



Tema 5. Cinética Química.

Tema 5C. Equilibrio dinámico y factores que aceleran la reacción

Javier Izquierdo Pérez

Departamento de Química, Unidad Departamental de Química Física

Despacho 3 – jizquier@ull.edu.es

Conceptos teóricos

1. SANZ PEDRERO, P. Fisicoquímica para Farmacia y Biología, Ediciones Científicas y Técnicas, Barcelona (España), 1992.
2. ATKINS, P.; de PAULA, J., Química Física (8ª Edition), Editorial Panamericana, Buenos Aires, Argentina, 2008.
3. ATKINS, P.; TRAPP, C.; GIUNTA, C.; CADY, M; Student Solutions Manual to Accompany PHYSICAL CHEMISTRY (8th Edition), Oxford University Press, Reino Unido, 2006.

NOTA: este último ATKINS tiene resueltos los problemas planteados en el ATKINS de teoría

Tema 5C. Equilibrio dinámico y factores que aceleran la reacción

Índice

1. Origen cinético de la constante de equilibrio termodinámico.
2. Dependencia con la temperatura: energía de activación.
3. Catálisis.
 1. Catálisis homogénea.
 2. Catálisis heterogénea.
4. Catálisis enzimática.
 1. Enzimas.
 2. Mecanismo cinético de catálisis enzimática.
 3. Actividad y afinidad de una enzima.

Tema 5C. Equilibrio dinámico y factores que aceleran la reacción

1. Origen cinético de la constante de equilibrio termodinámico.

Cuando se llega al equilibrio termodinámico, las concentraciones permanecen invariantes y la velocidad de reacción cae a cero. ¿Por qué se anula esta velocidad?



¿SE ANULA ESTA VELOCIDAD?

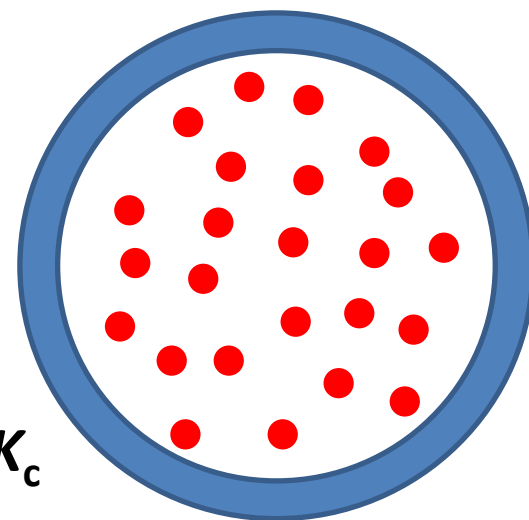
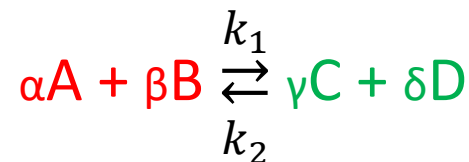
1. Al comienzo de la transformación sólo hay reactivos y sólo se da la reacción en sentido directo con velocidad

$$v_d = k_1[A]^n[B]^m$$

2. Según van apareciendo C y D, comienza la reacción en sentido inverso con su constante de velocidad k_2 :

$$v_i = k_2[C]^p[D]^q$$

¿En qué momento se alcanza el equilibrio? K_c



Cuando **la velocidad de formación de productos iguala a la velocidad de formación de reactivos** las concentraciones no varían → **equilibrio de concentraciones K_c**

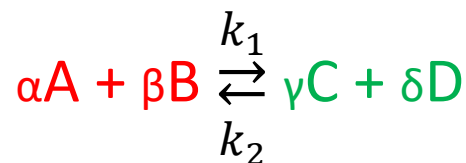
$$v_d = v_i$$

$$k_1[A]^n[B]^m = k_2[C]^p[D]^q$$

Tema 5C. Equilibrio dinámico y factores que aceleran la reacción

1. Origen cinético de la constante de equilibrio termodinámico.

NO SE ANULA ESTA VELOCIDAD



Cuando **la velocidad de formación de productos iguala a la velocidad de formación de reactivos** las concentraciones no varían → **equilibrio de concentraciones K_c**

$$v_d = v_i$$

$$k_1[A]^n[B]^m = k_2[C]^p[D]^q$$

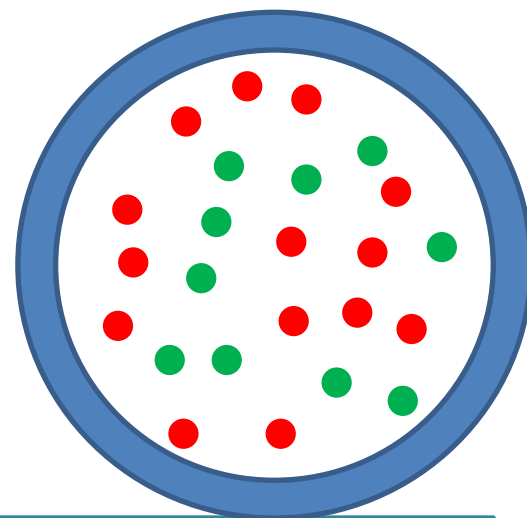
Esto no significa que la reacción se haya detenido

LA REACCIÓN CONTINÚA EN AMBOS SENTIDOS

Los reactivos se consumen al mismo tiempo que se regeneran y los productos se generan al mismo tiempo que se consumen

$$k_1[A]^n[B]^m = k_2[C]^p[D]^q$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^n[B]^m}$$



SÓLO

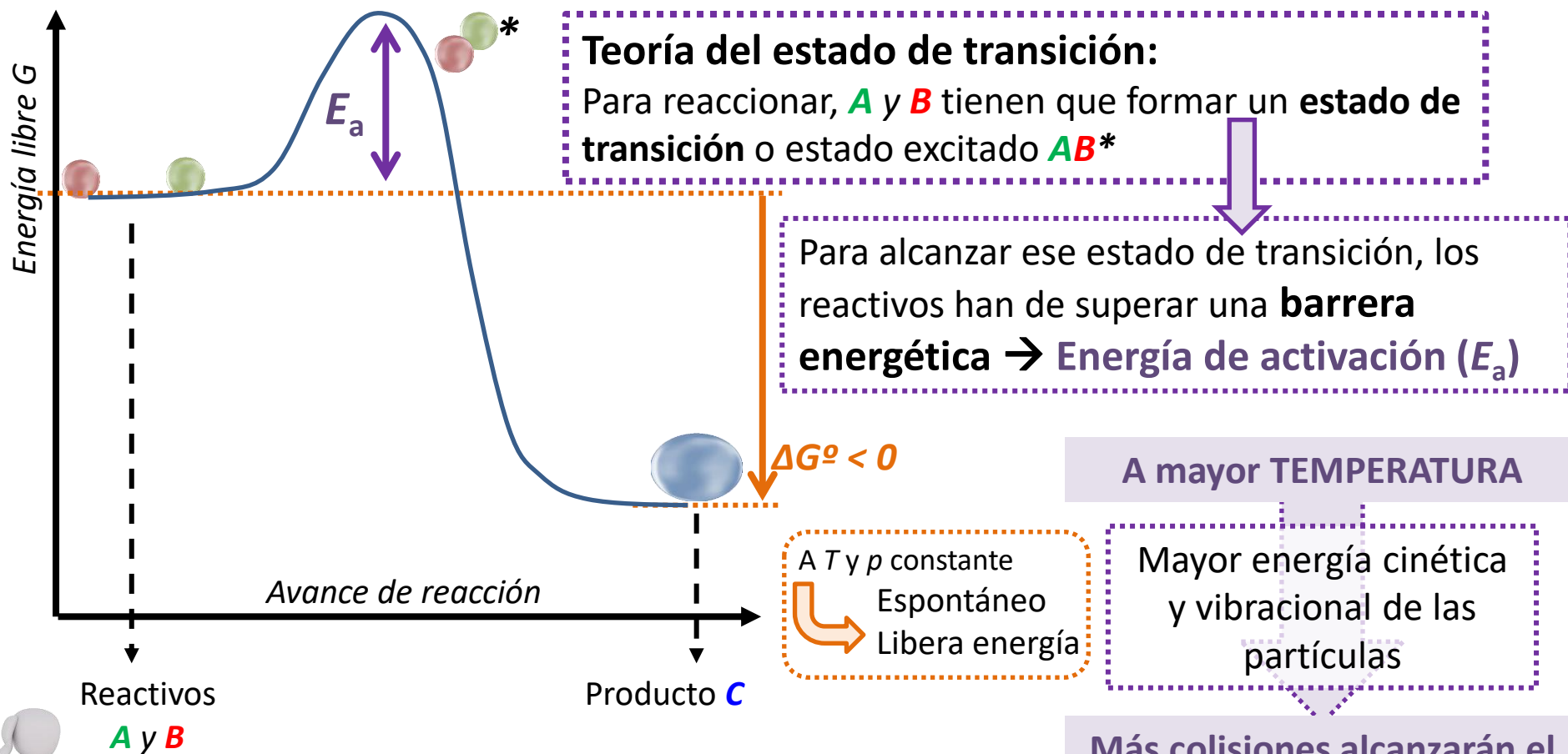
En el caso de que los órdenes de reacción sean iguales a los coeficientes estequiométricos

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^\gamma[D]^\delta}{[A]^\alpha[B]^\beta} = K_c$$

Tema 5C. Equilibrio dinámico y factores que aceleran la reacción

2. Dependencia con la temperatura: energía de activación.

Supongamos una reacción que tiene lugar con una etapa bimolecular $A + B \rightarrow C$

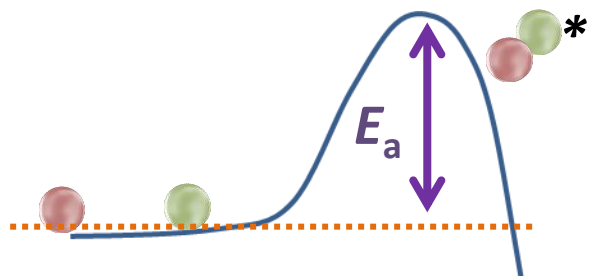


Quando aumenta la temperatura aumenta la velocidad de reacción. ¿Qué implica aumentar la energía térmica y la movilidad de las partículas y cómo afecta a la velocidad?

Tema 5C. Equilibrio dinámico y factores que aceleran la reacción

2. Dependencia con la temperatura: energía de activación.

Supongamos una reacción que tiene lugar con una etapa bimolecular $A + B \rightarrow C$



Teoría del estado de transición:

Para reaccionar, A y B tienen que formar un **estado de transición** o estado excitado AB^*

¿De qué depende que se alcance o no el estado de transición?

Las colisiones deben ocurrir con

orientación adecuada

para que los átomos puedan reorganizarse convenientemente



Muchas colisiones no producen reacción aunque haya suficiente energía

PARÁMETRO ESTADÍSTICO



A mayor TEMPERATURA

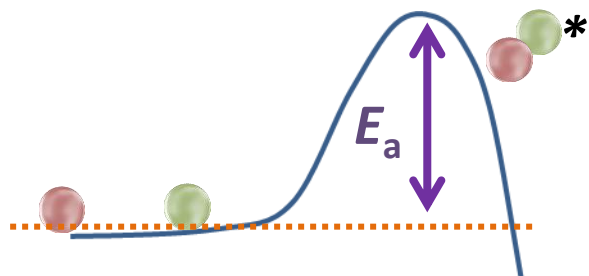
Necesario un mínimo de energía térmica para que el estado de transición llegue a tener la energía de transición suficiente.

Más colisiones alcanzarán el estado de transición

Tema 5C. Equilibrio dinámico y factores que aceleran la reacción

2. Dependencia con la temperatura: energía de activación.

Supongamos una reacción que tiene lugar con una etapa bimolecular $A + B \rightarrow C$



Teoría del estado de transición:

Para reaccionar, A y B tienen que formar un **estado de transición** o estado excitado AB^*

¿De qué depende que se alcance o no el estado de transición?

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

Ecuación de Arrhenius



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

A mayor TEMPERATURA

PARÁMETRO ESTADÍSTICO

Factor pre-exponencial A o constante de Arrhenius (depende de cada reacción)

Tiene UNIDADES

Si conocemos sólo dos pares de valores de k y T

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

En forma logarítmica

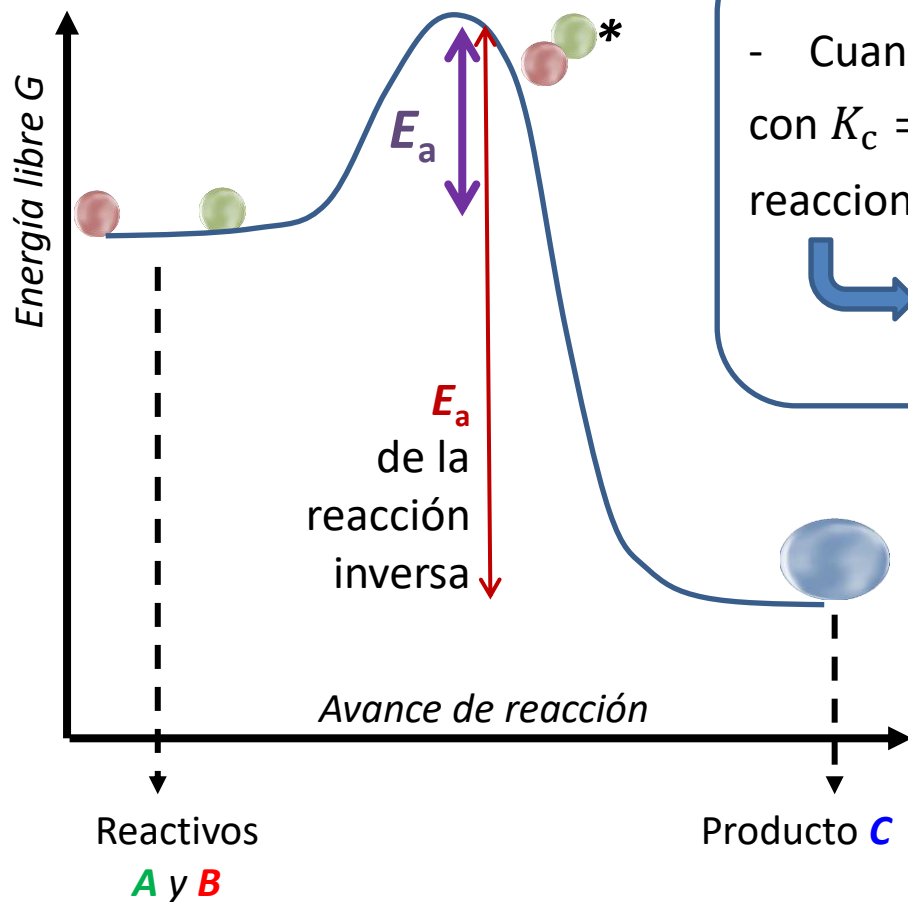
$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$$

Y como k y un tiempo de reacción son inversamente proporcionales

$$\ln(t) = Cte + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Tema 5C. Equilibrio dinámico y factores que aceleran la reacción

2. Dependencia con la temperatura: energía de activación.



Para reacciones en equilibrio

- Cuando hay equilibrio químico $A + B \rightleftharpoons C$ con $K_c = \frac{[C]}{[A][B]}$, un aumento de temperatura acelera las reacciones en ambos sentidos.



Con efecto global en el equilibrio
(termodinámica $\rightarrow$ Ec. Van't Hoff)

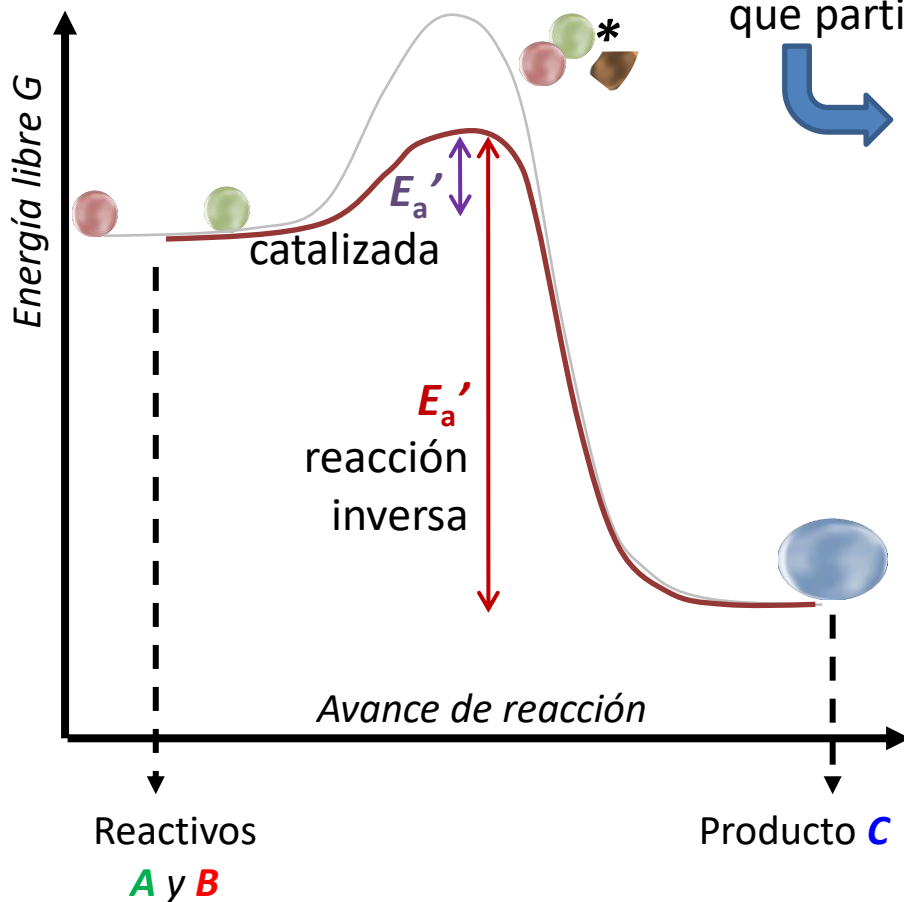
La representación de $\ln(t)$ vs. $1/T$ daría una línea recta de pendiente $m = \dots$
(revisar práctica 6 de la asignatura)

$$\ln(t) = Cte + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Tema 5C. Equilibrio dinámico y factores que aceleran la reacción

3. Catálisis.

Catalizar = acelerar



Catalizador: sustancia diferente a reactivos y productos que participa en la reacción **aumentando su velocidad**.



Introduce un **mecanismo alternativo** con un **estado de transición de menor energía**

→ Disminuye E_a

→ Aumenta k

Disminuye E_a en ambos sentidos

→ Acelera tanto reacción directa como inversa

Los reactivos y productos son los mismos que en ausencia de catalizador

→ No cambia ΔH , ΔU , ΔS ó ΔG , y por tanto

→ **No cambia la espontaneidad ni K_c**

Se regenera al final de la reacción

→ Una pequeña cantidad es suficiente para acelerar entre 10 y 10^{12} veces la velocidad

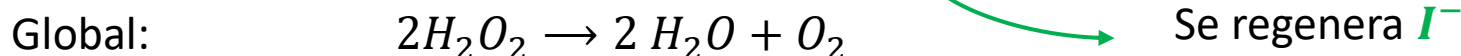
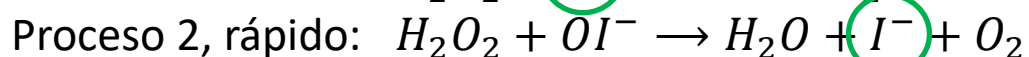
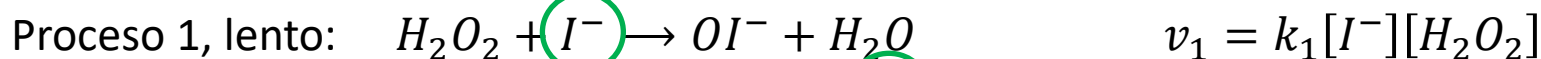
Tema 5C. Equilibrio dinámico y factores que aceleran la reacción

3.1 Catálisis homogénea.

1. Catálisis homogénea

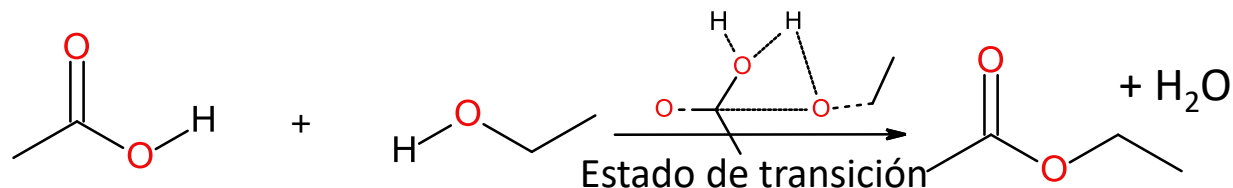
Los reactivos y el catalizador están en la misma fase (normalmente en disolución)

Ejemplo 1: Descomposición del H_2O_2 catalizada con I^-

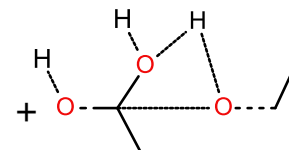


En ausencia de catalizador, la reacción ocurre con otro mecanismo ya que no hay ioduro. Con ioduro, la reacción ocurre más rápidamente al aumentar su concentración $[I^-]$

Ejemplo 2: Formación de acetato de etilo



Estado de transición con
“un protón de más”
(mucho más estable)



- Muy lenta a pH neutro
- Catalizada con medio ácido
- H^+ No aparece en reactivos ni en productos

Tema 5C. Equilibrio dinámico y factores que aceleran la reacción

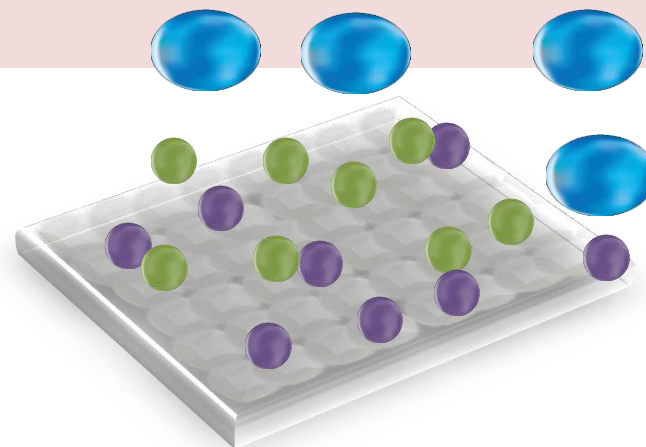
3.2 Catálisis heterogénea.

2. Catálisis heterogénea

Reactivos en una fase (normalmente líquida o gaseosa) y catalizador en otra (normalmente soporte sólido en cuya superficie ocurre la reacción)

Los reactivos se sienten atraídos por la superficie por interacciones de Van der Waals

- Aumenta la concentración de reactivos en la superficie
- **Adsorción** → Estado de transición más estable



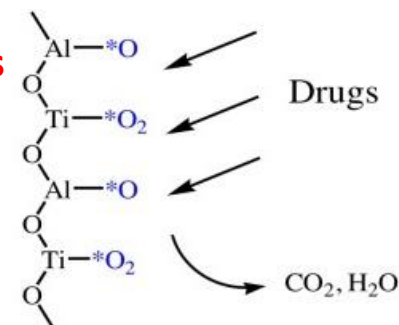
Aplicaciones farmacéuticas



R. Porta et al., Flow Chemistry: Recent Developments in the **Synthesis of Pharmaceutical Products**, Org. Process Res. Dev. 20 (2016) 2–25

Degradación de fármacos
(contaminantes)

J. Bing et al. App. Cat. B, 202 (2017) 118–126



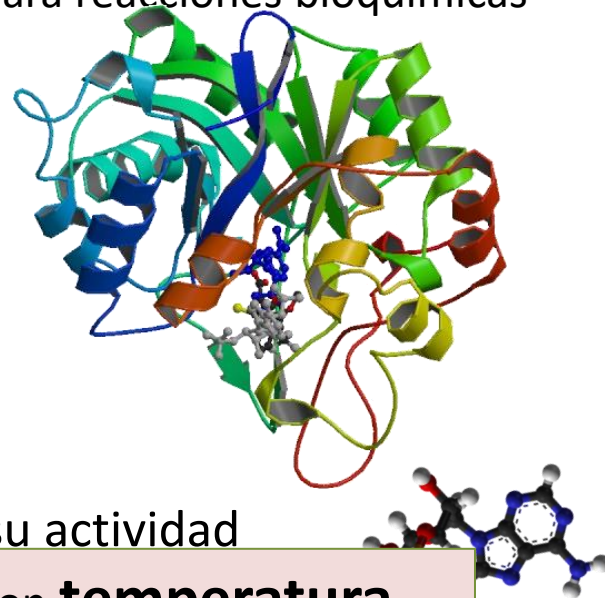
Tema 5C. Equilibrio dinámico y factores que aceleran la reacción

4.1 Catálisis enzimática. Enzimas

Catálisis enzimática ENZIMAS: Catalizadores biológicos para reacciones bioquímicas

- La mayoría se trata de **proteínas**, con masas moleculares entre 12000 y 10^6 g/mol

Ejemplo: alcohol deshidrogenasa
Peso molecular 36500 g/mol
Requiere cofactor de Zn^{2+}



- Pueden requerir **cofactor** o una **coenzima** para realizar su actividad

Ion metálico (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+})

Compuestos orgánicos u organometálicos de menor masa molecular

Dependencia con **temperatura**

Coenzima A

Catálisis homogénea
Los reactivos y enzimas están en disolución

Comportamiento
intermedio

Catálisis heterogénea
Los reactivos se adhieren a la superficie de la enzima

Depende de su
CONFIGURACIÓN 3D

Depende del **pH** y de la **temperatura**

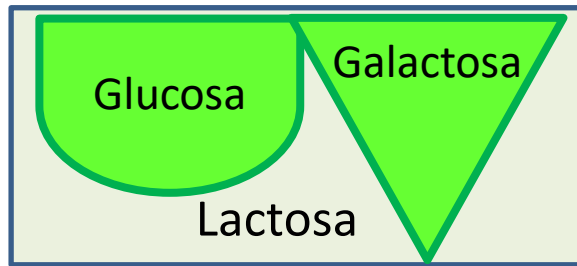
Tema 5C. Equilibrio dinámico y factores que aceleran la reacción

4.1 Catálisis enzimática. Enzimas

Catálisis enzimática

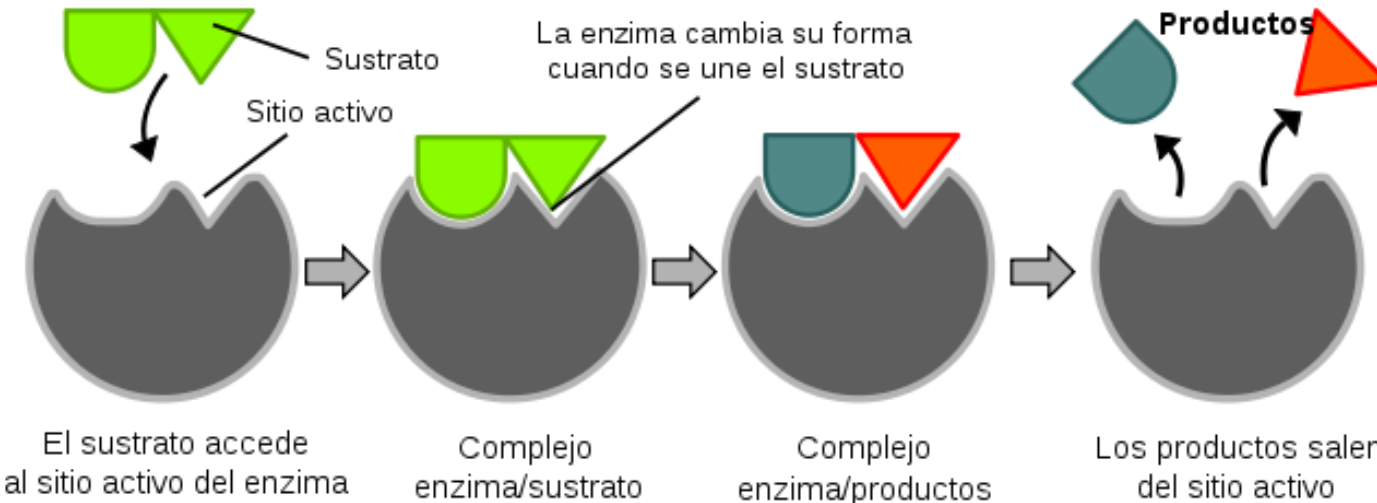
Ej: Lactasa - cataliza descomposición lactosa $\rightarrow$ glucosa + galactosa.

Nomenclatura: referencia a la reacción que catalizan



Modelo
LLAVE-CERRADURA

Alta especificidad o selectividad



Como se regenera al final, sólo hace falta una cantidad muy pequeña de enzima

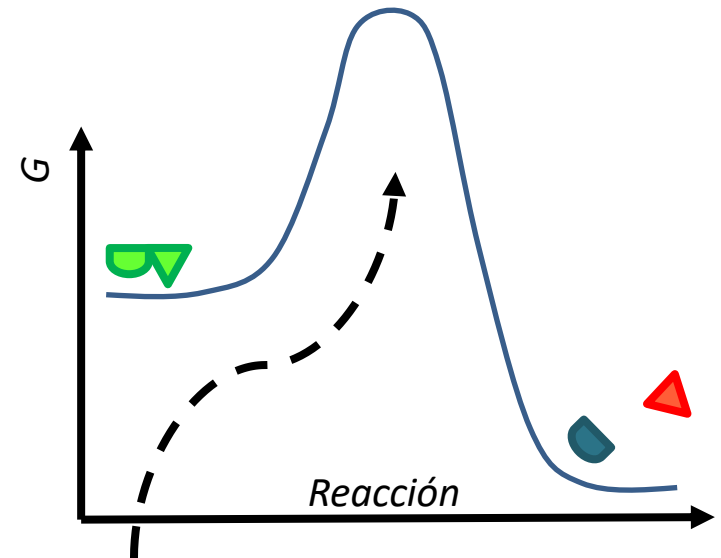
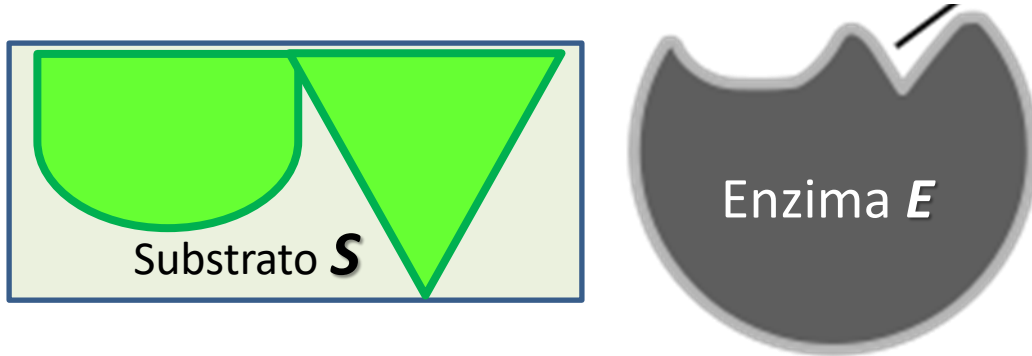
Leche. ¿Veneno blanco o bebida saludable? Por Kurzgesagt – In a Nutshell

<https://www.youtube.com/watch?v=oakWgLqCwUc>

Tema 5C. Equilibrio dinámico y factores que aceleran la reacción

4.2 Mecanismo cinético de catálisis enzimática

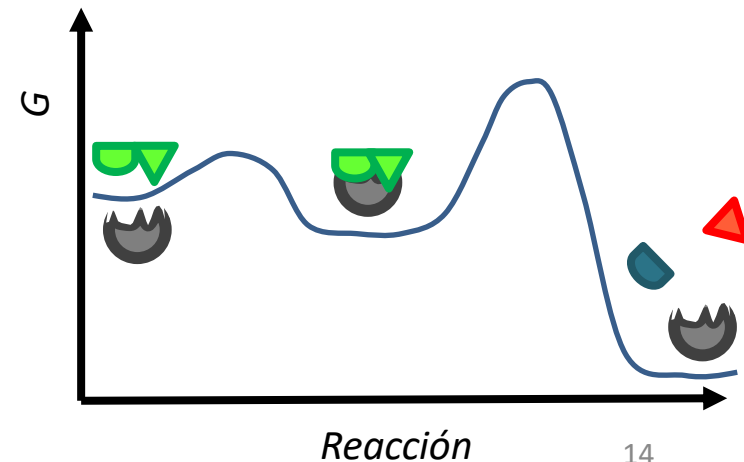
Modelo cinético de Michaelis-Menten



Sin catalizar, la reacción ocurre muy lentamente por un estado de transición muy energético

Con la enzima, la reacción ocurre en dos etapas, cada una con su energía de transición:

- **Etap 1:** formación del complejo Enzima-substrato
- **Etap 2:** regeneración de la enzima y formación de productos



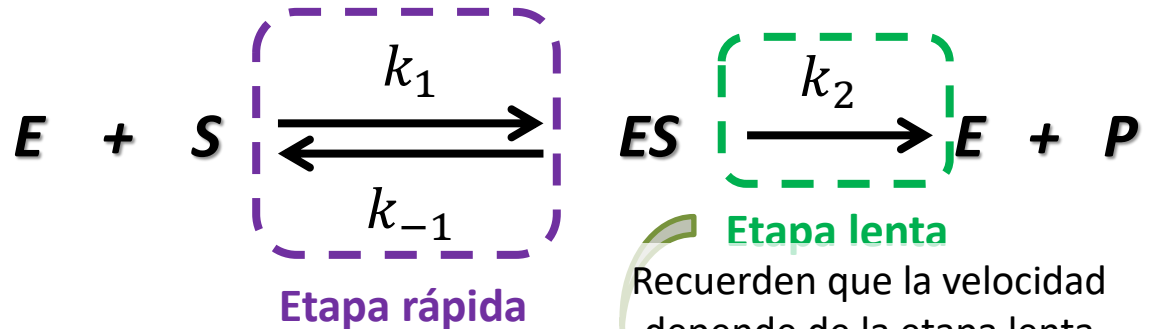
Tema 5C. Equilibrio dinámico y factores que aceleran la reacción

4.2 Mecanismo cinético de catálisis enzimática

Modelo cinético de Michaelis-Menten

Al ser la segunda etapa la limitante, la velocidad depende de la **concentración del complejo enzima-substrato**

¿Cuánto vale la concentración **[ES]**?

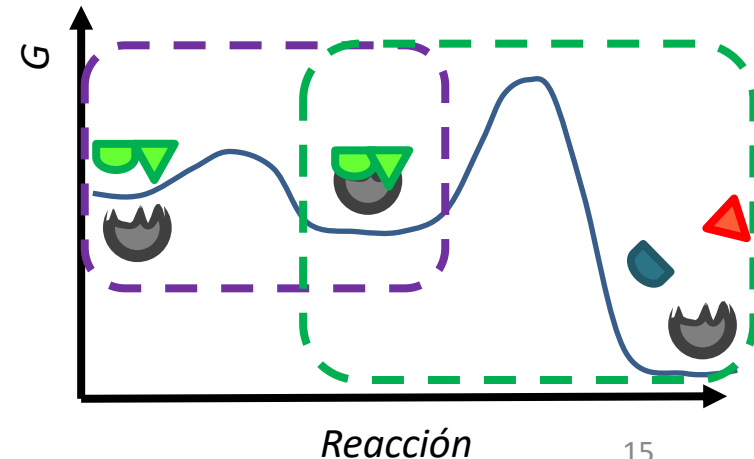


Recuerden que la velocidad depende de la etapa lenta por ser limitante

$$v = v_2 = k_2[ES]$$

Con la enzima, la reacción ocurre en dos etapas, cada una con su energía de transición:

- **Etapa 1**: formación del complejo Enzima-substrato.
- **Etapa 2**: regeneración de la enzima y formación de productos



Tema 5C. Equilibrio dinámico y factores que aceleran la reacción

4.2 Mecanismo cinético de catálisis enzimática

Modelo cinético de Michaelis-Menten

Hipótesis del
ESTADO ESTACIONARIO

$$v = v_2 = k_2[ES]$$



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

La concentración del
complejo **ES** se considera
constante

Como k_1 , k_{-1} y k_2 son constantes, podemos
definir una nueva constante

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

Constante de Michaelis-Menten

Ecuación de velocidad

En función de la concentración total de enzima $[E]_0$ y
la concentración de sustrato $[S]$


$$v = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]}$$

Cuando empieza la reacción se va consumiendo $[S] \rightarrow$ La velocidad cambia

Esta expresión sólo nos
indica la **velocidad inicial**

Tema 5C. Equilibrio dinámico y factores que aceleran la reacción

4.3 Actividad y afinidad de una enzima

Modelo cinético de Michaelis-Menten

$$v = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]}$$

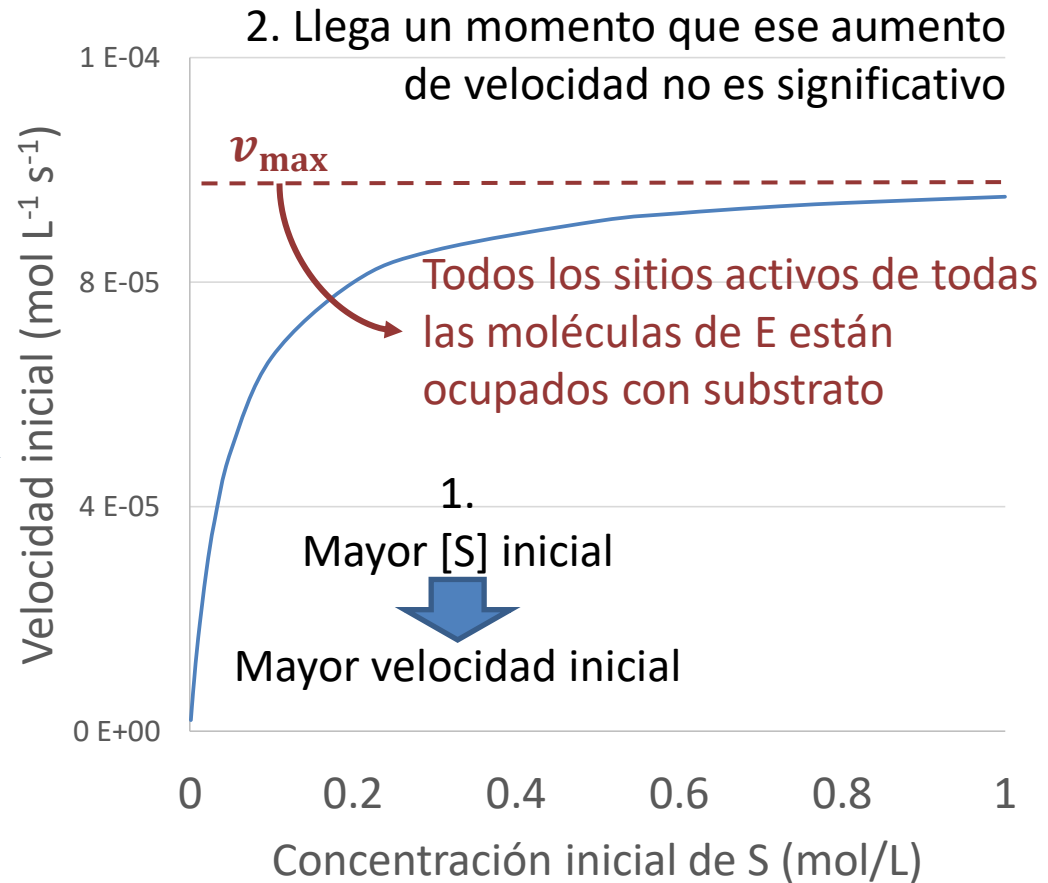
Si se representa la velocidad inicial frente a la concentración introducida del sustrato

Se llega a una **velocidad máxima** cuando $[S]$ es suficientemente grande como para que $K_M + [S] \approx [S]$

$$v_{\max} = k_2[E]_0$$

Máxima velocidad a la que puede funcionar la enzima en función de:

- Constante cinética k_2
- Concentración total de enzima $[E]_0$



Tema 5C. Equilibrio dinámico y factores que aceleran la reacción

4.3 Actividad y afinidad de una enzima

Modelo cinético de Michaelis-Menten

$$v = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]}$$

Si la velocidad inicial es igual a la mitad de la velocidad máxima inicial

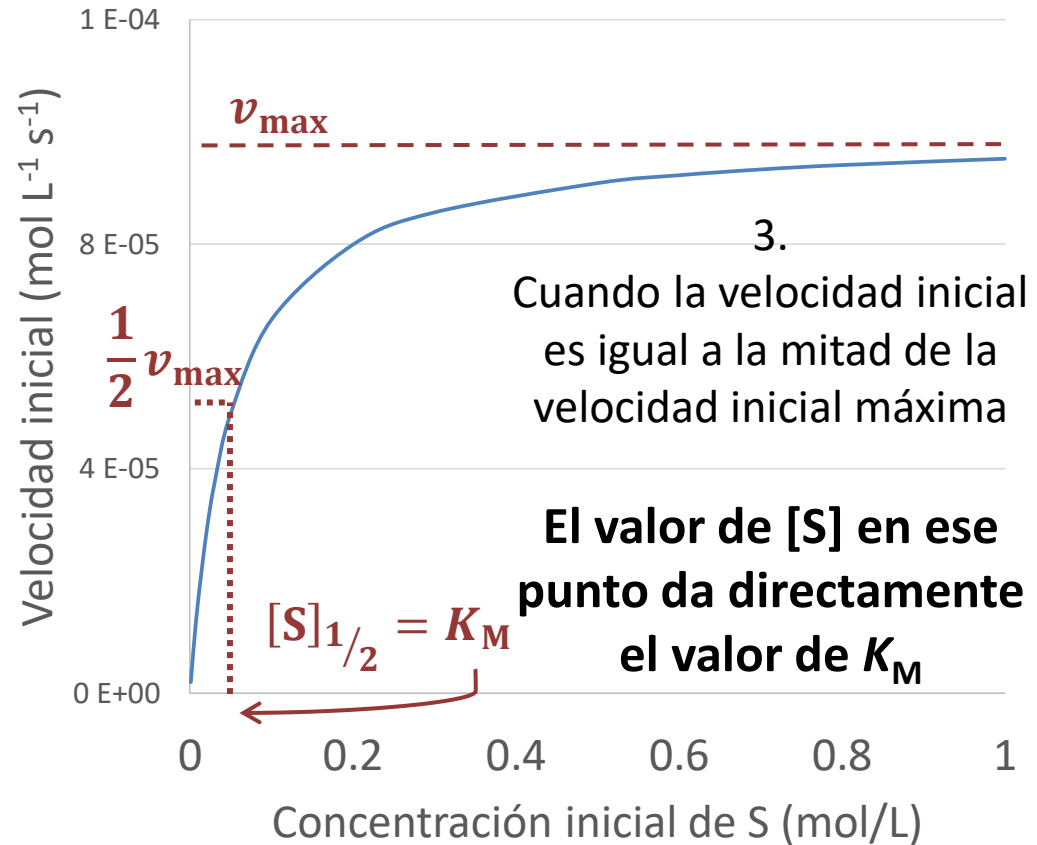
$$v = \frac{1}{2} v_{\max}$$

$$v = \frac{k_2[E]_0}{2} = \frac{k_2[E]_0[S]_{1/2}}{K_M + [S]_{1/2}}$$

Despejando...

$$[S]_{1/2} = K_M$$

$$v_{\max} = k_2[E]_0$$



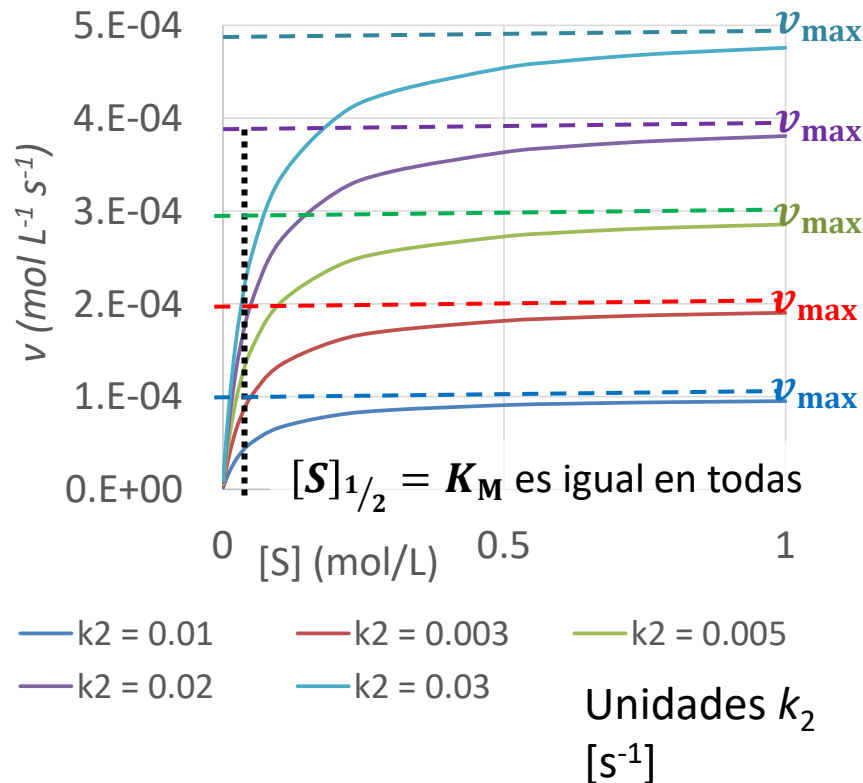
K_M es una medida de la **afinidad** de la enzima por el sustrato
A mayor K_M , más tarda en ocupar los sitios activos

Tema 5C. Equilibrio dinámico y factores que aceleran la reacción

4.3 Actividad y afinidad de una enzima

Una enzima tendrá mayor actividad cuanto **mayor** sea $k_2 \rightarrow$ aumenta la **velocidad máxima** a la que puede llegar a operar

Gráficas v vs. $[S]$ cuando sólo cambia k_2 :



Una enzima tendrá mayor afinidad cuanto **menor** sea K_M , o más rápido ocupe los sitios activos

Gráficas V vs. $[S]$ cuando sólo cambia K_M :

