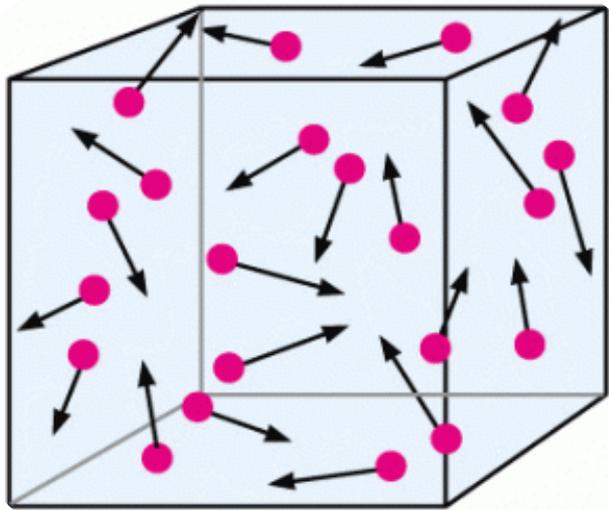


CINÉTICA



Prof. Ulises Urzúa
Depto Oncología Básica y Clínica
Facultad de Medicina,
Universidad de Chile

Equilibrio – ¿Cuál es el punto final de una reacción?

Termodinámica – ¿ocurre una reacción? ¿en qué dirección?

Cinética – ¿que tan rápido o lento ocurre una reacción?





La velocidad de reacción (v) es el cambio en la concentración de reactante o de producto en función del tiempo.

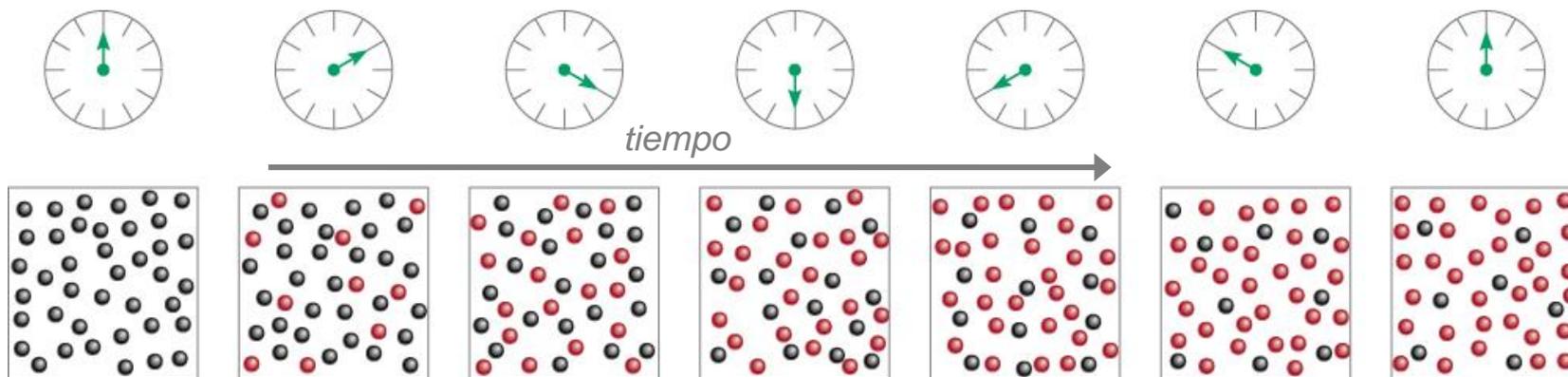
$$v = - \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t}$$

Cambio en la concentración de A durante el periodo de tiempo Δt

$$v = \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t}$$

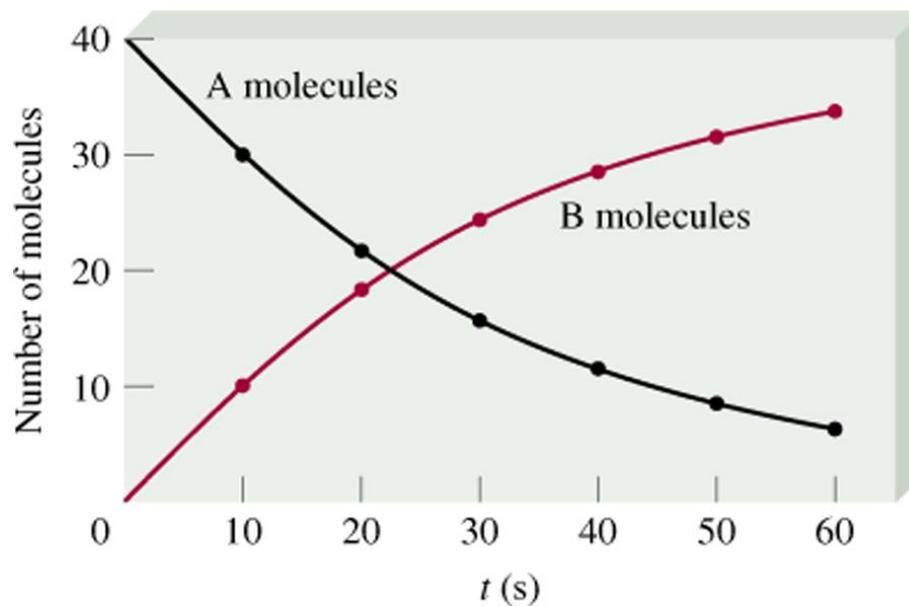
Cambio en la concentración de B durante el periodo de tiempo Δt

Progreso de la reacción

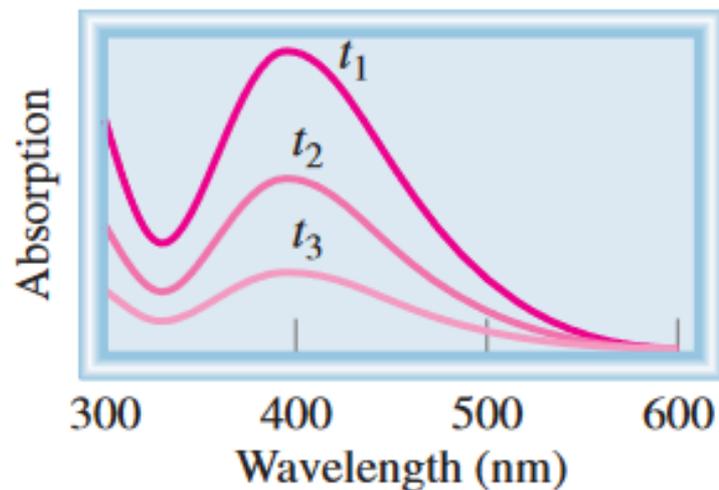
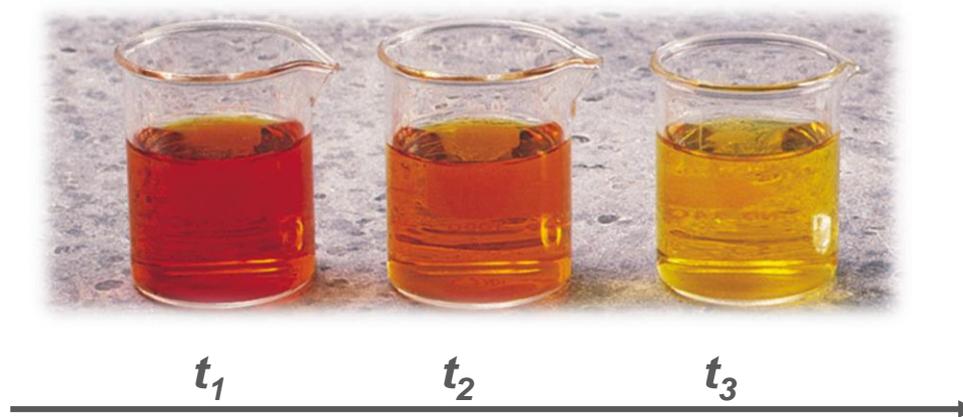


$$v = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

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



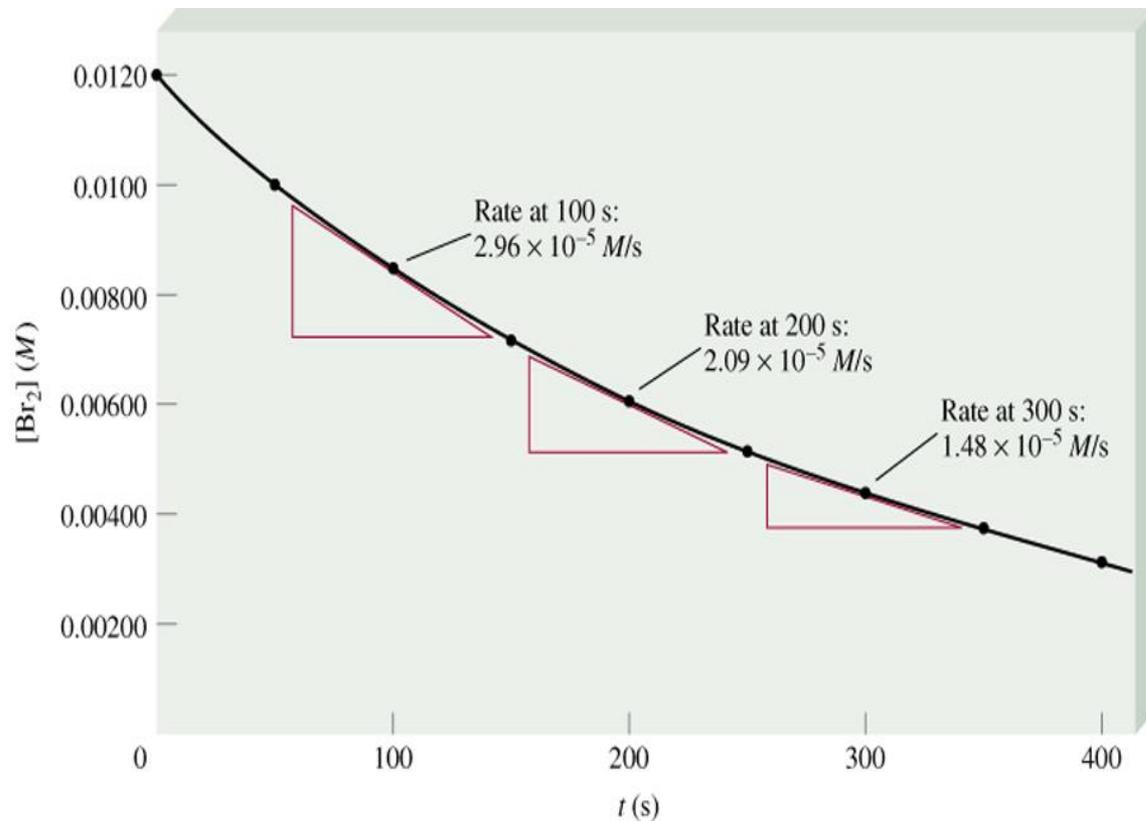
Oxidación de ác. Fórmico con Br_2



$$\Delta [\text{Br}_2] \propto \text{Absorbancia } 393 \text{ nm}$$

¿Cómo se determina la velocidad de una reacción?

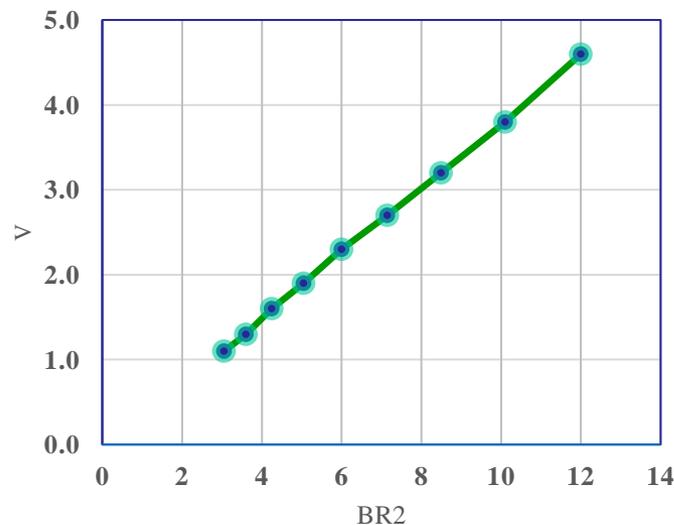
Time (s)	[Br ₂] (M)
0.0	0.0120
50.0	0.0101
100.0	0.00846
150.0	0.00710
200.0	0.00596
250.0	0.00500
300.0	0.00420
350.0	0.00353
400.0	0.00296



$$v = -\frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} = -\frac{[\text{Br}_2]_{\text{final}} - [\text{Br}_2]_{\text{inicial}}}{t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}}$$

Velocidades de reacción – Br₂ y HCOOH a 25° C

Time (s)	[Br ₂] (M) x10 ⁻³	v x 10 ⁻⁵ (M/s)	k = $\frac{v}{[Br_2]}$ (s ⁻¹)
0	12,0	4,6	3.77 x 10 ⁻³
50	10,1	3,8	3.76 x 10 ⁻³
100	8,50	3,2	3.76 x 10 ⁻³
150	7,15	2,7	3.78 x 10 ⁻³
200	6,00	2,3	3.83 x 10 ⁻³
250	5,05	1,9	3.76 x 10 ⁻³
300	4,25	1,6	3.76 x 10 ⁻³
350	3,60	1,3	3.61 x 10 ⁻³
400	3,05	1,1	3.61 x 10 ⁻³



$$v \propto [Br_2] \quad v = k [Br_2] \quad k = \frac{v}{[Br_2]} = 3.73 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

k, constante de velocidad

La ecuación (o ley) de velocidad

Expresa la velocidad (v) de una reacción en función de la constante de velocidad (k) y las concentraciones de reactantes elevadas a alguna potencia.



$$v = k [A]^x [B]^y$$

x es el **orden** con respecto a A
 y es el **orden** con respecto a B
el **orden total** es ($x + y$)

x e y

- **No** son los coeficientes estequiométricos a y b
- **Siempre** se determinan experimentalmente.
- Son potencias de las concentraciones de **reactantes**.

Determinación del orden de reacción



Exp	[NO] (M)	[H ₂] (M)	v x 10 ⁻² (M/s)
A	0.064	0.022	2.6
B	0.064	0.044	5.2
C	0.128	0.022	10.4

$$v = k [\text{NO}]^x [\text{H}_2]^y$$

- Podemos determinar “razones” de velocidad, por ej v_C / v_A

$$\frac{v_C}{v_A} = \frac{k [\text{NO}_{(C)}]^x [\text{H}_{2(C)}]^y}{k [\text{NO}_{(A)}]^x [\text{H}_{2(A)}]^y} \quad 4 = \frac{[0.128]^x}{[0.064]^x} \quad \text{Por lo tanto, } x = 2$$

- Para calcular el orden y con respecto a H₂, se repite el mismo ejercicio comparando la razón de v entre los experimentos **B** y **A**

$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]^1$$

Reacción de primer orden

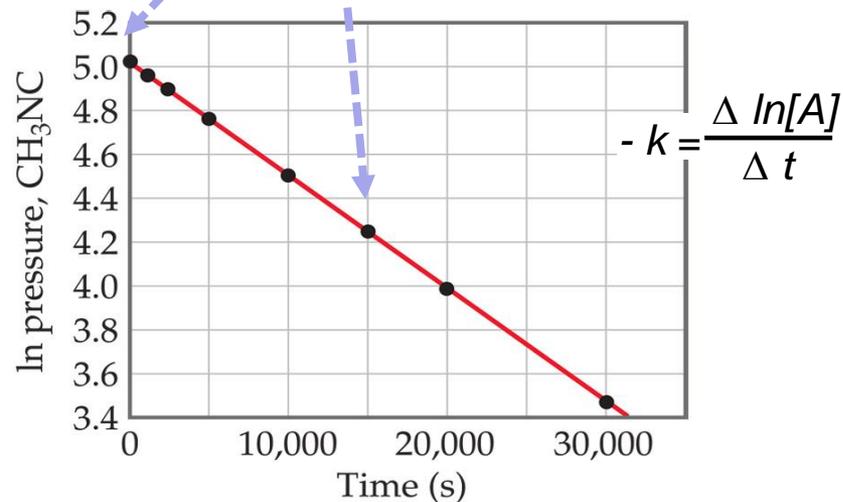
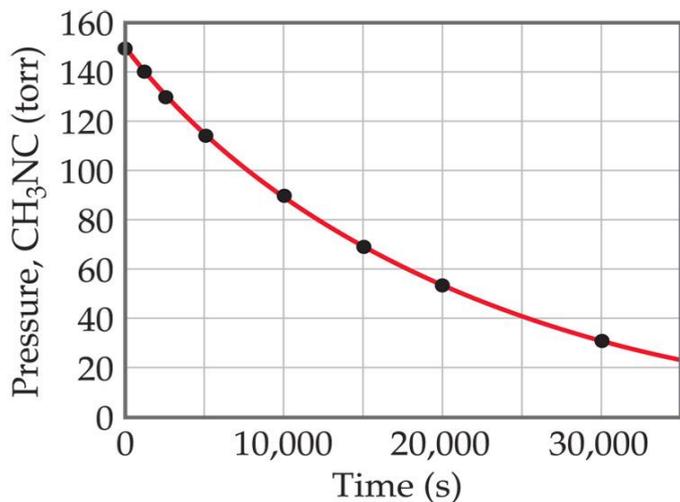


$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]$$

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

$$y = mx + b$$



Tiempo de vida media - reacción de primer orden

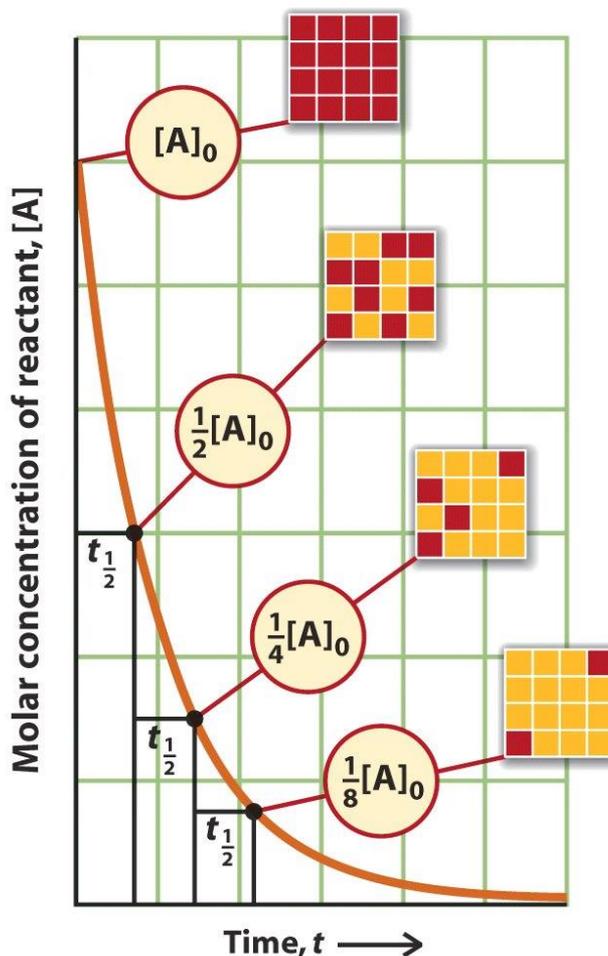
El tiempo de vida media ($t_{1/2}$) es el tiempo en que la concentración inicial de reactante disminuye a la mitad, $[A]_0 \rightarrow [A]_0/2$

$t = t_{1/2}$ cuando $[A] = [A]_0/2$

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

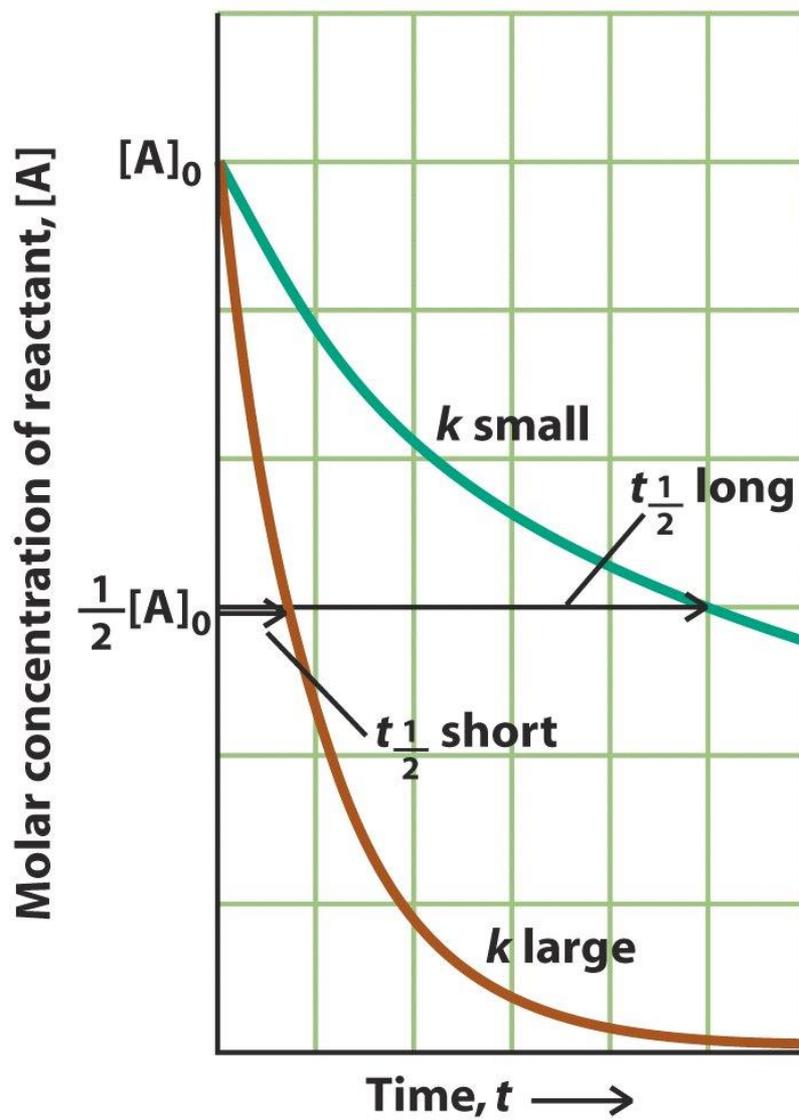
$$t_{1/2} = \frac{\ln \frac{[A]_0}{[A]_0/2}}{k} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$



# de vidas medias	$[A]$
1	$[A]_0/2$
2	$[A]_0/4$
3	$[A]_0/8$
4	$[A]_0/16$

Resumen: variación de $t_{1/2}$ en función de k



$$v = k [A]$$

Reacción de orden cero

$$v = -k [A]^0 = -k$$



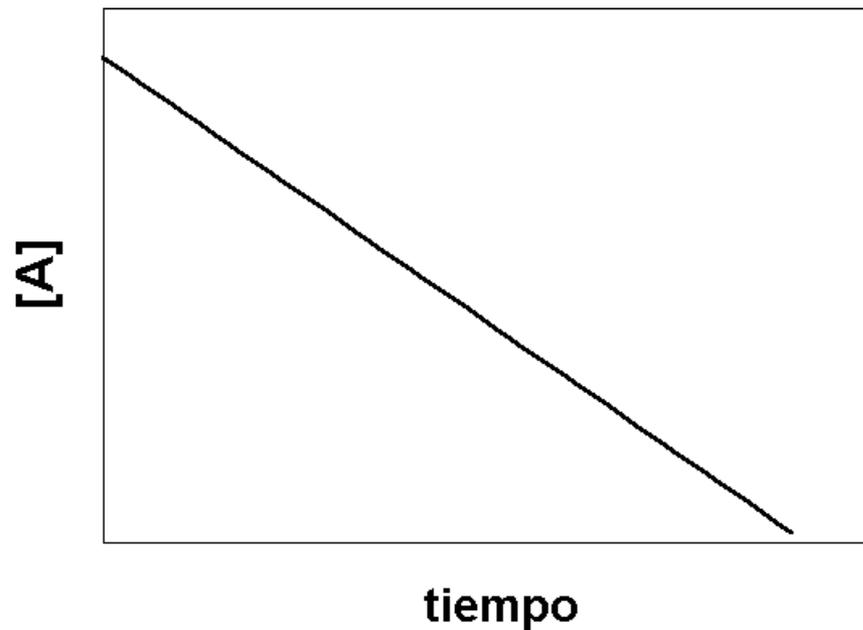
\int



$$[A] = [A]_i - kt$$

$$t_{1/2} = t \text{ cuando } [A] = [A]_i / 2$$

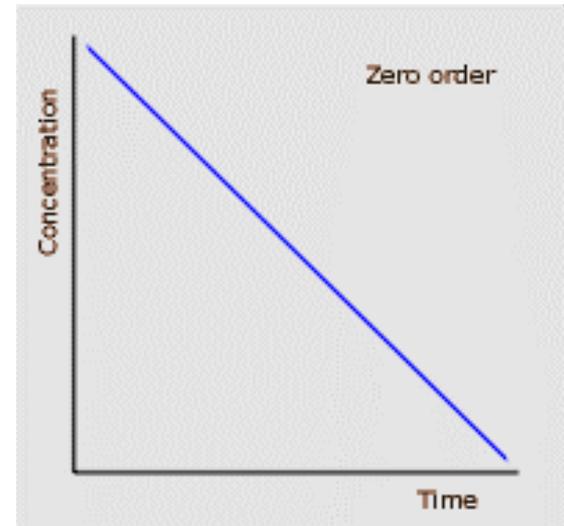
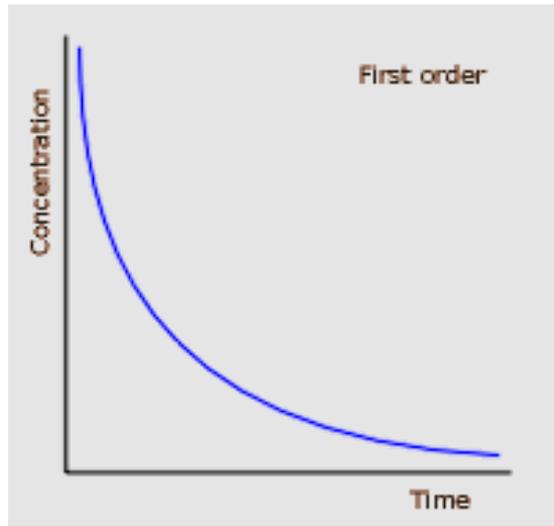
$$t_{1/2} = \frac{[A]_i}{2k}$$



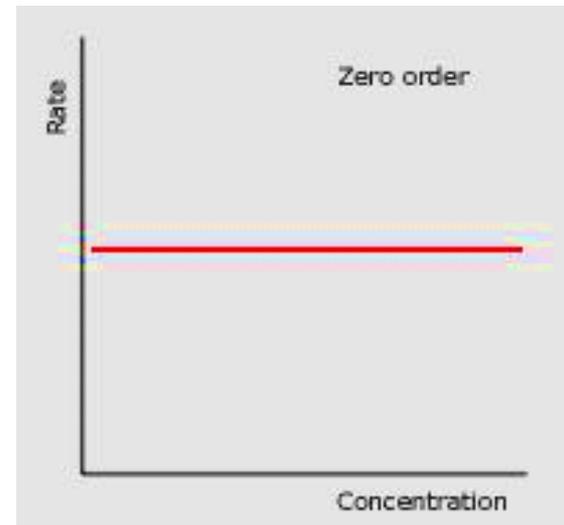
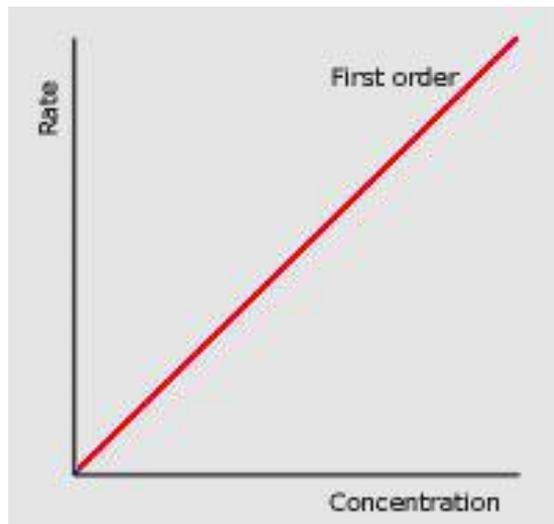
- 1er orden

- Orden cero

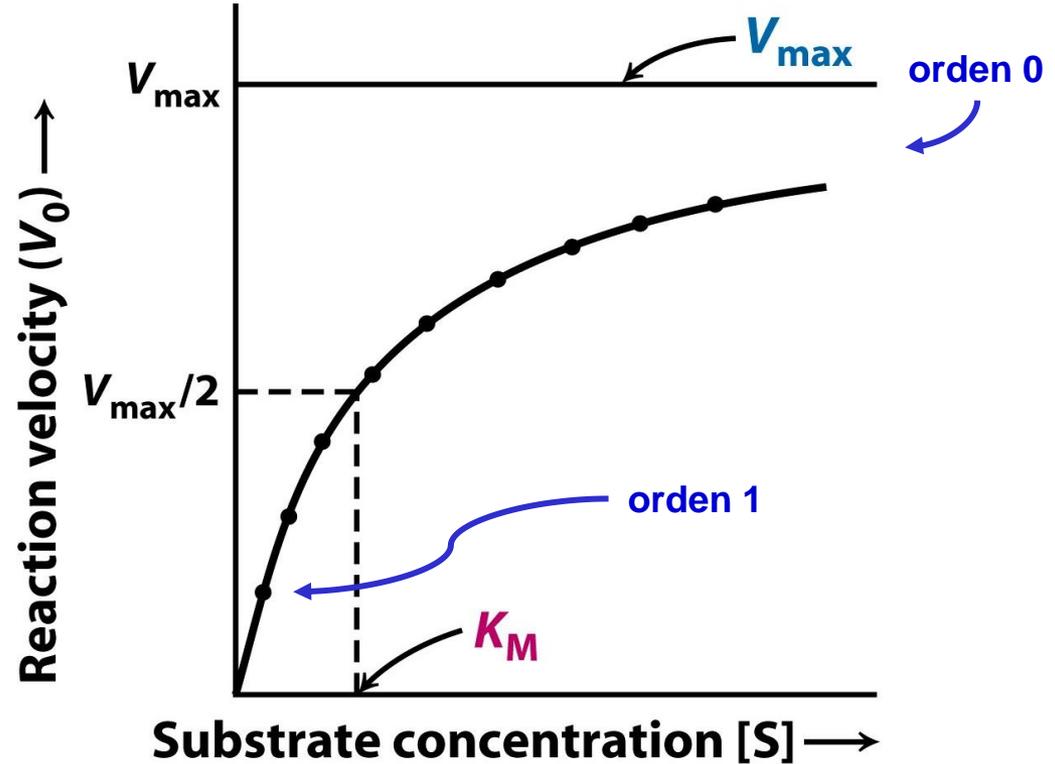
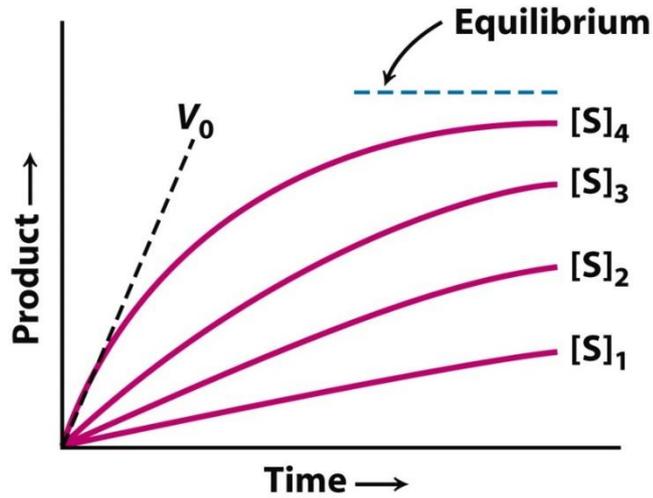
$[A]$ vs t



v vs $[A]$

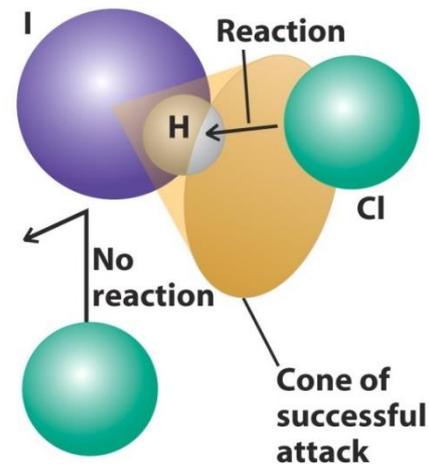
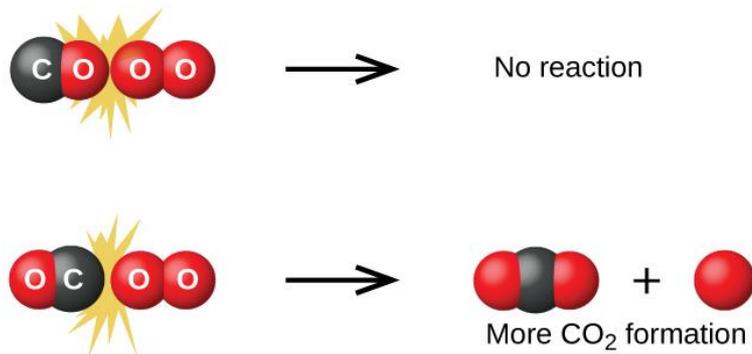


Catálisis enzimática

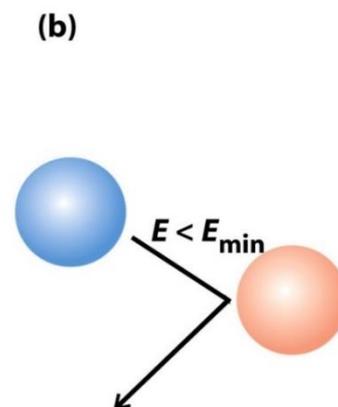
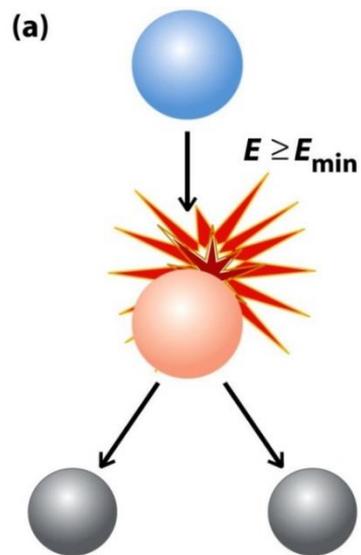


- **Concentración de reactantes**
 - Si $[A]$ aumenta, la posibilidad de colisiones entre moléculas reactantes A para generar el producto B también aumenta.
- **Temperatura**
 - A mayor temperatura, las moléculas de reactante tienen mas energía cinética y colisionan con mayor frecuencia.
- **Catalizadores**
 - Aceleran la v de una reacción alterando su mecanismo.

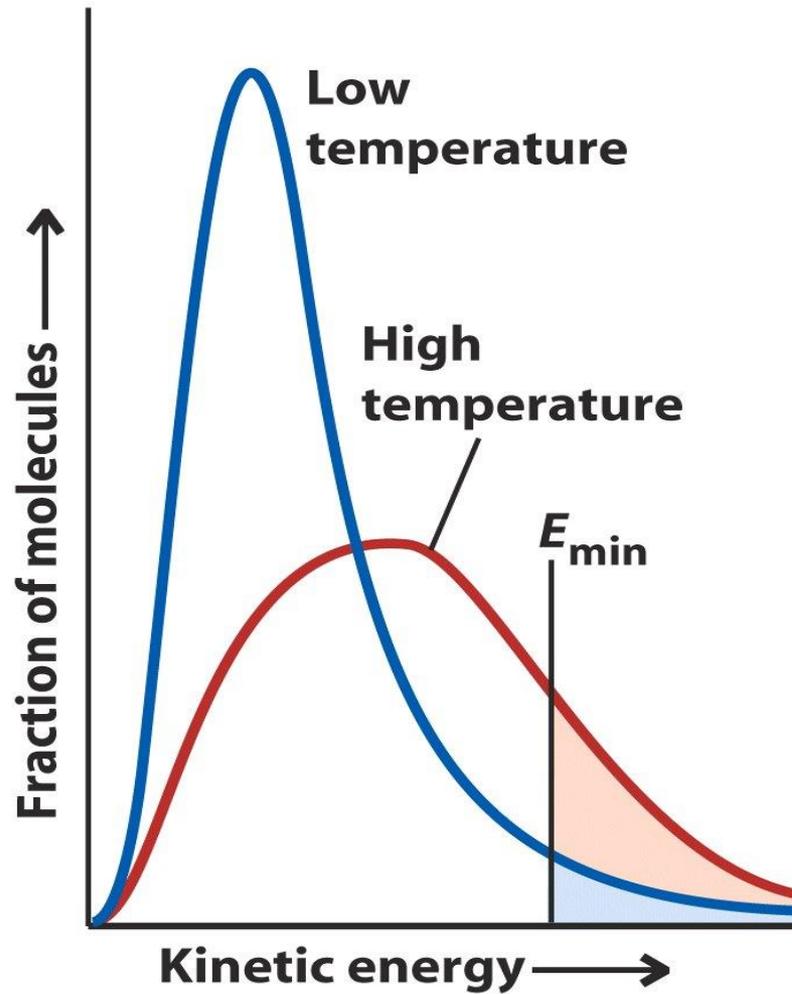
Orientación



Energía



La distribución de Maxwell-Boltzmann

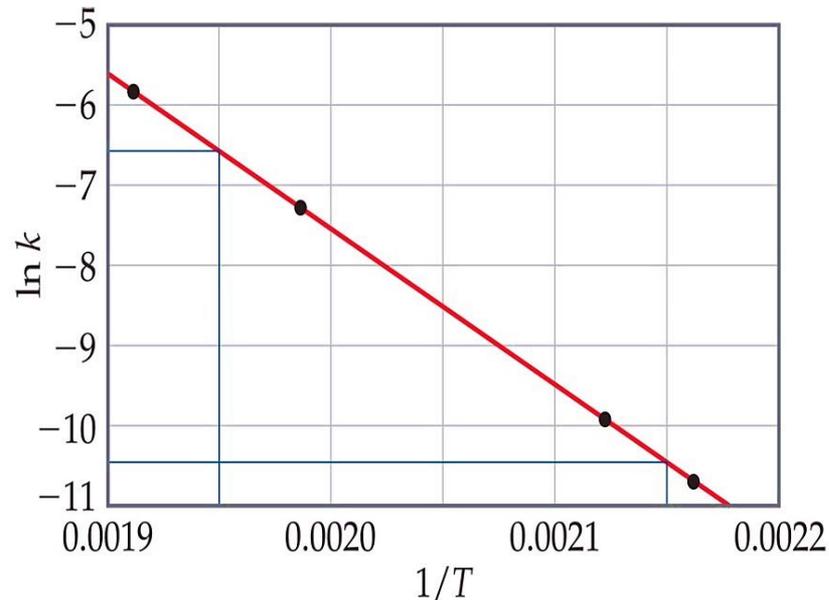
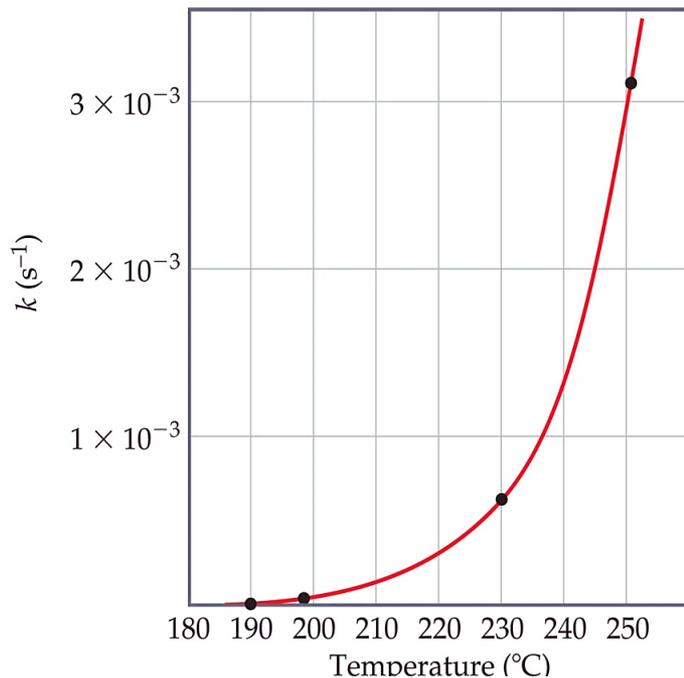


Efecto de la temperatura sobre v de reacción

- La magnitud de k es directamente proporcional a la temperatura.

$$\ln(k) = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln(A)$$

$$y = m x + b$$



- La ecuación de Arrhenius

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

A = factor de frecuencia (empírico)

Dado que $v = k[A]$,
si k aumenta, v aumenta

La energía de activación, E_a

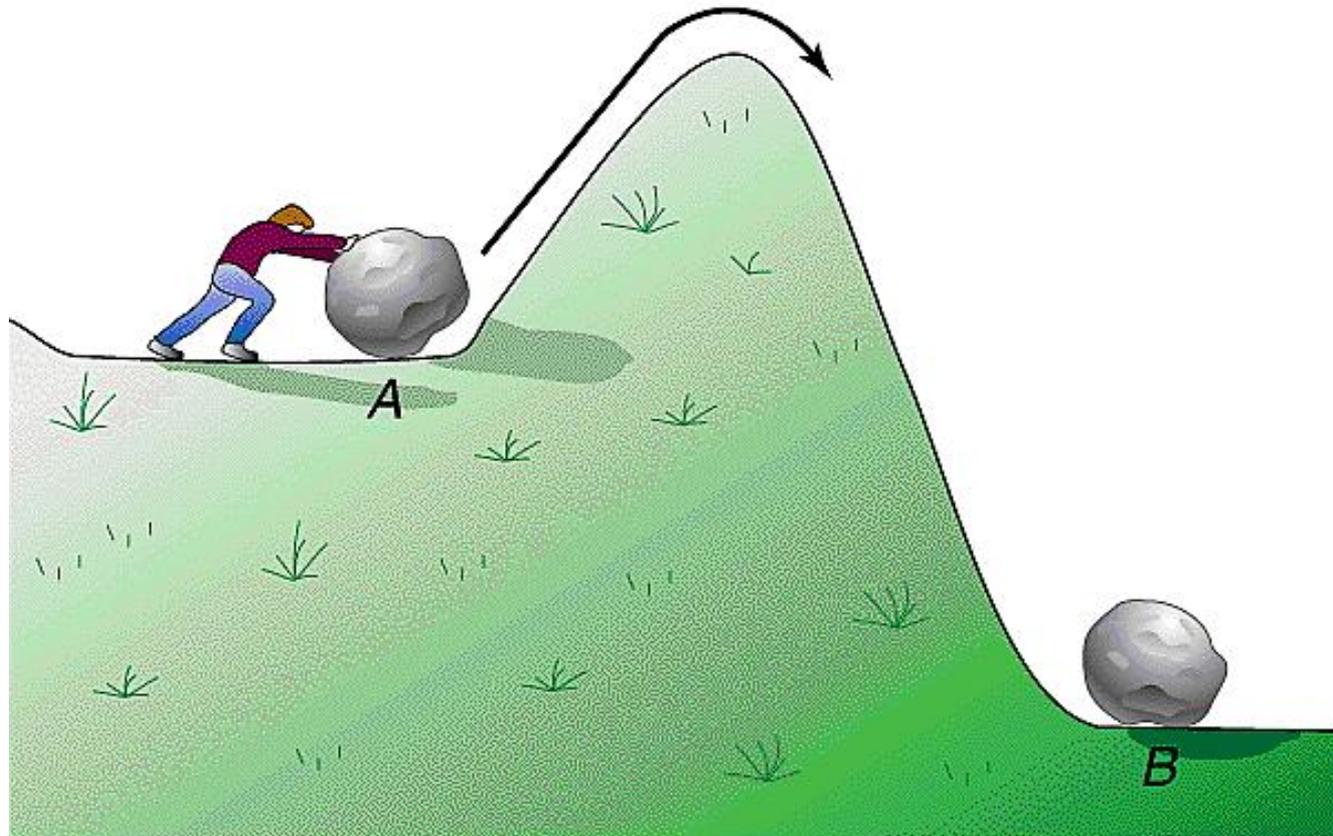
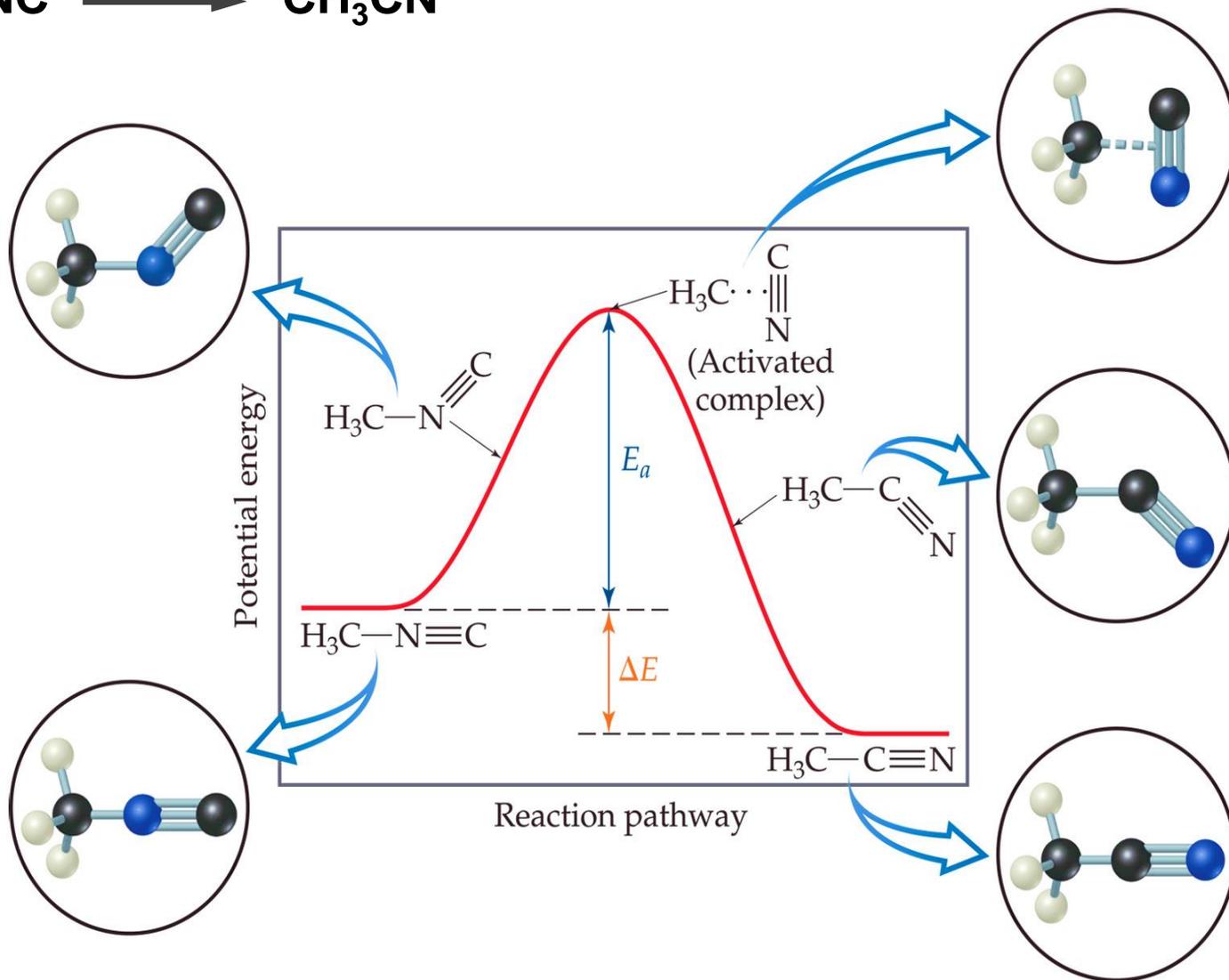
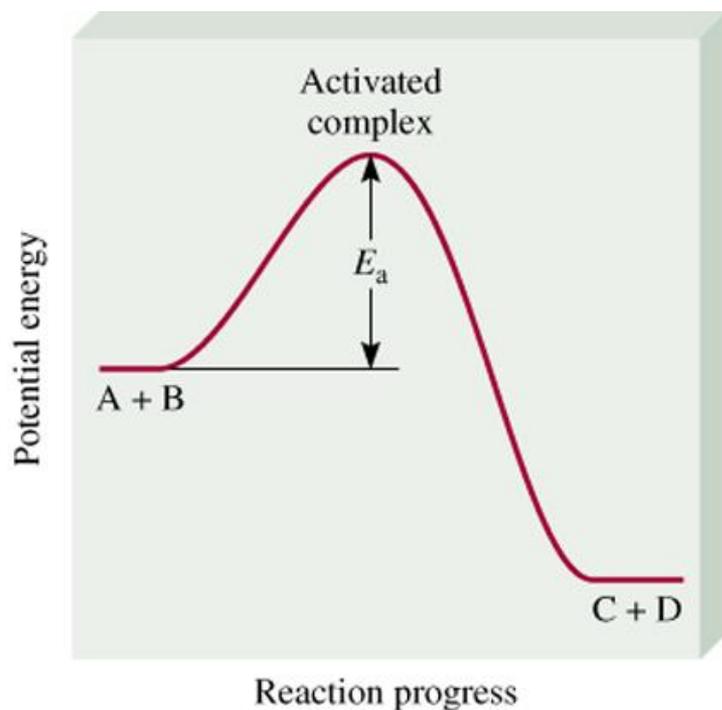


Diagrama de coordenadas de reacción

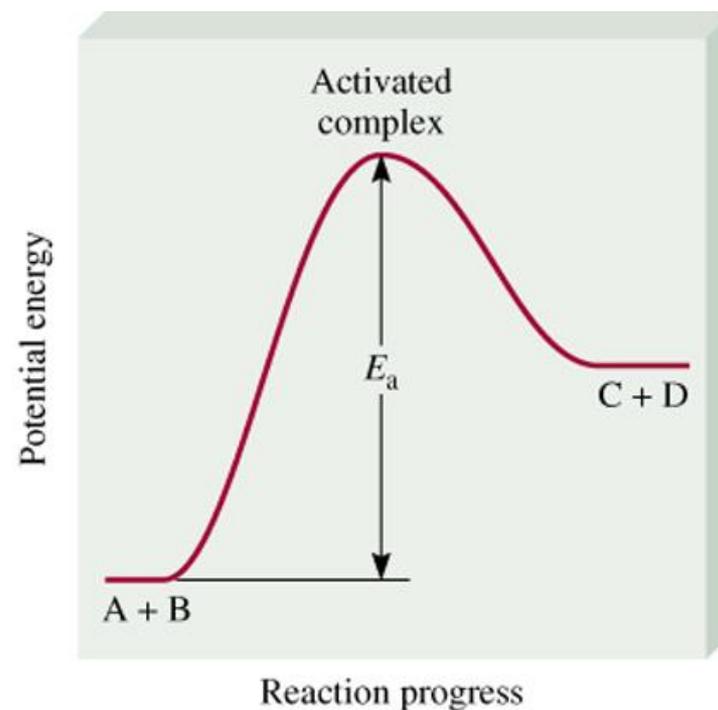


Reacciones exo y endotérmica

- Para la reacción $A + B \longrightarrow C + D$



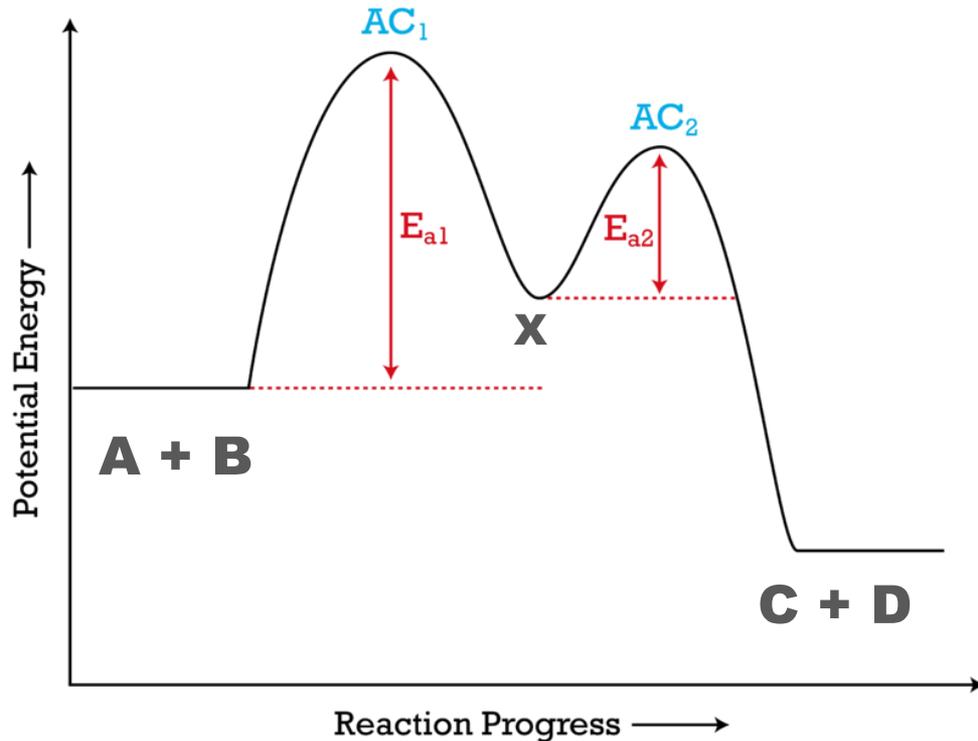
Exotérmica



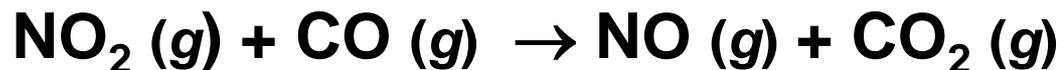
Endotérmica

Mecanismo - reacción en 2 etapas

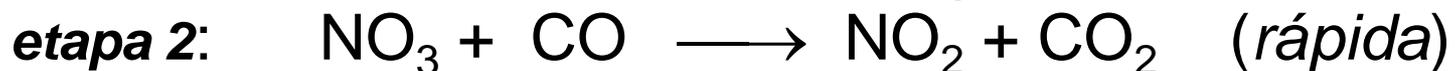
- La reacción $A + B \rightarrow C + D$ puede ser descrita en dos etapas consecutivas:



Reacción en 2 etapas - ejemplo



- Mecanismo:



- El intermediario NO_3 es consumido en el segundo paso.
- Como el CO no participa en el paso lento, no aparece en la ecuación de velocidad.

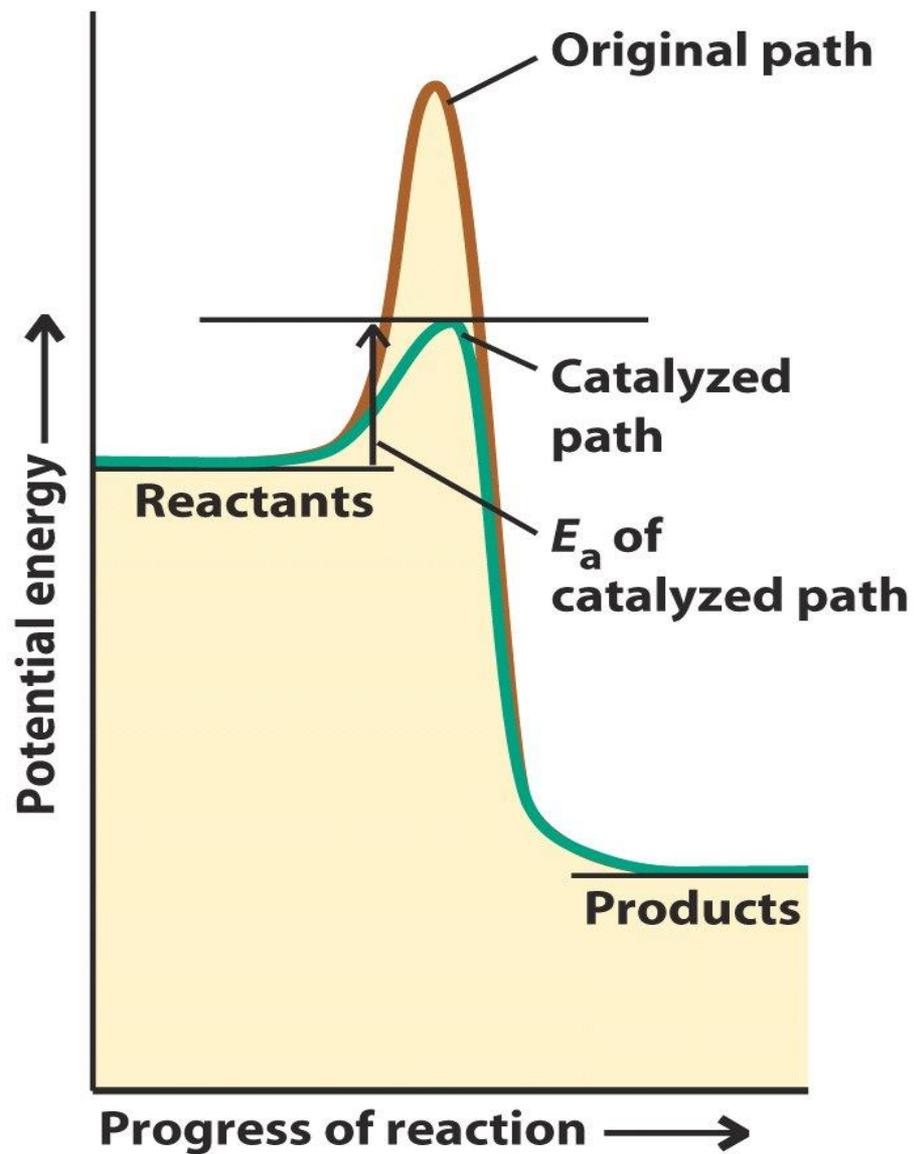
$$v = k [\text{NO}_2]^2$$

Catalizadores

- Modifica el mecanismo de la reacción, por una vía que requiere una menor E_a
- No afecta la posición final del equilibrio.
- No se consume



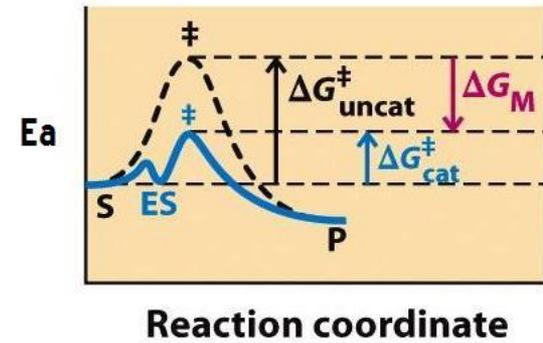
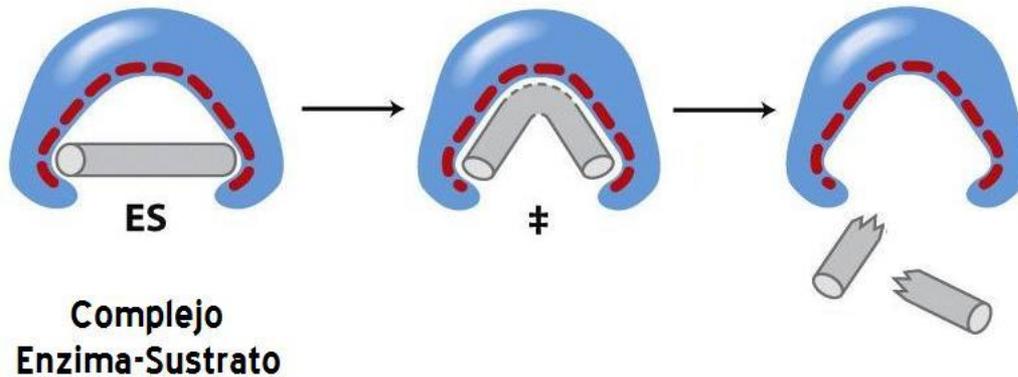
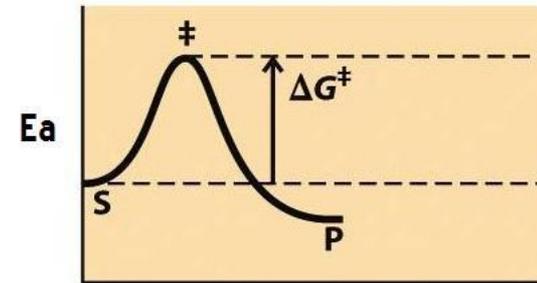
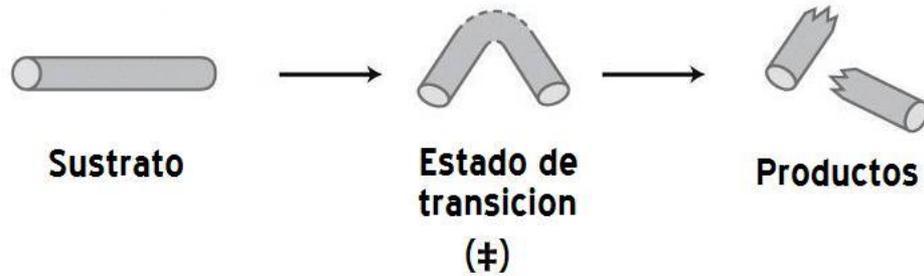
Catalizadores



$$V_{\text{cat}} > V_{\text{no cat}}$$

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Catálisis enzimático (2)



Bibliografía

- **Química General – 7ª ed, Chang, R.**
- **Chemistry, the Central Science – 10ª ed., Brown, LeMay, and Bursten.**
- **Guía de Química General – FacMedicina, U de Chile (1997).**

Gracias!!

- **Ulises Urzúa, DOBC – block E, zócalo.**
uurzua@uchile.cl