

Química

2° Bachillerato. Tema 4. Cinética Química.

Índice

1. CONTENIDOS	2
2. Ideas y conceptos de la Cinética Química	12
2.1. Velocidad de reacción	12
2.2. Ecuaciones de velocidad	14
2.3. Concentraciones de reactivos. Períodos de semirreacción . .	18
2.4. Diagramas de concentración. Ejemplos	21
2.5. Teoría de colisiones. Teoría del complejo activado	25
2.6. Mecanismos de reacción	26
2.7. Factores que modifican la velocidad de reacción	30
2.8. Catalizadores. Ejemplos.	34
2.9. Cinética y catálisis en las enzimas.	35
2.9.1. Michaelis-Menten Kinetics	35
2.9.2. Substrate Complex	36
2.9.3. Method 1: The Rapid Equilibrium Approximation . .	37
2.9.4. Method 2: The Steady-State Approximation	38
2.9.5. Reaction Order	40
2.9.6. Lineweaver-Burk Plot	41
2.9.7. Eadie-Hofstee	42
2.9.8. References	43
3. ¿Qué hay que saberse?	43
4. Formulario	45

1. CONTENIDOS

QUÍMICA, 2º BACHILLERATO.

VELOCIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

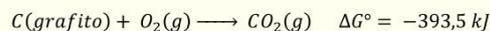
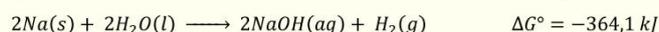
Contenidos:

- 1) Velocidad de reacción.
- 2) Teorías de las reacciones químicas. Teoría de las colisiones y teoría del estado de transición. Energía de activación.
- 3) Factores que influyen en la velocidad de reacción.
- 4) Mecanismos de reacción.

1) VELOCIDAD DE REACCIÓN

1.1.- Introducción a la cinética de las reacciones químicas

Los criterios de espontaneidad de una reacción química, establecidos en la unidad anterior, no nos dicen nada acerca de la rapidez con la que tiene lugar dicha reacción, es decir, que una reacción química sea espontánea no significa que transcurra con rapidez. Veamos dos ejemplos:



Por los valores de la variación de la energía libre de los dos procesos (negativos) se puede afirmar que ambos son espontáneos. Sin embargo, el primero de ellos transcurre con mucha rapidez, la reacción es violenta, mientras que el segundo proceso es sumamente lento, es decir, no podemos esperar que el grafito de nuestro lápiz no salga ardiendo.

La cinética química es la parte de la química que trata de la velocidad con que suceden las reacciones, de los factores que influyen en ella y del mecanismo a través del cual los reactivos se transforman en productos.

1.2.- Velocidad de reacción

- La velocidad de una reacción representa la rapidez con que tiene lugar la transformación de los reactivos en productos (definición general).
- Para definirla supondremos un proceso químico general:



donde a , b , c y d son, respectivamente, los coeficientes estequiométricos de los reactivos A y B y de los productos C y D .

- Simbología básica. Para medir la velocidad de reacción se suele estudiar cómo cambia la concentración de reactivos y productos en función del tiempo. La forma más usual de medir esta concentración es la molaridad (moles/litro). Así:

[A] y [B] → representan las concentraciones molares respectivas de los reactivos A y B.

[C] y [D] → representan las concentraciones molares respectivas de los productos C y D.

• La velocidad de reacción es la derivada de la concentración de un reactivo o producto respecto del tiempo (definición concreta). Representa, por tanto, la rapidez con que varía la concentración molar de un reactivo o producto respecto del tiempo. Por tanto:

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[\text{sustancia}]}{\Delta t} = \frac{d[\text{sustancia}]}{dt}$$

la unidad de la velocidad de reacción serán: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Para el proceso general descrito anteriormente, la velocidad de reacción es:

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

Y, expresada con incrementos:

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

Aclaraciones:

- Es necesario dividir cada expresión por el correspondiente coeficiente estequiométrico ya que condiciona el número de moles que reacciona de cada sustancia (interpretación macroscópica de los coeficientes estequiométricos de una reacción química).
- Las concentraciones de A y de B disminuyen (reactivos) y las de C y D aumentan (productos).

Por consiguiente:

- ✓ $\Delta[A]$ y $\Delta[B] < 0$
- ✓ $\Delta[C]$ y $\Delta[D] > 0$

Se pone el signo menos en reactivos porque, dado el signo de la variación de la concentración de productos o reactivos, así se mantiene siempre un signo positivo para la velocidad de reacción.

Por otra parte, por definición, los términos de la ecuación de velocidad representan:

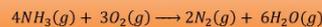
- Velocidad de desaparición de A = $\frac{d[A]}{dt} = \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$

- Velocidad de desaparición de B = $\frac{d[B]}{dt} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$

- Velocidad de aparición de C = $\frac{d[C]}{dt} = \frac{\Delta[C]}{\Delta t}$

- Velocidad de aparición de D = $\frac{d[D]}{dt} = \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$

Expresar la velocidad de reacción de la siguiente reacción química:



$$v = -\frac{1}{4} \cdot \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{1}{6} \cdot \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

Dada la reacción $2\text{HI}(\text{g}) \rightarrow \text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, se sabe que, a cierta temperatura y en un intervalo de 100 s, la concentración de yoduro de hidrógeno disminuyó $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calcula la velocidad de descomposición del HI (g) en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y la velocidad de formación de H_2 en el mismo intervalo de tiempo.

- La velocidad de reacción es: $v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}$

- La velocidad de la reacción es, con los datos que se ofrecen:

$$v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{[-0,50]}{100} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Como vemos, la variación en la concentración de HI se ha escrito negativa pues está disminuyendo.

- La velocidad de descomposición del HI no coincide con la velocidad de reacción, pues su coeficiente estequiométrico no es la unidad:

o Velocidad de descomposición de HI = $\frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} = \frac{-0,50}{100} = -5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
El signo negativo sólo indica que la concentración de HI está disminuyendo.

- La velocidad de aparición del hidrógeno coincide con la velocidad de reacción, pues su coeficiente estequiométrico no es la unidad, es decir,

o $v = \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

1.3.- Ecuación de velocidad

• Si bien las ecuaciones anteriores permiten conocer la velocidad de reacción, es conveniente encontrar una ecuación general, la ecuación de velocidad.

La ecuación de velocidad es una expresión matemática que relaciona la velocidad instantánea de una reacción en un momento dado con las concentraciones de los reactivos presentes en ese momento.

A partir de la expresión de la velocidad de reacción se puede conocer la ecuación de velocidad pero hay muchas variables que afectan a la velocidad de reacción y que dependen de cada caso concreto. Por este motivo la ecuación de velocidad se suele determinar experimentalmente.

• Para el proceso general



La ecuación de velocidad se puede escribir de la siguiente forma:

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

donde,

m y n son dos coeficientes que no tienen por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos a y b de la reacción ajustada. Estos coeficientes se determinan experimentalmente en el laboratorio.

k es una constante, llamada constante de velocidad, característica de cada reacción química. Su valor:

- ✓ Depende de la temperatura.
- ✓ Es independiente de las concentraciones de los productos de la reacción.
- ✓ Sus unidades dependen de la ecuación de velocidad, es decir, dependen de la reacción química y son tales que hacen coherente las unidades de la ecuación de velocidad. Su valor también se suele determinar experimentalmente.

• Ejemplos de ecuaciones de velocidad de algunas reacciones químicas.

Reacción química	Ecuación de velocidad	Valor de m y n	Unidades de la cte. de velocidad
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$	$v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$	$m = n = 1$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HBr}(\text{g})$	$v = k'[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$	$m = 1; n = 1/2$	$\text{mol}^{-3/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$

1.3.1.- Orden de reacción

- Definiciones.

Orden de reacción respecto de un reactivo, es el exponente al que se eleva la concentración de éste en la ecuación de velocidad.

Orden global de reacción, es la suma de los exponentes a los que están elevadas las concentraciones de los reactivos en la ecuación de velocidad, es decir, es la suma de los órdenes de reacción respecto de los reactivos.

- Ejemplos

Reacción química	Ecuación de velocidad	Orden respecto de reactivos	Orden global de reacción
$H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$	$v = k[H_2][I_2]$	Orden 1 respecto del H_2 y del I_2	2
$H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2HBr(g)$	$v = k[H_2][Br_2]^{1/2}$	Orden 1 respecto del H_2 y $1/2$ respecto al Br_2	1,5
$NH_3(g) \rightarrow N_2(g) + 3H_2(g)$	$v = k[NH_3]^0 = k$	Orden 0 respecto del NH_3	0

Supón la reacción hipotética: $A(g) + B(g) \rightarrow 2C(g)$ cuya ecuación de velocidad es $v = k[A][B]^2$.

- a) Determina el orden de reacción respecto de cada reactivo y el orden global.
b) Si las concentraciones iniciales son $[A] = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y $[B] = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, deduce cómo afectará a la velocidad de reacción duplicar la concentración de uno de los reactivos, manteniendo constante el otro.

- a) Orden de reacción respecto a A = 1
Orden de reacción respecto a B = 2
Orden global de reacción = 3

- b) Veamos primero cómo afectará a la velocidad de reacción duplicar la [A] manteniendo constante la [B].

- Las condiciones iniciales son: $v = k[A][B]^2 = k \cdot 1 \cdot 1 = k$
- Si ahora $[A] = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, entonces $v' = k \cdot 2 \cdot 1 = 2k$, es decir, $v' = 2v$
- La velocidad se duplica. Como generalización podemos decir que cuando el orden de reacción de un reactivo es la unidad, al duplicar su concentración la velocidad de reacción se incrementa en un factor de 2.

Veamos ahora cómo afectará a la velocidad de reacción duplicar la [B] manteniendo constante la de A.

- Las condiciones iniciales son: $v = k[A][B]^2 = k \cdot 1 \cdot 1 = k$
- Si ahora $[B] = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, entonces $v' = k \cdot 1 \cdot 2^2 = 4k$, es decir, $v' = 4v$
- La velocidad se cuadruplica. Como generalización, si el orden de reacción de un reactivo es dos, al duplicar su concentración la velocidad de la reacción se incrementa en un factor de 4.

La velocidad de la reacción $A \rightarrow B + C$ vale $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ cuando la concentración inicial de A vale $0,35 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- a) Calcula el valor de la constante de velocidad, k, suponiendo que la reacción es de orden 1 respecto a A.
b) Calcula el valor de la constante de velocidad, k, suponiendo que la reacción es de orden 2 respecto a A.

- a) Si el orden de reacción respecto a A es 1, entonces: $v = k[A]$. Como conocemos v y [A]:

$$1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} = k \cdot 0,35 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}; \quad k = 0,046 \text{ s}^{-1}.$$

- b) Si el orden de reacción respecto a A es 2, entonces: $v = k[A]^2$. Por tanto,

$$1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} = k \cdot 0,35^2 \text{ mol}^2\cdot\text{L}^{-2}; \quad k = 0,131 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}.$$

La reacción $A(g) + B(g) \rightarrow C(g)$ tiene una ecuación de velocidad cuya expresión es $v = k[A][B]$. Calcula cuánto aumentará o disminuirá la velocidad de reacción en el supuesto de que se redujera a la mitad el volumen ocupado por los gases A y B.

Los reactivos son dos gases encerrados en el mismo recipiente de volumen V. Las concentraciones de estos gases serán:

$$[A]_0 = \frac{n_A}{V} \quad [B]_0 = \frac{n_B}{V}$$

La velocidad de reacción será en este caso: $v = k[A]_0[B]_0$.

Si el volumen que ocupan los gases se reduce a la mitad (V/2), las concentraciones se doblarán:

$$[A] = \frac{n_A}{V/2} = 2[A]_0 \quad [B] = \frac{n_B}{V/2} = 2[B]_0$$

Y la nueva velocidad de reacción será:

$$v' = k[A][B] = k \cdot 2 \cdot [A]_0 \cdot 2 \cdot [B]_0 = 4 \cdot v$$

luego, la velocidad de reacción se cuadruplica.

2.- TEORÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS.

• Justificación: para comprender mejor el concepto de velocidad de reacción química y los factores de los que depende se establece una teoría que permita explicar cómo se producen las reacciones químicas.

2.1.- Teoría de las colisiones

• **Hipótesis básica:** para que tenga lugar una reacción química se debe de dar un *choque efectivo* entre las partículas reactivas.

• Acerca del término **choque efectivo**: si cada choque entre partículas reactivas diera lugar a la reacción química las reacciones serían instantáneas ya que en los sistemas materiales el número ingente de partículas (moléculas o átomos) en continuo movimiento se están produciendo miles de millones de choques por segundo.

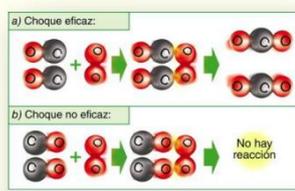
Por tanto, no todos los choques entre partículas reaccionantes dan lugar a reacción química, sólo unos pocos choques efectivos sí lo hacen.

• Factores que determinan el choque eficaz entre reactivos:

1º) **Energía cinética.** Las partículas deben tener la energía cinética suficiente. Recordar aquí que según la Teoría Cinético-Molecular (TCM) la velocidad de las partículas está relacionada con la temperatura. Así:

- Si dos moléculas chocan con la energía cinética suficiente se produce reacción química y la energía cinética se transforma en parte en energía vibratoria que provoca la rotura de enlaces químicos.
- Si la energía cinética no es suficiente se produce un rebote sin reacción química.

2º) **Orientación.** Aunque las partículas que chocan tengan la energía cinética mínima, no se produce reacción si la orientación del choque no es la adecuada. La figura siguiente ilustra este factor en la reacción de formación del dióxido de carbono a partir del monóxido de carbono y oxígeno.



2.2.- Teoría del complejo activado

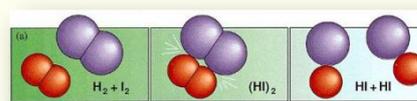
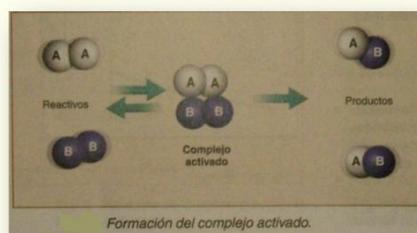
• Esta teoría se puede considerar una evolución de la teoría anterior. De hecho, todo lo mencionado en la teoría anterior es válido aquí.

• Novedad: durante el choque se produce una combinación intermedia entre las moléculas y/o átomos de las sustancias reactivas. Esta combinación intermedia, llamada *complejo activado* o *estado de transición*:

- ✓ Puede evolucionar para dar lugar a los productos (choque eficaz).
- ✓ Puede evolucionar para volver a dar los reactivos iniciales (choque ineficaz).

El complejo activado tiene una vida de corta duración y alta energía.

• Ejemplo general y particular:

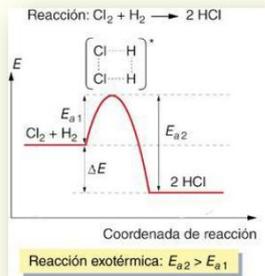


• Aspectos energéticos de la teoría del complejo activado.

- ✓ Energía de activación (E_a): es la energía adicional que deben absorber las moléculas que chocan para poder llegar a formar el complejo activado.

A mayor E_a , menor velocidad de reacción

- ✓ Diagrama de variación de la energía potencial en una reacción exotérmica (formación del cloruro de hidrógeno).



- E_{a1} es la energía absorbida por los reactivos en el choque para la formación del complejo activado. Al ser energía que se absorbe su valor es positivo.

- E_{a2} es la energía desprendida al desactivarse el complejo activado y formarse los productos. Al ser energía que se desprende, su valor es negativo.

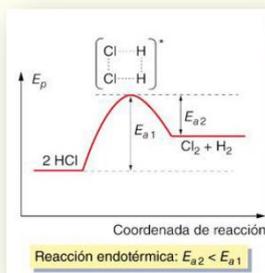
-Dado que $E_{a2} > E_{a1}$ (en valores absolutos), la energía neta intercambiada en la reacción será (en valor absoluto):

$$|\Delta E| = |E_{a2}| - |E_{a1}|$$

Pero su signo será *negativo* ya que, como se ha dicho, se desprende más energía (E_{a2}) de la que se absorbe (E_{a1}). Esta

energía se manifiesta mediante una variación de entalpía negativa ($\Delta H < 0$) si la reacción es a presión constante.

- ✓ Diagrama de la variación de energía potencial en una reacción endotérmica (descomposición del cloruro de hidrógeno).



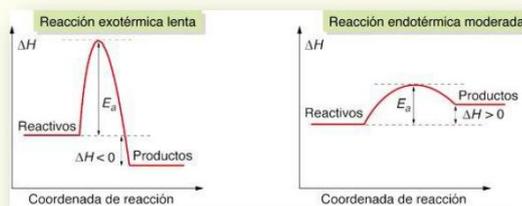
-El significado de E_{a1} y E_{a2} es el mismo que en el caso anterior.

-Dado que $E_{a2} < E_{a1}$ (en valores absolutos), la energía neta intercambiada en la reacción será (en valor absoluto):

$$|\Delta E| = |E_{a1}| - |E_{a2}|$$

Su signo será *mayor positivo* ya que se absorbe más energía (E_{a1}) de la que se desprende (E_{a2}). Esta energía se manifiesta mediante una variación de entalpía positiva ($\Delta H > 0$) si la reacción es a presión constante.

- Esta teoría permite explicar muy bien el motivo por el cual algunas reacciones necesitan de un pequeño aporte de energía para que ya transcurran con rapidez, por ejemplo, las combustiones de hidrocarburos.
- También puede explicar el hecho de procesos exotérmicos cuya reacción sea lenta (el salto energético debido a la energía de activación es muy elevado) y procesos endotérmicos con velocidad de reacción relativamente alta (energía de activación fácil de conseguir por los reactivos).



La reacción de síntesis del yoduro de hidrógeno a partir de sus elementos puede expresarse según se ve en la figura de la página 6. La reacción desprende 12,54 kJ por cada mol de H₂ y de I₂ que reaccionan; sin embargo, para que tenga lugar la reacción es preciso que los reactivos absorban una energía previa de 170,54 kJ. Representa un diagrama de energía potencial para dicha reacción haciendo constar en él los datos anteriores.



3.- FACTORES QUE INFLUYEN EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

La velocidad de reacción depende de los siguientes factores:

- ✓ Naturaleza de las sustancias
- ✓ Estado físico de los reactivos
- ✓ Superficie de contacto o grado de pulverización (en el caso de sólidos)
- ✓ Concentración de los reactivos
- ✓ Temperatura
- ✓ Presencia de catalizadores

Veremos algunos de ellos.

• *Estado físico de los reactivos.*

Cuando los reactivos se encuentran en estado gaseoso o en disolución las reacciones son más rápidas que si se encuentran en estado líquido o sólido.

En las reacciones heterogéneas la velocidad dependerá de la superficie de contacto entre ambas fases, siendo mayor cuanto mayor es el grado de pulverización.

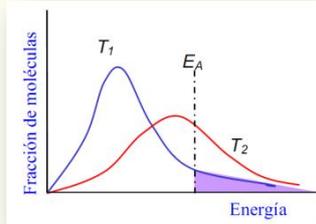
• *Concentración de los reactivos.*

En la ecuación de velocidad ya se puede observar la influencia que tienen los reactivos (o al menos uno de ellos) en la velocidad de reacción. En general, al aumentar la concentración de éstos se produce con mayor facilidad el choque entre moléculas y aumenta la velocidad.

• *Temperatura (ecuación de Arrhenius).*

La constante de velocidad, y por tanto la velocidad de reacción, aumenta si aumenta la temperatura, porque la fracción de moléculas que sobrepasan la energía de activación es mayor. En la

figura adjunta se puede ver que a T_2 hay un porcentaje mayor de moléculas con energía suficiente para producir la reacción (área sombreada).



La variación de la constante de velocidad con la temperatura viene recogida en la ecuación de Arrhenius:

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

donde k es la constante de velocidad.

A es una constante cuyas unidades son las mismas que las de k (factor de proporcionalidad que tiene en cuenta la frecuencia de las colisiones en la reacción).

T es la temperatura absoluta.

R es la constante de los gases.

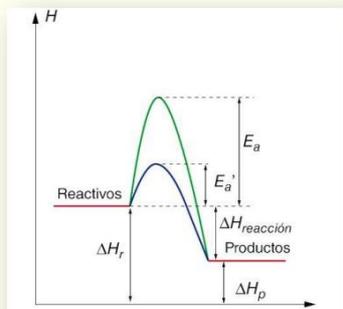
La ecuación se expresa normalmente de forma logarítmica para así poder calcular E_a a partir de la ecuación de la recta que surge en dicha ecuación:

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

- **Catalizadores.**

El uso de ciertas sustancias denominadas catalizadores es un procedimiento que permite influir en la velocidad de reacción.

Un catalizador es una sustancia que, estando presente en una reacción química, produce una variación de su velocidad sin ser consumida durante el transcurso de la reacción.



E_a = energía de activación sin catalizador
 E_a' = energía de activación con catalizador
 $\Delta H_R = \Delta H_P - \Delta H_r = \text{constante}$

Los catalizadores pueden ser:

-*Positivos*: hacen que la velocidad de reacción aumente pues consiguen que la E_a disminuya respecto de su valor sin la presencia de catalizador (figura adjunta).

-*Negativos*, o inhibidores, hacen que la velocidad de reacción disminuya pues consiguen que la E_a aumente. En la industria alimentaria son muy utilizados, son los aditivos que se añaden para retardar o impedir que las reacciones puedan alterar los alimentos.

Los catalizadores también pueden ser:

-*Homogéneos* (catálisis homogénea), cuando se presentan en la misma fase que los reactivos. En las catálisis homogéneas entre gases el catalizador es un gas; en las reacciones entre líquidos el catalizador puede ser un líquido o un sólido disuelto.

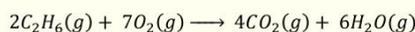
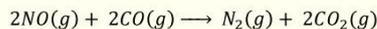
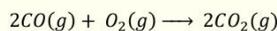
-*Heterogéneos* (catálisis heterogénea o de contacto), cuando se presentan en distinta fase. Suelen ser sólidos que actúan en reacciones entre gases o entre líquidos, muy utilizados en la industria para la obtención de muchos productos.

Aunque los catalizadores participan de algún modo en reacciones intermedias (formación de complejos activados), finalmente quedan inalterados, por lo que no constan como reactivos ni como productos en la ecuación estequiométrica.

Curiosidades:

-Las enzimas son proteínas cuya función es catalizar reacciones bioquímicas específicas en el metabolismo de los seres vivos (son catalizadores eficaces y específicos).

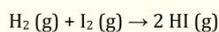
-En los catalizadores de los coches suele haber una mezcla de Pt y Rh sobre las que se producen las siguientes reacciones:



De esta manera se consigue eliminar los gases tóxicos (CO y NO) y los hidrocarburos que no se han quemado del todo (C₂O₆).

4.- MECANISMOS DE REACCIÓN

La reacción:



cuya ecuación de velocidad tiene la forma: $v = k [H_2][I_2]$, es una reacción elemental (que sucede en una sola etapa). Para que suceda es necesario el choque de dos moléculas (una de H₂ y otra de I₂). Se dice que es una reacción "bimolecular" o de molecularidad 2.

Se llama molecularidad al número de moléculas de reactivos que colisionan simultáneamente para formar el complejo activado en una reacción elemental.

Se trata de un número entero y positivo. Así hablamos de reacciones unimoleculares, bimoleculares, trimoleculares, etc.... Generalmente, en reacciones elementales, coincide con el orden de reacción. Sin embargo, existen casos en los que no coinciden, como las reacciones de hidrólisis en las que interviene una molécula de agua ya que al ser la concentración de agua, [H₂O], prácticamente constante la velocidad es independiente de ésta.

Es raro que una reacción intervenga más de tres moléculas, pues es muy poco probable que choquen entre sí simultáneamente con la energía y orientación adecuadas. Por dicha razón, la mayoría de las reacciones suceden en etapas. El conjunto de estas etapas se conoce como "mecanismo de la reacción". Las sustancias que van apareciendo y que no son los productos finales se conocen como "intermedios de reacción". En estos casos la velocidad de la reacción dependerá de las sustancias que reaccionen en la etapa más lenta.

Ejemplo de mecanismo de reacción:

La reacción siguiente: $\text{NO}_2 (\text{g}) + \text{CO} (\text{g}) \rightarrow \text{NO} (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g})$ sucede en dos etapas:

- 1ª etapa (lenta): $2 \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_3$
- 2ª etapa (rápida): $\text{NO}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CO}_2$

La reacción global es la suma de las dos. NO_3 es un "intermedio de reacción". Como en la etapa lenta intervienen dos moléculas de NO_2 ,

$$v = k[\text{NO}_2]^2$$

2. Ideas y conceptos de la Cinética Química

La Cinética Química es la parte de la Química que se encarga de estudiar las velocidades de las reacciones químicas y de los diferentes mecanismos por los que tienen lugar los procesos físico-químicos. La Termodinámica nos indica si una reacción puede producirse, si es espontánea y desprende o absorbe energía, mientras que la Cinética nos da información acerca de la velocidad con la que tiene lugar. El estudio de la Cinética permite comprender la relación entre velocidad de reacción y las diferentes variables que intervienen en la misma. El concepto fundamental de este tema es pues el concepto de "velocidad de reacción".

2.1. Velocidad de reacción

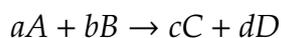
La velocidad de un proceso químico se define como el cambio o variación de la concentración de reactivos o productos respecto al tiempo. Más precisamente, la velocidad instantánea de reacción sería el ritmo de cambio de la concentración respecto del tiempo. Matemáticamente, a nivel de incrementos y diferencial, este concepto se define como

$$v_R = \frac{\Delta [X]}{\Delta t}$$

o bien como

$$v_R = \frac{d[X]}{dt}$$

en donde $[X]$ es la concentración de X en mol/L o molar M . En una reacción arbitraria, en principio, hay diferentes velocidades de los diferentes reactivos y productos. Para dos reactivos y dos productos, escribimos



y las velocidades parciales de reactivos y productos como

$$v_A = \frac{\Delta [A]}{\Delta t}$$

$$v_B = \frac{\Delta [B]}{\Delta t}$$

$$v_C = \frac{\Delta [C]}{\Delta t}$$

$$v_D = \frac{\Delta [D]}{\Delta t}$$

o bien en general

$$v_i = \frac{\Delta [X_i]}{\Delta t}$$

Las velocidades diferenciales parciales serían

$$v_A = \frac{d[A]}{dt}$$

$$v_B = \frac{d[B]}{dt}$$

$$v_C = \frac{d[C]}{dt}$$

$$v_D = \frac{d[D]}{dt}$$

Para una reacción con 4 componentes (aunque puede fácilmente generalizarse a una reacción con cualquier cantidad de reactivos o productos), se tiene una definición unificada de velocidad de reacción con ayuda de la estequiometría. Se define velocidad de reacción normalizada como el número:

$$v_R = -\frac{1}{a} \frac{\Delta [A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta [B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta [C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta [D]}{\Delta t}$$

o bien, a nivel diferencial,

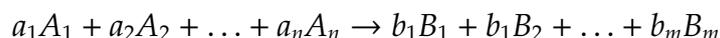
$$v_R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

En las anteriores expresiones, el signo menos de las velocidades de los reactivos se debe a que su concentración va disminuyendo según transcurre

la reacción, por lo que su concentración disminuirá, y para hacer dicha variación positiva, se introduce un signo negativo que normaliza su valor al valor de las velocidades de los productos. Es importante recordar que las derivadas son pendientes de las rectas tangentes a las curvas (en este caso a la concentración). Las unidades de la velocidad de reacción serán

$$[v_R] = M/s = Ms^{-1} = mol/Ls = mol \cdot L^{-1}s^{-1}$$

La reacción más general posible en términos cinéticos es

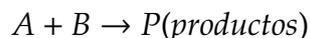


2.2. Ecuaciones de velocidad

A la ecuación que liga o relaciona la velocidad de reacción con las diferentes variables que influyen en la reacción se la denomina ecuación cinética (o también ecuación de velocidad, ley de velocidad o ley cinética). En el caso de reacciones homogéneas, las variables que modifican la velocidad de reacción son: concentración de reactivos y productos, temperatura y presencia de catalizadores (sustancias que sólo modifican la velocidad y no intervienen en la reacción). La ecuación cinética es una relación funcional del siguiente tipo:

$$v = f([X_i], T, \text{catalizadores})$$

Experimentalmente, se omprueba que la velocidad de reacción disminuye a medida que se agotan los reactivos y aumentan los productos. La forma funcional más sencilla que expresa la dependencia funcional de proporcionalidad directa entre temperatura, concentraciones para una reacción del tipo:



es

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

Para una reacción aún más general de tipo



se tiene que la ecuación cinética es

$$v = k \prod_{i=1}^n [X_i]^{\alpha_i} = k [X_1]^{\alpha_1} [X_2]^{\alpha_2} \dots [X_n]^{\alpha_n}$$

y donde k es la denominada constante de velocidad, y los diferentes α_i , $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ son los órdenes parciales. El orden total o global de la reacción es la suma de todos los órdenes parciales, es decir,

$$\alpha(\text{total}) = \sum_{i=1}^n \alpha_i = \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n$$

Es importante destacar que los órdenes parciales NO tienen por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos de la reacción, dado que la ecuación cinética es de origen eminentemente empírico. Si los órdenes parciales de los reactivos coinciden con los coeficientes estequiométricos, veremos que estas ecuaciones se denominan "elementales", ya que pueden interpretarse como mecanismos microscópicos de reacción. Para calcular los órdenes parciales es necesario recurrir a diferentes experimentos o usar escalas logarítmicas en la representación de la velocidad de reacción en función de cada reactivo. Reacciones particularmente útiles y frecuentes son las reacciones de orden cero, uno y dos. Para un reactivo solo, se escriben sus respectivas ecuaciones cinéticas de la forma siguiente:

Reacción de orden cero: $v = k[A]^0 = k$ o bien $v = k$

Reacción de orden uno: $v = k[A]$

Reacción de orden dos: $v = k[A]^2$

Las unidades de la constante de velocidad dependen de la cinética que tengamos. Para la de orden cero, $[k] = [v] = M/s = \text{mol}/Ls = \text{mol}L^{-1}s^{-1}$. En cambio, para la de orden uno, despejando se obtiene que $[k] = s^{-1}$. Para la de segundo orden con un solo reactivo, se deduce que $[k] = L/\text{mols} = L\text{mol}^{-1}s^{-1}$. Más generalmente, para una reacción de orden α y un solo reactivo ($A \rightarrow P$), la constante de velocidad tendrá unidades

$$[k] = \text{mol}/Ls / (\text{mol}^\alpha / L^\alpha) = \text{mol}^{1-\alpha} L^{\alpha-1} s^{-1} = M^{1-\alpha} s^{-1}$$

Esta fórmula también vale para la reacción de varios reactivos, y α sería entonces el orden total de reacción, por lo que es un resultado general. Nótese que las unidades de la velocidad no cambian, pero sí las de las constantes de velocidad según la cinética particular.

Velocidad de reacción: concepto

	tiempo (s)	[H ₂ O ₂] (M)	[H ₂ O] (M)	[O ₂] (M)
$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$	0	2,32	0	0
	400	1,72	0,60	0,30

En ese intervalo de tiempo:

velocidad de desaparición de H₂O₂: $-\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = -\frac{(1,72-2,32) \text{ M}}{400 \text{ s}} = 0,0015 \text{ M/s}$
 (cada segundo que pasa, su concentración disminuye 0,0015 mol/l)

velocidad de formación de H₂O: $\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t} = \frac{(0,60-0) \text{ M}}{400 \text{ s}} = 0,0015 \text{ M/s}$
 (cada segundo que pasa, su concentración aumenta 0,0015 mol/l)

velocidad de formación de O₂: $\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{(0,30-0) \text{ M}}{400 \text{ s}} = 0,00075 \text{ M/s}$
 (cada segundo que pasa, su concentración aumenta 0,00075 mol/l)

¿Una velocidad de reacción cuyo valor no dependa del compuesto de referencia?

Velocidad de reacción: concepto

	tiempo (s)	[H ₂ O ₂] (M)	[H ₂ O] (M)	[O ₂] (M)
$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$	0	2,32	0	0
	400	1,72	0,60	0,30

En ese intervalo de tiempo:

velocidad de reacción: $-\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t} = \frac{1}{1/2} \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$
 $-\frac{(1,72-2,32) \text{ M}}{400 \text{ s}} = \frac{(0,60-0) \text{ M}}{400 \text{ s}} = \frac{1}{1/2} \frac{(0,30-0) \text{ M}}{400 \text{ s}}$
 0,0015 M/s = 0,0015 M/s = 0,0015 M/s

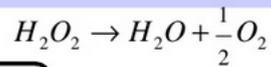
cada segundo que pasa:

la concentración de H₂O₂ **disminuye 1** x 0,0015 mol/l

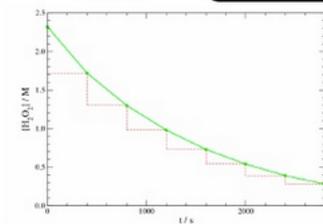
la concentración de H₂O **aumenta 1** x 0,0015 mol/l

la concentración de O₂ **aumenta 1/2** x 0,0015 mol/l

Velocidad de reacción: medida



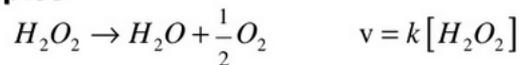
tiempo (s)	[H ₂ O ₂] (M)	Δt (s)	Δ[H ₂ O ₂] (M)	v (M/s)
0	2,32	400	-0,60	0,0015
400	1,72	400	-0,42	0,0011
800	1,30	400	-0,32	0,00080
1200	0,98	400	-0,25	0,00063
1600	0,73	400	-0,19	0,00048
2000	0,54	400	-0,15	0,00038
2400	0,39	400	-0,11	0,00028
2800	0,28			



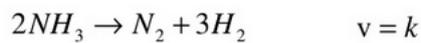
Ecuación cinética

$$v = k[H_2O_2]$$

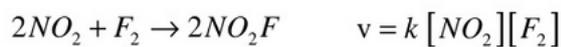
Ejemplos



- el orden con respecto a H_2O_2 es 1; el orden global es 1
- reacción de primer orden respecto a H_2O_2 y de primer orden global



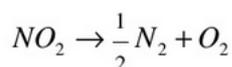
- el orden con respecto a NH_3 es 0; el orden global es 0
- reacción de orden cero global y con respecto a NH_3



- el orden con respecto a NO_2 es 1 y con respecto a F_2 es 1; el orden global es 2
- reacción total de segundo orden y de primer orden con respecto a NO_2 y a F_2

Ejemplo: A 600 K, la descomposición del NO_2 es de segundo orden, con una velocidad de $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ cuando la concentración de NO_2 es 0,080 M.

- Éscribe la ecuación de velocidad.
- Calcula la constante de velocidad. ¿Cuáles son sus unidades?
- ¿Cuál será la velocidad cuando la concentración de NO_2 sea 0,020 M?



$$v = k [\text{NO}_2]^2$$

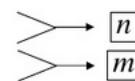
$$k = \frac{v}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{2,0 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}}{0,080^2 \text{ M}^2} = 0,31 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} = 0,31 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$$

$$v = k [\text{NO}_2]^2 = 0,31 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} (0,020 \text{ M})^2 = 1,2 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$$

Ejemplo: $2\text{HgCl}_2(ac) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(ac) \rightarrow 2\text{Cl}^-(ac) + 2\text{CO}_2(g) + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)$

$$v = k [\text{HgCl}_2]^m [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^n$$

Expto.	$[\text{HgCl}_2] / \text{M}$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] / \text{M}$	$v_{\text{inicial}} / \text{M min}^{-1}$
1	0,105	0,15	$1,78 \times 10^{-5}$
2	0,105	0,30	$7,12 \times 10^{-5}$
3	0,0525	0,30	$3,56 \times 10^{-5}$



$$\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{[\text{HgCl}_2]_2}{[\text{HgCl}_2]_1} \right)^m \left(\frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1} \right)^n = \left(\frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1} \right)^n \quad \frac{7,12}{1,78} = \left(\frac{0,30}{0,15} \right)^n \quad 4,00 = 2,0^n \quad \boxed{n = 2}$$

$$\frac{v_2}{v_3} = \left(\frac{[\text{HgCl}_2]_2}{[\text{HgCl}_2]_3} \right)^m \left(\frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3} \right)^n = \left(\frac{[\text{HgCl}_2]_2}{[\text{HgCl}_2]_3} \right)^m \quad \frac{7,12}{3,56} = \left(\frac{0,105}{0,0525} \right)^m \quad 2,00 = 2,00^m \quad \boxed{m = 1}$$

$$k = \frac{v_1}{[\text{HgCl}_2]_1 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1^2} = \frac{1,78 \times 10^{-5} \text{ M min}^{-1}}{0,105 \text{ M} (0,15 \text{ M})^2} \quad \boxed{k = 7,5 \times 10^{-3} \text{ M}^{-2} \text{ min}^{-1}}$$

2.3. Concentraciones de reactivos. Períodos de semirreacción

El período de semirreacción ($T_{1/2}$) es el tiempo que transcurre hasta que la concentración de uno de los reactivos se ha reducido a la mitad de su valor. Se mide en segundos (u otra unidad de tiempo reconocida por el S.I.). Las relaciones de la concentración de los reactivos cambia en función del tiempo Y del tipo de cinética. Vamos a concentrarnos en procesos de un solo reactivo $A \rightarrow P$ y diferentes cinéticas.

Reacción de orden cero. Para esta clase de reacciones, la característica fundamental es que la velocidad permanece constante. Es decir, se tiene que

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

Podemos integrar fácilmente esta ecuación de velocidad

$$\begin{aligned} -d[A] &= kdt \\ -\int_0^f d[A] &= \int_0^t dt \\ [A]_0 - [A]_f &= k\Delta t \end{aligned}$$

es decir

$$\boxed{[A]_f = [A](t) = [A]_0 - k\Delta t}$$

El período de semirreacción para estas reacciones sale

$$[A]_f = [A]_0 / 2 = [A]_0 - kT_{1/2}$$

Es decir, para la cinética de orden cero, se tiene que

$$\boxed{T_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}}$$

Reacción de orden uno. En estas reacciones, tenemos

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

Como hemos hecho antes, integramos:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{[A]} &= kdt \\ -\int_0^f \frac{d[A]}{[A]} &= \int_0^t kdt \\ k\Delta t &= \ln [A]_0 - \ln [A]_f \\ \ln [A]_f &= \ln [A]_0 - k\Delta t \end{aligned}$$

o bien

$$\boxed{[A]_f = [A](t) = [A]_0 e^{-k\Delta t}}$$

En este caso, el período de semirreacción es igual a

$$[A]_f = [A]_0 / 2 = [A]_0 e^{-kT_{1/2}}$$

de donde despejando sale que para la cinética de primer orden el período de semirreacción no depende de la concentración inicial, sino que es función exclusiva de la constante de velocidad

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \approx \frac{0.693}{k}$$

Reacción de orden 2. En estas reacciones, tenemos

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

Como hemos hecho antes, integramos:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{[A]^2} &= kdt \\ -\int_0^f \frac{d[A]}{[A]^2} &= \int_0^t kdt \\ k\Delta t &= \frac{1}{[A]_f} - \frac{1}{[A]_0} \end{aligned}$$

o bien

$$\frac{1}{[A]_f(t)} = \frac{1}{[A]_f}(t) = \frac{1}{[A]_0} + k\Delta t$$

En este caso, el período de semirreacción es igual a

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

de donde despejando sale que para la cinética de segundo orden el período de semirreacción depende de la concentración inicial y de la constante de velocidad (como en la de orden cero, pero con una dependencia diferente):

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

Reacción de orden N (con $N \neq 1$). Para una ecuación cinética de orden N diferente a uno, se puede obtener también la dependencia de la concentración temporal y el período de semirreacción en forma general. Para las concentraciones, integramos la cinética de orden N:

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

Como hemos hecho antes, integramos:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{[A]^N} &= kdt \\ -\int_0^f \frac{d[A]}{[A]^N} &= \int_0^t kdt \\ k\Delta t &= \frac{[A]_f^{-N+1}}{N-1} - \frac{[A]_0^{-N+1}}{N-1} \end{aligned}$$

o bien

$$\boxed{[A]_f^{-N+1}(t) = [A]_0^{-N+1} + k(N-1)\Delta t}$$

En este caso, el período de semirreacción es igual a

$$[A]_f^{-N+1} = \left(\frac{[A]_0}{2}\right)^{-N+1} = [A]_0^{-N+1} + k(N-1)T_{1/2}$$

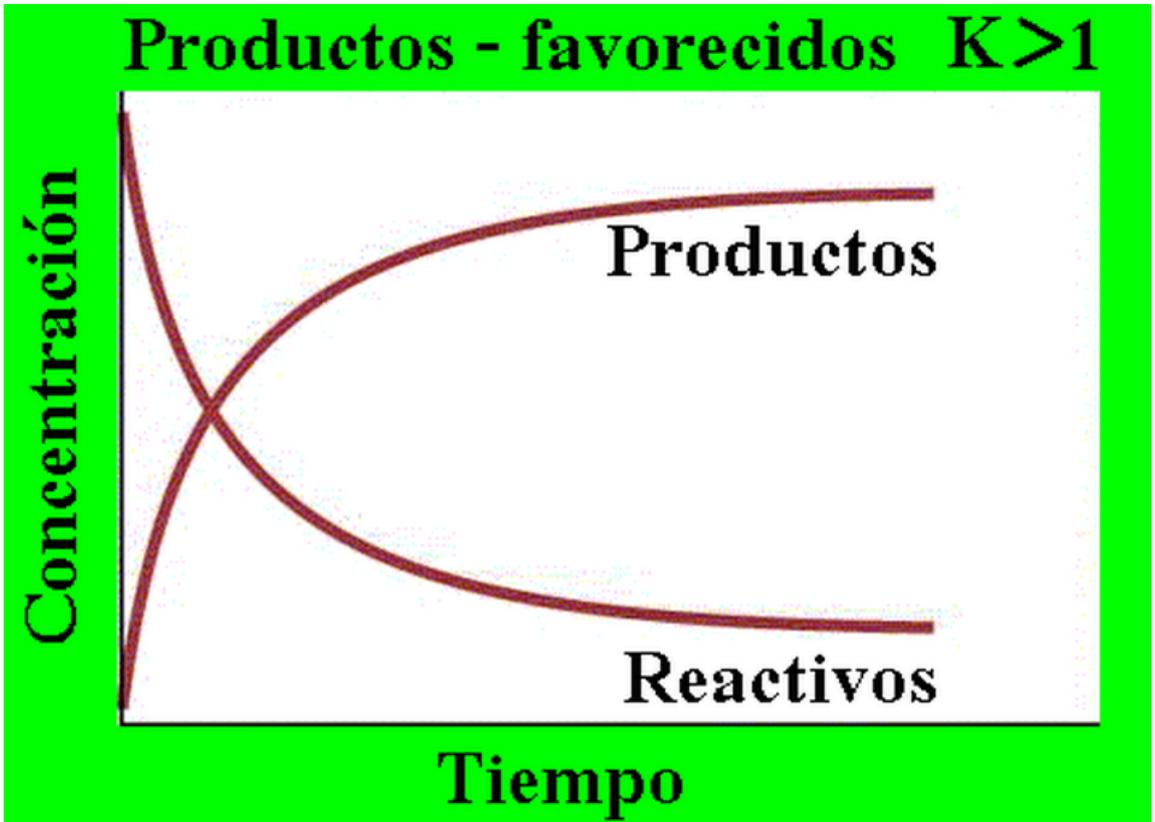
de donde sale la expresión para la el período de semirreacción para la cinética de orden N ($N \neq 1$):

$$\boxed{T_{1/2} = \frac{(2^{N-1} - 1)[A]_0^{-N+1}}{(N-1)k}}$$

Observación: Esta fórmula vale de hecho también para la cinética de orden $N=1$, pero hay que aplicar correctamente la regla de L'Hospital para eliminar la indeterminación asociada a la misma.

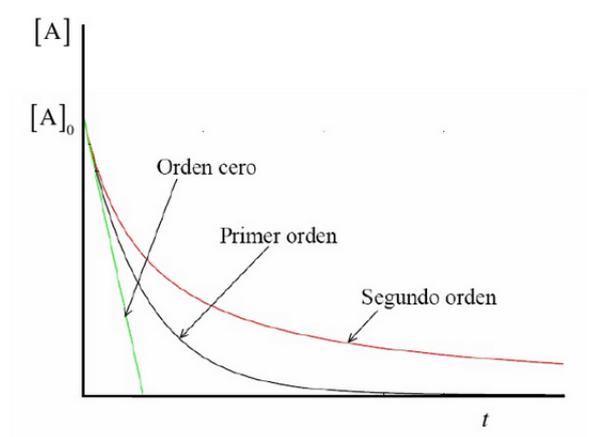
2.4. Diagramas de concentración. Ejemplos

En una reacción química las concentraciones (velocidades) de las concentraciones de reactivos y productos evoluciona:



La representación gráfica comparada de las concentraciones de una reacción con un solo reactivo para las cinéticas de orden cero, uno y dos es como sigue:

Concentración - tiempo



Para la cinética de orden cero, una representación lineal es suficiente:

Caso: descomposición de un solo reactivo

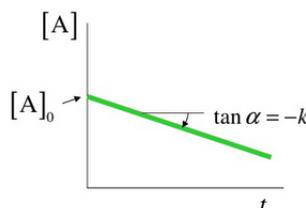


$$v = k$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k; \quad d[A] = -k dt; \quad \int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -k \int_{t=0}^{t=t} dt;$$

$$[A]_t - [A]_0 = -k(t-0) \quad \boxed{[A] = [A]_0 - k t}$$

- El gráfico concentración - tiempo es una recta de pendiente negativa
 - el valor absoluto de la pendiente es la constante de velocidad



Para la cinética de orden uno se prefiere una representación logarítmica:

Caso: descomposición de un solo reactivo

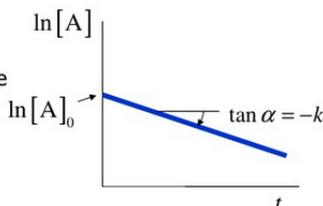


$$v = k [A]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]; \quad \frac{1}{[A]} d[A] = -k dt; \quad \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{1}{[A]} d[A] = -k \int_{t=0}^{t=t} dt;$$

$$\ln [A]_t - \ln [A]_0 = -k(t-0); \quad \boxed{\ln [A] = \ln [A]_0 - k t} \quad [A] = [A]_0 e^{-k t}$$

- El gráfico logaritmo natural de concentración - tiempo es una recta de pendiente negativa
 - el valor absoluto de la pendiente es la constante de velocidad



ca:

Para la cinética de orden dos se prefiere una representación hiperbólica:

Caso: descomposición de un solo reactivo

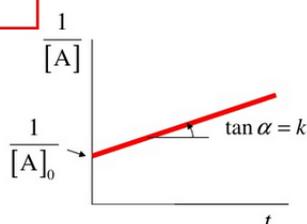


$$v = k [A]^2$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^2; \quad \frac{1}{[A]^2} d[A] = -k dt; \quad \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{1}{[A]^2} d[A] = -k \int_{t=0}^{t=t} dt;$$

$$-\frac{1}{[A]_t} + \frac{1}{[A]_0} = -k(t-0); \quad \boxed{\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k t}$$

- El gráfico inverso de concentración - tiempo es una recta de pendiente positiva
 - la pendiente es la constante de velocidad



Unos ejemplos con las cinéticas de estos 3 tipos son los siguientes ejercicios:

Ejemplo: La descomposición del compuesto A sigue una cinética de **orden cero** con $k=1,0 \times 10^{-5} \text{ M/s}$. Si se parte de una concentración inicial de A 1,000M, calcula: a) la concentración molar de A al cabo de 12 h de descomposición, b) el tiempo necesario para que la concentración sea 0,200M, c) la vida media

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

$$[A] = 1,000M - 1,0 \times 10^{-5} M s^{-1} \times 12 \times 3600 s = (1,000 - 0,43)M = 0,57M$$

$$t = \frac{[A]_0 - [A]}{k} = \frac{(1,000 - 0,200)M}{1,0 \times 10^{-5} M s^{-1}} = 8,0 \times 10^4 s = 22 h$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} = \frac{1,000M}{2 \times 1,0 \times 10^{-5} M s^{-1}} = 5,0 \times 10^4 s = 14 h$$

Ejemplo: La descomposición del compuesto A sigue una cinética de **primer orden** con $k=1,0 \times 10^{-5} s^{-1}$. Si se parte de una concentración inicial de A 1,000M, calcula: a) la concentración molar de A al cabo de 12 h de descomposición, b) el tiempo necesario para que la concentración sea 0,200M, c) la vida media

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - k t$$

$$\ln [A] = \ln 1,000 - 1,0 \times 10^{-5} s^{-1} \times 12 \times 3600 s = -0,432; [A] = e^{-0,432} M = 0,65M$$

$$t = \frac{\ln [A]_0 - \ln [A]}{k} = \frac{\ln 1,000 - \ln 0,200}{1,0 \times 10^{-5} s^{-1}} = 1,6 \times 10^5 s = 45 h$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{1,0 \times 10^{-5} s^{-1}} = 6,9 \times 10^4 s = 19 h$$

Ejemplo: La descomposición del compuesto A sigue una cinética de **segundo orden** con $k=1,0 \times 10^{-5} M^{-1}s^{-1}$. Si se parte de una concentración inicial de A 1,000M, calcula: a) la concentración molar de A al cabo de 12 h de descomposición, b) el tiempo necesario para que la concentración sea 0,200M, c) la vida media

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

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{1,000M} + 1,0 \times 10^{-5} M^{-1}s^{-1} \times 12 \times 3600 s = 1,43 M^{-1}; [A] = 0,70M$$

$$t = \frac{1/[A] - 1/[A]_0}{k} = \frac{(1/0,200 - 1/1,000)M^{-1}}{1,0 \times 10^{-5} M^{-1}s^{-1}} = 4,0 \times 10^5 s = 110 h$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} = \frac{1}{1,0 \times 10^{-5} M^{-1}s^{-1} \times 1,000M} = 1,0 \times 10^5 s = 28 h$$

2.5. Teoría de colisiones. Teoría del complejo activado

Teoría de colisiones. Las moléculas chocan o colisionan entre sí para producir las reacciones químicas. Las reacciones químicas son reordenaciones de los enlaces químicos, en número y tipo. No todas las colisiones sin embargo son igual de efectivas. Sólo los choques producidos con la orientación adecuada y la energía cinética suficiente permiten romper enlaces y permitir la formación de nuevas uniones químicas. La energía mínima para que el choque debilite los enlaces químicos y tenga lugar la reacción química se llama energía de activación E_a . En resumen, para que el choque sea eficaz necesita energía cinética mínima y orientación adecuada.

Colisión no reactiva: insuficiente energía cinética



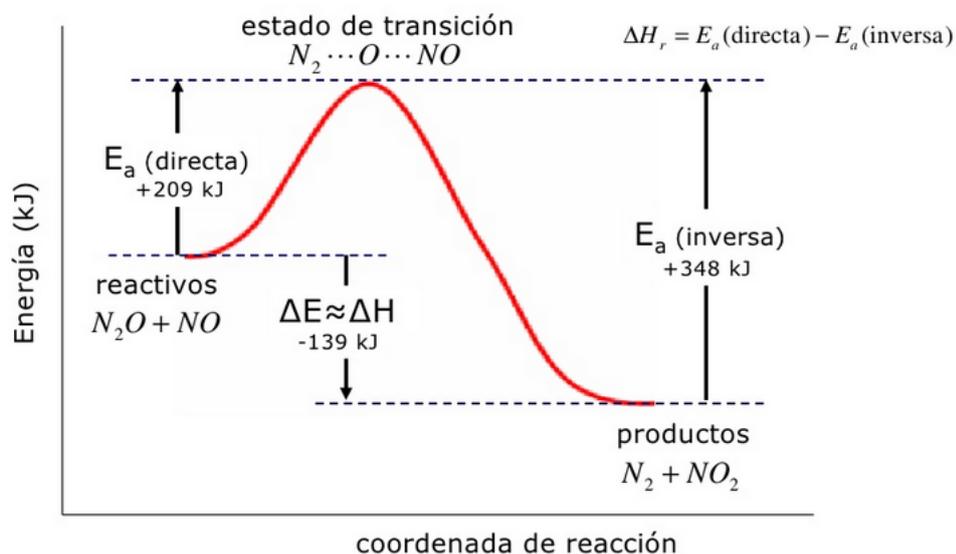
Colisión reactiva: suficiente energía cinética y orientación adecuada



Colisión no reactiva: suficiente energía cinética pero orientación inadecuada



Teoría del estado de transición o complejo activado. Experimentalmente se sabe que cuando las reacciones químicas se producen, se forma un agregado o complejo molecular donde los enlaces de los reactivos han empezado a romperse y los enlaces de los productos a formarse. Este estado se llama complejo activado o estado transitorio/de transición (steady state) y tiene una vida generalmente breve. Es "metaestable". Lo que determina si una reacción será rápida o lenta es la energía de activación, o energía necesaria para alcanzar este estado transitorio, cuya formación no sólo necesita una determinada cantidad de energía sino también la orientación adecuada.

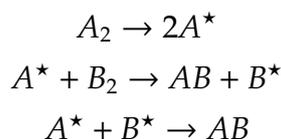


2.6. Mecanismos de reacción

La sucesión de etapas elementales o procesos básicos que explican el modo en que los reactivos se transforman en productos se denomina **mecanismo de reacción** o simplemente **mecanismo** (en contexto de la Química).

En las reacciones elementales, y sólo en ellas, se denomina molecularidad al número de moléculas que intervienen en el proceso. Ejemplo: $A + B \rightarrow P$, con ecuación cinética $v = k[A][B]$. Esta reacción es elemental y de molecularidad igual a 2 (igual también al orden global de reacción).

Sin embargo, no tiene por qué coincidir la molecularidad de la reacción con el orden global debido a la cinética que poseamos. Por ejemplo, con la reacción $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ y cinética $v = k[A_2]$, tenemos una reacción de primer orden y no es elemental al no coincidir con la estequiometría. Un posible mecanismo de esta última reacción sería el especificado por los siguientes subprocesos:



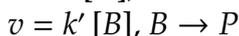
La suma de estas tres subreacciones produce la reacción total $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ y es un mecanismo posible de la misma. Los asteriscos/estrellas corresponden a productos intermedios o estados de transición (complejos

activados) no observados. Para confirmar que es el mecanismo correcto, habría que comprobar que la ecuación cinética deducida a partir de sus subprocesos produce la mencionada anteriormente. En general, la velocidad de un proceso químico viene determinada por la etapa más lenta, también llamada etapa limitante, de todas las que integran el mecanismo de reacción.

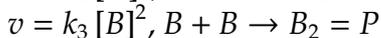
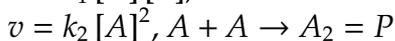
La mayoría de las reacciones químicas (elementales) son unimoleculares o bimoleculares. Hay pocos casos de reacciones elementales de orden 3, dado que es difícil que se dé un choque eficaz entre 3 moléculas de forma simultánea. Los productos intermedios de los mecanismos no aparecen en los productos finales. El estudio de los procesos que dan lugar a los diferentes mecanismos de reacción es todo un arte y requiere aparte del estudio de la cinética un detallado conocimiento de la naturaleza química de las diferentes especies químicas involucradas, su subestructura y sus tipos de interacción. Es necesario un número elevado de técnicas experimentales e instrumentos precisos para determinar de forma clara y concluyente un mecanismo de reacción.

Dependiendo del número de moléculas en el mecanismo (reacción elemental), estos se clasifican en unimoleculares, bimoleculares, termoleculares, . . . Los más frecuentes son los unimoleculares y los bimoleculares. Así, para una reacción de tipo con dos reactivos se tiene que serán mecanismos:

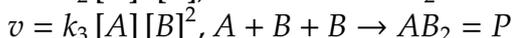
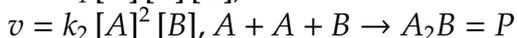
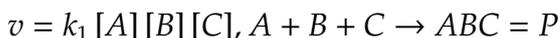
Unimolecular:



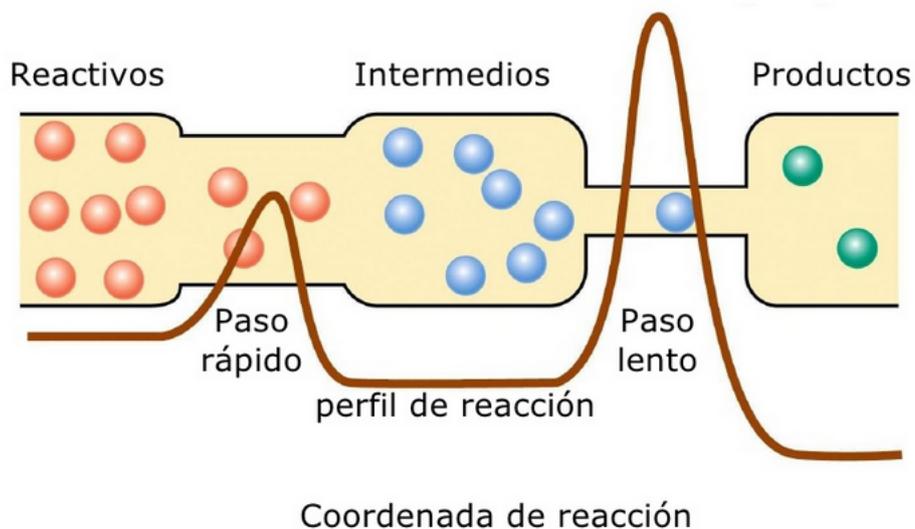
Bimolecular:



Termolecular:

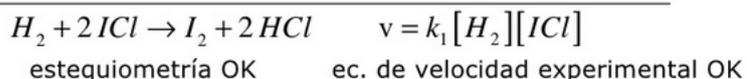
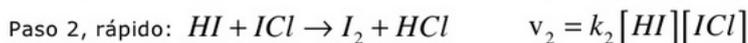


- **Mecanismo de reacción:** serie de procesos elementales que da lugar a una reacción global
 - debe ser consistente con la estequiometría de la reacción global o neta
 - debe ser consistente con la ecuación de velocidad experimental
- **Procesos elementales:** transformaciones químicas por las que, en una sola etapa, se reagrupan los átomos de una o varias moléculas
 - (Molecularidad: número de moléculas involucradas en la formación del estado de transición en un proceso elemental)
 - Los PE suelen ser unimoleculares o bimoleculares (un choque efectivo de tres o más moléculas es altamente improbable)
 - A diferencia de lo que ocurre con la reacción global, en la ecuación de velocidad de los PE, los exponentes de las concentraciones son los mismos que los coeficientes estequiométricos
 - Existen especies químicas intermedias, que no son reactivos ni productos, que se producen en un proceso elemental y se consumen en otro. Éstas no pueden aparecer en la ecuación de velocidad global.
 - Si un PE transcurre mucho más lento que los demás, él constituye la **etapa determinante de la velocidad de la reacción global**

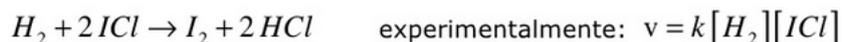




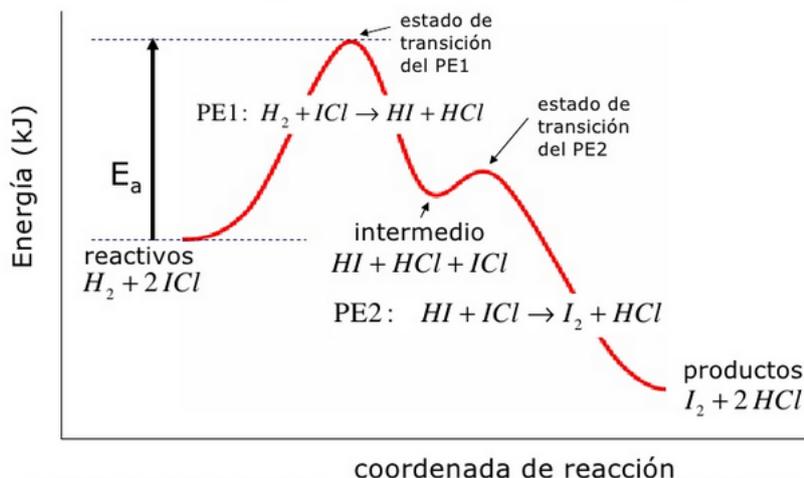
Caso: Mecanismo con un paso lento seguido de otro rápido



Para que se dé el paso 2 hace falta que se produzca HI en el paso 1. Siendo el PE2 más rápido, en cuanto se produce HI en el PE1 se consume inmediatamente en el 2. Por tanto el PE1, es decir el paso lento, determina la velocidad de la reacción global. Eso explica que ésta sea de primer orden respecto a H_2 y a ICl y de segundo orden global.

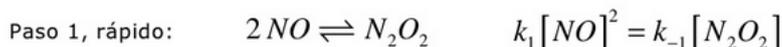


Caso: Mecanismo con un paso lento seguido de otro rápido





Caso: Mecanismo con un paso rápido y reversible seguido de otro lento



estequiometría OK

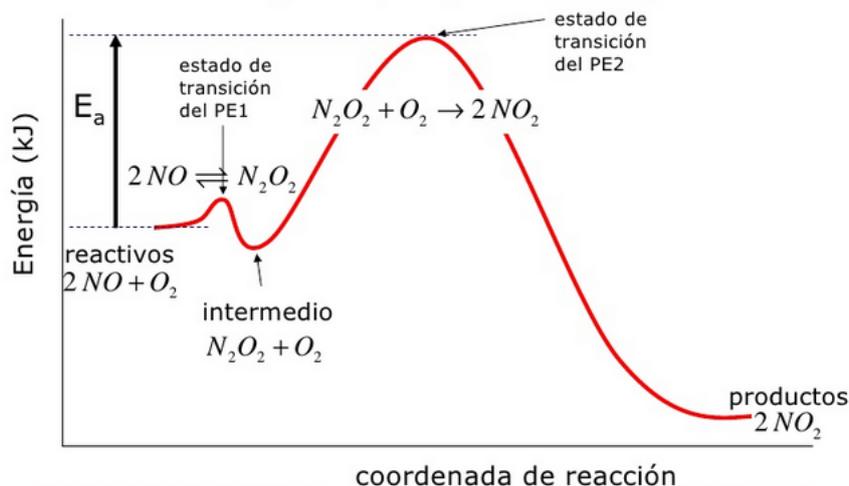
Si el paso 2 es el determinante, $v=v_2$. N_2O_2 es un intermedio de reacción y no puede aparecer en la ecuación de velocidad global. Si el PE2 es lento, permite que el PE1 directo y el PE1 inverso alcancen el equilibrio, lo que permite calcular $[N_2O_2]$ en función de un reactivo.

$$v = v_2 = k_2[N_2O_2][O_2] = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}[NO]^2[O_2] = k[NO]^2[O_2] \quad k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}$$

ec. de velocidad experimental OK



Caso: Mecanismo con un paso rápido y reversible seguido de otro lento



2.7. Factores que modifican la velocidad de reacción

Los factores que afectan e influyen en la velocidad de reacción son los siguientes:

- Naturaleza de los reactivos.** La velocidad de las reacciones químicas depende a menudo de las características físicas o estado de agregación de las sustancias reaccionantes (reactivos). En estado gaseoso, las moléculas tienen mayor movilidad y reactividad que en líquido o estado sólido. Además, no es lo mismo que reaccione litio o sodio con

el agua que otro elemento como el calcio. La reacción con el calcio es más lenta. En general, las condiciones más favorables para que se den choques eficaces es, por tanto, que las especies sean gaseosas, o bien que estén formadas por iones. Las reacciones con sólido (no iónicas) es mucho más lenta porque la zona de contacto de los reactivos es sólo su superficie externa y en algunos casos no es grande.

- **Concentración de los reactivos.** Como hemos estudiado, la ecuación cinética proporciona una relación entre la concentración de los reactivos y la velocidad de reacción obtenida generalmente de forma experimental, y teóricamente obtenida como una ley de potencias de tipo $v = k [A_1]^{a_1} \cdots [A_n]^{a_n}$.
- **Temperatura.** De acuerdo a la teoría cinética (de gases en especial), la temperatura es una medida de la energía cinética media de las moléculas:

$$\frac{1}{2}mv^2 = E_c = \frac{3}{2}k_B T$$

donde $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} J/K$ es la constante de Boltzman. Entonces, al aumentar la temperatura, aumenta la energía cinética media de las moléculas y por tanto la velocidad de reacción. También estará relacionada la constante de velocidad con el número de choques efectivos, dado que al aumentar la energía cinética media, un mayor número de ellas logrará poseer energía suficiente para alcanzar el complejo activado, es decir, será más fácil alcanzar la energía de activación. La relación de la constante de velocidad con la energía de activación y la temperatura viene dada por la ecuación de Arrhenius (formulada en 1889 por primera vez mediante métodos experimentales):

$$k = A e^{-E_a/k_B T}$$

y donde k es la constante de velocidad, A es el llamado factor de frecuencia o colisional, E_a es la energía de activación en kJ/mol , R es la constante de los gases expresada en $kJ/molK$ ($R = 8.31 \cdot 10^{-3} kJ/molK$) y T es la temperatura absoluta (en grados kelvin, K). Unos ejemplos tanto de la aplicación de esta fórmula como de su origen empírico son las siguientes imágenes

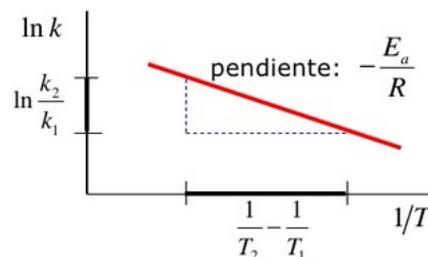
- Observación: La velocidad de una reacción aumenta con T
- **Ley de Arrhenius** (1889): con bastante aproximación, la constante de velocidad de la mayoría de las reacciones aumenta con T según:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}; \quad \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

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

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



Ejemplo: Calcula la energía de activación de una reacción cuya constante de velocidad vale $k=3,46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a 298 K y $k=9,63 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a 305 K.

$$\ln \frac{9,63 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}}{3,46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{305 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) \quad 1,023615 = -\frac{E_a}{R} (-7,7016 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1})$$

$$E_a = \frac{1,023615}{7,7016 \times 10^{-5}} \text{ K} \times 8,3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 111 \text{ kJ / mol}$$

Ejemplo: Calcula la constante de velocidad de una reacción a 305 K, si su valor a 298K es $k=3,46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y su energía de activación es de 111 kJ/mol.

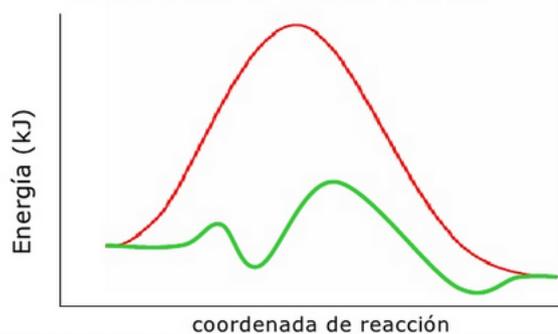
$$\ln \frac{k_2}{3,46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = -\frac{111 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8,3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{305 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) = 1,028241$$

$$\frac{k_2}{3,46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = e^{1,028241} \quad k_2 = 9,67 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

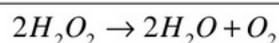
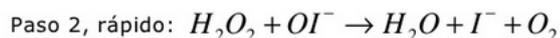
- **Presencia de catalizadores.** Un catalizador es una sustancia que, incluso en poca cantidad, varía en gran medida la velocidad de un proceso químico sin apreciar cambios en la misma. Esto es, son sustancias que modifican la velocidad sin intervenir apenas en la reacción. Dependiendo de si aumentan o disminuyen la velocidad de reacción, se denominan **catalizadores positivos (o activadores)** en el caso de aumentar la velocidad de reacción o **catalizadores negativos (o inhibidores)** si disminuyen la velocidad de reacción. También se pueden clasificar atendiendo al estado físico en el que intervienen en homogéneos (si intervienen en la misma fase o estado de agregación que las especies de la reacción) o heterogéneos (si intervienen en

diferente estado físico que las sustancias reaccionantes o reactivos). Además, existen catalizadores de origen biológico altamente especializados que se denominan **enzimas**.

- **Catalizador:** sustancia ajena a reactivos y productos, que participa en la reacción sin alterarse permanentemente, aumentando su velocidad
 - altera el mecanismo de reacción
 - disminuye la energía de activación
 - da lugar a un estado de transición distinto, más lábil y menos energético
 - no altera la entalpía de reacción ni la entropía de reacción
 - no altera la espontaneidad de la reacción



- **Catalisis homogénea:** el catalizador está presente en la misma fase que reactivos y productos, normalmente líquida
 - Ejemplo: descomposición del H_2O_2 catalizada con I^-

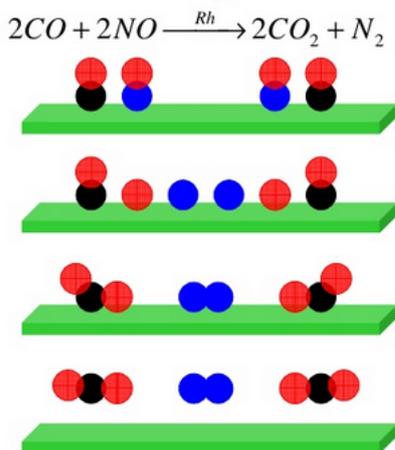


Al ser el PE2 más rápido, en cuanto desaparece I^- en el PE1, aparece inmediatamente por el PE2, por lo que la concentración de I^- es constante, con lo que $k_1 [I^-] = k$

$$v = v_1 = k [H_2O_2]$$

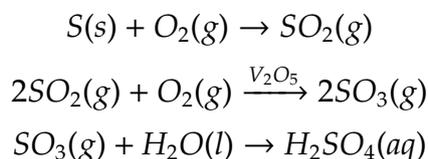
En este caso, la reacción catalizada con I^- es de primer orden, como la no catalizada, pero la constante de velocidad es mucho mayor. Además, la de la catalizada aumenta con la concentración de catalizador, en este caso.

- **Catalisis heterogénea:** el catalizador está en una fase diferente; normalmente el catalizador es un soporte sólido sobre el que ocurre la reacción
 - Ejemplo: oxidación de CO a CO₂ y reducción de NO a N₂ sobre Rh

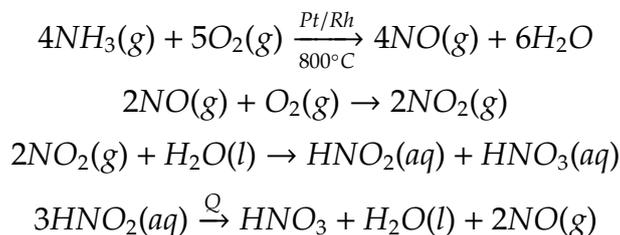


2.8. Catalizadores. Ejemplos.

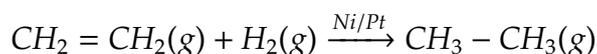
Ejemplo 1. Síntesis del ácido sulfúrico. El uso de pentaóxido de divanadio V₂O₅ favorece y cataliza la formación de SO₃ a partir del SO₂, y por tanto favorece la síntesis industrial del ácido sulfúrico en 3 etapas:



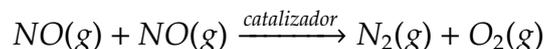
Ejemplo 2. Síntesis del ácido nítrico. Usando platino (Pt) o rodio (Rh), el ácido nítrico se puede producir catalizado en 4 etapas:



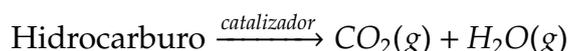
Ejemplo 3. Hidrogenación de alquenos y alquinos. Usando platino (Pt) o níquel (Ni), la hidrogenación de alquenos o alquinos se cataliza en una sola etapa:



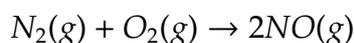
Ejemplo 4. Convertidores catalíticos para la reducción del efecto invernadero. El CO_2 producido por los gases de combustión de efecto invernadero es uno de los causantes del calentamiento global del planeta:



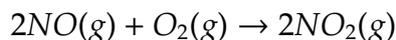
Un hidrocarburo, mediante un catalizador, produce la reacción,



A altas temperaturas, los gases de nitrógeno y oxígeno en un motor de combustión producen la reacción



Este monóxido de nitrógeno, reacciona en la atmósfera para producir dióxido de nitrógeno, una sustancia que posee radicales libres (electrones despareados solitarios)

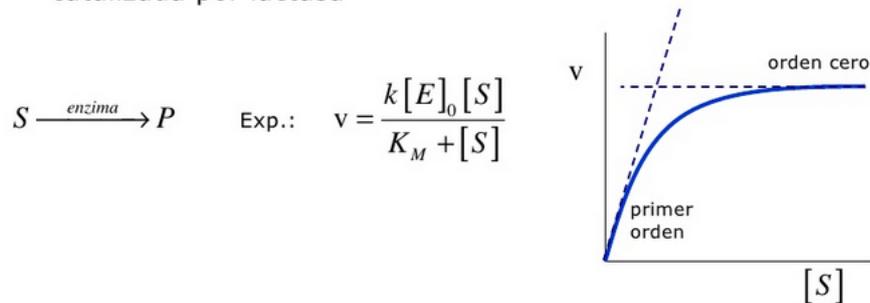


Finalmente, este dióxido de nitrógeno, junto con las emisiones de $\text{CO}(g)$, hace que las emisiones de los automóviles sean muy contaminantes. Actualmente, los fabricantes de automóviles incluyen unos aparatos llamados convertidores catalíticos con una función doble: primero reducen los gases y emisiones de $\text{NO}(g)$, $\text{NO}_2(g)$ formando $\text{N}_2(g)$, $\text{O}_2(g)$, y por otra oxidan los hidrocarburos no quemados a CO_2 y H_2O . De esta forma, se reducen las emisiones de estos gases a la atmósfera. Al menos, en Occidente (hay quejas internacionales sobre la no inclusión de estos catalizadores por la industria del auto en los países asiáticos como China y otros).

2.9. Cinética y catálisis en las enzimas.

La catalización enzimática es muy importante en los procesos biológicos, pero también es de interés industrial y multidisciplinar. El mecanismo de Michaelis-Menten es la teoría más estudiada y práctica en la mayoría de aplicaciones (aunque hay teorías complementarias y alguna más avanzada).

- **Catalisis enzimática:** reacciones catalizadas por enzimas, proteínas de masa molar grande
 - catálisis muy específica (modelo llave y cerradura)
 - es una catálisis homogénea, pero tiene mucho parecido con la catálisis en superficie
 - ejemplo: descomposición de lactosa en glucosa y galactosa catalizada por lactasa



- **Catalisis enzimática:** reacciones catalizadas por enzimas, proteínas de masa molar grande



PE2 determinante: $v = v_2 = k_2[ES]$
 [ES] constante: $k_1[E][S] = (k_{-1} + k_2)[ES]$
 $[E]_0 = [E] + [ES]: k_1([E]_0 - [ES])[S] = (k_{-1} + k_2)[ES]$
 $k_1[E]_0[S] = k_1[ES][S] + (k_{-1} + k_2)[ES] \quad [ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{(k_{-1} + k_2) + k_1[S]}$

$$v = \frac{k_2 k_1 [E]_0 [S]}{(k_{-1} + k_2) + k_1 [S]} \quad \boxed{v = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_M + [S]}} \quad K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

A continuación un texto en inglés más extenso sobre la catalización enzimática mediante el proceso cinético o mecanismo de acción enzimática de Michaelis-Menten. La notación cambia un poco respecto al resumen anterior.

2.9.1. Michaelis-Menten Kinetics

Two 20th century scientists, Leonor Michaelis and Maud Leonora Menten, proposed the model known as Michaelis-Menten Kinetics to account for enzymatic dynamics. The model serves to explain how an enzyme can cause kinetic rate enhancement of a reaction and explains how reaction

rates depends on the concentration of enzyme and substrate. The general reaction scheme of an enzyme-catalyzed reaction is as follows:



The enzyme interacts with the substrate by binding to its active site to form the enzyme-substrate complex, ES. That reaction is followed by the decomposition of ES to regenerate the free enzyme, E, and the new product, P.

To begin our discussion of enzyme kinetics, let's define the number of moles of product (P) formed per time as V. The variable, V, is also referred to as the rate of catalysis of an enzyme. For different enzymes, V varies with the concentration of the substrate, S. At low S, V is linearly proportional to S, but when S is high relative to the amount of total enzyme, V is independent of S. Concentrations is important in determining the initial rate of an enzyme-catalyzed reaction.

To understand Michaelis-Menten Kinetics, we will use the general enzyme reaction scheme shown below, which includes the back reactions in addition the the forward reactions:



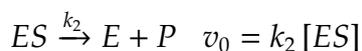
The table below defines each of the rate constants in the above scheme:

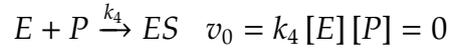
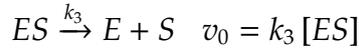
Rate Constant	Reaction
k_1	The binding of the enzyme to the substrate forming the enzyme substrate complex.
k_2	Catalytic rate; the catalysis reaction producing the final reaction product and regenerating the free enzyme. This is the rate limiting step.
k_3	The dissociation of the enzyme-substrate complex to free enzyme and substrate .
k_4	The reverse reaction of catalysis.

Table 1

2.9.2. Substrate Complex

The rate constants are:





The ES complex is formed by combining enzyme E with substrate S at rate constant k_1 . The ES complex can either dissociate to form E_F (free enzyme) and S, or form product P at rate constant k_2 and k_3 , respectively. The velocity equation can be derived in either of the 2 methods that follow in the next subsections.

2.9.3. Method 1: The Rapid Equilibrium Approximation

E, S, and the ES complex can equilibrate very rapidly. The instantaneous velocity is the catalytic rate that is equal to the product of ES concentration and k_3 the catalytic rate constant.

$$v_0 = k_3 [ES]$$

The total enzyme concentration (E_T) is equal to the concentration of free enzyme E (E_F) plus the concentration of the bound enzyme in ES complex:

$$[E_T] = [E_F] + [ES]$$

$$K_s = \frac{k_2}{k_1} = \frac{[E][S]}{[ES]}$$

$$K_s = \frac{[E_0] - [ES][S]}{[ES]}$$

$$[ES] = \frac{[E_0][S]}{K_s + [S]}$$

$$v_0 = \left(\frac{dP}{dt} \right) = k_3 [ES]$$

$$v_0 = \left(\frac{dP}{dt} \right)_0 = \frac{k_3[E_0][S]}{K_s + [S]}$$

At high substrate concentrations, $[S] \gg K_s$ we get:

$$v_0 = \left(\frac{dP}{dt} \right)_0 = k_3[E_0] = v_{max}(1)$$

2.9.4. Method 2: The Steady-State Approximation

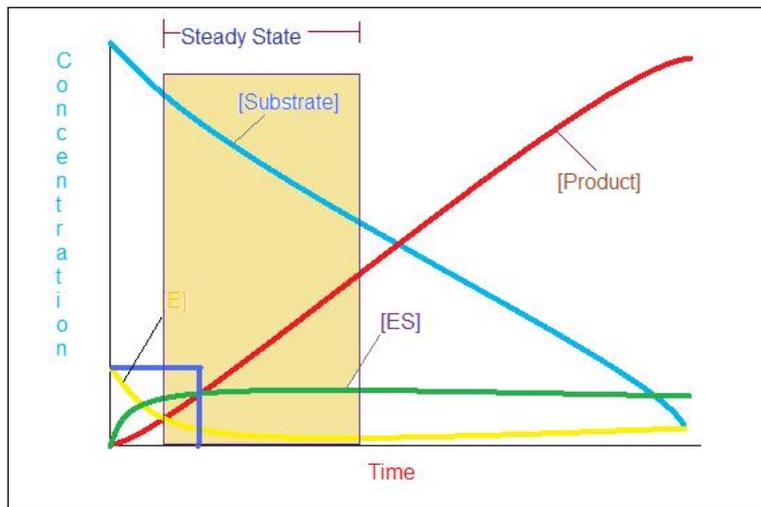


Figure 1

The figure above shows the relatively low and constant concentration of the enzyme-substrate complex due to the complex's slow formation and rapid consumption. Note the falling substrate concentration and the rising product concentration.

The rates of formation and breakdown of the E-S complex are given in terms of known quantities:

- The rate of formation of $E - S = k_1 [E] [S]$. (We make the assumption that $[P] = 0$).
- The rate of breakdown of $E - S = k_2 [ES] + k_3 [ES] = (k_2 + k_3) [ES]$. At steady state,

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 [E] [S] + k_2 [ES] + k_3 [ES] = 0$$

Therefore, rate of formation of E-S is equal to the rate of breakdown of E-S. So

$$k_1 [E] [S] = (k_2 + k_3) [ES]$$

Dividing through by k_1 :

$$[E] [S] = \frac{(k_2 + k_3)}{k_1} [E - S]$$

Substituting $\frac{(k_2 + k_3)}{k_1}$ with k_M :

$$[E][S] = k_M [ES]$$

$$k_M = \frac{\text{breakdown } [ES]}{\text{formation } [ES]}$$

k_M implies that half of the active sites on the enzymes are filled. Different enzymes have different k_M values. They typically range from 10^{-1} to 10^{-7} M.

The factors that affect k_M are:

- pH.
- Temperature.
- Ionic strengths.
- The nature of the substrate.

Substituting $[E_F]$ with $[E_T] - [ES]$: $E_T = [ES] + [E_F]$

$$([E_T] - [ES])[S] = k_M [ES]$$

$$[E_T][S] - [ES][S] = k_M [ES]$$

$$[E_T][S] = [ES][S] + k_M [ES]$$

$$[E_T][S] = [ES]([S] + k_M)$$

Solving for $[ES]$:

$$[ES] = \frac{([E_T][S])}{([S] + k_M)}$$

The rate equation from the rate limiting step is:

$$V_0 = \frac{dP}{dt} = k_2 [ES]$$

Multiplying both sides of the equation by k_2 :

$$k_2 [ES] = k_2 \frac{([E_T][S])}{(k_M + [S])}$$

$$V_0 = k_2 \frac{([E_T][S])}{(k_M + [S])}$$

When $S \gg k_M$, v_0 is approximately equal to $k_2 [E_T]$. When the $[S]$ is large, most of the enzyme is found in the bound state ($[ES]$) and $v_0 = V_{max}$.

We can then substitute $k_2 [E_T]$ with V_{max} to get the Michaelis Menten Kinetic Equation:

$$V_0 = \frac{(V_{max} [S])}{(k_M + [S])}$$

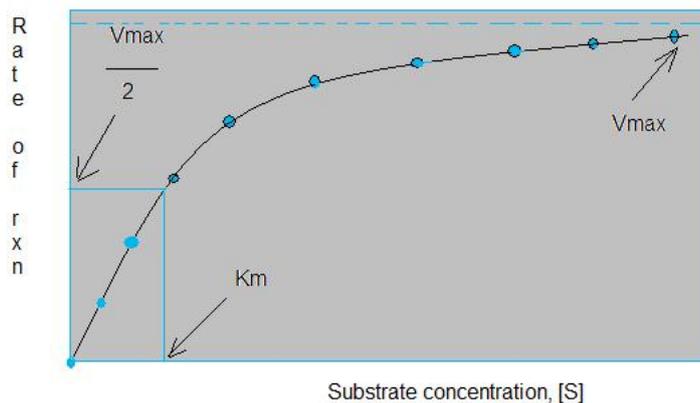
2.9.5. Reaction Order

When $[S] \ll k_M$,

$$v = \frac{V_{max} [S]}{k_M}$$

This means that the rate and the substrate concentration are directly proportional to each other. **The reaction is first-order kinetics.**

When $[S] \gg k_M$, $v = V_{max}$. This means that the rate is equal to the maximum velocity and is independent of the substrate concentration. **The reaction is zero-order kinetics.** These facts can be observed with the following plot/figure



Then, at

$$v = V_{max}/2$$

we get

$$k_M = [S]$$

or equivalently

$$v = V_{max}/2 = \frac{V_{max} [S]}{k_M + [S]}$$

Therefore, k_M is equal to the concentration of the substrate when the rate is half of the maximum velocity. From the Michaelis Menten Kinetic equation, we have many different ways to find k_M and V_{max} such as the Lineweaver-Burk plot, Hanes-Woolf plot, and Eadie-Hofstee plot, etc.

2.9.6. Lineweaver-Burk Plot

For example, by taking the reciprocal of the Michaelis Menten Kinetics Equation, we can obtain the Lineweaver-Burk double reciprocal plot:

$$\begin{aligned}v_0 &= \frac{(V_{max} [S])}{(k_M + [S])} \\ \frac{1}{v} &= \frac{(k_M + [S])}{V_{max} [S]} \\ \frac{1}{v} &= \left(\frac{k_M}{V_{max}} \right) \left(\frac{1}{[S]} \right) + \frac{1}{V_{max}}\end{aligned}$$

Apply this to equation for a straight line $y = mx + b$ and we have:

$$y = \frac{1}{v}$$

$$x = \frac{1}{[S]}$$

$$m = \text{slope} = \frac{k_M}{V_{max}}$$

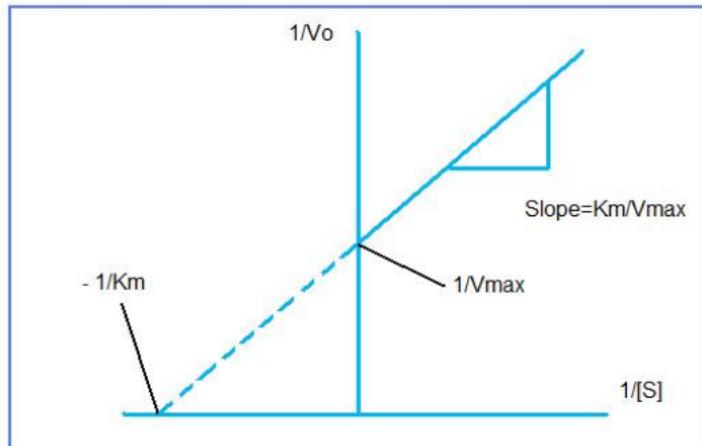
$$b = y - \text{intercept} = \frac{1}{V_{max}}$$

When we plot $y = \frac{1}{v}$ versus $x = \frac{1}{[S]}$, we obtain a straight line.

$$x - \text{intercept} = \frac{-1}{k_M}$$

$$y - \text{intercept} = \frac{1}{V_{max}}$$

$$\text{slope} = \frac{k_M}{V_{max}}$$



2.9.7. Eadie-Hofstee

Another way to calculate these values (k_M , V_{max}) and represent enzyme kinetics:

$$V_0 = \frac{(V_{max} [S])}{(k_M + [S])}$$

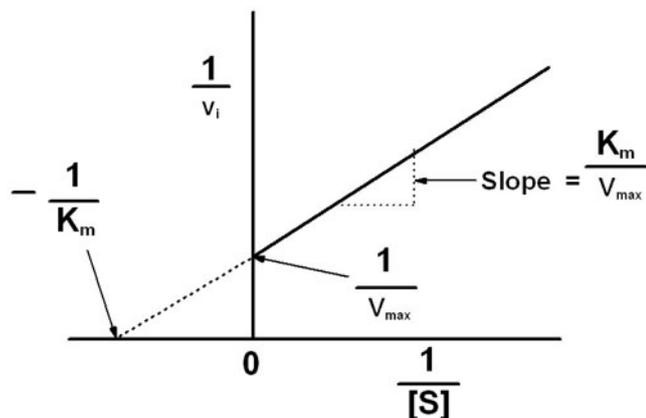
$$V_0(k_M + [S]) = V_{max} [S]$$

$$V_0 k_M + V_0 [S] = V_{max} [S]$$

$$V_0 [S] = -V_0 k_M + V_{max} [S]$$

Dividing through by $[S]$, we get

$$V_0 = -k_M \frac{V_0}{[S]} + V_{max}$$



2.9.8. References

(1) Chang, Raymond. *Physical Chemistry for the Biosciences*. Sansalito, CA: University Science, 2005. Page 363-371.

(2) Atkins, Peter and de Paula, Julio. *Physical Chemistry for the Life Sciences*. New York, NY: W. H. Freeman and Company, 2006. Page 309-313.

(3) Stryer, Lubert. *Biochemistry (Third Edition)*. New York, NY: W.H. Freeman and Company, 1988. Page 187-191.

3. ¿Qué hay que saberse?

- Concepto y unidades de velocidad de reacción. Ecuación de velocidad.
- Noción de orden parcial y global de reacción. Noción de molecularidad y reacción elemental.
- Concepto de constante de velocidad, unidades y factores de los que depende.
- Noción de período de semirreacción. Fórmulas para el período de semirreacción para las cinéticas de orden 0, orden 1, y orden 2. Es útil conocer la fórmula del período de semirreacción para la reacción de orden N.
- Diagramas de concentración y velocidad para cinéticas simples.

- Comprensión de las gráficas para la cinética. Gráfica de la velocidad o concentración en función de la coordenada de reacción y tiempo de reacción. Interpretación de la energía de activación de forma gráfica y cualitativa.
- Teoría de colisiones y del complejo activado (estado transitorio/steady state theory). Mecanismos de reacción: definición y tipos de mecanismos (unimoleculares, bimoleculares, termoleculares,...).
- Ecuación de Arrhenius para la constante de velocidad. Factores de los que depende la constante cinética en dicha ecuación.
- Concepto de catalizador (inhibidor, activador; heterogéneo, homogéneo).
- Noción de catalizador biológico o enzima.

4. Formulario

- Ecuación de velocidad.

$$v = k \prod_{i=1}^n [X_i]^{\alpha_i} = k [X_1]^{\alpha_1} [X_2]^{\alpha_2} \dots [X_n]^{\alpha_n}$$

$$\alpha(\text{total}) = \sum_{i=1}^n \alpha_i = \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n$$

- Unidades de velocidad de reacción: $\text{mol/Ls} = \text{M/s}$.
- Unidades de la constante de velocidad:

$$[k] = \text{mol/Ls} / (\text{mol}^\alpha / \text{L}^\alpha) = \text{mol}^{1-\alpha} \text{L}^{\alpha-1} \text{s}^{-1} = \text{M}^{1-\alpha} \text{s}^{-1}$$

- Ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a/k_B T}$$

donde E_a es la energía de activación en kJ/mol , R es la constante de los gases expresada en kJ/molK ($R = 8.31 \cdot 10^{-3} \text{kJ/molK}$) y T es la temperatura absoluta (en grados kelvin, K).

- Ecuación de Boltzmann para temperatura y energía cinética media de las moléculas:

$$\frac{1}{2} m v^2 = E_c = \frac{3}{2} k_B T$$

donde $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$.