

Mecanismos de reacción

Es una descripción detallada de una reacción química por medio de una serie de cambios de una sola etapa, denominados procesos elementales.

Un proceso elemental es una transformación molecular que modifica de forma importante la energía o la geometría de una molécula o produce una o más nuevas moléculas.

Mecanismo de reacción

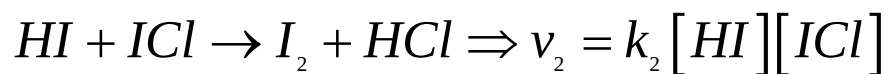
Un mecanismo propuesto debe ser:

1. Consistente con la estequiometría de la reacción.
2. Dar cuenta de la ecuación de velocidad determinada experimentalmente.

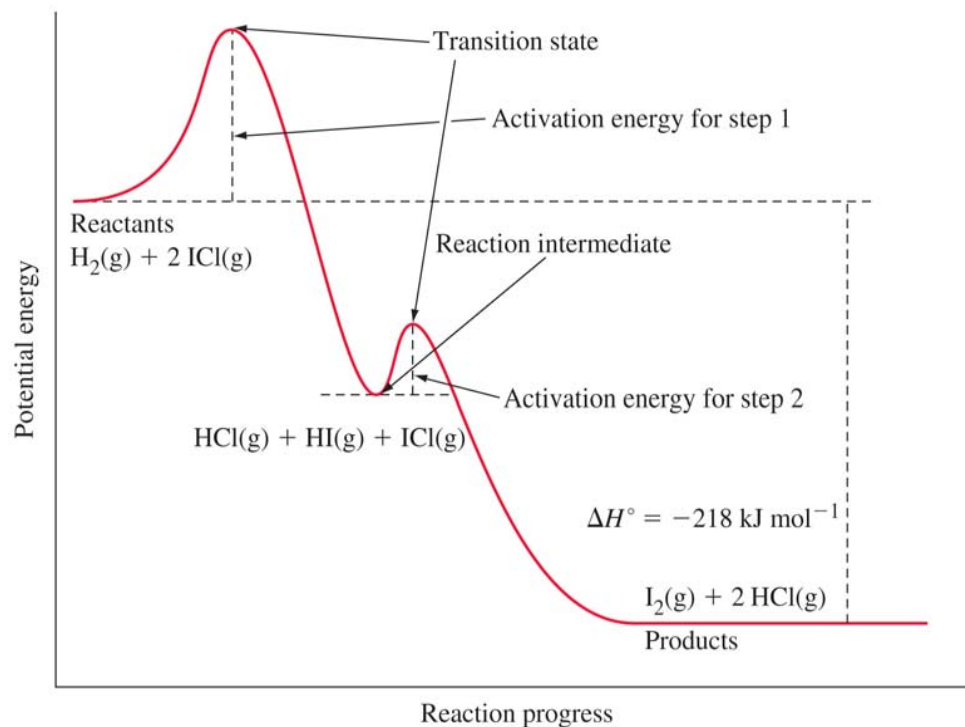
Procesos elementales

1. Los procesos elementales son unimoleculares (sola una molécula se disocia), o bimoleculares (dos moléculas se disocian). Un proceso trimolecular es poco probable.
2. Los exponentes de las concentraciones en la ecuación de velocidad son los mismos que los coeficientes que los coeficientes estequiométricos de la ecuación ajustada.
3. Los procesos elementales son reversibles.
4. Ciertas especies se producen en un proceso elemental y se consumen en otro.
5. Un proceso elemental puede transcurrir mucho más lentamente que todos los demás, determinando la velocidad de la reacción global

$$v_{(\text{exp})} = k[H_2][ICl]$$



HI es un "intermediario de reacción"



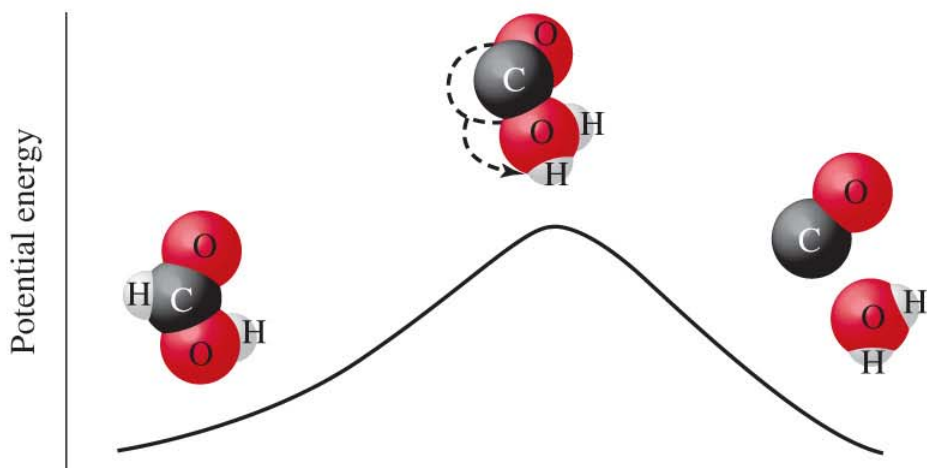
Catálisis

Un catalizador proporciona una secuencia alternativa de la reacción con una menor energía de activación.

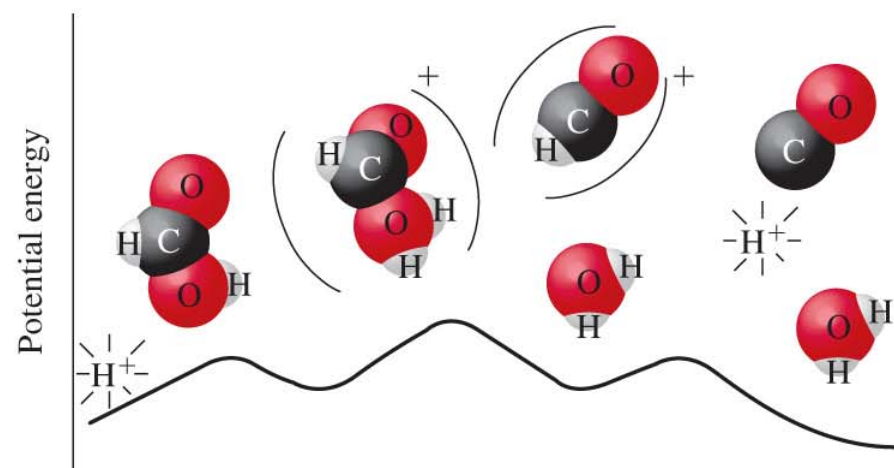
El catalizador participa sin experimentar un cambio permanente.

La catálisis puede ser: catálisis homogénea o catálisis heterogénea, según si el catalizador está en una fase de la materia igual o distinta al de la de los reactivos o productos

Catálisis homogénea



(a) Uncatalyzed reaction

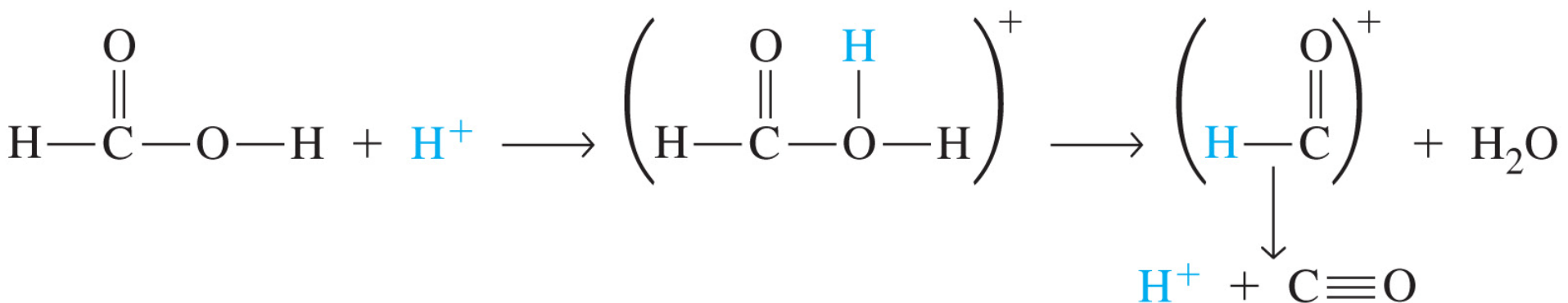


(b) Catalyzed reaction

Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.



Catálisis homogénea



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

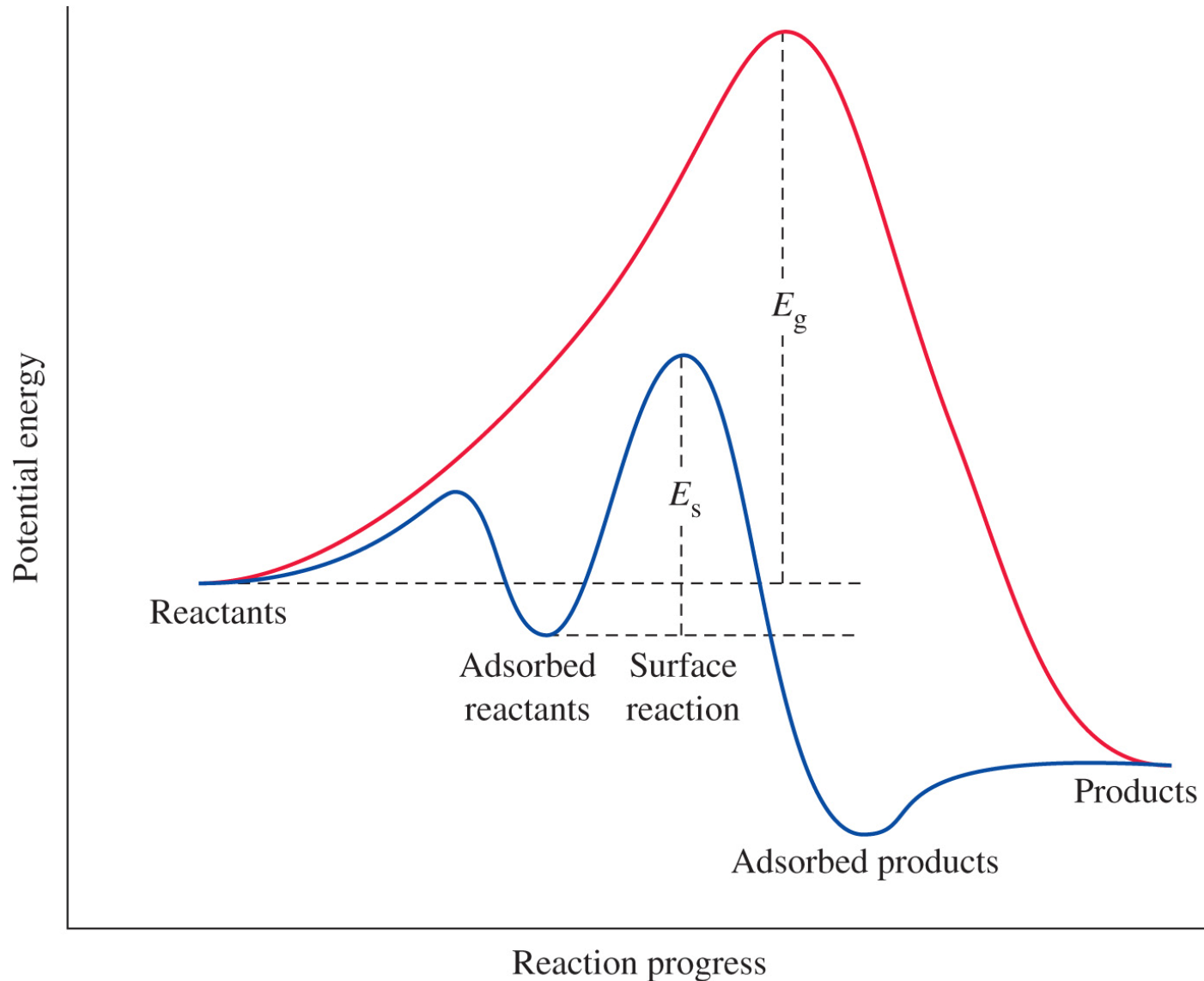
Catálisis heterogénea

Muchas reacciones pueden ser catalizadas si transcurren sobre una superficie. Los intermediarios de reacción se sitúan sobre la superficie. Muchos elementos de transición y sus compuestos presentan actividad catalítica. No se conoce el mecanismo de la catálisis heterogénea, pero la disponibilidad de electrones en orbitales d en los átomos de la superficie puede jugar un papel importante.

Catálisis heterogénea

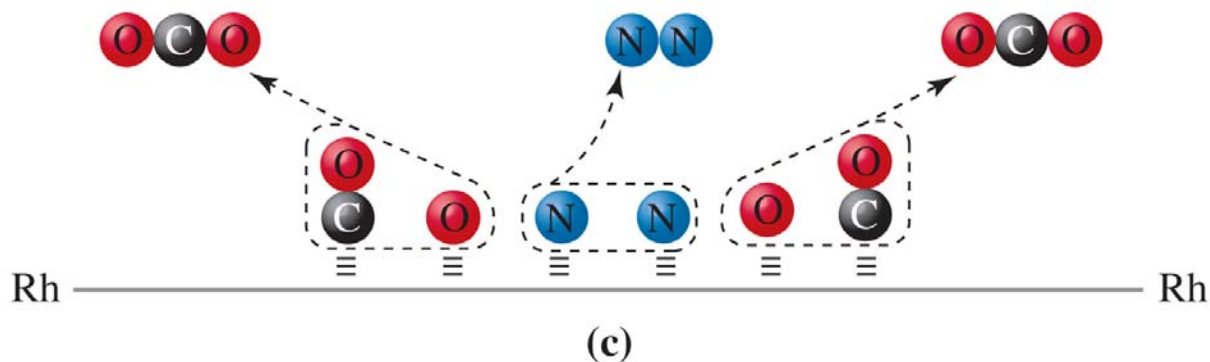
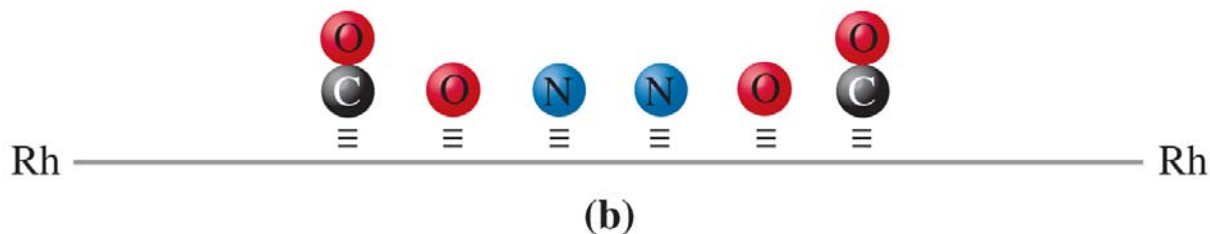
- Adsorción de reactivos
- Difusión de reactivos sobre la superficie
- Reacción de los reactivos sobre la superficie en una posición activa formándose un producto adsorbido.
- Desorción del producto

Catálisis heterogénea



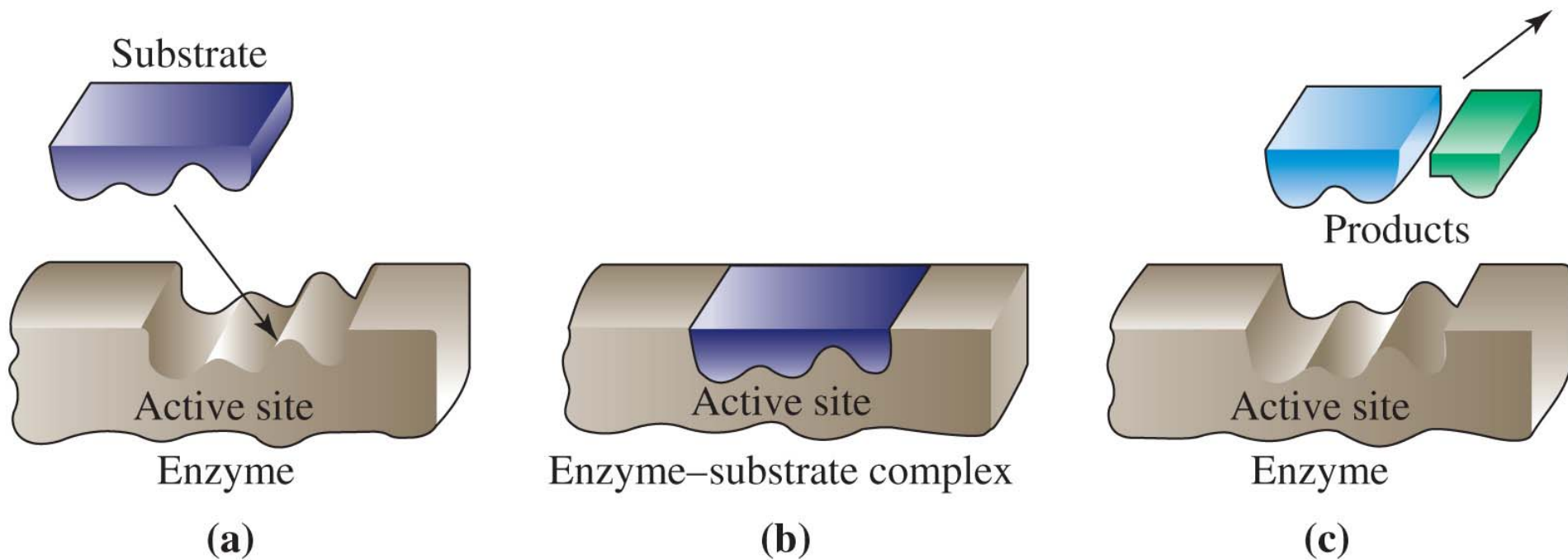
Catálisis heterogénea

Caso del CO a CO₂ y NO a N₂ sobre una superficie de rutenio (catalizador automóviles)

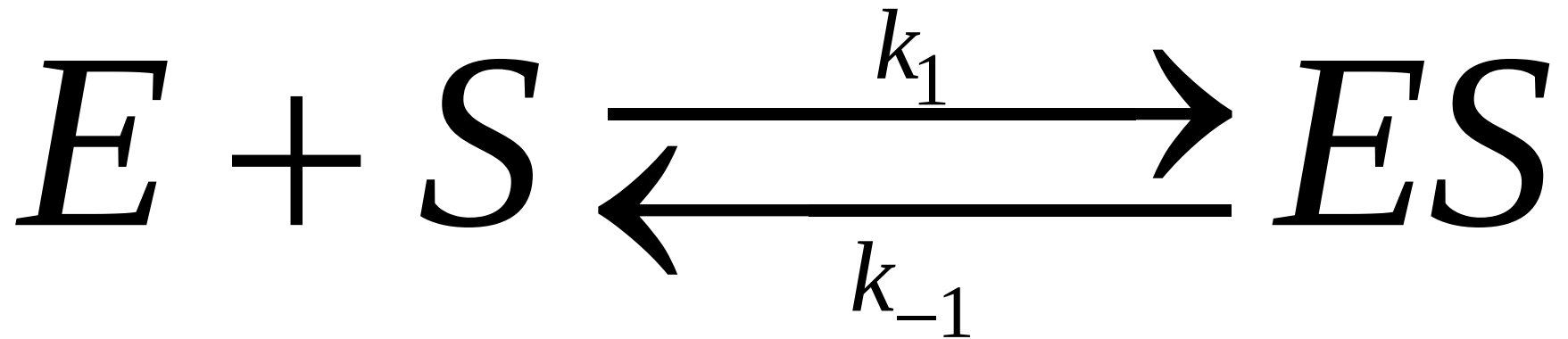


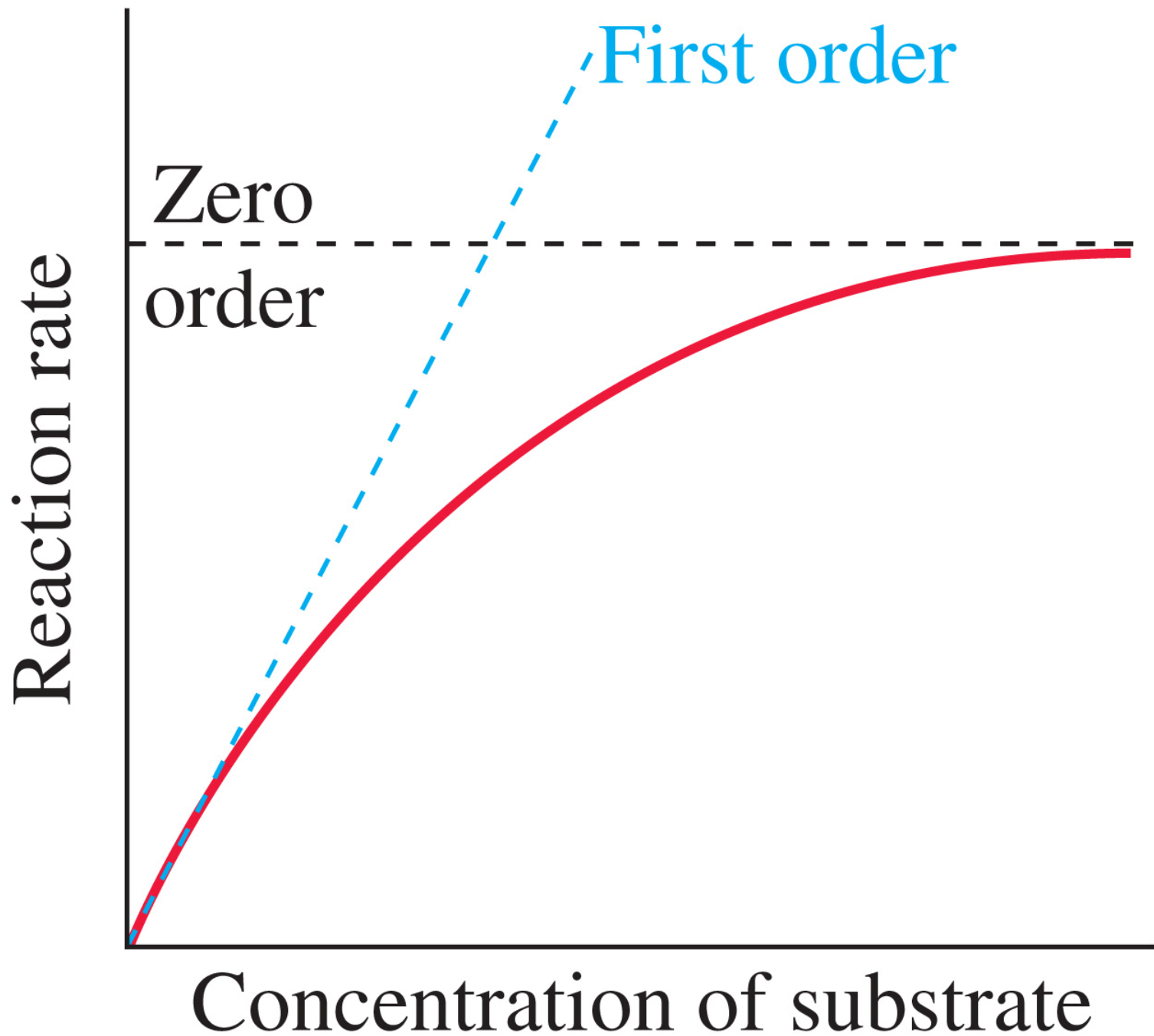
Las enzimas como catalizadores

Son específicas y su mecanismo es “llave - cerradura”



Las enzimas como catalizadores





Las enzimas como catalizadores

velocidad de producción de P = V_p

$$V_p = k_2 [ES]$$

v formación ES = v destrucción ES

$$k_1 [E][S] = (k_{-1} + k_2) [ES]$$

balance de masa

$$[E_0] = [E] + [ES] \Rightarrow [E_0] - [ES] = [E]$$

$$k_1 ([E_0] - [ES]) = (k_{-1} + k_2) [ES] \Rightarrow [ES] = \frac{k_1 ([E_0][S])}{(k_{-1} + k_2) + k_1 [S]}$$

Las enzimas como catalizadores

$$V = \frac{k_2 k_1 [E_0][S]}{(k_{-1} + k_2) + k_1 [S]}; \text{ pero } k_M = \frac{(k_{-1} + k_2)}{k_1}$$

$$V = \frac{k_2 [E_0][S]}{k_M + [S]}$$

condiciones límites

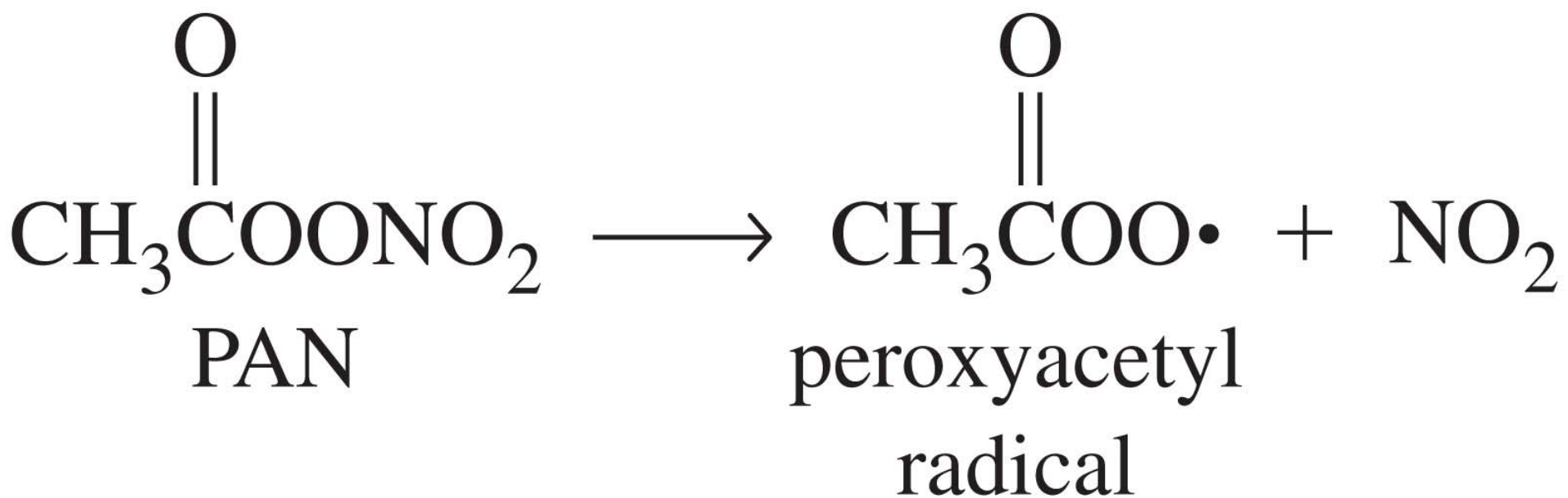
1. $-[S]$ bajas $\Rightarrow [k_M] \gg [S]$

$$V = \frac{k_2 [E_0][S]}{k_M}$$

2. $-[S]$ altas $\Rightarrow [S] \gg [k_M]$

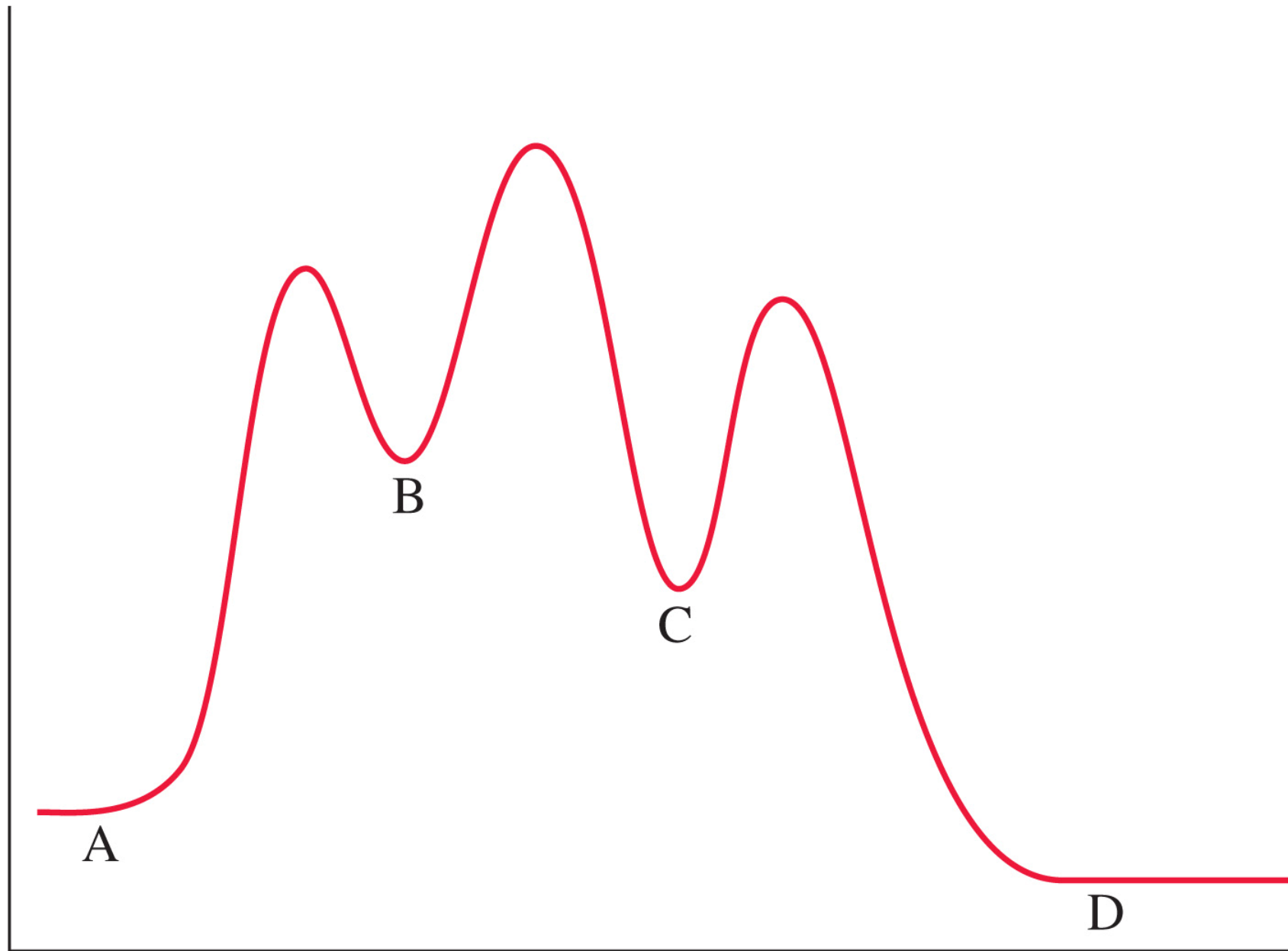
$$V = k_2 [E_0]$$

FIN



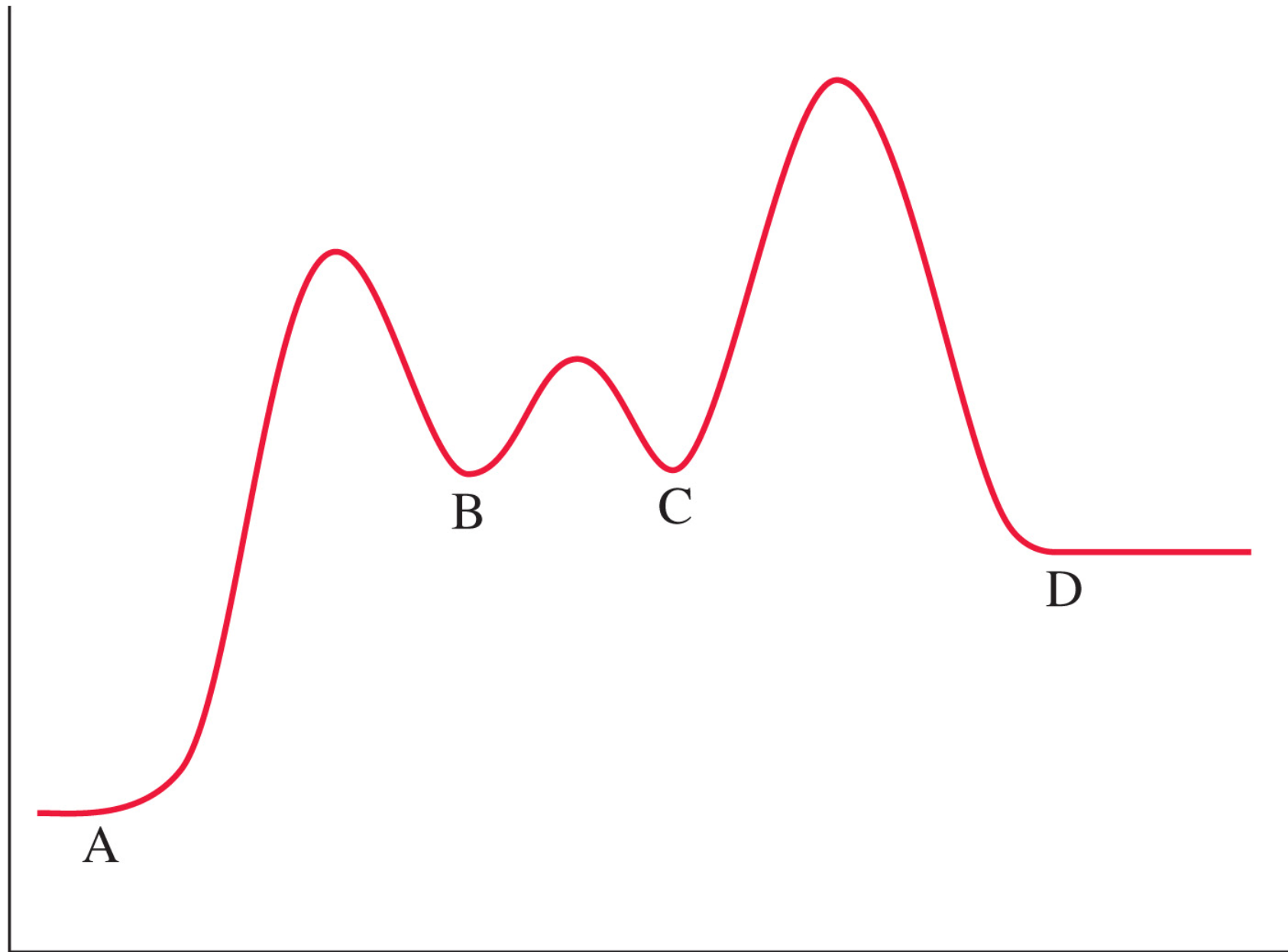
Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

Potential energy



Reaction progress

Potential energy



A

B

C

D

Reaction progress

