoría de colisiones de esferas duras

- Las moléculas interactúan aun estando a cierta distancia.
- Las moléculas no son esféricas.
- La efectividad de una colisión no depende sólo de la energía sino también de la orientación.

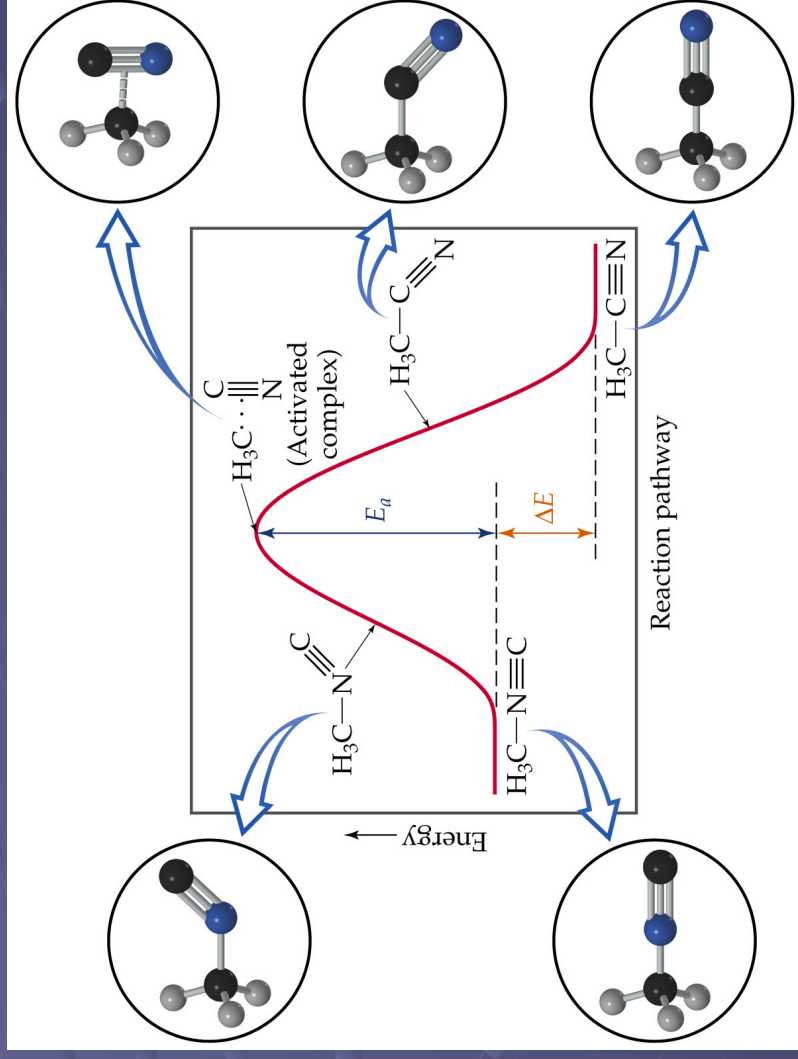
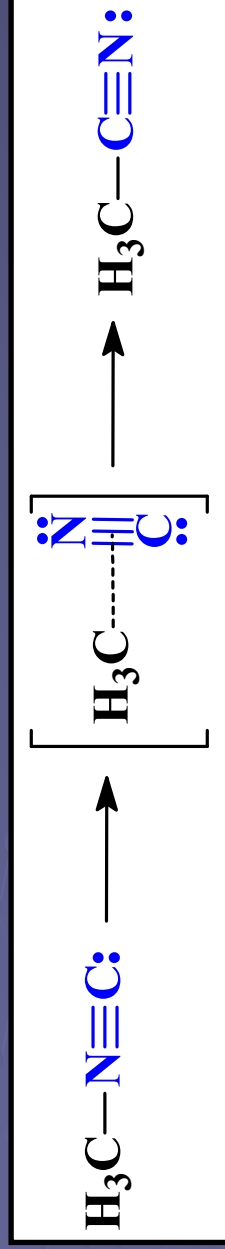


# Coordenada de reacción y estado de transición

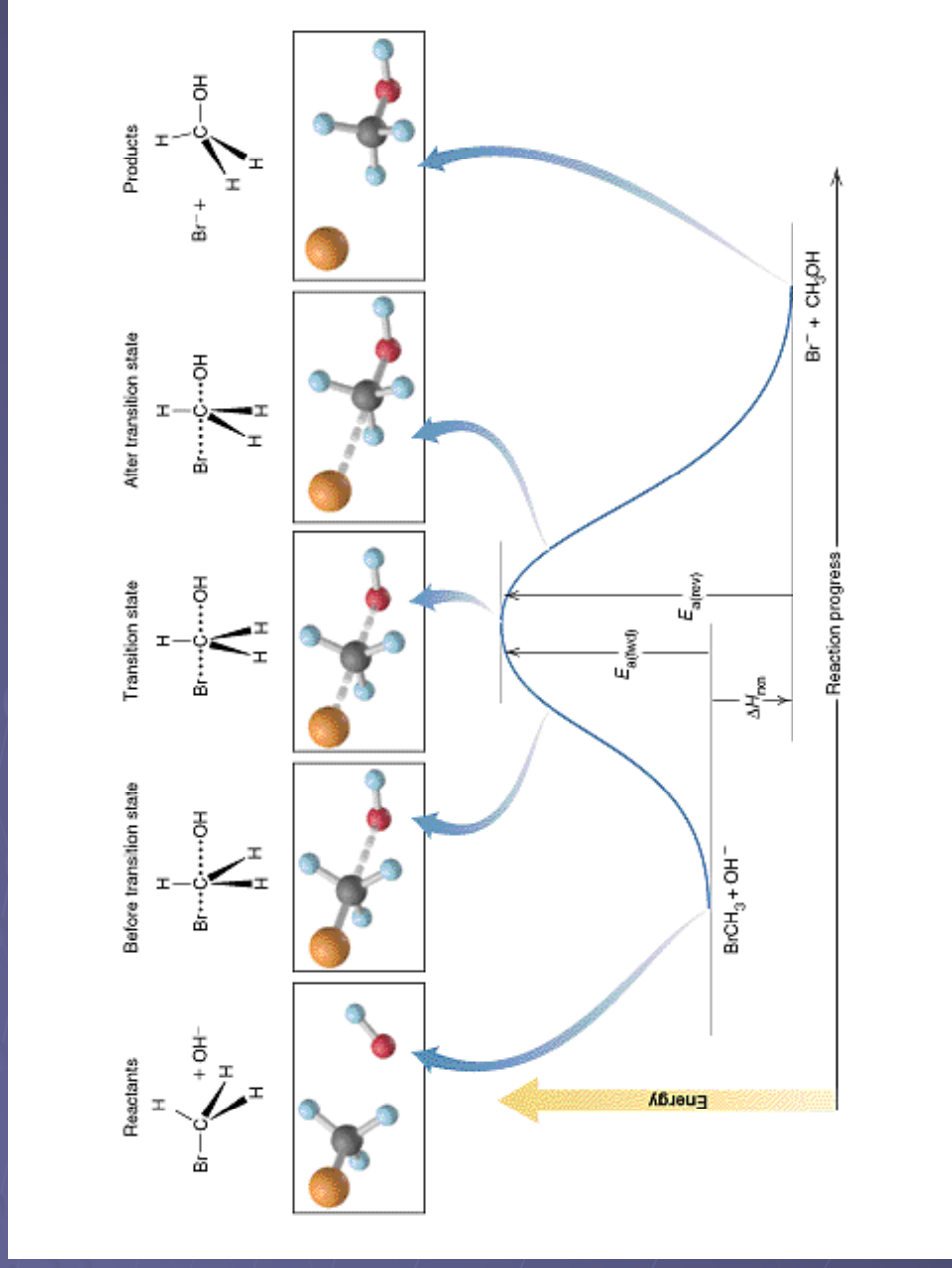


Camino de mínima energía entre reactivos y productos

# Ejemplos



# Ejemplos II



# La teoría del estado de transición

- Puede deducirse de dos formas
  - Termodinámica: Eyring. Es la demostración más intuitiva y la más sencilla.
  - Dinámica: Wigner. Es la demostración más correcta y muestra claramente las limitaciones de la teoría.
  - La velocidad de reacción es proporcional a la concentración de complejo activado.

# La teoría del estado de transición II

Reacción:



Eyring asume que hay un cuasi-equilibrio entre los reactivos y el complejo activado y que luego este complejo activado se descompone para dar productos



$$v = k_2 [AB^*]$$



$$K^* = \frac{[AB^*]}{[A][B]}$$



$$v = k_2 K^* [A][B]$$

# La teoría del estado de transición III

$$K^* = \exp^{-\Delta G^{0^*}/RT}$$



$$K^* = \exp^{\Delta S^{0^*}/R} \exp^{-\Delta H^{0^*}/RT}$$

$$v = k_2 \exp^{\Delta S^{0^*}/R} \exp^{-\Delta H^{0^*}/RT} [A][B]$$



$$k_2 = k_B T / h$$

$$v = \frac{k_B T}{h} \exp^{\Delta S^{0^*}/R} \exp^{-\Delta H^{0^*}/RT} [A][B]$$

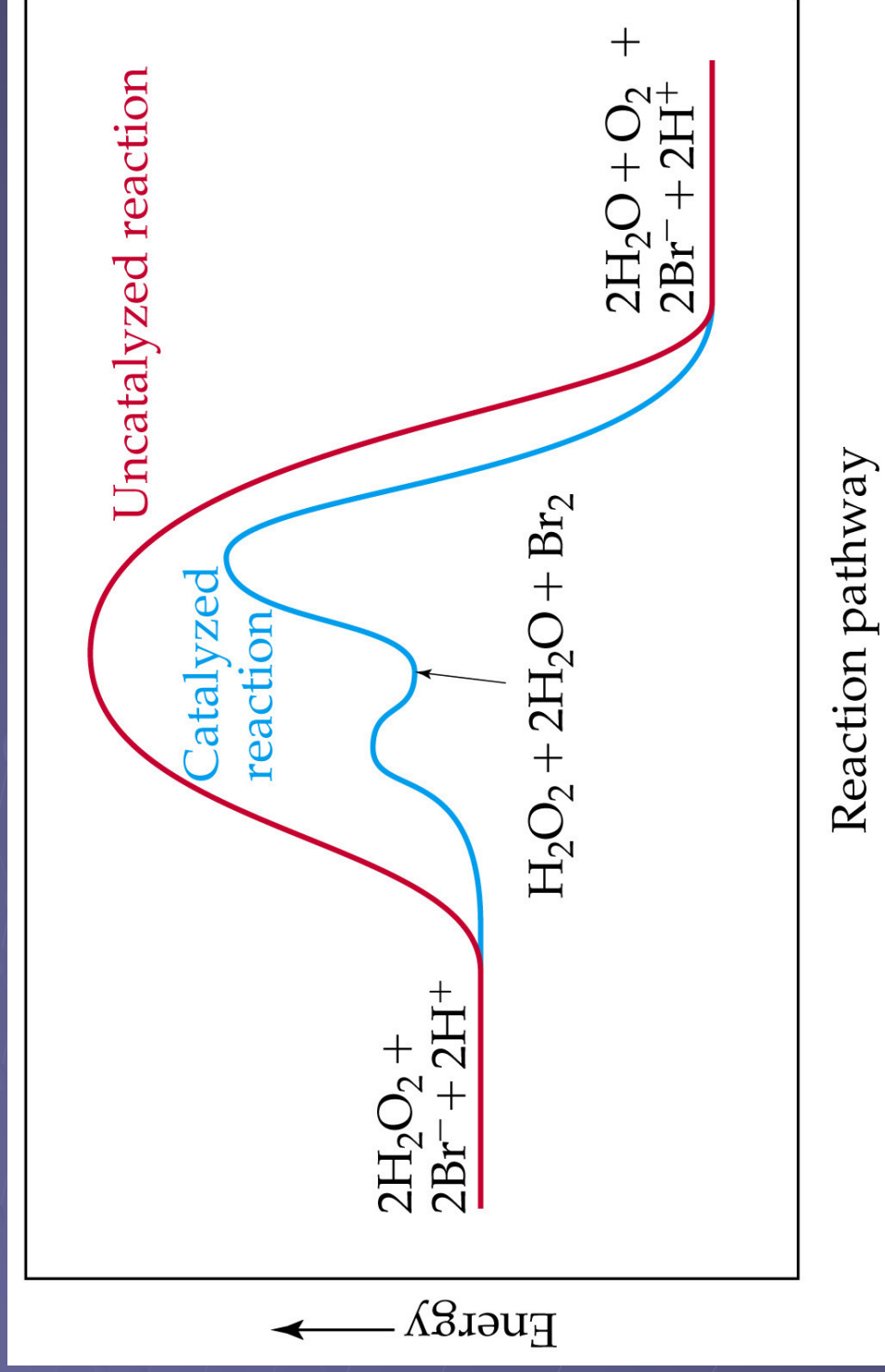
$k_{TST}$

¿Es consistente con Arrhenius?  
¿Cuál es el sentido de  $\Delta H^\ddagger$   
y  $\Delta S^\ddagger$ ?

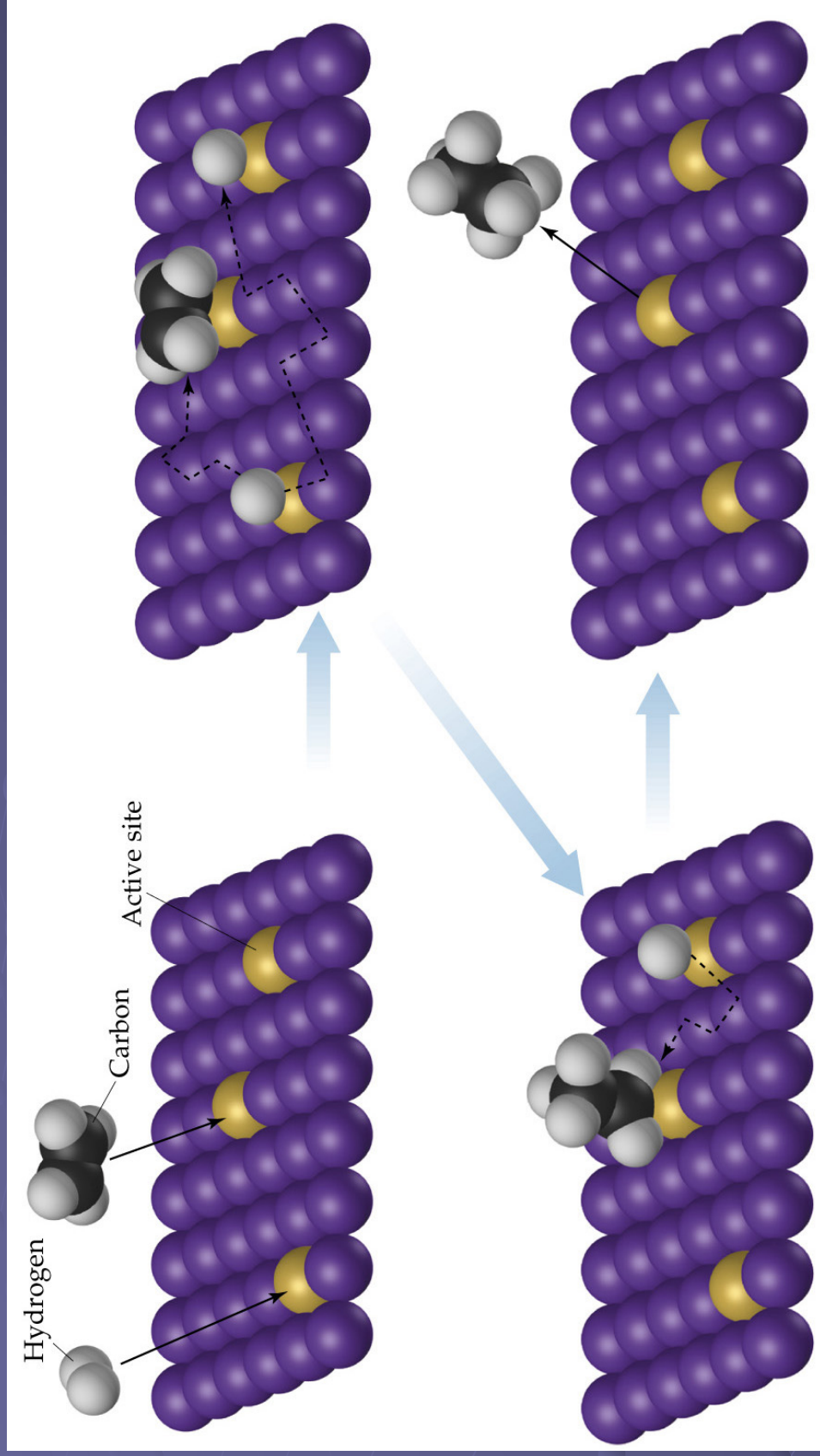
# Catálisis

- Los catalizadores aceleran la reacción pero no se consumen ni se producen durante la reacción.
- La presencia de catalizador provee un camino alternativo para la reacción.
- El camino alternativo tiene una constante de velocidad resultante mayor.
- La catálisis puede ser
  - Homogénea
  - Heterogénea

# Catalysis II



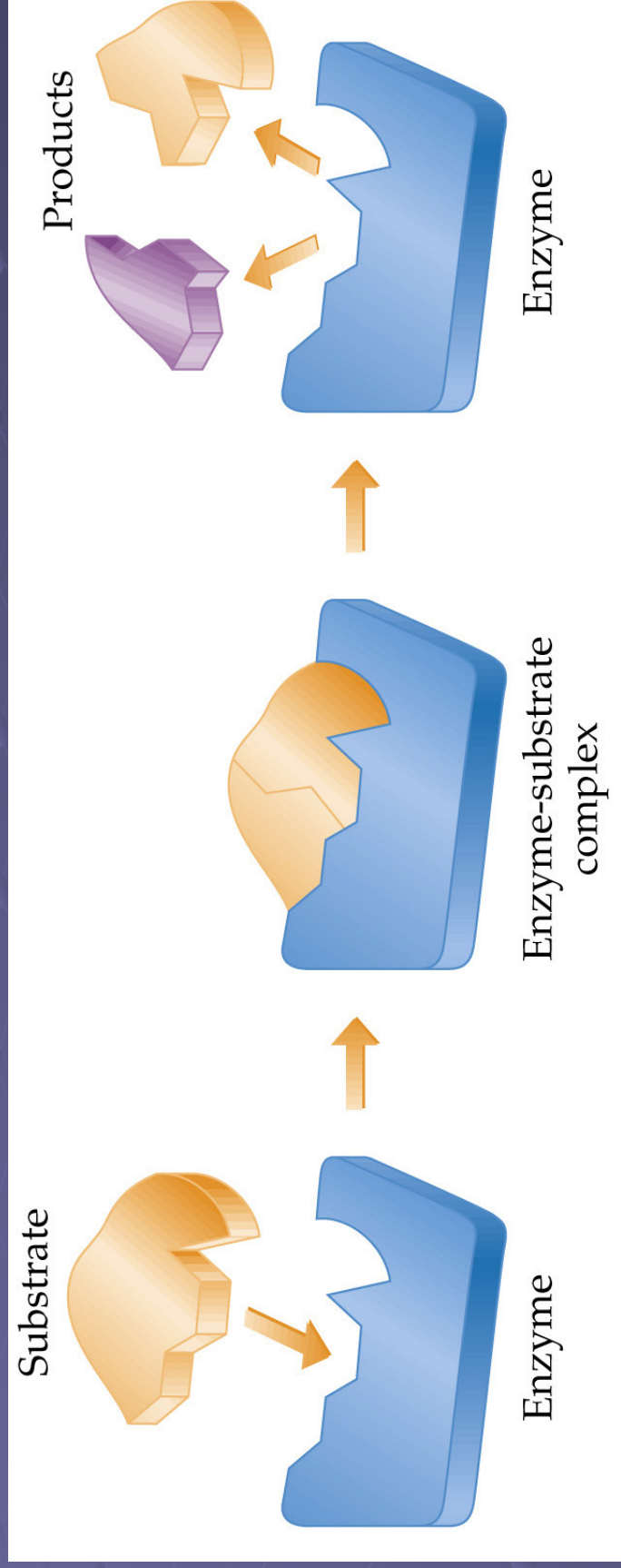
# Catálisis heterogénea



# Catálisis enzimática

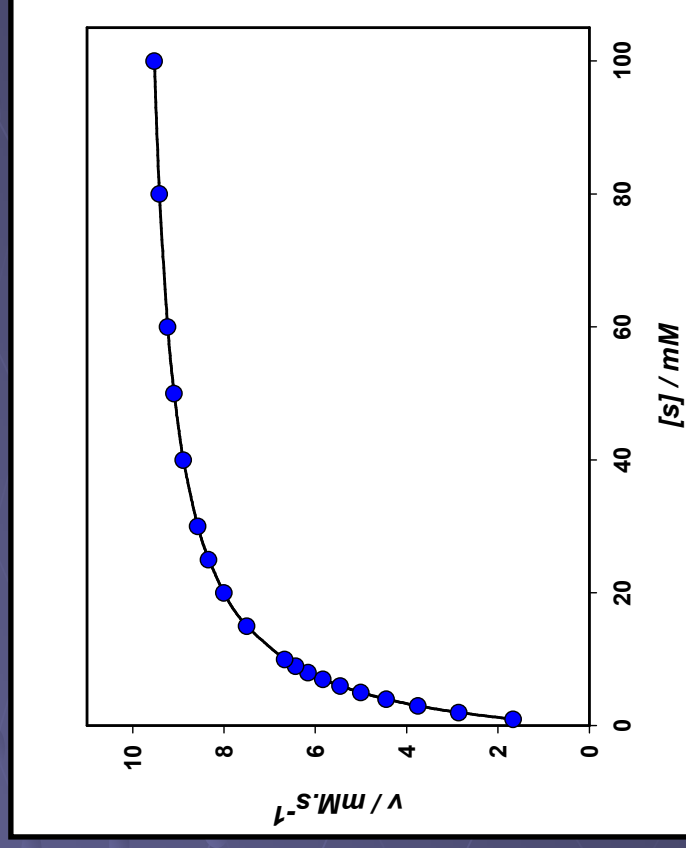
- Las enzimas son catalizadores altamente eficientes.
  - Ej: c/molécula de catalaza descompone  $10^7$  moléculas de  $H_2O_2$  por segundo.
- En algunos casos las reacciones están limitadas por la velocidad de difusión.
- En general las enzimas son catalizadores muy específicos.
- Diversos modelos explican la especificidad de la enzima por su sustrato.

# Catalisis enzimática: modelo de la llave-cerradura.

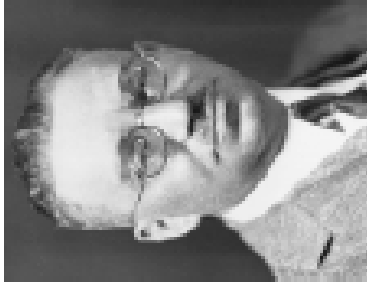


# Conceptos básicos de cinética enzimática

- La velocidad de reacción depende de la concentración de sustrato



# El mecanismo de Michaelis-Menten



Leonor Michaelis  
1875–1949



Maud Menten  
1879–1960



$$V_0 = k_2[ES]$$

# El mecanismo de Michaelis-Menten

Asumiendo estado estacionario para [ES] se llega a

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [E][S]}{k_{-1} + k_2}$$

Pero se busca una expresión en función de  $[E]_0 = [E] + [ES]$

$$v = \frac{k_{cat} [E]_0}{1 + K_M / [S]}$$

$k_{cat} = k_2$  Nro. de intercambio

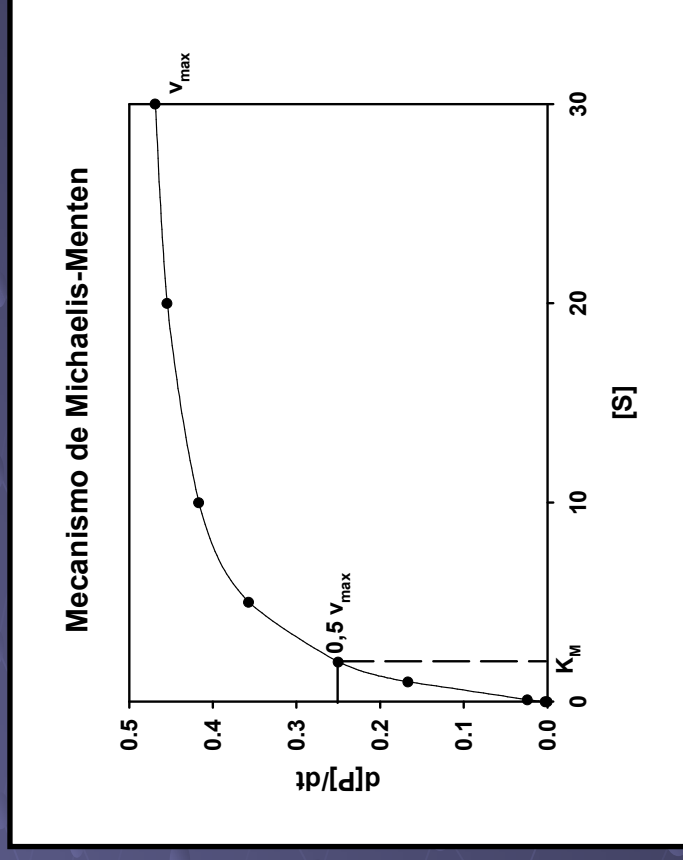
$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad \text{Cte. de Michaelis}$$

# Significado de los parámetros

$$L_{[S] \rightarrow \infty} v = k_{cat} [E]_0 = v_{max}$$

$$L_{[S] \rightarrow 0} v = \frac{k_{cat} [E]_0}{K_M} [S]$$

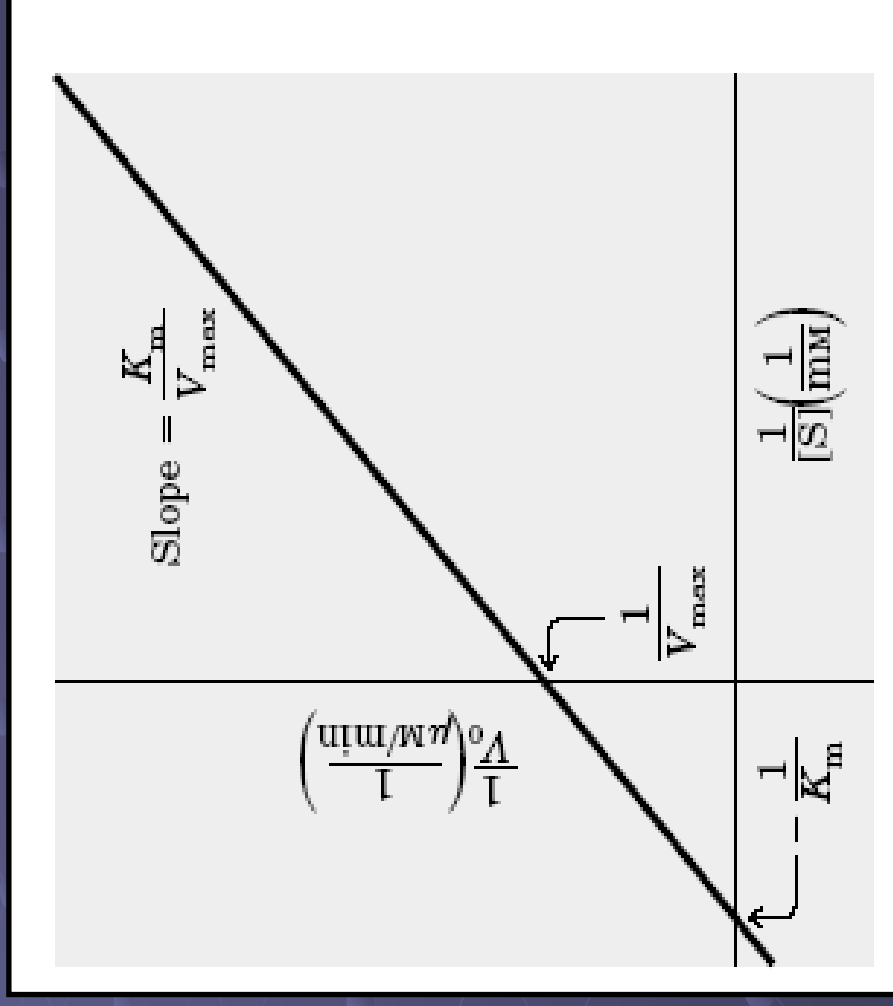
$$v([S] = K_M) = v_{max} / 2$$



# Linearización de la ecuación de Michaelis

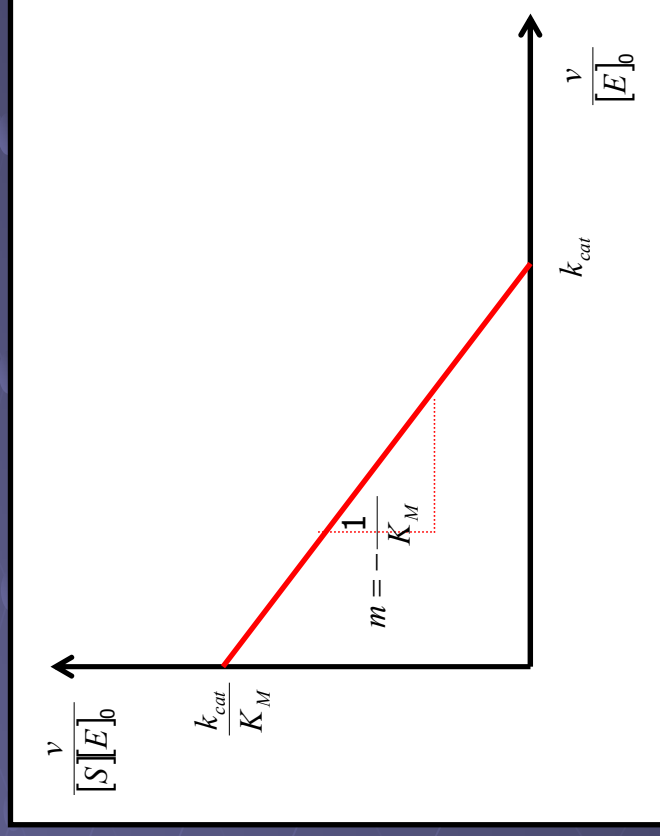
Ecuación de Lineweaver-Burk o doble recíproca

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_m}{v_{\max} [S]} + \frac{1}{v_{\max}}$$



# Otras formas de linearización

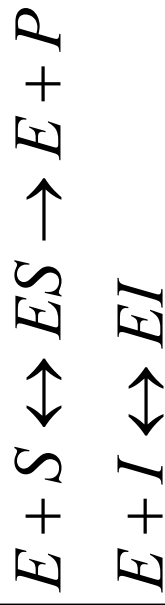
$$\frac{v}{[S][E]_0} = \frac{k_{cat}}{K_M} - \frac{v}{K_M [E]_0}$$



# Inhibición

- **Competitiva**
  - El inhibidor compite con el sustrato por el sitio activo de la enzima.
- **No competitiva**
  - El inhibidor modifica la estructura de la enzima haciéndola menos eficiente

# Inhibición competitiva



$$[E]_0 = [E] + [ES] + [EI]$$

$$K_I = \frac{[EI]}{[E][I]}$$

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

$$v = \frac{k_{cat} [E]_0}{1 + \frac{K_M}{[S]} (1 + K_I [I])}$$

