

Tema 4: Cinética Química

- Velocidad de una reacción: Concepto y medida.
- El efecto de la concentración en la velocidad de reacción.
- Ley de velocidad.
- Orden de reacción
- Relaciones concentración-tiempo.
- Reacciones de orden definido: reacciones de orden cero, reacciones de primer orden, reacciones de segundo orden.
- Vida media.
- Modelos teóricos de cinética química.
- Efecto de la temperatura en las velocidades de reacción.
- Mecanismo de reacción. Energía de activación.
- Catálisis.

El objetivo de la cinética química

- La Cinética Química se ocupa de la evolución temporal de los sistemas químicos reactivos.
- La termodinámica da información sobre si los sistemas están en equilibrio o no, pero en éste último caso no dice cuanto tardarán en alcanzar el equilibrio.
- La característica esencial de un sistema reactivo es que su composición varía con el tiempo.
- El objetivo de la Cinética Química consiste en explorar las leyes que rigen el cambio de la composición de un sistema en el tiempo y su relación con las variables que definen su estado, en particular, con la presión, la temperatura y la composición.
- Los conceptos fundamentales en torno a los que se orienta el estudio de la Cinética Química son la **velocidad de reacción**, la **ecuación cinética** y el **mecanismo de reacción**.

La velocidad de reacción

- La velocidad de reacción de un sistema reactivo:



formulada en términos de concentraciones molares, se define como:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{e} \frac{d[E]}{dt} \equiv \frac{d\tilde{\xi}}{dt}$$

donde $\tilde{\xi}$ es el **grado de avance de la reacción en términos de la concentración**:

$$\tilde{\xi} \equiv \frac{\xi}{V}$$

- En términos de números de moles o de presiones parciales, la expresión es similar, reemplazando las concentraciones por éstas propiedades.

La ecuación cinética

- La ecuación cinética es una ecuación matemática que relaciona la **velocidad de reacción** con las variables de que depende (fundamentalmente con la composición del sistema).
- La composición del sistema se puede expresar en términos de cualquiera de las variables relacionadas con ella, fundamentalmente: números de moles, concentraciones y, en el caso de los gases, las presiones parciales.
- En la ecuación cinética pueden aparecer variables relacionadas con cualquier especie química presente en el sistema durante la reacción: reactivos, productos, catalizadores, disolvente, especies inertes, etc.

La ecuación de velocidad

- En **algunos** sistemas reactivos:



la ecuación cinética adopta una forma especialmente sencilla:

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \dots [D]^\delta \cdot [E]^\epsilon \dots$$

- En ese caso se dice que la reacción tiene **orden definido**.
- Se denomina **orden parcial** respecto a la sustancia j al exponente a que aparece elevada la concentración de dicha sustancia.
- El **orden total**, n es la suma algebraica de los exponentes:

$$n = \alpha + \beta + \dots$$
- Los órdenes de reacción pueden ser números positivos o negativos, enteros o fraccionarios.
- Los órdenes de reacción no están ligados a los coeficientes estequiométricos de la reacción (global). Sus valores no dependen de cómo se ajuste la reacción.

La constante de velocidad

- La k que aparece en la ecuación cinética recibe el nombre de **constante de velocidad**.
- La constante de velocidad es función de la temperatura.
- Al aumentar la temperatura, la constante de velocidad también aumenta.
- La constante de velocidad tiene unidades que, en el caso de ecuaciones en términos de concentraciones molares, son: $s^{-1} \cdot mol^{1-n} \cdot L^{n-1}$ (donde n es el orden total).

Las reacciones de orden cero

- Consideremos la reacción:



La reacción de orden cero (órdenes parciales y total nulos) sigue una ecuación de la forma:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k$$

Separando las variables:

$$d[A] = -a k dt$$

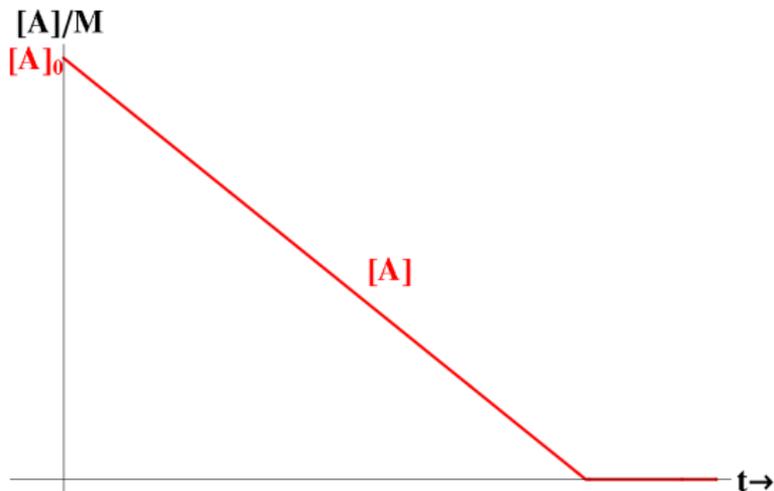
e integrando entre las condiciones de partida ($[A]_0$) y las correspondientes a un tiempo arbitrario t ($[A]_t \equiv [A]$):

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

Las reacciones de orden cero

- La ecuación integrada de una reacción de orden cero queda

$$[A] = [A]_0 - a k t$$



Las reacciones de orden uno

- La reacción de orden uno en el reactivo A (órdenes parciales en A y total iguales a uno) sigue una ecuación de la forma:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]$$

Separando las variables:

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

e integrando entre las condiciones de partida ($[A]_0$) y las correspondientes a un tiempo arbitrario t ($[A]_t \equiv [A]$):

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

Las reacciones de orden dos

- La reacción de orden dos en el reactivo A (órdenes parciales en A y total iguales a dos) sigue una ecuación de la forma:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^2$$

Separando las variables:

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

e integrando entre las condiciones de partida ($[A]_0$) y las correspondientes a un tiempo arbitrario t ($[A]_t \equiv [A]$):

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

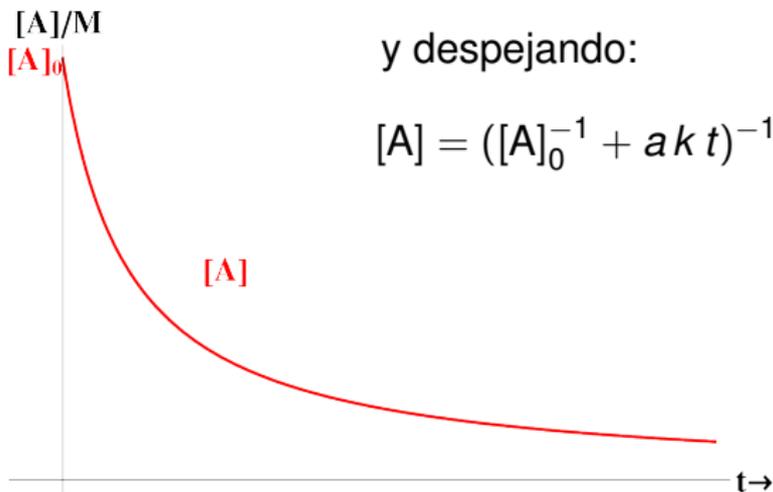
Las reacciones de orden dos

- La ecuación integrada de una reacción de orden dos en A queda

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = a k t$$

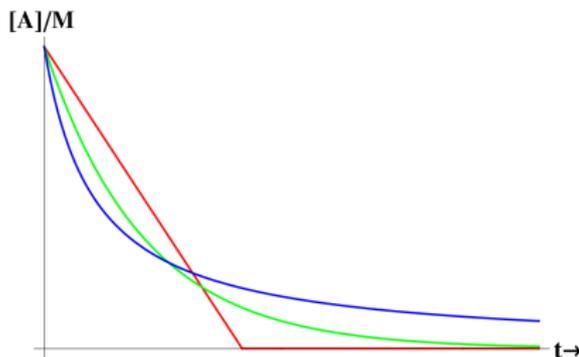
y despejando:

$$[A] = ([A]_0^{-1} + a k t)^{-1}$$

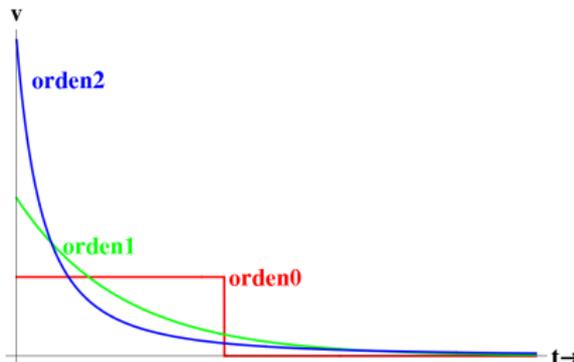


Comparación de las reacciones de órdenes cero, uno y dos

Concentraciones



Velocidades



Tiempo de vida media

Tiempo de vida media de un reactivo, $t_{\frac{1}{2}}$, es el tiempo que tiene que transcurrir para que la concentración del reactivo A se reduzca a la mitad.

Matemáticamente viene definido por la condición: $[A]_{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{[A]_0}{2}$

Reacción de orden cero:

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - akt_{\frac{1}{2}} \rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2ak}$$

Reacción de primer orden:

$$\ln \frac{[A]_0/2}{[A]_0} = -akt_{\frac{1}{2}} \rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{ak}$$

Reacción de segundo orden:

$$\frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} - akt_{\frac{1}{2}} \rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ak[A]_0}$$

La medida de constantes de velocidad: método diferencial

- El método puede usarse siempre que sea posible medir con precisión suficiente la velocidad de reacción instantánea.
- Se suele usar al comienzo de la reacción, cuando la composición del sistema se conoce de manera precisa (sobre todo si se parte de reactivos puros).
- Se parte de la ecuación cinética:

$$v = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta} [C]^{\gamma} \dots$$

Tomando logaritmos:

$$\log v = \log k + \alpha \log[A] + \beta \log[B] + \gamma \log[C] + \dots$$

- Midiendo la velocidad de reacción para distintas composiciones de partida, el problema se transforma en un ajuste lineal multivariado.

La medida de constantes de velocidad: método diferencial

- Como resultado del ajuste, se determinan tanto la constante de velocidad (su logaritmo) como los órdenes parciales de reacción.
- Alternativamente, si se realizan pares de experimentos, a la misma temperatura, en los que cada uno sólo difiera del otro en la concentración de un reactivo, se pueden determinar los órdenes de reacción dividiendo las velocidades.
- P. ej. si se realizan dos experimentos a la misma temperatura y en los que las concentraciones de la especie A sean $[A]_1$ y $[A]_2$, y todas las demás estén en las mismas concentraciones ($[B]_1 = [B]_2 \equiv [B]$, etc):

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k [A]_1^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \dots}{k [A]_2^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \dots} = \left(\frac{[A]_1}{[A]_2} \right)^\alpha$$

- Tomando logaritmos:

$$\log \frac{v_1}{v_2} = \alpha \log \frac{[A]_1}{[A]_2} \quad \Rightarrow \quad \alpha = \frac{\log(v_1/v_2)}{\log([A]_1/[A]_2)}$$

La medida de constantes de velocidad: método integral

- Si se tiene una idea de la dependencia funcional de la ecuación de velocidad, se puede determinar la constante de velocidad a partir de medidas de la concentración de las especies a lo largo del tiempo.
- Para ello, se ajustan los pares de valores $([A]_t, t)$ a la forma funcional de la ecuación integrada.
- El problema se reduce a un ajuste lineal si se elige de manera apropiada la variable dependiente en cada caso:

$y = m \cdot t + n$				
orden	ecuación	y	m	n
0	$[A] = [A]_0 - a k t$	$[A]$	$-a k$	$[A]_0$
1	$\ln \frac{[A]}{c^\circ} = \ln \frac{[A]_0}{c^\circ} - a k t$	$\ln \frac{[A]}{c^\circ}$	$-a k$	$\ln \frac{[A]_0}{c^\circ}$
2	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + a k t$	$\frac{1}{[A]}$	$a k$	$\frac{1}{[A]_0}$

La medida de constantes de velocidad: método integral

- La aplicación del método integral en el caso de ecuaciones en las que interviene más de una sustancia se simplifica mucho si se trabaja con reactivos en exceso.
- Se realizan series de experimentos, en cada una de las cuales hay un gran exceso de todos los reactivos menos uno.
- En esas condiciones, para cada serie las concentraciones de los reactivos en exceso se pueden tomar como constantes a lo largo del experimento.

La medida de constantes de velocidad: método integral

- Ejemplo: sea una reacción $a A + b B + \dots \rightarrow \dots$ con una ecuación cinética:

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

- En exceso del reactivo B ($\frac{[B]_0}{b} \gg \frac{[A]_0}{a}$):

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^\alpha [B]^\beta \simeq k [A]^\alpha [B]_0^\beta \equiv k_{[B]} [A]^\alpha$$

- En exceso del reactivo A ($\frac{[B]_0}{b} \ll \frac{[A]_0}{a}$):

$$-\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = k [A]^\alpha [B]^\beta \simeq k [A]_0^\alpha [B]^\beta \equiv k_{[A]} [B]^\beta$$

- Las **constantes de velocidad aparentes** $k_{[A]} \equiv k [A]_0^\alpha$ y $k_{[B]} \equiv k [B]_0^\beta$ y los órdenes de reacción se determinan como se vio antes.
- La constante de velocidad real se obtiene a partir de las aparentes y las concentraciones de los reactivos en exceso.

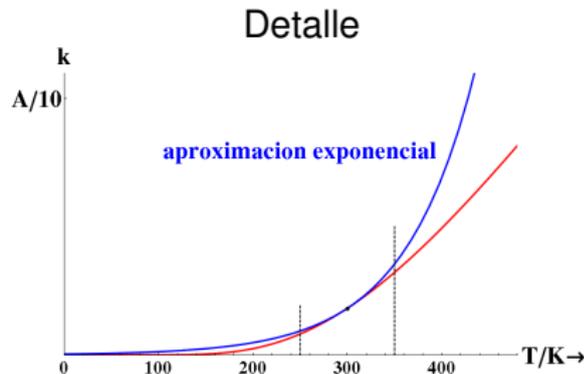
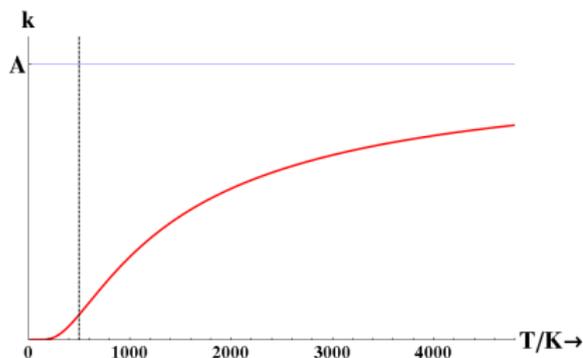
La dependencia de las constantes de velocidad con la temperatura

- Para las reacciones elementales, la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura viene recogida de manera bastante razonable por la **Ley de Arrhenius**:

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

- donde A es el llamado **factor preexponencial** y E_a es la **energía de activación** del proceso.
- En la formulación original de la ley, tanto A como E_a se toman como constantes independientes de T y características del proceso.

La dependencia de las constantes de velocidad con la temperatura



Mecanismos de reacción

- La gran mayoría de los procesos químicos no ocurren por transformación directa de los reactivos en productos.
- La transformación suele producirse en **etapas elementales** que implican otras **especies intermedias** además de los reactivos y productos.
- El conjunto de etapas elementales asociado a una reacción global recibe el nombre de **mecanismo de reacción**.
- Para una reacción global dada puede existir más de un mecanismo de reacción.

Mecanismos de reacción

- Conocido el mecanismo de reacción es posible obtener (a veces mediante aproximaciones) la ecuación cinética.
- La existencia de ecuaciones cinéticas sin orden definido es un signo claro de procesos en varias etapas.
- Las ecuaciones cinéticas con orden de reacción definido pueden estar asociadas a procesos elementales y **también** a mecanismos de reacción complejos.
- La ecuación de Arrhenius se suele cumplir razonablemente bien para las etapas elementales.

Molecularidad

- A diferencia de los procesos globales, en las etapas elementales la estequiometría está ligada a la ecuación cinética del proceso.
- Por eso, la ecuación debe reflejar lo que ocurre a escala molecular, es decir, debe incluir únicamente el número de moléculas que interactúan directamente en la etapa (**molecularidad**).

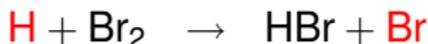
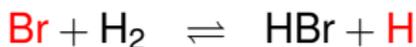


Ejemplo de mecanismo de reacción

- La reacción global: $\text{Br}_2(g) + \text{H}_2(g) \rightarrow 2\text{HBr}(g)$ (entre 500K y 1500K) tiene una ecuación cinética experimental:

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k_n [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k_d [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

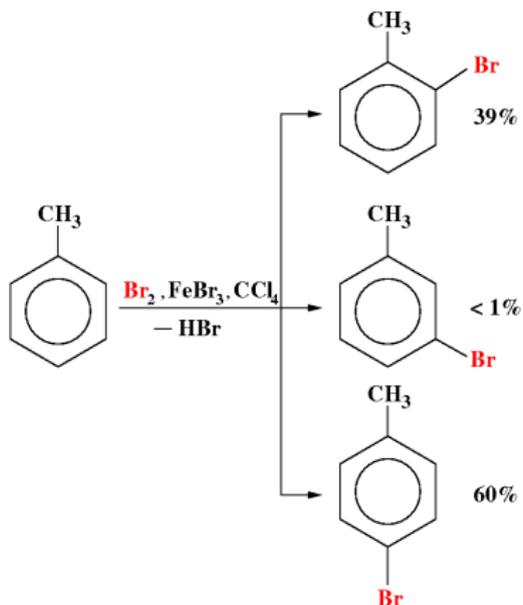
y transcurre a través del siguiente mecanismo:



- Las especies en rojo son los **intermedios de reacción**.

Reacciones competitivas

- La reacción del bromo con el tolueno puede dar lugar a distintas especies



Modelos teóricos de la cinética química

- Los modelos teóricos se aplican a la interpretación de las etapas elementales.
- Cuando en un mecanismo existe una etapa mucho más lenta que las demás, las conclusiones obtenidas del estudio teórico de la etapa pueden extenderse al proceso global. En caso contrario, no.
- Los modelos teóricos manejados habitualmente son los basados en la teoría de colisiones de esferas rígidas, la teoría del complejo activado, y la dinámica molecular (clásica y mecanocuántica).
- El fin último es la determinación de la constante de velocidad del proceso elemental estudiado.
- En los casos en que no puede determinarse con precisión esa propiedad, los modelos pueden dar ideas sobre las propiedades de los sistemas moleculares que afectan a la velocidad del proceso.

Teoría de colisiones de esferas rígidas para reacciones en fase gaseosa

- Se aplica a reacciones elementales bimoleculares.
- Las moléculas se consideran esferas rígidas.
- Para que se produzca una reacción entre dos moléculas, B y C, éstas deben chocar.
 - Frecuencia de colisiones $\sim 10^{30}$ colisiones/s $\rightarrow v \sim 10^6$ M/s **¡Muy alta!**
- No todos los choques dan lugar a la reacción. La reacción se produce si y sólo si la energía cinética traslacional a lo largo del eje que une los centros de masa supera una **energía umbral**, E_{umbral} .
- Durante la reacción se mantiene la distribución de equilibrio de las velocidades moleculares (ley de Maxwell-Boltzmann).

Teoría de colisiones de esferas rígidas para reacciones en fase gaseosa

- La teoría permite obtener una expresión para la **energía de activación**:

$$E_a = E_{umbral} + \frac{1}{2} R T$$

- y para el factor preexponencial:

$$A = N_A \pi (R_B + R_C)^2 \left[\frac{8 R T}{\pi} \left(\frac{1}{M_B} + \frac{1}{M_C} \right) \right]^{1/2} e^{1/2}$$

El modelo de la supermolécula

- El conjunto de todos los núcleos (más la nube electrónica) forman una supermolécula.
- Hay ciertas disposiciones geométricas de los núcleos de la supermolécula que se asocian con los reactivos y otras con los productos.
- Los núcleos pueden moverse por una superficie de energía potencial generada por las repulsiones nucleares y la energía electrónica.
- Una reacción química se toma como el paso de los núcleos de la región correspondiente a los reactivos a la correspondiente a los productos.
- Generalmente, ese paso se hace superando una barrera (punto silla) que separa ambas regiones.

La teoría del complejo activado

- Parte del modelo de la supermolécula y define una nueva región denominada **complejo activado**.
- Es una región situada en las inmediaciones del punto silla.
- La teoría relaciona, mediante la estadística, la fracción de supermoléculas que en un instante están en la región de complejos activados con la de las que están en la región de los reactivos.
- Mediante esa relación y un tratamiento mecanocuántico del movimiento de paso a través de la región de complejos activados se obtiene una expresión para la constante de velocidad.

Formulación termodinámica de la teoría del complejo activado

- La formulación estadística del problema permite introducir propiedades *pseudotermodinámicas* asociadas al complejo activado.
- Se habla de **entalpía de activación**, ΔH^\ddagger , **entropía de activación**, ΔS^\ddagger , y **energía libre de Gibbs de activación**, ΔG^\ddagger .
- En términos de estas magnitudes, la constante de velocidad resulta:

$$k = \frac{k_B T}{h} c^{\circ 1-n} e^{-\Delta G^\ddagger / R T}$$

la energía de activación:

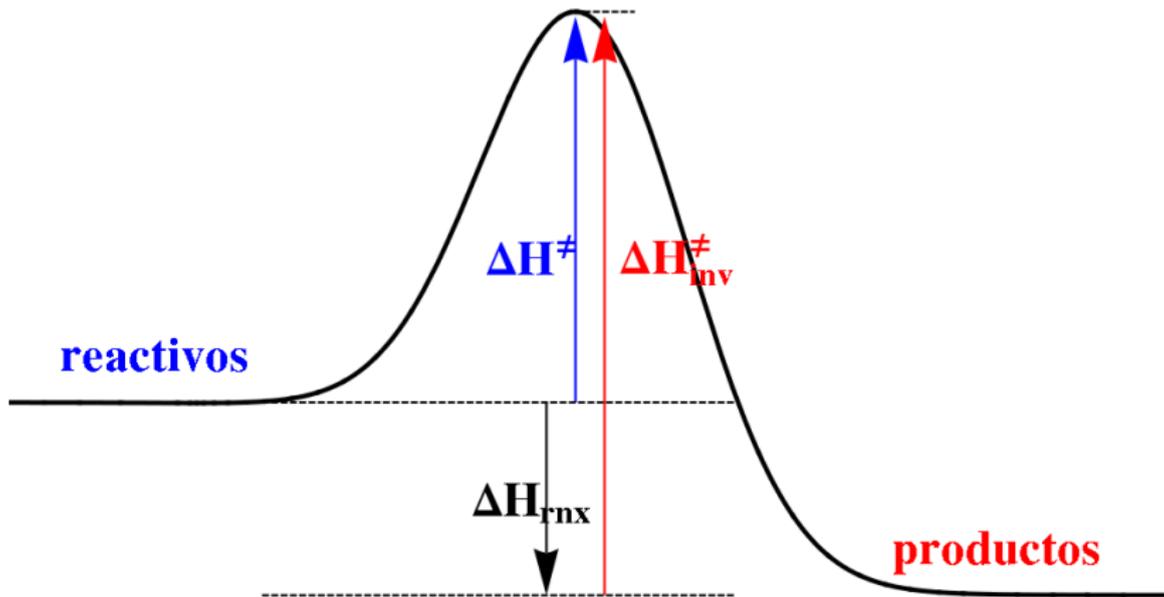
$$E_a = \Delta H^\ddagger + n R T$$

y el factor preexponencial:

$$A = \frac{k_B T}{h} c^{\circ 1-n} e^n e^{\Delta S^\ddagger / R}$$

donde $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ y n es la molecularidad de la etapa.

Formulación termodinámica de la teoría del complejo activado



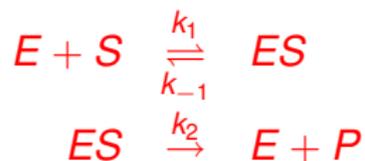
Catálisis

- Un **catalizador** es una sustancia que afecta a la velocidad de reacción sin consumirse.
- Los catalizadores actúan modificando el camino de la reacción, proporcionando una vía alternativa que, por lo general, requiere menor energía de activación.
- La velocidad de la reacción catalizada aumenta respecto a la de la reacción sin catalizador.
- En algunos casos, un producto puede actuar como catalizador. Entonces se dice que la reacción es **autocatalizada**.
- Si el catalizador se encuentra en la misma fase que los productos la catálisis es **homogénea**, en caso contrario es **heterogénea**.
- Los catalizadores deben aparecer en la ecuación de velocidad. No obstante, en aquellos casos en que su concentración permanece constante, ésta puede agruparse con la constante de velocidad en una **constante aparente**.

Catálisis enzimática

La cinética de Michaelis-Menten describe la velocidad de reacción de muchas reacciones enzimáticas. Este modelo sólo es válido cuando la concentración del sustrato es mayor que la concentración de la enzima, y para condiciones de estado estacionario, o sea que la concentración del complejo enzima-sustrato es constante.

El mecanismo de la catálisis de Michaelis-Menten es:



y la ecuación cinética que sigue:

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

donde [S] representa la concentración de sustrato.

Catálisis enzimática

Utilizando la hipótesis del estado estacionario, tenemos

$$\frac{d}{dt}[\text{ES}] = k_1[\text{E}][\text{S}] - k_2[\text{ES}] - k_{-1}[\text{ES}] \approx 0$$

Además se cumple la conservación de materia para el enzima:

$$[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}]$$

De esta forma, la concentración de ES viene dada por:

$$[\text{ES}] \approx \frac{[\text{E}]_0[\text{S}]}{[\text{S}] + K_m}$$

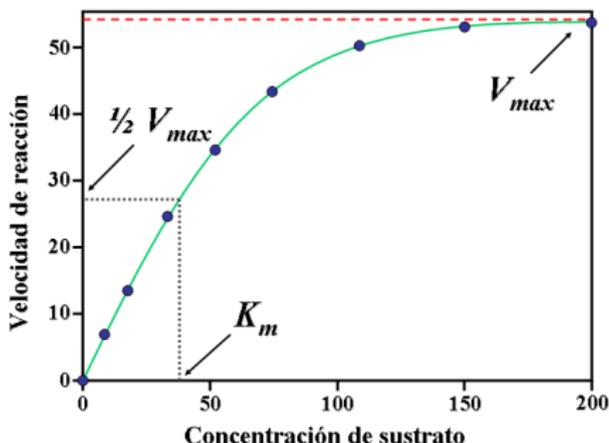
donde K_m es la constante de Michaelis:

$$K_m = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1} \approx \frac{[\text{E}][\text{S}]}{[\text{ES}]}$$

Catálisis enzimática

La velocidad de reacción se obtiene a partir de la velocidad de aparición del producto P :

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_{tot}[S]}{[S] + K_m} = \frac{V_{max}[S]}{[S] + K_m}$$



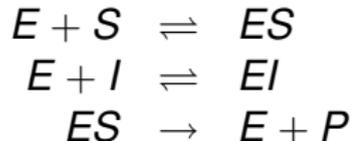
Ver http://es.wikipedia.org/wiki/Cinetica_enzimatica.

Inhibidores

- Un **inhibidor** es una sustancia que hace disminuir la velocidad de una reacción.
- La acción de los inhibidores es distinta de la correspondiente a los catalizadores: proporcionan reacciones que compiten con alguna de las etapas del mecanismo original, capturando temporal o definitivamente algún reactivo o intermedio de reacción.
- En algunos casos, los productos de una reacción pueden actuar como inhibidores. Entonces se dice que la reacción es **autoinhibida**.

Inhibidores

- Ejemplo de inhibición competitiva:



- Ejemplo de inhibición no competitiva:

