



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Unidad Iztapalapa

Colección CBI

Libro de texto



Introducción a la Cinética Química y Catálisis

Autor: Sergio Antonio Gomez Torres

(sgomez@xanum.uam.mx)

Título: Refinería I

Año: 2018

Técnica: Linopuzzle en 5 colores

Medidas del grabado: 12 cm X 15 cm

Taller: Utopía Gráfica A.C.

Iris Natzielly Serratos Álvarez

Brenda Anahí Segura Bailón

Luis Franco Pérez

Norma Pilar Castellanos Abrego
Dulce Analaura Galicia García
José Rafael Godínez Fernández
Sergio Antonio Gómez Torres
Margarita Viniegra Ramírez

Introducción a la Cinética Química y Catálisis

Iris Natzielly Serratos Álvarez
Brenda Anahí Segura Bailón
Luis Franco Pérez
Norma Pilar Castellanos Abrego
Dulce Analaura Galicia García
José Rafael Godínez Fernández
Sergio Antonio Gómez Torres
Margarita Viniegra Ramírez

Libro de texto



Casa abierta al tiempo

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

Rector General

Dra. Norma Rondero López

Secretaria General

Dra. Verónica Medina Bañuelos

Rectora de la Unidad Iztapalapa

Dr. Juan José Ambriz García

Secretario de Unidad

Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia

Director de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Mtro. Federico Bañuelos Bárcena

Coordinador de Extensión Universitaria

Lic. Adrián Felipe Valencia Llamas

Jefe de la Sección de Producción Editorial

Introducción a la Cinética Química y Catálisis

Primera edición: 2022

© UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

Av. San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, Del. Iztapalapa, C. P. 09340, CDMX, México

ISBN Colección: 978-607-477-998-1

ISBN Volumen: 978-607-28-2643-4

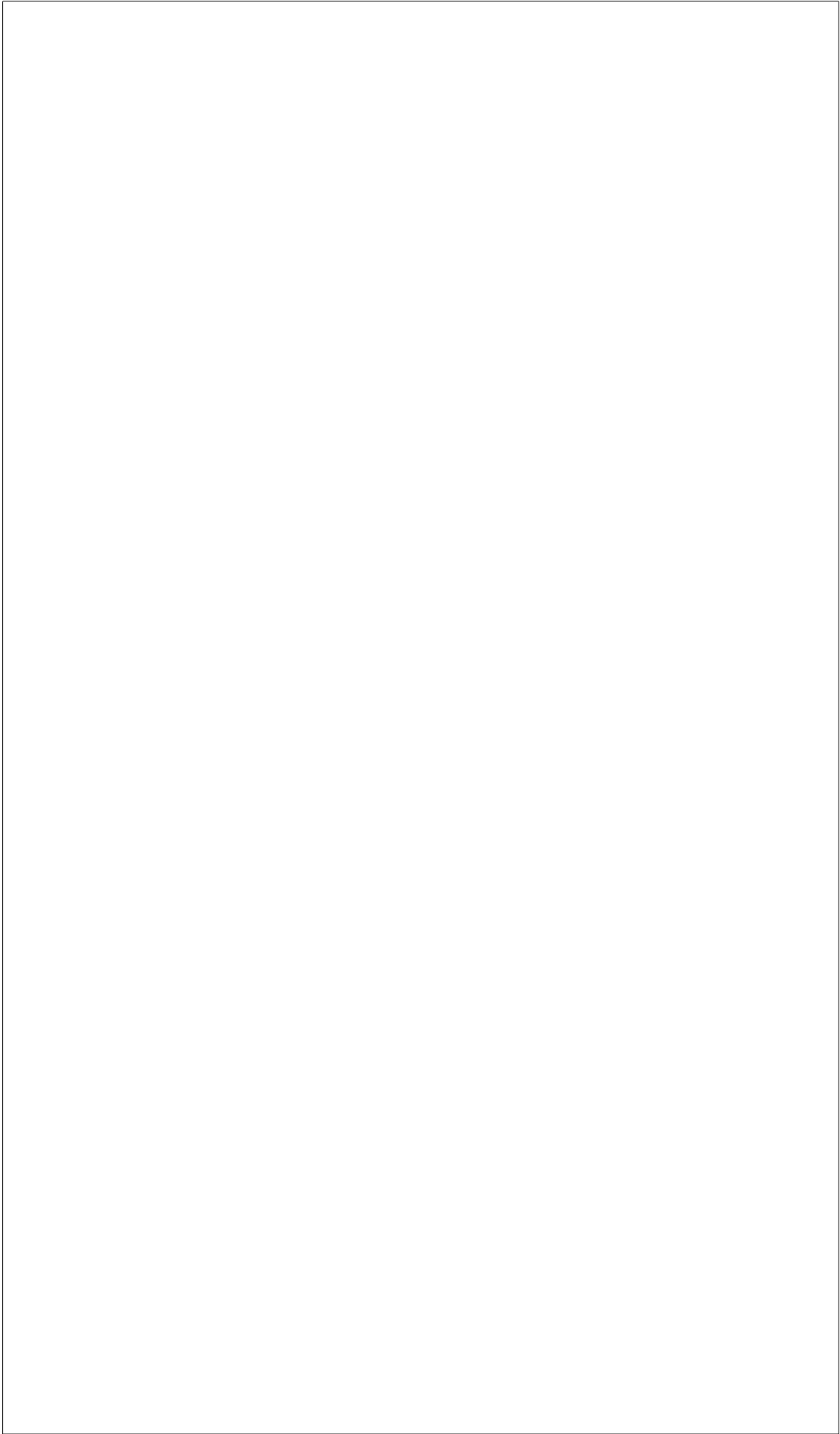
Impreso en México / Printed in Mexico

Índice general

	Prefacio	9
	Generalidades de la obra	10
0.1	Introducción	12
0.2	Estructura	13
0.3	Nomenclatura	14
0.4	Letras griegas y símbolos	15
0.5	Factores de conversión y constantes	16
I	Capítulo I	
1	Fundamentos de la Cinética Química	19
1.1	Cinética química	19
1.2	Reacción química	20
1.3	Velocidad de reacción	21
1.4	Orden de reacción	25
1.5	Constante cinética	29
1.6	Ejercicios propuestos	30
II	Capítulo II	
2	Métodos para la determinación de la constante cinética y orden de reacción	33
2.1	Método diferencial	34
2.2	Método integral	44
2.3	Tiempo de vida media	50

2.4	Velocidades iniciales	54
2.5	Método algebraico	56
2.6	Ejercicios propuestos	59
III	Capítulo III	
3	Cinética molecular	63
3.1	Energía de activación	63
3.2	Ecuación de Arrhenius	64
3.3	Ecuación de van't Hoff	67
3.4	Teoría de colisiones	69
3.5	Teoría del Complejo Activado o Estado de Transición	73
3.6	Superficies de energía potencial: determinación de la energía de activación	75
3.7	Ejercicios propuestos	77
IV	Capítulo IV	
4	Mecanismos de reacción	81
4.1	Paso controlante	83
4.2	Aproximación de estado estacionario	84
4.3	Ejercicios propuestos	90
V	Capítulo V	
5	Reacciones catalíticas en superficies	93
5.1	Adsorción	94
5.2	Reacción en superficie	98
5.3	Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood	99
5.4	Mecanismo de Eley-Rideal	103
5.5	Ejercicios propuestos	104
VI	Capítulo VI	
6	Reacciones enzimáticas	109
6.1	Modelo de Michaelis-Menten	110
6.2	Parámetros cinéticos de la enzima Triosafosfato Isomerasa (TIM)	115
6.3	Ejercicios propuestos	116
VII	Capítulo VII	
7	Cinética de los canales iónicos de las membranas celulares	119
7.1	Canales iónicos	119
7.2	Modelo computacional de células del nodo sinoauricular (SA) del corazón	130

VIII	Respuestas a ejercicios propuestos
	Problemas impares 137
IX	Apéndices
	Apéndice A. Velocidad de reacción para volumen variable ... 145
	Apéndice B. Propiedades de exponenciales y logaritmos 145
	Apéndice C. La recta 147
	Apéndice D. Integrales de la ecuación de velocidad combinada 149
	Apéndice E. Conversión 152
	Apéndice F. Comandos para construir una superficie de energía potencial en Mathematica 154
	Apéndice G. Cálculo del número de recambio k_{cat} 158
X	Glosario
	Glosario 163
XI	Bibliografía
	Bibliografía 175
XII	Index
	Index 179





Prefacio

El objetivo de este libro es que los alumnos puedan comprender claramente los fundamentos de la Cinética Química y algunas de sus aplicaciones más comunes a través de los conceptos, ejemplos y ejercicios escritos con un lenguaje formal, pero accesible para su comprensión. Este texto permite que los alumnos desarrollen habilidades en la solución de problemas con una visión analítica y cualitativa.

La aplicación de la Cinética Química es importante en áreas como Química, Ingeniería Química, Ingeniería Biomédica, Ingeniería Hidrológica e Ingeniería en Alimentos, disciplinas, todas, que se cultivan en la UAM-I.

La génesis de este libro surgió mientras impartía la Unidad de Enseñanza Aprendizaje (UEA) Cinética Química en el Trimestre 13-I a los alumnos de la Licenciatura en Ingeniería Química de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa (UAM-I). Mientras transcurría el trimestre consultaba con el Doctor en Ciencias (Matemáticas) Luis Franco Pérez, Profesor de la Unidad Cuajimalpa de la misma Universidad, aspectos técnicos sobre ecuaciones diferenciales, métodos analíticos y numéricos propios de esta UEA. Es así como surgió la idea de elaborar un texto que incluyera tanto los conceptos básicos de Química como de Matemáticas necesarios para que el alumnado comprenda los principios de la Cinética Química. Además, es un material que puede utilizarse también en la UEA Fisicoquímica II de la Licenciatura en Química, así como en otras licenciaturas de la UAM-I. Posteriormente, invité a participar a la I.Q. Dulce Analaura Galicia García y a la M. en C. Brenda Anahí Segura Bailón, ambas también realizaron el diseño y la escritura del libro en \LaTeX bajo la supervisión del Dr. Franco, quien sugirió la escritura del documento en este editor de textos. Más adelante, extendí la invitación a colaborar a la Doctora en Ciencias (Química) Margarita Viniegra Ramírez, Profesora Titular de la UAM-I, experta en Catálisis. La experiencia de la Dra. Viniegra ha sido esencial para la escritura de este libro. Cabe mencionar, que hay un capítulo enfocado a reacciones catalíticas en superficies, este tema es muy importante para los alumnos interesados en el área de Catálisis de las Licenciaturas en Química e Ingeniería Química.

También invité al Dr. Sergio Antonio Gómez Torres dada su experiencia en la UEA Ingeniería de Reactores Químicos (I y II), cursos donde la Cinética Química está involucrada. El Dr. Gómez cuenta con un abanico de ejercicios de Cinética Química aplicados a la Ingeniería Química, algunos de ellos fueron incluidos en este libro con la finalidad de que los alumnos comprendan las bases y puedan emplear estos conceptos en el estudio de los reactores químicos.

La Cinética Química también se puede aplicar en el campo de la Ingeniería Biomédica, en esta obra tanto el Dr. Rafael Godínez Fernández como la Dra. Norma Pilar Castellanos Abrego

describen que el estudio de la Cinética se puede aplicar a los canales iónicos, para explicar la respuesta de la célula ante estímulos electroquímicos internos y externos, los cuales son fenómenos importantes en el estudio de la transmisión de información a través de las células. Este tema de Cinética lo imparten con alumnos de Licenciatura como de Posgrado en Ingeniería Biomédica.

Finalmente, recibí el apoyo entusiasta de la I.Q. Tania Tapia Esquivel y el I.Q. Ermilo Gilberto Haas Dzib en el diseño de imágenes y gráficos y que sin duda, su aportación imprimió un estilo particular de este libro.

Un agradecimiento especial a la Dra. Norma Castañeda Villa, Mtro. Eladio Prieto Zamudio y al Mtro. Jonathan Osiris Vicente Escobar por el apoyo brindado en todo momento.

Iris Natzielly Serratos Álvarez



Generalidades de la obra

--	--	--

0.1 Introducción

La Cinética Química es una disciplina que actualmente juega un papel importante en la vida diaria porque nos ayuda a explicar cómo se desarrollan las reacciones químicas. Éstas suceden en todo momento, por todas partes como en los organismos vivos, en los alimentos, en los aparatos electrodomésticos, en los automóviles, en la contaminación del aire, etc., por lo que la cinética tiene múltiples aplicaciones. Particularmente, esta disciplina incursiona en la Ingeniería de Reactores, en reacciones catalíticas en superficies, en reacciones enzimáticas, etc., con una gran ingerencia en la industria petrolera, farmacéutica, de alimentos e incluso en la electrofisiología y la bioingeniería, entre otras. Por ejemplo, algunos procesos de refinación que se utilizan en la industria petrolera, como el hidrotratamiento, logran un control indirecto de los contaminantes potenciales presentes en combustibles y lubricantes utilizando catalizadores. En la industria farmacéutica, vía la catálisis enzimática, se estudian los procesos que se relacionan con un fármaco, desde su ingesta hasta su eliminación total del cuerpo. Otra aplicación de gran impacto es la determinación de la fecha de vencimiento de un producto químico industrial. El diseño de catalizadores para hacer la combustión más eficiente en los automóviles es otra forma de aplicar la Cinética.

Pero, las aplicaciones no se limitan solamente al ámbito industrial, también las hay en otras áreas del conocimiento, por ejemplo la Cinética se utiliza para el estudio de la composición química de las aguas naturales considerando el tiempo, la temperatura y el contenido de CO_2 . En el ámbito de la Biología, el estudio de las vitaminas que actúan como catalizadores al disminuir la energía necesaria para que se den las reacciones en el organismo vivo. En áreas como la Biomédica, Electrofisiología y Bioingeniería la Cinética Química es fundamental para construir los modelos que permiten describir los procesos fisiológicos y explicar las respuestas de las células ante ciertos estímulos. Además, la Cinética Química se aplica en la vida cotidiana como en la cocción de alimentos o en la maduración de las frutas, etc. Lo importante es observar que todos estos eventos dependen del tiempo y de las condiciones fisicoquímicas del sistema que reacciona.

0.2 Estructura

El contenido de este libro consta de siete capítulos, con ejemplos que ilustran alguna aplicación o cómo realizar los cálculos que se requieren, ejercicios que te motivarán y además podrás comparar tus resultados con las respuestas que se presentan al final de este libro. También, se cuenta con apéndices para que consultes algún desarrollo algebraico, tablas con fórmulas que serán de utilidad, un glosario para consultar los conceptos o definiciones necesarias que se ocupan en el texto y un índice de abreviaturas que serán utilizadas para facilitar la lectura.

Los capítulos están organizados de la siguiente manera:

El Capítulo I tiene como objetivo analizar los conceptos básicos de la Cinética Química como: reacción, velocidad de reacción, orden de reacción y constante cinética. Es muy importante comprender estas definiciones para que puedas tener una lectura fácil del resto del libro y logres aplicarlas a la Ingeniería de Reactores, a la Catálisis, a la Bioquímica, entre otras disciplinas.

En el Capítulo II se describen los principales métodos para poder determinar parámetros cinéticos (orden de reacción, la constante cinética, etc.) que te ayudarán a generar, integrar y combinar conceptos para resolver problemas asociados a esta disciplina.

En el Capítulo III conocerás como influye el efecto de la temperatura en la constante cinética y su relación con la energía de activación dada por la ecuación de Arrhenius. Comprenderás la cinética a nivel molecular a través de la teoría de colisiones y complejo activado. El último tema de este capítulo ilustra como puedes generar superficies de energía potencial, que permiten identificar el estado de transición en una reacción química y cómo es que puedes obtener la energía de activación computacionalmente.

En el Capítulo IV se muestra cómo una serie de pasos o reacciones elementales pueden describir un mecanismo de reacción. En este capítulo se presentan ejemplos y ejercicios de mecanismos de reacción resolviéndolos con la aproximación de estado estacionario.

El Capítulo V se plasman los conceptos principales de las reacciones catalíticas en superficies a través del modelo ampliamente usado de Langmuir-Hinshelwood. También, podrás analizar y comparar las constantes de velocidad que se obtienen de una reacción catalizada con una que no tiene presencia de un catalizador.

En el Capítulo VI se presenta el modelo de Michaelis-Menten para reacciones enzimáticas con el que podrás determinar parámetros que describen que tan eficiente es la catálisis de la enzima por su sustrato, es decir, qué tanto sustrato se convierte a producto a través del tiempo y qué tan afín es. Además es la forma de determinar la actividad de una enzima y realizar experimentos enfocados a la bioquímica, a los alimentos, etc. Hay una secuencia gradual del Capítulo I al Capítulo IV, desde los conceptos básicos hasta proponer mecanismos de reacción. Posteriormente, podrás comprender o estudiar reacciones catalíticas en superficies y reacciones enzimáticas.

Finalmente, en el Capítulo VII se muestra una aplicación más de la Cinética Química en áreas como Bioingeniería y Electrofisiología. En este apartado, podrás comprender que existen proteínas que actúan como canales que permiten el transporte de iones en la membrana celular, que son de vital importancia para las funciones de un organismo vivo. También, los canales iónicos son la base para comprender los principios electrofisiológicos en el cuerpo humano.

Este libro está escrito en \LaTeX , las gráficas de los ajustes lineales se realizaron en Origin 9.0 por medio de mínimos cuadrados, las figuras en Corel Draw, Power Point y Mathematica 9.0. Para la realización de este libro se presentan ejemplos relacionados con la Cinética Química en aras de una mejor lectura para el estudiante.

0.3 Nomenclatura

d	velocidad de deformación
E	enzima
E_a	energía de activación
E_T	concentración total de la enzima
ES	enzima-sustrato
h	constante de Planck
H^a, H^b	átomos de hidrógeno
k	constante de velocidad cinética
K	constante de equilibrio de adsorción
k'	constante de velocidad cinética definida por la ecuación de Eyring
\bar{k}	constante de velocidad cinética promedio
k_0	factor de frecuencia, factor de Arrhenius o factor pre-exponencial
k_a	constante de adsorción
k_b	constante de Boltzmann
K_c	constante de equilibrio
k_{cat}	número de recambio
k_d	constante de desorción
K_m	constante de Michaelis-Menten
m	masa molar
M	molaridad
pm	picómetro
p	presión
r	velocidad de reacción
R	constante de los gases ideales
r_d	velocidad de desorción
\hat{r}	velocidad de reacción por unidad de área
S	sustrato
$t_{1/2}$	tiempo de vida media
T	temperatura
v_0	velocidad inicial
V_{ads}	volumen adsorbido
v_{max}	velocidad máxima
x_i	conversión de la especie i
Z	velocidad de colisión

0.4 Letras griegas y símbolos

Letras griegas

α_0	orden de reacción supuesto
α_n	constante de velocidad del estado no permisivo al permisivo
β_n	constante de velocidad del estado permisivo al no permisivo
ΔH^0	entalpía de reacción estándar
$\Delta^\ddagger H$	entalpía de reacción del complejo activado
$\Delta^\ddagger G$	energía de Gibbs del complejo activado
$\Delta^\ddagger S$	entropía de reacción del complejo activado
Δt	intervalo de tiempo
Θ_*	fracción de sitios disponibles
Θ_A	fracción de sitios ocupados
μ	masa reducida
ν	coeficiente estequiométrico
σ	diámetro medio de la colisión

Símbolos

*	en el Capítulo IV denota a un intermediario y el Capítulo V a un sitio activo
[]	concentración
[] $^{\alpha,\beta}$	órdenes de reacción parcial
[*]	concentración de sitios libres
[A*]	concentración de sitios ocupados

0.5 Factores de conversión y constantes

Masa

1 kg=1000 g=2.20462 lb_m=0.001 tonelada métrica=35.2739 oz

1 lb_m=0.453593 kg=453.593 g=16.04 oz=5×10⁻⁴ toneladas

1 tonelada métrica=1000 kg

1 tonelada inglesa=907 kg

Longitud

1 m=100 cm=10¹⁰ angstrom(Å)=39.37 pulgadas=3.2808 pies=1.0936 yardas=0.0006214 millas

1 pie=12 pulgadas=1/3 yardas=0.3048 m=30.48 cm

Energía

1 J=1 kgm²s⁻²=1 Nm=1 m³Pa=10⁻⁵ m³atm=10⁷ dina cm=10⁷ ergs=0.23901 cal

=9.486×10⁻⁴ Btu=0.7376 pies lb_f=2.778×10⁻⁷ kwh

Temperatura

T(K)=T(°C)+273.15

T(°R)=T(°F)+459.67

T(°R)=108*T(K)

T(°F)=1.8*T(°C)+32

Constante de los gases

8.314 m³ Pa/mol K

0.08314 L bar/mol K

0.08206 L atm/mol K

62.36 L mmHg/mol K

0.7302 pies³ atm/lb-mol °R

10.73 pies³ psia/lb-mol °R

8.314 J/mol K

1.987 cal/mol K

1.987 Btu/lb-mol °R

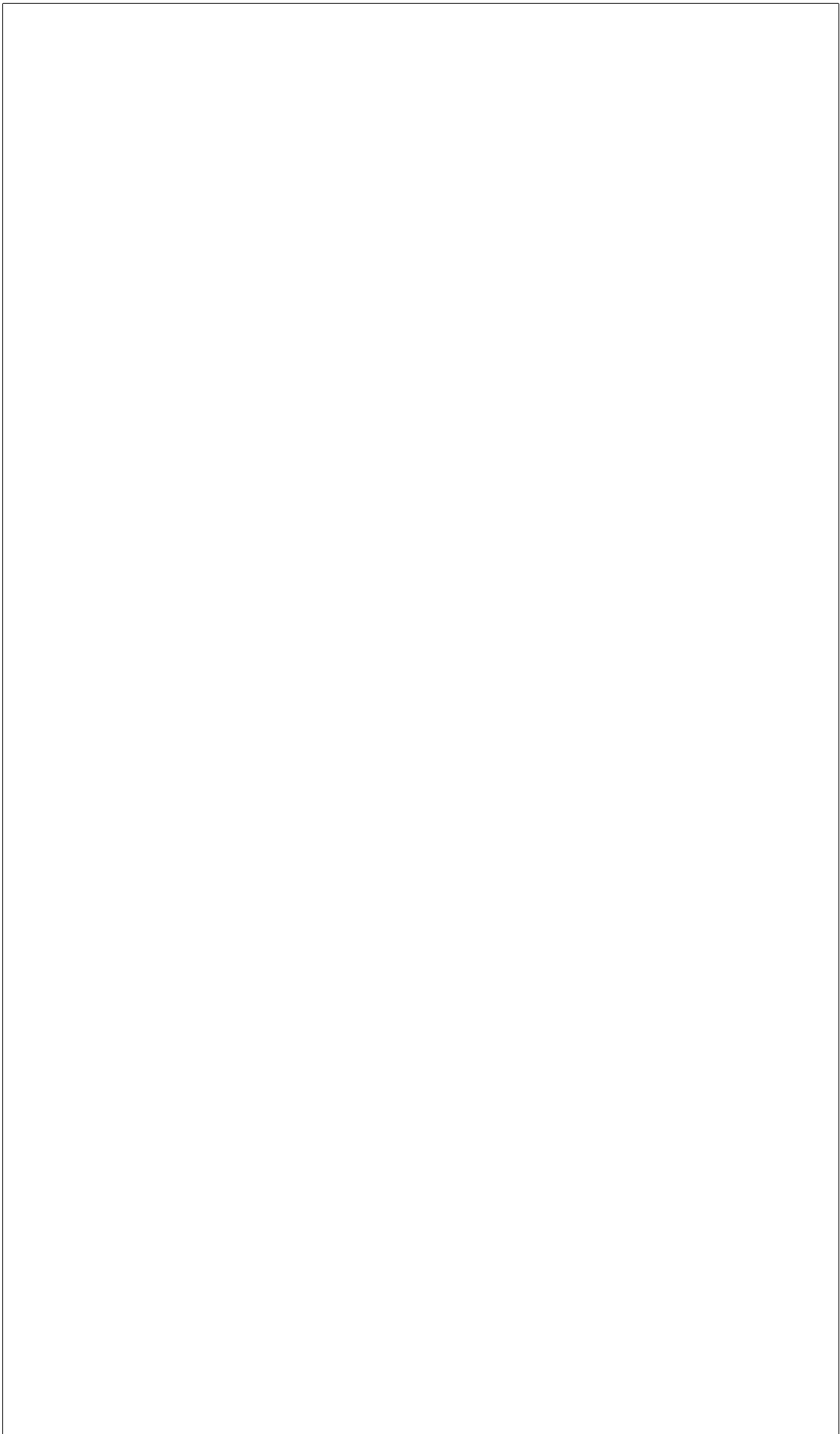
Número de Avogadro

6.023×10²³ partículas/mol



Capítulo I

1	Fundamentos de la Cinética Química	19
1.1	Cinética química	
1.2	Reacción química	
1.3	Velocidad de reacción	
1.4	Orden de reacción	
1.5	Constante cinética	
1.6	Ejercicios propuestos	





1. Fundamentos de la Cinética Química

La única razón para que el tiempo exista es para que no ocurra todo a la vez.
Albert Einstein (1879-1955), científico alemán nacionalizado estadounidense.

1.1 Cinética química

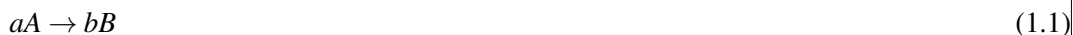
En este capítulo se abordan los fundamentos de la Cinética Química con el objetivo de comprender conceptos básicos como: reacción química, orden de reacción, velocidad de reacción, constante de velocidad, entre otros. También se presenta la notación que se utilizará a lo largo de este libro y encontrarás ejercicios que te ayudarán a reforzar cada uno de los temas.

La **Cinética Química** se puede definir como el estudio de la rapidez a la que se lleva a cabo una reacción química y los factores que influyen en ella como concentración, temperatura, presión, etc., tal como lo describe Smith (1975). La Cinética Química ayuda a proponer e interpretar los mecanismos de reacción mediante los cuales un proceso químico se lleva a cabo en el tiempo, es decir, te indica qué tan rápida o lenta es una reacción y qué factores influyen para esto. Es complementaria con la Termodinámica porque esta última te permite conocer los estados inicial y final del proceso químico (el estado de equilibrio) prescindiendo del mecanismo por el cual transcurre.

Con base en lo anterior, los temas a tratar en este libro se enfocarán en el análisis de las reacciones químicas, por lo que es de suma importancia comprender su definición.

1.2 Reacción química

Una **reacción química** es el proceso que resulta en la conversión de una especie química en otra según el Libro Dorado de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) (IUPAC, 2014). Se representa mediante una ecuación química



donde A representa al reactivo y B al producto; a y b son los coeficientes estequiométricos¹, los cuales se escriben a la izquierda de cada especie. Los **reactivos** (A) son aquellos que disminuyen su concentración conforme transcurre el tiempo (se consumen) y los **productos** (B) son aquellos que aumentan su concentración (se forman), esto lo puedes observar en la Figura (1.1).

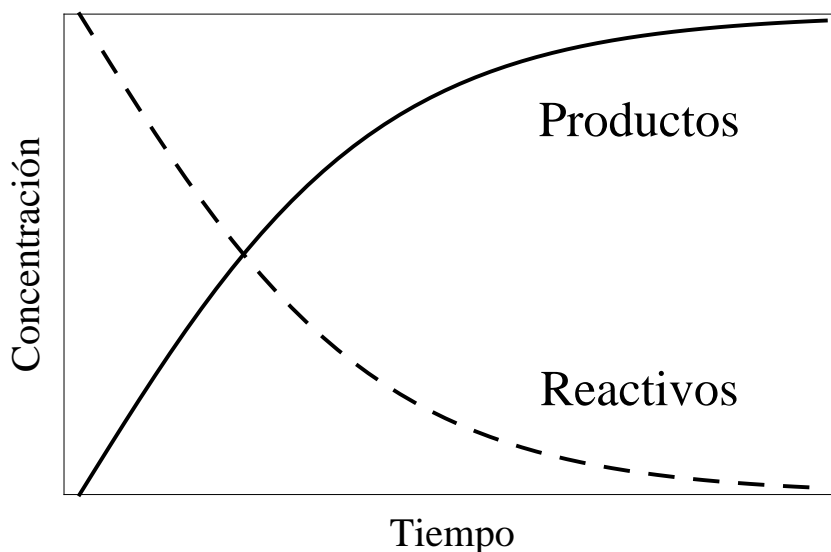


Figura 1.1: Variación de la concentración de los reactivos y productos respecto al tiempo para la reacción $aA \rightarrow bB$. La línea punteada indica la disminución de la concentración del reactivo. La línea continua indica el incremento de la concentración en el producto respecto al tiempo.

Las reacciones pueden clasificarse de varias maneras, por ejemplo por número de fases, por tipo de reacción y por la complejidad de las mismas.

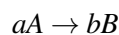
1. Por número de fases:

- a) *Homogéneas*: son aquellas que se llevan a cabo en una sola fase, es decir, todas las sustancias se encuentran en el mismo estado de agregación molecular. En ocasiones convenientes, las reacciones homogéneas pueden llevarse a cabo en presencia de un catalizador que se encuentra en la misma fase que los reactivos y productos, esto con el fin de alterar la rapidez de una reacción específica. En este caso se habla de catálisis homogénea.
- b) *Heterogéneas*: son aquellas que involucran varias fases, como sólido-líquido, gas-líquido, etc. En algunos casos el sólido corresponde a un catalizador, por lo que en estos casos refieren como reacciones catalíticas heterogéneas.

¹son números que representan a las proporciones, ya sea el número de partículas (átomos, moléculas o iones) o el número de moles de cada especie.

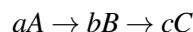
2. Por tipo de reacción:

a) *Simples o sencillas*: consisten en un único proceso químico o etapa.

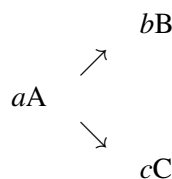


b) *Complejas*: son aquellas que se componen de dos o más reacciones simples, es decir, ocurren en dos o más etapas. Éstas se dividen en:

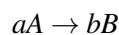
1) Serie o consecutivas: se forma un producto de la primera reacción y éste a su vez reacciona para formar otro producto.



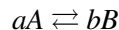
2) Paralelas o competitivas: se forman productos diferentes a partir de dos reacciones independientes, pero partiendo del mismo reactivo.



c) *Irreversibles*: son aquellas que proceden en una sola dirección (monodireccionales) hasta que los reactivos se consumen.



d) *Reversibles*: son aquellas que pueden llevarse a cabo en ambas direcciones hasta que se establezca el equilibrio químico. Es decir, en el equilibrio químico ambas reacciones coexisten para la transformación de reactivos a productos y de estos últimos a reactivos.



Ya que conoces qué es una reacción química y algunas formas de clasificarlas, a continuación trataremos con las expresiones que relacionan cambios en la concentración de los reactivos o productos a través del tiempo.

1.3 Velocidad de reacción

Como establece Fogler (2001), la **velocidad de reacción**² es el número de moles que reaccionan o desaparecen por unidad de volumen y unidad de tiempo, las unidades son $\text{mol}/\text{dm}^3\text{s}$ (y recuerda que $1\text{ dm}^3 = 1\text{ L}$). Por otro lado, Brown y col. (2014) y Atkins (2007), definen la **velocidad de reacción** (r) como el cambio de la concentración de un reactivo o producto respecto al tiempo y por ende las unidades son concentración por tiempo, es decir, M/s , donde M es la molaridad. Es importante que tengas presente que en la Ingeniería de Reactores este término se define como **tasa de reacción**.

En la vida diaria suceden muchas reacciones químicas y seguramente has presenciado varias de ellas, éstas pueden durar solo fracciones de segundo o años. Por ejemplo, una reacción que dura fracciones de segundo es la de azida sódica (NaN_3) en una bolsa de aire de un automóvil para producir una gran cantidad de gas, principalmente el nitrógeno (N_2), que es el responsable de que la bolsa se infle en el momento del impacto; esta reacción química tarda alrededor de 30 o 40 milésimas de segundo (Kotz y col., 2005). En el caso de reacciones que duran más tiempo, un ejemplo de gran importancia es la producción de biodiesel en un reactor de tanque agitado, en la cual la reacción va de 20 minutos a una hora (Castells y Bordas, 2012); otro ejemplo muy cotidiano es la putrefacción de los alimentos que puede llevarse a cabo en horas o varios días. También, hay

²Estrictamente hablando la velocidad es un vector, el término debe ser tasa de reacción, aunque utilizaremos el término velocidad, tasa o rapidez como sinónimos.

reacciones que duran años, por ejemplo en los procesos de corrosión en las estructuras metálicas de las construcciones (Gómez y Alcaráz, 2004).

La velocidad de las reacciones puede ser muy variada y para determinarla partiremos de la definición matemática, la derivada de la concentración con respecto al tiempo:

$$r = \frac{1}{\nu} \frac{d[\cdot]}{dt} \quad (1.2)$$

donde ν es el coeficiente estequiométrico, el cual, por convención se toma negativo para los reactivos y positivo para los productos, y $[\cdot]$ es la concentración de la especie que reacciona o que se produce. Esta expresión corresponde a la velocidad o tasa de reacción en la Ingeniería de Reactores cuando el volumen es constante, por ejemplo en un reactor por lotes con mezclado perfecto. En este libro no se aborda la situación de volumen variable, pero puedes revisar este aspecto en el Apéndice A, pues será de utilidad para tu curso de Ingeniería de Reactores Químicos.

Es muy importante que notes que cada especie tiene asociada una velocidad, por ejemplo, para la reacción (1.1) se tiene que la velocidad de la especie reactiva es

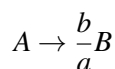
$$r_A = -\frac{d[A]}{dt}$$

y, a su vez, la velocidad para el producto es

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

Estas velocidades no son necesariamente iguales.

La velocidad de una reacción expresa el cambio en la concentración de un reactivo que va disminuyendo (cantidad negativa) y al mismo tiempo representa el cambio de la concentración del producto que va aumentando (cantidad positiva) en función de los coeficientes estequiométricos. La reacción (1.1) indica que por cada a moles de A se producen b moles de B . Si dividimos la reacción (1.1) por el coeficiente estequiométrico a se obtiene



que muestra que por cada mol de A se producen b/a moles de B . Entonces, la velocidad con la que se consumen los moles de A debe ser proporcional a la velocidad con la que se forman los moles de B , esto es

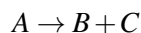
$$r_A = -\frac{1}{\frac{b}{a}} r_B$$

que es igual a la ecuación

$$r = -\frac{r_A}{a} = \frac{r_B}{b} \quad (1.3)$$

que determina la velocidad (r) de toda la reacción. En Fogler (2001) el término de la izquierda de la ecuación (1.3) se le llama velocidad o tasa de reacción y a los términos de la derecha, los cuales están divididos por los coeficientes estequiométricos, se les llama **velocidades de reacción relativas**.

■ **Ejemplo 1.1** De acuerdo a la siguiente reacción química escribe para cada especie la expresión de velocidad y velocidad relativa.



Solución:

Las velocidades de cada especie son:

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

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

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

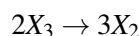
Las velocidades relativas se pueden escribir como en la expresión (1.3)

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

en donde r es la velocidad de la reacción. ■

Es muy importante que observes que en la ecuación (1.3) hay un signo negativo en la expresión de la velocidad relativa correspondiente al reactivo, lo que la hace una cantidad positiva e igual a la velocidad relativa del producto. En el siguiente ejemplo te darás cuenta por qué se escribe de esta manera.

■ **Ejemplo 1.2** Una especie gaseosa X_3 se reordena para formar tres moléculas de X_2 :



En la siguiente tabla se reportan las velocidades de reacción en función de la presión de la especie X.

Presión X_3 (atm)	$\frac{d[X_3]}{dt}$ (M/s)
1.4	-5.0
2.6	-1.2
0.85	-3.69

Calcula la velocidad de reacción para X_2 a las diferentes presiones.

Solución:

A partir de la tabla anterior puedes conocer la velocidad de reacción para X_2 a diferentes presiones de X_3 ; tomando en cuenta la ecuación (1.3), se tiene la siguiente expresión

$$r = -\frac{1}{2}r_{X_3} = -\frac{1}{2}\frac{d[X_3]}{dt} = \frac{1}{3}\frac{d[X_2]}{dt} = \frac{1}{3}r_{X_2} \quad (1.4)$$

A partir de (1.4) se puede calcular la velocidad de la especie reactiva mediante

$$r_{X_2} = -\frac{3}{2}r_{X_3}$$

y se obtiene

Presión X_3 (atm)	$\frac{d[X_3]}{dt}$ (M/s)	$\frac{d[X_2]}{dt}$ (M/s)
1.4	-5.0	7.50
2.6	-1.2	1.80
0.85	-3.69	5.53

Observa que las velocidades del reactivo son negativas y las del producto son positivas, porque el reactivo se consume en el tiempo dando lugar a la formación de X_2 que es el producto. ■

También se puede establecer la velocidad de reacción relativa en reacciones que involucran dos o más reactivos y productos. Por ejemplo, para la reacción:

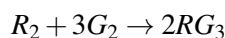


las velocidades de reacción relativas para las especies A , B , C y D se relacionan de la siguiente manera:

$$r = -\frac{1}{a}r_A = -\frac{1}{b}r_B = \frac{1}{c}r_C = \frac{1}{d}r_D \quad (1.6)$$

La ecuación (1.6) respeta la convención de signos establecida para reactivos y productos.

■ **Ejemplo 1.3** En la siguiente reacción



el reactivo G_2 reacciona a una velocidad de 0.01 M/s . Determina:

- La velocidad a la que está reaccionando el reactivo R_2 .
- La velocidad con que se está formando el producto RG_3 .
- La velocidad de la reacción.

Solución:

La tasa de desaparición de G_2 es 0.01 M/s . Recuerda que la ecuación (1.6) relaciona las velocidades relativas de cada especie, por lo que se tiene

$$r = -\frac{d[R_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[G_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[RG_3]}{dt} \quad (1.7)$$

Para dar solución al inciso a) considera solo la primera parte de la última expresión, o sea,

$$-\frac{d[R_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[G_2]}{dt}$$

entonces,

$$\frac{d[R_2]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[G_2]}{dt}$$

y sustituye el valor de la velocidad que se conoce

$$\frac{d[R_2]}{dt} = \frac{1}{3}(-0.01) = -0.003$$

Por lo tanto, la velocidad a la que R desaparece es -0.003 M/s .

Ahora para responder el inciso b) enfócate en la segunda parte de la expresión (1.7)

$$-\frac{1}{3} \frac{d[G_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[RG_3]}{dt}$$

Para calcular la velocidad de aparición o producción de RG_3 realiza el despeje

$$\frac{d[RG_3]}{dt} = (2) \left(-\frac{1}{3} \frac{d[G_2]}{dt} \right)$$

y sustituye el valor de la velocidad de G_2 ,

$$\frac{d[RG_3]}{dt} = (2) \left(-\frac{1}{3}(-0.01) \right) = 0.006$$

Por lo tanto, la velocidad del producto RG_3 es $0.006 M/s$. Observa que también se puede calcular la velocidad de RG_3 a partir de la velocidad del reactivo R_2 , es decir

$$\begin{aligned} -\frac{d[R_2]}{dt} &= \frac{1}{2} \frac{d[RG_3]}{dt} \Rightarrow \frac{d[RG_3]}{dt} = (2) \left(-\frac{d[R_2]}{dt} \right) \\ \Rightarrow \frac{d[RG_3]}{dt} &= (2)(-(-0.003)) = 0.006 \end{aligned}$$

Hasta el momento has calculado las velocidades relativas para R_2 y RG_3 a partir de la velocidad relativa del reactivo G_2 , esto te permitirá determinar la velocidad de reacción utilizando la ecuación (1.7)

$$r = -(-0.003) = -\frac{1}{3}(-0.01) = \frac{1}{2}0.006 \Rightarrow r = 0.003 M/s$$

La velocidad de reacción es una propiedad **intensiva**, porque depende de la concentración y de la temperatura. Esto, para el reactivo de la reacción irreversible (1.1), se representa mediante la expresión:

$$r = k[A]^\alpha \quad (1.8)$$

llamada **ley de velocidad de reacción**, donde k es una constante conocida como **constante de velocidad cinética**, que depende de la temperatura (este tema se abordará en el Capítulo III). También, se puede escribir la expresión de la ley de velocidad de reacción para más especies involucradas, por ejemplo para la reacción irreversible (1.5) la ley es

$$r = k[A]^\alpha [B]^\beta \quad (1.9)$$

Como puedes notar, en las últimas dos expresiones algebraicas aparecen los símbolos α y β , que son las potencias a las que se elevan las concentraciones de cada reactivo. Éstos se definen como el orden parcial de reacción, término que se explicará en la sección 1.4. Es importante mencionar que la ley de velocidad es una función que depende de todas las especies presentes en la ecuación química global de la reacción y no puede derivarse de la ecuación química correspondiente.

1.4 Orden de reacción

Como se acaba de mencionar, α y β son los exponentes en las expresiones (1.8) y (1.9) que son llamados **órdenes parciales de reacción** y son cantidades adimensionales que pueden ser números positivos, negativos, fraccionarios o enteros, que pueden cambiar con las condiciones experimentales.

Si sumas todos los órdenes parciales en la expresión de la ley de velocidad obtendrás el **orden global de reacción**.

El orden de reacción **no depende de la estequiometría**. Sin embargo, para reacciones químicas que transcurren en una sola etapa, α y β coinciden con el coeficiente estequiométrico. Es importante resaltar que, el orden de reacción se determina experimentalmente, tema que verás en el Capítulo II.

En los siguientes ejemplos observa que a las reacciones dadas les corresponde una ley de velocidad de reacción y, un orden parcial de reacción a cada especie, así como un orden global de reacción.

■ **Ejemplo 1.4** Con base en la siguiente reacción de B y M para la producción de un compuesto N :



escribe la ley de velocidad y calcula el orden global de reacción considerando que el orden parcial de reacción para B es igual a dos y para M uno.

Solución:

Se escribe la ley de velocidad de reacción conforme a la ecuación (1.9) con $\alpha = 2$ y $\beta = 1$: $r = k[B]^2[M]^1$ el orden global de la reacción es 3, porque es la suma del orden parcial de cada especie ($2+1=3$). ■

■ **Ejemplo 1.5** Para la reacción:



la ley de velocidad es

$$r_D = k[D]^{1.5}[L]^{0.66}$$

Calcula el orden global de reacción .

Solución:

El orden global de la reacción es la suma de los órdenes parciales por lo tanto es: $1.5 + 0.66 = 2.16$. En este ejemplo puedes observar que el orden parcial de reacción puede tomar valores fraccionarios, y que los productos también pueden formar parte de la ley de la velocidad. ■

Toma en cuenta que en los ejemplos anteriores los órdenes parciales no están relacionados con los coeficientes estequiométricos. A continuación, se presenta un ejemplo que corresponde a una reacción química sencilla, en donde notarás que los órdenes parciales de reacción coinciden con los coeficientes estequiométricos.

■ **Ejemplo 1.6** Para la reacción química:



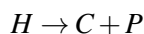
se determinó experimentalmente el orden parcial de reacción para A y C , ambos resultaron tener un valor de 1. Escribe la ley de velocidad de reacción y calcula el orden global de reacción.

Solución:

Se escribe la ley de velocidad de reacción conforme a la ecuación (1.9) con $\alpha = 1$ y $\beta = 1$: $r = k[A][C]$ el orden global de reacción es 2. ■

A continuación se presenta un ejemplo, en el cual, el orden parcial de reacción del reactivo es cero, podrás notar el efecto de la concentración en la ley de velocidad.

■ **Ejemplo 1.7** La descomposición del reactivo H se lleva a cabo por medio de la siguiente reacción química:



Experimentalmente se determinó el orden parcial de reacción, el cual tuvo un valor de cero. Escribe la ley de velocidad de reacción.

Solución:

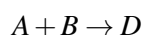
Con base en la ecuación (1.9) se expresa la ley de velocidad como:

$$r = k[H]$$

Como el problema lo indica, si el orden de reacción es 0, la expresión anterior resulta: $r = k$, la cual solo está en términos de k . Como puedes notar, en este caso, la velocidad de reacción no es función de la concentración de H , es decir, cuando una reacción tiene orden cero significa que la velocidad de reacción no cambia al existir variaciones en la concentración de un reactivo. ■

En el siguiente ejemplo, se muestra una reacción en la cual uno de los reactivos tiene orden cero, verás cómo esto repercute en la ley de velocidad.

■ **Ejemplo 1.8** Considera la siguiente reacción química:



cuyos órdenes parciales de reacción corresponden a 0 para el reactivo A y 2 para B . Expresa la ley de velocidad de esta reacción.

Solución:

La ley de velocidad se expresa como:

$$r = k[A]^0[B]^2$$

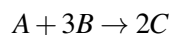
así la expresión está solo en función de la concentración de B :

$$r = k[B]^2$$

lo cual indica que la concentración de A no influye en la velocidad de reacción, tal como se mostró en el ejemplo anterior. ■

Finalmente, se muestra un ejemplo que ilustra como la velocidad de reacción cambia con el aumento o disminución en la concentración de una especie, y además el orden parcial de reacción de los reactivos es diferente de cero.

■ **Ejemplo 1.9** Para la siguiente reacción



el orden parcial de reacción con respecto de A es 0.5 y 2, respecto de B . Estima la velocidad de reacción en caso de que:

1. la concentración de A se duplique
2. la concentración de B se triplique

Solución:

Para el inciso a), comienza por escribir la ley de velocidad de reacción para cualquier reactivo, por ejemplo A ,

$$r_A = k[A]^{0.5}[B]^2$$

Si duplicamos la concentración de A la ley de velocidad correspondiente sería

$$r'_A = k(2[A])^{0.5}[B]^2$$

Reescribiendo la nueva velocidad haciendo las operaciones indicadas se tiene

$$r'_A = k(2)^{0.5}[A]^{0.5}[B]^2 \approx 1.4 \underbrace{k[A]^{0.5}[B]^2}_{r_A} = 1.4r_A$$

Por lo tanto, cuando la concentración de A se duplica, la velocidad aumenta 1.4 veces.

Para el inciso b), considera nuevamente la ley de velocidad r_A y escribe la ley de velocidad correspondiente cuando se triplica la concentración de B ,

$$r''_A = k[A]^{0.5}(3[B])^2$$

Rearreglando esta ecuación se consigue

$$r''_A = k[A]^{0.5}(3)^2[B]^2 = 9 \underbrace{k[A]^{0.5}[B]^2}_{r_A} = 9r_A$$

Se concluye que si se triplica la concentración de B , la velocidad aumenta nueve veces. ■

Estas expresiones de ley de velocidad se abordarán en el Capítulo IV. con mayor detalle, aquí se presentó a manera de introducción para que te familiarices con estos temas. Por otro lado, las reacciones de orden cero están en función de la constante cinética, es decir, no dependen de la concentración de los reactivos.

1.5 Constante cinética

Como habrás leído en la sección 1.3, la constante de velocidad cinética es una constante de proporcionalidad entre la velocidad de reacción y la concentración de los reactivos involucrados en la reacción química. Es independiente de la concentración y el tiempo, pero depende fuertemente de la temperatura (lo que se estudiará en el Capítulo III). Además, la constante cinética está relacionada con el orden de reacción, por que de acuerdo a éste se encuentran definidas sus unidades, como se muestra en la siguiente Tabla.

Tabla 1.1: Unidades de la constante de velocidad de acuerdo al orden de reacción, con base en el Sistema Internacional de Unidades.

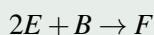
Orden global de reacción	Unidades de la constante cinética
0	$M s^{-1}$
1	s^{-1}
2	$M^{-1} s^{-1}$
3	$M^{-2} s^{-1}$

Hasta aquí has aprendido los conceptos básicos que te ayudarán a comprender algunos principios fundamentales en los que se apoya la Cinética Química. Estos conceptos serán útiles para determinar el orden de reacción y la constante cinética. En el siguiente capítulo se detallarán los principales métodos para la obtención experimental de estos parámetros.

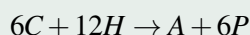
1.6 Ejercicios propuestos

Ejercicio 1.1 Responde las siguientes preguntas:

1. ¿Qué factores afectan la velocidad de reacción?
2. ¿Cuál es la diferencia entre Cinética Química y Termodinámica?
3. Si una reacción química involucra tres especies, ¿el orden global de reacción es tres?
4. Escribe la expresión de velocidad de reacción para cada una de las especies involucradas en la reacción $W + 2J \rightarrow C + 2H$
5. Escribe la velocidad de reacción para F



6. Escribe la relación establecida para las velocidades relativas de las especies en la reacción



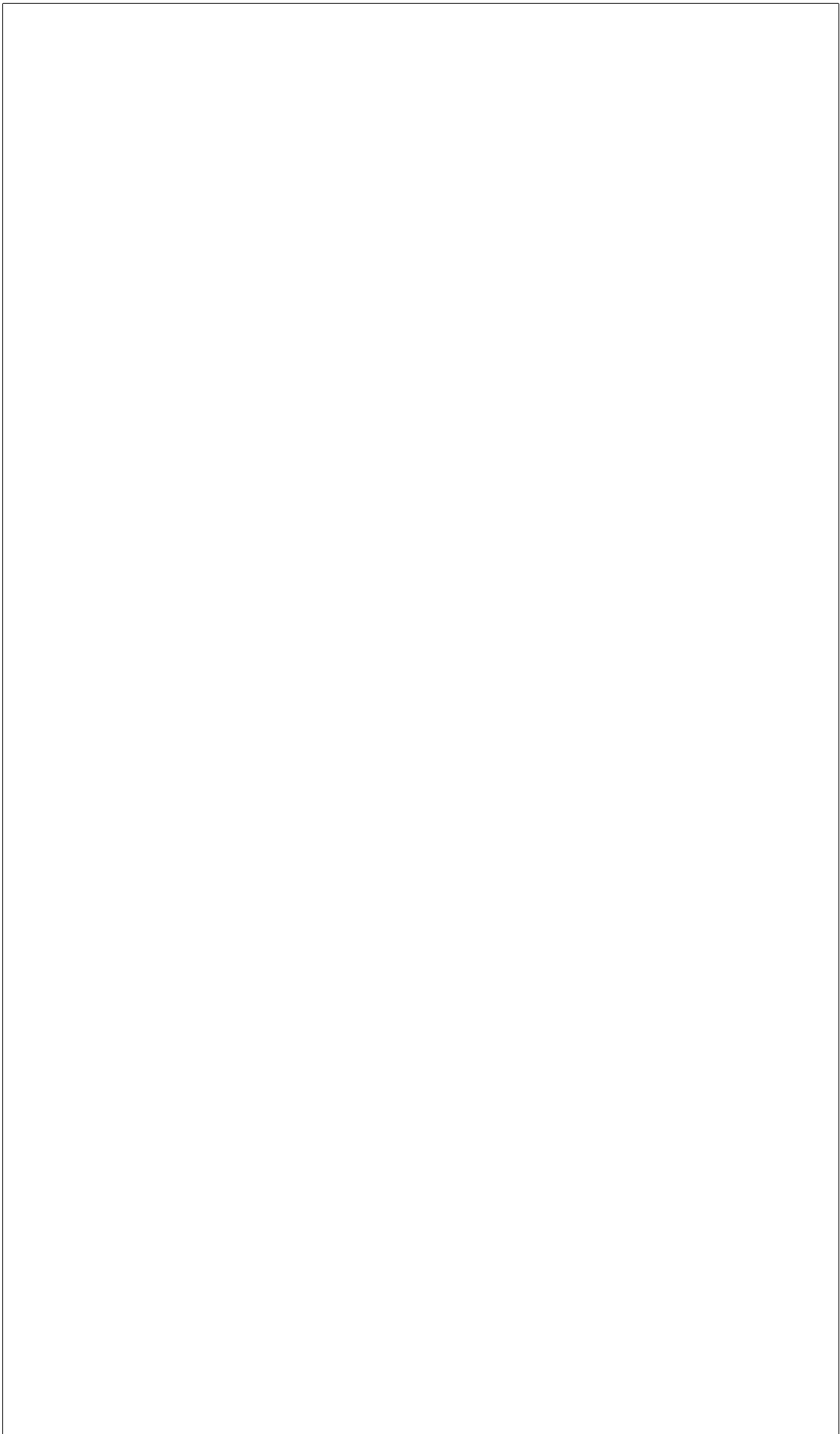
7. ¿Por qué el signo para la velocidad de reacción de reactivos es negativo?
8. Se tiene la reacción $N + 3M \rightleftharpoons 2NM$ cuyos órdenes parciales de reacción son 1 para N y 1.5 para NM y el orden global es 2.5. Escribe la ley de velocidad relativa respecto a N
9. Considera la siguiente reacción $A \rightleftharpoons B$ donde el orden parcial de A es 2 y el orden parcial de B es 1.6. Si se duplica la concentración de A , ¿cómo se modifica la velocidad r_A ?
10. Se tiene la reacción $2A + \frac{1}{2}B \rightleftharpoons 4C$ y se sabe que el orden de A y C es $1/3$ y el orden global de la reacción es 5. Si se disminuye la concentración de B a la mitad ¿cómo se modifica la velocidad de la reacción?
11. Los órdenes parciales para reactivos de la reacción $2A + B \rightarrow C$ son 2 y 1, respectivamente.
 - a) Escribe la ley de velocidad de la reacción.
 - b) Indica el orden global de la reacción.
 - c) ¿Qué relación existe entre la disminución de A y la formación de C ?
 - d) Escribe las unidades para la constante cinética.
12. Si una reacción es de orden cero, ¿qué pasa si se aumenta la concentración del reactivo?
13. Contesta cierto (C) o falso (F) y justifica tu respuesta:
 - a) () La Cinética Química nos ayuda a conocer la constante de equilibrio de un reacción.
 - b) () El orden parcial de reacción es igual al coeficiente estequiométrico de la especie en la reacción química.
 - c) () En una reacción de orden cero, la velocidad de reacción aumenta proporcionalmente al aumentar la concentración de reactivos.
 - d) () Si la ecuación de velocidad de cierta reacción es de orden uno, el reactivo A se consume más rápido que si la reacción es de orden dos.



Capítulo II

2 Métodos para la determinación de la constante cinética y orden de reacción **33**

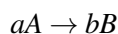
- 2.1 Método diferencial
- 2.2 Método integral
- 2.3 Tiempo de vida media
- 2.4 Velocidades iniciales
- 2.5 Método algebraico
- 2.6 Ejercicios propuestos



2. Métodos para la determinación de la constante cinética y orden de reacción

Con números se puede demostrar cualquier cosa.
Thomas Carlyle (1795-1881), historiador, pensador y ensayista inglés.

Como se mencionó en el capítulo anterior, la Cinética Química estudia el cambio de la concentración de una especie A respecto al tiempo en una reacción, y también se abordó la relación algebraica que expresa este cambio. En el caso de una reacción del tipo



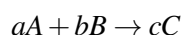
sabes que la ley de velocidad de reacción se escribe como

$$r_A = k[A]^\alpha \quad (2.1)$$

Para poder establecer esta ley necesitas determinar la constante cinética k y el orden de reacción α . Este capítulo tiene como objetivo presentar los métodos más comunes para determinar estos parámetros, tales como:

1. Método diferencial.
2. Método integral.
3. Método de tiempo de vida media.
4. Método de velocidades iniciales.
5. Método algebraico.

Para utilizar estos métodos es necesario conocer la concentración de la especie de interés a diferentes tiempos durante la reacción. Sin embargo, como ya sabes, existen reacciones en las que participan más de un reactivo, por ejemplo



cuya ley de velocidad de reacción sería

$$r_{AB} = k[A]^\alpha [B]^\beta \quad (2.2)$$

que consta de dos reactivos. En estos casos resulta útil modificar la concentración de uno de ellos, por ejemplo del reactivo A , y mantener la concentración de B constante.

Lo anterior se puede realizar si suponemos que la concentración de B es tan grande respecto a la concentración de A ($[A] \ll [B]$) que prácticamente no variará en el tiempo en el cual se lleva a cabo la reacción. De esta manera se dice que la concentración de B está en exceso y así puedes determinar los parámetros respecto de la especie A . Es decir, a partir de la ecuación (2.2) tienes

$$r_{AB} = \underbrace{k[B]^\beta}_{k_{ap}} [A]^\alpha = k_{ap} [A]^\alpha \quad (2.3)$$

en donde k_{ap} y α son los parámetros que puedes determinar por alguno de los métodos mencionados. A la constante k_{ap} se le conoce como la constante cinética aparente. De manera análoga puedes obtener el orden de reacción β , correspondiente a B . Hasta este punto ya conoces el valor de los órdenes parciales y la constante k_{ap} . Finalmente, a partir de (2.3) puedes conocer k , ya que

$$k_{ap} = k[B]^\beta \quad (2.4)$$

Observa que la expresión (2.4) es análoga a (2.1) y si le aplicas logaritmo base 10 o logaritmo natural obtienes

$$\log(k_{ap}) = \log(k[B]^\alpha)$$

y por las propiedades de los logaritmos (ver Apéndice B) tienes que

$$\log(k_{ap}) = \alpha \log[B] + \log k \quad (2.5)$$

que es una ecuación lineal, donde la pendiente α corresponde al orden de reacción y la ordenada al origen, que es $\log k$, es el logaritmo de la constante de velocidad.

Esta técnica es conocida en la literatura como **Método de Aislamiento de Ostwald**. Este método lo puedes utilizar para reacciones en las que intervienen dos o más reactivos, pero para la obtención de los órdenes parciales y la constante k_{ap} necesitas aplicar cualquiera de los métodos que a continuación se describen.

2.1 Método diferencial

Este método se utiliza principalmente en reacciones monodireccionales y en esta sección se aplicará cuando la ley de velocidad de reacción dependa de una sola especie, en otras palabras, se considerarán reacciones del tipo $aA \rightarrow bB$ con ley de velocidad (2.1). Sin embargo, ya vimos que se puede utilizar este método en reacciones con más de un reactivo haciendo la suposición sobre la concentración en exceso en uno de ellos. En este apartado, se muestran los pasos del método diferencial para calcular α y k . Si consideras la expresión (2.1) y aplicas logaritmo base 10 o logaritmo natural obtendrás la ecuación de una recta, tal como se demostró anteriormente (ver ecuación 2.5).

Pasos del método diferencial

Asume que cuentas con los datos de concentración $[A]_0, [A]_1, \dots, [A]_n$ a los tiempos t_0, t_1, \dots, t_n , respectivamente.

1. Se calcula la velocidad de reacción para cada intervalo de tiempo, Δt , mediante la siguiente expresión:

$$r_{A_i} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\left(\frac{[A]_i - [A]_{i-1}}{t_i - t_{i-1}}\right) \quad (2.6)$$

donde $i = 1, 2, 3, \dots, n$.

2. Se crea una Tabla calculando el logaritmo de las concentraciones y el logaritmo de las velocidades de reacción obtenidas en el inciso anterior.

Tabla 2.1: Datos para llevar a cabo el método diferencial

t_i	$[A]_i$	r_{A_i}	$\log [A]_i$	$\log (r_{A_i})$
t_0	$[A]_0$			
t_1	$[A]_1$	$r_{A_1} = - \left(\frac{[A]_1 - [A]_0}{t_1 - t_0} \right)$	$\log [A]_1$	$\log (r_{A_1})$
t_2	$[A]_2$	$r_{A_2} = - \left(\frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1} \right)$	$\log [A]_2$	$\log (r_{A_2})$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
t_n	$[A]_n$	$r_{A_n} = - \left(\frac{[A]_n - [A]_{n-1}}{t_n - t_{n-1}} \right)$	$\log [A]_n$	$\log (r_{A_n})$

3. Este paso es determinante para poder obtener α y $\log k$ haciendo uso de la ecuación de la recta (2.5), y para esto se tienen dos alternativas:

- a) *Representación gráfica:* con los datos de la Tabla 2.1 se grafica $\log(r_A)$ contra $\log[A]$. Observa que los puntos en la gráfica se distribuyen cercanos a una recta por lo que se puede realizar un ajuste lineal; la pendiente obtenida permite conocer el orden de reacción α y de la ordenada al origen se obtiene $\log k$, como se muestra en la Figura 2.1.

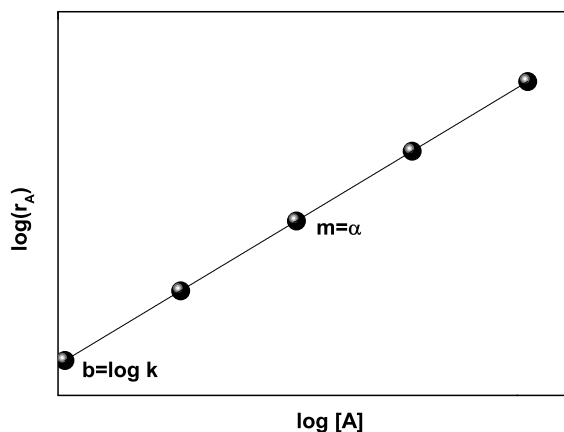


Figura 2.1: Representación gráfica de $\log(r_A)$ contra $\log[A]$.

Es muy importante que para la representación gráfica se utilicen todos los valores de la Tabla 2.1, de otra forma el ajuste lineal puede variar.

- b) *Sistema de ecuaciones:* el orden global de reacción y la constante cinética de velocidad de reacción se pueden obtener a partir de un sistema de ecuaciones con dos incógnitas como se verá en los ejemplos de esta sección. Este método se basa en dos valores, por lo que los resultados dependen de la elección de estos.

Recuerda que si cuentas con más de dos datos el ajuste lineal te daría una mejor aproximación.

■ **Ejemplo 2.1** El compuesto D se produce mediante la siguiente reacción $A \rightarrow D$ a una temperatura de 35°C . Del análisis cinético para la reacción se obtuvieron los siguientes datos:

t (min)	0	2	5	8	11	14	17	20	23	26
[A] (M)	0.5	0.35	0.225	0.155	0.1	0.05	0.027	0.0124	0.0063	0.0032

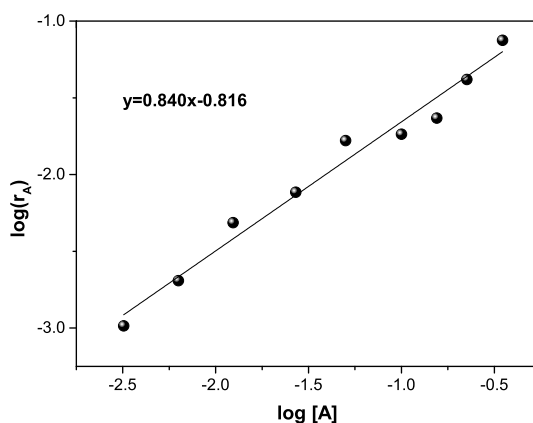
Determinar el orden de reacción y la constante cinética de velocidad.

Solución por representación gráfica:

Con los datos proporcionados genera la Tabla 2.1 correspondiente.

t (min)	[A] (M)	r_A (M/min)	$\log [A]$	$\log (r_A)$
0	0.5			
2	0.35	0.075	-0.456	-1.125
5	0.225	0.042	-0.648	-1.380
8	0.155	0.023	-0.810	-1.632
11	0.10	0.018	-1.000	-1.737
14	0.05	0.017	-1.301	-1.778
17	0.027	0.008	-1.569	-2.115
20	0.0124	0.005	-1.907	-2.313
23	0.0063	0.002	-2.201	-2.692
26	0.0032	0.001	-2.495	-2.986

Grafica los resultados de la columna $\log(r_A)$ contra los de la columna $\log[A]$ obtenidos de esta tabla y realiza el ajuste lineal de los datos como se muestra en la siguiente Figura:



De la ecuación de la recta obtenida, el orden de reacción corresponde a la pendiente, es decir,

$$\alpha = 0.8$$

y la ordenada al origen corresponde al logaritmo de la constante cinética de velocidad

$$\log k = -0.816$$

Despejando k , de acuerdo con las propiedades de los logaritmos, se tiene que

$$k = 10^{-0.816} \Rightarrow k = 0.15 \text{ min}^{-1}$$

Solución por sistemas de ecuaciones:

De la Tabla generada toma cualquier par de valores, por ejemplo $\log(r_{A_6})$ y $\log(r_{A_8})$; y los respectivos para $\log[A]$. Estos valores sustitúyelos en la ecuación linealizada (ver 2.5) y así obtendrás un sistema de ecuaciones con dos incógnitas, para determinar α y k , es decir,

$$-2.115 = \log k + \alpha(-1.569) \quad (2.7)$$

$$-2.692 = \log k + \alpha(-2.201) \quad (2.8)$$

Despeja α de la ecuación (2.7)

$$\alpha = \frac{-2.115 - \log k}{-1.569} \quad (2.9)$$

El valor de α obtenido sustitúyelo en la ecuación (2.8)

$$-2.692 = \log k + \left(\frac{-2.115 - \log k}{-1.569} \right) (-2.201)$$

y realizando las operaciones indicadas se tiene

$$-2.692 = \log k - 2.966 - 1.40 \log k$$

luego factoriza $\log k$

$$(1.402 - 1)(\log k) = 2.692 - 2.966$$

y despejando $\log k$

$$\log k = -0.681$$

Para obtener el valor de k basta con aplicar la exponencial de base 10,

$$k = 10^{-0.681} \Rightarrow k = 0.20 \text{ min}^{-1}$$

Para que obtengas α sustituye el valor de $\log k$ en la ecuación (2.9)

$$-\alpha = \frac{-2.115 + 0.681}{-1.569} \Rightarrow \alpha = 0.9$$

En la siguiente Tabla se muestran los resultados obtenidos por medio del ajuste lineal de la gráfica y por sistema de ecuaciones. Observa que para este último se utilizaron los valores seis y ocho de la tabla anterior. Se obtendrían resultados ligeramente diferentes si se hubieran tomado otros puntos, por lo que es conveniente tomar el par de puntos más cercanos al ajuste lineal en la gráfica (ver el Apéndice C).

Método	Resultados obtenidos
Gráfico	$\alpha = 0.8$ $k = 0.15 \text{ min}^{-1}$
Sistema de ecuaciones	$\alpha = 0.9$ $k = 0.20 \text{ min}^{-1}$

Conclusión: se observa que el orden de reacción en ambos casos es cercano a uno; y la constante cinética es de 0.15 min^{-1} debido a que el método gráfico es más preciso por que considera todos los datos proporcionados.

Si los datos de la Tabla (2.1) están dados a intervalos de tiempo iguales, entonces los datos de la tercera columna (r_A) se pueden calcular por medio de las siguientes expresiones para obtener una mejor aproximación.

Punto inicial r_{A_0}

$$r_{A_0} = \left(\frac{d[A]}{dt} \right)_{t_0} = \frac{-3[A]_0 + 4[A]_1 - [A]_2}{2\Delta t}$$

Puntos interiores $r_{A_i}, i = 1, 2, \dots, n - 1$

$$r_{A_i} = \left(\frac{d[A]}{dt} \right)_{t_i} = \frac{[A]_{i+1} - [A]_{i-1}}{2\Delta t}$$

Punto final r_{A_n}

$$r_{A_n} = \left(\frac{d[A]}{dt} \right)_{t_n} = \frac{[A]_{n-2} - 4[A]_{n-1} + 3[A]_n}{2\Delta t}$$

La ventaja de aplicar este método conocido como **diferenciación numérica** es que se obtiene una mejor aproximación de los datos, porque se consideran tres valores para calcular cada r_{A_i} . Como observaste en el ejemplo anterior, los intervalos de tiempo fueron homogéneos, es decir, tuvieron una variación de 3 unidades, pero no necesariamente esto debe cumplirse.

En el siguiente ejemplo verás una comparación de las diferentes formas de obtener α y k dentro del método diferencial.

■ **Ejemplo 2.2** La reacción química $P \rightarrow B$ se llevó a cabo a 1 atm de presión y a una temperatura de 60 °C. De acuerdo a los siguientes datos cinéticos determina el orden de reacción y la constante de velocidad cinética.

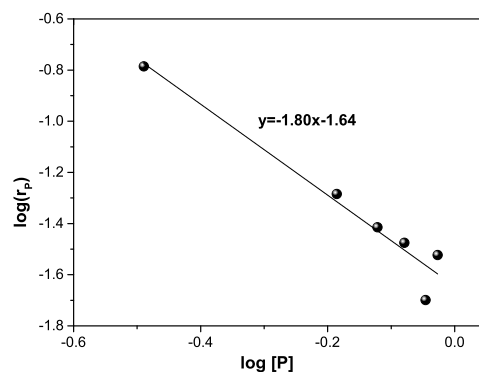
t (s)	0	2	4	6	8	10	12
[P] (M)	1.000	0.940	0.900	0.833	0.756	0.652	0.324

Solución por representación gráfica:

Genera la Tabla correspondiente.

t_i (s)	[P] (M)	r_P (M/s)	$\log[P]$	$\log(r_P)$
0	1.000			
2	0.940	0.030	-0.027	-1.523
4	0.900	0.020	-0.046	-1.699
6	0.833	0.034	-0.079	-1.475
8	0.756	0.039	-0.121	-1.415
10	0.652	0.052	-0.186	-1.284
12	0.324	0.164	-0.489	-0.785

Grafica los datos $\log(r_P)$ contra $\log[P]$ de la Tabla y realiza el ajuste lineal; tu resultado debe verse como en la siguiente figura:



La constante cinética se obtiene de la ordenada al origen de la ecuación que resulta del ajuste lineal, es decir,

$$\log k = -1.64 \Rightarrow k = 10^{-1.64} \Rightarrow k = 0.022 \text{ s}^{-1}$$

Y el orden de reacción lo obtienes de la pendiente $\alpha = -1.8$

Solución por sistema de ecuaciones:

En la ecuación (2.5) sustituye dos valores para $\log(r_p)$ y $\log[P]$ de acuerdo a la Tabla anterior para así tener dos ecuaciones con dos incógnitas, por ejemplo

$$\begin{cases} -1.475 = \log k + \alpha(-0.079) \\ -1.284 = \log k + \alpha(-0.186) \end{cases}$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones obtienes:

$$\alpha = -1.8 \quad k = 0.024 \text{ s}^{-1}$$

Solución por diferenciación numérica:

Punto inicial

$$\begin{aligned} r_{P_0} &= \left(\frac{d[P]}{dt} \right)_{t_0} = \frac{-3[P]_0 + 4[P]_1 - [P]_2}{2\Delta t} \\ &= \frac{-3(1.000) + 4(0.940) - 0.900}{2(2)} \\ &= -0.035 \end{aligned}$$

Puntos interiores

$$\begin{aligned} r_{P_1} &= \left(\frac{d[P]}{dt} \right)_{t_1} = \frac{[P]_2 - [P]_0}{2\Delta t} \\ &= \frac{0.900 - 1.000}{2(2)} \\ &= -0.025 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r_{P_2} &= \left(\frac{d[P]}{dt} \right)_{t_2} = \frac{[P]_3 - [P]_1}{2\Delta t} \\ &= \frac{0.833 - 0.940}{2(2)} \\ &= -0.027 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 r_{P_3} &= \left(\frac{d[P]}{dt} \right)_{t_3} = \frac{[P]_4 - [P]_2}{2\Delta t} \\
 &= \frac{0.756 - 0.900}{2(2)} \\
 &= -0.036
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 r_{P_4} &= \left(\frac{d[P]}{dt} \right)_{t_4} = \frac{[P]_5 - [P]_3}{2\Delta t} \\
 &= \frac{0.652 - 0.833}{2(2)} \\
 &= -0.045
 \end{aligned}$$

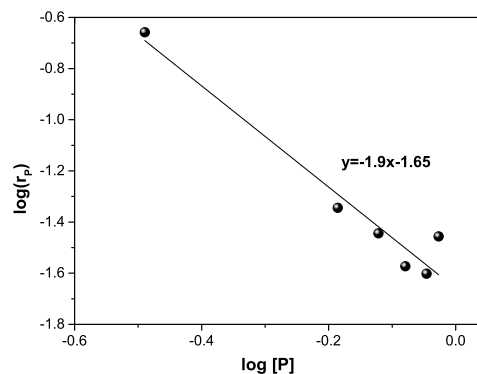
Punto final

$$\begin{aligned}
 r_{P_5} &= \left(\frac{d[P]}{dt} \right)_{t_6} = \frac{[P]_4 - 4[P]_5 + 3[P]_6}{2\Delta t} \\
 &= \frac{0.756 - 4(0.652) + 3(0.324)}{2(2)} \\
 &= -0.220
 \end{aligned}$$

Con los valores obtenidos para r_P debes obtener los siguientes datos

$\log[P]$	-0.027	-0.046	-0.079	-0.121	-0.186	-0.489
$\log(r_P)$	-1.456	-1.602	-1.573	-1.444	-1.344	-0.658

y grafica $\log(r_P)$ contra $\log[P]$:



Los resultados obtenidos por los diferentes métodos son:

Método	Resultados obtenidos	
Gráfico	$\alpha = -1.8$	$k = 0.022 \text{ s}^{-1}$
Sistema de ecuaciones	$\alpha = -1.8$	$k = 0.024 \text{ s}^{-1}$
Diferenciación numérica	$\alpha = -1.9$	$k = 0.022 \text{ s}^{-1}$

Conclusión: como puedes observar en la tabla anterior el orden de reacción tiene valores negativos y la constante cinética es aproximadamente $k = 0.02 \text{ s}^{-1}$.

■ **Ejemplo 2.3** Para la reacción $D + C \rightarrow E$ se obtuvieron los siguientes datos cinéticos:

t (min)	0	10	20	30	40	50	60
[D] (M)	60	42	32.5	26	21.8	18.7	16.3

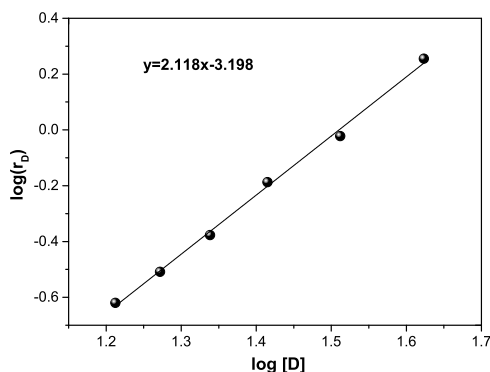
Determina el orden de reacción respecto a D . Considerando que la concentración de C se mantiene constante (aislamiento del reactivo C).

Solución por representación gráfica:

Se genera la siguiente Tabla correspondiente

t (min)	[D] (M)	r_D (M/min)	$\log[D]$	$\log(r_D)$
0	60			
10	42	1.800	1.623	0.255
20	32.5	0.950	1.511	-0.022
30	26	0.650	1.415	-0.187
40	21.8	0.420	1.338	-0.377
50	18.7	0.310	1.272	-0.509
60	16.3	0.240	1.212	-0.620

De la Tabla anterior grafica los datos de las columnas $\log(r_D)$ contra $\log[D]$



De la Figura se puede observar que la pendiente obtenida es igual a 2.118; por lo que el orden de reacción se aproxima a segundo orden. Y la ordenada al origen es -3.198 y aplicando la exponencial base 10 para poder obtener la constante cinética de velocidad, tienes

$$k = 10^{-3.198} \Rightarrow k = 6.33 \times 10^{-4} (M \text{ min})^{-1}$$

Solución por sistema de ecuaciones:

De la ecuación (2.5) se sustituyen dos valores de la tabla para log(r_D) y log[D] para así tener un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas.

$$\begin{cases} -0.187 = \log k + \alpha(1.415) \\ -0.620 = \log k + \alpha(1.212) \end{cases}$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones obtienes

$$k = 1.2 \times 10^{-3} (M \text{ min})^{-1} \quad \alpha = 1.9$$

Solución por diferenciación numérica:

Punto inicial

$$\begin{aligned} r_{D_0} &= \left(\frac{d[D]}{dt} \right)_{t_0} = \frac{-3[D]_0 + 4[D]_1 - [D]_2}{2\Delta t} \\ &= \frac{-3(60) + 4(42) - 32.5}{2(10)} \\ &= -2.225 \end{aligned}$$

Puntos interiores

$$\begin{aligned} r_{D_1} &= \left(\frac{d[D]}{dt} \right)_{t_1} = \frac{[D]_2 - [D]_0}{2\Delta t} \\ &= \frac{32.5 - 60}{2(10)} \\ &= -1.375 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 r_{D_2} &= \left(\frac{d[D]}{dt} \right)_{t_2} = \frac{[D]_3 - [D]_1}{2\Delta t} \\
 &= \frac{26 - 42}{2(10)} \\
 &= -0.800
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 r_{D_3} &= \left(\frac{d[D]}{dt} \right)_{t_3} = \frac{[D]_4 - [D]_2}{2\Delta t} \\
 &= \frac{21.8 - 32.5}{2(10)} \\
 &= -0.535
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 r_{D_4} &= \left(\frac{d[D]}{dt} \right)_{t_4} = \frac{[D]_5 - [D]_3}{2\Delta t} \\
 &= \frac{18.7 - 26}{2(10)} \\
 &= -0.365
 \end{aligned}$$

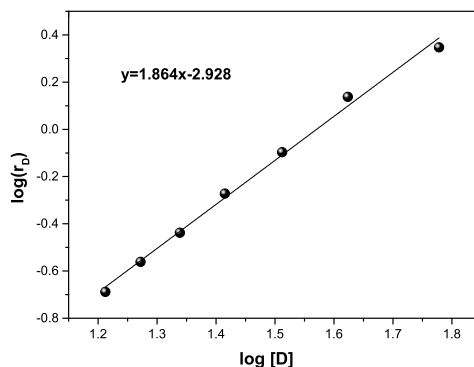
$$\begin{aligned}
 r_{D_5} &= \left(\frac{d[D]}{dt} \right)_{t_5} = \frac{[D]_6 - [D]_4}{2\Delta t} \\
 &= \frac{16.3 - 21.8}{2(10)} \\
 &= -0.275
 \end{aligned}$$

Punto final

$$\begin{aligned}
 r_{D_6} &= \left(\frac{d[D]}{dt} \right)_{t_6} = \frac{[D]_4 - 4[P]_5 + 3[D]_6}{2\Delta t} \\
 &= \frac{21.8 - 4(18.7) + 3(16.3)}{2(10)} \\
 &= -0.205
 \end{aligned}$$

Con los datos $\log[D]$ y $\log r_D$ puedes realizar un ajuste lineal como sigue:

$\log[\mathbf{D}]$	1.778	1.623	1.512	1.415	1.338	1.272	1.212
$\log(\mathbf{r}_D)$	0.347	0.138	-0.097	-0.272	-0.438	-0.561	-0.688



A partir de esta Figura se observa que la pendiente es 1.864, lo que implica que el orden de reacción y la ordenada al origen son

$$\log k = -2.928 \Rightarrow k = 10^{-2.928} \Rightarrow k = 1.18 \times 10^{-3} (M \text{ min})^{-1}$$

Método	Resultados obtenidos	
Gráfico	$\alpha = 2.1$	$k = 6.3 \times 10^{-4} (M \text{ min})^{-1}$
Sistema de ecuaciones	$\alpha = 1.9$	$k = 1.1 \times 10^{-3} (M \text{ min})^{-1}$
Diferenciación numérica	$\alpha = 1.8$	$k = 1.1 \times 10^{-3} (M \text{ min})^{-1}$

Conclusión: el orden de la reacción es de dos. Observa que la constante cinética por los tres métodos es muy pequeña, lo que indica que la reacción es muy lenta.

2.2 Método integral

Este método consiste en obtener la constante cinética k para cada tiempo suponiendo un orden de reacción α , después de haber integrado la expresión de velocidad que le corresponde. La ecuación que se integra es la que resulta de combinar (1.3) y (2.1) con el orden supuesto α_0 (a esta ecuación se le llamará ecuación de velocidad combinada para facilitarte la comprensión de los temas de este libro). Por ejemplo, si la reacción es $aA \rightarrow bB$, se tiene

$$r = \frac{r_A}{a} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^{\alpha_0} \tag{2.10}$$

y la ecuación a integrar es

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^{\alpha_0}$$

El método integral se aplica a cualquiera de las especies involucradas en una reacción, según sea el interés.

Pasos del método integral

Asume que cuentas con los datos de concentración $[A]_0, [A]_1, \dots, [A]_n$ a los tiempos t_0, t_1, \dots, t_n , respectivamente.

1. Se supone un orden de reacción. Generalmente, se comienza con un número entero positivo, pero recuerda que el orden no necesariamente es un entero.
2. Se integra la ecuación de velocidad combinada para el orden supuesto. En la Tabla 2.2 se muestran las integraciones respectivas para diferentes órdenes de reacción con números enteros. En el Apéndice D puedes consultar el proceso de integración para cualquier orden de reacción supuesto.

Tabla 2.2: Ecuaciones de velocidad combinadas integradas respecto al orden de reacción.

Orden de reacción	Ecuación de velocidad combinada	Ecuación integrada*
0	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k$	$kt = \frac{[A]_0 - [A]}{a}$
1	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$	$kt = \left(\frac{1}{a}\right) \left(-\ln \frac{[A]}{[A]_0}\right)$
2	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$kt = \left(\frac{1}{a}\right) \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}\right)$
2	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$	$kt = \frac{\ln\left(\frac{[B][A]_0}{[A][B]_0}\right)}{([A]_0 b - [B]_0 a)}$
3	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^3$	$kt = \left(\frac{1}{2a}\right) \left(\frac{1}{[A]_0^2} - \frac{1}{[A]^2}\right)$
3	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2[B]$ ó $-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A][B]^2$	$kt = \frac{\frac{1}{[A]} + \frac{1}{[A]_0 - [B]_0 \left(\frac{a}{b}\right)} \ln\left(\frac{[B][A]_0}{[A][B]_0}\right) - \frac{1}{[A]_0}}{([A]_0 b - [B]_0 a)}$

*donde a y b son los coeficientes estequiométricos.

3. La ecuación integrada que resultó, es lineal, donde t es la variable independiente, k es la pendiente y la ordenada al origen es cero. De esta ecuación se despeja k . Si la constante cinética oscila alrededor de un valor respecto de las concentraciones a cada tiempo, entonces el orden de reacción supuesto es correcto, si no, se propone otro orden.
4. Se calcula k a cada tiempo a partir de los datos de concentración, y se genera una Tabla como la 2.3.

Tabla 2.3: Constantes cinéticas a cada tiempo.

tiempo	concentraciones	k
t_0	$[A]_0$	—
t_1	$[A]_1$	k_1
t_2	$[A]_2$	k_2
\vdots	\vdots	\vdots
t_n	$[A]_n$	k_n

5. **Si los valores de k aumentan monótonamente (crecen constantemente) o disminuyen monótonamente (decrecen constantemente), el orden supuesto no es correcto. Entonces, se supone otro orden de reacción mediante las siguientes reglas:**

- Si los valores de k decrecen con la disminución de la concentración $[A]$, se debe incrementar el orden de reacción.
- Si los valores de k aumentan con la disminución de la concentración $[A]$, se debe disminuir el orden de reacción.

Si los valores de k son similares entre sí y sin tendencia creciente o decreciente (oscilan), el valor promedio de los valores de k a cada tiempo es el valor aproximado de la constante cinética. Este valor (\bar{k}) promedio es:

$$\bar{k} = \frac{k_0 + k_1 + k_2 + \dots + k_n}{n}$$

6. Para confirmar que la suposición de orden de reacción es correcta, se utiliza la representación gráfica (ajuste lineal). En la Tabla 2.4 están las expresiones que permiten graficar de acuerdo al orden de reacción, y del ajuste lineal que resulte, la pendiente corresponde a k . En el ajuste lineal, la ordenada al origen debe ser prácticamente cero por lo explicado en el paso tres. El valor de la pendiente se compara con el promedio de las constantes cinéticas \bar{k} y si la suposición de orden es correcta, entonces estos valores deberían de ser similares.

Tabla 2.4: Deben graficarse los puntos (x, y) , los cuales deben alinearse a una línea recta.

Orden de reacción	Ley de velocidad	x variable independiente	y variable dependiente
0	$r = k$	t	$\frac{[A]_0 - [A]}{a}$
1	$r = k[A]$	t	$\left(\frac{1}{a}\right) \left(-\ln \frac{[A]}{[A]_0}\right)$
2	$r = k[A]^2$	t	$\left(\frac{1}{a}\right) \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}\right)$
2	$r = k[A][B]$	t	$\left(\frac{1}{a}\right) \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}\right)$
3	$r = k[A]^3$	t	$\left(\frac{1}{2a}\right) \left(\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2}\right)$
3	$r = k[A]^2[B]$ ó $r = k[A][B]^2$	t	$\frac{\frac{1}{[A]} + \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \left(\frac{a}{b}\right) \ln \left(\frac{[B][A]_0}{[A][B]_0}\right) - \frac{1}{[A]_0}}{([A]_0 b - [B]_0 a)}$

También, la ley de velocidad puede ser expresada en términos de conversión como se muestra en el Apéndice E.

■ **Ejemplo 2.4** Durante un experimento se monitoreó la concentración de uno de los reactivos (especie F) en el tiempo, y se obtuvieron los siguientes resultados:

t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14	16
[F] (M)	0.096	0.084	0.074	0.067	0.058	0.051	0.043	0.038	0.034

Determina el orden de reacción y la constante cinética de velocidad.

Solución:

Puedes suponer orden de reacción uno (dado que solamente se tiene un reactivo). De la Tabla 2.2 utiliza la ecuación cinética integrada para orden uno y despeja k ,

$$k = \frac{-\ln \frac{[F]}{[F]_0}}{t}$$

donde $[F]_0 = 0.096 M$. Luego, genera la Tabla como sigue:

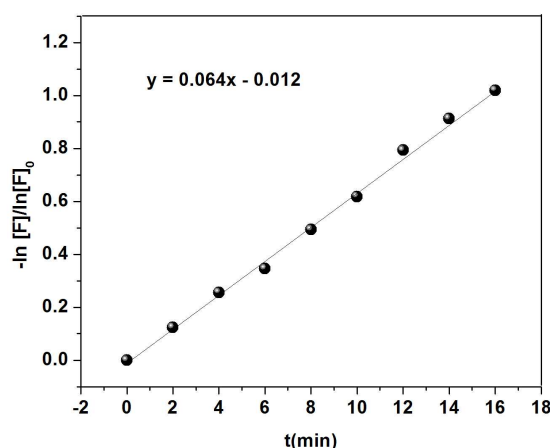
t(min)	[F] (M)	k
0	0.096	
2	0.084	0.062
4	0.074	0.064
6	0.067	0.057
8	0.058	0.061
10	0.051	0.062
12	0.043	0.066
14	0.038	0.065
16	0.034	0.063

Observa que los valores de la constante cinética obtenidos oscilan, por lo que el orden supuesto es correcto. Por esta razón puedes realizar el cálculo siguiente para determinar \bar{k} :

$$\bar{k} = \frac{0.062 + 0.064 + 0.057 + 0.061 + 0.062 + 0.066 + 0.065 + 0.063}{8} = 0.062 \text{ min}^{-1}$$

Por último puedes corroborar mediante el método gráfico, es decir, en el eje x los datos del tiempo y en el eje y los datos dados por $-\ln([F]/[F]_0)$ como sigue:

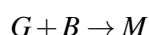
t (min)	$-\ln \frac{[F]}{[F]_0}$
0	0
2	0.124
4	0.256
6	0.346
8	0.493
10	0.618
12	0.793
14	0.913
16	1.020



Del ajuste lineal obtienes que la pendiente es 0.064, observa que la ordenada al origen es muy aproximada a cero.

Conclusión: como puedes notar \bar{k} y la pendiente que se obtiene del ajuste lineal son similares. Esto corrobora que el orden de reacción supuesto es correcto, por lo que no es necesario suponer otro orden de reacción, el orden de reacción resulta uno y la constante cinética es 0.06 min^{-1} .

■ **Ejemplo 2.5** Calcula la constante cinética y el orden de reacción para la siguiente reacción



t(min)	0	3.57	8.8	14.9	24.5	36.9
[G] (M)	0.376	0.338	0.254	0.223	0.198	0.184
[B] (M)	0.200	0.162	0.078	0.047	0.022	0.008

Solución:

Como se tienen dos reactivos, a partir de la Tabla 2.2 puedes suponer orden dos en el caso en el que se involucran dos reactivos diferentes, y despeja k de la ecuación integrada correspondiente

$$k = \frac{\ln\left(\frac{[B][G]_0}{[G][B]_0}\right)}{t([G]_0 - [B]_0)}$$

Calcula las constantes cinéticas a cada tiempo

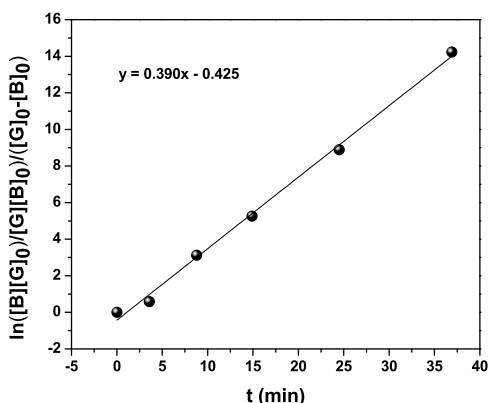
t (min)	[G] (M)	[B] (M)	k
0	0.376	0.200	
3.57	0.338	0.162	0.166
8.8	0.254	0.078	0.355
14.9	0.223	0.047	0.350
24.5	0.198	0.022	0.363
36.9	0.184	0.008	0.385

Como puedes observar, los valores obtenidos para cada k oscilan (en 8.8 y 14.9 min respectivamente) por lo tanto el orden supuesto es correcto. Ahora calcula \bar{k} ,

$$\bar{k} = \frac{0.166 + 0.355 + 0.353 + 0.363 + 0.385}{5} = 0.32 (M \text{ min})^{-1}$$

y para corroborar el valor obtenido de \bar{k} aplica el método gráfico.

t (min)	$\ln\left(\frac{[B][G]_0}{[G][B]_0}\right) / ([G]_0 - [B]_0)$
0	0
3.57	0.592
8.8	3.121
14.9	5.260
24.5	8.897
36.9	14.228



A partir del ajuste lineal obtienes una pendiente de 0.390 la cual es similar con la constante cinética promedio.

Conclusión: la constante cinética de velocidad es de: $k = 0.39 (M \text{ min})^{-1}$

■ **Ejemplo 2.6** La reacción química de A y C se llevó a cabo en un reactor químico y se obtuvieron los siguientes datos:

t(s)	0	3	6	9	12	15	18
[A] (gmol/L)	0.450	0.376	0.302	0.242	0.201	0.166	0.150
[C] (M)	0.650	0.576	0.502	0.442	0.401	0.366	0.350
k		0.098	0.117	0.130	0.135	0.141	0.133

Solución:

Puedes suponer orden de reacción dos debido a que tenemos dos reactivos diferentes. De la Tabla 2.2 obtienes la ecuación integrada, y se despeja k

$$k = \frac{\ln\left(\frac{[C][A]_0}{[A][C]_0}\right)}{t([A]_0 - [C]_0)}$$

De la Tabla puedes observar que el valor de la constante cinética va aumentando conforme disminuye la concentración, y considerando el paso cinco inciso b) del método integral debes disminuir el orden de reacción. Ahora asume que el orden de reacción es uno. Para este orden se requieren los datos de un solo reactivo, puede ser A o C (recordando que el otro reactivo está aislado) y en este ejemplo lo haremos tanto para el reactivo A como para el reactivo C .

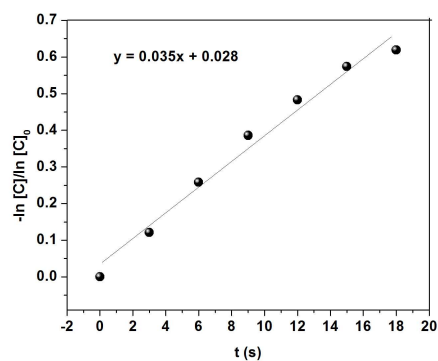
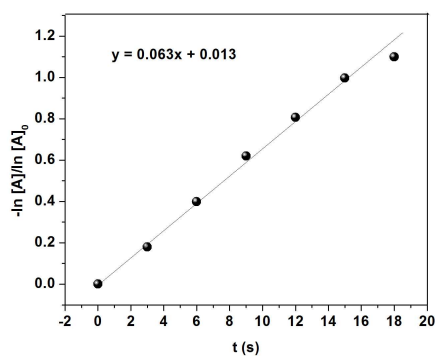
$k = \left(\frac{1}{t}\right) \left(-\ln \frac{[A]}{[A]_0}\right)$			$k = \left(\frac{1}{t}\right) \left(-\ln \frac{[C]}{[C]_0}\right)$		
t (s)	[A] (M)	k	t (s)	[C] (M)	k
0	0.450		0	0.650	
3	0.376	0.060	3	0.576	0.040
6	0.302	0.066	6	0.502	0.043
9	0.242	0.069	9	0.442	0.042
12	0.201	0.067	12	0.401	0.040
15	0.166	0.066	15	0.366	0.038
18	0.150	0.061	18	0.350	0.034

Los valores de la constante cinética no crecen ni decrecen, por lo que el orden de reacción supuesto es correcto. Ahora, calcula la constante cinética promedio para cada uno de los reactivos involucrados en la reacción

$$\bar{k} = 0.04 \quad | \quad \bar{k} = 0.03 \text{ s}^{-1}$$

Y corrobora graficando con la expresión para orden uno como se indica en la Tabla 2.4 .

t(s)	$-\ln \frac{[A]}{[A]_0}$	t(s)	$-\ln \frac{[C]}{[C]_0}$
0	0	0	0
3	0.180	3	0.121
6	0.399	6	0.258
9	0.620	9	0.386
12	0.806	12	0.483
15	0.997	15	0.574
18	1.099	18	0.619



Conclusión: como puedes observar los valores de \bar{k} oscilaron tanto para el reactivo A como para el reactivo C, por lo cual el último orden de reacción considerado es correcto, es decir, uno. Estos valores se corroboraron utilizando la expresión de la Tabla 2.4 para una reacción de orden uno. Y los valores de k obtenidos en ambos casos fueron similares a \bar{k} .

2.3 Tiempo de vida media

El tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de una cantidad x que decrece se define como el tiempo necesario para que ésta se reduzca a la mitad. Tiene múltiples aplicaciones como en el decaimiento radioactivo, extinción de poblaciones, concentraciones de reactivos, cultivos celulares, etc. En esta sección se aplicará el concepto de tiempo de vida media al consumo de reactivos involucrados en una reacción química. Es importante saber que la concentración está reducida a la mitad cuando $[A] = [A]_0/2$ (si se trabaja con fracciones molares, $x_A = 0.5$) y en ese instante $t = t_{1/2}$. Se determinará $t_{1/2}$ como una función de la concentración inicial para una reacción de orden α de un solo reactivo, entonces a partir de la ecuación (2.10) (donde se considera el coeficiente estequiométrico $a = 1$).

$$r_A = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha$$

se integra la igualdad de la derecha por separación de variables, es decir,

$$\frac{d[A]}{[A]^\alpha} = k dt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{ds}{s^\alpha} = \int_0^t k dr$$

Aquí se divide en dos casos, según el valor de α :

1. Para $\alpha \neq 1$:

$$-\frac{s^{-\alpha+1}}{1-\alpha} \Big|_{[A]_0}^{[A]} = k r \Big|_0^t \Rightarrow \frac{[A]^{1-\alpha}}{\alpha-1} - \frac{[A]_0^{1-\alpha}}{\alpha-1} = k t$$

Aquí se introducen los valores de vida media, $t = t_{1/2}$ y $[A] = [A]_0/2$, y entonces

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

Despejando $t_{1/2}$ se tiene el tiempo de vida media para una reacción de orden α (excepto $\alpha = 1$)

$$t_{1/2} = \frac{(2^{\alpha-1} - 1) [A]_0^{1-\alpha}}{(\alpha - 1)k} \quad (2.11)$$

2. Para $\alpha = 1$:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{ds}{s^\alpha} = \int_0^t k dt \Rightarrow -\ln s \Big|_{[A]_0}^{[A]} = k t \Big|_0^t$$

y evaluando se tiene

$$-\ln[A] + \ln[A]_0 = kt \Rightarrow \ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) = kt$$

En la última expresión se introducen los valores de vida media, $t = t_{1/2}$, $[A] = [A]_0/2$ y se obtiene

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]_0/2}\right) = kt_{1/2}$$

Finalmente, despejando se consigue la expresión del tiempo de vida media para una reacción de orden uno

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2.12)$$

Observación: en este caso el tiempo de vida media no depende de la concentración inicial.

De esta manera se puede obtener el tiempo de vida media para cualquier orden de reacción. En la Tabla 2.5 se muestran las dos expresiones generales que se acaban de obtener para los tiempos de vida media en términos de la constante de velocidad cinética, la concentración inicial y el orden de reacción.

Tabla 2.5: Tiempos de vida media según el valor de α .

$\alpha = 1$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
$\alpha \neq 1$	$t_{1/2} = \frac{(2^{\alpha-1} - 1)[A]_0^{1-\alpha}}{(\alpha - 1)k}$

■ **Ejemplo 2.7** ¿Cuál es el tiempo de vida media para la descomposición de un compuesto M si se sabe que tiene una constante de velocidad de $6.52 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$?

Solución:

La descomposición de M es de primer orden por las unidades de la constante cinética de velocidad, por lo cual se ocupa la ecuación (2.12)

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{6.52 \times 10^{-3}} = 106.31 \text{ min} \Rightarrow t_{1/2} = 1.7 \text{ h}$$

■ **Ejemplo 2.8** Se sabe que la constante cinética de un isótopo x es $2.33 \times 10^{-4} \text{ años}^{-1}$. Calcula el tiempo de vida media de este isótopo.

Solución:

Dado que se conoce la constante cinética $k = 2.33 \times 10^{-4} \text{ años}^{-1}$ basta con sustituir este valor en la ecuación (2.12)

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{2.33 \times 10^{-4}} = 2,975 \text{ años}$$

■ **Ejemplo 2.9** Para la reacción $D \rightarrow 2B + E$ la constante cinética es de $k = 4.58 \text{ h}^{-1}$. Calcula el tiempo que debe transcurrir para que la concentración se reduzca a un cuarto de la concentración inicial.

Solución:

La reacción es de primer orden, por lo cual se utiliza la ecuación (2.12). A diferencia de los ejemplos anteriores no se pide el tiempo de vida media, si no el tiempo para que se consuma un cuarto de la concentración inicial, es decir, $[D] = \frac{1}{4}[D]_0$.

Para obtener $t_{1/4}$ se puede deducir la expresión como en el inciso 2 (caso $\alpha = 1$), con los valores $t = t_{1/4}$ y $[D] = 1/4[D]_0$ como sigue:

$$t_{1/4} = \frac{\ln 4}{k} \Rightarrow t_{1/4} = \frac{\ln 4}{4.58 \text{ h}^{-1}}$$

y finalmente

$$t_{1/4} = 0.30 \text{ h}$$

La Tabla 2.5 es muy importante por que a partir de ella se pueden determinar los órdenes de reacción si se conoce el tiempo de vida media. Para ello se aplica el logaritmo de ambos lados de la ecuación de tiempo de vida media (2.11) y se obtiene la linealización de ésta:

$$\begin{aligned} \ln t_{1/2} &= \ln ([A]_0^{1-\alpha}) + \ln \left(\frac{2^{\alpha-1} - 1}{(\alpha - 1)k} \right) \\ &= (1 - \alpha) \ln ([A]_0) + \ln \left(\frac{2^{\alpha-1} - 1}{(\alpha - 1)k} \right) \end{aligned}$$

Así se tiene la ecuación de una recta con pendiente $1 - \alpha$ y ordenada $\ln \left(\frac{2^{\alpha-1} - 1}{(\alpha - 1)k} \right)$.

Pasos del método de tiempo de vida media

Se asume que se cuenta con los datos de concentración inicial $[A]_{01}, [A]_{02}, \dots, [A]_n$ y los tiempos de vida media respectivos $(t_{1/2})_1, (t_{1/2})_2, \dots, (t_{1/2})_n$.

1. Con los datos de concentraciones y tiempos se construye la Tabla 2.6

Tabla 2.6: Tabla

$\ln[A]$	$\ln t_{1/2}$
$\ln[A]_{01}$	$\ln (t_{1/2})_1$
$\ln[A]_{02}$	$\ln (t_{1/2})_2$
\vdots	\vdots
$\ln[A]_n$	$\ln (t_{1/2})_n$

2. Se realiza la gráfica correspondiente de $\ln(t_{1/2})$ contra $\ln[A]$.
3. Se realiza el ajuste lineal de los datos de la Tabla 2.6.
4. De la ecuación de la recta resultante se identifica la pendiente que corresponde a $1 - \alpha$ y la ordenada al origen que corresponde a $\ln[(2^{\alpha-1} - 1)/(\alpha - 1)k]$.
5. Del punto anterior se despeja α y k .

■ **Ejemplo 2.10** A partir de los datos experimentales siguientes determina el orden de la velocidad de reacción y el valor de la constante cinética, para la reacción $L \rightarrow I$ que se llevó a cabo a 25°C en un reactor químico.

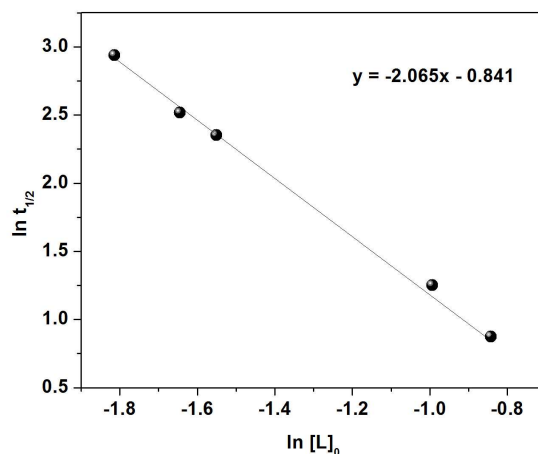
$[L]_0$ (M)	0.43	0.37	0.212	0.193	0.163
$t_{1/2}$ (min)	2.4	3.5	10.5	12.4	18.9

Solución:

Crea una Tabla similar a la 2.6,

$\ln[L]_0$	-0.843	-0.994	-1.551	-1.645	-1.814
$\ln t_{1/2}$	0.875	1.252	2.351	2.517	2.939

Realiza la gráfica y el ajuste lineal correspondiente



La pendiente del ajuste lineal es -2.065 por lo que el orden de reacción lo obtienes como

$$1 - \alpha = -2.065 \quad \Rightarrow \quad \alpha = 3.065$$

y la ordenada al origen es -0.841 a partir de la cual puedes obtener k , o sea

$$\ln \frac{2^{\alpha-1} - 1}{(\alpha - 1)k} = -0.841$$

Como ya conoces el valor de α sustitúyelo en la ecuación anterior, así

$$\ln \frac{2^{(3.065-1)-1}}{(3.065 - 1)k} = -0.841$$

y aplicando la función exponencial de ambos lados y despejando k , tienes

$$\frac{2^{(3.065-1)-1}}{(3.065 - 1)k} = e^{-0.841} \quad \Rightarrow \quad k = 3.184$$

Conclusión: se obtuvo que el orden de reacción es prácticamente tres y la constante cinética es $3.18 (M\text{min})^{-1}$.

2.4 Velocidades iniciales

Si se trabaja con reacciones muy lentas los métodos anteriores podrían tener ciertas limitaciones. El método que se introduce en esta sección permite estudiar la cinética de este tipo de reacciones porque solamente requiere los datos que se obtienen al inicio de ésta, es decir, no es necesario correr el experimento a tiempos grandes. Sin embargo, esta metodología requiere la realización de varios experimentos a diferentes concentraciones iniciales. Otra ventaja está en el estudio de reacciones en paralelo o en serie, ya que al haber reacciones simultáneas, éstas pueden interferir en los datos experimentales, pero en la fase inicial la reacción se ajusta a un modelo de velocidad conocido.

Pasos del método de velocidades iniciales

Se asume que se cuenta con los siguientes datos:

Corrida 1		Corrida 2		...	Corrida n	
t_{1_0}	$[A]_{1_0}$	t_{2_0}	$[A]_{2_0}$		t_{n_0}	$[A]_{n_0}$
t_{1_1}	$[A]_{1_1}$	t_{2_1}	$[A]_{2_1}$		t_{n_1}	$[A]_{n_1}$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots		\vdots	\vdots
t_{1_m}	$[A]_{1_m}$	t_{2_m}	$[A]_{2_m}$		t_{n_m}	$[A]_{n_m}$

1. Se calcula la velocidad inicial r_i de cada corrida experimental utilizando dos puntos, el obtenido a tiempo t_{i^*} y el inicial a tiempo t_{i_0} , es decir,

$$r_i = \frac{[A]_{i^*} - [A]_{i_0}}{t_{i^*} - t_{i_0}}$$

donde i indica el número de corrida experimental.

2. Se construye la Tabla que incluya los datos obtenidos como sigue:

Tabla 2.7: Tabla

Corrida	$\log([A]_{i_0})$	$\log(r_i)$
1	$\log([A]_{i_1})$	$\log(r_1)$
2	$\log([A]_{i_2})$	$\log(r_2)$
\vdots	\vdots	\vdots
n	$\log([A]_{i_n})$	$\log(r_n)$

3. Se grafican los datos de la Tabla 2.7 y se realiza el ajuste lineal.
4. De acuerdo a la ecuación (2.5) la pendiente del ajuste lineal es el orden de reacción y la ordenada al origen en $\log k$.

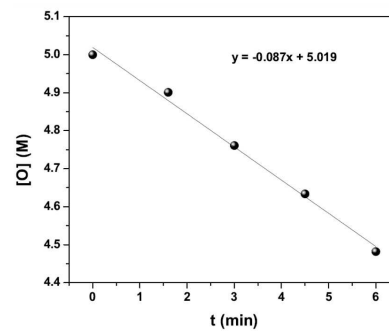
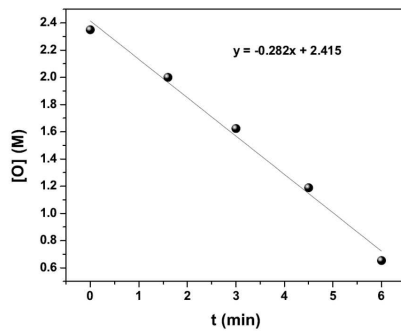
A continuación se presenta un ejemplo de aplicación en el área de Ingeniería Química, donde es posible observar la utilidad de este método en una reacción que involucra dos especies. En este caso, se fija la concentración de una de ellas y se utilizan unidades de área en lugar de unidades de volumen, porque se supone una reacción sólido-líquido, como las implicadas en el mejoramiento del flujo de petróleo en depósitos de carbonato.

■ **Ejemplo 2.11** Ejemplo adaptado de Fogler (2001). La reacción $O + H \rightarrow A + J + K$ se lleva a cabo en un reactor batch de volumen constante. El reactivo O tiene una concentración inicial de 2.35 M y el reactivo H 5 M. Determina el orden de reacción para O suponiendo que la ley de velocidad es de la forma

$$r_A = k[A]^\alpha$$

y la ley de velocidad para este reactivo se puede describir con la ecuación

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



Solución:

Observa que las gráficas del problema muestran los datos de concentración respecto al tiempo para O , por lo que se construye la siguiente Tabla.

	2.35 (M)		5 (M)
0	2.350	0	5.151
1.5	2.000	1.5	4.901
3	1.624	3	4.761
4.5	1.189	4.5	4.634
6	0.653	6	4.482

Con los datos de la Tabla anterior puedes calcular la velocidad inicial (r_i) utilizando dos puntos por ejemplo: -Corrida 1 (2.35 M).

$$r_{O,0} = -\frac{2.000 - 2.350}{1.5 - 0} = -0.233 \text{ Mmin}^{-1}$$

-Corrida 2 (5 M).

$$r_{O,0} = -\frac{4.901 - 5.151}{1.5 - 0} = -0.166 \text{ Mmin}^{-1}$$

Para este ejemplo se calcula la velocidad por unidad de área (12cm^2) como sigue
-Corrida 1 (2.35 M).

$$r_{O,0} = -0.233 \left(\frac{\text{L}}{12\text{cm}^2} \right) \left(\frac{1\text{min}}{60\text{s}} \right) = -3.240 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2\text{s}}$$

-Corrida 2 (5 M).

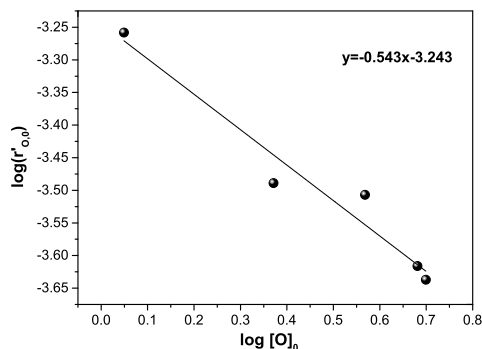
$$r_{O,0} = -0.166 \left(\frac{\text{L}}{12\text{cm}^2} \right) \left(\frac{1\text{min}}{60\text{s}} \right) = -2.305 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2\text{s}}$$

A continuación se proporcionan las velocidades para otras tres corridas diferentes, como se muestra en la siguiente Tabla

$[O]_0(\text{mol}/\text{cm}^3)$	5.0	4.8	3.7	2.35	1.12
$r'_{O,0}(\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}) \times 10^{-4}$	2.305	2.420	3.114	3.240	5.523

A los datos de la Tabla anterior se les aplica logaritmo base 10, para linealizar de acuerdo a la ecuación (2.5). Estos datos se grafican y se realiza el ajuste lineal como sigue

Corrida	$\log([O]_0)$	$\log(r'_{O,0})$
5M	0.699	-3.637
4.8M	0.681	-3.616
3.7M	0.568	-3.507
2.35M	0.371	-3.489
1.12M	0.049	-3.258



del ajuste lineal se obtiene una pendiente de -0.543 , y una ordenada para obtener k la cual tiene un valor de -3.243 , es decir,

$$\log k = -3.243 \Rightarrow k = 10^{-3.243} \Rightarrow k = 5.7 \times 10^{-4}$$

Conclusión: el orden de reacción es de -0.5 y la constante cinética es de $k = 5.7 \times 10^{-4} \text{ mol/Ls}$

2.5 Método algebraico

Hasta este momento se ha trabajado con métodos que requieren conocer la concentración de una especie en una reacción a varios tiempos o el tiempo de vida media para diferentes concentraciones iniciales. Cabe señalar que para cada uno de estos métodos, entre más datos se consideren, mejor es la aproximación del orden de reacción y la constante cinética.

El método algebraico requiere conocer la velocidad de reacción para dos concentraciones iniciales diferentes, para cada una de las especies involucrada en la reacción. La ventaja de este método es que requiere muy pocos datos, la desventaja es que se necesita calcular la velocidad de reacción, lo cual se hace generalmente de forma experimental.

Pasos del método algebraico

Se asume que se conocen los datos de velocidades iniciales para las diferentes concentraciones iniciales de los reactivos, para esto se realizan diferentes corridas variando la velocidad de una especie y manteniendo constante la concentración de las otras especies involucradas (Método de aislamiento de Ostwald).

1. Se genera una Tabla que incluya los datos conocidos, por ejemplo para la reacción $A + B \rightarrow C$

Corrida	[A]	[B]	r
1	[A] ₁	[B] ₁	r ₁
2	[A] ₁	[B] ₂	r ₂
3	[A] ₂	[B] ₁	r ₃

2. Se escribe la ley de velocidad para cada corrida de la tabla anterior, es decir,

$$r_1 = k[A]_1^\alpha [B]_1^\beta \quad (2.13)$$

$$r_2 = k[A]_1^\alpha [B]_2^\beta \quad (2.14)$$

$$r_3 = k[A]_2^\alpha [B]_1^\beta \quad (2.15)$$

de esta manera se obtienen tres ecuaciones con tres incógnitas. Es muy importante observar que la constante cinética k es la misma para cada una de las expresiones escritas.

3. Se realiza el cociente entre dos leyes de velocidad distintas, pero que contengan concentración inicial distinta para una sola especie. Así, para este caso tendríamos dos cocientes:

- Cociente entre (2.13) y (2.14):

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{k[A]_1^\alpha [B]_1^\beta}{k[A]_1^\alpha [B]_2^\beta}$$

- Cociente entre (2.13) y (2.15):

$$\frac{r_1}{r_3} = \frac{k[A]_1^\alpha [B]_1^\beta}{k[A]_2^\alpha [B]_1^\beta}$$

4. Se simplifican los cocientes resultantes y quedan ecuaciones con una sola incógnita (un orden parcial de reacción). Se resuelven las ecuaciones resultantes para obtener cada uno de los órdenes parciales.

5. Para determinar k , se sustituyen los datos de un experimento de la Tabla del inciso 1 y los órdenes parciales obtenidos en la ley de velocidad correspondiente. Queda una ecuación con una incógnita, k .

■ **Ejemplo 2.12** Determina el orden de la reacción $A + B \rightarrow C$ de acuerdo a los datos siguientes, los cuales fueron generados por tres experimentos a 42°C

Experimento	[A] (M)	[B] (M)	r (Ms ⁻¹)
1	0.60	0.70	3.21
2	0.12	0.70	45.23
3	0.60	0.97	13.87

Solución:

Comienza por establecer la ley de velocidad correspondiente como sigue:

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

Como los tres experimentos se realizaron a la misma temperatura, la constante k es la misma para todos los experimentos. Así, sustituyendo los valores de la Tabla en la ley de velocidad obtenemos las siguientes tres expresiones:

$$3.21 = k(0.6)^\alpha(0.7)^\beta \quad (2.16)$$

$$45.23 = k(0.12)^\alpha(0.7)^\beta \quad (2.17)$$

$$13.87 = k(0.6)^\alpha(0.97)^\beta \quad (2.18)$$

Aprovechando que k es la misma para las tres expresiones anteriores, si se hace el cociente de (2.16) con (2.17) se tiene

$$\frac{3.21}{45.23} = \frac{k(0.6)^\alpha(0.7)^\beta}{k(0.12)^\alpha(0.7)^\beta}$$

y simplificando se llega a

$$0.071 = \left(\frac{0.6}{0.12}\right)^\alpha$$

Basta con aplicar el logaritmo en la última expresión y sus propiedades para obtener el valor de α , es decir,

$$\ln(0.071) = \ln(5.0^\alpha) \Rightarrow \ln(0.071) = \alpha \ln(5.0) \Rightarrow \alpha = -1.6$$

De igual manera, ahora se puede realizar el cociente de (2.16) con (2.18) resultando

$$\frac{3.21}{13.87} = \frac{k(0.6)^\alpha(0.7)^\beta}{k(0.6)^\alpha(0.97)^\beta}$$

y efectuando el álgebra necesaria para despejar β se obtiene

$$\frac{3.21}{13.87} = \left(\frac{0.7}{0.97}\right)^\beta \Rightarrow \ln(0.231) = \beta \ln(0.721) \Rightarrow \beta = 4.4$$

Conclusión: el orden total de la reacción es $\alpha + \beta = -1.6 + 4.4 = 2.8$

■ **Ejemplo 2.13** Determina el orden de la reacción $C + S \rightarrow Z$ de acuerdo a los datos presentados a continuación

Experimento	[C] (M)	[S] (M)	r (Ms ⁻¹)
1	0.02	0.01	1.87
2	0.90	0.01	32.78
3	0.02	0.41	4.96

Determina la ley de velocidad de reacción.

Solución:

La ley de velocidad correspondiente a la reacción sería

$$r = k[C]^\alpha[S]^\beta \quad (2.19)$$

y habrá que determinar el valor de α , β y k . Como la constante cinética es la misma para cada uno de los experimentos, podemos escribir la ley para cada uno de estos de la siguiente manera:

$$1.87 = k(0.02)^\alpha(0.01)^\beta \quad (2.20)$$

$$32.78 = k(0.90)^\alpha(0.01)^\beta \quad (2.21)$$

$$4.96 = k(0.02)^\alpha(0.41)^\beta \quad (2.22)$$

Al igual que en el ejemplo anterior, puedes hacer el cociente entre dos de las tres expresiones anteriores para determinar α , es decir, se hace el cociente de (2.20) con (2.21)

$$\frac{1.87}{32.78} = \frac{k(0.02)^\alpha(0.01)^\beta}{k(0.90)^\alpha(0.01)^\beta}$$

y luego, simplificando y despejando α se obtiene

$$0.057 = \left(\frac{0.02}{0.90}\right)^\alpha \Rightarrow \ln(0.057) = \alpha \ln(0.022) \Rightarrow \alpha = 0.75$$

De igual forma se hace el cociente entre (2.20) con (2.22) para obtener β , así

$$\frac{1.87}{4.96} = \frac{k(0.02)^\alpha(0.01)^\beta}{k(0.02)^\alpha(0.41)^\beta} \Rightarrow \beta = 0.26$$

Hasta aquí ya se tienen los órdenes parciales $\alpha = 0.75$ y $\beta = 0.26$, falta determinar la constante cinética. Para esto basta sustituir los datos que se proporcionaron en la Tabla sobre los experimentos y los órdenes parciales. Como la ley de velocidad es única para la reacción, no importa el número de experimento que se tome en cuenta para determinar k . De esta forma, usando los datos del experimento 1 y sustituyéndolos en (2.19) se obtiene

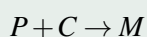
$$1.87 = k(0.02)^{0.75}(0.01)^{0.26}$$

y solo resta despejar k para saber que su valor es $1.16 \times 10^2 M^{-2}s^{-1}$.

Conclusión: los órdenes parciales son $\alpha = 0.75$ y $\beta = 0.26$ (el orden total es 1.01) y la constante cinética es $k = 1.16 \times 10^2 M^{-2}s^{-1}$

2.6 Ejercicios propuestos

Ejercicio 2.1 Una reacción para la formación de M



se llevó a cabo en un reactor químico a una temperatura de $35^\circ C$ y se obtuvieron los siguientes resultados del estudio cinético

$t(s)$	0	58	10	110	201	345	498
$[C](M)$	0.2	0.098	0.086	0.076	0.064	0.054	0.043

Determinar el orden de reacción y la constante de velocidad de reacción.

Ejercicio 2.2 Para la siguiente reacción $F \rightarrow H + I$. Determina el orden de reacción y el valor de la constante cinética de acuerdo a los siguientes datos.

$t(s)$	0	4	8	12
$[F](M)$	4.67	3.36	2.28	1.65

Ejercicio 2.3 Calcule el tiempo necesario para que la concentración de G disminuya:

1. A la mitad
2. un quinto de su valor inicial

en una reacción química de primer orden con una constante de velocidad de reacción de 0.230 s^{-1} a 298 K



Ejercicio 2.4 Para la reacción $X \rightarrow B$. Determina el valor de la constante cinética y el orden de reacción utilizando el método diferencial y compara tus resultados utilizando el método de diferenciación numérica.

t(min)	0	5	10	15	20	25	30
[X](M)	1.6	1.18	0.88	0.71	0.58	0.48	0.40



Ejercicio 2.5 De acuerdo al método integral resuelva el ejercicio anterior, suponiendo primer orden y determine si el orden propuesto es correcto.



Ejercicio 2.6 Determine el orden de reacción $A \rightarrow D$. Mediante los siguientes datos

t(s)	0	10	30	50	80	120	160
[A] $\times 10^{-4}$ (M)	4.5	3.8	3.5	3.1	2.7	2.3	1.9



Ejercicio 2.7 La siguiente reacción $2A \rightarrow B$ se realizó en función del tiempo por medio de un método espectroscópico con los siguientes resultados

t(min)	0	2	4	6	8	10
[B](M)	0.1	0.09	0.082	0.078	0.069	0.055

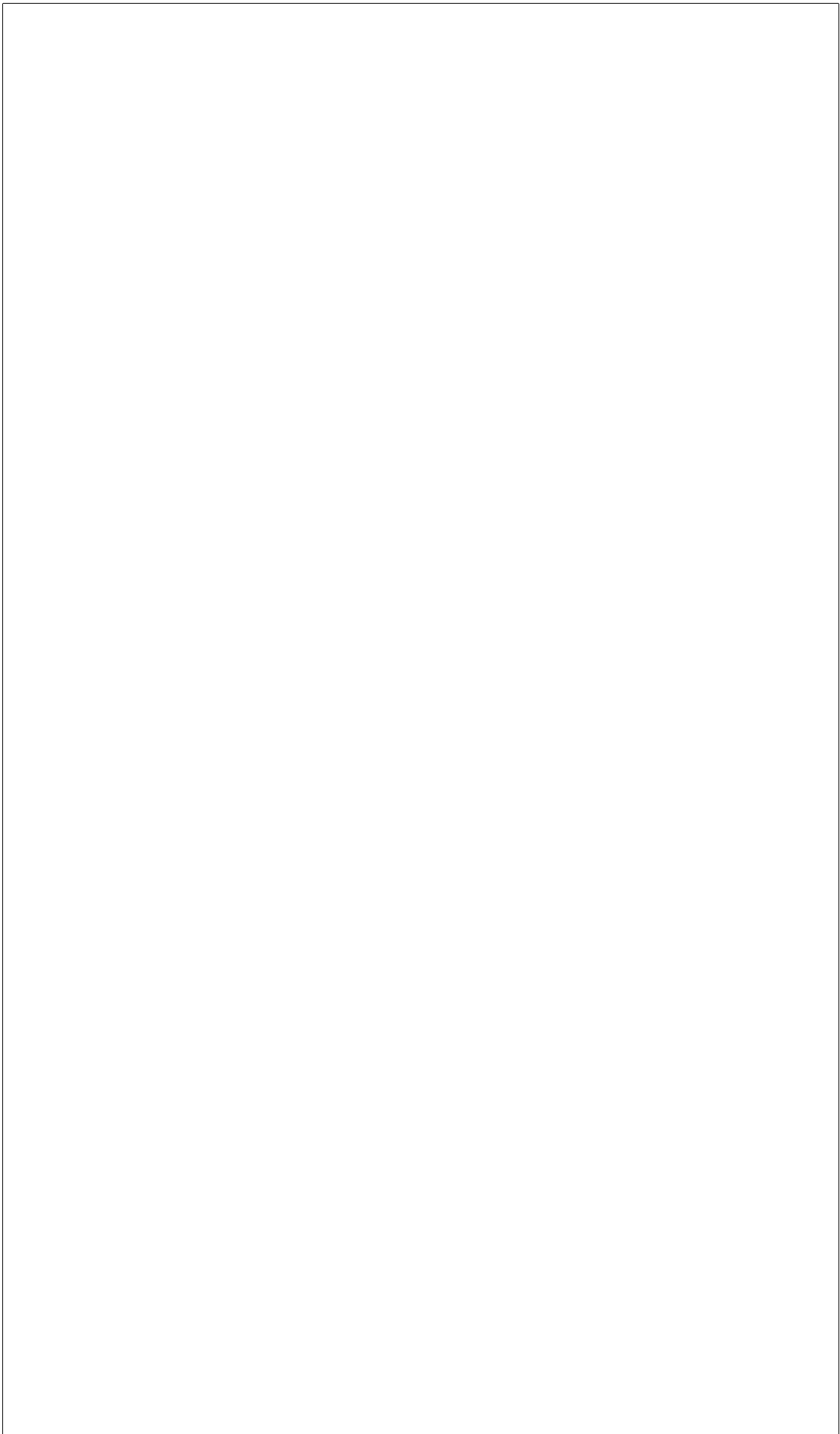
Utilizando el método diferencial calcula el valor de la constante cinética y el orden de reacción.





Capítulo III

3	Cinética molecular	63
3.1	Energía de activación	
3.2	Ecuación de Arrhenius	
3.3	Ecuación de van't Hoff	
3.4	Teoría de colisiones	
3.5	Teoría del Complejo Activado o Estado de Transición	
3.6	Superficies de energía potencial: determinación de la energía de activación	
3.7	Ejercicios propuestos	



3. Cinética molecular

Si no conozco una cosa, la investigaré.
Louis Pasteur (1822-1895), químico y microbiólogo francés.

En este capítulo se abordarán temas relacionados con el análisis de la reacción química a nivel molecular, con la finalidad de estudiar las interacciones moleculares de las especies participantes en la reacción. A diferencia del capítulo anterior, en donde se asumió que la temperatura se mantenía constante durante las reacciones, ahora se considerará la temperatura como un factor importante que influye tanto en la velocidad de reacción como en la constante de velocidad cinética.

El objetivo de este capítulo es predecir y calcular los parámetros cinéticos (velocidad de reacción y constante de velocidad cinética) en función de la temperatura, así como entender las teorías que explican esta dependencia, por ejemplo las propuestas por Arrhenius y van't Hoff. De forma complementaria, la teoría de colisiones y la del complejo activado tratan acerca del progreso de una reacción química, esto a partir de los factores de colisión y cambios de energía en las moléculas. También, se ilustra el procedimiento de superficies de energía potencial para una reacción entre un átomo de hidrógeno y una molécula de hidrógeno, que es el caso más sencillo para analizar la interacción entre dos partículas que reaccionan.

Todo lo antes mencionado, permite determinar la energía de activación, que es la necesaria para que una reacción se lleve a cabo.

3.1 Energía de activación

La **energía de activación** se define como la cantidad de energía necesaria para que se lleve a cabo una reacción química, es decir, es la energía mínima para que los reactivos formen productos. Se denota por E_a y las unidades correspondientes son J/mol .

Como lo menciona Avery (1982), la energía de activación provoca que las moléculas de los reactivos, que se encuentran inicialmente en un estado estable, sufran una serie de cambios (excitación), para que su nivel de energía potencial¹ aumente y se formen los productos. Posteriormente, las moléculas regresan a la estabilidad disminuyendo gradualmente la energía.

En la Figura 3.1 se muestra un diagrama de energía potencial en función del tiempo para la reacción $A + B \rightarrow C$. Como observas, al inicio de la reacción los reactivos A y B presentan un nivel

¹Recuerda que la energía potencial, es la energía almacenada en las moléculas y está relacionada con las posiciones relativas de los núcleos y con el comportamiento de los electrones.

de energía potencial bajo. Cuando se les proporciona energía suficiente para que las moléculas se exciten, el nivel aumenta generando una especie intermedia AB , para luego tender a la estabilidad bajando su nivel de energía y formar el producto final C de la reacción.

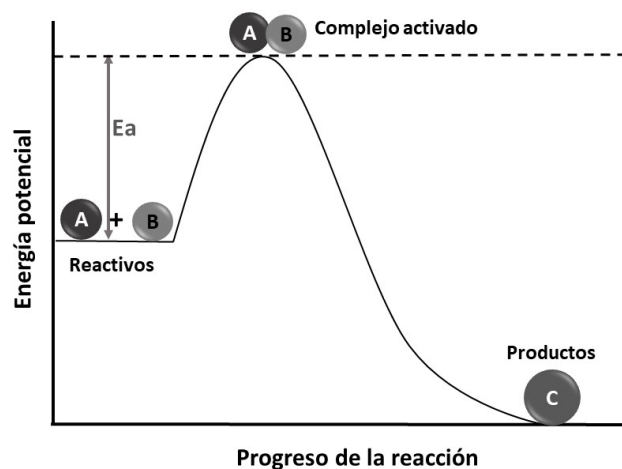


Figura 3.1: Etapa inicial, intermedia y final de la reacción $A + B \rightarrow C$.

A lo largo de este capítulo se hará énfasis en el papel que juega la energía de activación, ya que es parte fundamental para comprender el efecto que tiene la temperatura sobre la velocidad de reacción y la constante de velocidad cinética.

3.2 Ecuación de Arrhenius

En 1884 el químico holandés Jacobus Henricus van't Hoff fue el primero en proponer una relación entre la temperatura y la constante de velocidad de reacción (constante cinética), que incluía la energía de activación (Logan, 1982). Sin embargo, fue en 1889 que el científico sueco Svante August Arrhenius dio una interpretación matemática a la relación propuesta por van't Hoff. En una reacción química, la constante de velocidad de reacción k varía respecto a la temperatura y lo hace como indica la ecuación

$$\frac{d \ln(k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (3.1)$$

donde k es la constante de velocidad cinética, T es la temperatura, E_a es la energía de activación y R es la constante de los gases ideales (cuyo valor utilizado frecuentemente es 8.314 J/molK). Esta expresión es conocida como Ecuación de Arrhenius.

Por el método de separación de variables la ecuación (3.1) se puede integrar, es decir,

$$\int d \ln(k) = \int \frac{E_a}{RT^2} dT \quad (3.2)$$

obteniendo

$$\ln(k) = \frac{-E_a}{RT} + C \quad (3.3)$$

y asumiendo $\ln(k_0) = C$ en la ecuación (3.3) se obtiene

$$\ln(k) = \frac{-E_a}{RT} + \ln(k_0) \quad (3.4)$$

Otra forma de escribir la ecuación (3.4), aplicando propiedades de los logaritmos (ver Apéndice B), es

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (3.5)$$

El coeficiente k_0 que aparece en la ecuación (3.5) se denomina **factor de frecuencia**, **factor de Arrhenius** o **factor pre-exponencial**, el cual indica el número de colisiones de las moléculas de los reactivos por unidad de tiempo. Este factor suele determinarse de forma experimental o teórica y posee las mismas unidades que la constante de velocidad cinética.

Nota que en este modelo E_a no depende de la temperatura y cuando toma valores grandes, se habla de una reacción química cuya k es muy sensible a la temperatura. Caso contrario, cuando la E_a toma valores pequeños (correspondiente a temperaturas bajas) se dice que la reacción es poco sensible a la temperatura. Este comportamiento cualitativo lo refleja la ecuación (3.5).

Para determinar E_a a partir de datos de la constante de velocidad a diferentes temperaturas se puede hacer de dos maneras, dependiendo del número de datos recopilados a partir del experimento.

- Si se trabaja con más de dos datos puedes recurrir a un ajuste lineal considerando la ecuación linealizada (3.4), donde la variable independiente es $1/T$ y la variable dependiente es $\ln(k)$. De esta manera, la pendiente de la ecuación de la recta resultante es $-E_a/R$ y de aquí puedes despejar el valor aproximado de la energía de activación, ver la Figura (3.2).

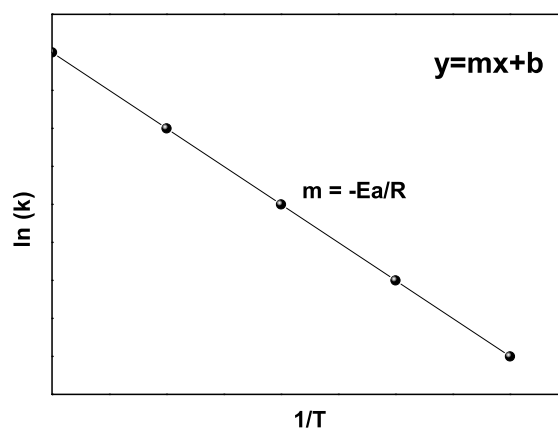


Figura 3.2: Linealización de la ecuación empírica de Arrhenius.

- Si se trabaja con dos datos: k_1 para T_1 y k_2 para T_2 , puedes resolver el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{cases} \ln(k_1) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_1} \\ \ln(k_2) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_2} \end{cases} \quad (3.6)$$

Si restas a la primera la segunda ecuación y aplicas las propiedades de los logaritmos se obtiene

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (3.7)$$

Es importante que recuerdes que un ajuste lineal de datos (más de dos) da una mejor aproximación de E_a y de k_0 que utilizar solo dos datos.

A continuación, se muestra un par de ejemplos para determinar la energía de activación a partir de diferentes datos sobre la constante cinética a diferentes temperaturas.

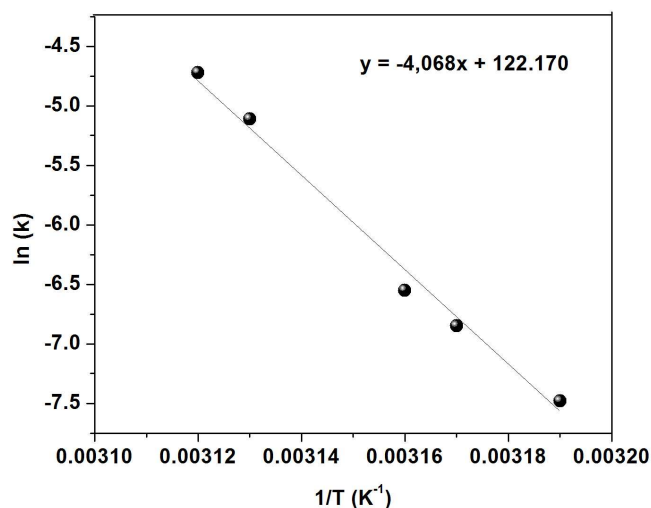
■ **Ejemplo 3.1** Para la siguiente reacción $D \rightarrow F + H$, calcula la energía de activación de acuerdo a los datos de la Tabla.

T(K)	313	315	316	319	320
k(s ⁻¹)	0.00056	0.00105	0.00142	0.0060	0.0089

Solución:

Como puedes observar los datos que se proporcionan los puedes asociar con la ecuación (3.4). Si calculas $1/T$ y $\ln(k)$ puedes realizar el ajuste lineal como en la Figura 3.2. Entonces los datos y la gráfica con el ajuste lineal son

T(K)	1/T(K ⁻¹)	k	ln(k)
313	0.00319	0.00056	-7.48
315	0.00317	0.00105	-6.85
316	0.00316	0.00142	-6.55
319	0.00313	0.00600	-5.11
320	0.00312	0.00890	-4.72



Con relación al ajuste lineal obtenido, sabes que E_a/R corresponde a la pendiente y entonces puedes realizar el siguiente despeje:

$$E_a = (4068)(8.314) \quad \Rightarrow \quad E_a = 33.821 \times 10^3 \text{ J/mol}$$

■ **Ejemplo 3.2** La reacción del ejercicio anterior, es una reacción química de primer orden. Se sabe que la constante de velocidad de reacción es $3.4 \times 10^{-4} s^{-1}$ a una temperatura de $200 K$ y $2.3 \times 10^{-3} s^{-1}$ a $27^\circ C$. Calcula la energía de activación y el factor de Arrhenius.

Solución:

En este caso, conoces solo dos datos de la constante de velocidad cinética a diferentes temperaturas, por lo que utiliza la ecuación (3.7). De acuerdo a la nomenclatura de esta ecuación tienes que: $k_1 = 3.4 \times 10^{-4} s^{-1}$, $k_2 = 2.3 \times 10^{-3} s^{-1}$, $T_1 = 200 K$ y $T_2 = 300 K$.

Ya que identificaste los datos respectivos realiza la sustitución en la ecuación mencionada, así

$$\ln\left(\frac{2.3 \times 10^{-3}}{3.4 \times 10^{-4}}\right) = \frac{E_a}{8.314} \left(\frac{1}{200} - \frac{1}{300}\right) \quad (3.8)$$

y de aquí puedes despejar E_a , obteniendo $E_a = 9.57 \times 10^3 J/mol$.

Para calcular k_0 puedes sustituir los valores de temperatura, constante de velocidad cinética y energía de activación en cualquiera de las dos ecuaciones en (3.6). En este caso está para la primera ecuación, es decir,

$$\ln(3.4 \times 10^{-4}) = \ln(k_0) - \frac{9.57 \times 10^3}{8.314} \frac{1}{200}$$

realizando el despeje correspondiente de k_0 :

$$k_0 = e^{-2.225} s^{-1} \Rightarrow k_0 = 0.108 s^{-1}$$

Recuerda que el factor de frecuencia y la constante de velocidad de reacción tienen las mismas unidades.

Hasta este momento has trabajado con la ecuación de Arrhenius, que relaciona la constante de velocidad cinética con la temperatura y la energía de activación. En el siguiente apartado aprenderás a analizar esta dependencia a través de la entalpía de reacción (ΔH), la cual es conocida como Teoría de van't Hoff (Logan, 1982).

3.3 Ecuación de van't Hoff

Como se estableció en el Capítulo I, la Termodinámica y la Cinética Química son complementarias, es por ello que ahora se recurre a útiles herramientas de la Termodinámica para continuar con el análisis de las reacciones químicas. En otras palabras, ahora se podrán relacionar los parámetros de temperatura, entalpía y equilibrio químico.

Considera la siguiente reacción reversible:



Se dice que una reacción es endotérmica si requiere del suministro de energía y es exotérmica si la libera. El calor que se intercambia durante la reacción es conocido como **entalpía de reacción estándar** (ΔH°), si el proceso es isobárico (Climent, 2004).

Por otro lado, la reacción (3.9) es reversible y en el equilibrio la velocidad de reacción directa (hacia la derecha) es igual a la velocidad de reacción inversa, por lo que la velocidad de reacción neta es cero. Este equilibrio, se expresa mediante una constante, denominada **constante de equilibrio** y se denota como k_c , la cual se expresa como el cociente de las concentraciones de productos y reactivos, o también, como el cociente de la constante cinética del reactivo y la del producto:

$$k_c = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (3.10)$$

Con base en lo anterior, en 1884 (Logan, 1982), van't Hoff desarrolló una teoría con la que explicó el cambio que sufre la constante de equilibrio al variar la temperatura, mediante la siguiente expresión:

$$\frac{d \ln(k_c)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (3.11)$$

Si se sustituye k_c en (3.11) y se integra por separación de variables se tiene

$$\int d \ln \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right) = \int \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT \quad \Rightarrow \quad \ln \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + C \quad (3.12)$$

Por otra parte, Arrhenius logró establecer experimentalmente que ΔH° es igual al cambio en la energía de activación, es decir, $\Delta H^\circ = E_{a1} - E_{a2}$ (ver Figura 3.3), expresión en la cual E_{a1} es la energía de activación de productos y E_{a2} es la correspondiente a reactivos (Avery, 1982).

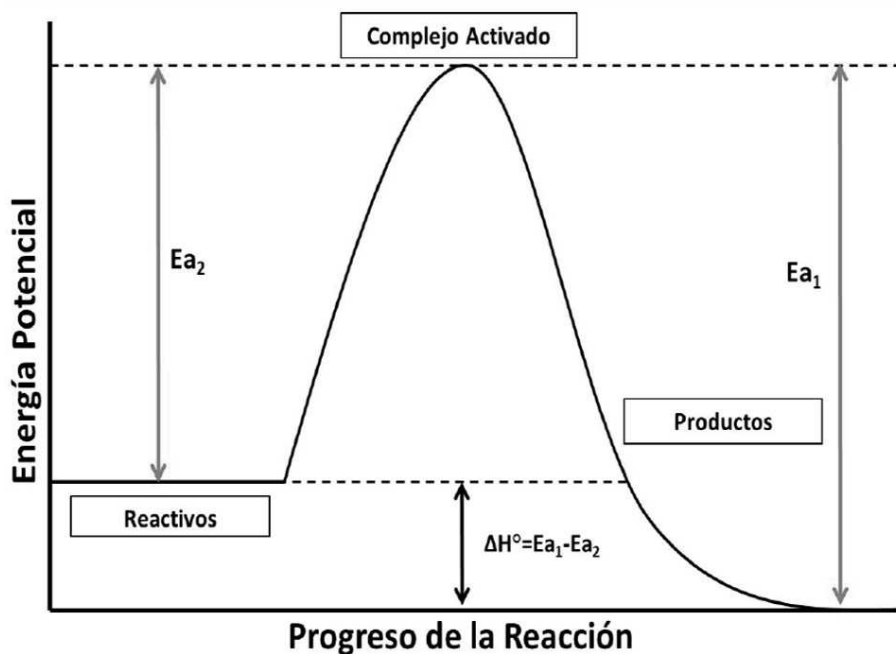
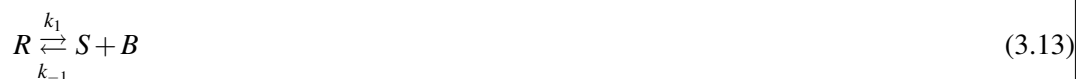


Figura 3.3: Representación de la entalpía de reacción estándar.

Observa que la expresión (3.12) es muy similar a la (3.3), por lo que para calcular la entalpía de reacción puedes usar los mismos métodos de la sección anterior.

■ **Ejemplo 3.3** Se proporcionan los siguientes datos para la siguiente reacción reversible:



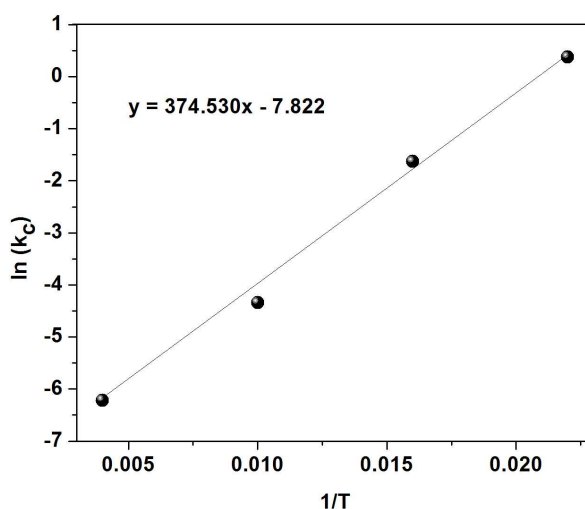
T(K)	250	100	60	44
$k_c(s^{-1})$	0.002	0.013	0.196	1.45

Calcula la entalpía de reacción estándar de la descomposición.

Solución:

De acuerdo a los datos de la Tabla anterior, puedes recurrir a la ecuación (3.12), la cual es una recta y al igual que en los ejemplos de la sección anterior, se puede realizar el ajuste lineal con los datos necesarios para encontrar la entalpía. De esta manera se tiene:

T(K)	1/T(K ⁻¹)	k _c	ln(k _c)
250	0.004	0.002	-6.214
100	0.010	0.013	-4.342
60	0.016	0.196	-1.629
44	0.022	1.450	0.371



La pendiente del ajuste lineal es $\Delta H^\circ / R = 374.530$ por lo que despejando obtienes

$$\Delta H^\circ = 3.114 \times 10^3 \text{ J/mol.}$$

3.4 Teoría de colisiones

El transcurso de una reacción química se analiza también por medio de las colisiones que sufren las moléculas; generadas por la energía que poseen los reactivos, considerando su estructura, composición y temperatura de acuerdo a la distribución de velocidad de Maxwell y Boltzmann (para revisar esta distribución se recomienda consultar Avery (1982)). Las moléculas deben de tener una orientación adecuada para que los choques provoquen la formación de los productos, en este caso se dice que la colisión es **efectiva**; sino es así, la colisión es **no efectiva**. De este análisis se encarga la Teoría de Colisiones.

Esta teoría establece que para que una colisión sea efectiva tiene que cumplir las siguientes condiciones:

1. Las moléculas de los reactivos deben poseer energía suficiente para que ocurra el rompimiento de los enlaces químicos.
2. Las moléculas de los reactivos deben colisionar entre sí.
3. Los átomos se reordenan para formar los productos.

En la Figura 3.4 se ejemplifica el efecto de las colisiones para una reacción en particular

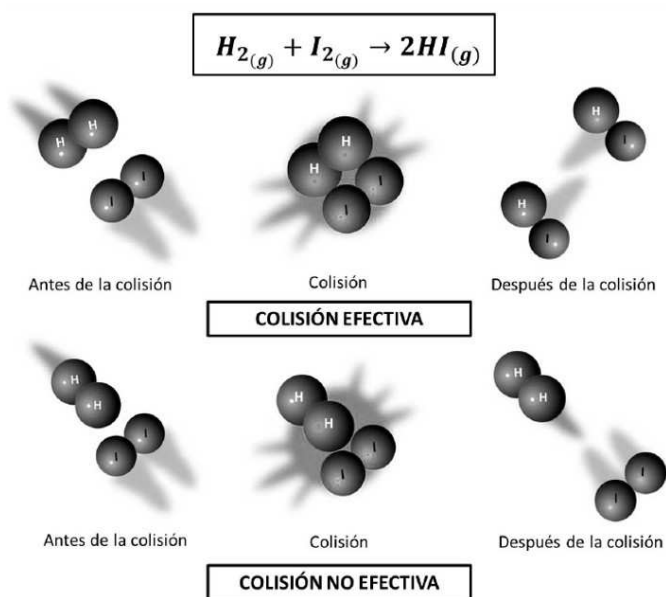


Figura 3.4: Representación de una colisión efectiva y no efectiva.

Como puedes observar en la Figura 3.4 se presenta un esquema de una colisión efectiva y no efectiva para la reacción de hidrógeno y yodo. En el primer caso, las colisiones se llevan a cabo ya que las moléculas adquirieron energía suficiente y tienen la orientación adecuada para la formación del producto. En el segundo caso, las moléculas no adquirieron la energía necesaria para producir colisiones efectivas, es decir, la colisión no logró que las moléculas tuvieran un intercambio de sus átomos y terminaron por alejarse sin modificar su estructura y composición.

Nuevamente analizaremos la velocidad de reacción y la constante de velocidad, pero ahora a través de la velocidad de colisión (es la que determina el número de colisiones por unidad de volumen y tiempo). Por ello se consideran dos casos de estudio, tal como lo propone Avery (1982):

- Colisiones bimoleculares en fase gas de una especie A.* Los reactivos pertenecen a una sola especie y la reacción que describe este caso es $2A \rightarrow B$, donde van a reaccionar dos moléculas de A para producir una de B. Es decir, las moléculas sufrirán un rompimiento y luego un reordenamiento de los átomos para producir la especie B.
- Colisiones bimoleculares en fase gas de una especie A y otra B.* Se considera la reacción $A + B \rightarrow C$, donde los reactivos son A y B. Al igual que el caso anterior, se necesita que las moléculas de ambos reactivos colisionen de manera efectiva, para que se pueda producir la especie C.

Como se mencionó al inicio de este apartado, además de analizar los parámetros velocidad de reacción y constante cinética, también se abordará la velocidad de colisión. Para el caso de colisiones bimoleculares en fase gas de una especie A, la Teoría Cinética de los gases define la velocidad de colisión (Z) entre dos moléculas de A como la siguiente expresión:

$$Z_{AA} = 2[A]^2 \sigma_{AA}^2 \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2} \quad (3.14)$$

donde $[A]$ es la concentración de A (expresada en moléculas/volumen), σ_{AA} es el diámetro medio de colisión, R es la constante de los gases, T la temperatura y M el peso molecular. El diámetro de colisión está definido como el promedio de los radios de las moléculas que intervienen, y está dado por la expresión $\sigma_{AA} = (\sigma_A + \sigma_A)/2$ en la cual, σ_A es el diámetro de la molécula del reactivo A.

La ley de Distribución de Maxwell-Boltzmann establece que la expresión matemática que determina la velocidad de reacción (r) es

$$r = 2Z_{AA}e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.15)$$

expresión que relaciona la velocidad de colisión, la energía de activación y el número 2 que indica el número de moléculas en cada choque.

Como recordarás del Capítulo II, la ley de velocidad de reacción se escribe en función de las concentraciones según la ecuación (2.1). En este caso, para el reactivo A la velocidad de reacción es la siguiente:

$$r = k[A]^2 \quad (3.16)$$

despejando la constante de velocidad y sustituyendo el valor de r de la ecuación (3.15) se obtiene

$$k = \frac{r}{[A]^2} = \frac{2Z_{AA}e^{-\frac{E_a}{RT}}}{[A]^2} \quad (3.17)$$

Finalmente, si se sustituye Z_{AA} , de la ecuación (3.14), en la ecuación (3.17) se consigue la expresión para la constante de velocidad de reacción en términos del diámetro promedio de colisión, la energía de activación y la temperatura:

$$k = 4\sigma_{AA}^2 \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.18)$$

donde el término $4\sigma_{AA}^2 \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2}$ corresponde al factor de frecuencia.

Ahora para el caso de colisiones bimoleculares en fase gas de dos especies diferentes la velocidad de colisión, a partir de la Teoría Cinética de los gases es

$$Z_{AB} = [A][B]\sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi RT}{\mu} \right)^{1/2} \quad (3.19)$$

donde $[A]$ y $[B]$ son las concentraciones de cada reactivo, σ_{AB} es el diámetro promedio de colisión ($\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)/2$) y μ es la masa reducida que se calcula como $m_A m_B / (m_A + m_B)$, con m_A y m_B los pesos moleculares de A y B .

Nuevamente, a partir de la Ley de Distribución de Maxwell-Boltzmann se sabe que la velocidad de reacción es

$$r = 2Z_{AB}e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.20)$$

La velocidad de reacción, similar a la ecuación (3.16), corresponde a

$$r = k[A][B] \quad (3.21)$$

Sustituyendo la velocidad de reacción de la ecuación (3.21) en la ecuación (3.20) y despejando k , se obtiene la constante de velocidad de reacción

$$k = \frac{r}{[A][B]} = \frac{2Z_{AB}e^{-\frac{E_a}{RT}}}{[A][B]} \quad (3.22)$$

y sustituyendo Z_{AB} en la expresión (3.22), conseguimos la constante cinética en términos del diámetro de la colisión, o sea,

$$k = \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi RT}{M} \right)^{1/2} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.23)$$

de forma análoga a la ecuación (3.18), el término $\sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi RT}{M} \right)^{1/2}$ corresponde al factor de frecuencia.

Nota que las ecuaciones (3.18) y (3.23) están en términos del diámetro promedio de colisión e indican que k es directamente proporcional a σ_{AA} y σ_{AB} respectivamente. En otras palabras, entre más grande es el diámetro promedio de colisión, más grande es el valor de k .

■ **Ejemplo 3.4** Ejemplo adaptado de Avery (1982). Calcular la velocidad de reacción y la constante de velocidad para la descomposición de I que se lleva a cabo por la siguiente reacción química: $2I \rightarrow A + J$ a 800 K y 1 atm (101.3 Nm^{-2}) de presión, suponiendo que su diámetro de colisión es 0.42 pm y la energía de activación es igual a 160 kJ/mol .

Solución:

Para este tipo de problema, se sugiere que comiences por identificar los datos y hacer las conversiones adecuadas de unidades,

$$\begin{aligned} T &= 800\text{ K} & P &= 101.3\text{ Nm}^{-2} = 1.01325 \times 10^5\text{ Pa} \\ \sigma &= 0.42\text{ pm} = 3.5 \times 10^{-13}\text{ m} & R &= 8.314\text{ m}^3\text{ Pa/molK} \\ N_I &= 6.023 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1} & E_a &= 160\text{ kJ/mol} = 160,000\text{ J/mol} \\ M_I &= 127.9\text{ g/gmol} = 0.1279\text{ Kg/mol} \end{aligned}$$

De acuerdo a los términos utilizados en esta sección, es importante que como primer paso calcules la concentración de I :

$$[I] = \frac{PN_I}{RT} = \frac{(1.01325)(6.023 \times 10^{23})}{(8.314)(800)} = 9.175 \times 10^{24}\text{ m}^{-3}$$

A continuación se utiliza la ecuación (3.14) para calcular la velocidad de colisión, ya que se trata de una colisión bimolecular.

$$\begin{aligned} Z_{II} &= 2(9.175 \times 10^{24})^2(4.2 \times 10^{13})^2 \left(\frac{(3.1416)(8.314)(800)}{0.1279} \right)^{1/2} \\ &\Rightarrow Z_{II} = 2.021 \times 10^{40}\text{ m}^{-3}\text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

La velocidad de reacción la calculas mediante la ecuación (3.15), así

$$r = 2(2.021 \times 10^{40})e^{-\frac{160,000}{(8.314)(800)}} \Rightarrow r = 1.443 \times 10^{30}\text{ m}^{-3}\text{ s}^{-1}$$

Para que la velocidad de reacción se encuentre en términos molares, basta con que dividas la cantidad anterior entre el número de Avogadro y así obtienes

$$r = 2.39 \times 10^6\text{ mol m}^{-3}\text{ s}^{-1}$$

Finalmente, puedes calcular la constante de velocidad de reacción con la ecuación (3.18),

$$\begin{aligned} k &= 4(4.3 \times 10^{-3})^2 \left(\frac{(3.1416)(8.314)(800)}{(0.1279)} \right)^{1/2} e^{-\frac{160,000}{(8.314)(800)}} \\ &\Rightarrow k = 1.067 \times 10^{-12}\text{ m}^{-3}\text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Nuevamente, para tener la constante en términos molares multiplica por el número de Avogadro, obteniendo el siguiente resultado:

$$k = 6.42 \times 10^{11}\text{ mol m}^{-3}\text{ s}^{-1}$$

3.5 Teoría del Complejo Activado o Estado de Transición

En la sección 3.4 se analizó que las colisiones entre las moléculas de los reactivos son indispensables para que los productos se generen. Por otro lado, es importante saber que antes de que se formen los productos finales en una reacción, se crea una especie intermedia denominada **complejo activado**, tal como se muestra en la Figura 3.1. Esta especie es analizada por la **Teoría del Complejo Activado o Teoría del Estado de Transición**, la cual establece que al colisionar las moléculas existe la probabilidad de que dos de ellas queden unidas por un intervalo de tiempo corto, creando una especie poco estable en la que los enlaces se rompen para dar origen a nuevas especies (productos). Esta teoría ayuda a estimar de manera teórica la velocidad de reacción, la constante de velocidad de reacción y además cambios en la entalpía ($\Delta^\ddagger H$) y la entropía ($\Delta^\ddagger S$).

La teoría establece que la velocidad de reacción está involucrada directamente con el complejo activado. Desde el punto de vista termodinámico existe un equilibrio entre los reactivos y el complejo activado, considerando la siguiente reacción:



donde A y B son los reactivos que producen AB^\ddagger , el cual es el complejo activado y éste a su vez continúa reaccionando para dar origen a D , que es el producto final de la reacción. Como puedes observar existen dos constantes, una de ellas es la constante de equilibrio k_c , que se definió en la sección 3.3 mediante la expresión (3.10) para reacciones reversibles. Por otro lado, k corresponde a la constante de velocidad de reacción de AB^\ddagger a D .

De acuerdo a la definición de k_c , se obtiene la siguiente expresión:

$$k_c = \frac{[AB^\ddagger]}{[A][B]} \quad (3.25)$$

Por otro lado, la velocidad de reacción para el producto D es

$$\frac{d[D]}{dt} = k[AB^\ddagger] \quad (3.26)$$

como no es medible la concentración del complejo activado, entonces usando la expresión (3.25) se puede determinar la velocidad del producto en términos de las concentraciones de los reactivos, es decir,

$$\frac{d[D]}{dt} = k k_c [A][B] \quad (3.27)$$

Para conocer el valor de la constante de velocidad de reacción k , se ha determinado una expresión basada en la ley de Max Planck y en la Mecánica Estadística, y es la siguiente:

$$k = \frac{k_b T}{h} \quad (3.28)$$

donde k_b es la constante de Boltzmann con un valor de $1.38 \times 10^{23} \text{ J/K}$, T es la temperatura y h es la constante de Planck cuyo valor es $6.627 \times 10^{-34} \text{ Js}$.

El valor de la constante de velocidad de reacción de la ecuación (3.28) se sustituye en la ecuación (3.26) dando como resultado

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{k_b T}{h} k_c [A][B] = k' [A][B] \quad (3.29)$$

definiendo $k' = k_b T k_c / h$.

De acuerdo a la Termodinámica, la constante de equilibrio k_c está relacionada con la energía libre de Gibbs mediante la ecuación

$$\Delta^\ddagger G = -RT \ln(k_c) \quad (3.30)$$

Al despejar la constante de equilibrio de la ecuación (3.30) y sustituirla en k' para expresar la constante de velocidad del producto en términos de la energía libre de Gibbs resulta

$$k' = \frac{k_b T}{h} e^{-\frac{\Delta^\ddagger G}{RT}} \quad (3.31)$$

Por otra parte, cuando se establece temperatura constante, la energía libre de Gibbs está definida como

$$\Delta^\ddagger G = \Delta^\ddagger H - T\Delta^\ddagger S \quad (3.32)$$

y entonces la constante de velocidad de reacción k' se puede expresar en términos de la entalpía y la entropía,

$$k' = \frac{k_b T}{h} e^{\frac{\Delta^\ddagger S}{R}} e^{-\frac{\Delta^\ddagger H}{RT}} \quad (3.33)$$

La ecuación (3.33) relaciona los cambios de entalpía y entropía, la temperatura y las constantes de Boltzmann y Planck. Esta expresión es conocida como la ecuación de Eyring y explica el comportamiento de k' respecto de $\Delta^\ddagger S$ y $\Delta^\ddagger H$. Si el cambio en la entalpía es grande, la constante de velocidad del producto es pequeña, pero si el cambio en la entropía es grande, la constante también es grande. De hecho, si la entalpía crece, la constante decrece en forma exponencial. Al contrario, si la entropía crece, la constante aumenta y de forma exponencial. Más aún, de la ecuación de Eyring es fácil ver que si la temperatura aumenta, entonces k' aumenta y lo hace de forma lineal (no crece tanto como de forma exponencial).

■ **Ejemplo 3.5** Mediante un estudio cinético se obtuvieron los siguientes datos que corresponden a la formación del compuesto P .

T(K)	60	65	100	110	120
k(min ⁻¹)	0.005	0.012	0.35	0.65	0.86

Determina los valores de $\Delta^\ddagger G$, $\Delta^\ddagger H$, $\Delta^\ddagger S$.

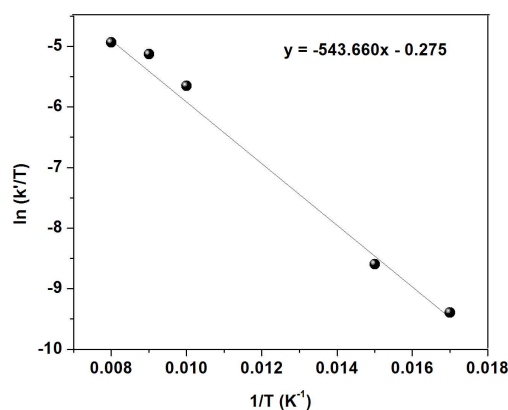
Solución:

Como en los ejercicios de este capítulo, para este problema harás uso nuevamente del ajuste lineal, entonces comenzarás por identificar los datos que se proporcionan y luego linealizarás la ecuación (3.33). De esta manera obtendrás los parámetros termodinámicos. Multiplicando la ecuación (3.33) por $(1/T)$ y utilizando las propiedades de los logaritmos, ésta se transforma en la ecuación de la recta

$$\ln\left(\frac{k'}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) - \frac{\Delta^\ddagger H}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta^\ddagger S}{R}$$

siendo $\ln(k'/T)$ la variable dependiente, $(1/T)$ la variable independiente, $(\Delta^\ddagger H/R)$ la pendiente de la recta y $(\ln(k_b/h) + \Delta^\ddagger S/R)$ la ordenada al origen.

A partir de los datos de la Tabla, puedes generar la siguiente gráfica y el ajuste lineal:



de donde se obtiene que $-\Delta^\ddagger H/R = -543.660$. Es decir, $\Delta^\ddagger H = -4.52 \times 10^3 J/mol$.

Con el valor que se obtuvo de la ordenada al origen, podrás calcular el cambio de entropía ($\Delta^\ddagger S$) como sigue:

$$-0.275 = 23.76 + \frac{\Delta^\ddagger S}{R} \quad \Rightarrow \quad \Delta^\ddagger S = (-0.275 - 23.76)(8.314) = -199.82 J/Kmol$$

Finalmente, para obtener el valor correspondiente al cambio en la energía libre de Gibbs, se recurre a la ecuación (3.32) y basta con sustituir los valores de $\Delta^\ddagger H$, $\Delta^\ddagger S$ y la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción química (es importante que la utilices en grados Kelvin),

$$\Delta^\ddagger G = (-4.52 \times 10^3) - (313)(-199.82) \quad \Rightarrow \quad \Delta^\ddagger G = 58.02 \times 10^3 J/mol$$

3.6 Superficies de energía potencial: determinación de la energía de activación

El objetivo de este apartado es ilustrar otra forma de obtener la energía de activación mediante la construcción de una superficie de energía potencial, la cual permite conocer la trayectoria de una reacción desde reactivos hasta productos en términos energéticos. Este método ha sido estudiado por el Dr. Francisco Méndez Ruiz del Departamento de Química en la UAM-I quien ha impartido este tema en el curso de Cinética Química y Dinámica en el Posgrado de Química. En el año 2003, Galindo F. y Méndez F. publicaron el artículo titulado "Determinación de la energía de activación para la reacción $H + H_2$ mediante el cálculo de superficie de energía potencial", donde se estudió la trayectoria de reacción del sistema triatómico del hidrógeno a través de las ecuaciones de Heitler, London y Sato; y así obtener los valores de energía potencial en función de las distancias interatómicas para la construcción de dicha superficie. Con la ayuda de una secuencia de instrucciones en *Mathematica* que se muestran en el Apéndice F, se determinó el valor de la energía de activación a través de la superficie de energía potencial para el sistema $H + H_2$ donde el valor es cercano a lo obtenido experimentalmente (Boato y col., 1956; Galindo y Méndez, 2003).

Este sistema, constituido por un átomo de hidrógeno y una molécula de hidrógeno, se representa como:



donde, posiblemente H^a se acerca cada vez más a la molécula $H^b - H^c$ con energía suficiente para formar el complejo activado. Después de formado el complejo, disminuirá gradualmente con energía suficiente a medida que se forme la molécula $H^a - H^b$ y se separe el átomo H^c . La energía

de activación para $H^a + H^b - H^c$ se puede conocer mediante la trayectoria que sigue la reacción con base en la superficie de energía potencial.

Las energías tienen usualmente valores numéricos negativos, el mínimo de energía corresponde al estado más estable. La trayectoria de reacción quedará descrita por una superficie tridimensional de energía potencial (r_1, r_2, EP), la cual se muestra de forma gráfica en la Figura 3.5; la trayectoria de reacción desde reactivos hasta productos, pasando por el estado de transición. Dentro de la superficie de energía potencial, es importante tener presente lo siguiente: los reactivos son $H^a + H^b - H^c$, los productos son $H^a - H^b + H^c$ y el estado de transición es $H^a + H^b + H^c$.

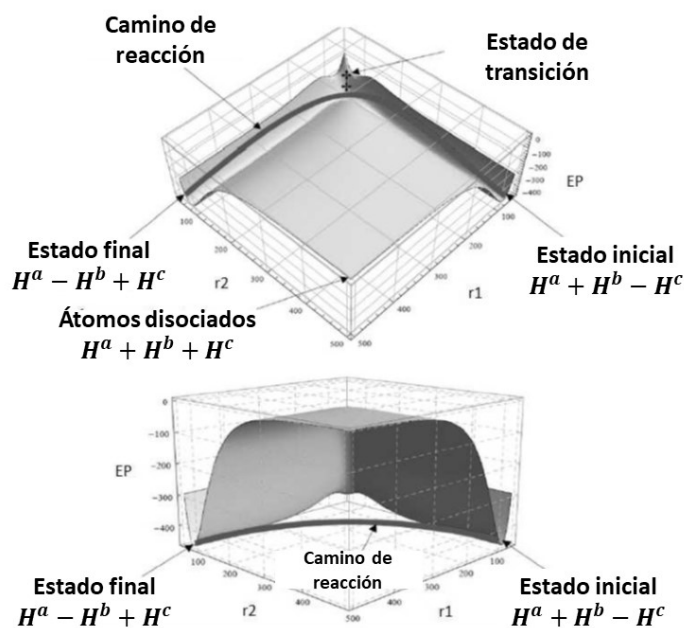


Figura 3.5: Representación de una superficie de la energía potencial de una reacción química.

La Figura 3.6 muestra que al pasar de reactivos a productos existen valles, que se comunican a través de un puerto. El procedimiento para ir del estado inicial al estado final empleando el mínimo de energía consiste en que el sistema parta de un valle, pase por otro puerto y después por un segundo valle. La finalidad de esto es que la energía despreendida al formarse un enlace entre $H^a - H^b$ contribuye continuamente a la energía necesaria para romper el enlace $H^b - H^c$.

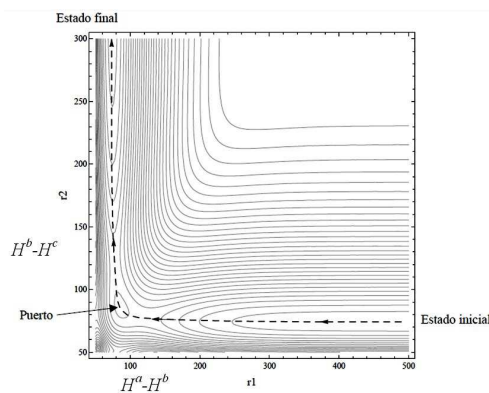


Figura 3.6: Diagramas de curvas de nivel en un complejo triatómico lineal.

A partir del cálculo de la superficie de energía potencial se puede conocer la energía de activación mediante las ecuaciones descritas para la reacción $H + H_2$ en el trabajo de Galindo y Méndez (2003).

3.7 Ejercicios propuestos

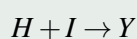
Ejercicio 3.1 Una reacción de primer orden tiene una velocidad de $1.2 \times 10^{-3} s^{-1}$ y se lleva a cabo a una temperatura de $250 K$. Calcula el factor de frecuencia. ■

Ejercicio 3.2 Para la reacción de segundo orden $Q \rightarrow G$ se varió la temperatura:

$T (^{\circ}C)$	35	45	55	65	70
$k(Lmol^{-1}s^{-1})$	2.0	3.4	5.3	7.8	9.0

Determina la energía de activación y el factor de frecuencia. ■

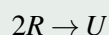
Ejercicio 3.3 Calcula el valor de la energía de activación para la formación de Y en la reacción:



si k a $200 K$ es $3.4 \times 10^{-4}(L/mols)$ y a $300 K$ es $2.3 \times 10^{-3}(L/mols)$ ■

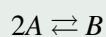
Ejercicio 3.4 Explica la importancia de las superficies de energía potencial. ■

Ejercicio 3.5 Calcular la velocidad y la constante de velocidad de reacción para:

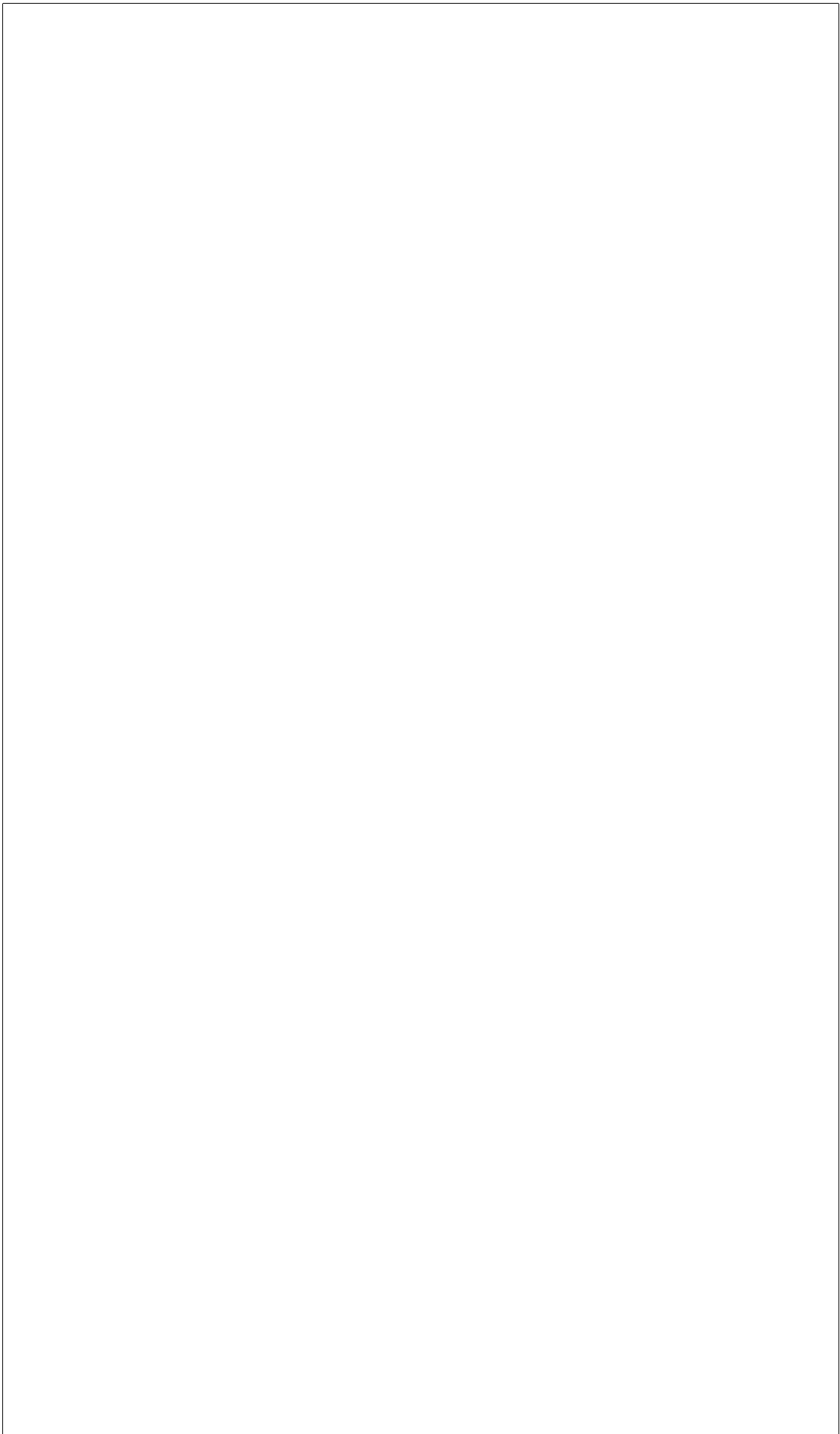


considerando los siguientes parámetros: diámetro promedio de la colisión es igual a 1.5 , la energía de activación es $52,000 cal/gmolL$, la temperatura es $256^{\circ}C$ y la presión corresponde a $1 atm$. ■

Ejercicio 3.6 La constante de equilibrio de la reacción



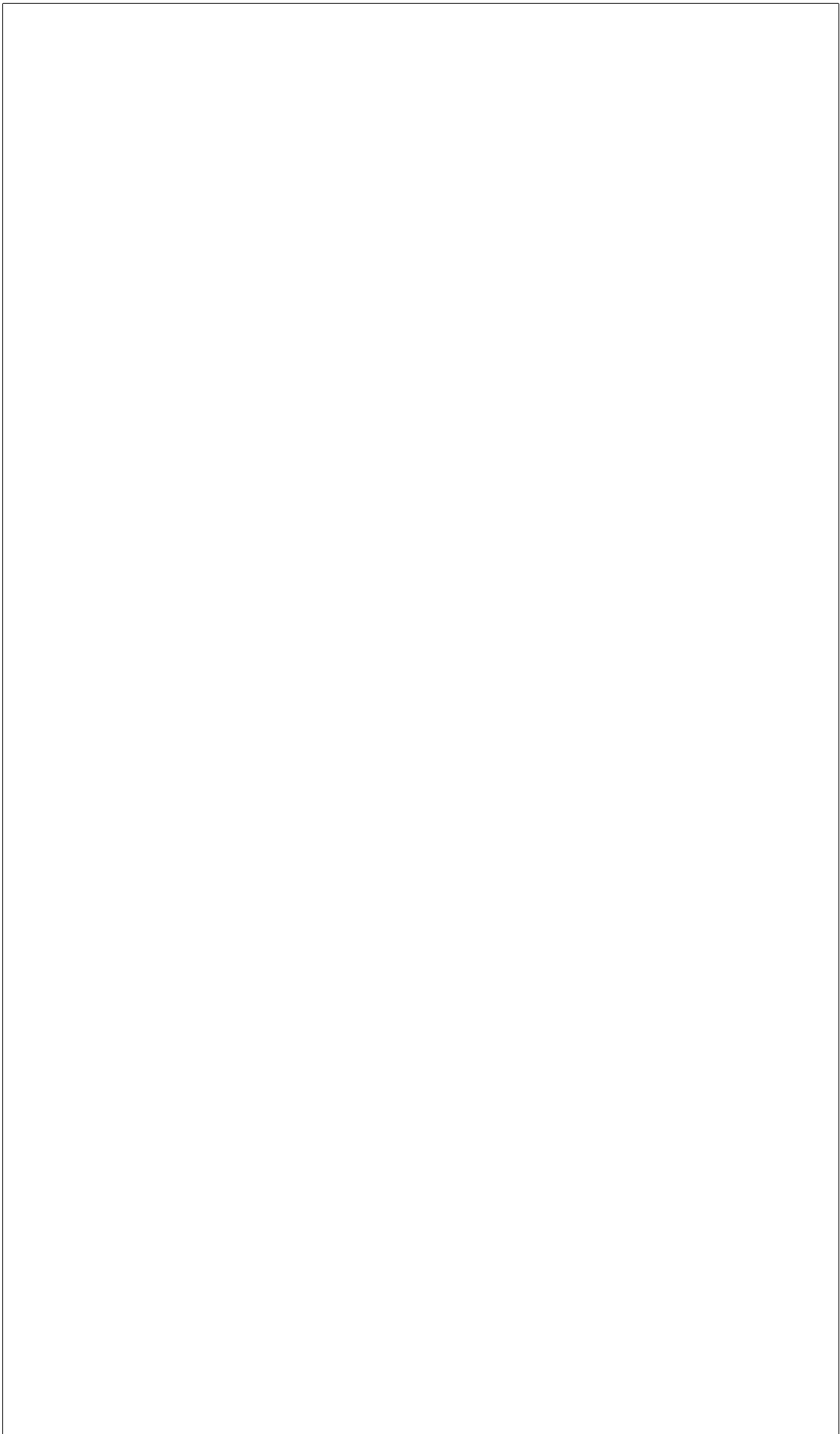
es 4.0×10^2 a $250 K$, 0.5×10^{-2} a $500 K$ y 3.0×10^4 a $600 K$. Estima la entalpía de reacción a $400 K$. ■



IV

Capítulo IV

4	Mecanismos de reacción	81
4.1	Paso controlante	
4.2	Aproximación de estado estacionario	
4.3	Ejercicios propuestos	



4. Mecanismos de reacción

Si tu intención es describir la verdad, hazlo con sencillez y la elegancia déjasela al sastre.
Albert Einstein (1879-1955), científico alemán nacionalizado estadounidense.

En los capítulos anteriores se describió cómo determinar la constante cinética, orden de reacción, entre otros parámetros, por diversos métodos. De igual manera, se describió la cinética a nivel molecular a través de la energía de activación, teoría de colisiones y teoría del complejo activado. Ahora, el objetivo de este capítulo es conocer y comprender cómo se llevan a cabo las etapas de una reacción involucrando intermediarios (recuerda que los intermediarios son especies que poseen mucho menor energía que el complejo activado y que además aparecen en las diferentes etapas del mecanismo, pero no en la reacción estequiométrica ni en la ley de velocidad final).

Para una reacción química existen tres factores importantes para tener un conocimiento suficiente sobre ciertos datos, que son: la estequiometría, la cinética y el mecanismo. Con base en lo anterior, primero se estudia la estequiometría para tener conocimiento de los datos suficientes que están involucrados en dicha reacción, luego se investiga la cinética (lo que has visto en el Capítulo I, II y III) y finalmente se puede suponer un comportamiento viable (Levenspiel, 2012). Cuando ya se dispone de lo anterior es posible postular un mecanismo de reacción.

En una reacción química, para que los reactivos involucrados puedan generar los productos, se pueden postular ciertas etapas o series de reacciones para describir a la reacción en su totalidad. A este conjunto de reacciones se le conoce como **mecanismo de reacción**.

Como se vió en el Capítulo I una **reacción elemental** consiste en un único proceso químico en el que existe un estado de transición que implica un incremento en la energía potencial y es un estado previo a la formación del producto. Existen tres tipos de reacciones elementales y sus respectivas leyes de velocidad, las cuales son:

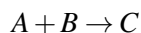
- Unimolecular o de primer orden



$$r_A = k[A]$$

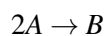
■ Bimolecular o de segundo orden

• Caso 1



$$r = k[A][B]$$

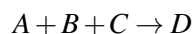
• Caso 2



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

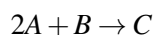
■ Trimolecular o tercer orden

• Caso 1



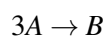
$$r = k[A][B][C]$$

• Caso 2



$$r = k[A]^2[B]$$

• Caso 3



$$r_A = k[A]^3$$

Observa que se introduce el término molecular porque en una reacción elemental, el orden corresponde a la molecularidad de la reacción, es decir, número de partículas que colisionan (Kotz y col., 2005). Las reacciones simples pueden ser unimoleculares, bimoleculares y en muy pocos casos trimoleculares, debido a la pequeña probabilidad que se produzcan encuentros trimoleculares o de orden superior.

Hemos mencionado anteriormente que si una reacción es simple, entonces los coeficientes estequiométricos coinciden con los órdenes parciales en la ley de velocidad. De igual manera existen reacciones no simples, es decir, aquellas en las cuales no existe correspondencia directa entre los órdenes de reacción y la estequiometría.

Pasos para obtener un mecanismo de reacción vía reacciones simples

1. Se describen las etapas del mecanismo de reacción suponiendo un intermediario activo o más.
2. Se modela cada reacción del mecanismo como una reacción simple.
3. Se escribe la velocidad de reacción de formación del producto deseado y para cada uno de los intermediarios activos involucrados en las diferentes etapas del mecanismo.
4. De la velocidad de reacción de los intermediarios se despeja la especie intermediaria y se sustituye en la velocidad de reacción del producto deseado, con la finalidad de dejar la expresión en términos de las concentraciones de los reactivos y productos que se puedan determinar experimentalmente.
5. En caso factible, se simplifica la expresión de la ley de velocidad realizando suposiciones sobre las constantes cinéticas o sobre las concentraciones para lograr obtener una ley de velocidad global de primero o segundo orden, que tome en cuenta el mecanismo.
6. Si la velocidad de reacción no concuerda con las observaciones experimentales, se supone un nuevo mecanismo o intermediarios.

En resumen, una reacción química se puede representar como un conjunto de reacciones simples con el fin de describir el mecanismo posible.

La descripción de un mecanismo de reacción puede lograrse mediante dos técnicas o métodos que se describen a continuación: paso controlante y la aproximación de estado estacionario. Los ejemplos que se muestran a lo largo de este capítulo son adaptados de Levenspiel (2012) y Avery (1982).

4.1 Paso controlante

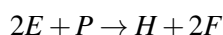
Se asume que se conocen las etapas elementales del mecanismo de reacción y se distinguen dos casos:

1. Se conoce que alguna de las etapas elementales es más lenta respecto a las demás y no hay reversibilidad en ninguna de las etapas. La ley de velocidad estará determinada por esta etapa.
2. Se considera que el resto de las reacciones son rápidas. Si alguna de las reacciones rápidas es reversible entonces llega rápidamente al equilibrio, es decir, su velocidad es prácticamente cero (se iguala a cero la velocidad de esta reacción). De la ley de velocidad igualada a cero se despeja la concentración del intermediario quedando en función de las concentraciones de los reactivos y se sustituye en la ley de velocidad de la etapa de interés.

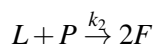
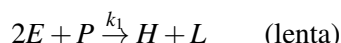
Observa que la etapa lenta es la que controla el mecanismo de reacción, por lo que a éste lo denominamos **paso controlante**.

A continuación, se presenta un ejemplo de paso controlante sin y con reversibilidad.

■ **Ejemplo 4.1** La reacción química que describe la formación de H es la siguiente:



Se conoce el mecanismo de reacción



Si la primera reacción es la controlante, es decir, la reacción más lenta, comprueba que la ley de velocidad es:

$$r_H = k[E]^2[P]$$

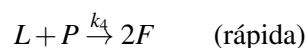
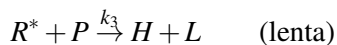
Solución:

Observa que hay una etapa lenta en el mecanismo de reacción y ninguna de las etapas es reversible, por lo tanto, según el caso 1 del paso controlante, la ley de velocidad de reacción corresponde a la etapa lenta, es decir,

$$r_H = k_1[E]^\alpha[P]^\beta$$

Como las etapas son reacciones elementales, los órdenes parciales corresponden a la estequiometría de la etapa de interés. Así se obtiene que $\alpha = 2$ y $\beta = 1$

■ **Ejemplo 4.2** Para cierta reacción química se propone el siguiente mecanismo de reacción



Comprueba que la ley de velocidad para H es

$$r_H = k[E]^2[P]$$

Solución:

Observa que, de las tres etapas intermedias dadas por el mecanismo de reacción, la primera es reversible y no es la etapa lenta, por lo que se considerará el caso dos descrito en el método del paso controlante. Se escribe la ley de velocidad para H a partir del paso controlante y recordando que los órdenes parciales corresponden a los coeficientes estequiométricos, tienes que

$$r_H = k_3[R^*][P] \quad (4.1)$$

De esta manera la velocidad de reacción reversible (simple) se asume cero, en otras palabras

$$\frac{d[R^*]}{dt} = k_1[E]^2 - k_2[R^*] = 0$$

Despejando la concentración del intermediario se tiene

$$[R^*] = \frac{k_1}{k_2}[E]^2 \quad (4.2)$$

y sustituyendo (4.2) en (4.1) resulta:

$$r_H = \frac{k_3 k_1}{k_2}[E]^2[P]$$

y se puede reescribir como

$$r_H = k'[E]^2[P]$$

donde reagrupando las constantes cinéticas se define $k' = \frac{k_3 k_1}{k_2}$

Nota que en los dos ejemplos anteriores, aunque se propusieron dos mecanismos diferentes para la misma reacción, se obtuvo la misma ley de velocidad. En general se pueden proponer varios mecanismos que produzcan la misma ley de velocidad.

4.2 Aproximación de estado estacionario

Se asume que se conocen las etapas elementales del mecanismo de reacción. Este método se basa en el hecho de que las especies intermediarias tienen un tiempo de vida muy corto (desaparecen rápidamente) pues son, generalmente, muy reactivas. De este modo, se puede asumir que la velocidad con que se producen es prácticamente la misma con la que desaparecen y esto ocurre en lapsos de tiempo muy cortos. Además, los intermediarios están presentes en cantidades muy pequeñas. Así se puede decir que la velocidad neta es aproximada a cero en todo momento (Avery, 1982). Se llama **estado estacionario** de la especie intermediaria a la suposición de la velocidad igual a cero en todo momento. Una vez que se tiene igualada a cero la velocidad de la concentración de la especie intermediaria, se despeja y se sustituye en la velocidad de interés.

Si la velocidad de la especie intermediaria es prácticamente cero en todo momento, implica que la constante cinética de la ley de velocidad se aproxima a cero o que la concentración de la especie intermediaria es aproximadamente constante en el transcurso de la reacción.

■ **Ejemplo 4.3** En una reacción bimolecular para la descomposición de A se conoce el siguiente mecanismo:



Comprueba que el mecanismo es correcto si se considera que la reacción es de primer orden.

Solución:

La velocidad de formación del reactivo A se da como una reacción simple:

$$r_A = -\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]^2 + k_2[A][A^*] \quad (4.5)$$

y la velocidad de formación del intermediario está dada por:

$$r_{A^*} = \frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_2[A][A^*] - k_3[A^*]$$

Suponiendo una aproximación de estado estacionario en el intermediario se tiene:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0$$

por lo tanto

$$k_1[A]^2 - k_2[A][A^*] - k_3[A^*] = 0$$

Se despeja $[A^*]$ para obtener:

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_2[A] + k_3} \quad (4.6)$$

Sustituyendo (4.6) en la ecuación (4.5) se consigue:

$$r_A = -k_1[A]^2 + k_2[A] \frac{k_1[A]^2}{k_2[A] + k_3}$$

y realizando la suma de fracciones indicadas se tiene

$$\begin{aligned} r_A &= \frac{-k_1k_2[A]^3 - k_1k_3[A]^2 + k_1k_2[A]^3}{k_2[A] + k_3} \\ &= -\frac{k_1k_3[A]^2}{k_2[A] + k_3} \end{aligned}$$

Aquí, para lograr la velocidad de orden 1 puedes considerar que $k_3 \ll k_2[A]$, es decir, se puede asumir que la reacción (4.4) es muy lenta, así

$$r_A \approx -k'[A]$$

donde

$$k' = \frac{k_1k_3}{k_2}$$

■ **Ejemplo 4.4** Comprueba que el siguiente mecanismo de reacción da origen a una ley de velocidad de primer orden.



Solución:

Las velocidades de reacción para el reactivo de interés O y para los intermediarios son

$$r_O = -k_1[O] + k_2[D][A^*] \quad (4.10)$$

$$r_{A^*} = k_1[O] - k_2[D][A^*] - k_3[A^*] - k_4[S^*][A^*] \quad (4.11)$$

$$r_{S^*} = k_3[A^*] - k_4[S^*][A^*] \quad (4.12)$$

Con la aproximación de estado estacionario, se iguala a cero la ecuación (4.12),

$$r_{S^*} = k_3[A^*] - k_4[S^*][A^*] = 0$$

y se despeja $[S^*]$ como sigue:

$$k_3[A^*] = k_4[S^*][A^*] \Rightarrow [S^*] = \frac{k_3[A^*]}{k_4[A^*]}$$

y así

$$[S^*] = \frac{k_3}{k_4} \quad (4.13)$$

Ahora con la aproximación de estado estacionario la reacción (4.11)

$$r_{A^*} = k_1[O] - k_2[D][A^*] - k_3[A^*] - k_4[S^*][A^*] = 0$$

y sustituyendo en la ecuación (4.13) se tiene:

$$r_{A^*} = k_1[O] - k_2[D][A^*] - k_3[A^*] - k_4 \frac{k_3}{k_4} [A^*] = 0 \Rightarrow k_1[O] - k_2[D][A^*] - k_3[A^*] - k_3[A^*] = 0$$

simplificando y despejando $[A^*]$ de la ecuación anterior se obtiene

$$[A^*] = \frac{k_1[O]}{k_2[D] + 2k_3} \quad (4.14)$$

Sustituyendo la ecuación (4.14) en (4.10)

$$r_O = -k_1[O] + k_2 \left(\frac{k_1[O]}{k_2[D] + 2k_3} \right) [D]$$

y después de realizar el álgebra indicada, se simplifica

$$\begin{aligned} r_O &= \frac{-k_1[O]k_2[D] - 2k_1k_3[O] + k_1k_2[D][O]}{k_2[D] + 2k_3} \\ &\Rightarrow r_O = \frac{-2k_1k_3[O]}{k_2[D] + 2k_3} \end{aligned}$$

Se puede asumir que k_2 es muy pequeña o que $k_2 \ll k_3$, es decir, en la reacción (4.7) la reversibilidad es más lenta que la reacción (4.8), así

$$r_O = r_O = \frac{-2k_1k_3[O]}{k_2[D] + 2k_3} \approx \frac{-2k_1k_3[O]}{2k_3}$$

y por lo tanto

$$r_O \approx -k_1[O]$$

■ **Ejemplo 4.5** La descomposición de C se lleva a cabo en un reactor batch a 1.3 atm de presión y 200 K de temperatura, mediante la siguiente reacción química:

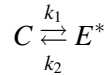


y la expresión para la ley de velocidad es

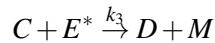
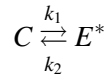
$$r_C = \frac{k_1[C]^2}{1 + k_2[C]}$$

Indica cuál de los mecanismos siguientes es el correcto para que la reacción química se lleve a cabo a las condiciones de operación establecidas.

- Mecanismo I



- Mecanismo II



Solución:

Mecanismo I: La velocidad de descomposición de $[C]$ se expresa como:

$$r_C = -k_1[C] + k_2[E^*] \quad (4.15)$$

La velocidad de formación de $[E^*]$ está dada por:

$$r_{E^*} = k_1[C] - k_2[E^*] - k_3[E^*] \quad (4.16)$$

Haciendo la aproximación de estado estacionario para (4.16) se tiene

$$k_1[C] - k_2[E^*] - k_3[E^*] = 0$$

Despejando $[E^*]$ se obtiene

$$[E^*] = \frac{k_1[C]}{k_2 + k_3} \quad (4.17)$$

y sustituyendo (4.17) en (4.15) se puede escribir

$$r_C = -k_1[C] + \frac{k_1 k_2 [C]}{k_2 + k_3}$$

$$\Rightarrow r_C = \frac{-k_1 k_2 [C] - k_1 k_3 [C] + k_1 k_2 [C]}{k_2 + k_3}$$

y por lo tanto

$$r_C = \frac{-k_1 k_3 [C]}{k_2 + k_3}$$

Esta expresión no va de acuerdo con la ley de velocidad dada, por lo tanto se analiza el segundo mecanismo.

Mecanismo II: la velocidad de descomposición $[C]$ está dada por

$$r_C = -k_1[C] + k_2[E^*] - k_3[C][E^*] \quad (4.18)$$

y la velocidad de formación de $[E^*]$ es

$$r_{E^*} = k_1[C] - k_2[E^*] - k_3[C][E^*] \quad (4.19)$$

Con la aproximación de estado estacionario, se iguala cero la ecuación (4.19) y de esta manera

$$k_1[C] - k_2[E^*] - k_3[C][E^*] = 0$$

despejando $[E^*]$ se obtiene

$$[E^*] = \frac{k_1[C]}{k_2 + k_3[C]} \quad (4.20)$$

Se sustituye (4.20) en (4.18) y se consigue

$$r_C = -k_1[C] + \left(\frac{k_1 k_2 [C]}{k_2 + k_3 [C]} \right) - \left(\frac{k_1 k_3 [C]^2}{k_2 + k_3 [C]} \right)$$

Realizando el álgebra indicada y simplificando la expresión se tiene

$$r_C = \frac{-k_1 k_2 [C] - k_1 k_3 [C]^2 + k_1 k_2 [C] - k_1 k_3 [C]^2}{k_2 + k_3 [C]}$$

$$\Rightarrow r_C = \frac{-2k_1 k_3 [C]^2}{k_2 + k_3 [C]} \quad (4.21)$$

La ecuación (4.21) tiene la forma de la ley de la velocidad dada, sólo falta redefinir las constantes. Para esto, multiplicamos la expresión anterior por el factor uno escrito de la siguiente manera:

$$1 = \left(\frac{k_2}{k_2} \right) = \frac{1/k_2}{1/k_2}$$

para no afectar la expresión (4.21) y obtener una expresión más sencilla, es decir,

$$r_C = \left(\frac{k_2}{k_2} \right) \frac{-2k_1 k_3 [C]^2}{k_2 + k_3 [C]} = \frac{\frac{-2k_1 k_3}{k_2} [C]^2}{\left(\frac{k_2}{k_2} \right) + \left(\frac{k_3}{k_2} [C] \right)}$$

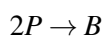
entonces,

$$r_C = \frac{k'_1 [C]^2}{1 + k'_2 [C]}$$

donde se ha redefinido a las constantes como $k'_1 = -2k_1 k_3 / k_2$ y $k'_2 = k_3 / k_2$.

Por tanto se concluye que el Mecanismo II es congruente con la ley de velocidad experimental. ■

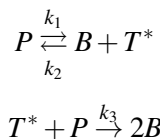
■ **Ejemplo 4.6** La siguiente reacción química para la formación de B



tiene la expresión de velocidad:

$$r_B = k[P]^2[B]^{-1}$$

Comprueba que el mecanismo presentado es correcto para la formación de B



Solución:

Si comienzas escribiendo la velocidad para B

$$r_B = k_1[P] - k_2[B][T^*] + k_3[T^*][P] \quad (4.22)$$

te podrás dar cuenta que está involucrada la concentración del intermediario T^* , por eso es adecuado escribir la velocidad de éste

$$r_{T^*} = k_1[P] - k_2[B][T^*] + k_3[T^*][P] \quad (4.23)$$

para apoyarte de su expresión y sustituirla en (4.22). Como la primer reacción del mecanismo es reversible, entonces puedes asumir el equilibrio (pensando que la segunda reacción es lenta), es decir,

$$k_1[P] - k_2[B][T^*] + k_3[T^*][P] = 0 \quad (4.24)$$

y si despejas $[T^*]$ de (4.24) entonces

$$[T^*] = \frac{k_1[P]}{k_2[B] + k_3[P]} \quad (4.25)$$

Así, utiliza (4.25) en la ecuación (4.22) para tener

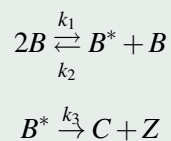
$$r_B = \frac{2k_3k_1[P]^2}{k_2[B] + k_3[P]}$$

De esta manera, considerando $k_3 \ll k_2[B]$ y definiendo $k = 2k_3k_1/k_2$, se obtiene:

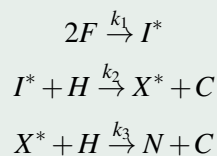
$$r_B = k[P]^2[B]^{-1}$$

4.3 Ejercicios propuestos

Ejercicio 4.1 De acuerdo al siguiente mecanismo de reacción determina la expresión de la ley de velocidad del reactivo B:



Ejercicio 4.2 Para la reacción $2F + 2H \rightarrow N + 2C$ se ha propuesto el siguiente mecanismo:



La expresión de velocidad es $r_H = k[F]^2$. Comprueba si el mecanismo anterior es correcto.

Ejercicio 4.3 Para la siguiente reacción química

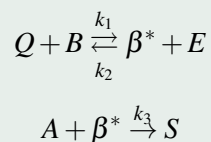


la ley de velocidad se expresa como:

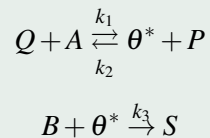
$$r = \frac{k[Q][B][A]}{[P]}$$

De acuerdo a los dos mecanismos de reacción que se muestran a continuación, determina cuál de ellos es el correcto para obtener la expresión anterior de la ley de velocidad del reactivo Q.

■ Mecanismo I



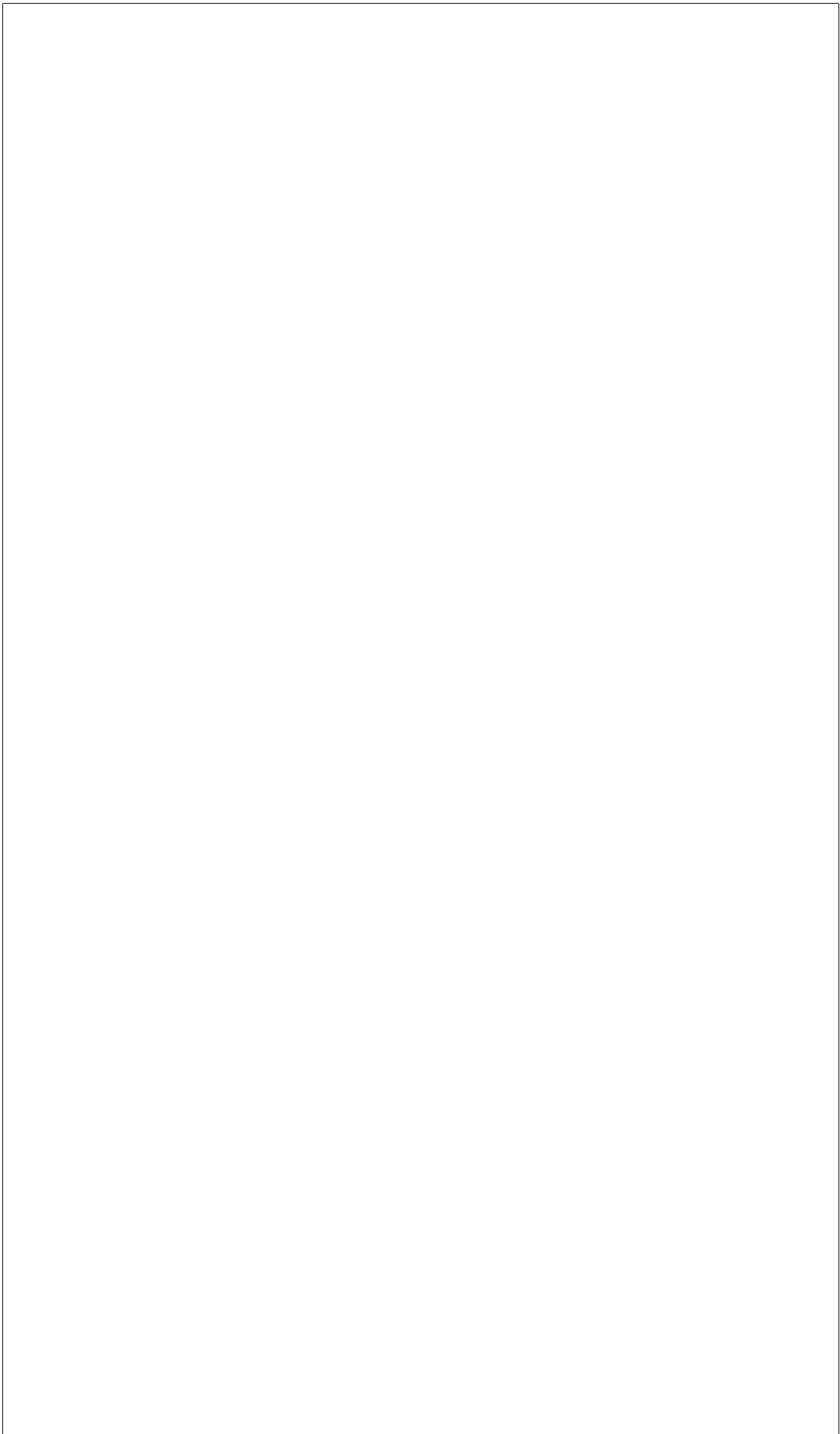
■ Mecanismo II



Capítulo V



5	Reacciones catalíticas en superficies . 93
5.1	Adsorción
5.2	Reacción en superficie
5.3	Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood
5.4	Mecanismo de Eley-Rideal
5.5	Ejercicios propuestos



5. Reacciones catalíticas en superficies

Un científico debe tomarse la libertad de plantear cualquier pregunta, de dudar de cualquier información, de corregir errores.

Julius Robert Oppenheimer(1904-1967), físico estadounidense.

Berzelius, Faraday, Davy, Döbereiner, Dulong, Ostwald, Sabatier... grandes personalidades de la ciencia que sentaron las bases de la **Catálisis**.

Para comenzar se tomará la definición de Ostwald acerca de este fenómeno químico: proceso que es provocado o acelerado por la presencia de ciertas sustancias sin la participación demostrada de éstas en los compuestos. Ostwald describió a los **catalizadores** como sustancias que cambian la velocidad de una reacción sin modificar los factores energéticos de la misma y sin formar parte de los productos formados (Ostwald, 1902).

Desde el punto de vista mercantil, el mercado de los catalizadores, no de los productos que con ellos se forman, es de alrededor de 3×10^5 millones de dólares y cerca del 90% de todos los productos de industria química se sintetizan con procesos catalíticos. Esto nos brinda una idea de la importancia de la Catálisis en nuestra vida cotidiana. También hay que tener presente que la Catálisis es la herramienta más poderosa de la Química Verde.

En el Capítulo III trabajaste el concepto de energía de activación (E_a) de una reacción química. Para romper los enlaces de los reactivos es necesario que estos adquieran primero una cierta cantidad de energía que es la E_a . En reacciones no catalíticas esta energía la provee la energía térmica del sistema dada por $k_B T$, en donde k_B es la constante de Boltzmann, y no todos los choques entre partículas tendrán esa energía necesaria sino sólo la fracción $e^{-E_a/k_B T}$. Se puede lograr un incremento en la probabilidad de la reacción al lograr un incremento en la velocidad de reacción y aumentando la temperatura o bien, disminuyendo la E_a ; esta última es la ruta que provee un catalizador que, a través de la formación de compuestos intermediarios, brinda un camino de reacción alterno (Figura 5.1) que está asociado con una barrera de activación menor y, por tanto, con una tasa de reacción mayor.

Los productos que se forman se liberan del catalizador y el ciclo puede continuar. Si los reactivos y el catalizador se encuentran en una misma fase, líquida o gaseosa, hablamos de **catálisis homogénea**; si los reactivos son fluidos y el catalizador es un sólido interviene entonces la **catálisis heterogénea**.

El objetivo de este capítulo es estudiar y comprender cómo en la catálisis heterogénea las moléculas sufren una serie de procesos antes y después de la reacción catalítica misma. Las especies reactivas deben acercarse a la superficie del catalizador y lo hacen por difusión. Una

vez en la superficie las moléculas se adsorben (adsorción) y en este proceso los enlaces de las moléculas se modifican fuertemente, inclusive pueden romperse (quimisorción disociativa). Las especies superficiales que se forman pueden saltar de un sitio a otro y reaccionar con otras especies adsorbidas y los productos formados eventualmente dejan la superficie (desorción) y se difunden hacia el medio de reacción. Si el proceso opera en reactor de flujo el catalizador puede funcionar continuamente repitiendo el ciclo sin consumirse durante la reacción. Un proceso industrial que funciona de esta manera y que es de vital importancia para la humanidad es el proceso Haber-Bosch (síntesis de amoníaco). La definición de Ostwald dice algo muy importante acerca de la catálisis: no altera la termodinámica de la reacción química. La presencia de un catalizador no modifica los valores de la energía de Gibbs y, por tanto, el valor de la constante de equilibrio; la catálisis es un fenómeno cinético. La belleza del proceso Haber-Bosch reside, en parte, en cómo los científicos e ingenieros le “han dado la vuelta” al equilibrio químico.

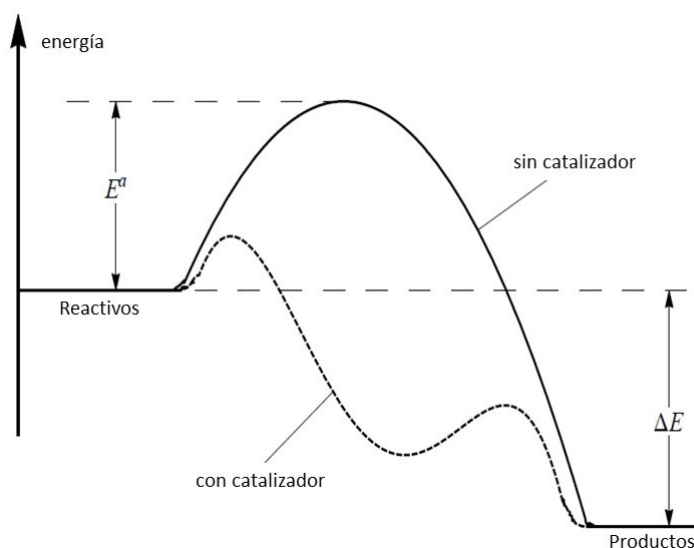


Figura 5.1: Diagrama de energías el cual ilustra el progreso de una reacción química con y sin catalizador.

La catálisis heterogénea es un fenómeno complejo tanto por las varias etapas de un proceso catalítico como por la composición y estructura del catalizador. Langmuir comentó, en 1922, lo siguiente: “Los catalizadores sólidos deben tener estructuras de gran complejidad. Para simplificar nuestras consideraciones teóricas de reacciones en superficies limitemos nuestra atención a reacciones sobre superficies planas. Si logramos entender los principios en este caso será posible extender la teoría al asunto de cuerpos porosos. En general debemos ver a una superficie como si fuera un tablero de ajedrez...” (Langmuir, 1922). Varios de los modelos que explican la catálisis heterogénea han surgido de estrategias como las que propuso Langmuir. En la siguiente sección se comenzará a estudiar estos modelos.

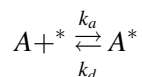
5.1 Adsorción

Distingamos primero entre absorción y adsorción. Una toalla de papel absorbe agua, el líquido penetra a todas las partes del material absorbente. La **adsorción** ocurre exclusivamente en la superficie del material adsorbente. La sustancia que se adsorbe se llama **adsorbato**. Muchas sustancias adsorben grandes cantidades de gases, por ejemplo el carbón activado que se encuentra en los “desodorantes” para refrigeradores. Este material es capaz de adsorber en su superficie a las moléculas culpables de los malos olores.

El entendimiento que se tiene ahora sobre el proceso de adsorción es debido a Irving Langmuir. Propuso un modelo en que la superficie del adsorbente consiste de sitios que pueden adsorber, cada uno, a una partícula de gas (átomo o molécula). Unas suposiciones importantes hechas por

Langmuir son que todos los sitios son idénticos e independientes (recuerda la definición de un gas ideal y la independencia entre las partículas del mismo).

El caso general de la adsorción de la especie A es



En donde $*$ representa a los sitios de adsorción y, por tanto A^* representa a la especie A adsorbida. Si definimos a θ_A como la fracción de sitios ocupados, la velocidad a la que las moléculas se adsorben en la superficie, r_a , será proporcional al número de moléculas en la fase gaseosa (esto es la presión), y al número de sitios disponibles:

$$r_a = k_a p(1 - \theta_A) \quad (5.1)$$

donde $1 = \theta_* + \theta_A$

La velocidad de desorción, r_d , dependerá exclusivamente del número de sitios ocupados:

$$r_d = k_d \theta_A \quad (5.2)$$

Y en el estado de equilibrio estas dos tasas son iguales, es decir,

$$k_a p(1 - \theta_A) = k_d \theta_A \quad (5.3)$$

La constante de equilibrio de la adsorción está dada por

$$K = k_a/k_d \quad (5.4)$$

El valor de esta constante de equilibrio depende de la fuerza de la interacción gas-superficie. Resolviendo la ecuación (5.3) para θ_A obtenemos:

$$\theta_A = K p / (1 + K p) \quad (5.5)$$

A bajas presiones de A (bajas concentraciones), la fracción de superficie cubierta es directamente proporcional a la presión de A , mientras que a presiones elevadas el grado de recubrimiento tiende a 1 y es independiente de la presión (Figura 5.2)

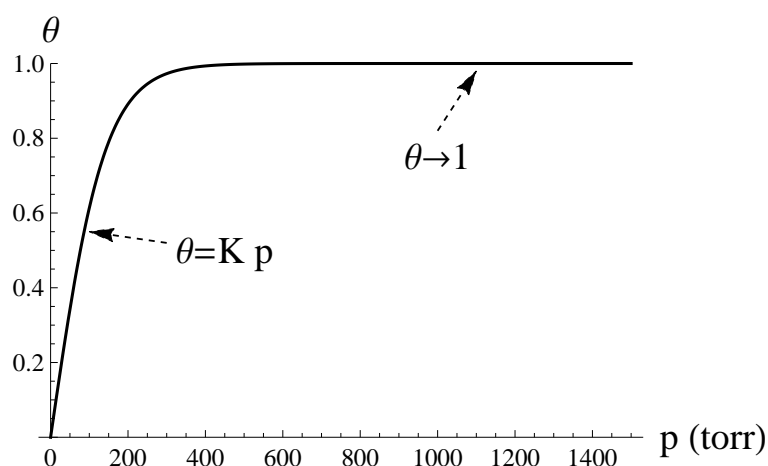


Figura 5.2: Grado de recubrimiento de A como una función de la presión de A ($K=0.05$).

Experimentalmente se puede relacionar al grado de recubrimiento θ_A con la razón entre el volumen adsorbido de un gas a cierta presión, V_{ads} , y el máximo volumen que la superficie puede adsorber, V_{max} , conocido como el volumen de la monocapa (ver Figura 5.3) como sigue

$$\theta_A = \frac{V_{ads}}{V_{max}} \quad (5.6)$$

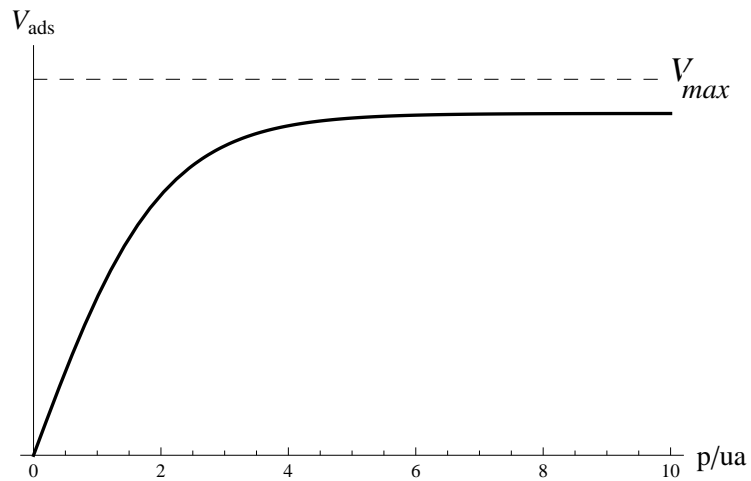


Figura 5.3: Isoterma de adsorción de un gas, estequiométrica.

La ecuación (5.5) es cualitativamente similar a la función graficada en la Figura 5.3, sin embargo, veamos si podemos hacer de esta similitud cualitativa un acuerdo cuantitativo. Si tomamos el recíproco de la ecuación (5.5), sustituimos a θ_A como en la ecuación (5.6) y multiplicamos por el inverso de V_{max} obtenemos:

$$\frac{1}{V_{ads}} = \frac{1}{V_{max}} + \frac{1}{KV_{max}} \left(\frac{1}{p} \right) \quad (5.7)$$

Multiplicando la ecuación (5.7) por la presión se obtiene

$$\frac{p}{V_{ads}} = \frac{p}{V_{max}} + \frac{1}{KV_{max}} \quad (5.8)$$

Si el modelo de Langmuir es correcto la gráfica de $1/V_{ads}$ contra $1/p$ o de p/V_{ads} contra p deben generar líneas rectas. La Figura 5.4 muestra estas gráficas.

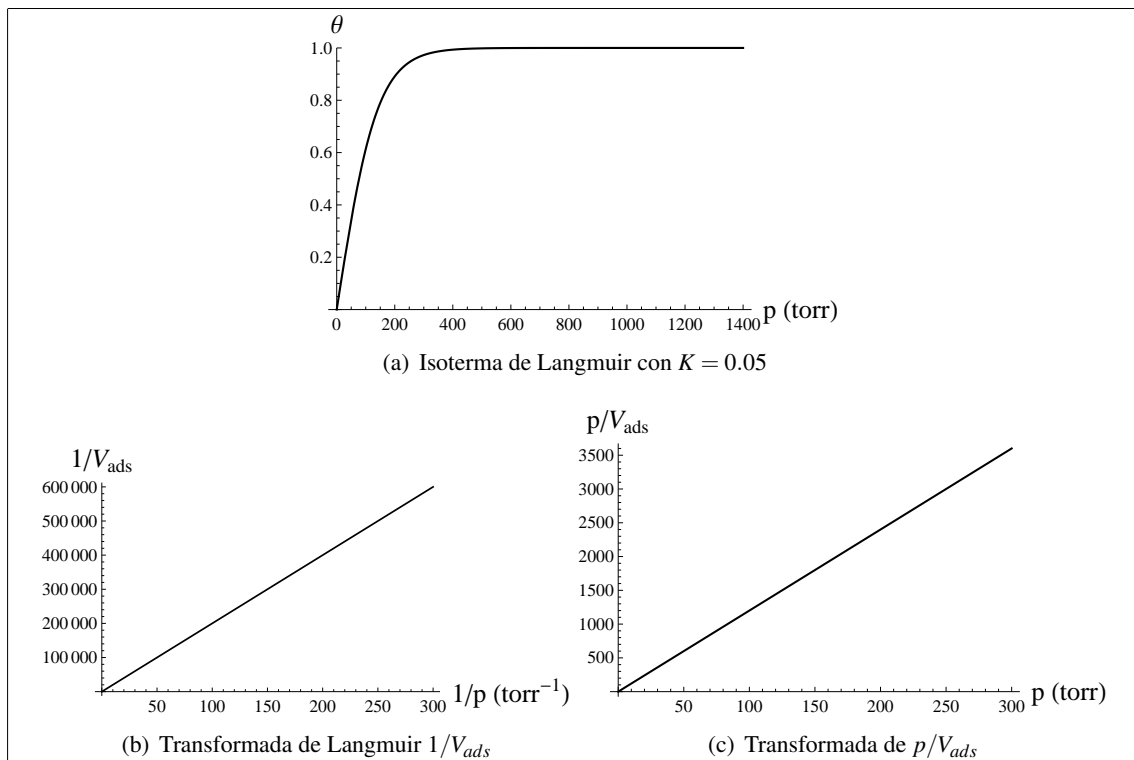


Figura 5.4: Modelo de Langmuir.

Esta teoría se puede extender fácilmente a mezclas de gases si, considerando las suposiciones originales de Langmuir, suponemos que el único efecto de un gas sobre la adsorción de otro es hacer que un cierto número de sitios no esté disponible para la adsorción del segundo gas, esto es,

$$k_{d1}\theta_1 = k_{a1}p_1(1 - \theta_1 - \theta_2) \quad (5.9)$$

$$k_{d2}\theta_2 = k_{a2}p_2(1 - \theta_1 - \theta_2) \quad (5.10)$$

Estas ecuaciones pueden resolverse para los grados de recubrimiento de cada gas:

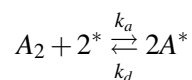
$$\theta_1 = \frac{K_1p_1}{1 + K_1p_1 + K_2p_2} \quad (5.11)$$

$$\theta_2 = \frac{K_2p_2}{1 + K_1p_1 + K_2p_2} \quad (5.12)$$

y la generalización para una mezcla de n gases que compiten por los mismos sitios, es:

$$\theta_i = \frac{K_i p_i}{1 + \sum_n K_n p_n} \quad (5.13)$$

Algunas moléculas se adsorben disociativamente como H_2 y O_2 , de acuerdo a la ecuación general¹:



¹Los sitios para la adsorción disociativa deben ser adyacentes.

Así, la velocidad neta de la adsorción disociativa es:

$$r = k_a[A_2]\theta_*^2 - 2k_d\theta_A^2$$

el equilibrio para esta adsorción disociativa estará dado por:

$$k_a[A_2]\theta_*^2 = 2k_d\theta_A^2$$

y el grado de recubrimiento de la especie adsorbida será:

$$\theta_A = \frac{(Kp)^{1/2}}{1 + (Kp)^{1/2}}$$

A bajas presiones o concentraciones, el grado de recubrimiento es proporcional a $p^{1/2}$, distinto de la adsorción sin disociación de la especie.

La teoría de Langmuir hace, sin duda, suposiciones fuertes. Como la ley de los gases ideales que nunca está completamente correcta, pero raramente está totalmente equivocada y proporciona una base sólida para entender un fenómeno muy complejo. Los catalizadores tienen generalmente superficies más complicadas que las superficies que Langmuir supuso: los sitios de adsorción difieren en su energía y en su accesibilidad y frecuentemente están presentes interacciones laterales fuertes, especialmente a recubrimientos elevados. Sin embargo, la isoterma de Langmuir es un modelo que brinda explicaciones coherentes para resultados experimentales de catalizadores reales (Ertl, 1997).

5.2 Reacción en superficie

Un ciclo catalítico generalmente se construye de varios pasos, cada uno de los cuales tiene reactivos y productos. Los reactivos pueden ser los productos de un paso anterior o pueden entrar al ciclo desde fuera. De forma similar, los productos de cada paso pueden permanecer en el ciclo como reactivos para el paso subsecuente o pueden dejar el ciclo. A los reactivos y productos que logran permanecer en el ciclo catalítico los llamamos **intermediarios de reacción**.

Para medir los parámetros cinéticos (concentraciones en el tiempo) usamos generalmente a la cromatografía de gases o de líquidos, pero pueden usarse también diversas espectroscopías como FTIR, UV-VIS, Raman o NMR. Independientemente del método usado, se obtiene el perfil de la reacción, como el mostrado en la Figura 5.5.

Un perfil como el mostrado en la Figura 5.5 se obtiene de un reactor en batch. Para reactores en flujo continuo la gráfica de concentraciones contra tiempo mostrará, en primera instancia, la estabilidad del catalizador, como se muestra en la Figura 5.6, en donde la recta de pendiente cero representa una tasa constante de reacción (caso (a)) y, por tanto, un catalizador estable con el tiempo. Mientras que las curvas (b) y (c) muestran catalizadores cuyo comportamiento depende del tiempo de reacción.

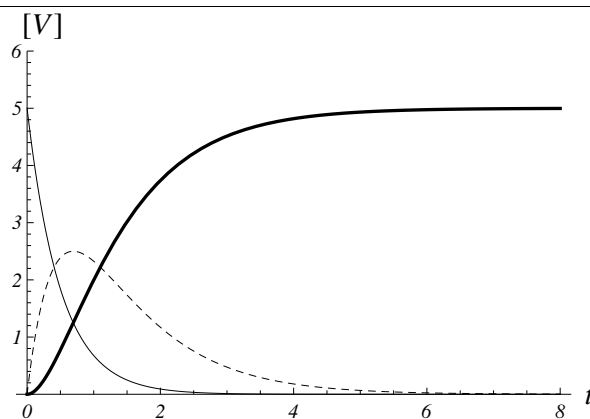


Figura 5.5: Perfil de concentración respecto al tiempo para una reacción consecutiva de primer orden $A \rightarrow B \rightarrow C$. La línea sólida en color gris corresponde al perfil de concentración de A, la línea punteada al perfil de concentración de B y la línea sólida en color negro al perfil de concentración de C.

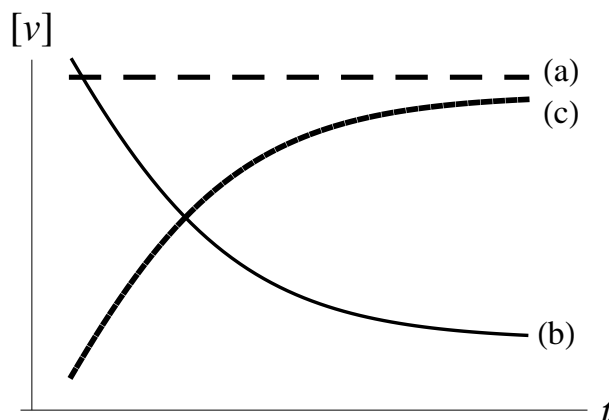


Figura 5.6: Perfil de concentración contra el tiempo par tres diferentes casos: (a) catalizador estable; (b) catalizador que se desactiva; (c) catalizador que tiene un periodo de inducción.

Como cualquier otra reacción química, la reacción catalizada puede ser de orden cero, primer orden o segundo orden y se aplican las mismas leyes de velocidad que ya estudiaste. Aquí simplemente va una llamada de atención: comparar las constantes de velocidad de una reacción catalizada con una que no tiene presencia de un catalizador es un sinsentido, las unidades de ambas constantes generalmente serán diferentes, pues si añadimos un catalizador la tasa de reacción cambiará, pero seguramente también cambiará la ley de velocidad asociada y la nueva ecuación de velocidad dependerá de la concentración del catalizador. Existen otras formas de comparar las tasas de reacción como el tiempo de vida media, el grado de conversión a cierto tiempo o el tiempo para alcanzar el estado de equilibrio.

El caso más simple de una reacción en superficie es la transformación unimolecular de una especie en otra, como una isomerización.

5.3 Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood

El modelo de Langmuir-Hinshelwood describe la situación más común en catálisis heterogénea: asume que el reactivo debe adsorberse primero en la superficie del catalizador para después reaccionar sobre el sitio activo y entonces el producto se desorbe de la superficie para regresar a la fase fluida.

Reacción



Supongamos que tanto A como B son gases, θ_A y θ_B serán el grado de recubrimiento de la superficie con cada una de esas especies, θ_* será el sitio activo para llevar a cabo la reacción en superficie y θ_* es la fracción de sitios disponibles:



Las ecuaciones (5.14-5.16) representan los tres pasos de este ciclo catalítico y sus correspondientes leyes de velocidad para la tasa de reacción. Normalmente, este sistema se resuelve numéricamente, pero podemos simplificarlo y obtener más información sobre la reacción catalítica. Por ejemplo, supongamos que la etapa de reacción superficial (5.15) es la etapa determinante del mecanismo, y que la adsorción y desorción (5.14 y 5.16) se encuentran en equilibrio con K_A y K_B como las respectivas constantes.

Despejando θ_A y θ_B de las ecuaciones (5.14 y 5.16):

$$\theta_A = \frac{k_1}{k_{-1}}[A]\theta_* = K_A[A]\theta_* \quad (5.17)$$

$$\theta_B = \frac{k_{-3}}{k_3}[B]\theta_* = K_B[B]\theta_* \quad (5.18)$$

Sustituyendo estos valores en la etapa determinante, ecuación (5.15):

$$r = k_2K_A[A]\theta_* - k_{-2}K_B[B]\theta_* \quad (5.19)$$

Veamos lo que significa la ecuación (5.19). Si la concentración, o presión parcial, de A aumenta, la velocidad aumentará, también si la disponibilidad de sitios es grande. Sin embargo, medir la fracción de sitios disponibles, θ_* , no es tarea fácil pero podemos suponer que el número de sitios totales durante la reacción permanece constante², esto es:

$$\theta_A + \theta_B + \theta_* = 1 \quad (5.20)$$

Sustituyendo (5.17) y (5.18) en (5.20):

$$K_A[A]\theta_* + K_B[B]\theta_* + \theta_* = 1 \quad (5.21)$$

²En la práctica el número de sitios activos puede cambiar durante la operación del catalizador debido a sinterización, desactivación o envenenamiento.

y resolviendo para la fracción de sitios libres:

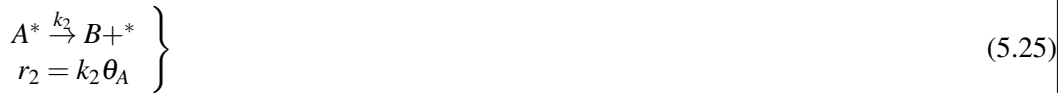
$$\theta_* = \frac{1}{K_A[A] + K_B[B]} \quad (5.22)$$

Sustituyendo (5.22) en (5.19) se obtiene la ecuación de velocidad de la reacción:

$$r = \frac{k_2 K_A [A] - k_{-2} k_B [B]}{1 + K_A [A] + K_B [B]} = \frac{k_2 K_A P_A - k_{-2} K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (5.23)$$

Con las condiciones adecuadas de presión y temperatura se puede lograr que $k_2 \gg k_{-2}$; si además suponemos que K_B y K_A son pequeñas (A y B se adsorben moderadamente) y las presiones de A y B también ¿qué ecuación de velocidad resulta? Ahora, supongamos que la presión de A es elevada y que, por tanto, $K_A [A]$ es mucho mayor que $1 + K_B [B]$, ¿cuál es la ecuación resultante? Estas ecuaciones representan a varios tipos de reacciones, como la isomerización de *n*-hexano a 2-metilpentano y, dependiendo de las condiciones de presión, el orden observado de la reacción puede modificarse.

El mecanismo propuesto en las ecuaciones (5.14-5.16) puede modificarse para varias situaciones, como que el producto B no se adsorbe:



Como (5.25) es irreversible y la adsorción de A está en equilibrio, la ecuación de velocidad para este mecanismo es

$$r = r_2 = k_2 \theta_A \quad (5.26)$$

y se puede usar la isoterma de Langmuir para sustituir a θ_A

$$r = \frac{k_2 K_A [A]}{1 + K_A [A]} \quad (5.27)$$

Si A se adsorbe moderadamente la ecuación (5.27) puede simplificarse y resulta en $r = k_2 K_A [A]$; así el orden experimental de la reacción debe ser uno. A presiones elevadas y una fuerte adsorción de A , el orden resultante de la reacción es cero.

Apliquemos el estado estacionario al mecanismo propuesto en (5.24-5.25) y analicemos los resultados. La ecuación de velocidad es (5.26) y el intermediario al que aplicamos el estado estacionario es θ_A :

$$\frac{d\theta_A}{dt} = 0 = k_1 [A] \theta_* - k_{-1} \theta_A - k_2 \theta_A \quad (5.28)$$

y sabemos que $\theta_A + \theta_* = 1$. Resolviendo este sistema de ecuaciones obtenemos:

$$\theta_A = \frac{k_1 [A]}{k_1 [A] + k_{-1} + k_2} \quad (5.29)$$

Multipliquemos la ecuación por k_{-1}/k_{-1} :

$$\theta_A = \left(\frac{k_1[A]}{k_1[A] + k_{-1} + k_2} \right) \left(\frac{k_{-1}}{k_{-1}} \right) \quad (5.30)$$

Rearreglando la ecuación (5.30) obtenemos:

$$\theta_A = \frac{\frac{k_1}{k_{-1}}[A]}{\frac{k_1[A] + k_{-1} + k_2}{k_{-1}}} \quad (5.31)$$

donde k_1/k_{-1} es simplemente la constante de equilibrio para la adsorción de A, y entonces:

$$\theta_A = K[A]/(K[A] + 1 + k_2/k_{-1}) \quad (5.32)$$

Comparando la ecuación (5.27) con la ecuación (5.32) que resulta de aplicar el estado estacionario, notamos que difieren en el término k_2/k_{-1} que representa la posibilidad de que la especie adsorbida A^* reaccione (k_2) o simplemente se desorba de la superficie (k_{-1}). La ecuación (5.27) la obtuvimos suponiendo que la adsorción de A se encuentra en equilibrio y que la etapa limitante del mecanismo es la reacción superficial; lo que esto implica es que k_{-1} es mayor que k_2 por lo que el término k_2/k_{-1} puede despreciarse en el denominador de la ecuación (5.32). Dada la importancia del concepto "grado de recubrimiento" se analizará el mecanismo propuesto en (5.24-5.25) de una forma un poco diferente.



Fíjate como en vez de considerar el grado de recubrimiento, θ_A , estamos considerando la concentración de sitios libres, $[*]$, y la concentración de sitios ocupados por A, $[A^*]$. Resolviendo para la velocidad de reacción $r' = r_2 = k_2[A^*]$ y recordando que $\theta_A = [A^*]/[*]_{\text{totales}}$ se obtiene:

$$r' = \frac{k_2 K_A [A]_{\text{totales}} [A]}{1 + K_A [A]} \quad (5.35)$$

La ecuación (5.35) permite ver como la velocidad de una reacción catalítica incluye a la "concentración" del catalizador.

La velocidad intrínseca a la que el ciclo catalítico se completa en un sitio de la superficie se conoce como la frecuencia de cambio, mejor conocida por su nombre en inglés: Turnover Frequency (TOF); dividiendo la velocidad de reacción que corresponde a la ecuación (5.35) entre la concentración de sitios totales del catalizador se tiene:

$$TOF = \frac{r'}{[*]_{\text{totales}}} = \frac{k_2 K_A [A]}{1 + K_A [A]} \quad (5.36)$$

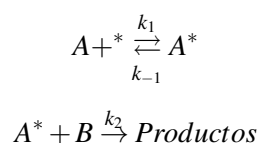
Como se puede observar la ecuación (5.36) para TOF es igual a la ecuación (5.27) que se obtuvo al considerar el grado de recubrimiento (θ_A).

Los átomos superficiales en los catalizadores reales existen con una variedad de coordinaciones, dependiendo de los planos cristalográficos expuestos, impurezas o defectos, y pueden presentar

diferentes actividades catalíticas para reacciones distintas. El TOF basado en $[*]_{\text{totales}}$ será un valor promedio de la actividad catalítica; el TOF calculado será un límite inferior de la actividad verdadera pues sólo una fracción del número total de átomos en la superficie contribuirá a la velocidad de reacción. Sin embargo, el concepto de TOF es muy importante pues ha resultado sumamente útil al relacionar velocidades de reacción sobre metales en la forma de monocristales, láminas o partículas soportadas. La medida del número de átomos en la superficie de un metal u óxido metálico es un reto siempre, pero queda fuera de los temas tratados en este libro. Para profundizar sobre el tema se recomienda consultar: van Santen (2017), Prins y col. (2016) y Norskov y col. (2014).

5.4 Mecanismo de Eley-Rideal

Una reacción elemental, relativamente rara, entre A y B ocurre cuando A se encuentra en estado adsorbido y reacciona con B (gas):



Debido a la baja probabilidad de que una partícula gaseosa colisione y reaccione con la especie adsorbida, generalmente en estos mecanismos la reacción $A^* + B$ es la etapa determinante de la velocidad.

En las Figuras 5.7 y 5.8 se representan esquemáticamente las reacciones en superficie según Langmuir-Hinshelwood y Eley-Rideal.

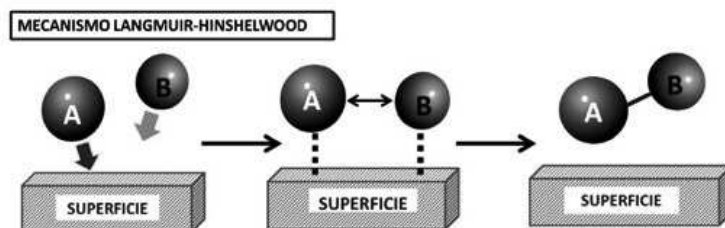


Figura 5.7: Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

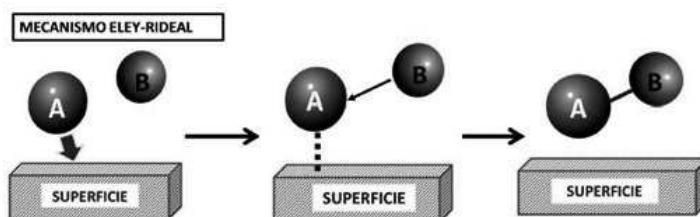


Figura 5.8: Mecanismo de Eley-Rideal.

Además, y a modo de comparación, la Figura 5.11 muestra, también de forma esquemática, la relación funcional entre la tasa de reacción y la presión de los reactivos en la reacción general $A + B \rightarrow \text{Productos}$. En este libro no tratamos analíticamente esta situación, pero la figura nos proporciona una idea general de cómo cambia la tasa de reacción al variar la presión de cada reactivo.

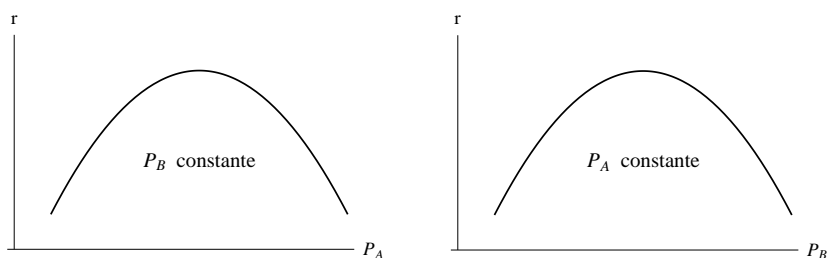


Figura 5.9: A y B compiten por el mismo sitio.

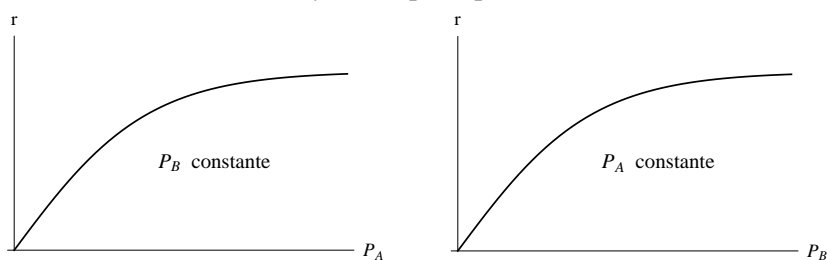


Figura 5.10: A y B adsorbidos en diferentes tipos de sitios vecinos.

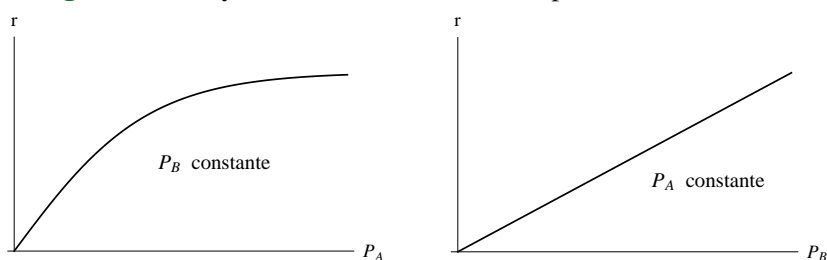


Figura 5.11: A adsorbido, B reacciona por colisión (Mecanismo de Eley-Rideal).

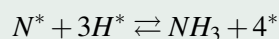
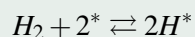
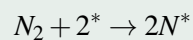
5.5 Ejercicios propuestos

Ejercicio 5.1 La dimerización de una olefina (por ejemplo isobutileno) se lleva a cabo sobre un catalizador ácido sólido (zeolita) $A + A \rightarrow A_2$. Los datos cinéticos muestran que a altas concentraciones de la olefina la reacción es de primer orden ya que la gráfica logarítmica de $[A]$ contra el tiempo, es lineal. A bajas concentraciones la reacción cambia a segundo orden pues la gráfica del inverso de la concentración contra el tiempo es lineal. La expresión de velocidad que explica este comportamiento es:

$$r = \frac{\alpha_1 [A]^2}{1 + \alpha_2 [A]}$$

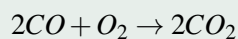
en donde α_1 y α_2 son constantes. Encuentra el mecanismo del cual puede derivarse esta expresión de velocidad. ■

Ejercicio 5.2 En la síntesis de amoníaco catalizada por *Ru* se encontró que la reacción es de primer orden con respecto a N_2 y de orden -1 con respecto a H_2 . Para explicar estos resultados se propuso el siguiente mecanismo:

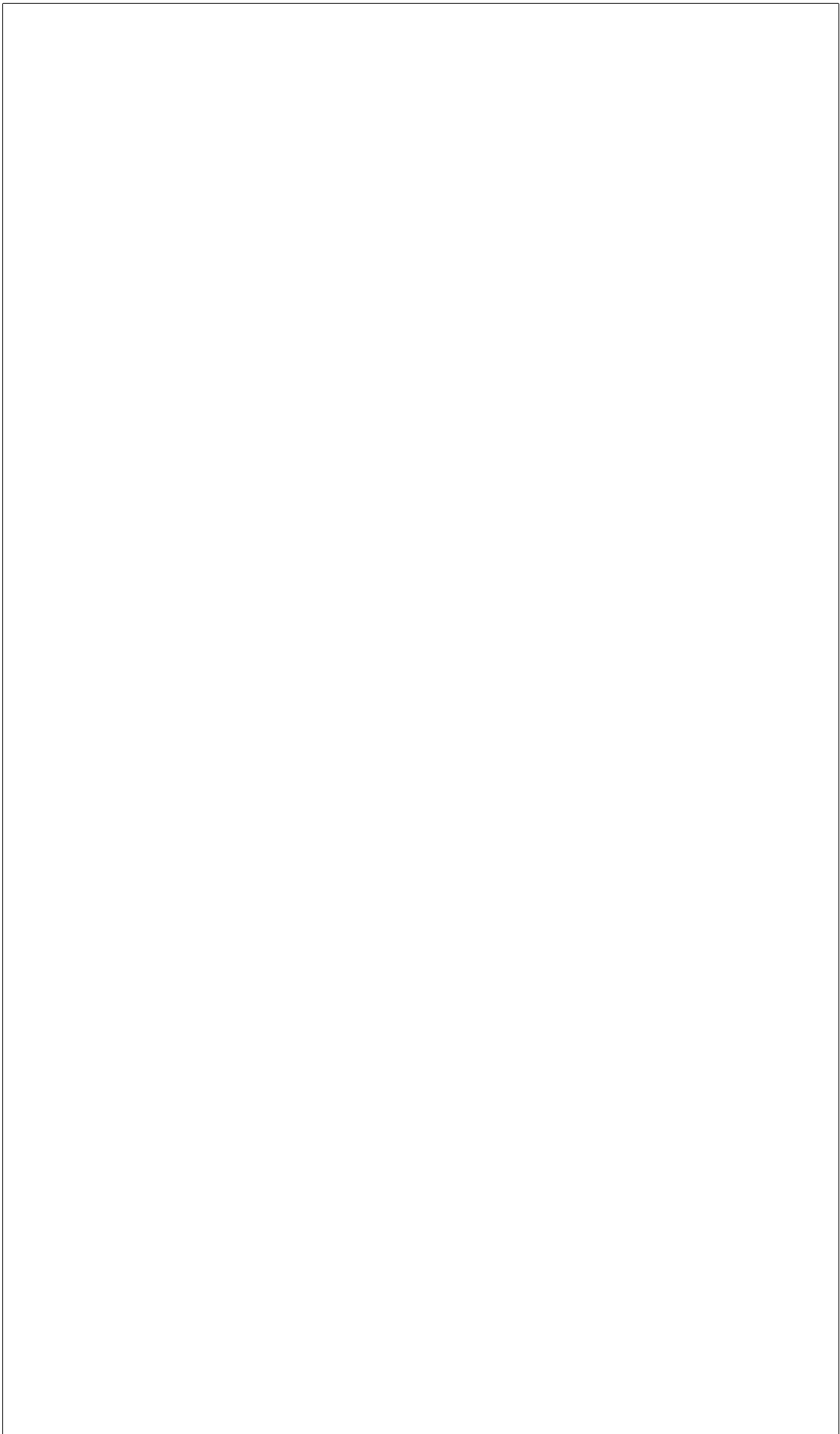


Encuentra la ecuación de velocidad correspondiente (ayuda: supón que la especie más abundante en la superficie, por mucho, es hidrógeno atómico adsorbido H^*). ■

Ejercicio 5.3 La oxidación catalítica de CO es una reacción de gran interés académico y ambiental. En algunos catalizadores el paso determinante de la reacción es la adsorción disociativa de oxígeno molecular, entre otros, la adsorción molecular de O_2 . La cinética de la reacción, en ambos casos, muestra que la especie adsorbida más abundante es CO^* y que esta adsorción se encuentra en equilibrio. Desarrolla un mecanismo para cada una de las posibilidades mencionadas y encuentra la expresión de velocidad de la reacción



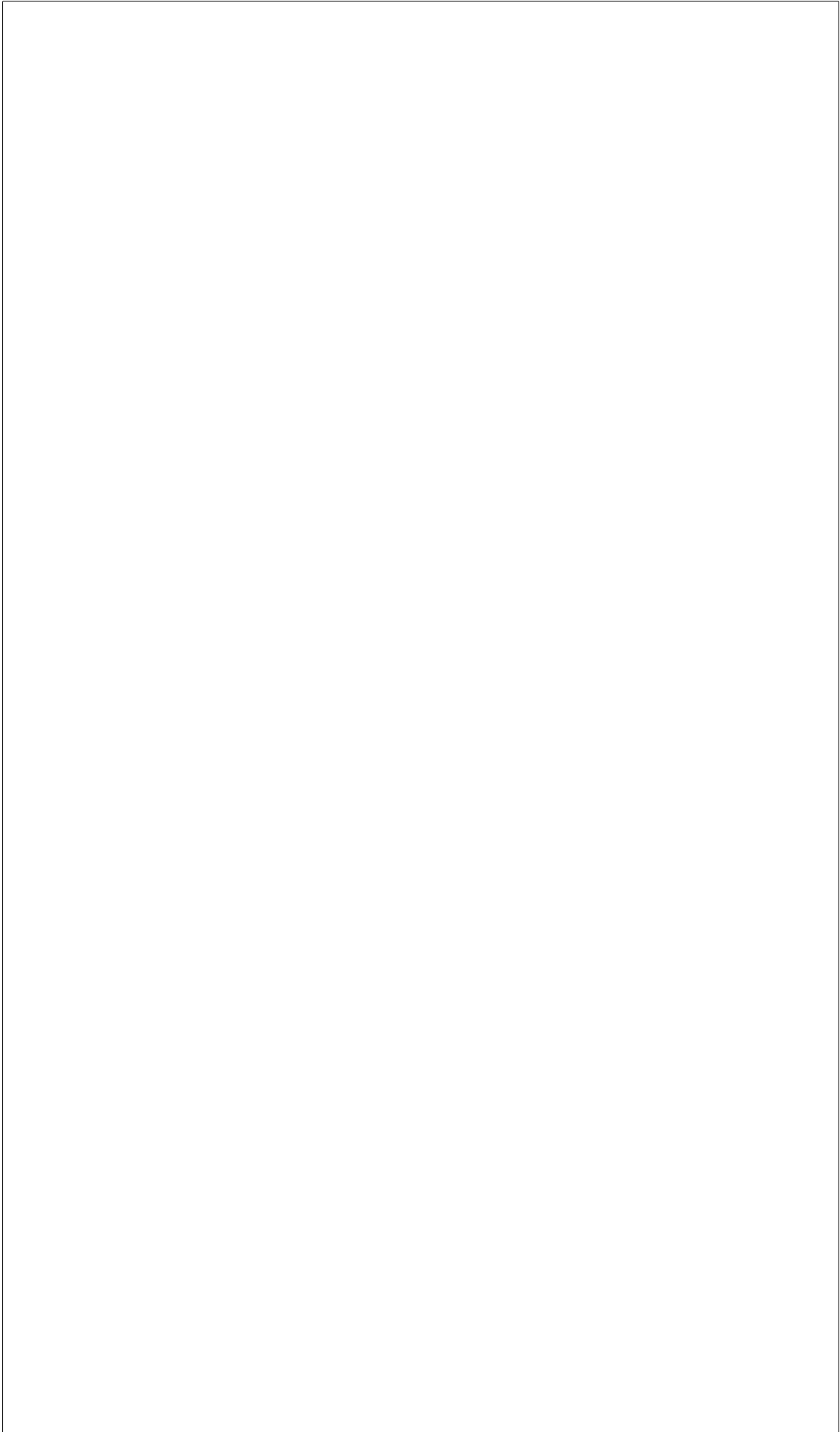
■



VI

Capítulo VI

6	Reacciones enzimáticas	109
6.1	Modelo de Michaelis-Menten	
6.2	Parámetros cinéticos de la enzima Triosafosfato Isomerasa (TIM)	
6.3	Ejercicios propuestos	



6. Reacciones enzimáticas

Usa el método científico: probando varias veces llegarás a la verdad.
Marco Tulio Cicerón (106 a.C.-43 a.C.), jurista, político, filósofo, escritor y orador romano.

En el capítulo anterior adquiriste los fundamentos de la catálisis heterogénea donde la mayoría de estos catalizadores son sólidos que actúan sobre sustratos en una mezcla de reacción líquida o gaseosa. Este capítulo tiene como objetivo explicar el modelo de Michaelis-Menten que involucra los conceptos básicos de velocidad máxima, afinidad o constante de Michaelis, número de recambio, eficiencia catalítica que son, entre otras, nociones importantes en la catálisis enzimática.

Como sabes, existen reacciones químicas que también ocurren en sistemas biológicos y son muy complejas. Estas reacciones son catalizadas por enzimas que en su mayoría son proteínas. La enzima cataliza la conversión de reactivos a productos (a los reactivos se les conoce como sustratos). Esta conversión se lleva a cabo en una zona específica en la estructura de la proteína denominado sitio activo o catalítico.

La aplicación de la catálisis enzimática es muy amplia, por ejemplo, en el diseño de fármacos, porque las enzimas pueden interactuar con sustratos o inhibidores (análogos de sustrato) en el sitio activo. Otra aplicación puede ser en la tecnología enzimática moderna o en industrias tradicionales de alimentos (fermentación, fabricación de queso, elaboración de pan, etc.), en el biotratamiento de aguas residuales, así como los progresos que se están realizando actualmente en la Ingeniería Genética y la Biotecnología permitiendo así un mayor desarrollo en el uso de enzimas.

6.1 Modelo de Michaelis-Menten

A continuación se muestra el modelo más común de la reacción entre enzima y el sustrato que involucra la formación de un complejo **enzima-sustrato** (como la especie intermediaria que se vió en el Capítulo IV) y este último puede disociarse irreversiblemente en una enzima libre (regenerada) y un producto. Véase la Figura 6.1

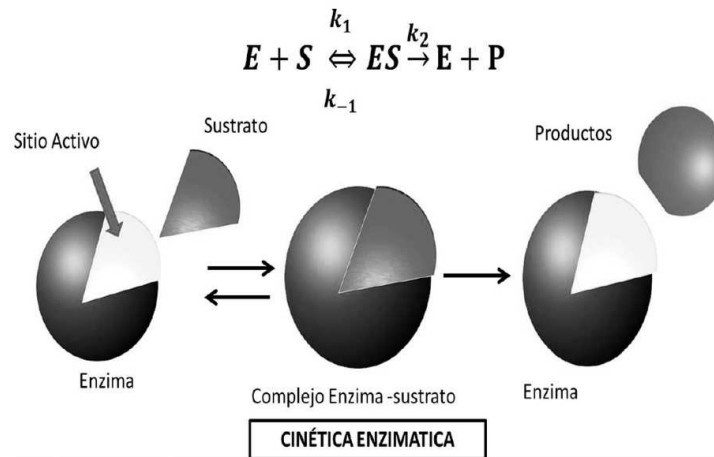


Figura 6.1: Representación esquemática de la reacción entre enzima (E) y sustrato (S) para la formación del complejo (ES), donde el sustrato es procesado para la formación de producto (P) y enzima libre (regenerada).

Recuerda que la ley de velocidad de una reacción se escribe como la ecuación (1.9) del Capítulo I y observa como estos conceptos los puedes aplicar a una reacción entre una enzima y un sustrato. La velocidad de formación (f) o asociación del complejo enzima-sustrato es:

$$r_{[ES]_f} = k_1 [E][S]$$

donde $[E]$ es la concentración de la enzima y $[S]$ es la concentración de sustrato. Nota que primero se toma en cuenta la velocidad de formación del complejo y no la de los reactivos como se utilizó en los capítulos anteriores.

Por su parte, la velocidad de deformación (d) o disociación irreversible del complejo hacia el producto y enzima libre (regenerada) también considera la reacción reversible del complejo hacia los reactivos, por lo que se tiene:

$$r_{[ES]_d} = -k_{-1}[ES] - k_2[ES] \quad (6.1)$$

donde $[ES]$ es la concentración del complejo formado y el signo en la velocidad es negativo porque el complejo actúa como reactivo.

Igualando la velocidad de formación y la velocidad de deformación obtienes la siguiente expresión

$$k_1 [E][S] = k_{-1}[ES] + k_2[ES] \quad (6.2)$$

Esta expresión también se puede resolver por aproximación al estado estacionario, como lo viste en el Capítulo IV, es decir,

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

por lo que nuevamente se obtiene (6.2).

Si se factoriza y despeja la concentración del complejo enzima-sustrato [ES] se tiene

$$[ES] = \left(\frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \right) [E][S] \quad (6.3)$$

Puedes agrupar las constantes cinéticas para tener una constante de equilibrio general para toda la reacción y al inverso se le llama **constante de Michaelis-Menten** (K_M),

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \Rightarrow [ES] = \left(\frac{1}{K_M} \right) [E][S] \Rightarrow K_M[ES] = [E][S] \quad (6.4)$$

Es razonable pensar que la concentración de la enzima después de la reacción es igual a la suma de la concentración de la enzima total ($[E]_T$) menos la del complejo ($[ES]$)

$$[E] = [E]_T - [ES] \quad (6.5)$$

Se sustituye la ecuación (6.5) en la ecuación (6.4) y se obtiene

$$K_M[ES] = ([E]_T - [ES])[S]$$

Organizando términos para calcular la concentración del complejo en función de la concentración de la enzima total y de la concentración del sustrato, que se pueden obtener experimentalmente a través de métodos espectrofotométricos como el UV-VIS, se tiene

$$K_M[ES] + [ES][S] = [E]_T[S] \Rightarrow [ES](K_M + [S]) = [E]_T[S]$$

entonces,

$$[ES] = \frac{[E]_T[S]}{K_M + [S]} \quad (6.6)$$

Ahora, al inicio de la reacción de disociación del complejo enzima-sustrato que da lugar al producto y a la enzima libre regenerada, la velocidad es

$$r_{[ES]_0} = -k_2[ES] \quad (6.7)$$

Sin embargo, a altas concentraciones de sustrato $[S]$, la enzima se satura formando el complejo, bajo esta condición la reacción llega a su velocidad máxima (V_{max}). Por lo tanto, la concentración total de enzima $[E]_T$ es igual a la concentración del complejo ES , así la ecuación (6.7) se convierte en

$$r_{[ES]_{max}} = -k_2[E]_T \quad (6.8)$$

En la literatura, estas velocidades se definen como la velocidad inicial $V_0 = r_{[ES]_0}$, y la velocidad máxima $V_{max} = r_{[ES]_{max}}$, por lo que a partir de ahora utilizarás estos términos. De las ecuaciones (6.7) y (6.8) se despejan $[ES]$ y $[E]_T$ respectivamente y se sustituyen en la ecuación (6.6) para obtener la **ecuación de Michaelis-Menten**:

$$-\frac{V_0}{k_2} = -\frac{V_{max}[S]}{K_M + [S]} \quad \Rightarrow \quad V_0 = \frac{V_{max}[S]}{K_M + [S]} \quad (6.9)$$

Ahora se analizará un poco esta expresión:

1. Suponiendo que $[S] \ll K_M$ la ecuación se reduce a

$$V_0 = \frac{V_{max}[S]}{K_M}$$

y sustituyendo V_{max} de la ecuación (6.8) se tiene

$$V_0 = \left(\frac{k_2[E]_T}{K_M} \right) [S]$$

Los términos entre paréntesis son constantes, pueden agruparse en una nueva constante, k' , por lo que se obtiene una reacción cinética de primer orden: $V_0 = k'[S]$.

Una interpretación molecular de K_M significa qué tan afín es la enzima por el sustrato. Si el valor de K_M es grande se requiere mayor cantidad de sustrato para saturar a la enzima (baja afinidad). Caso contrario, si el valor de K_M es pequeño significa que con poco sustrato se satura la enzima (alta afinidad). La interpretación matemática de la ecuación (6.9), implica que si K_M es grande, V_0 es pequeña y por el contrario si K_M es pequeña, entonces V_0 es grande, lo que corrobora la interpretación molecular.

2. Ahora suponiendo que $[S] = K_M$ la ecuación se reduce a

$$V_0 = \frac{V_{max}}{2}$$

lo que quiere decir que K_M constituye un valor numéricamente igual a la concentración del sustrato $[S]$, donde la velocidad de la reacción es la mitad de la velocidad máxima, es decir, la velocidad no depende de la concentración, por lo tanto es una reacción de orden cero. Véase la Figura 6.2

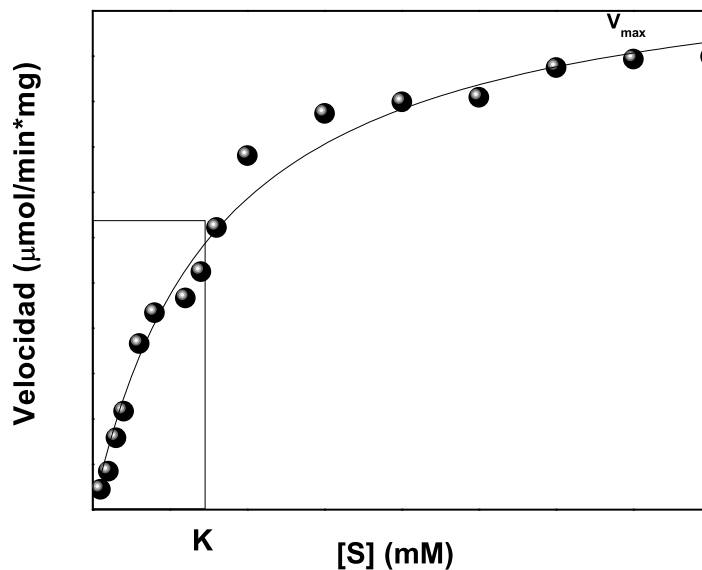


Figura 6.2: Representación de la ecuación de Michaelis-Menten. Donde $K = K_M$, constante de Michaelis.

3. Finalmente, considerando que $[S] \gg K_M$ la ecuación se reduce a

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

y sustituyendo V_{max} de la ecuación (6.8), se tiene

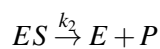
$$V_0 = k_2[E]_T$$

Recuerda que $k_2[E]_T$ es constante, como en el caso uno, por lo que

$$V_0 = k'$$

entonces se obtiene una reacción de orden cero, donde la velocidad no depende de la concentración.

Recuerda que la ecuación (6.8) indica la relación de V_{max} y k_2 , que se interpreta como la velocidad que se alcanzaría cuando toda la enzima disponible se encuentra unida al sustrato y da lugar a la formación del producto, liberando a la enzima libre (regenerada) y al producto,



A k_2 se le conoce como k_{cat} , **número de recambio**, que se define como el número de moléculas de sustrato que son procesadas por el sitio activo de la enzima por unidad de tiempo, es decir, la tasa a la que se procesa el sustrato a producto por unidad de tiempo y sus unidades son s^{-1} .

La **eficiencia catalítica** de una reacción enzimática se define como k_{cat}/K_M . Cuanto mayor sea este valor, más rápida y eficiente se convierte el sustrato en producto. Nota que si K_M es grande, la eficiencia es baja, pero si K_M es pequeña, la eficiencia es grande, lo cual corresponde a la interpretación molecular.

Resumiendo, a partir de un ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Michaelis-Menten, puedes determinar K_M y V_{max} . Con esto puedes conocer k_{cat} y por ende la eficiencia catalítica a través de la relación k_{cat}/K_M . Estos términos se les conoce como **parámetros cinéticos o catalíticos**.

A continuación se mostrará un caso de estudio para la obtención de los parámetros cinéticos de una enzima y su sustrato y comprenderás la importancia del modelo de Michaelis-Menten.

La enzima Triosafosfato Isomerasa de levadura de *Saccharomyces cerevisiae* (TIM), es una enzima ampliamente estudiada, ya que es considerada un blanco atractivo en el diseño de fármacos contra enfermedades parasitarias como la malaria y la tripanosomiasis (Télez *et al.*, 2002). En el sitio catalítico de la TIM participan los residuos de Lisina 12 (Lys12), Histidina 95 (His95) y Ácido glutámico 165 (Glu165) (ver Figura 6.3)(Knowles, 1991).

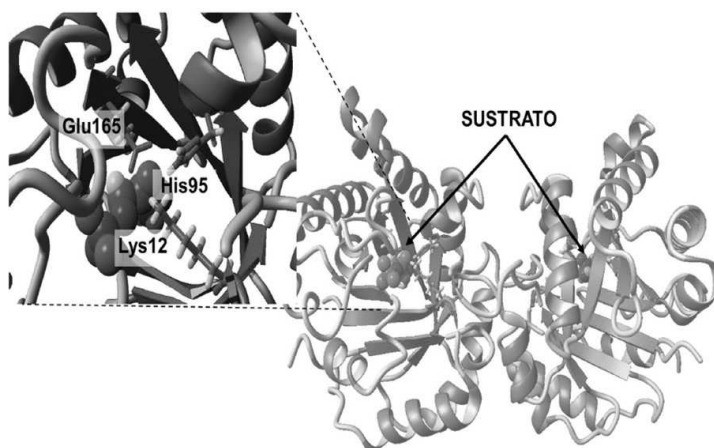


Figura 6.3: Estructura tridimensional de la Triosafosfato isomerasa (TIM) interactuando con el sustrato dihidroxioacetona fosfato (DHAP) (ID PDB 1NEY). En el inserto se muestra el sitio activo indicando los residuos que participan en la catálisis. Se utilizó el programa YASARA para visualizar la estructura tridimensional.

Esta enzima actúa como catalizador en la reacción de isomerización reversible de las triosas Dihidroxioacetona fosfato (DHAP) y D-gliceraldehído-3-fosfato (DGAP) a través de un intermedio enediol en la vía de la glucólisis (ver Figura 6.4).

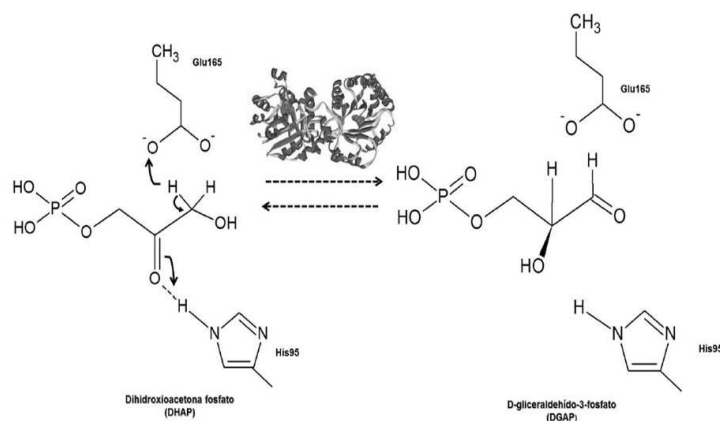


Figura 6.4: La TIM cataliza la interconversión DHAP a DGAP. Esta es la última reacción de la primera etapa de la ruta glucolítica (Serratos *et al.*, 2012).

De ambas triosas, sólo el DGAP puede continuar la ruta de transformación de la glucosa hasta piruvato.

6.2 Parámetros cinéticos de la enzima Triosafosfato Isomerasa (TIM)

Es importante mencionar que la reacción reversible de la transformación de D-gliceraldehído-3-fosfato (DGAP) a dihidroxiacetona fosfato (DHAP) no se puede seguir espectroscópicamente porque la actividad catalítica debe determinarse en forma acoplada a una segunda enzima (α – glicerofosfato deshidrogenasa, α – GDH), la cual, en presencia del cofactor dinucleótido de nicotinamida y adenina (NADH) produce α – glicerofosfato (α – GP) y NAD^+ (en su forma oxidada) como se muestra en la siguiente reacción:



Para el experimento de la actividad catalítica de la TIM se determinó espectrofotométricamente siguiendo la oxidación de NADH en NAD^+ , la cual se midió por la disminución de la absorbancia a 340 nm ($\epsilon_{NADH} = 6.22 \times 10^3 M^{-1} cm^{-1}$) (Rozacky y col., 1971), se debió a que solo el NADH absorbe a esta longitud de onda (Pérez, 2015).

Para determinar K_M y el número de recambio (k_{cat}), la concentración de sustrato (DGAP) se varió en un intervalo de 0.05 a 4.0 mM y las mediciones se hicieron por duplicado. La actividad enzimática se expresó en μ moles de sustrato transformado por minuto por miligramo de enzima (μ moles/mg min). La celda de reacción contiene 0.20 mM de NADH y 10 μ g de α – GDH en un amortiguador Trietanolamina 100 mM, EDTA 10 mM (TE 100/10) a pH 7.4 alcanzando un volumen final de 1.0 mL. La reacción inicia cuando se adiciona 3.0 ng de TIM en la celda de reacción para seguir la oxidación del NADH por medio de un espectrofotómetro ultravioleta-visible (UV-VIS) (Serratos y col., 2012).

Los valores de actividad específica obtenidos a diferentes concentraciones de DGAP, fueron ajustados empleando la ecuación de Michaelis-Menten (ecuación (6.9)). La representación gráfica de esta ecuación es una hipérbola. Véase la Figura 6.5.

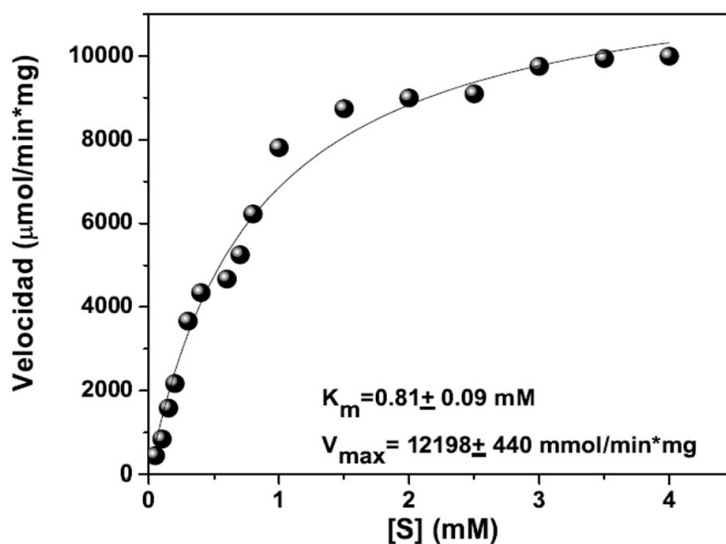


Figura 6.5: Variación de velocidad en función de la concentración del sustrato. El ajuste permitió determinar los valores de K_M y V_{max} a partir de la ecuación (6.9).

En el Apéndice G podrás revisar los cálculos para obtener k_{cat} (s^{-1}) a partir del ajuste de Michaelis-Menten.

En la Tabla 6.1 se presentan los valores de los parámetros cinéticos obtenidos por Serratos y col. (2012).

Tabla 6.1: Parámetros catalíticos de la TIM con DGAP como sustrato, medidos por duplicado, a 25 °C y en un amortiguador de Trietanolamina 100 mM, EDTA 10 mM (TE 100 /10), a pH 7.4

	K_M (mM)	k_{cat} (s ⁻¹)	$\frac{k_{cat}}{K_M}$ (M ⁻¹ s ⁻¹)
Serratos y col. (2012)	0.81(0.09)	$5.4(0.2) \times 10^3$	6.70×10^6

Los números en paréntesis indican la desviación estándar. Estos parámetros catalíticos concuerdan con los reportados por González y col. (2004). Como puedes observar el valor de la eficiencia catalítica es grande ($10^6 M^{-1} s^{-1}$), porque se trata de un sistema biológico en solución controlado por el fenómeno de difusión. Lo que significa que la velocidad con que se transforma el sustrato en producto es muy rápida (como es de esperarse), pero el sustrato tarda en llegar al sitio catalítico de la proteína y liberarse como producto (Serratos y col., 2012).

La obtención de los parámetros cinéticos es de gran importancia porque se determina la actividad de la enzima bajo estudio. Si no obtienes una buena actividad no puedes realizar ningún experimento bioquímico confiable.

6.3 Ejercicios propuestos

Ejercicio 6.1 Define K_M , k_{cat} y la eficiencia catalítica. ■

Ejercicio 6.2 Si K_M es igual a la concentración de sustrato ¿Cómo aumentarías la velocidad inicial? ■

Ejercicio 6.3 Explica qué implica que el número de recambio sea grande. ■

Ejercicio 6.4 Contesta Verdadero (V) o Falso (F) y justifica tu respuesta

1. Sí K_M disminuye hay menor afinidad
2. La relación de la eficiencia catalítica es K_M/k_{cat}
3. Las unidades de k_{cat} son min^{-1}

Ejercicio 6.5 A partir de la ecuación de Michaelis-Menten interpreta molecularmente lo que ocurre si experimentalmente obtienes un valor de V_{max} y V_0 muy similares. ■

Ejercicio 6.6 ¿Qué significa que una enzima sea limitada por difusión? ■

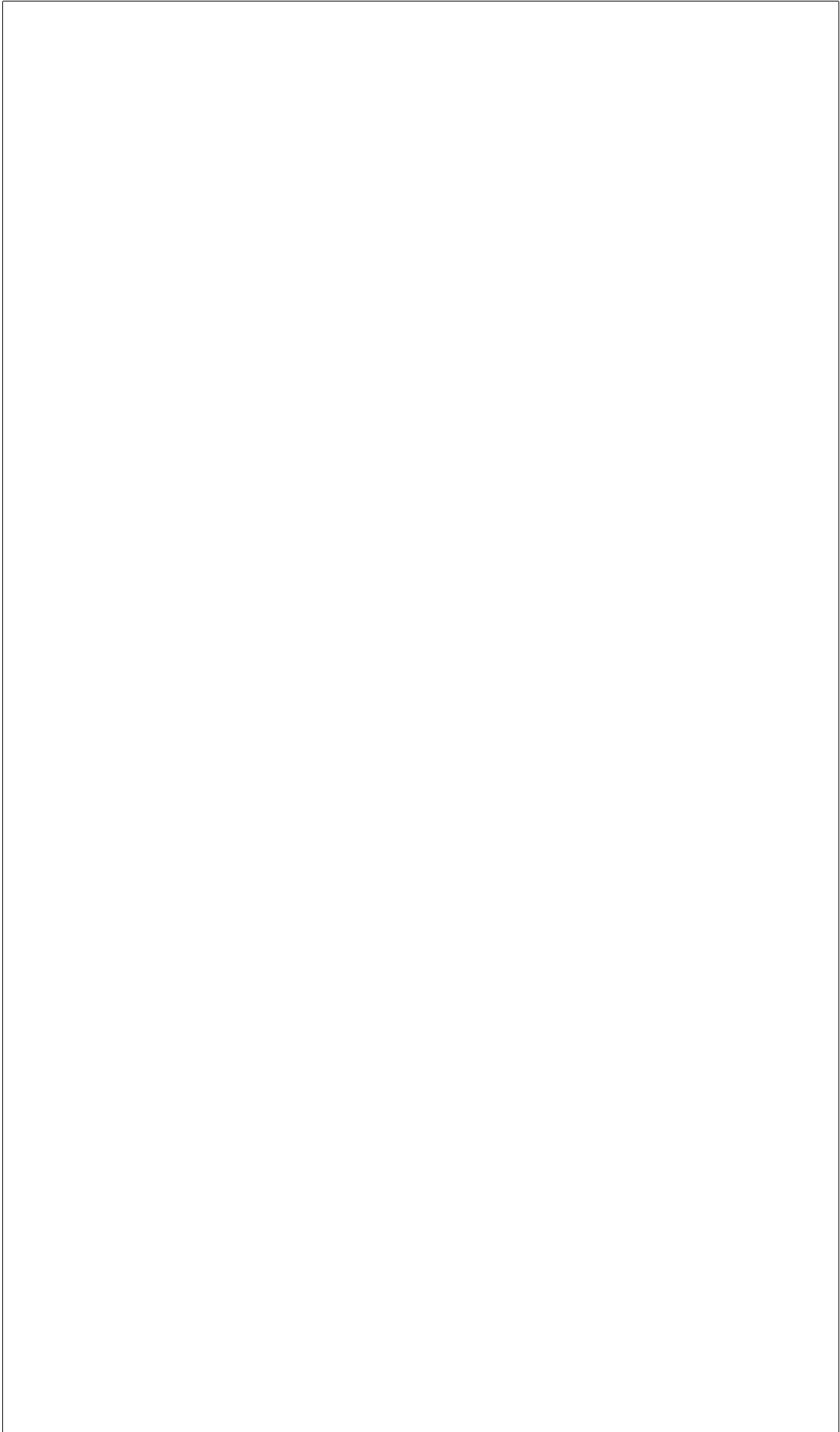
Ejercicio 6.7 Determinar la eficiencia catalítica y $[E]_T$, donde $k_{cat} = 5000 min^{-1}$ y $K_M = 2 mM$ mediante los siguientes datos

$[S]$ (mM)	V_0 ($\mu mol/min$)
1	167
2	250
4	334
6	376
100	498
1000	499

VII

Capítulo VII

7	Cinética de los canales iónicos de las membranas celulares	119
7.1	Canales iónicos	
7.2	Modelo computacional de células del nodo sinauricular (SA) del corazón	



7. Cinética de los canales iónicos de las membranas celulares

Visto a la luz de la evolución, la Biología es, quizás, la ciencia más satisfactoria e inspiradora. Sin esa luz, se convierte en un montón de hechos varios, algunos de ellos interesantes o curiosos, pero sin formar ninguna visión conjunta.
Theodosius Dobzhansky (1900-1975), genetista ruso.

En este capítulo el objetivo principal es describir una aplicación más de la Cinética Química. Comprenderás que esta rama es una herramienta en áreas como la Fisicoquímica, la Biomédica, la Electrofisiología y la Bioingeniería. A continuación, se presenta el estudio de la Cinética en los canales iónicos, que describen la respuesta de la célula ante estímulos electroquímicos internos y externos, los cuales son fenómenos importantes en el estudio de la transmisión de información a través de células.

7.1 Canales iónicos

La bicapa lipídica de las membranas celulares impide el paso de iones a través de ella; sin embargo, las células intercambian iones con su entorno. Para resolver este problema, las células cuentan con canales iónicos que son proteínas transmembranales que permiten el paso selectivo de iones. Existen en la membrana celular canales altamente selectivos que permiten el paso únicamente de los iones de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , etc. Un grupo importante de canales iónicos ha sido estudiado ampliamente por su participación en el disparo y modulación de la actividad eléctrica de las células excitables como las neuronas y células musculares; nos referimos a los canales iónicos que dependen del tiempo y del voltaje para su apertura. Este grupo de canales normalmente se encuentran cerrados impidiendo el paso de iones, pero cuando cambia el potencial de membrana (V_m) en el sentido apropiado (la mayoría por la disminución del potencial de membrana) se abren permitiendo el paso de iones generando corrientes iónicas transmembranales.

La técnica de Fijación del Voltaje (Figura 7.1) ha sido fundamental para el estudio de los canales iónicos. Consiste en mantener el potencial de membrana a un valor inicial fijo ($V_m = V_h$) donde los canales iónicos se encuentran cerrados. Posteriormente, se aplican pulsos rectangulares de voltaje para cambiar el potencial de membrana V_m a un valor V_{mo} ($V_m = V_{mo}$) para inducir la apertura de los canales iónicos, produciendo corrientes iónicas no lineales con una cinética característica para cada población de canales iónicos.

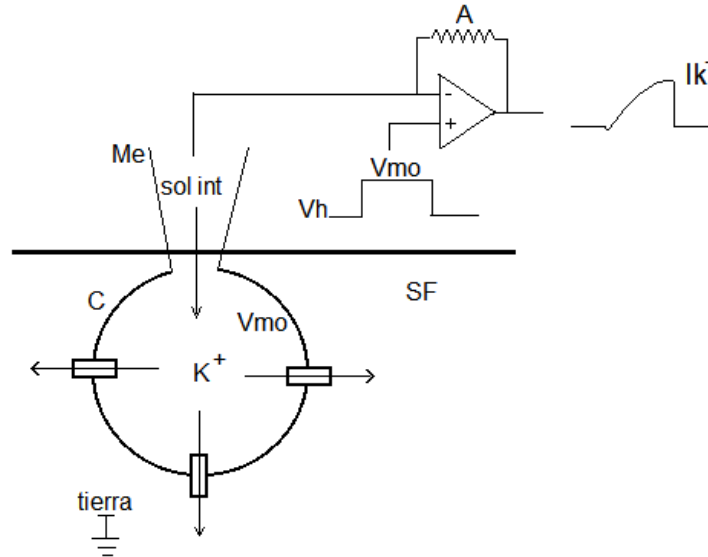


Figura 7.1: Técnica de fijación del Voltaje. La célula (C) se mantiene en una solución fisiológica la cual se conecta a la tierra. Mediante un microelectrodo (Me) con solución electrolítica (sol int) se tiene acceso eléctrico al interior celular al romperse la membrana celular que está en contacto con la punta del microelectrodo. El microelectrodo se conecta a su vez al amplificador (A) el cual permite fijar el voltaje de la membrana celular (V_m) al valor (V_{mo}) por el tiempo deseado del usuario. Al aplicar pulsos rectangulares que hacen $V_m = V_{mo}$ se induce la apertura de los canales voltaje dependientes como los iones de K^+ generando corrientes amplificadas por el amplificador A.

En este capítulo se presenta un ejemplo típico del análisis que se realiza a los canales iónicos a partir de los datos experimentales, destacando el estudio de la cinética de las corrientes iónicas (o de la apertura en el tiempo de los canales iónicos). Se ha seleccionado como ejemplo a la corriente de K^+ (IK^+) obtenida con la técnica de Fijación del Voltaje. La IK^+ se adquirió de la línea celular NG108 – 15 la cual es considerada modelo biológico de las neuronas motoras.

En la Figura 7.2a en la parte superior, se ilustra el potencial de membrana V_m igual al potencial de mantenimiento V_h de -70 mV y los 8 pulsos rectangulares de fijación del voltaje que cambian al V_m a diferentes valores de V_{mo} iniciando en -60 mV y terminando en 10 mV. Los trazos de la IK^+ que se producen con cada pulso de fijación del voltaje se muestran en la parte inferior de la Figura 7.2a. Podemos apreciar que de los 8 pulsos de fijación del voltaje aplicados, únicamente indujeron una IK^+ de magnitud significativa los últimos 5 (7.2b) en el intervalo de V_m de -30 hasta 10 mV. Además, la magnitud de la IK^+ aumenta a medida que V_m se hace menos negativo alcanzando el valor máximo en $V_m = 10$ mV. El incremento no lineal de la IK^+ con respecto a V_m es producido por los canales iónicos que dependen del tiempo y del voltaje para su apertura. La observación cuidadosa de los trazos de la IK^+ en la 7.2a permite apreciar la dependencia del tiempo y del voltaje de la IK^+ : primero, no todos los cambios del V_m inducen la IK^+ ; segundo, cuando se induce la IK^+ su magnitud depende del valor del V_m ; tercero, la IK^+ no se establece inmediatamente que cambia el V_m , sino que cambia en el tiempo hasta que alcanza un valor máximo estacionario como se indica con los asteriscos en la Figura 7.2a. En resumen, la IK^+ se produce para un cierto valor umbral de V_m , aumenta de manera no lineal con V_m y para cada valor de V_m alcanza su valor máximo (ver asteriscos) no de manera instantánea sino de manera dependiente del tiempo.

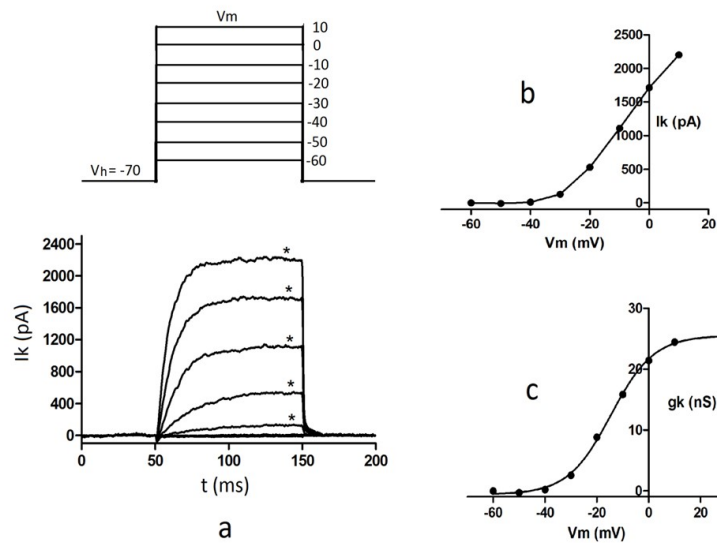


Figura 7.2: Corriente de potasio (IK^+). **a.** Los trazos rectangulares en la parte superior ilustran el potencial inicial ($V_h = -70$ mV) al cual se somete la célula NG108 – 15, posteriormente, se aplican pulsos rectangulares que cambian el potencial de membrana (V_m) al valor indicado a la derecha de cada trazo. Cada pulso de voltaje rectangular aplicado a la célula tiene como finalidad inducir la apertura de los canales de K^+ . En la parte inferior de **a**, se muestra la corriente ocasionada por el cambio en V_m correspondiente a cada pulso rectangular aplicado, la corriente es de K^+ (IK^+) y es ocasionada por la apertura de los canales de K^+ . En **b**, se muestra una gráfica típica de la IK^+ , la cual se obtiene al graficar el valor máximo de la IK^+ (se indica con los asteriscos) vs V_m (valor a la derecha de los pulsos rectangulares). En **c**, es posible obtener la conductancia al K^+ (gK^+) y graficar la conductancia (gK^+) vs V_m .

Ahora tienes problema de cómo obtener un modelo matemático para la IK^+ en términos del tiempo y del V_m , o sea, obtener la función $IK^+(V_m, t)$. La función propuesta que describe a $IK^+(V_m, t)$, está en función del tiempo y del voltaje V_m . Para este propósito puedes iniciar con la ley de Ohm, la cual relaciona la corriente en función de la resistencia y cambios del voltaje:

$$i = \frac{\Delta V}{R}$$

donde R es la resistencia y ΔV la diferencia de potencial, o bien

$$i = g * \Delta V$$

con $g \equiv \frac{1}{R}$ la conductancia. Aplicando la ley de Ohm a la $IK^+(V_m, t)$ se tiene

$$I_{K^+} = g_{K^+} * \Delta V \quad (7.1)$$

donde el subíndice K^+ indica que se trata de la corriente de K^+ y conductancia al K^+ . Por otro lado, cada especie iónica en la célula presenta un potencial al cual su movimiento neto a través de la membrana celular es de cero ($I=0$), a pesar de la presencia de canales abiertos que permitirían su paso. Este potencial al que se denomina de equilibrio, es obtenido con la ecuación de Nernst (Hille, 2001), para el caso del K^+ el potencial de equilibrio lo representaremos como V_{K^+} . Por lo anterior, cuando $V_m = V_{K^+}$ la $IK^+=0$ y cualquier valor de V_m diferente de V_{K^+} producirá movimiento de K^+ a través de la membrana o corriente de potasio IK^+ cuando los canales de K^+ se encuentren abiertos, podemos expresar esta diferencia de potencial como:

$$\Delta V = (V_m - V_{K^+})$$

Sustituyendo ΔV en la ecuación 7.1

$$I_{K^+}(V_m, t) = g_{K^+}(V_m, t) * (V_m - V_{K^+}) \quad (7.2)$$

donde se destaca explícitamente la IK^+ y la g_{K^+} son funciones del tiempo y de V_m . De la ecuación 7.2 puedes observar que el problema de encontrar la función que describa $IK^+(V_m, t)$ se reduce al problema de encontrar una función de la $g_{K^+}(V_m, t)$.

De la Figura 7.2a se puede observar que la IK^+ y de V_m y posteriormente se torna independiente del tiempo cuando alcanza su valor máximo estacionario (indicado por los asteriscos); o sea, $IK^+ \rightarrow IK^+(V_m)$ cuando $t \rightarrow \infty$. Por lo anterior, si tomamos el límite cuando $t \rightarrow \infty$ en la ecuación 7.2 se tiene

$$\lim_{t \rightarrow t_o} I_{K^+}(V_m, t) = \lim_{t \rightarrow t_o} g_{K^+}(V_m, t) * (V_m - V_{K^+})$$

$$I_{K^+}(V_m) = g_{K^+}(V_m) * (V_m - V_{K^+}) \quad (7.3)$$

La ecuación 7.3 indica que es posible tener la $g_{K^+}(V_m)$ de la medición de la $IK^+(V_m)$ máxima estacionaria para cada V_m en la zona de asteriscos de la Figura 7.2a y cuya gráfica se muestra en la Figura 7.2b. Empleando la ecuación 7.3 se puede obtener la $g_{K^+}(V_m)$

$$g_{K^+}(V_m) = \frac{I_{K^+}(V_m)}{(V_m - V_{K^+})} \quad (7.4)$$

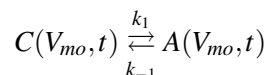
donde $I_{K^+}(V_m)$ representa la IK^+ máxima estacionaria dependiente del V_m pero independiente del tiempo. La gráfica de la $g_{K^+}(V_m)$ independiente del tiempo se muestra en la Figura 7.2c. Para la obtención de la función $g_{K^+}(V_m)$ es común ajustar la función de Boltzmann a los datos experimentales como se indica con la curva suave en la Figura 7.2c. (Hille, 2001). La función obtenida es

$$g_{K^+}(V_m) = \frac{g_{K^+max}}{(1 + e^{\frac{V_{50} - V_m}{s}})} \quad (7.5)$$

donde $g_{K^+max} = 25.53 \text{ nS}$ es la conductancia máxima de los canales de K^+ , $V_{50} = -14.58 \text{ mV}$ (potencial de membrana V_m al cual se tiene la mitad de la conductancia máxima y $S = 8.299 \text{ mV}$ (determina la pendiente de la curva sigmoide). Una vez obtenida la función de la $g_{K^+}(V_m)$ con la ecuación 7.5 se puede obtener $IK^+(V_m)$ como lo indica la ecuación 7.4, en otras palabras, has obtenido la función que describe la IK^+ estacionaria en función de V_m . Sin embargo, aún queda por determinar la dependencia del tiempo de IK^+ , o sea, la cinética de la corriente.

La cinética de las corrientes iónicas transmembranales se modela empleando la teoría cinética de las reacciones químicas. El lenguaje que se empleará es el del número de canales abiertos por el V_m más bien que el de conductancia.

Los canales iónicos pueden encontrarse en los estados cerrado o abierto. El paso en el tiempo del estado cerrado al abierto o del estado abierto al cerrado se describe como un proceso que sigue una cinética de primer orden. Imagina que en una célula el número de canales de K^+ en estado cerrado y abierto son C y A respectivamente, entonces podemos expresar lo siguiente



esto es, suponemos que los canales iónicos sufren una transición de estados siguiendo una cinética de primer orden, en donde k_1 es la constante de velocidad de la transición del estado

cerrado al abierto y k_{-1} de la transición del estado abierto al estado cerrado. Puedes ahora expresar el cambio en el tiempo del número de canales en estado abierto como

$$\frac{dA(V_{mo},t)}{dt} = C(V_{mo},t) * k_1 - A(V_{mo},t) * k_{-1} \quad (7.6)$$

Nota que A y C en la ecuación 7.6 son función únicamente del tiempo ya que V_m es constante ($V_m=V_{mo}$) con la técnica de fijación del voltaje. Por otro lado, se sabe que la suma de los canales en estado abierto más el número de canales en estado cerrado es igual al número total de canales totales en la célula, o sea

$$C(V_{mo},t) + A(V_{mo},t) = N_t \quad (7.7)$$

Donde N_t representa el número total de canales. La ecuación 7.7 se puede normalizar con respecto al número total de canales

$$\frac{C(V_{mo},t)}{N_t} + \frac{A(V_{mo},t)}{N_t} = 1 \quad (7.8)$$

Se puede definir

$$m(V_{mo},t) \equiv \frac{C(V_{mo},t)}{N_t} \quad (7.9)$$

$$n(V_{mo},t) \equiv \frac{A(V_{mo},t)}{N_t} \quad (7.10)$$

donde $m(V_{mo},t)$ y $n(V_{mo},t)$ representan las fracciones de canales en estado cerrado y en estado abierto respectivamente. Sustituyendo las expresiones 7.9 y 7.10 en la ecuación 7.8 resulta

$$m(V_{mo},t) + n(V_{mo},t) = 1 \quad (7.11)$$

Es conveniente expresar como cambia la fracción de canales en estado abierto (o cerrado) con respecto al tiempo en lugar del cambio en el número de canales abiertos $A(V_{mo},t)$; por lo cual modificamos la ecuación 7.6 dividiendo en ambos lados por el término constante N_t

$$\frac{d(\frac{A(V_{mo},t)}{N_t})}{dt} = (\frac{C(V_{mo},t)}{N_t})k_1 - (\frac{A(V_{mo},t)}{N_t})k_{-1} \quad (7.12)$$

dado que N_t es un término constante fue posible introducirlo en la diferencial de $A(V_{mo},t)$. Ahora se puede sustituir en la ecuación 7.12 de acuerdo a las definiciones de $m(V_{mo},t)$ y $n(V_{mo},t)$ (expresiones 7.9 y 7.10)

$$\frac{dn(V_{mo},t)}{dt} = m(V_{mo},t)k_1 - n(V_{mo},t)k_{-1} \quad (7.13)$$

Es costumbre designar a k_1 como α y a k_{-1} como β , además, de la ecuación 7.11 se tiene $m(V_{mo},t) = 1 - n(V_{mo},t)$, sustituyendo todo esto en la ecuación 7.13 quedando finalmente

$$\frac{dn(V_{mo}, t)}{dt} = (1 - n(V_{mo}, t))\alpha - n(V_{mo}, t)\beta \quad (7.14)$$

La solución de la ecuación diferencial 7.14 daría $n(V_{mo}, t)$ o como cambia la fracción de canales abiertos con respecto al tiempo y al potencial de membrana V_m . La dependencia de n del V_m no es clara en este momento, se detallará más adelante. Además de obtener la solución de la ecuación 7.14, es indispensable modificarla para que quede en términos de datos experimentales como los mostrados en la Figura 7.2a; observando los trazos de la IK^+ notarás que para cada valor de V_m las corrientes alcanzan un valor constante (indicado por los asteriscos) al final de los pulsos de fijación del voltaje, lo que indicaría que la fracción de canales abiertos $n(V_{mo}, t)$ por el cambio de V_m al valor de V_{mo} tiende a un valor constante (al que se denominará n_∞) con respecto al tiempo, por lo cual, cuando $t \rightarrow \infty$, $n(V_{mo}, t) \rightarrow n_\infty(V_{mo}, t)$ y la ecuación 7.14 se transforma cuando $t \rightarrow \infty$ en

$$\frac{dn_\infty(V_{mo})}{dt} = (1 - n_\infty(V_{mo}))\alpha - n_\infty(V_{mo})\beta = 0$$

la igualdad a cero se cumple ya que en $n_\infty(V_{mo}, t)$ es un término constante, despejando $n_\infty(V_{mo})$ se tiene

$$n_\infty(V_{mo}) = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \quad (7.15)$$

donde $n_\infty(V_{mo})$ representa la fracción de canales abiertos en el estado estable para un potencial de membrana $V_m = V_{mo}$ determinado; esto es, cuando la IK^+ alcanza su valor estacionario para un cierto valor de V_{mo} .

La ecuación 7.15 se reescribe como

$$\frac{n_\infty(V_{mo})}{\alpha} = \frac{1}{\alpha + \beta} \equiv \tau \quad (7.16)$$

donde se define τ con unidades de s ya que $1/(\alpha + \beta)$ tiene unidades de s^{-1} , y de la ecuación 7.16 se tiene

$$\alpha = \frac{n_\infty(V_{mo})}{\tau} \quad (7.17)$$

Observa que de la ecuación 7.15 se puede despejar β y sustituir α de acuerdo a la ecuación 7.17 obteniendo

$$\beta = \frac{1 - n_\infty(V_{mo})}{\tau} \quad (7.18)$$

Dado que $n_\infty(V_{mo})$ depende únicamente del potencial de membrana V_m , entonces las ecuaciones 7.17 y 7.18 indican que las constantes de velocidad α y β dependen del voltaje; o sea, para cada potencial de membrana V_m se tendrán valores diferentes de las constantes de velocidad de apertura y cierre de los canales iónicos. Asimismo, la constante τ depende de V_m como indica la ecuación 7.16. Por lo anterior es correcta la siguiente notación: $\alpha(V_{mo}, t)$, $\beta(V_{mo}, t)$ y $\tau(V_{mo}, t)$.

Sustituyendo α y β como indican las ecuaciones 7.17 y 7.18 respectivamente en la ecuación 7.14 se tiene

$$\frac{dn(V_{mo}, t)}{dt} = \frac{n_\infty(V_{mo}) - n(V_{mo}, t)}{\tau} \quad (7.19)$$

Acomodando términos en la ecuación 7.19 se obtiene la ecuación 7.20 que es una ecuación diferencial lineal de primer orden no homogénea

$$\frac{dn(V_{mo},t)}{dt} + \frac{n(V_{mo},t)}{\tau} = \frac{n_{\infty}(V_{mo})}{\tau} \quad (7.20)$$

La solución de la ecuación diferencial 7.20 es sencilla y se describe a continuación

$$\begin{aligned} n(e^{\int \frac{1}{\tau} dt}) &= \int \frac{n_{\infty}}{\tau} e^{\int \frac{1}{\tau} dt} dt + k, \\ n(e^{\frac{t}{\tau}}) &= \left(\int \frac{n_{\infty}}{\tau} \right) e^{\frac{t}{\tau}} dt + k \\ n(e^{\frac{t}{\tau}}) &= \frac{n_{\infty}}{\tau} (\tau) e^{\frac{t}{\tau}} + k, \end{aligned}$$

$$n = n_{\infty} + k(e^{\frac{t}{\tau}}) \quad (7.21)$$

Ahora, si supones que $n(V_{mo},t) = 0$ para $t = 0$, lo cual es razonable ya que durante los experimentos de Fijación del Voltaje se parte de un potencial inicial (potencial de mantenimiento V_h , ver Figura 7.2a parte superior) en el cual no se encuentran activos o abiertos los canales, o sea $n(V_h, 0) = n(V_{mo}, 0) = 0$ para $t = 0$ donde inicia el pulso de fijación del voltaje. Con las condiciones iniciales la ecuación 7.21 queda

$$\begin{aligned} n(V_{mo}, 0) &= n_{\infty}(V_{mo}) + k, \\ k &= -n_{\infty}(V_{mo}) \end{aligned}$$

Sustituyendo el valor de k en la ecuación 7.21 finalmente se tiene la solución

$$n(V_{mo}, t) = n_{\infty} - n_{\infty}(V_{mo})(e^{-\frac{t}{\tau}(V_{mo})})$$

$$n(V_{mo}, t) = n_{\infty}(V_{mo})(1 - e^{-\frac{t}{\tau}(V_{mo})}) \quad (7.22)$$

La ecuación 7.22 proporciona la fracción de canales abiertos $n(V_m, t)$ en función de V_m y del tiempo, el término dependiente del tiempo está indicado por la función exponencial y la dependencia de V_m por el factor $n_{\infty}(V_m)$. Observa que para $t = 0$ el término exponencial vale 1 y $n(V_m, t) = 0$; y cuando t tiende a infinito, $n(V_m, t)$ tiende a $n_{\infty}(V_m)$. Es necesario recalcar que $n_{\infty}(V_m)$ es función del voltaje o potencial de membrana e indica la fracción de canales abiertos en el estado estacionario y su valor fluctúa entre $0 \leq n_{\infty} \leq 1$, correspondiendo el valor de 0 cuando no se ha cambiado el V_m lo suficiente (estímulo subumbral) para iniciar la apertura de los canales y el valor de 1 cuando se ha cambiado el V_m lo suficiente para abrir todos los canales (estímulo supraumbral).

En la práctica, en lugar de emplear la solución dada en la ecuación 7.22 se utiliza la ecuación 7.23, en donde la función exponencial se ha elevado a la potencia x . El valor de x se determina experimentalmente como se comenta más adelante.

$$n(V_m, t) = n_{\infty}(V_m)(1 - e^{-\frac{t}{\tau}(V_m)})^x \quad (7.23)$$

¿Cómo interpretas la solución de la ecuación 7.23? En el modelo cinético implícitamente se estaba suponiendo la transición de una región del canal tal que pasará del estado cerrado al estado abierto y por eso se obtuvo la solución de la ecuación 7.22; sin embargo, en el canal iónico pueden existir otras regiones que simultáneamente tengan que sufrir tal transición para que el canal cambie al estado abierto. Por otro lado, la variable n representa la fracción de canales abiertos, o sea, la relación (número de canales abiertos)/(número total de canales) por lo que n también se puede interpretar como la probabilidad en el tiempo de encontrar al canal en el estado abierto. Si supones

que x regiones de un canal iónico tienen que sufrir una transición para que el canal pase al estado abierto y que cada región tiene la misma probabilidad independiente, entonces para obtener la probabilidad de apertura del canal en el tiempo tendrías que elevar a la potencia x la solución de la ecuación 7.22 tal como se expresa en la ecuación 7.23, ya que el término exponencial proporciona la probabilidad en el tiempo de la transición de una región y se tendría que multiplicar x veces para la probabilidad total de x regiones con igual probabilidad independiente.

Ahora se tiene el problema de cómo determinar el valor de $n_{\infty}(V_m)$ a partir de datos experimentales. Como $n_{\infty}(V_m)$ representa la fracción de canales de K^+ abiertos cuando la IK^+ alcanza su valor estacionario, entonces se puede emplear los datos de la Figura 7.2c, los cuales fueron obtenidos cuando la corriente IK^+ alcanzaba su valor estacionario independiente del tiempo. Suponiendo que un canal iónico cuando se abre presenta una conductancia unitaria g_i cuya magnitud es la misma para todos los canales de una población de canales iónicos, suposición correcta como se ha observado en experimentos donde se mide la corriente de un solo canal iónico con la técnica de Fijación del Voltaje *Patch – Clamp* (Sakmann y Neher, 2009), entonces en el estado estacionario de IK^+ se tiene

$$g_{K^+}(V_m) = \sum_{i=1}^A (g_{K^+i}) = A(g_{K^+i}) \quad (7.24)$$

donde A representa el número de canales abiertos por el voltaje de la membrana V_m que produce la corriente IK^+ estacionaria y g_{K^+i} la conductancia unitaria constante de la población de canales de K^+ . La igualdad de la ecuación 7.24 se cumple ya que la sumatoria es igual

$$g_{K^+1} + g_{K^+2} + \dots + g_{K^+A} = A(g_{K^+i})$$

con

$$g_{K^+1} = g_{K^+2} = \dots = g_{K^+A} = g_{K^+i}$$

De la ecuación 7.24 se puede obtener la conductancia máxima (g_{K^+max}) cuando todos los canales de K^+ se encuentran abiertos, o sea

$$g_{K^+max} = N_t(g_{K^+i}) \quad (7.25)$$

dividiendo las expresiones 7.24 y 7.25

$$\frac{g_{K^+}(V_m)}{g_{K^+max}} = \frac{A}{N_t} = n_{\infty}(V_m) \quad (7.26)$$

Con $n_{\infty}(V_m)$ la fracción de canales abiertos al potencial de membrana V_m cuando IK^+ alcanza su valor estacionario como ya se ha comentado. La relación $\frac{g_{K^+}(V_m)}{g_{K^+max}}$ la puedes obtener de la ecuación 7.5

$$n_{\infty}(V_m) = \frac{g_{K^+}(V_m)}{g_{K^+max}} = \frac{1}{1 + (e^{\frac{(V_{50}-V_m)}{s}})} \quad (7.27)$$

la ecuación anterior proporciona la función $n_{\infty}(V_m)$. La gráfica de la función $n_{\infty}(V_m)$ con respecto al voltaje V_m se muestra en la Figura 7.3 cuyo valor fluctúa entre $0 \leq n_{\infty}(V_m) \leq 1$.

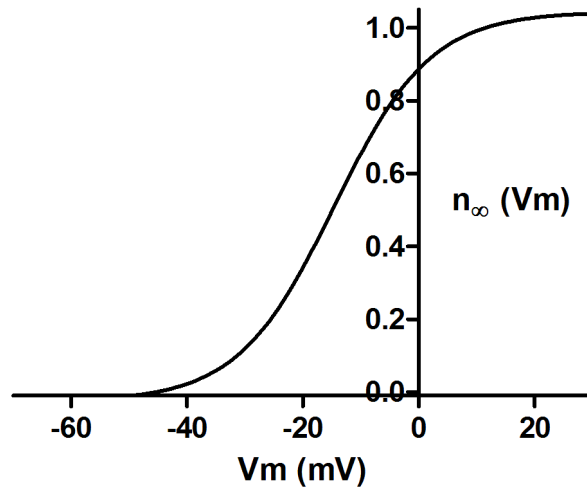


Figura 7.3: Curva sigmoide de n_{∞} vs V_m . Se obtuvo empleando la ecuación 7.27. Nota que como n_{∞} cambia con el potencial de membrana V_m , con valores extremos $n = 0$ cuando todos los canales de K^+ están cerrados y $n = 1$ cuando todos los canales de K^+ están abiertos.

Finalmente, se necesita obtener la dependencia de τ con respecto al V_m para una solución completa de la ecuación 7.23. Los trazos de corriente mostrados en la Figura 7.2a no presentan la misma constante de tiempo τ , cambia con el V_m (Hille, 2001) como lo expresa la ecuación 7.16. La obtención de $\tau(V_m)$ se logra ajustando la función exponencial de la ecuación 7.23 al curso temporal de la corriente IK^+ , la justificación es la siguiente:

La conductancia dependiente del tiempo y del V_m sería igual a la fracción de canales abiertos $n(V_m, t)$ por la conductancia máxima al K^+ (Johnston y Miao-Sin Wu, 1995), o sea

$$g_{K^+}(V_m, t) = g_{K^+max}(n(V_m, t)) \quad (7.28)$$

por lo que (ver ecuación 7.2)

$$I_{K^+}(V_m, t) = g_{K^+}(V_m, t)(V_m - V_K) = g_{K^+max}(n(V_m, t))(V_m - V_K) \quad (7.29)$$

En la ecuación 7.29 observa que las únicas variables dinámicas son IK^+ y n , por lo cual ambas deben seguir el mismo curso temporal de tipo exponencial (ecuación 7.23), al ajustar la función exponencial a los trazos de las corrientes de K^+ (Figura 7.2a) se obtiene a su vez las constantes de tiempo con respecto al V_m para el curso temporal exponencial de $n(V_m, t)$. En la Figura 7.4 se grafica los valores de las constantes de tiempo obtenidas de cada trazo de corriente IK^+ (Figura 7.2a) contra el potencial de membrana V_m . A los puntos de la gráfica se les ajustó una función exponencial para obtener una función empírica para $\tau(V_m)$ como sigue

$$\tau(V_m) = (12.4 - 9.824)e^{-\frac{V_m}{15.4}ms} + 9.824 \text{ ms} \quad (7.30)$$

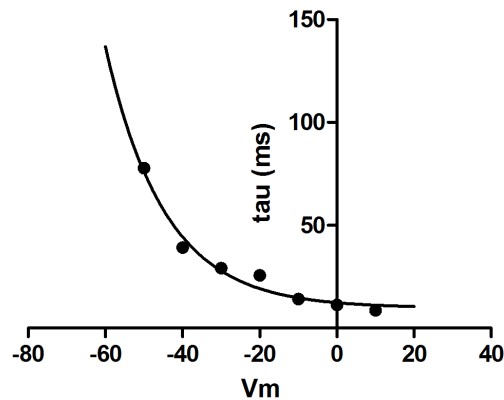


Figura 7.4: Gráfica de la constante de tiempo contra V_m . Las constantes de tiempo se obtuvieron al ajustar la función exponencial de la ecuación 7.23 a los trazos de IK^+ mostradas en la Figura 7.2a. El valor de la potencia x fue 1.

Finalmente, se obtiene la ecuación que describe la IK^+ de manera dependiente del tiempo y del potencial de membrana V_m al sustituir la ecuación 7.23 en la ecuación 7.29, o sea

$$I_{K^+}(V_m, t) = g_{K^+max}(n_{\infty}(V_m))(1 - e^{-\frac{t}{\tau}(V_m)})^x(V_m - V_K) \quad (7.31)$$

En la Figura 7.5 se muestran los trazos de la corriente IK^+ obtenidos con la ecuación 7.31 cuando se aplica el mismo protocolo de estimulación que el mostrado en la Figura 7.2a, como se puede apreciar, reproduce los datos experimentales. Esto es, se obtiene una corriente IK^+ que depende del voltaje y del tiempo, con una cinética y magnitud máxima estacionaria similar a los trazos de corriente IK^+ mostrados en la Figura 7.2a.

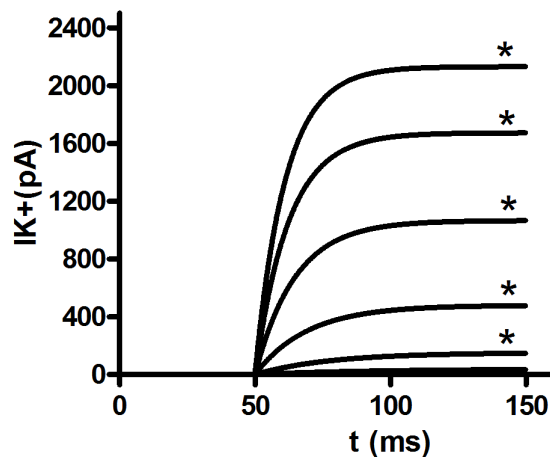


Figura 7.5: Corriente de K^+ simuladas con la ecuación 7.31. El protocolo de estimulación fue igual al mostrado en la Figura 7.2a $n_{\infty}(V_m)$ se obtuvo de la ecuación 7.27, $\tau(V_m)$ se obtuvo de la ecuación 7.30. Nota la similitud del curso temporal y magnitud con los registros de la Figura 7.2a.

Por otro lado, como se comentó, las constantes de velocidad para la transición de los canales del estado cerrado al estado abierto y del estado abierto al cerrado, dependen del potencial V_m , ahora estamos en condiciones de obtener las constantes de velocidad como funciones del V_m . De las ecuaciones 7.17, 7.18, 7.27 y 7.30 cambiando V_{mo} por V_m (ya que V_{mo} es cualquier valor que toma V_m durante los experimentos de fijación del voltaje) se tiene

$$\alpha = \frac{n_{\infty}(V_m)}{\tau(V_m)} = \frac{\frac{1}{1+e^{\frac{(V_{50}-V_m)}{s}}}}{(12.4 - 9.824)e^{-\frac{V_m}{15.4}} + 9.824} \quad (7.32)$$

$$\beta = \frac{(1) - n_{\infty}(V_m)}{\tau(V_m)} = \frac{1 + \frac{1}{1+e^{\frac{(V_{50}-V_m)}{s}}}}{(12.4 - 9.824)e^{-\frac{V_m}{15.4}} + 9.824} \quad (7.33)$$

con $V_{50} = -14.58$ mV y $s = 8.299$ mV como ya se indicó.

La teoría cinética de los canales iónicos es ampliamente utilizada para modelar las corrientes iónicas transmembranales y el comportamiento de los canales iónicos. El modelado de las corrientes iónicas es indispensable cuando se trata de reconstruir la actividad eléctrica de las células o potenciales de acción; por ejemplo, si trataras de reconstruir la actividad eléctrica de las células autoexcitables del nodo sinoauricular (nodo SA) del corazón, tendrías que partir de datos experimentales de fijación del voltaje de cada una de las corrientes iónicas mediadas por las diferentes poblaciones de canales iónicos que se encuentran en las células del nodo SA. Posteriormente, obtener los modelos matemáticos de cada una de las corrientes empleando la técnica que se acaba de describir para la corriente IK^+ , y finalmente reconstruir los potenciales de acción de las células del nodo SA mediante técnicas de cómputo. Para este propósito es indispensable obtener la ecuación que relacione la corriente iónica con el cambio del potencial de membrana V_m en una célula; y se puede partir de lo siguiente:

Cuando una célula excitable dispara un potencial de acción existen corrientes iónicas transmembranales a través de los canales iónicos; pero además, debido al comportamiento de la membrana celular como un capacitor, también se produce la corriente capacitiva (Hille, 2001).

$$I_C = C_m \frac{d(V_m)}{dt} \quad (7.34)$$

C_m indica la capacitancia de la membrana celular. Durante el desarrollo de un potencial de acción la corriente total de la membrana (corriente capacitiva y corriente iónica) es de cero, o sea

$$I_C + \sum_{i=0}^j I_i = 0 \quad (7.35)$$

La suma indica todas las corrientes iónicas I_i que participa en el desarrollo de un potencial de acción, sustituyendo la ecuación 7.34 en 7.35 y acomodando términos, se tiene

$$\frac{dV_m}{dt} = -\frac{1}{C_m} \left(\sum_{i=0}^j I_i \right) \quad (7.36)$$

con la solución de la ecuación 7.36 se obtiene $V_m(t)$ el cambio del potencial de membrana V_m en el tiempo. La ecuación 7.36 también indica que sólo se necesita conocer las funciones que describen las diferentes corrientes iónicas que producen el potencial de acción.

En el caso de las células cardiacas del nodo SA, a la fecha se han encontrado las siguientes corrientes I_i mediadas por sus respectivas poblaciones de canales iónicos

$$\sum_{i=1}^8 I_i = I_{Kr} + I_{Ks} + I_f + I_{caL} + I_{caT} + I_{to} + I_{Na} + I_{NaK} \quad (7.37)$$

Es posible resolver la ecuación diferencial 7.36 obteniendo $V_m(t)$ ya que se cuenta con los modelos matemáticos de cada una de las corriente iónicas I_i dependiente del voltaje V_m y del tiempo, en donde la Cinética Química ha sido fundamental para la construcción de tales modelos. A continuación se describe la simulación de los potenciales de acción de las células del nodo SA empleando las ecuaciones 7.36 y 7.37.

7.2 Modelo computacional de células del nodo sinoauricular (SA) del corazón

El modelado computacional de los canales iónicos se ha desarrollado extensamente en diferentes tipos de células excitables, como son las células beta del páncreas, neuronas, células del músculo cardiaco, etc. Esta sección se enfoca en las no menos importantes células del nodo sinoauricular conocidas como el marcapasos natural del corazón. El nodo sinoauricular del corazón tiene la importante función de marcar el paso o la frecuencia del latido del corazón. Esta frecuencia es indispensable para la correcta perfusión de sangre a todos los órganos. Pero, aunque al nodo se le conoce como el marcapasos, sí tiene influencia regulatoria del sistema nervioso autónomo, el endocrino y el hemodinámico, obligándolo a subir o bajar la frecuencia cardiaca según sean las necesidades.

El comportamiento marcapasos de la célula SA proviene de la capacidad de la membrana celular de dejar pasar iones hacia adentro y fuera de la célula, generando cambios bruscos en su potencial membrana celular conocido como potencial de acción (PA). El PA se transmite a todo el tejido cardiaco y es el causante de la contracción ordenada de cada una de sus células permitiendo el bombeo del volumen sanguíneo. El entendimiento cada vez mayor de los fenómenos bioeléctricos a nivel celular y la obtención de datos experimentales permiten la simulación cada vez más precisa del potencial de acción de las células del nodo SA.

Los modelos computacionales del comportamiento electroquímico en la membrana de la célula marcapasos requieren del conocimiento de la existencia de diversos canales destinados al paso de iones (Ca^{2+} , Na^+ y K^+), así como de los intercambiadores iónicos ($Na^+ - K^+$ y $K^+ - Ca^{2+}$) y por último, de los depósitos intracelulares de Ca^{2+} (Castellanos y col., 1997; Maltsev y Lakatta, 2009). Todos actúan en forma sincronizada para generar un desbalance de cargas entre el interior y el exterior celular, y por consiguiente desarrollan un potencial a través de la membrana celular dependiente del tiempo conocido como el potencial de acción de una célula del nodo sinoauricular (Figura 7.6).

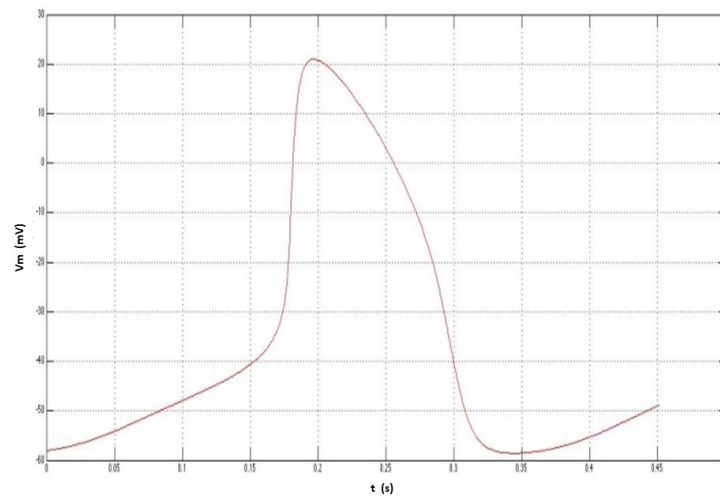


Figura 7.6: Potencial de acción de una célula del nodo senoauricular del corazón. Simulación según el modelo computacional de Severi y *col.* (2012).

En el caso de la célula marcapasos del nodo SA, se sabe de la existencia de distintos neurotransmisores que modifican las propiedades electroquímicas de algunos de sus canales iónicos y que finalmente modulan la frecuencia cardíaca (Castellanos y *col.*, 1997). Estos neurotransmisores modifican ya sea la conductancia del canal, o su dependencia del voltaje V_m , o modifican las constantes de tiempo de la cinética de apertura y cierre del canal iónico. Este último efecto es el que ejerce el neurotransmisor acetilcolina sobre un canal iónico particular de la célula del nodo SA, canal que deja pasar K^+ , conocido como el canal de K^+ dependiente de acetilcolina (ACh). En condiciones *in vivo* la acetilcolina es un neurotransmisor liberado por la terminal nerviosa con el objetivo de disminuir la frecuencia cardíaca.

Los canales de K^+ generan corrientes salientes que facilitan la hiperpolarización de la célula (se hace más negativo el interior celular con respecto al exterior), que para el caso de la células del nodo SA aletargan la despolarización. Dicho de otra forma, retrasan la aparición del PA teniendo como consecuencia la disminución de la frecuencia cardíaca. Existen reportes experimentales que en casos severos de muy alta concentración de acetilcolina (100 nM), se provoca el cese temporal del latido cardíaco (Castellanos y *col.*, 1997; Maltsev y Lakatta, 2009).

El modelo computacional completo del comportamiento eléctrico de la célula marcapasos es complejo, fuera de los objetivos de este capítulo. Sin embargo, para el lector interesado en abundar más sobre el tema pueden revisar tres de los modelos desarrollados más completos: Maltsev y Lakatta (2009), Scepanovic (2011) y Severi y *col.* (2012).

A manera de ejemplo de las aplicaciones de la Cinética Química a modelos computacionales que permiten reconstruir los potenciales de acción de una célula marcapasos del nodo SA, se describe únicamente el modelo matemático de una corriente muy importante en la regulación que ejerce el sistema nervioso autónomo al corazón, la corriente I_{KACH} , descrita por Danilo Scepanovic para células marcapasos (Scepanovic, 2011).

La I_{KACH} es una corriente de K^+ cuya conductancia es regulada por la concentración de ACh. El modelo matemático propuesto emplea la Ley de Ohm y se escribe de la siguiente forma:

$$I_{KACH} = a_{gate} g_{KACH,max} (V_m - V_K)$$

donde $g_{KACH,max}$ es la conductancia máxima del canal iónico, V_m es el potencial de membrana y V_K es el potencial de equilibrio del K^+ .

Así, el comportamiento temporal del canal iónico sigue una cinética de primer orden:

$$\frac{da_{gate}}{dt} = \frac{a - a_{gate,\infty} - a_{gate}}{\tau_{a,gate}}$$

$$\tau_{a,gate} = \frac{1}{\alpha + \beta}$$

$$a_{gate,\infty} = \frac{\beta}{\alpha + \beta}$$

En el caso de este modelo, α depende del voltaje y β se comporta a su vez siguiendo una cinética de primer orden. β depende de la concentración de ACh, pero no directamente, lo hace a través de los conocidos segundos mensajeros: las proteínas G. Las proteínas G se encuentran ubicadas en la región interna de la célula del nodo SA inmersas en la membrana celular cercanas a los receptores de ACh. Así, el comportamiento de α y β se definen por las siguientes ecuaciones:

$$\alpha = 17e^{0.0133(V_m + 40)}$$

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{\beta_\infty - \beta}{\beta_\tau}$$

$$\beta_\tau = \frac{\beta_{\tau a}}{[G_I]^n}$$

$$\beta_\infty = (12.32)a_{IKACH} \frac{[G_I]^n}{[G_I]^n + K_d^n}$$

donde $\beta_{\tau a}$ el escalamiento de la constante de tiempo de en $ms\ mM^3$, n es el coeficiente de Hill, $[G_I]$ es la concentración de proteína G inhibitora, a_{IKACH} es una factor de escala para la máxima, K_d es la constante de disociación de la proteína G en mM y V_m es el potencial de membrana.

Hasta aquí sólo se ha tratado el comportamiento temporal de I_{KACH} (Figura 7.7).

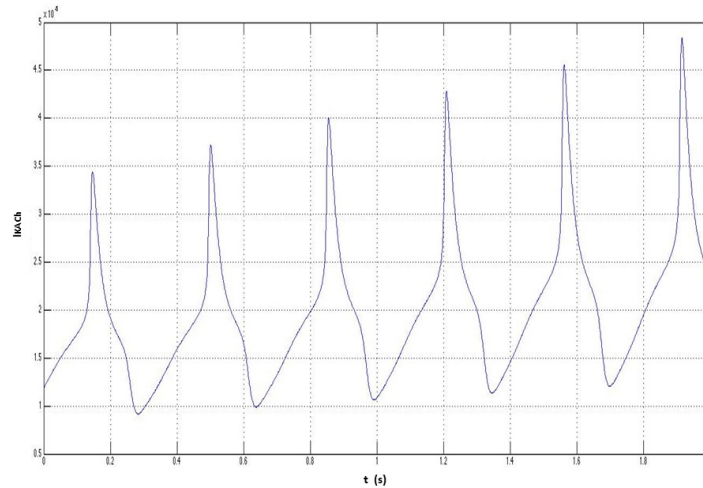


Figura 7.7: Corriente I_{KACH} durante el disparo de potenciales de acción de una célula del nodo sinoauricular del corazón. Simulación según modelo combinado de Scepanovic (2011) y Severi y col. (2012). La concentración de ACh fue 85.6 nM.

Para definir el potencial de acción es necesario proponer otra ecuación como la ecuación 7.36. Tal como se expuso anteriormente la suma de las corrientes en la membrana celular debe ser cero (ecuación 7.35); cabe hacer notar que como es una célula marcapasos no es necesario un pulso externo de estimulación.

Según el modelo empleado (Scepanovic, 2011), adicionalmente a I_{KACH} existen entre 6 y 9 corrientes iónicas más. Cabe hacer notar que como es una célula marcapasos no es necesario un pulso externo de estimulación. Por lo tanto, de la ecuación 7.36, se puede resolver para el potencial de membrana según la siguiente ecuación,

$$C_m \frac{dV_m}{dt} = -(I_{KACH} + \sum I_i)$$

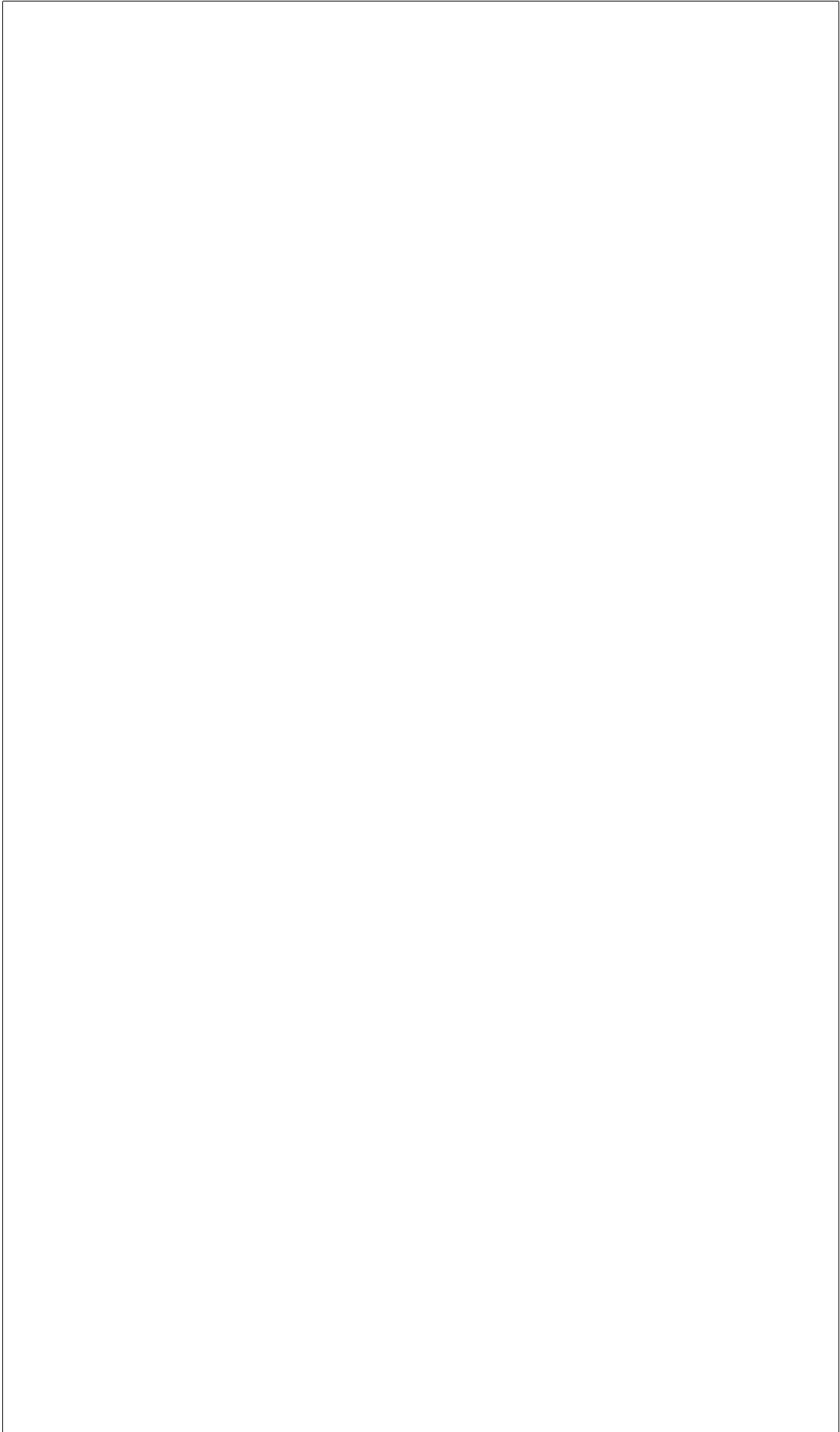
donde $\sum I_i$ son todas las demás corrientes que atraviesan la membrana celular, $C - m$ es la capacitancia de la membrana y V_m es el potencial de membrana.

$$\frac{dV_m}{dt} = -\frac{1}{C_m} * (I_{KACH} + \sum I_i)$$

donde I_i son todas las demás corrientes que atraviesan a la membrana celular (Ecuación 7.37), C_m es la capacitancia de la membrana y V_m es el potencial de membrana.

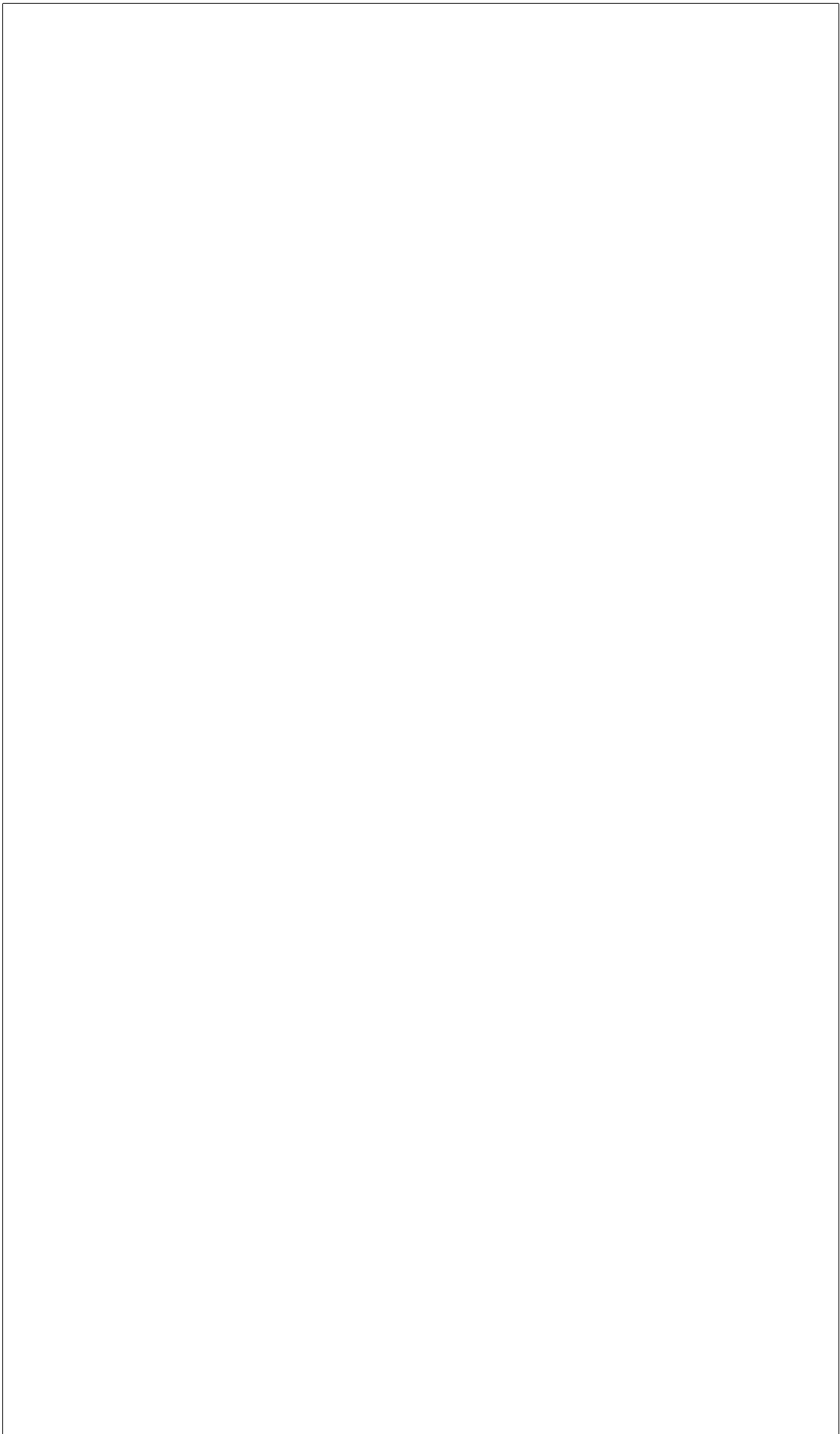
Estas ecuaciones diferenciales ordinarias se resolvieron numéricamente con un Runge Kutta de cuarto orden. Hay un paso que no está incluido que es la conversión de concentración de ACh a concentración de proteínas G inhibitoras, el modelo matemático puede revisarse en Scepanovic (2011).

El estudio de las corrientes iónicas con la técnica de Fijación del Voltaje ha sido fundamental para la comprensión de la actividad eléctrica que desarrollan las células excitables, actividad eléctrica que induce y modula las respuestas celulares. Con la técnica de Fijación del Voltaje podemos disecar cada corriente iónica y hacer un estudio detallado de ellas; sin embargo, pagamos un alto precio, no podemos saber su grado de participación o peso específico durante el desarrollo de un potencial de acción de una célula excitable. En otras palabras, desconocemos su magnitud y cinética cuando las células desarrollan su actividad eléctrica. Las técnicas de simulación resuelven este problema y no es de extrañar que con el surgimiento de la técnica de Fijación del Voltaje, simultáneamente se desarrollara el modelado de las corrientes iónicas y reconstrucción del potencial de acción. La Cinética Química ha sido una piedra angular en la construcción de los modelos matemáticos que describen las corrientes iónicas.



VIII

Respuestas a ejercicios propuestos



Problemas impares

Capítulo I

Ejercicio 1.1:

1. Temperatura, presión y la constante de velocidad cinética.
3. No, el orden de reacción depende del coeficiente al que se encuentra elevada la concentración de cada especie.
5. $r_F = \frac{1}{2} \frac{dC_F}{dt}$
7. Porque indica que el reactivo desaparece, es decir, se consume con el transcurso del tiempo.
9. $r'_A = 4r_A$
11. a) $r = k[A]^2[B]$, b) el orden global de reacción es 3, c) la disminución de A es mayor respecto a la formación de B, d) $(L/mol)^2 s^{-1}$
13. F. La que establece los parámetros de equilibrio en una reacción química es la Termodinámica. F. El orden de reacción no depende del coeficiente estequiométrico, aunque en algunos casos puede coincidir. F. La velocidad de reacción sólo depende de la constante de velocidad cinética. F. Se consume más lento porque la velocidad es menor.

Capítulo II

Ejercicio 2.1: orden de reacción: 1 $k = 0.0047 s^{-1}$

Ejercicio 2.3: a) $k = 3.0 s^{-1}$ b) $k = 9.0 s^{-1}$

Ejercicio 2.5: $k = 1.08 min^{-1}$ el orden supuesto no es correcto, éste se debe aumentar.

Ejercicio 2.7: orden de reacción: 0.05, $k = 0.97 M^{-1} min^{-1}$

Capítulo IIIEjercicio 3.1: $5.48 \times 10^6 \text{ Lmol/s}$ Ejercicio 3.3: $9.57 \times 10^3 \text{ J/mol}$ Ejercicio 3.5: $9.57 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{mol s}$ **Capítulo IV**

Ejercicio 4.1:

La ley de velocidad para B es

$$r_B = -k_1[B]^2 + k_2[B^*][B] \quad (\text{IV.1})$$

La velocidad del intermediario se expresa como

$$\frac{d[B^*]}{dt} = k_1[B]^2 - k_2[B^*][B] - k_3[B^*]$$

Con la aproximación de estado estacionario y despejando $[B^*]$, se obtiene:

$$[B^*] = \frac{k_1[B]^2}{k_2[B] + k_3} \quad (\text{IV.2})$$

Sustituyendo (IV.2) en (IV.1) se obtiene

$$\begin{aligned} & -k_1[B]^2 + k_2 \left(\frac{k_1[B]^2}{k_2[B] + k_3} \right) [B] \\ &= \frac{-k_2 k_1 [B]^3 - k_1 k_3 [B]^2 + k_1 k_2 [B]^3}{k_2 [B] + k_3} \end{aligned}$$

si $k_3 \ll k_2$, entonces la ley de velocidad de B es

$$r_B = k' [B]^2$$

Ejercicio 4.3: Mecanismo II

El desarrollo es el siguiente:

La velocidad del intermediario está dada por

$$\frac{d[\theta^*]}{dt} = k_1[Q][A] - k_2[\theta^*][P] - k_3[B][\theta^*] = 0 \quad (\text{IV.3})$$

La velocidad de Q se expresa como

$$\frac{dQ}{dt} = -k_1[Q][A] + k_2[\theta^*][P]$$

Con la aproximación de estado estacionario y despejando $[\theta^*]$, se obtiene:

$$k_1[Q][A] - [\theta^*](k_2[P] + k_3[B]) = 0$$

$$[\theta^*] = \frac{k_1[Q][A]}{k_2[P] + k_3[B]} \quad (\text{IV.4})$$

Sustituyendo (IV.4) en (IV.3):

$$\begin{aligned} -k_1[Q][A] + k_2 \left(\frac{k_1[Q][A]}{k_2[P] + k_3[B]} \right) [P] - k_3[B] \left(\frac{k_1[Q][A]}{k_2[P] + k_3[B]} \right) \\ = \frac{-k_1k_2[A][Q][P] - k_1k_3[A][B][Q] + k_1k_2[A][Q][P]}{k_2[P] + k_3[B]} \\ = \frac{-k_1k_3[A][B][Q]}{k_2[P] + k_3[B]} \end{aligned}$$

si $k_3 \ll k_2$, entonces,

$$= \frac{-k_1k_3[A][B][Q]}{k_2[P]}$$

con $k' = \frac{-k_1k_3}{k_2}$, por lo tanto, la ley de velocidad para el reactivo Q es

$$r_Q = \frac{k'[Q][B][A]}{[P]}$$

Capítulo V

Ejercicio 5.1:

En equilibrio:



Paso determinante:



$$r = k_2\theta_A[A] \quad (\text{V.3})$$

de V.1:

$$\theta_A = \frac{k_{ads}}{k_{des}}[A]\theta_* = K_A[A]\theta_* \quad (\text{V.4})$$

$$\theta_A + \theta_* = 1 \quad (\text{V.5})$$

Sustituyendo V.4 en V.5:

$$K_A[A]\theta_* + \theta_* = 1$$

$$\theta_*(K_A[A] + 1) = 1$$

$$\theta_* = \frac{1}{1 + K_A[A]} \quad (\text{V.6})$$

Sustituyendo V.6 en V.4

$$\theta_A = K_A[A] \left(\frac{1}{1 + K_A[A]} \right) = \frac{K_A[A]}{1 + K_A[A]} \quad (\text{V.7})$$

Finalmente se sustituye V.7 en V.3

$$r = k_2 \left(\frac{K_A[A]}{1 + K_A[A]} \right) [A] = \frac{k_2 K_A [A]^2}{1 + K_A [A]}$$

Ejercicio 5.3:

La clave para resolver el ejercicio es que notes que CO^* (CO adsorbido) es la especie más abundante



Adsorción molecular de O_2 Paso determinante:



\therefore

$$r = k_2 [O_2] \theta_* \quad (\text{V.10})$$

$$\theta_{CO} + \theta_* + \theta_{O_2} = 1$$

pero $\theta_{O_2} \ll \theta_{CO}$

$$\theta_{CO} + \theta_* \approx 1 \quad (\text{V.11})$$

de V.8

$$\theta_{CO} = \frac{K_{CO}[CO]}{1 + K_{CO}[CO]} \quad (\text{V.12})$$

sustituimos V.12 en V.11

$$\frac{K_{CO}[CO]}{1 + K_{CO}[CO]} + \theta_* = 1$$

$$\theta_* = 1 - \frac{K_{CO}[CO]}{1 + K_{CO}[CO]} \quad (\text{V.13})$$

sustituimos V.13 en V.10

$$r = k_2[O_2] \left(\frac{K_{CO}[CO]}{1 + K_{CO}[CO]} - 1 \right)$$

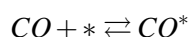
$$r = \frac{k_2 K_{CO}[O_2][CO]}{1 + K_{CO}[CO]} - k_2[O_2]$$

$$k_2 \left(\frac{K_{CO}[O_2][CO]}{1 + K_{CO}[CO]} - [O_2] \right)$$

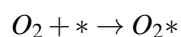
$$r = \frac{k_2[O_2]}{1 + K_{CO}[CO]}$$

El mecanismo completo puede establecerse como:

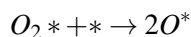
equilibrio:



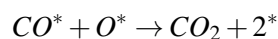
determinante:



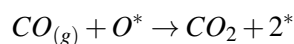
rápida:



rápida:



rápida:



Ahora resuelve considerando la posibilidad de que la adsorción disociativa de O_2 sea el paso determinante de la velocidad de reacción.

Capítulo VI

Ejercicio 6.1:

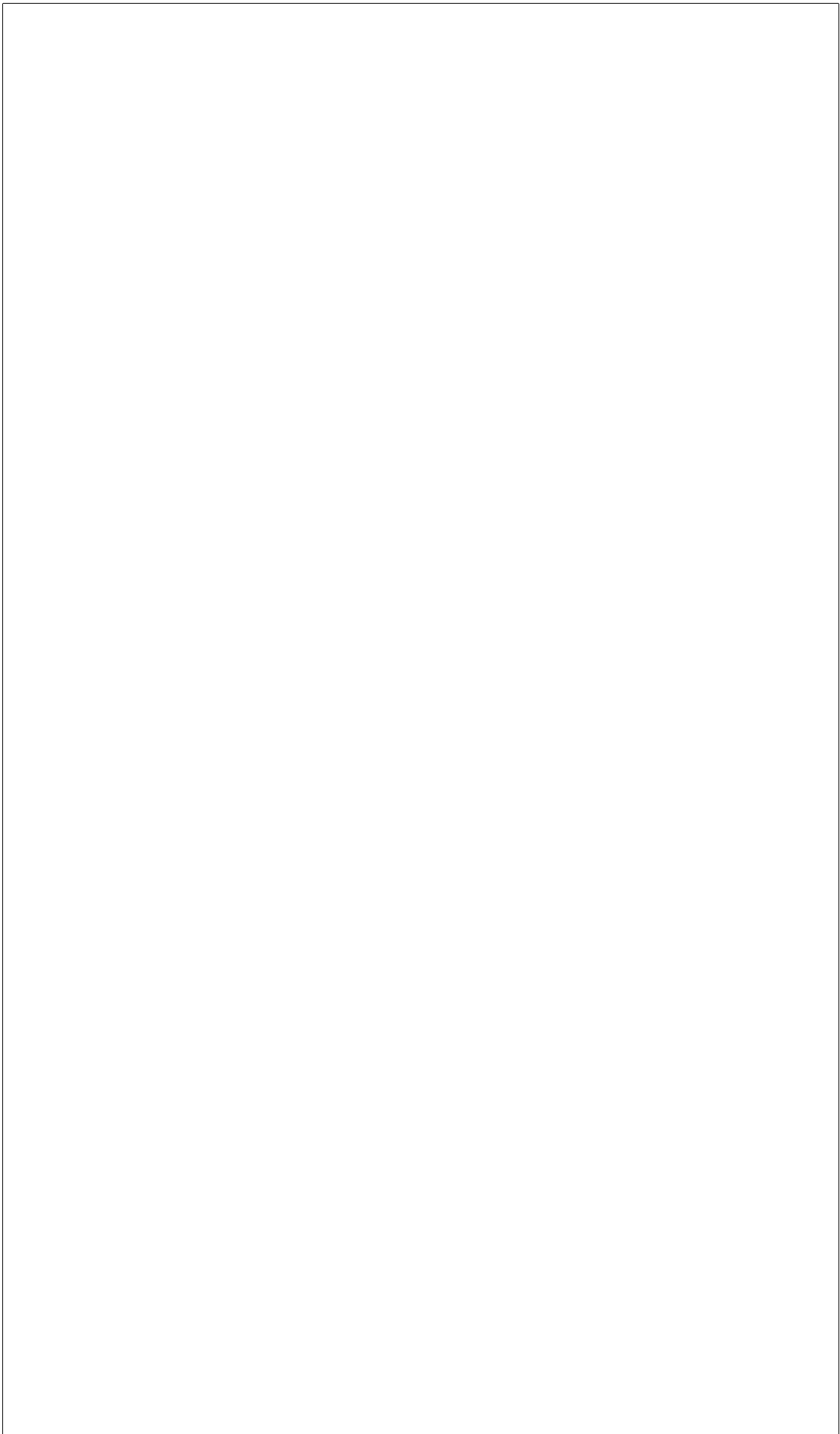
Constante de Michaelis-Menten (K_m): constante que determina la afinidad del sustrato y la enzima.

Constante catalítica (k_{cat}): constante que determina el número de moléculas de sustrato que son procesadas por el sitio activo de una enzima en una unidad de tiempo.

Eficiencia catalítica: cociente de la constante catalítica y la constante de Michaelis-Menten.

Ejercicio 6.3: a) Verdadero, b) Falso, c) Verdadero.

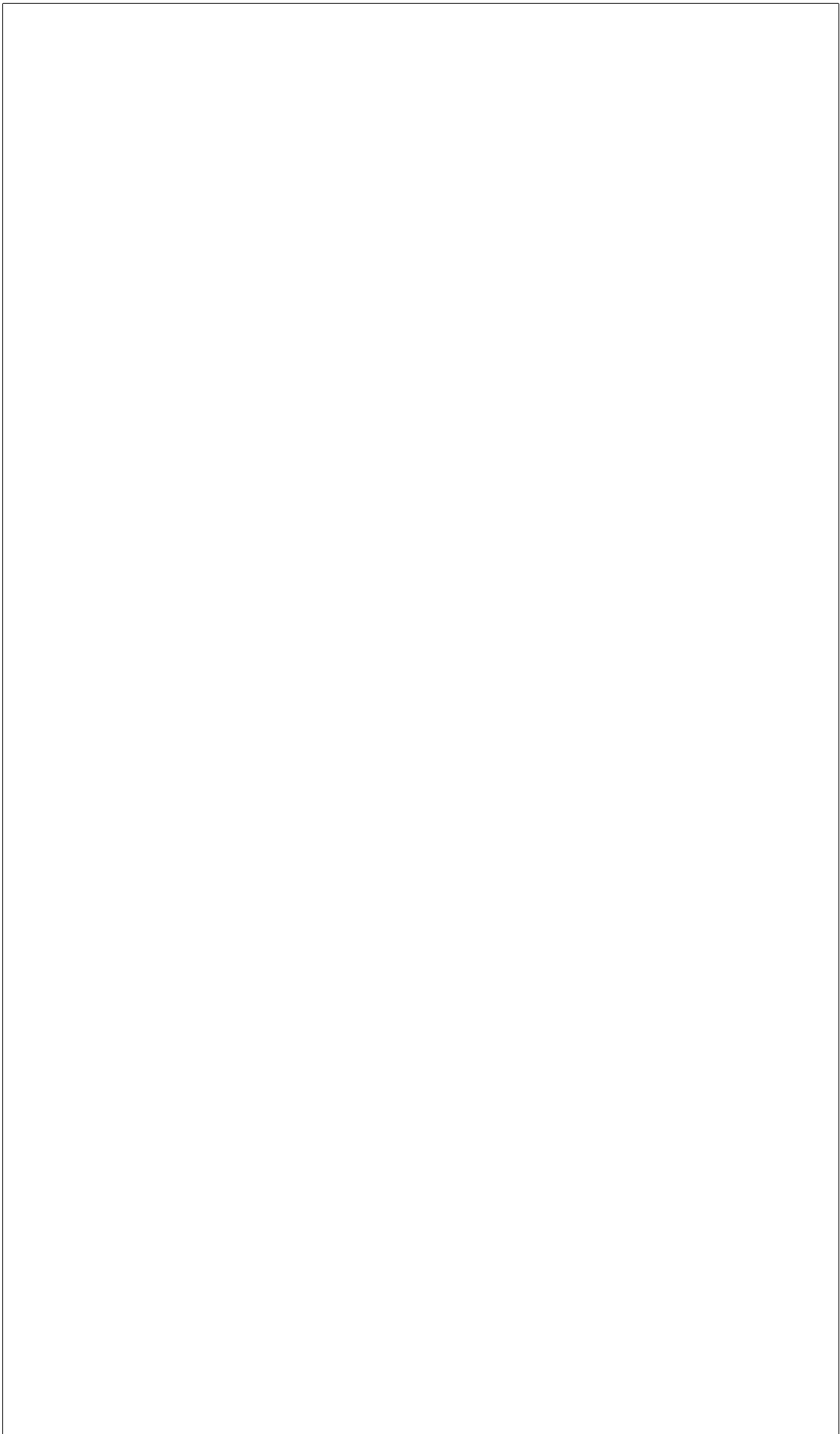
Ejercicio 6.5: Significa que, cuando el sustrato sale de la enzima como producto el tiempo es mayor que cuando entra al sitio activo de ésta.



IX

Apéndices

Apéndice A. Velocidad de reacción para volumen variable	145
Apéndice B. Propiedades de exponenciales y logaritmos	145
Apéndice C. La recta	147
Apéndice D. Integrales de la ecuación de velocidad combinada	149
Apéndice E. Conversión	152
Apéndice F. Comandos para construir una superficie de energía potencial en Mathematica	154
Apéndice G. Cálculo del número de recambio k_{cat}	158



Apéndice A. Velocidad de reacción para volumen variable

Para la reacción $aA \rightarrow bB$ en el caso de volumen variable la velocidad de reacción se define como

$$r_A = \frac{1}{a} \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} \quad (\text{A.1})$$

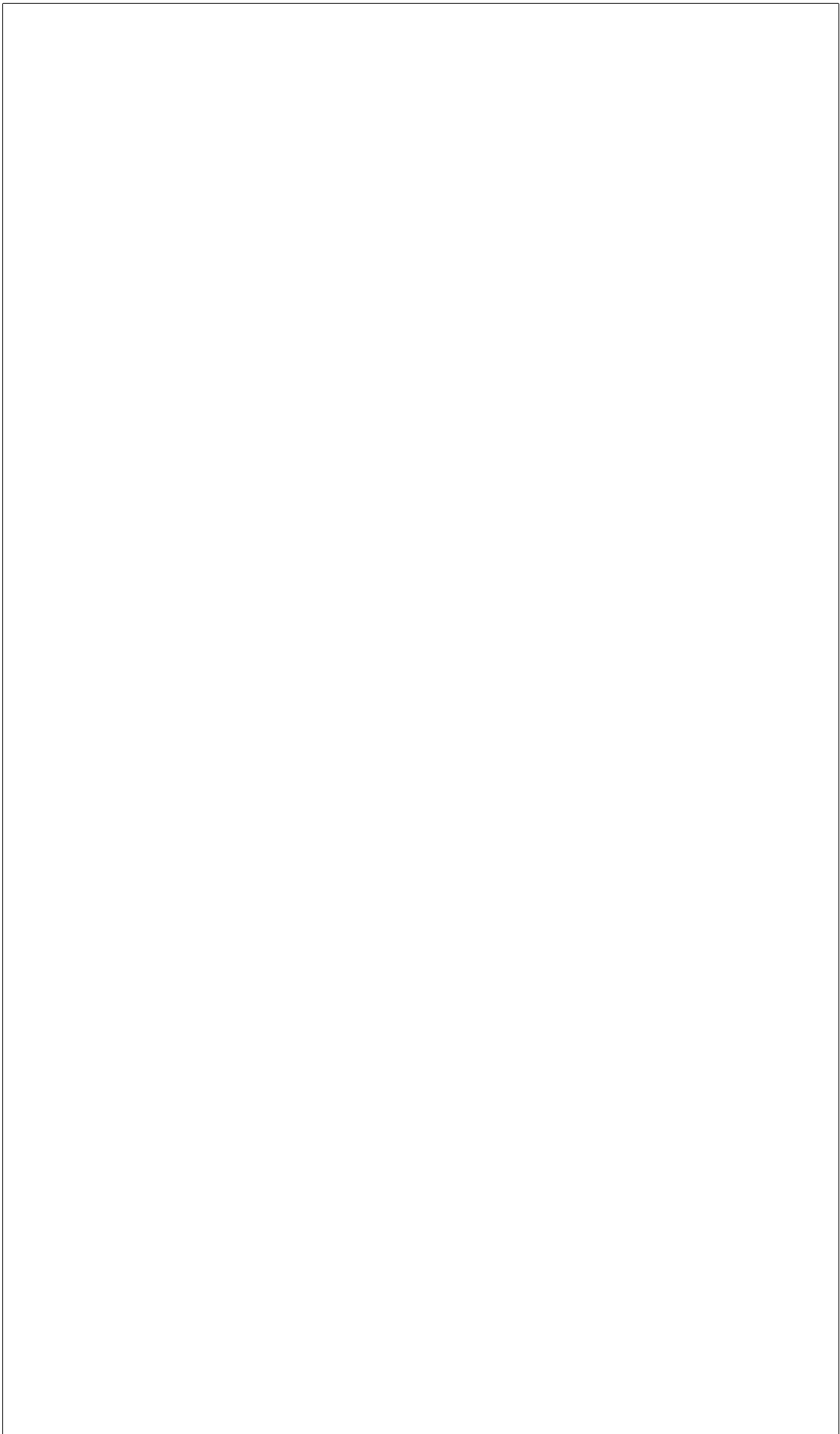
donde V es el volumen del sistema y n_A el número de moles que es el producto de la concentración por el volumen: $n_A = V[A]$. Sustituyendo el número de moles en la expresión (A.1) se obtiene

$$r_A = \frac{1}{a} \frac{1}{V} \frac{d(V[A])}{dt} \quad (\text{A.2})$$

y desarrollando la derivada del producto

$$r_A = \underbrace{\frac{[A]}{a} \frac{dV}{dt}}_{\text{variación de V}} + \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} \quad (\text{A.3})$$

Puedes notar que la expresión (A.3) incluye el término para volumen variable. Este término se utiliza para reactores de tipo tanque agitado.



Apéndice B. Propiedades de exponenciales y logaritmos

El logaritmo de un número A en una base dada r , es el exponente b al cual se debe elevar la base para obtener A , es decir

$$\log_r A = b \Leftrightarrow r^b = A$$

Los logaritmos tienen ciertas propiedades, que se presentan a continuación, considerando $A, B, r > 0$ y m cualquier número real, entonces:

- $\log_r 1 = 0$
- $\log_r(AB) = \log_r A + \log_r B$
- $\log_r A^m = (m)(\log_r A)$
- $\log_B B = 1$
- $\log_r(A/B) = \log_r A - \log_r B$
- $\log_B x = \frac{1}{\log_x B}$

Cuando la base de los logaritmos es e ($e \approx 2.7182\dots$) se dice que el logaritmo es natural (\ln), es decir, $\log_e B = \ln B$

La función exponencial es la función inversa del logaritmo, y se denota como a^x , así

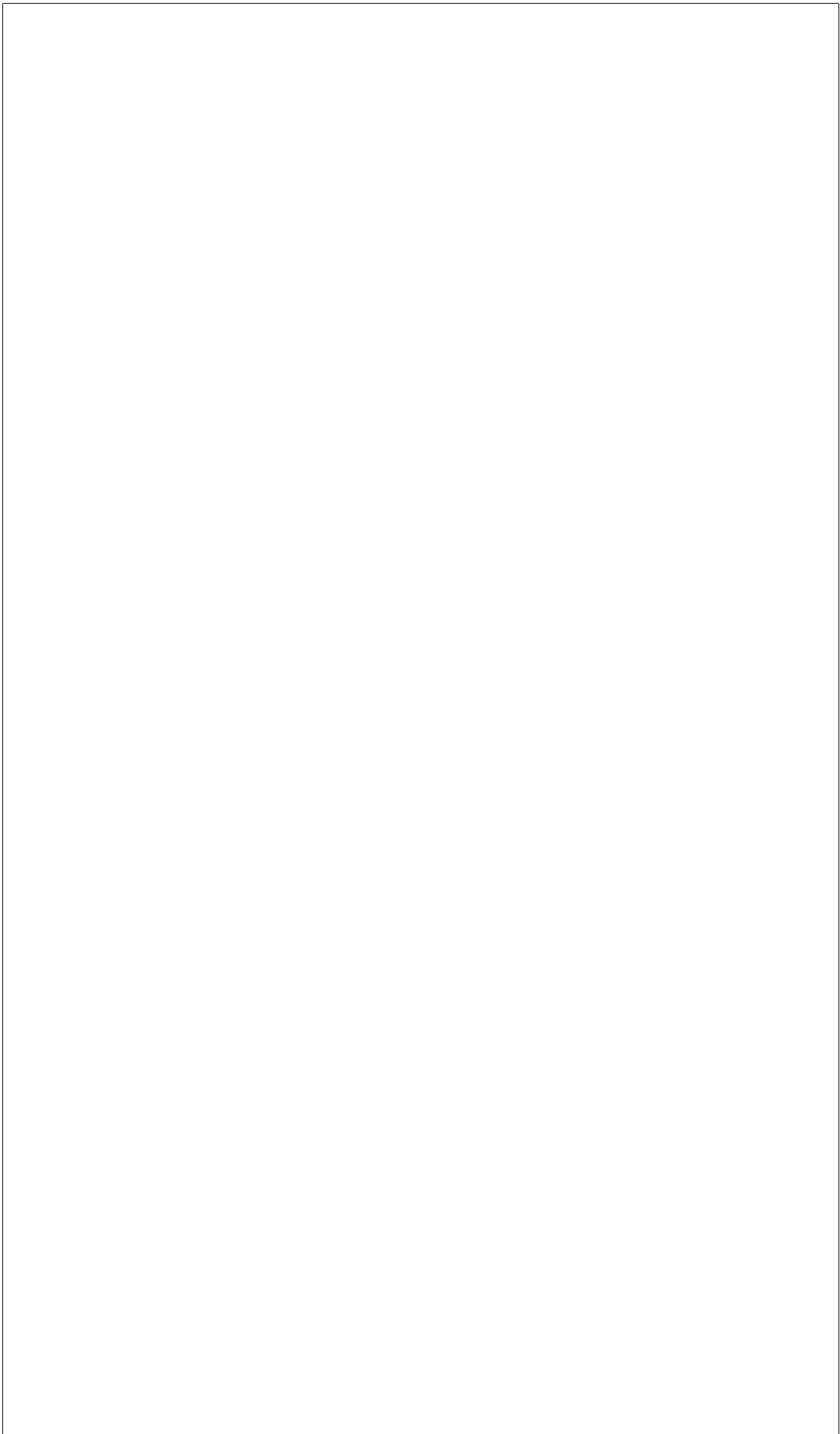
$$\log_a(a^x) = x \quad \text{y} \quad a^{\log_a(x)} = x$$

donde a es la base de la exponencial. En particular si la base es e se tiene la exponencial natural e^x . Las propiedades básicas de la exponencial se enlistan a continuación, con $a > 0$ y A, B cualesquiera números reales:

- $a^0 = 1$
- $a^{A+B} = a^A a^B$
- $a^{A-B} = a^A a^{-B}$
- $a^{-A} = \frac{1}{a^A}$

Además es importante que tengas presente el siguiente comportamiento de las funciones exponencial y logaritmo natural

- $\lim_{x \rightarrow 0} e^x = 1$
- $\lim_{x \rightarrow +\infty} e^x = +\infty$
- $\lim_{x \rightarrow 0^+} \ln x = -\infty$
- $\lim_{x \rightarrow +\infty} \ln x = +\infty$



Apéndice C. La recta

La ecuación de una recta puede ser representada de diversas maneras, a continuación se presenta la forma más útil para representar datos experimentales, conocida como *forma pendiente-ordenada al origen*.

$$y = mx + b$$

donde x es la variable independiente, y es la variable dependiente, m la pendiente y b la ordenada al origen, como se muestra en la Figura C.1.

La pendiente indica qué tan inclinada está la recta; si m es positiva entonces la recta crece de izquierda a derecha, si m es negativa entonces decrece de izquierda a derecha y si m es cero la recta es horizontal.

La ordenada al origen indica el punto donde la recta atraviesa el eje de las ordenadas ($x=0$).

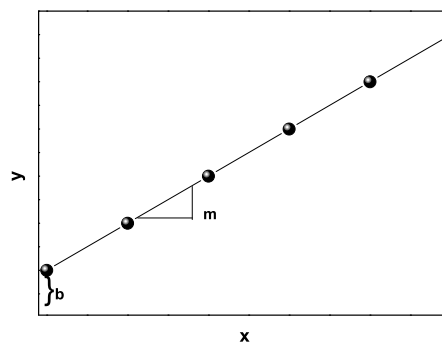
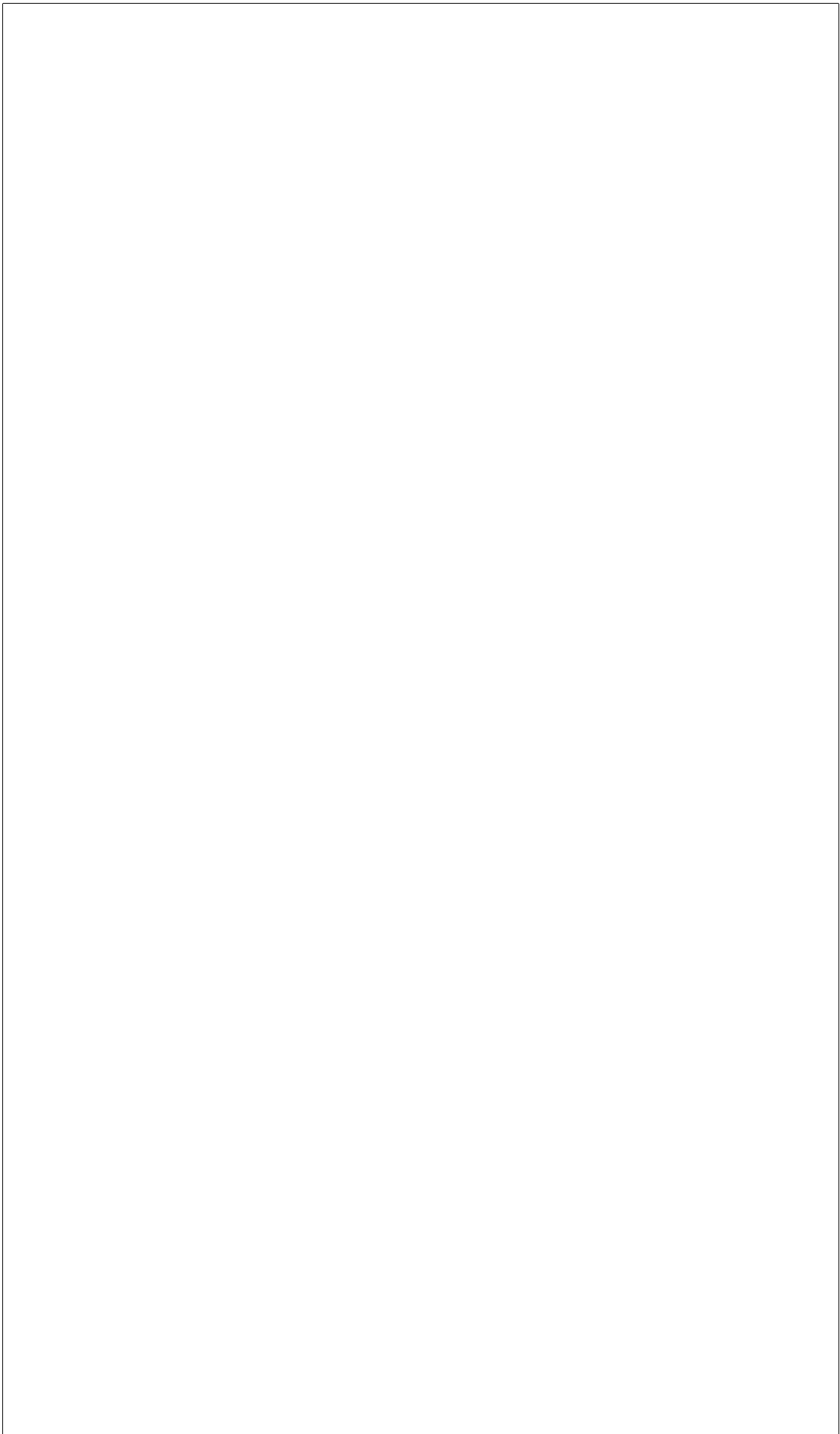


Figura C.1: Representación gráfica de la ecuación pendiente-ordenada al origen.

Recuerda que cuando tienes un conjunto de datos representados como puntos en una gráfica, estos pueden estar relacionados en forma lineal, es decir, los puntos bosquejan una recta. En estos casos un ajuste lineal proporciona "la mejor recta" que pasa por todos los puntos. Es muy importante que tengas en cuenta que entre mayor sea el número de puntos, el ajuste lineal da una mejor aproximación de la recta que pasa por éstos.



Apéndice D. Integrales de la ecuación de velocidad combinada

Orden de reacción $n = 1$

Se parte de la ecuación combinada

$$r_A = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (\text{D.1})$$

Se integra la parte derecha de la ecuación (D.1) por separación de variables

$$-\int \frac{d[A]}{[A]} = k \int dt \quad \Rightarrow \quad -\ln[A] = kt + C \quad (\text{D.2})$$

Se asume la condición inicial que al tiempo $t = 0$, se tiene la concentración $[A] = [A]_0$; entonces en (D.2) queda

$$-\ln[A]_0 = k(0) + C \quad \Rightarrow \quad C = -\ln[A]_0$$

Finalmente si se sustituye C en la ecuación (D.2) se tiene

$$-\ln[A] = kt - \ln[A]_0 \quad \Rightarrow \quad \ln[A] - \ln[A]_0 = kt$$

y aplicando las propiedades de los logaritmos

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

Orden de reacción $n \neq 1$

Se parte de la ecuación de velocidad combinada

$$r_A = -\frac{d[A]}{[A]^n} = kdt \quad (\text{D.3})$$

Se integra la parte derecha de la ecuación (D.3) por separación de variables

$$-\int \frac{d[A]}{[A]^n} = k \int dt \quad \Rightarrow \quad \frac{[A]^{1-n}}{n-1} = kt + C \quad (\text{D.4})$$

Para determinar el valor de C , se consideran las condiciones iniciales que en $t = 0$, la concentración es $[A]_0$ y se utiliza en la ecuación (D.4)

$$\frac{[A]_0^{1-n}}{n-1} = k(\overset{0}{t}) + C \quad \Rightarrow \quad C = \frac{[A]_0^{1-n}}{n-1}$$

Se sustituye C en la ecuación (D.4) para obtener

$$\frac{[A]^{1-n}}{n-1} = kt + \frac{[A]_0^{1-n}}{n-1}$$

y ordenando los términos de la expresión anterior

$$\frac{[A]^{1-n}}{n-1} - \frac{[A]_0^{1-n}}{n-1} = kt \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{n-1} ([A]^{1-n} - [A]_0^{1-n}) = kt \quad \Rightarrow \quad [A]^{1-n} - [A]_0^{1-n} = kt(n-1)$$

Apéndice E. Conversión

En algunas ocasiones los datos de concentración se expresan en términos de la conversión (x_i). Definida como

$$x_i = \frac{C_{i0} - C_i}{C_{i0}}$$

En estos casos puedes aplicar el método integral, suponiendo un orden de reacción e integrando la ecuación de velocidad combinada para obtener la constante cinética. A continuación se describe el método integral del Capítulo II utilizando la conversión.

Pasos del método integral

Se asume que se cuenta con los datos de conversión $x_{A0}, x_{A1}, \dots, x_{An}$ a los tiempos t_0, t_1, \dots, t_n , respectivamente.

1. Se supone un orden de reacción. Generalmente se comienza con un número entero positivo, pero recuerda que el orden no necesariamente es un entero.
2. Se integra la ecuación de velocidad combinada para el orden supuesto. En la Tabla E.1 se muestran las integraciones respectivas para diferentes ordenes de reacción con números enteros.

Tabla E.1: Ecuaciones de velocidad combinadas integradas respecto al orden de reacción.

Orden de reacción	Ecuación de velocidad combinada	Ecuación integrada para la conversión
1	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$	$-\ln(1 - x_A)$
2	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$\frac{x_A}{[A]_0(1-x_A)} = -akt$
2	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$	$\ln\left(\frac{1-x_B}{1-x_A}\right) = ([A]_0b - [B]_0a)kt$

3. La ecuación integrada que resultó, es lineal, donde t es la variable independiente, k es la pendiente y la ordenada al origen es cero. De esta ecuación se despeja k .
4. Se calcula k a cada tiempo a partir de los datos de concentración, y se genera una tabla como la E.2.

Tabla E.2: Constantes cinéticas a cada tiempo.

tiempo	conversión	k
t_0	x_{A_0}	—
t_1	x_{A_1}	k_1
t_2	x_{A_2}	k_2
\vdots	\vdots	\vdots
t_n	x_{A_n}	k_n

5. Si los valores de k aumentan monótonamente (crecen constantemente) o disminuyen monótonamente (decrecen constantemente), el orden supuesto no es correcto. Entonces se supone otro orden de reacción mediante las siguientes reglas.

- Si los valores de k decrecen con la disminución de x_A , se debe incrementar el orden de reacción.
- Si los valores de k aumentan con la disminución de x_A , se debe de disminuir el orden de reacción.

Si los valores de k son similares entre sí y sin tendencia creciente o decreciente (oscilan), el valor promedio de los valores de k a cada tiempo es el valor aproximado de la constante cinética. Este valor (\bar{k}) promedio es:

$$\bar{k} = \frac{k_0 + k_1 + k_2 + \dots + k_n}{n}$$

6. Para confirmar que la suposición de orden de reacción es correcta, se utiliza la representación gráfica (ajuste lineal). En la Tabla E.3 están las expresiones que permiten graficar de acuerdo al orden de reacción, y del ajuste lineal que resulte, la pendiente corresponde a k . En el ajuste lineal la ordenada al origen debe ser prácticamente cero por lo explicado en el paso tres. El valor de la pendiente se compara con el promedio de las constantes cinéticas \bar{k} y, si la suposición de orden es correcta, estos valores deberían de ser similares.

Tabla E.3: Deben graficarse los puntos (x, y) , los cuales deben ser semejantes a una línea recta.

Orden de reacción	Ley de velocidad	x variable independiente	y variable dependiente
1	$r = k[A]$	t	$\frac{-\ln(1-x_A)}{a}$
2	$r = k[A]^2$	t	$\frac{x_A}{[A]_0 a (x_A - 1)}$
2	$r = k[A][B]$	t	$\frac{\ln\left(\frac{1-x_B}{1-x_A}\right)}{([A]_0 b - [B]_0 a)}$

Apéndice F. Comandos para construir una superficie de energía potencial en Mathematica

```
Clear[ $\beta, d, r_o, r$ ]
```

```
 $\beta = 0.01954;$ 
```

```
 $d = 458.9;$ 
```

```
 $r_o = 74;$ 
```

```
 $\rho = 0.14;$ 
```

```
 $EP[r_] := d * (Exp[-2\beta(r - r_o)] - 2 * Exp[-\beta(r - r_o)])$ 
```

```
 $EP[74]$ 
```

```
-458.9
```

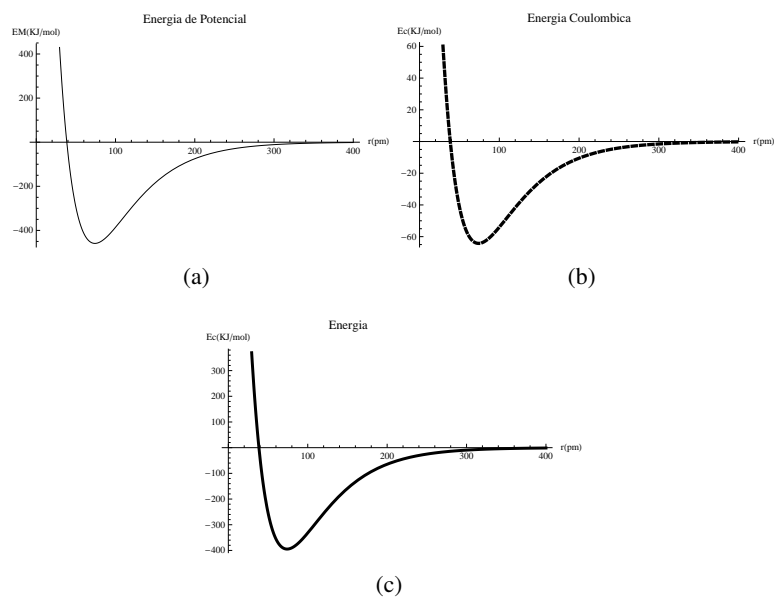


Figura F.1: Curvas de Energía: a)Potencial, b)Coulombica y c) de Intercambio, para una molécula diatómica H-H.

```
g1 = Plot[EP[r], {r, 0, 400}, AxesOrigin -> {0.0}, PlotLabel -> "Energia de Potencial",
AxesLabel -> {"r(pm)", "EM(KJ/mol)"}, PlotStyle -> {RGBColor[0.0, 1.0, 0.0]}
```

$$EC[r_] := \rho * d * (Exp[-2\beta(r - r_o)] - 2 * Exp[-\beta(r - r_o)])$$

```
g2 = Plot[EC[r], {r, 0, 400}, AxesOrigin -> {0.0}, PlotLabel -> "Energia Coulombica",
AxesLabel -> {"r(pm)", "EC(KJ/mol)"}, PlotStyle -> {RGBColor[1.0, 0.0, 0.0]}
```

$$EI[r_] := (1 - \rho) * d * (Exp[-2\beta(r - r_o)] - 2 * Exp[-\beta(r - r_o)])$$

```
g3 = Plot[EI[r], {r, 0, 400}, AxesOrigin -> {0, 0}, PlotLabel -> "Energia de Intercambio",
AxesLabel -> {"r(pm)", "Ec(KJ/mol)"}, PlotStyle -> {RGBColor[0.0, 1.0, 1.0]}
```

Una vez que los comandos anteriores son ejecutados obtendrás las curvas de la Fig. F.1. Donde g1 corresponde al inciso a), g2 a b) y g3 a c).

Con el siguiente comando obtendrás el traslape de las tres curvas anteriores

```
Show[g1, g2, g3]
```

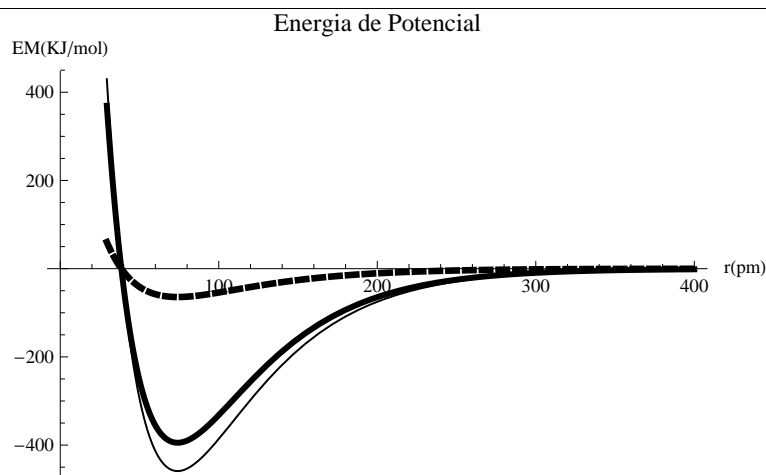


Figura F.2: Traslapo de las tres curvas de Energía.

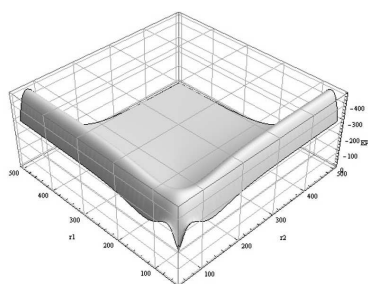
$$EL[r1_, r2_] := \rho * d * ((Exp[-2\beta(r1 - ro)] - 2 * Exp[-\beta(r1 - ro)]) + (Exp[-2\beta(r2 - ro)] - 2 * Exp[-\beta(r2 - ro)])) + (Exp[-2\beta((r1 + r2) - ro)] - 2 * Exp[-\beta((r1 + r2) - ro)]) - ((1/2)^(0.5)) * (((1 - \rho) * d * (Exp[-2\beta(r1 - ro)] - 2 * Exp[-\beta(r1 - ro)]) - (1 - \rho) * d * (Exp[-2\beta(r2 - ro)] - 2 * Exp[-\beta(r2 - ro)]))^(2) + ((1 - \rho) * d * (Exp[-2\beta(r2 - ro)] - 2 * Exp[-\beta(r2 - ro)])) - (1 - \rho) * d * (Exp[-2\beta(r1 + r2 - ro)] - 2 * Exp[-\beta(r1 + r2 - ro)]))^(2) + ((1 - \rho) * d * (Exp[-2\beta(r1 + r2 - ro)] - 2 * Exp[-\beta(r1 + r2 - ro)])) - (1 - \rho) * d * (Exp[-2\beta(r1 - ro)] - 2 * Exp[-\beta(r1 - ro)]))^(2))^(0.5)$$

Plot3D[*EL*[*r1*, *r2*], {*r1*, 50, 500}, {*r2*, 50, 500}, *PlotPoints* → 40,

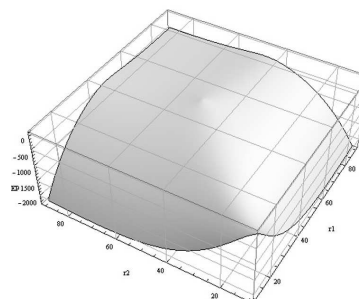
Mesh → *False*, *FaceGrids* → *All*, *AxesLabel* → {"*r1*", "*r2*", "*EP*"}

Plot3D[*EL*[*r1*, *r2*], {*r1*, 10, 90}, {*r2*, 10, 90}, *PlotPoints* → 40,

Mesh → *False*, *FaceGrids* → *All*, *AxesLabel* → {"*r1*", "*r2*", "*EP*"}



(a)



(b)

Figura F.3: Valores de la Energía Potencial en una molécula triatómica H-H-H.

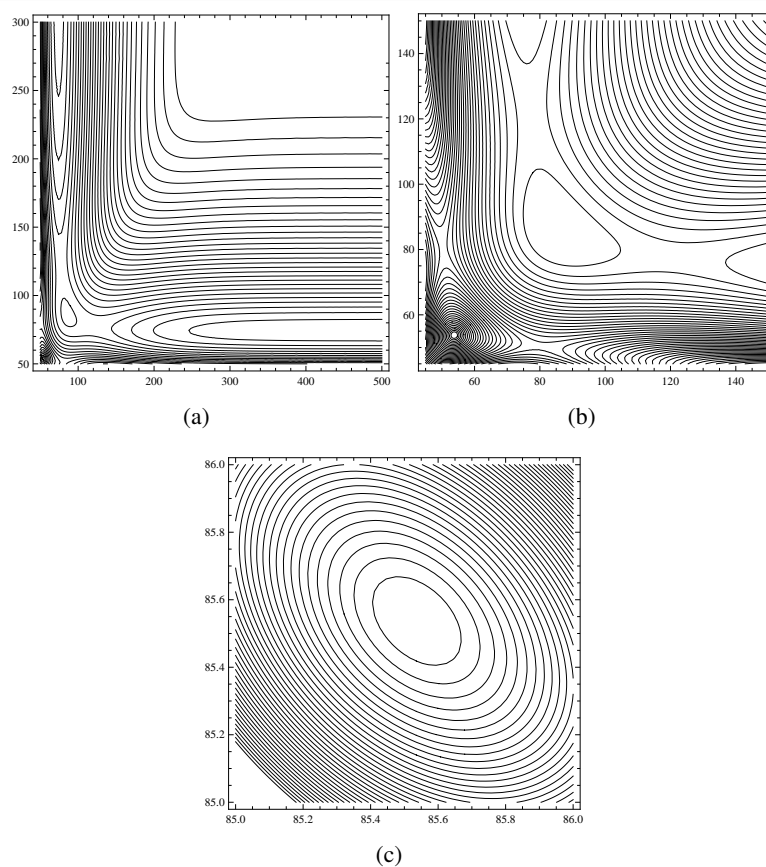


Figura F.4: Diagramas de curvas de nivel mostrando las variaciones de Energía Potencial en un complejo triatómico lineal como la H-H-H.

Con los comandos siguientes se obtienen los diagramas que se muestran en la Fig. F.4:

```
a).cp = ContourPlot[EL[r1, r2], {r1, 50, 500},
```

```
{r2, 50, 500}, Contours → 30, ContourShading → False]
```

```
b).cp = ContourPlot[EL[r1, r2], {r1, 45, 150},
```

```
{r2, 45, 150}, Contours → 40, ContourShading → False]
```

```
c).cp = ContourPlot[EL[r1, r2], {r1, 85, 86},
```

```
{r2, 85, 86}, Contours → 40, ContourShading → False]
```

```
FindMinimum[EL[r1, r2], {r1, 85}, {r2, 85}] (-410.123, {r1 → 85.5368, r2 → 85.5368})
```

```
-410.123 + 458.9
```

```
48.777 KJ/mol
```

Apéndice G. Cálculo del número de recambio k_{cat}

Del ajuste de Origin se obtuvo la velocidad máxima a través de la ecuación de Michaelis-Menten (6.9)

$$v_{max} = 12198 \frac{\mu mol}{min mg}$$

$$[E]_T = [TIM_T] = 3 ng = 3 \times 10^{-3} \mu g = 3 \times 10^{-6} mg$$

La masa molar de TIM es $26700 g/mol = 26700 \mu g/\mu mol$

Para determinar $\mu moles$ de TIM se tiene

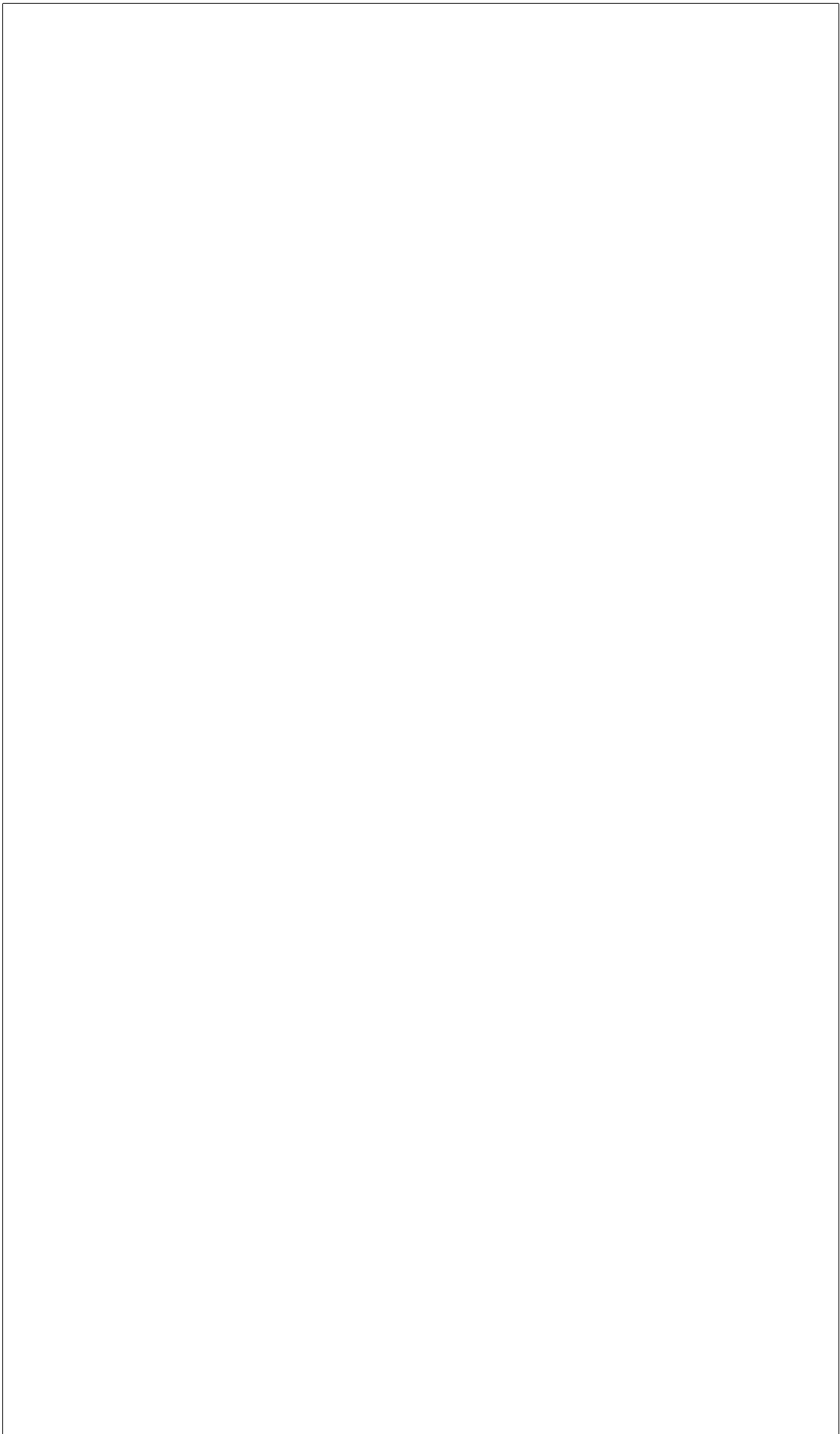
$$3 \times 10^{-3} \mu g \left(\frac{1 \mu mol}{26700 \mu g} \right) = 1.124 \times 10^{-7} \mu mol \text{ de enzima}$$

$$k_{cat} = \frac{v_{max}}{[E]_T} = \frac{12198 \frac{\mu mol}{min mg}}{1.124 \times 10^{-7} \mu mol}$$

$$k_{cat} = 1.085 \times 10^{11} min^{-1} mg^{-1}$$

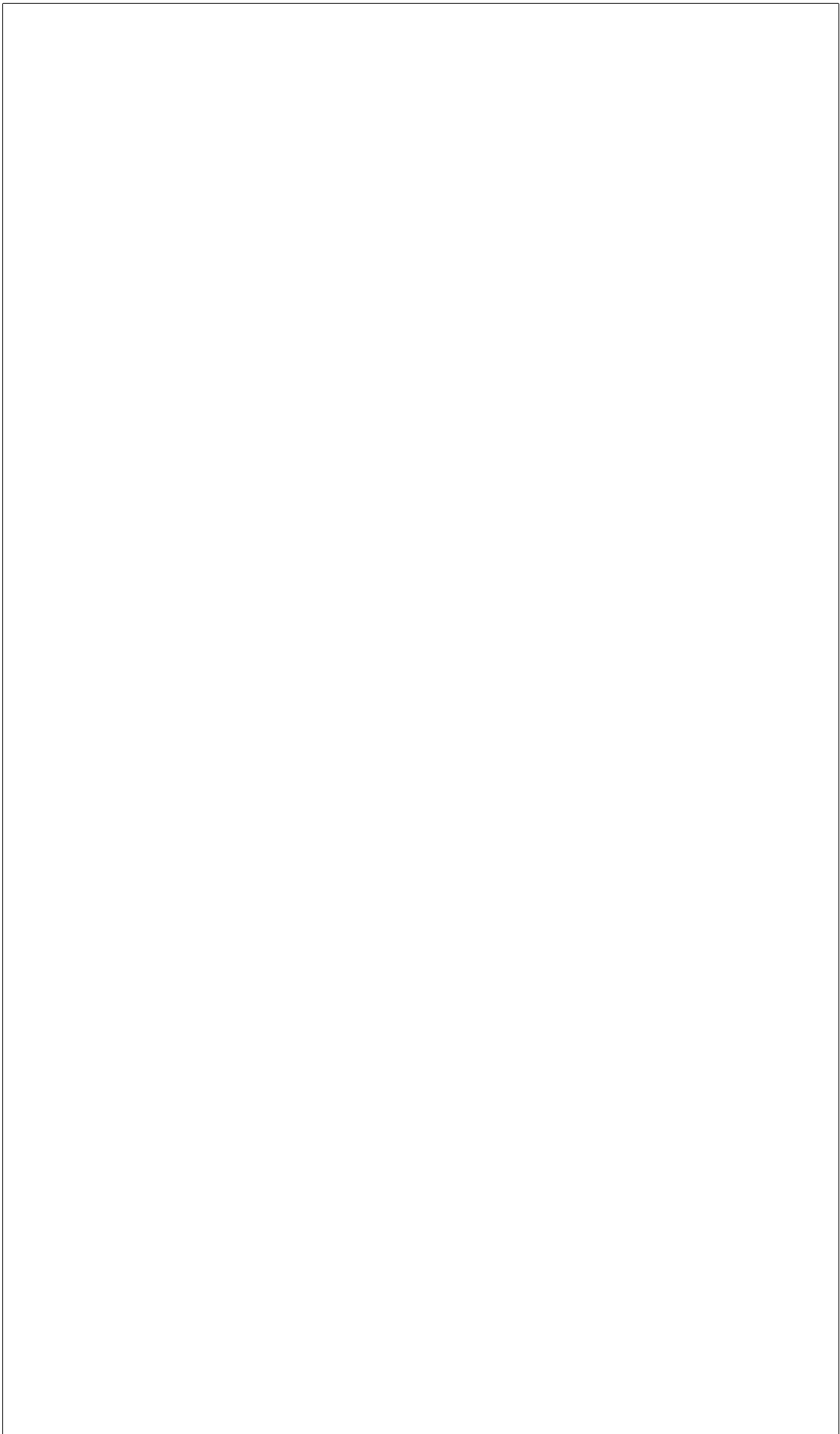
$$k_{cat} = \left(1.085 \times 10^{11} \frac{1}{min mg} \right) (3 \times 10^{-6} mg) \left(\frac{1 min}{60 s} \right)$$

$$k_{cat} = 5.43 \times 10^3 s^{-1}$$





Glosario





Glosario

A

Adsorción: incremento en la concentración, sobre la superficie de una sustancia, de gases, vapores, líquidos o cuerpos disueltos, materiales dispersos o coloides.

Afinidad: es la capacidad que tienen las sustancias para unirse con otras.

Ajuste lineal: método utilizado para estimar los parámetros de una función, basados en el modelo de una línea recta.

C

Camino de reacción: una secuencia de pasos de síntesis.

Carbón activado: material de estructura monocristalina laminar, con capas paralelas de átomos de carbono ordenados en hexágonos regulares.

Catálisis: proceso en el cual un catalizador modifica la velocidad de reacción para que los reactivos formen productos.

Catálisis enzimática: se lleva a cabo cuando las enzimas participan como catalizadores acelerando la velocidad de la reacción.

Catálisis heterogénea: ocurre cuando un catalizador actúa sobre otra sustancia, y los dos se encuentran en fases distintas como gas-sólido, gas-líquido, líquido-sólido, etc.

Catálisis homogénea: ocurre cuando un catalizador se pone en contacto con otra sustancia y ambos están en la misma fase.

Catalizador: sustancia que se adiciona a una reacción química con la finalidad de modificar la reacción.

Cinética molecular: encargada de explicar el comportamiento y propiedades de los gases.

Cinética química: rama de la fisicoquímica que se encarga del estudio de las reacciones químicas, considerando los factores que afectan como temperatura, presión, concentración y volumen, además de ser vital la rapidez con la que se llevan a cabo en el tiempo.

Coefficiente estequiométrico: es el número que se localiza antes de cada una de las especies que conforman a la ecuación química.

Colisión: choques entre partículas dentro de un sistema.

Colisión efectiva: choque entre dos moléculas con la orientación y energía adecuadas para formar un nuevo producto en una reacción química.

Colisión no efectiva: choque de dos moléculas, en una reacción química cuya orientación es inadecuada sin producir ningún cambio en la composición (no hay formación de productos).

Complejo activado: estructura de un conjunto de átomos que corresponde a una región infinitesimal en o cerca de un punto de silla de una superficie de energía potencial.

Complejo enzima-sustrato: unión de una enzima y un sustrato mediante enlaces no covalentes.

Concentración: cantidad de soluto que posee una disolución. Regularmente se denota por corchetes cuadrados $[\cdot]$ o por la letra C .

Constante de Boltzmann (K): relaciona la constante de los gases y el número de Avogadro, es igual a $1.380 \times 10^{-23} \text{ J/K}$.

Constante de equilibrio: en una reacción química es el parámetro que caracteriza al equilibrio químico y está definida por una expresión del tipo K_c si está en función de las concentraciones y K_p si está en función de las presiones.

Constante de los gases (R): parámetro universal que no depende de la naturaleza del gas, sino que tiene el mismo valor para todos y puede expresarse en diferentes unidades del sistema internacional e inglés.

Constante de Michaelis-Menten: contiene información sobre la afinidad enzima-sustrato.

Constante de Planck: está asociada al intercambio de energía entre materia y radiación, su valor es $6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$.

Constante de unión: determina la estabilidad de un complejo enzima-sustrato y está relacionada con la energía libre estándar de la formación de dicho complejo.

Constante de velocidad cinética: es una constante de proporcionalidad entre la velocidad de reacción y la concentración de los reactivos participantes, es independiente de la composición y el tiempo, pero dependiente de la temperatura.

D

Derivada: rapidez con la que cambia una variable dependiente, en función a la variación que tiene la variable independiente.

Desorción: proceso químico en el cual un gas que se encuentra adsorbido en una superficie se desprende de la misma.

Difusión: movimiento de las moléculas de una zona de mayor concentración a otra de menor concentración.

E

Ecuación de Arrhenius: expresión para determinar la energía de activación (E_a) mediante las constantes de velocidad obtenidas a distintas temperaturas.

Ecuación de Eyring: modelo que describe los procesos básicos de la cinética de las reacciones químicas basándose en la energía de activación y los cambios de la energía de Gibbs de la reacción.

Ecuación de Michaelis-Menten: es un modelo que describe la cinética de reacciones enzimáticas.

Ecuación de van't Hoff: expresión que establece la dependencia entre la constante de equilibrio y la temperatura para una reacción reversible.

Ecuación lineal: expresión matemática que se forma por variables o incógnitas, coeficientes y términos independientes.

Ecuación química: ecuación que expresa las proporciones molares en las que reaccionan las sustancias químicas.

Eficiencia catalítica: se define como el cociente de la constante catalítica (k_{cat}) y la constante de Michaeli-Menten (K_m); entre mayor sea su valor más rápido y eficientemente se convierte el sustrato en producto.

Energía cinética: energía que presenta la materia en razón del movimiento traslacional de las partículas que la conforman.

Energía de activación: es la energía mínima que deben poseer los reactivos para transformarse en productos.

Energía de Gibbs (G): sirve para indicar de cuanta energía se dispone en un sistema para realizar trabajo.

Energía potencial: energía almacenada en un cuerpo o sistema como consecuencia de su posición, forma o estado.

Entalpía (incremento): calor liberado o absorbido en una reacción química a presión constante.

Entropía (S): cantidad cuyo cambio es igual al calor transferido, en un proceso reversible, dividido por la temperatura absoluta.

Enzima: son moléculas de naturaleza proteica que producen un cambio químico en los sistemas biológicos.

Equilibrio termodinámico: estado de equilibrio de un sistema caracterizado por temperatura, presión y composición constantes.

Estado de transición: estado de energía de Gibbs más positiva entre reactivos y productos.

Estado estacionario: modelo que supone cambio nulo en la concentración de intermediarios de reacción.

Etapa limitante: es la etapa más lenta en un mecanismo de reacción.

Estequiometría: es la relación entre las cantidades de sustancias que reaccionan juntas y las cantidades de productos que se forman.

F

Factor de frecuencia, factor de Arrhenius o factor preexponencial: parámetro relacionado con el número de colisiones que tienen las moléculas por unidad de tiempo.

Fase: cantidad de materia caracterizada por tener las mismas propiedades y composición.

Fracción molar: es el número de moles de soluto dividido entre el número total de moles de soluto y disolvente.

Frecuencia de vibración: es dependiente de la masa de los átomos y la rigidez de los enlaces químicos.

FTIR: Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier. Técnica que permite determinar compuestos químicos orgánicos e inorgánicos.

G

Grado de recubrimiento o grado de adsorción superficial: se expresa mediante la fracción de recubrimiento θ , es el número de sitios de adsorción ocupados entre el número de sitios de adsorción.

H

Hipérbola: sección cónica que es generada cuando un plano corta a dos secciones de un cono recto.

I

Impulso energético: suministro de energía a las especies reactivas en una reacción química.

Inhibidor: agente que posee la capacidad de disminuir la actividad de una enzima.

Ión: átomo o conjunto de átomos cargados eléctricamente, pueden ser positivos o negativos.

Isoterma de Langmuir: primer modelo que trató de interpretar el proceso de adsorción en los estudios de catálisis.

K

k_{cat} : constante que determina el número de moléculas de sustrato que son procesadas por el sitio activo de una enzima por unidad de tiempo.

K_M : constante que determina la afinidad entre la enzima y el sustrato.

L

Ley de distribución de Maxwell-Boltzmann: modelo que permite explicar las velocidades moleculares y su dependencia con la temperatura.

Ley de velocidad de reacción: expresión matemática que establece la relación que existe entre la velocidad de una reacción y la concentración de los reactivos que participan en ella.

M

Membrana semipermeable: tipo de membrana que permite el paso de algunas sustancias a través de ella.

Mecanismo de Eley-Rideal: establece la reacción de una especie gaseosa con una especie adsorbida sobre la superficie del catalizador.

Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood: establece la reacción entre dos especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador.

Mecanismo de reacción: serie de reacciones elementales, que inician con los reactivos y terminan con la formación de productos, que brindan una explicación molecular a la ley de velocidad.

Método de tiempo de vida media: consiste en determinar el tiempo necesario para que la concentración de reactivo se reduzca a la mitad.

Método de velocidades iniciales: procedimiento que permite calcular la constante cinética y el orden de reacción mediante la variación de la concentración inicial de los reactivos.

Método diferencial: procedimiento que permite calcular el orden de reacción y la constante cinética mediante el seguimiento de la concentración como función del tiempo de reacción.

Método integral: procedimiento que permite calcular la constante cinética mediante la suposición de un orden de reacción.

Michaelis-Menten: proponen un mecanismo para explicar la acción enzimática mediante un complejo enzima-sustrato.

Modelo de Langmuir: permite describir la adsorción de gases sobre superficies homogéneas.

Mol: es la unidad del Sistema Internacional para la Cantidad de Materia. Corresponde a un número de Avogadro de partículas.

Monocapa: es una capa de un átomo o molécula de espesor delgado que se forma en la superficie de un sólido o un líquido.

N

Número de Avogadro: parámetro que establece el número de partículas en un mol de sustancia. Es igual a 6.022×10^{23} partículas/mol.

O

Orden de reacción: es el exponente al cual se encuentra elevada la concentración de cada sustancia en la ley de velocidad.

Orden de reacción global: es la suma de todos los exponentes a los cuales se encuentran elevadas las concentraciones de las especies en la ecuación de velocidad de reacción.

Orden de reacción parcial: es el exponente al que se encuentra elevada cada una de las concentraciones de las especies involucradas en la ley de velocidad de la reacción.

P

pH: mide la actividad del ión hidronio en una solución y se expresa mediante $pH = -\log[H_3O^+]$.

Presión: es la cantidad de fuerza ejercida sobre cierta área.

Presión parcial: es la presión de un gas, en una mezcla de gases, y está definida por la ecuación de Dalton.

Proceso químico: conjunto de operaciones químicas o físicas que transforman a la materia inicial en productos.

Proteínas: son moléculas orgánicas muy grandes, o macromoléculas, conformadas por una o varias cadenas de aminoácidos necesarias para la vida en funciones estructurales, enzimáticas, inmunológicas, etc.

Q

Quimisorción: adsorción de un adsorbato sobre un adsorbente mediante la formación de nuevos enlaces químicos.

R

Reacciones bimoleculares: reacción química entre dos moléculas que pueden ser o no de la misma especie.

Reacción endotérmica: reacción química que consume energía para generarse.

Reacción química: proceso mediante el cual se involucran diversas sustancias que se combinan y dan origen a otras sustancias diferentes.

Reacción exotérmica: reacción química que al llevarse a cabo libera energía.

Reactivo: sustancia que aparece en el lado izquierdo de una ecuación química.

Reactor: dispositivo en el cual se lleva a cabo una reacción química; existen de diferentes tipos: por lotes, de flujo, flujo pistón, lecho empacado, etc.

Reactor por lotes: tipo de reactor que opera mediante cargas (lotes) de reactivos por un tiempo determinado.

Reactor de flujo continuo: opera con un flujo estable, la concentración varía respecto a la posición.

Reactor de tanque agitado: es aquel que opera con temperatura y composición uniformes, debido a la agitación constante.

S

Sitio activo o catalítico: estructura química del catalizador inorgánico o enzima que tiene la capacidad de reaccionar con el sustrato.

Sitios libres: zona en la que el ligando no se encuentra unido a la proteína.

Sitios ocupados: zonas en donde existe una interacción entre el ligando y la proteína.

Solución: mezcla homogénea formada de dos o más componentes.

Sustrato: especie afín a una enzima que se une al sitio activo de ésta.

Superficies de Energía Potencial: espacio geométrico que describe la trayectoria de una reacción química.

T

Tasa o rapidez de reacción : cambio en la concentración química de una especie respecto al tiempo.

Técnicas espectroscópicas: son métodos que utilizan la interacción entre la materia y la energía (radiación) para caracterizar a la primera.

Temperatura: es una medida de la energía cinética traslacional promedio asociada con el movimiento desordenado de átomos y moléculas.

Teoría cinética de los gases: permite explicar algunas propiedades macroscópicas, como la presión, a partir de propiedades intrínsecas de la materia como masa y velocidad.

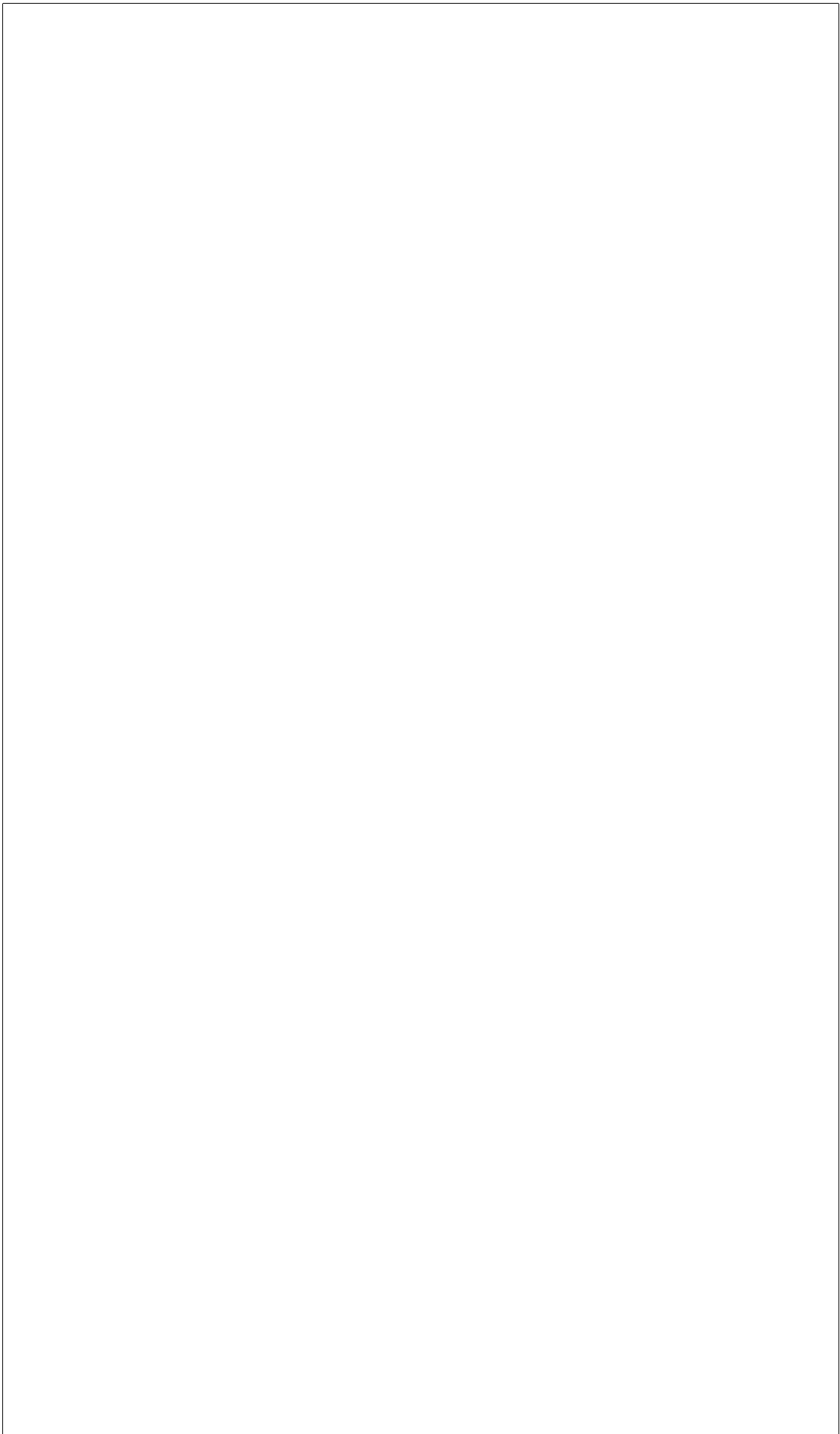
Termodinámica: rama de la física que estudia al calor y la temperatura y sus relaciones con la energía y el trabajo.

V

Velocidad de reacción relativa: es la velocidad obtenida a partir de los coeficientes estequiométricos de las especies que participan en la reacción química.

XI

Bibliografía



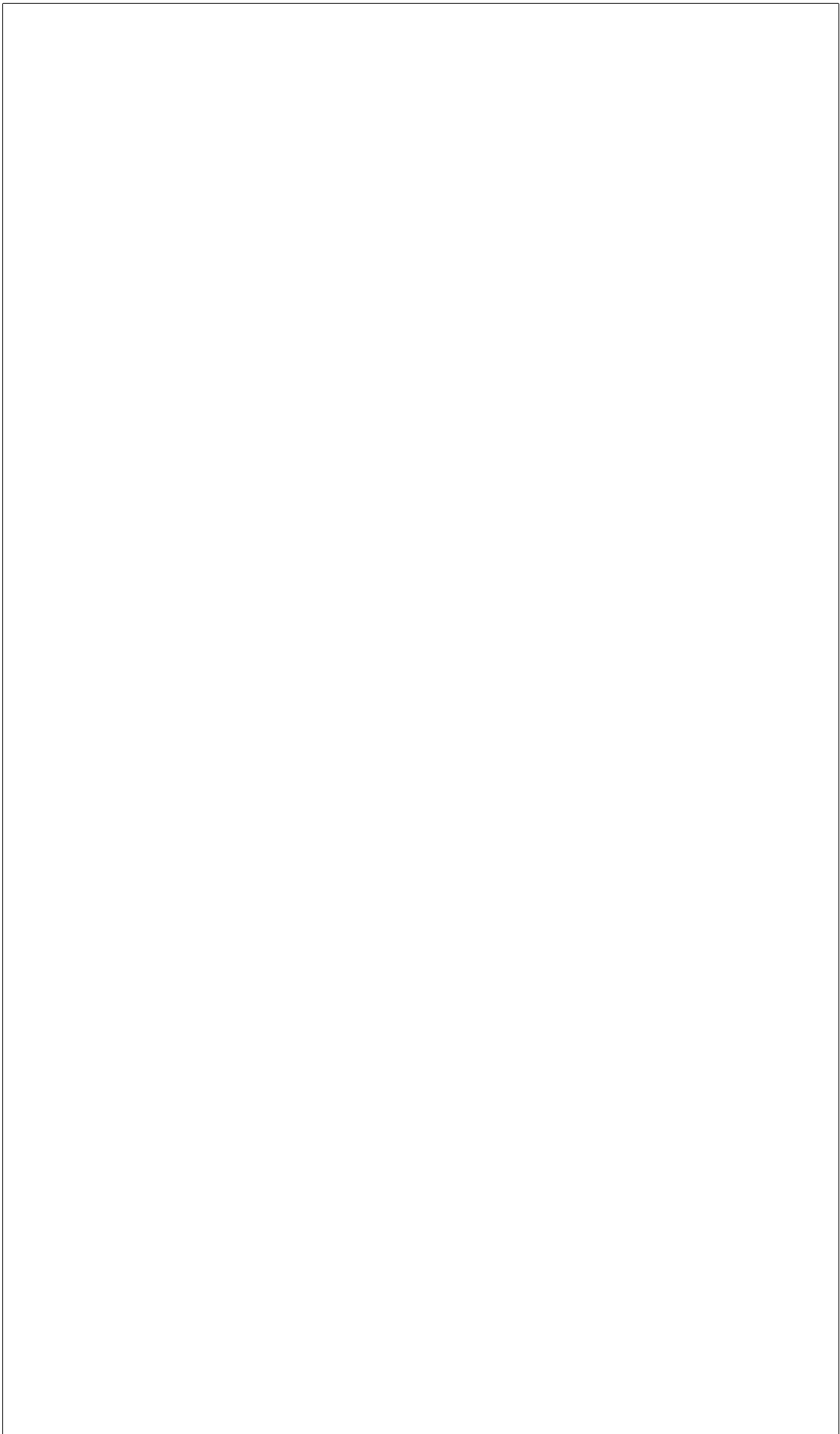
Bibliografía

- Atkins, P. (2007). *Principios de química: los caminos del descubrimiento*. Medica Panamericana.
- Avery, H. (1982). *Cinética química básica y mecanismos de reacción*. Reverté.
- Boato, G., Careri, A., Molinari, E., y Volpi, G. (1956). Homogeneous exchange reaction between hydrogen and deuterium. *J. Chem. Phys.*, 24(4):783–791.
- Brown, T., LeMay, J., Bursten, B., Murphy, C., y Woodward, P. (2014). *Química la ciencia central*. Pearson Educación.
- Castellanos, P., Godínez, R., Jiménez, J., y Medina, V. (1997). *Electrofisiología humana. Un enfoque para ingenieros*. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa.
- Castells, X. y Bordas, S. (2012). *Energía, agua, medio ambiente, territorialidad y sostenibilidad*. Ediciones Diaz de Santos S.A.
- Climent, M. J. (2004). *Fundamentos Químicos de la Ingeniería. Un curso de transparencias*. Universidad Politécnica de Valencia.
- Ertl, G. (1997). *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. John Wiley y Sons Inc.
- Fogler, S. (2001). *Elementos de la Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Prentice-Hall.
- Galindo, F. y Méndez, F. (2003). Determinación de la energía de activación para la reacción de $\text{H}_2 + \text{H}_2$ mediante el cálculo de superficie de energía potencial. *Revista Mexicana de Física*, 49(3):264–270.
- Gómez, F. y Alcaráz, D. (2004). *Manual básico de corrosión para ingenieros*. Universidad de Murcia.
- González, E., Zubillaga, R., Saavedra, E., Chánez, M., Pérez, R., y Hernández, A. (2004). Conserved cysteine 126 in triosephosphate isomerase is required not for enzymatic activity but for proper folding and stability. *Biochemistry*, 43(11):3255–3263.
- Hille, B. (2001). *Ion Channels of Excitable Membranes*. University of Washington.
- IUPAC (2014). *Compendium of Chemical Terminology Gold Book*. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

- Johnston, D. y Miao-Sin Wu, S. (1995). *Foundations of Cellular Neurophysiology*. The MIT Press.
- Knowles, J. (1991). Enzyme catalysis: not different, just better. *Nature*, 350(6314):121–124.
- Kotz, J., Treichel, P., y Weaver, G. (2005). *Química y reactividad química*. Thomson.
- Langmuir, I. (1922). Chemical reactions on surfaces. *Trans. Faraday Soc*, 17(1):607.
- Levenspiel, O. (2012). *Ingeniería de las reacciones químicas*. Limusa Wiley.
- Logan, S. (1982). The origin and status of the arrhenius equation. *Journal of Chemical Education*, 59(4):279.
- Maltsev, V. y Lakatta, E. (2009). Synergism of coupled subsarcolemmal Ca^{2+} clocks and sarcolemmal voltage clocks confers robust and flexible pacemaker function in a novel pacemaker cell model. *J Physiol Heart Circ Physiol*, 293(3):594–615.
- Norskov, J., Studt, F., Pedersen, F., y T., B. (2014). *Fundamental Concepts in Heterogenous Catalysis*. Wiley.
- Ostwald, W. (1902). *Physical chemistry*. Akademische Verlagsgesellschaft.
- Pérez, R. (2015). Un experimento fallido con resultados excelentes: inactivación enzimática especie-específica. *Revista Digital Universitaria*, 16(1):2–9.
- Prins, R., Wang, A., y Li, X. (2016). *Introduction to Heterogeneous Catalysis (Advanced textbooks in Chemistry)*. World Scientific Publishing Europe Ltd.
- Rozacky, E., Sawyer, T., Barton, R., y Gracy, R. (1971). Studies on human triphosphate isomerase. *Arch Biochem Biophys*, 146(1):312–320.
- Sakmann, B. y Neher, E. (2009). *Single-Channel Recording*. Springer.
- Scepanovic, D. (2011). *A model of sinoatrial node cell regulation by the autonomic nervous system*. Harvard-MIT.
- Serratos, I., Zubillaga, R., y Pérez, G. (2012). *Interacciones Electroestáticas en Complejos Enzima-Inhibidor: Triofosfato Isomerasa con Inhibidores Fosforilados*. Editorial Academia Española.
- Severi, S., Fantini, M., Charawi, L., y Di Francesco, D. (2012). An updated computational model of rabbit sinoatrial action potential to investigate the mechanisms of heart rate modulation. *Journal of Physiology*, 590(18):4483–4499.
- Smith, J. (1975). *Ingeniería de la cinética química*. Compañía editorial continental, S.A.
- Téllez, A., Ríos, S., Pérez, R., Rodríguez, A., Tuena, M., López, F., y Gómez, A. (2002). Highly specific inactivation of triosephosphate isomerase from trypanosoma cruzi. *Biochem Biophys Res Commun*, 295(1):958–963.
- van Santen, R. (2017). *Modern Heterogenous Catalysis: An Introduction*. Wiley-VCH Verlag.

XII

Index



Índice alfabético

- Adsorción, 94
Aproximación de estado estacionario, 84
Apéndice A. Velocidad de reacción para volumen variable, 145
Apéndice B. Propiedades de exponenciales y logaritmos, 147
Apéndice C. La recta, 149
Apéndice D. Integrales de la ecuación de velocidad combinada, 151
Apéndice E. Conversión, 153
Apéndice F. Comandos para construir una superficie de energía potencial en Mathematica, 155
Apéndice G. Cálculo del número de recambio k_{cat} , 159
- Canales iónicos, 119
Capítulo I. Fundamentos de la Cinética Química, 19
Capítulo II. Métodos para la determinación de la constante cinética y orden de reacción, 33
Capítulo III. Cinética molecular, 63
Capítulo IV. Mecanismos de reacción, 81
Capítulo V. Reacciones catalíticas en superficies, 93
Capítulo VI. Reacciones enzimáticas, 109
Capítulo VII. Cinética de los canales iónicos de las membranas celulares, 119
- Cinética química, 19
Constante cinética, 29
Ecuación de Arrhenius, 64
Ecuación de van't Hoff, 67
Ejercicios propuestos-Cap. I, 30
Ejercicios propuestos-Cap. II, 59
Ejercicios propuestos-Cap. III, 77
Ejercicios propuestos-Cap. IV, 90
Ejercicios propuestos-Cap. V, 104
Ejercicios propuestos-Cap. VI, 116
Energía de activación, 63
Estructura, 13
Factores de conversión y constantes, 16
Introducción, 12
Letras griegas y símbolos, 15
Mecanismo de Eley-Rideal, 103
Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, 99
Modelo computacional de células del nodo sinoauricular (SA) del corazón, 130
Modelo de Michaelis-Menten, 110
Método algebraico, 56
Método diferencial, 34
Método integral, 44
Nomenclatura, 14
Orden de reacción, 25
Parámetros cinéticos de la enzima Triosafosfato Isomerasa (TIM), 115
Paso controlante, 83
Prefacio, 9
Reacción en superficie, 98
Reacción química, 20

Superficies de energía potencial: determinación de la energía de activación, 75	Transición, 73 Tiempo de vida media, 50
Teoría de colisiones, 69	Velocidad de reacción, 21
Teoría del complejo activado o Estado de	Velocidades iniciales, 54