



GUÍA DE ESTUDIOS

CINÉTICA QUÍMICA Y CATÁLISIS (CLAVE 1538) **DEPTO. DE FISICOQUÍMICA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM**

Para cada unidad del programa de estudios de la asignatura de Cinética Química y Catálisis (CQyC)¹, se presenta una breve descripción de los temas que se abordan junto con la resolución de diferentes problemas.

Para complementar tu preparación al término de cada sección, se proponen preguntas por resolver, que te servirán para presentar el Examen Extraordinario (EE).

En la parte final del documento se indica la bibliografía básica y complementaria que te permitirá continuar con tu preparación; así como, se muestra un enlace con acceso a una serie de videos complementarios de la materia.

Es importante mencionar que ninguna de las preguntas o problemas resueltos de la presente guía de estudios formarán parte del EE de la asignatura.

Elaborado por:

Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva

Dra. Anna Kozina

Dra. Aline Villareal Medina

Dr. J. Arturo Mendoza Nieto

¹ <https://quimica.unam.mx/wp-content/uploads/2017/01/1538CineticaQuimicayCatalisis.pdf>



ÍNDICE

UNIDAD 1. ANÁLISIS EMPÍRICO DE LA RAPIDEZ DE LAS REACCIONES	3
1.1 Definición de rapidez de reacción	3
1.2 Factores que afectan la rapidez de las reacciones	6
1.3 Orden y constante de rapidez de reacción	7
1.4 Métodos experimentales para determinar las ecuaciones experimentales de rapidez: Métodos integral y diferencial	9
UNIDAD 2. INTERPRETACIONES MOLECULARES DE LOS FENÓMENOS CINÉTICOS	21
2.1. Molecularidad	21
2.2. Mecanismos de reacción.....	22
2.3. Esquemas con paso limitante.....	23
2.4. Esquemas con estado estacionario.....	25
UNIDAD 3. EFECTO DE TEMPERATURA SOBRE LA RAPIDEZ DE REACCIÓN	30
3.1 Ecuación de Arrhenius.....	30
3.2 Teoría de las colisiones y del complejo activado	33
UNIDAD 4. CATÁLISIS.....	40
4.1 Descripción y caracterización del fenómeno de catálisis.....	40
4.2 Clasificación de los sistemas catalíticos	42
4.3 Importancia de la catálisis homogénea, heterogénea y enzimática en la industria del proceso	42
UNIDAD 5. ADSORCIÓN	51
5.1 Tipos de adsorción	51
5.2 Isotermas de adsorción física y química	52
UNIDAD 6. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS	57
6.1 Área superficial. Modelo BET de adsorción y método de evaluación.....	57
UNIDAD 7. ECUACIONES DE RAPIDEZ PARA SISTEMAS CATALÍTICOS GAS-SÓLIDO	61
7.2 Desarrollo de los modelos Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)	61
MATERIAL COMPLEMENTARIO.....	73
Bibliografía Básica	73
Bibliografía Complementaria	73
Videos.....	73



UNIDAD 1. ANÁLISIS EMPÍRICO DE LA RAPIDEZ DE LAS REACCIONES

1.1 Definición de rapidez de reacción

La Cinética Química es la rama de la Físicoquímica que se encarga del estudio del cambio de la concentración de reactantes y productos con respecto al tiempo, es decir, determina que tan rápida o lenta ocurre una reacción.

Para una reacción química de descomposición $aA \rightarrow bB + cC$, el perfil de concentración de cada especie química involucrada se muestra en la Figura 1.

De forma general, la rapidez de reacción se expresa como la cantidad de sustancia en mol que se transforma en una determinada reacción por unidad de volumen y tiempo. Se denota como r :

$$r = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{dC_i}{dt} \text{ a volumen constante}$$

Considerando la expresión anterior para la reacción de descomposición $aA \rightarrow bB + cC$, la rapidez de reacción para cada especie química de la reacción se escribe como:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = +\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} [=] \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}} \dots (1)$$

1. r está asociada con la rapidez con la que se consume un reactante o con la rapidez con la que se forma un producto con respecto del tiempo, por ello sus **unidades son $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$** , sin importar que especie química se analice.
2. Dado que la **estequiometría** es un factor que determina la relación entre el consumo de reactantes y la formación de productos, la rapidez de reacción también considera este factor, normalizando sus valores al dividir el cambio de la concentración con respecto del tiempo $\left(\frac{dC_i}{dt}\right)$ de cada especie entre su coeficiente estequiométrico correspondiente (a, b, c).
3. **La rapidez siempre es una cantidad positiva**, por ello para el caso de los reactantes, cuyo cambio en la concentración con el tiempo es negativo debido a que su concentración disminuye con el paso del tiempo, por ello siempre se debe de anteponer un signo menos (-), para que el resultado final sea positivo. Lo anterior no es necesario

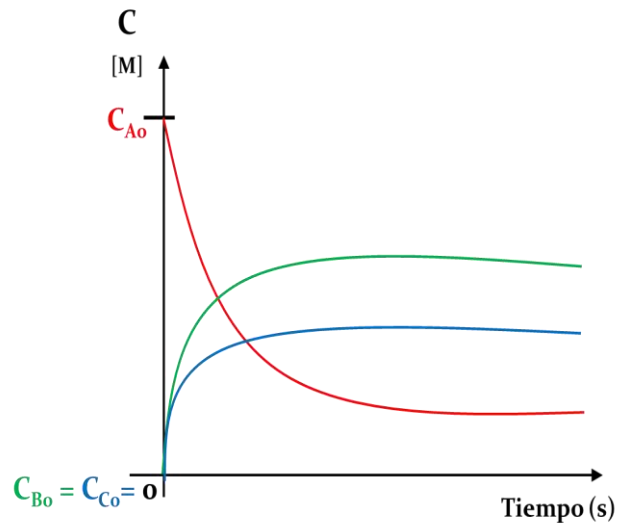
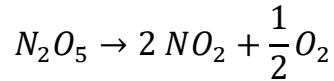


Figura 1. Perfiles de concentración para el reactante A y los productos B y C.



para los productos, ya que el cambio de la concentración con respecto del tiempo es positivo y puede permanecer sin cambios en el signo.

Por ejemplo, para la reacción gaseosa de la descomposición del pentaóxido de dinitrógeno (N_2O_5), la rapidez de reacción se escribe como:



$$r = -\frac{1}{1} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{1}{1/2} \frac{d[O_2]}{dt}$$

La relación anterior muestra que basta con que se le dé seguimiento a una de las tres especies químicas de la reacción, ya que sin importar si se determina el consumo del reactante o la formación de los productos, los valores de rapidez deben de ser iguales.

Gráficamente la rapidez de reacción se puede determinar a través del cambio en la concentración con respecto al tiempo, evaluado en un intervalo de tiempo definido (Figura 2). Sigue los siguientes pasos para determinar r:

1. **Ubica** sobre el perfil de concentración, los dos puntos entre los que se desea evaluar el valor de la rapidez.
2. Posteriormente, con las coordenadas de cada punto del perfil de concentración se **determina** el cambio de la concentración (ΔC) y del tiempo (Δt).
3. Finalmente, para estimar el valor de r en ese intervalo de tiempo, se **realiza el cociente** entre ΔC y Δt , considerando además al signo negativo, por ser el perfil del reactante, y normalizando el valor entre el coeficiente estequiométrico "a".

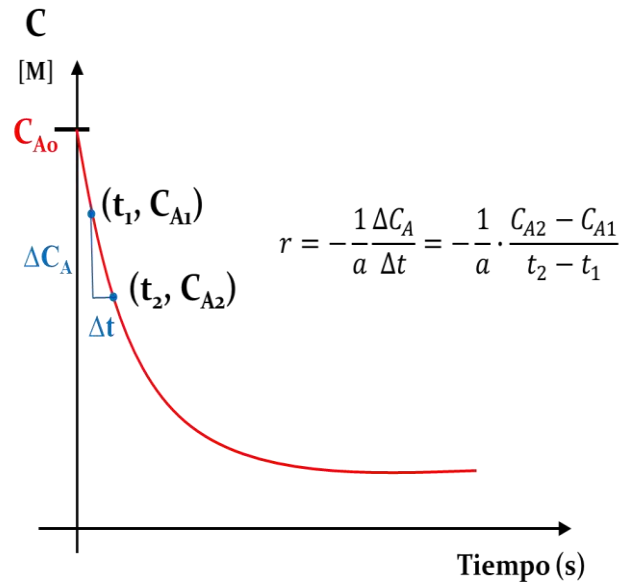


Figura 2. Ejemplo de cálculo de la rapidez de reacción promedio, utilizando el perfil de concentración para el reactante A.

• **Problema: Rapidez promedio**

Con base en los perfiles de concentración para la reacción de descomposición del pentaóxido de dinitrógeno (N_2O_5), determina la rapidez promedio entre 300 y 400 s de reacción para cada una de las especies participantes.

- a. Para comenzar debe de plantearse la reacción correspondiente:



Rapidez promedio:

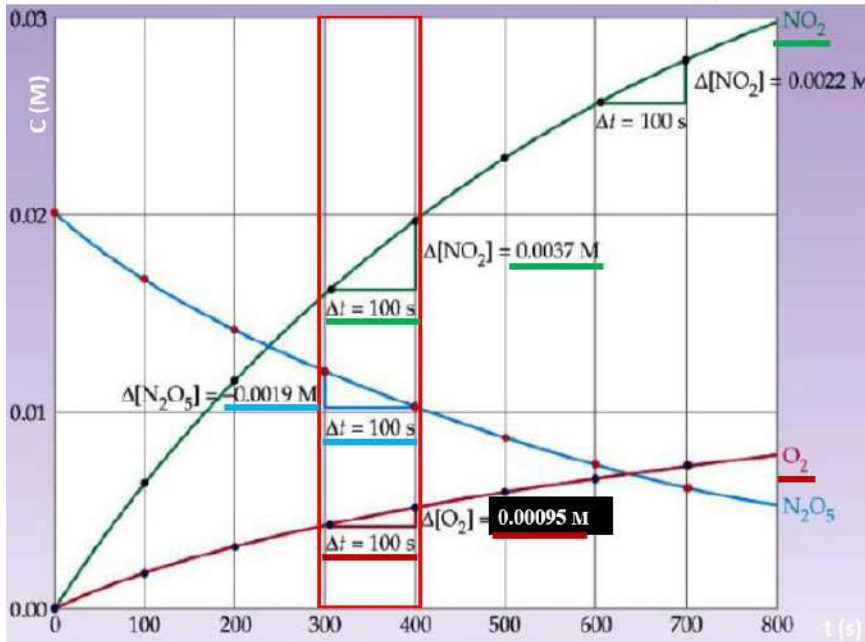
$$r = \frac{dC_i}{dt} \approx \frac{\Delta C_i}{\Delta t}$$

La rapidez entre 300-400 s:

$$r_{\text{N}_2\text{O}_5} \approx -\frac{1.9 \times 10^{-3} \text{ M}}{100 \text{ s}} \approx -1.9 \times 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$r_{\text{NO}_2} \approx \frac{3.7 \times 10^{-3} \text{ M}}{100 \text{ s}} \approx 3.7 \times 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$r_{\text{O}_2} \approx \frac{9.5 \times 10^{-4} \text{ M}}{100 \text{ s}} \approx 9.5 \times 10^{-6} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$



- En el intervalo solicitado entre 300 y 400 s se debe determinar el valor de la concentración (eje Y) y tiempo (eje X) para cada especie. De esta forma se calcula el ΔC y Δt .
- Con base en los deltas calculados se determina la primera aproximación al valor de rapidez para cada especie. Como se observa los valores de rapidez son diferentes para cada especie.
- Por lo anterior, los valores de rapidez calculados deben de ser normalizados considerando los coeficientes estequiométricos de la reacción:

Para normalizar el valor de la rapidez de reacción:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = +\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} \quad [=] \quad \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} \quad \dots (1)$$

$$r_{\text{N}_2\text{O}_5} \approx \frac{-1}{1} (-1.9 \times 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}) \quad r_{\text{NO}_2} \approx \frac{1}{2} 3.7 \times 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1} \quad r_{\text{O}_2} \approx \frac{1}{0.5} 9.5 \times 10^{-6} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$r_{\text{N}_2\text{O}_5} \approx 1.9 \times 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1} \quad r_{\text{NO}_2} \approx 1.9 \times 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1} \quad r_{\text{O}_2} \approx 1.9 \times 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$



Preguntas complementarias

1. ¿Cuál es la definición de rapidez de reacción como función del tiempo?
2. ¿Cuáles son las unidades para la rapidez de reacción?
3. Describa la diferencia entre rapidez instantánea y promedio.
4. Mencione ¿cómo se definen el consumo de un reactante y la formación de un producto como función del tiempo?
5. ¿Cómo se relacionan las rapidezces de formación y consumo en una reacción química?

1.2 Factores que afectan la rapidez de las reacciones

La rapidez de reacción (r) depende principalmente de los siguientes tres factores:

1. La concentración de reactantes.
2. La temperatura.
3. La presencia de un catalizador.

- **Efecto de la concentración sobre la rapidez de reacción**

Experimentalmente, ha sido determinado que la rapidez de reacción depende directamente de la concentración de reactantes elevados a un exponente “n”, de tal forma que:

$$\text{Rapidez de reacción} \propto [\text{Reactantes}]^n$$

Por ejemplo para una reacción del tipo: $aA + bB \rightarrow cC + dD$, el valor de la rapidez depende de la concentración de los reactantes A y B, elevados a los exponentes α y β , respectivamente:

$$r \propto [A]^\alpha [B]^\beta$$

Para tener una igualdad de la ecuación de proporcionalidad anterior, se introduce una constante de proporcionalidad a la expresión, que es denotada como “k”. De tal forma que:

$$r = k [A]^\alpha [B]^\beta \dots (2)$$

A la ecuación 2 se le denomina ecuación de rapidez o ley de rapidez.

- **Problema: Ley de rapidez**

Considerando que la reacción $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$ es elemental, estime el orden de reacción con respecto a cada componente (n) y el orden total (n_T). Escribe la ecuación que relacione a la rapidez total de reacción con las rapidezces de cada componente.

- a. Considerando que es una reacción elemental, la ecuación de rapidez se escribe:

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

- b. Por lo que el orden parcial por componente y total son:

$$n(\text{NO}) = 2 \quad \text{y} \quad n(\text{Cl}_2) = 1$$

$$n_T = 2 + 1 = 3$$



- c. Finalmente, la relación de la tasa de cambio de la concentración como función del tiempo queda expresada como:

$$r = -\frac{1}{2} \frac{d[NO]}{dt} = -\frac{d[Cl_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NOCl]}{dt}$$

• Problema: Ley de rapidez

Para la reacción de **segundo orden** $A + B \rightarrow 2D$, las concentraciones iniciales de A y B son 0.5 y 2.5 mol/L, respectivamente. ¿Cuántas veces la rapidez de la reacción es menor que su rapidez inicial cuando $C_A = 0.1$ mol/L?

- a. Dado que es una reacción elemental, la ley de rapidez se escribe como:

$$r_0 = k(C_{0A})(C_{0B}) = k \cdot \left(0.5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \left(2.5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) = 1.25k$$

- b. Considerando la estequiometría de la reacción, los cambios de concentración son:

$$\Delta C(A) \text{ al tiempo } t: \quad \Delta C = (0.5 - 0.1) \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0.4 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow \Delta C(B) = 0.4 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$C(B) \text{ al tiempo } t: \quad (2.5 - 0.4) \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 2.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

- c. Al pasar de 0.5 mol/L a 0.1 mol/L para A, la ley de rapidez se modifica:

$$r = k[A][B] = k \cdot \left(0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \left(2.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) = 0.21k$$

- d. Finalmente, al comparar las rapidezces de ambos casos se tiene:

$$\frac{r_0}{r} = \frac{1.25k}{0.21k} = 5.95$$

Preguntas complementarias

1. Enliste los principales factores que afectan la rapidez de una reacción química.
2. Escriba la ley de rapidez de reacción como función de la concentración para las reacciones elementales: i) $A \rightarrow C$, ii) $A + B \rightarrow C + D$ y iii) $A \rightarrow C + D$
3. Mencione ¿cuáles son los tres elementos que conforman a la ley o ecuación de rapidez de reacción?
4. ¿Es posible que la concentración de productos o catalizador aparezcan en la ecuación de rapidez?

1.3 Orden y constante de rapidez de reacción

α y β son denominados ordenes parciales de reacción, ya que cada uno se encuentra relacionado con un reactante en particular. A la suma de $\alpha + \beta$, se le conoce como orden global de reacción y es denotado con la letra "n".

Los órdenes de reacción son coeficientes adimensionales que pueden ser números negativos o positivos, enteros o fraccionarios e incluso tomar el valor de cero.



Los órdenes parciales de reacción siempre deben de ser determinados experimentalmente.

Si el valor de los órdenes de reacción coincide con los coeficientes estequiométricos ($\alpha = a$ y $\beta = b$), entonces se le denomina a la reacción de estudio como una **reacción elemental**, que ocurre en un sólo paso de reacción.

Por el contrario, si alguno de los órdenes de reacción no coincide con el coeficiente estequiométrico ($\alpha \neq a$ y/o $\beta \neq b$); entonces, se le denomina una **reacción compleja**, implicando que esta reacción se lleva a cabo a través de un mecanismo de reacción.

Por su parte, k es la constante de proporcionalidad que relaciona a la rapidez de la reacción (r) con la concentración de reactivos elevados a sus órdenes parciales a una temperatura dada.

A diferencia de la rapidez de reacción, **las unidades de la constante de proporcionalidad cambian dependiendo del orden global de reacción (n)**. La razón del cambio de unidades es para hacer dimensionalmente correcta a la igualdad de la ecuación 1 y que siempre las unidades de la rapidez de reacción sean mol·L⁻¹·s⁻¹.

La expresión general para la obtención de las unidades de k está dada por la ecuación 3:

$$k [=] \left(\frac{L}{mol} \right)^{n-1} \cdot s^{-1} \dots (3) \quad \text{donde n es el orden global de reacción}$$

• **Problema: Unidades de la constante de rapidez**

Determine las unidades de la constante de rapidez (k), considerando que el orden global de la reacción es:

a. $n = 1$

$$k [=] \left(\frac{L}{mol} \right)^{1-1} \cdot s^{-1} [=] s^{-1}$$

b. $n = 1/2$

$$k [=] \left(\frac{L}{mol} \right)^{1/2-1} \cdot s^{-1} = [=] \left(\frac{L}{mol} \right)^{-1/2} \cdot s^{-1}$$

Preguntas complementarias

1. Defina orden de reacción.
2. ¿Cómo se define al orden parcial y el orden global?
3. ¿Cuáles son los posibles valores que puede tomar el orden de reacción?
4. Explique ¿cómo debe determinarse el orden de una reacción?
5. ¿A qué se refiere un pseudo-orden cero?
6. ¿Cómo se define la constante de rapidez de reacción?
7. Obtenga las unidades para la constante de rapidez, cuando el orden global es igual con 0, 3/2, 2 y n.
8. ¿Es posible comparar valores de constantes de rapidez de diferentes ordenes?



1.4 Métodos experimentales para determinar las ecuaciones experimentales de rapidez: Métodos integral y diferencial

Existen dos métodos para determinar el orden de una reacción química a partir de **resultados obtenidos experimentalmente**, denominados método integral y diferencial.

- **Obtención de ecuaciones cinéticas para los órdenes $n = 0, 1$ y 2**

A continuación, se obtendrán las ecuaciones cinéticas en función del tiempo, variando el orden global de la reacción, igualando la expresiones de consumo del reactante A de la ecuación 4 con la expresión de rapidez de la ecuación 5.

De forma general para la reacción: $aA + bB \rightarrow cC + dD$, la rapidez de reacción como función del tiempo, se escribe de la siguiente forma:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt} [=] \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}} \dots (4)$$

Por otro lado, la rapidez de reacción también es proporcional al producto de las concentraciones de reactantes, cada una elevada a su orden parcial, de tal forma que:

$$r = k C_A^\alpha C_B^\beta \dots (5)$$

A) ORDEN CERO ($n = 0$)

Para la reacción irreversible: $aA \rightarrow P$, al igualar las ecuaciones 4 y 5, se tiene:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = k C_A^0$$

Nota: La reacción de estudio sólo tiene al reactante A y las ec. 4 y 5 se simplifican.

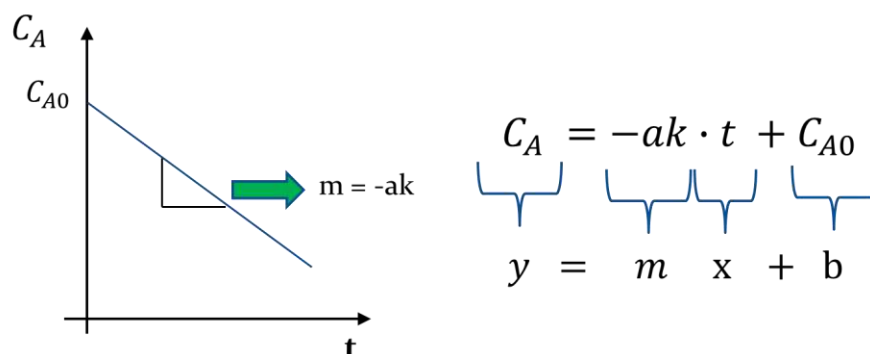
Separando variables y considerando que $[A]^0 = 1$:

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} dC_A = -ak \int_0^t dt$$

Integrando y considerando al coeficiente estequiométrico "a" como constante:

$$C_A - C_{A0} = -ak \cdot t \quad \boxed{C_A = C_{A0} - ak \cdot t \dots (6)}$$

La ecuación 6 es la ecuación cinética en función del tiempo para el orden cero. Gráficamente, se tiene:





B) ORDEN UNO (n = 1)

Para la reacción irreversible: $aA \rightarrow P$, al igualar las ecuaciones 4 y 5, se tiene:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = k C_A^1$$

Nota: La reacción de estudio sólo tiene al reactante A y las ec. 4 y 5 se simplifican.
Separando variables:

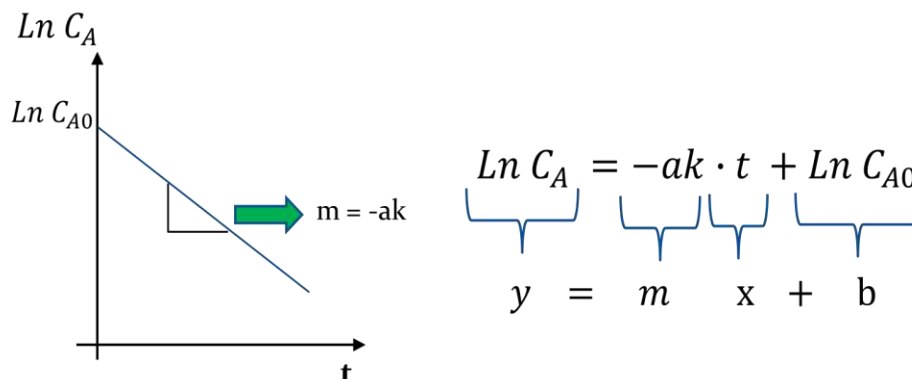
$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -ak \int_0^t dt$$

Integrando:

$$\ln \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right) = -ak \cdot t \quad \text{o} \quad \ln C_A = -ak \cdot t + \ln C_{A0}$$

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-ak \cdot t} \dots (7)$$

La ecuación 7 es la ecuación cinética en función del tiempo para el orden uno.
Gráficamente, se tiene:



C) ORDEN DOS (n = 2)

Para la reacción irreversible: $aA \rightarrow P$, al igualar las ecuaciones 4 y 5, se tiene:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = k C_A^2$$

Separando variables:

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = -ak \int_0^t dt$$

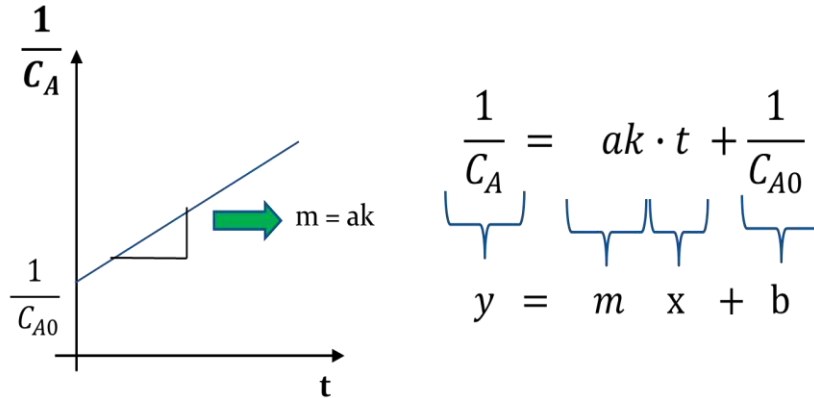
Integrando:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = ak \cdot t$$

$$\frac{1}{C_A} = ak \cdot t + \frac{1}{C_{A0}} \dots (8)$$



La ecuación 8 es la ecuación cinética en función del tiempo para el orden dos. Gráficamente, se tiene:



• Orden “n”

Si fuera el caso que el orden de reacción toma un valor diferente a 0, 1 ó 2, al integrar la siguiente ecuación diferencial se obtiene la ecuación cinética correspondiente, considerando el orden de reacción “n”:

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^n} = -ak \int_0^t dt$$

Integrando:

$$C_A^{1-n} = C_{A0}^{1-n} + a(n-1)k \cdot t \dots (9)$$

MÉTODO INTEGRAL

Este método es útil para determinar el orden de reacción (n), a partir de relacionar la concentración inicial de reactante [A] en diferentes experimentos, como función del tiempo de vida media (t_{1/2}). En específico, el tiempo de vida media se alcanza cuando ha reaccionado el 50% de la concentración utilizada al inicio de la reacción, por tanto, la concentración en este punto del perfil de concentración es C_A = C_{A0}/2

Si se realizan 2 experimentos con diferentes concentraciones de A, se tiene:

$$t_{1/2, \text{ exp1}} = \frac{(C_{A0, \text{ exp1}})^{1-n} [2^{n-1} - 1]}{ak(n-1)} \quad \text{y} \quad t_{1/2, \text{ exp2}} = \frac{(C_{A0, \text{ exp2}})^{1-n} [2^{n-1} - 1]}{ak(n-1)}$$

Al dividir los dos tiempos de vida media se obtiene:

$$\frac{t_{1/2, \text{ exp1}}}{t_{1/2, \text{ exp2}}} = \left(\frac{C_{A0, \text{ exp1}}^{1-n} [2^{n-1} - 1]}{1 \cdot ak(n-1)} \right) \left(\frac{1}{C_{A0, \text{ exp2}}^{1-n} [2^{n-1} - 1]} \cdot ak(n-1) \right)$$

Simplificando:



$$\frac{t_{1/2, \text{exp1}}}{t_{1/2, \text{exp2}}} = \left(\frac{C_{A0, \text{exp1}}}{C_{A0, \text{exp2}}} \right)^{1-n}$$

En su forma logarítmica se escribe como:

$$\text{Log} \left(\frac{t_{1/2, \text{exp1}}}{t_{1/2, \text{exp2}}} \right) = (1 - n) \cdot \text{Log} \left(\frac{C_{A0, \text{exp1}}}{C_{A0, \text{exp2}}} \right)$$

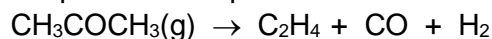
Reordenando, se obtiene una expresión para determinar el valor de “n”:

$$n = 1 - \frac{\text{Log} \left(\frac{t_{1/2, \text{exp1}}}{t_{1/2, \text{exp2}}} \right)}{\text{Log} \left(\frac{C_{A0, \text{exp1}}}{C_{A0, \text{exp2}}} \right)} \dots (10)$$

• Problema: Método integral. Primer orden

A 504 °C, la acetona se descompone según la reacción $\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$ con una constante de rapidez $k = 4.27 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Calcule ¿cuál será la presión parcial de acetona y la presión total en la mezcla, 1200 s después del inicio del experimento, si la presión inicial de la acetona es 1 atm?

- a. Realizando el balance para cada especie de la reacción:



t = 0	P ₀	0	0	0
t = 1200 s	P ₀ - P _x	P _x	P _x	P _x

- b. La presión parcial de acetona será $P_0 - P_x = P_{ac}$. Para calcular P_{ac} se necesita conocer P_x . Para ello hay que realizar el balance de presiones, donde la presión total en la mezcla al momento de tiempo t, P_T , es igual a la suma de todas las presiones parciales:

$$P_T = (P_0 - P_x) + 3P_x = P_0 + 2P_x$$

- c. Por lo que P_x es igual a:

$$P_x = \frac{P_T - P_0}{2}$$

- d. Entonces, la presión parcial de acetona al momento t es:

$$P_0 - P_x = P_0 - \frac{P_T - P_0}{2} = \frac{3P_0 - P_T}{2}$$

- e. Para una reacción del 1er orden en estado gaseoso se emplea la ec. del gas ideal:



$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}, \quad C = \frac{P}{RT}$$

f. Sustituyendo la concentración y simplificando:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\frac{P_0}{RT}}{\frac{P}{RT}} = \frac{1}{t} \ln \frac{P_0}{P} = \frac{1}{t} \ln \frac{P_0}{P_0 - P_X}$$

$$kt = \ln \frac{P_0}{P_0 - P_X}$$

$$\frac{P_0}{P_0 - P_X} = e^{kt}$$

g. Por tanto, la presión parcial de acetona se calcula a través del valor de P_X :

$$P_X = P_0 - P_0 \cdot e^{-kt} = P_0(1 - e^{-kt}) = 1 \text{ atm} \times (1 - e^{-4.27 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \times 1200 \text{ s}})$$

$$P_X = 1 \text{ atm} \times (1 - e^{-0.5124}) = 0.401 \text{ atm}$$

$$P(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = P_0 - P_X = 1 \text{ atm} - 0.401 \text{ atm} = 0.599 \text{ atm}$$

h. La presión total se calcula como:

$$P_T = P_0 + 2P_X = 1 \text{ atm} + 2 \times 0.401 \text{ atm} = 1.802 \text{ atm}$$

• **Problema: Método integral. Segundo orden**

Una reacción de segundo orden avanza 25% en 10 min. ¿Cuánto tiempo será necesario para alcanzar el 50%, si la concentración inicial en ambos casos es 1 M?

a. La ecuación cinética para una reacción del orden 2 es:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$$

b. Considerando un avance del 25%, la concentración (C) queda expresada como:

$$C = C_0 - 0.25C_0 = 0.75 (1M) = 0.75 M$$

c. Sustituyendo en la ecuación cinética:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{0.75C_0} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{10 \text{ min}} \left(\frac{1}{0.75 M} - \frac{1}{1 M} \right) = 0.033 M^{-1} \text{ min}^{-1}$$

d. Empleando el valor de k, se determina el tiempo para alcanzar el 50%:



$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{0.5C_0} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{0.033 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}} \left(\frac{1}{0.5 \text{ M}} - \frac{1}{1 \text{ M}} \right) = 30.3 \text{ min}$$

• Problema: Método integral. Métodos analítico y gráfico

Para la reacción de descomposición del óxido de nitrógeno $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$, utilizando dos concentraciones iniciales de N_2O , se han obtenido los siguientes datos cinéticos:

C_0 , mol/L	3	5	t , s 10	15	20
0.0225	0.0158	0.0132	0.0093	0.0072	0.0059
0.0162	0.0124	0.0107	0.0080	0.0064	0.0053

Encuentre el orden y constante de rapidez de esta reacción.

Las condiciones del problema permiten calcular n y k usando varios métodos.

1) **Método analítico.** Desde la tabla se nota que la concentración de N_2O no varía linealmente, entonces, se concluye que $n \neq 0$.

a. Se calcula k usando la ecuación integrada de primer orden para 5, 15 y 20 s.

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$$

$$k(t = 5s) = \frac{1}{5s} \ln \frac{0.0225 \text{ M}}{0.0132 \text{ M}} = 0.1066 \text{ s}^{-1}$$

$$k(t = 15s) = \frac{1}{15s} \ln \frac{0.0225 \text{ M}}{0.0072 \text{ M}} = 0.076 \text{ s}^{-1}$$

$$k(t = 20s) = \frac{1}{20s} \ln \frac{0.0225 \text{ M}}{0.0059 \text{ M}} = 0.067 \text{ s}^{-1}$$

Dado que k no es constante $\Rightarrow n \neq 1$.

b. Usando la ecuación integrada para el 2do orden, se calcula k para cada tiempo:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} \right)$$

$$k(t = 5s) = \frac{1}{5s} \left(\frac{1}{0.0132 \text{ M}} - \frac{1}{0.0225 \text{ M}} \right) = 6.26 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}}$$

$$k(t = 15s) = \frac{1}{15s} \left(\frac{1}{0.0072 \text{ M}} - \frac{1}{0.0225 \text{ M}} \right) = 6.29 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}}$$

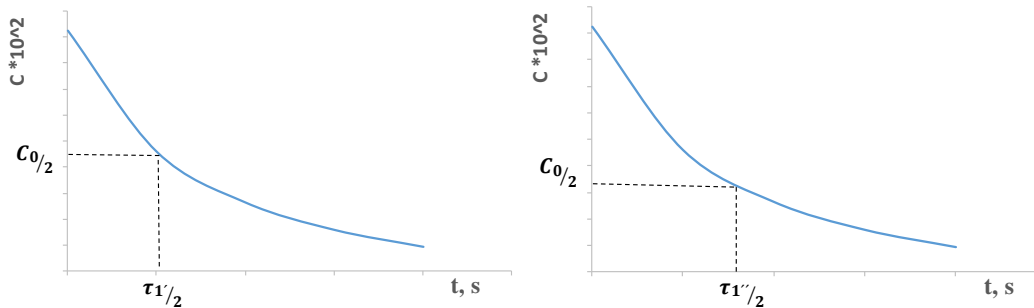
$$k(t = 20s) = \frac{1}{20s} \left(\frac{1}{0.0059 \text{ M}} - \frac{1}{0.0225 \text{ M}} \right) = 6.25 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}}$$



$k \approx \text{constante} \Rightarrow n=2$ Por tanto, el valor es $k = 6.27 \frac{L}{\text{mol}\cdot\text{s}}$

2) Método de la vida media ($\tau_{1/2}$)

a. Graficando los datos, se obtienen los siguientes perfiles de concentración:



b. De forma gráfica, se interpola en los perfiles obteniéndose que el tiempo de vida media para cada condición de concentración es:

$$\tau_{1/2} = 7.0 \text{ s para } C_0 \text{ es } 0.0225 \text{ M}$$

$$\tau_{1'/2} = 9.6 \text{ s para } C_0 \text{ es } 0.0162 \text{ M}$$

c. Sustituyendo en la ec. del método integral para calcular n:

$$n = 1 - \frac{\log \frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1'/2}}}{\log \frac{C_0'}{C_0}} = 1 - \frac{\log \frac{7.0 \text{ s}}{9.6 \text{ s}}}{\log \frac{0.0225 \text{ M}}{0.0162 \text{ M}}} = 1.96 \approx 2$$

d. Finalmente, sabiendo el valor para $n = 2$, se emplea la ecuación cinética para el orden 2, obteniéndose que $k = 6.27 \frac{L}{\text{mol}\cdot\text{s}}$. (Ver inciso b del método analítico)

MÉTODO DIFERENCIAL

Este método es útil para determinar el orden de reacción (n), a partir de relacionar las rapidez de reacción (r) con la concentración inicial de reactante, [A], utilizada en cada experimento.

Para una reacción $aA \rightarrow P$, la ley de rapidez se escribe como: $r = k [A]^n$

En su forma logarítmica se escribe como: $\text{Log } r = \text{Log } k + n \text{Log } [A]$

Si se realizan 2 experimentos con diferentes concentraciones de A, se tiene:

$$\text{Log } r_1 = \text{Log } k + n \text{Log } [A]_1$$

$$\text{Log } r_2 = \text{Log } k + n \text{Log } [A]_2$$



Es importante mencionar que k y n son constantes en ambos experimentos. Al realizar la resta $\text{Log } r_1 - \text{Log } r_2$, se obtiene:

$$\text{Log } r_1 - \text{Log } r_2 = n (\text{Log } [A]_1 - \text{Log } [A]_2)$$

Reordenando, se obtiene una expresión para determinar el valor de "n":

$$n = \frac{\text{Log } (r_1/r_2)}{\text{Log } ([A]_1/[A]_2)} \dots (11)$$

• Problema: Método diferencial 1

A partir de la siguiente tabla de datos experimentales de concentración y rapidez de reacción (r), para la reacción $A + B \rightarrow P$, determina el valor:

- Del orden parcial de reacción cada reactante y el orden global.
- De la constante de rapidez de reacción (k).

Experimento	[A] (M)	[B] (M)	r ($M \cdot s^{-1}$)
1	0.50	1.00	0.75×10^{-2}
2	0.50	2.00	1.50×10^{-2}
3	1.00	2.00	6.00×10^{-2}

- Para dar solución a este problema, se debe de considerar **el método de aislamiento de Ostwald**, el cual consiste en mantener constante la concentración de un reactante en dos experimentos; mientras que, la concentración del otro reactante cambia.
- Una vez seleccionados los experimentos de estudio, se calcula el valor del orden parcial de reacción (α o β).

Para el reactante A:

Experimento	[A] (M)	[B] (M)	r ($M \cdot s^{-1}$)
1	0.50	1.00	0.75×10^{-2}
2	0.50	2.00	1.50×10^{-2}
3	1.00	2.00	6.00×10^{-2}

La [B] es constante y **la [A] cambia**. Por tanto, estos dos experimentos son útiles para **determinar el orden de reacción parcial de A**.

$$\alpha = \frac{\text{Log } (r_2/r_3)}{\text{Log } ([A]_2/[A]_3)}$$

$$\alpha = \frac{\text{Log } (1.5 \times 10^{-2} M \cdot s^{-1} / 6.0 \times 10^{-2} M \cdot s^{-1})}{\text{Log } (0.50 M / 1.0 M)} = 2$$



Para el reactante B:

Experimento	[A] (M)	[B] (M)	r (M·s ⁻¹)
1	0.50	1.00	0.75x10 ⁻²
2	0.50	2.00	1.50x10 ⁻²
3	1.00	2.00	6.00x10 ⁻²

La [A] es constante y la [B] cambia.
Por tanto, estos dos experimentos son útiles para **determinar el orden de reacción parcial de B.**

$$\beta = \frac{\text{Log} (r_1/r_2)}{\text{Log} ([B]_1/[B]_2)} = \frac{\text{Log} (0.75 \times 10^{-2} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1} / 1.50 \times 10^{-2} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1})}{\text{Log} (1.0 \text{ M} / 2.0 \text{ M})} = 1$$

- c. Por tanto, el orden global es: $n = \alpha + \beta = 2 + 1 = 3$
- d. Para calcular el valor de la constante de rapidez de reacción (k) se escribe la ley de rapidez de reacción: $r = k [A]^2 [B]$. El valor de k se calcula con cualquiera de los experimentos de la tabla, ya que se obtiene el mismo valor al ser "k" una constante del sistema de estudio. Por ejemplo, con el experimento 3. Despejando a K:

$$k = \frac{r}{[A]^2 [B]} = \frac{6.0 \times 10^{-2} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}}{(1.0 \text{ M})^2 (2.0 \text{ M})} = 3.0 \times 10^{-2} \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

• Problema: Método diferencial gráfico

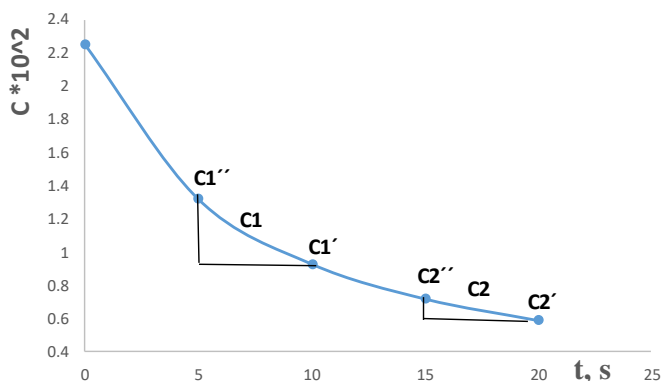
Para la reacción de descomposición del óxido de nitrógeno $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$, utilizando dos concentraciones iniciales de N_2O , se han obtenido los siguientes datos cinéticos:

C_0 , mol/L	3	5	t, s	10	15	20
0.0225	0.0158	0.0132	0.0093	0.0072	0.0059	
0.0162	0.0124	0.0107	0.0080	0.0064	0.0053	

Encuentre el orden y constante de rapidez de esta reacción.

1) Método diferencial

- a. Para el orden temporal n se la curva de datos mostrados en el problema "Método integral. Métodos analítico y gráfico" de la sección anterior.





b. Es suficiente usar dos puntos en la curva para ocupar la siguiente expresión para n:

$$n = \frac{\log(r_1/r_2)}{\log(C_1/C_2)}$$

c. Dado que se necesitan C_1 , C_2 y las rapidezces correspondientes r_1 y r_2 , para el primer punto se toma el intervalo de tiempo de 5 a 10 s.

$$\Delta t_1 = 10 \text{ s} - 5 \text{ s} = 5 \text{ s}$$

$$\Delta C_1 = (0.0093 - 0.0132) \frac{\text{mol}}{\text{L}} = -0.0039 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$r_1 = -\frac{\Delta C_1}{\Delta t} = -\frac{-0.0039 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{5 \text{ s}} = 0.00078 \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}}$$

$$C_1 = \frac{C_{1'} + C_{1''}}{2} = \frac{(0.0132 + 0.0093) \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{2} = 0.01125 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

d. Para el segundo punto, se toma el intervalo de tiempo de 15 a 20 s.

$$\Delta t_2 = 20 \text{ s} - 15 \text{ s} = 5 \text{ s}$$

$$\Delta C_2 = (0.0059 - 0.0072) \frac{\text{mol}}{\text{L}} = -0.0013 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$r_2 = -\frac{\Delta C_2}{\Delta t} = -\frac{-0.0013 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{5 \text{ s}} = 0.00025 \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}}$$

$$C_2 = \frac{C_{2'} + C_{2''}}{2} = \frac{(0.0059 + 0.0072) \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{2} = 0.00655 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

e. Sustituyendo en la expresión para n:

$$n = \frac{\log \frac{r_1}{r_2}}{\log \frac{C_1}{C_2}} = \frac{\log \frac{0.00078 \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}}}{0.00025 \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}}}}{\log \frac{0.01125 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0.00655 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}} = \frac{1.0986}{0.541} = 2.03 \approx 2$$

• Problema: Método diferencial gráfico 2

El estudio de la descomposición térmica de dimetilsulfóxido (DMSO) se realizó a 340 °C midiendo su concentración. Se obtuvieron los siguientes datos:

t, s	0	300	600	900	1200	1500	1800	2100
$C_{\text{DMSO}} \cdot 10^3, \text{ mol/dm}^3$	2.50	2.00	1.60	1.30	0.97	0.77	0.61	0.48



Encuentre el orden de reacción y el promedio de la constante de rapidez aplicando un método diferencial gráfico.

- Con los datos experimentales se determinan los cambios en el tiempo (Δt) y la concentración (ΔC).
- A partir de ellos se calcula el cociente $\Delta C/\Delta t$ y posteriormente el $\ln(\Delta C/\Delta t)$. Este último valor será la variable dependiente Y.
- Para la variable independiente X, se calcula la concentración promedio (C_{prom}) entre los pares de puntos y posteriormente el $\ln(C_{\text{prom}})$.

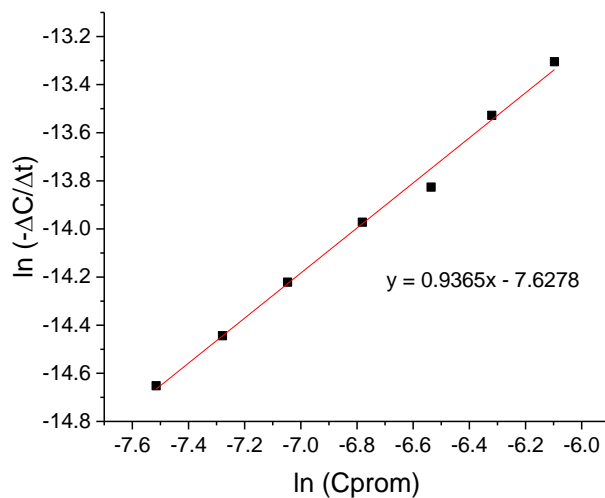
Los resultados para las variables X y Y, se muestran en la siguiente tabla:

t, s	$C_{\text{DMSO}} \cdot 10^3, \text{ mol/dm}^3$	Δt	$\Delta C \cdot 10^3$	$\langle C \rangle$ $C_{\text{prom}} \cdot 10^3$	$\ln(C)$ $\ln C_{\text{prom}}$	$\Delta C/\Delta t$	$\ln(-\Delta C/\Delta t)$
0	2.5	300	-0.5	2.25	-6.097	-1.667E-06	-13.305
300	2	300	-0.4	1.8	-6.320	-1.333E-06	-13.528
600	1.6	300	-0.3	1.45	-6.536	-1.000E-06	-13.816
900	1.3	300	-0.33	1.135	-6.781	-1.100E-06	-13.720
1200	0.97	300	-0.2	0.87	-7.047	-6.667E-07	-14.221
1500	0.77	300	-0.16	0.69	-7.279	-5.333E-07	-14.444
1800	0.61	300	-0.13	0.545	-7.515	-4.333E-07	-14.652
2100	0.48						

- d. El modelo a ocupar es el siguiente:

$$\ln\left(-\frac{\Delta C}{\Delta t}\right) = \ln k + n \ln(C) = b + mx$$

- e. Al graficar y realizar la regresión lineal, se obtiene la siguiente ecuación:



- f. De la ordenada al origen (b) se determina k:



$$b = \ln k = -7.6278 \Rightarrow k = 4.91 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

g. A partir de la pendiente se determina el orden de la reacción (n):

$$n = B = 0.9365 \approx 1$$

Preguntas complementarias

1. ¿En qué se basan el método integral y el método diferencial?
2. Determine la dependencia de la concentración del reactante como función del tiempo para una reacción irreversible de orden 0, 1, 2 y n.
3. Brinda ejemplos de reacciones cuyas ecuaciones cinéticas presenten orden de reacción (n) igual con 1, 2 y 3/2.
4. Proponga un método gráfico útil para determinar el valor de la constante de rapidez (k) involucrada en cada caso.
5. ¿Cómo se define la conversión para un reactante y el rendimiento para un producto?
6. Defina tiempo de vida media ($t_{1/2}$).
7. ¿Cuál es la dependencia del tiempo de vida media con la concentración para reacciones del orden $n = 0, 1$ y 2 ?
8. Considere la reacción: $\text{SO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{O}_2$. El estudio de la rapidez de esta reacción se llevó a 298 K. Los datos obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

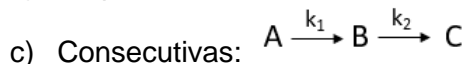
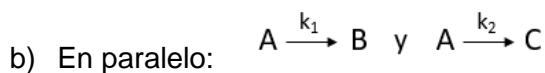
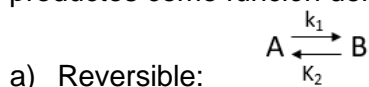
$[\text{SO}_2]$, mol/L	$[\text{O}_3]$, mol/L	rapidez inicial r_0 , mol/(L·s)
0.25	0.40	0.118
0.25	0.20	0.118
0.75	0.20	1.062

- a) ¿Cuál es el orden con respecto a SO_2 y O_3 ?
- b) Escriba la ecuación de rapidez para esta reacción.
- c) Determine el valor y unidades de la constante de rapidez.

Respuestas

a) $n(\text{O}_3) = 0$ b) $r = k[\text{SO}_2]^2$ c) $k = 1.88 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}}$
 $n(\text{SO}_2) = 2$

9. Obtén las ecuaciones de concentración de reactantes, especies intermediarias y productos como función del tiempo, para los siguientes esquemas de reacción:



10. Para todos los esquemas de reacción del inciso 3):

- a) Muestre gráficamente los perfiles de concentración como función del tiempo para todas las especies químicas involucradas.
- b) Proponga un método gráfico útil para determinar el valor de las constantes de rapidez (k_1 y k_2) involucradas en cada caso.






UNIDAD 2. INTERPRETACIONES MOLECULARES DE LOS FENÓMENOS CINÉTICOS

2.1. Molecularidad

Un paso elemental es clasificado por el **número de moléculas de reactante que participan en la reacción** con el objetivo de formar al producto (P). En la Tabla 1 se ilustran los diferentes tipos de molecularidad junto a la ecuación de rapidez correspondiente.

Tabla 1. Ejemplos de molecularidad.

Número de moléculas	Ejemplo de reacción	Molecularidad	Ecuación de rapidez
 1	$A \rightarrow P$	Unimolecular	$r = k [A]$
 2	$2A \rightarrow P$ $A + B \rightarrow P$	Bimolecular	$r = k [A]^2$ $r = k [A][B]$
 3	$3A \rightarrow P$ $2A + B \rightarrow P$ $A + B + C \rightarrow P$	Termolecular o Trimolecular	$r = k [A]^3$ $r = k [A]^2[B]$ $r = k [A][B][C]$

Nota que en todos los casos descritos en la Tabla 1, el orden global ($n = 1, 2$ o 3) de la ecuación de rapidez, coincidiendo con el número de moléculas que participan en la reacción química.

• Problema: Asignación de molecularidad

Reacción	Ec. de rapidez	Tipo de reacción	Orden global (n)
$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	$r = k[H_2][I_2]$	Elemental	2
$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$	$r = k[CH_3CHO]^{3/2}$	Compleja	3/2

En la reacción de formación del yoduro de hidrógeno (HI), se observa que es una reacción **bimolecular**. En este caso, la suma de los coeficientes estequiométricos ($a + b$) es igual a la suma de los órdenes parciales ($\alpha + \beta$). Por tanto, es una reacción **elemental** de orden 2.

Por su parte, en la reacción de descomposición del acetaldehído (CH_3CHO), NO coincide el coeficiente estequiométrico del reactante ($a = 1$) es diferente al orden global obtenido experimentalmente ($n = 3/2$), por tanto, es una reacción **compleja** que debe de ocurrir a través de un mecanismo de reacción. En este caso al ser una reacción con un orden global fraccionario no se puede hablar de molecularidad.

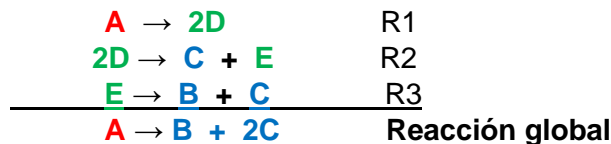
Preguntas complementarias



1. Determina la molecularidad para las siguientes reacciones elementales:
a. $A \rightarrow P$ b. $A + B \rightarrow P$ c. $2 A \rightarrow P$ d. $A + 2 B \rightarrow P$
2. Define reacción elemental y reacción compleja.
3. Únicamente para el sistema consecutivo, obtenga las expresiones matemáticas para determinar el tiempo y la concentración de la especie B en su punto máximo de formación.

2.2. Mecanismos de reacción

Un mecanismo de reacción se encuentra conformado por una sucesión de reacciones elementales, que al sumarse dan como resultado la reacción global de estudio.



En el mecanismo de reacción se establecen las etapas en donde los **reactantes** se consumen (especie A en R1), los **productos** se forman (especies B y C en R2 y R3) y donde también puede dar lugar a la presencia de **especies intermediarias** (especies D y E), que se forman en una reacción para posteriormente consumirse, sin que esta especie aparezca en la **reacción global**.

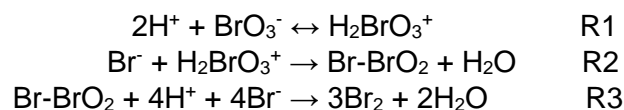
En cada mecanismo de reacción debe de identificarse el rol que desempeña cada especie química participante: reactante, producto o especie intermediaria.

Para determinar la expresión de rapidez de reacción de un mecanismo de reacción, se pueden implementar dos métodos que se basan en diferentes suposiciones, estos son:

- 1) Método de etapa determinante.
- 2) Método de la aproximación del estado estacionario.

• **Problema: Identificación de especies en un mecanismo**

Para el siguiente mecanismo identifica el rol de cada especie que participa.



- 1) Obtener la reacción global del mecanismo
 $BrO_3^- + 6H^+ + 5Br^- \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$ **Reacción global**
- 2) Identificar el rol de cada especie química en el mecanismo:
Los **reactantes** son: BrO_3^- (anión bromato), H^+ (protón) y Br^- (Bromuro)
Los **productos** son: Br_2 (Bromo gaseoso) y H_2O (agua)
Las **especies intermediarias** son: $H_2BrO_3^+$ y $Br-BrO_2$



Preguntas complementarias

1. Define mecanismo de reacción.
2. En el siguiente mecanismo de reacción, identifica ¿cuál especie actúa como reactante, producto, especie intermediaria o catalizador?
$$A + B \rightarrow C + D$$
$$C + E \rightarrow F + B$$
3. ¿En qué se basa el mecanismo de Lindemann?

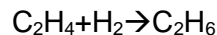
2.3. Esquemas con paso limitante

El método de etapa determinante se basa en los siguientes puntos:

- 1) Hay una reacción química cuya **rapidez de reacción es “lenta”** con respecto a la rapidez de las demás reacciones involucradas en el mecanismo.
- 2) La **reacción “lenta” determina la rapidez total** del sistema de reacciones.
- 3) Las demás **reacciones químicas son “rápidas”** y se considera que todas alcanzan el equilibrio rápidamente, por lo que $r_{\text{Formación de productos}} = r_{\text{Formación de reactantes}}$
- 4) Todas las reacciones del mecanismo son **elementales**.

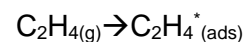
• Problema: Método de etapa determinante 1

La reacción catalítica de hidrogenación de etileno se lleva a cabo sobre un catalizador sólido, que puede ser de paladio soportado en alúmina. La reacción global es:

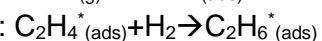


El mecanismo propuesto para esta reacción es:

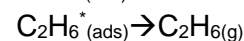
Adsorción de C_2H_4 sobre el catalizador:



Reacción superficial entre etileno adsorbido e hidrógeno:



Desorción de etano adsorbido:



Datos experimentales han demostrado que la rapidez de reacción es independiente de la concentración de hidrógeno a bajas presiones, pero depende linealmente de la concentración de etileno.

- a. ¿Cuál de las 3 etapas es la limitante de la rapidez de reacción?

Los datos de experimentales indican que la rapidez de reacción es independiente de la concentración de hidrógeno a bajas presiones y linealmente de la concentración de etileno, sugiriendo que la etapa limitante no involucra al hidrógeno de manera directa.

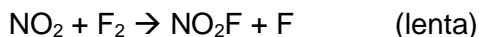
Por tanto, la etapa de adsorción de etileno es la lenta, es decir, el paso 1 en el mecanismo es el paso limitante, ya que la rapidez del proceso depende de la concentración de etileno y no de la de hidrógeno.

- b. Escribe la ecuación de rapidez considerando la etapa limitante identificada en el paso anterior: $-r = k[C_2H_4]$



• **Problema: Método de etapa determinante 2**

El fluoruro de nitrilo, NO_2F , es un potente agente oxidante, formado por la reacción entre dióxido de nitrógeno (NO_2) y flúor (F_2). El mecanismo propuesto para la reacción de formación es:



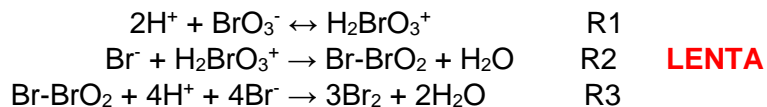
¿Qué ecuación de rapidez es consistente con el mecanismo anterior?

- Ya que la primera reacción es la lenta, la ecuación de rapidez debe estar en función de la concentración de dióxido de nitrógeno y de flúor.
- Dado que es una reacción elemental, la ecuación de rapidez se expresa como:

$$-r = k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$$

• **Problema: Método de etapa determinante 3**

Para el siguiente mecanismo de reacción obtén la ecuación de rapidez de reacción, considerando que la etapa lenta del mecanismo es la reacción dos (R2).



- En la sección anterior se determinó el rol de cada especie y la reacción global.
- Escribir la ecuación de rapidez de la reacción lenta.

$$r_{\text{Lenta}} = r_2 = k_2 [\text{Br}^-] [\text{H}_2\text{BrO}_3^+] \quad \dots\dots (1)$$

En las ecuaciones de rapidez sólo pueden estar expresadas las concentraciones de reactantes y/o productos, pero nunca se debe dejar en función de la concentración de especies intermediarias.

Por tanto, en este caso la $[\text{H}_2\text{BrO}_3^+]$ no puede quedar en la expresión final; mientras que, la $[\text{Br}^-]$ si puede.

- Escribir la ecuación de rapidez de reacción de las reacciones rápidas en equilibrio, con el objetivo de determinar la concentración de especies intermediarias y sustituirla en la expresión de r_{Lenta} .

En este caso la rapidez de reacción de la R1 puede igualarse a cero, asumiendo que se encuentra en equilibrio, condición en la que no hay variación de la concentración con el tiempo.

$$r_1 = k_1 [\text{H}^+]^2 [\text{BrO}_3^-] - k'_1 [\text{H}_2\text{BrO}_3^+] = 0$$

$$[\text{H}_2\text{BrO}_3^+] = K_1 [\text{H}^+]^2 [\text{BrO}_3^-] \quad \dots\dots (2) \quad \text{donde } K_1 = k_1/k'_1 = \text{cte. de equilibrio de R1}$$



- 4) Sustituir la concentración de la especie intermediaria (ec. 2) en la expresión cinética de r_{Lenta} (ec. 1).

$$r_{Lenta} = k_2 K_1 [Br^-] [H^+]^2 [BrO_3^-]$$

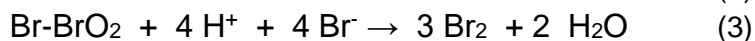
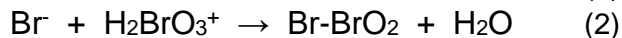
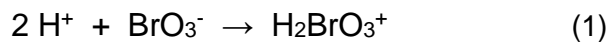
$$r_{Lenta} = K [Br^-] [H^+]^2 [BrO_3^-] \quad \text{donde } K = k_2 K_1$$

La expresión cinética anterior depende únicamente de la concentración de reactantes, por lo que es considerada la expresión de rapidez del mecanismo de reacción. El orden global es cuatro.

NOTA: Si la reacción lenta cambia, la ecuación de rapidez de reacción será diferente.

Preguntas complementarias

1. ¿Cuáles son las suposiciones en las que se basa el método de paso limitante o etapa determinante?
2. Considerando el siguiente mecanismo:



obtenga la expresión de rapidez de reacción, considerando que la reacción lenta del mecanismo es:

a) La reacción dos

b) La reacción tres

3. ¿Cuál es la reacción global del mecanismo del inciso anterior?
4. ¿Cuál es el orden global en cada ecuación de rapidez obtenida en el inciso 2)?

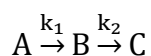
2.4. Esquemas con estado estacionario

El método de aproximación del estado estacionario se basa en los siguientes puntos:

- 1) En este método **no hay** reacciones químicas **lentas ni rápidas**.
- 2) La concentración de especies **intermediarias es significativamente menor** comparada con la concentración de reactantes o productos.
- 3) El cambio de la concentración de especies intermediarias con respecto del tiempo es cero (**$dC/dt=0$**), debido a que estas especies reactivas se consumen inmediatamente después de haberse formado, por tanto, su **$r_{Formación} = r_{Consumo}$** .
- 4) Todas las reacciones del mecanismo son **elementales**.

• Problema: Método de aproximación del estado estacionario 1

El siguiente mecanismo corresponde una reacción en la cual la concentración de B ([B]) se mantiene constante y es muy pequeña, es decir, no hay acumulación.





Utiliza la aproximación de estado estacionario para encontrar la ecuación que indica la variación de la concentración de C, ([C]) respecto al tiempo.

- a. Utilizando la aproximación de estado estacionario para el intermediario [B] se tiene:

Ecuación de rapidez de [B]:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = 0$$

Despejando [B]:

$$k_1[A] - k_2[B] = 0$$

$$[B] = \frac{k_1}{k_2}[A]$$

- b. La ecuación de rapidez para [C] es:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

- c. Sustituyendo a [B] en la ecuación anterior:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = k_2 \frac{k_1}{k_2} [A] = k_1[A]$$

- d. Para resolver la ecuación resultante para [C], se necesita saber la [A], por tanto:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]$$

Separando variables e integrando:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{A} = -k_1 \int_0^t dt \quad \rightarrow \quad \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_1 t$$

Despejando [A]:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

- e. Sustituyendo en la ecuación para [C]:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t}$$

Separando variables e integrando:

$$\int_{[C]_0}^{[C]} d[C] = k_1[A]_0 \int_0^t e^{-k_1 t} dt$$
$$[C] - [C]_0 = -\frac{k_1[A]_0}{k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_1(0)}) = -[A]_0 (e^{-k_1 t} - 1)$$

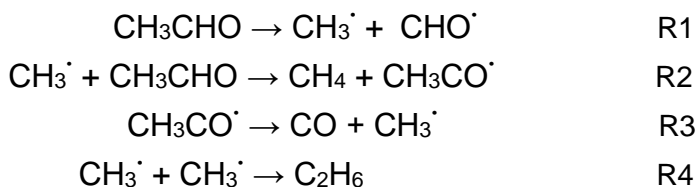
- f. Considerando que $[C]_0 = 0$

$$[C] = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t})$$



• Problema: Método de aproximación del estado estacionario 2

Para la descomposición térmica del acetaldehído (CH_3CHO) se propuso el siguiente mecanismo de reacción.



Obtén la ecuación de rapidez de reacción para la formación del monóxido de carbono (CO) y del metano (CH_4) como función del tiempo.

En el mecanismo de reacción, la R1 es la etapa de iniciación donde se forman los radicales: metilo ($\text{CH}_3\cdot$) y $\text{CHO}\cdot$; las R2 y R3 son las etapas de propagación donde se forman los productos CH_4 y CO; finalmente, la R4 es la etapa de terminación en donde dos radicales $\text{CH}_3\cdot$ reaccionan entre sí para formar etano (C_2H_6) un producto no deseado, evitándose que estos radicales reaccionen para formar un producto deseado (CH_4 y CO).

1) Identificar el rol de cada especie química en el mecanismo:

El reactante es: CH_3CHO

Los productos deseados son: CH_4 y CO

Las especies intermediarias son: $\text{CH}_3\cdot$ y $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ (acetilo)

El producto no deseado es: C_2H_6 y $\text{CHO}\cdot$

2) Escribir la ecuación de rapidez de reacción para la formación de los productos deseados: CO y CH_4 .

$$r_{\text{CO}} = \frac{d[\text{CO}]}{dt} = k_3 [\text{CH}_3\text{CO}\cdot] \quad \dots (1)$$

$$r_{\text{CH}_4} = \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2 [\text{CH}_3\cdot] [\text{CH}_3\text{CHO}] \quad \dots (2)$$

En ambas relaciones de formación, la **concentración de los radicales libres** ($\text{CH}_3\cdot$ y $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$) **no pueden quedar en la expresión final**.

3) Escribir la ecuación de formación de especies intermediarias como función del tiempo, con el objetivo de determinar la concentración de especies intermediarias y sustituirla en la expresión de rapidez.

En este caso el cambio en la concentración de las especies $\text{CH}_3\cdot$ y $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ con respecto del tiempo puede igualarse a cero, asumiendo que se encuentran en estado estacionario. En particular, el radical $\text{CHO}\cdot$ sólo se forma en R1 y no participa subsecuentemente para la formación de los productos deseados, por lo que es clasificado como un producto no deseado y su expresión de formación no será escrita a pesar de ser un radical.



$$\frac{d[CH_3]}{dt} = k_1[CH_3CHO] - k_2[CH_3][CH_3CHO] + k_3[CH_3CO\cdot] - 2k_4[CH_3]^2 = 0 \text{ .. ec. (3)}$$

$$\frac{d[CH_3CO\cdot]}{dt} = k_2[CH_3][CH_3CHO] - k_3[CH_3CO\cdot] = 0 \text{ ... ec. (4)}$$

Sumando las ec. (3) y (4), se obtiene:

$$k_1[CH_3CHO] - 2k_4[CH_3]^2 = 0$$

Por tanto, la concentración del radical metilo es:

$$[CH_3] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [CH_3CHO]^{0.5} \text{ (5)}$$

De la ecuación (4), se puede obtener la concentración del radical $CH_3CO\cdot$:

$$[CH_3CO\cdot] = \frac{k_2[CH_3][CH_3CHO]}{k_3} = \frac{k_2[CH_3CHO]}{k_3} \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [CH_3CHO]^{0.5}$$

$$[CH_3CO\cdot] = \frac{k_2}{k_3} \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [CH_3CHO]^{1.5} \text{ (6)}$$

- 4) Sustituir la concentración de las especies intermedias (ecuaciones 5 y 6) en las expresiones cinéticas de las ecuaciones 1 y 2, se obtiene:

$$\frac{d[CO]}{dt} = k_3[CH_3CO\cdot] = k_3 \frac{k_2}{k_3} \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [CH_3CHO]^{1.5}$$

$$\frac{d[CO]}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [CH_3CHO]^{1.5}$$

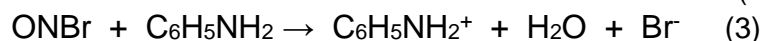
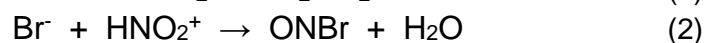
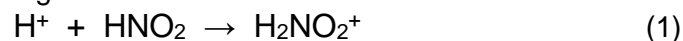
$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_2[CH_3][CH_3CHO] = k_2[CH_3CHO] \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [CH_3CHO]^{0.5}$$

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [CH_3CHO]^{1.5}$$

Por tanto, la rapidez de formación del monóxido de carbono y metano **son iguales**. Ambas formaciones dependen de la concentración del reactante y el orden de reacción es 1.5.

Preguntas complementarias

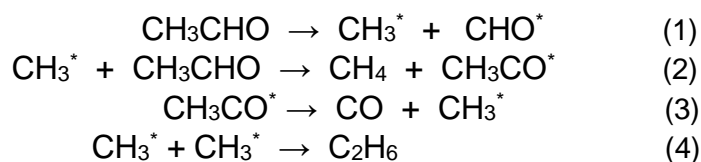
- ¿Cuáles son las suposiciones en las que se basa el método de estado estacionario?
- Considerando el siguiente mecanismo:





obtenga la expresión de rapidez de reacción para la formación del producto $C_6H_5NH_2^+$

- ¿Qué es una reacción en cadena?
- Para la descomposición térmica del acetaldehído (CH_3CHO) se tiene el siguiente mecanismo de reacción:



Identifica a las especies intermediarias del mecanismo y determine la expresión de rapidez de reacción para la formación de metano.

- Con base en el mecanismo anterior mencione ¿cuáles reacciones corresponden a las etapas de iniciación, propagación y terminación?



UNIDAD 3. EFECTO DE TEMPERATURA SOBRE LA RAPIDEZ DE REACCIÓN

3.1 Ecuación de Arrhenius

Para una reacción bimolecular elemental del tipo $A+B \rightarrow C$, la ecuación de rapidez es la siguiente:

$$r = k C_A^\alpha C_B^\beta$$

Efecto de T y catalizador Efecto de la concentración

La dependencia de la concentración ya fue estudiada a través de los métodos integral y diferencial, obteniendo los órdenes parciales y total.

En 1889, el Físico y Químico sueco Svante August Arrhenius propuso la dependencia de la rapidez de reacción con la temperatura, a través de la siguiente expresión exponencial, donde se relaciona a la constante de rapidez de reacción (k) con la temperatura.

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

..... Ecuación (1)

Donde:

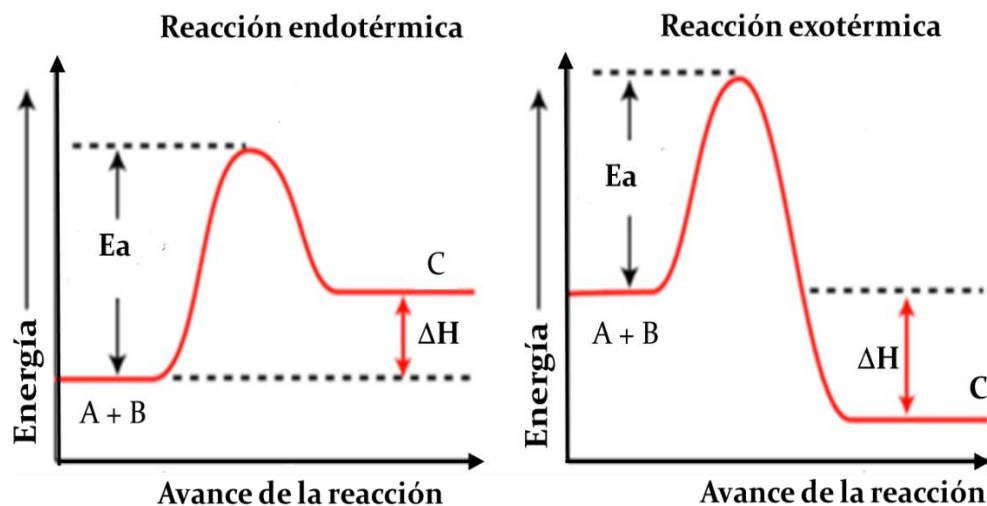
- **k** es la constante de rapidez de reacción. Sus unidades dependen del orden global de la reacción.
- **A** es el factor preexponencial o factor de Arrhenius. Este factor tendrá las mismas unidades que la constante de rapidez de reacción, por lo que serán función del orden global. Este factor se encuentra asociado con el número de colisiones efectivas entre reactantes que tienen lugar para la formación de los productos de la reacción.
- **E_a** es la energía de activación y sus unidades son $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La energía de activación es la energía mínima necesaria con la que dos moléculas deben reaccionar para que sea posible la formación de los productos. Así, todas las moléculas que reaccionen con una energía igual o superior a la energía de activación darán pie a la formación de los productos. Un valor de E_a bajo corresponde a una reacción rápida, por el contrario, un valor de E_a alto está asociado con una reacción lenta.
- **R** es la constante universal de los gases, con valor de $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- **T** es la temperatura del sistema expresada en unidades absolutas de temperatura (K).

La ecuación uno muestra que un aumento de temperatura repercute en un aumento del valor de la constante de rapidez de reacción (k). Se ha establecido una regla empírica en donde para una reacción en solución, se sabe que, si se aumenta la temperatura en 10°C , la rapidez de reacción puede duplicarse o incluso triplicarse, dependiendo de la reacción.

Gráficamente la evolución de una reacción química ($A+B \rightarrow C$) es función del tipo de reacción: endotérmica ($\Delta H=+$) o exotérmica ($\Delta H=-$). En ambos perfiles para pasar de



reactantes a productos, se debe alcanzar un estado máximo de energía o estado de transición, el cual define el valor de la energía de activación (E_a). La energía de activación siempre es un valor positivo que denota la barrera energética mínima a vencer para pasar de reactantes a productos, y que se calcula como la diferencia entre el máximo de la curva y la energía de reactantes.

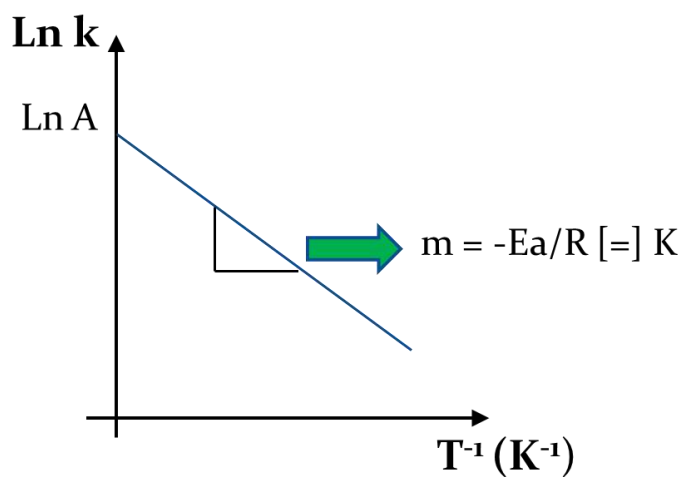


Linealizando la ecuación (1) se tiene:

$$\underbrace{\ln k}_{y} = -\underbrace{\frac{E_a}{R}}_m \underbrace{\left(\frac{1}{T}\right)}_x + \underbrace{\ln A}_b$$

$y = m x + b$

..... Ecuación (2)



Por tanto, al graficar $\ln k$ vs $1/T$, se espera tener una línea recta de pendiente negativa, ya que la energía de activación es una cantidad positiva. La unidad de la pendiente es K.

Por otro lado, para comparar constantes de rapidez de reacción a diferentes valores de temperatura se utiliza la ecuación 2 para cada temperatura y se asume que el factor preexponencial es una constante independiente de la temperatura:

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T_1} + \ln A \dots\dots \text{Ecuación (3)}$$



$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T_2} + \ln A \dots\dots \text{Ecuación (4)}$$

Al restar las ecuaciones (3) y (4), se obtiene:

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \dots\dots \text{Ecuación (5)}$$

• Problema: Ecuación de Arrhenius

Para una cierta reacción en solución se determinaron los valores de la constante de rapidez de reacción (k) como función de la temperatura y se obtuvieron los siguientes datos experimentales:

T (K)	kx10 ⁻³ (mol/L) ⁻¹ min ⁻¹
293.2	9.60
313.2	18.16
333.2	33.96

Determina el valor de la energía de activación (Ea) y del factor preexponencial (A).

La reacción es del segundo orden de acuerdo con las unidades de la constante k y el valor de la constante aumenta a medida que la temperatura de estudio aumenta también. Al tenerse tres datos experimentales es más conveniente realizar una regresión lineal para tomar en consideración las aportaciones de todos los datos experimentales.

De acuerdo con la ecuación 5, se debe de calcular el inverso de la temperatura y el logaritmo natural de k, obteniéndose los siguientes valores:

1/T (K ⁻¹)	Ln k
3.41x10 ⁻³	9.170
3.19x10 ⁻³	9.807
3.00x10 ⁻³	10.432

A manera de ejemplo, se mostrará el tratamiento de datos para el primer dato experimental.

1. El cálculo del inverso de temperatura se realiza en unidades absolutas de temperatura:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{293.2 \text{ K}} = 3.41 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$$

2. El cálculo de Ln k se realiza considerando la potencia a la que está elevada en la tabla.

$$\ln k_1 = \ln (9.6 \times 10^3) = 9.170$$

3. Con los datos de 1/T y Ln k, se realiza una regresión lineal, obteniéndose la ecuación:

$$y = -3082.13x + 19.671$$

4. Donde la pendiente $m = -\frac{E_a}{R}$, por tanto:



$$E_a = -mR = -(-3082.13 \text{ K}) \left(8.314 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}} \right) = 25.62 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

5. Donde la ordenada al origen $b = \ln A$, por tanto:

$$A = e^b = e^{19.671} = 3.49 \times 10^8 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Las unidades del factor preexponencial A se asumen y se colocan las del orden dos.

Preguntas complementarias

1. Escribe la ecuación que relaciona a la constante de rapidez de reacción con la temperatura.
2. Define energía de activación (E_a) y menciona sus unidades.
3. ¿Cuáles con las unidades para el factor preexponencial (A)?
4. En un diagrama de energía contra avance de reacción representa a la energía de activación y el cambio de la entalpía involucrados para una reacción endotérmica y exotérmica.
5. Menciona un método gráfico útil para determinar el valor de la energía de activación.
6. ¿La energía de activación puede tomar valores positivos y negativos?

3.2 Teoría de las colisiones y del complejo activado

TEORÍA DE COLISIONES

En 1916, el **Químico alemán Max Trouz** (1880-1961) dio una explicación de cómo proceden las reacciones en estado gaseoso. Él estableció que las **moléculas en fase gas pueden ser modeladas como esferas rígidas que colisionan entre ellas** con el fin de reaccionar y formar a los productos.

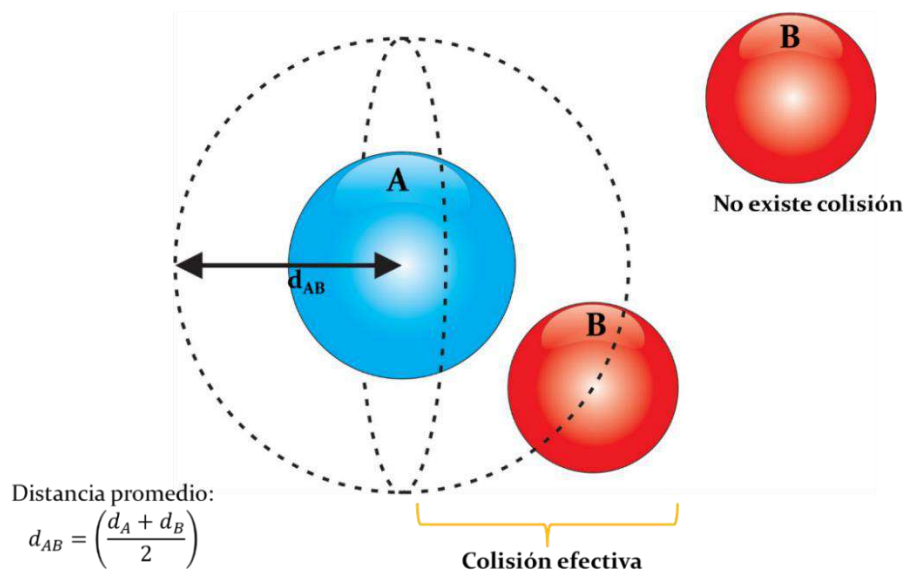


Figura 1. Ejemplo de colisión efectiva y no efectiva.



En esta teoría se establece que para que ocurra la reacción química debe de ocurrir una colisión. Esta interacción estará dictaminada si es que las moléculas se encuentran en el mismo segmento del sistema denotado como “área de colisión”, como se muestra en la Figura 1. Si dos moléculas se encuentran fuera de esta región no se tendrá la probabilidad de una colisión; por tanto, la reacción química no ocurrirá.

Además, Trouz propuso que para que exista la reacción química, no sólo basta con que las moléculas se encuentren en el área de colisión, sino que además estas deben de colisionar con una energía suficiente para que ocurra la formación del producto P. A este fenómeno se le denota como “colisión efectiva”. Por el contrario, si la colisión no presenta la energía suficiente para que los reactivos se transformen en el producto P, se tendrá una “colisión no efectiva”.

El modelo matemático propuesto en esta teoría se basa en determinar el número de colisiones efectivas o colisiones que sí tuvieron la energía mínima necesaria para formar al producto P, se determina por:

$$Z_{AB} = d_{AB}^2 \sqrt{8 \pi k_B T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) N_{Avog.} [=] \frac{L}{mol \cdot s}}$$

Donde:

d_{AB}^2 es la sección transversal donde ocurre la colisión

T es la temperatura en escala absoluta

m_A es la masa de molécula A

m_B es la masa de molécula B

N_{Avog} es el número de Avogadro

En otras palabras, Z_{AB} es el número de colisiones totales que experimentan las moléculas A y B por unidad de tiempo.

Como se estableció al inicio esta teoría se basa en el hecho de que dos moléculas colisionen con la suficiente energía para reaccionar y formar al producto, por tanto, la constante de rapidez de reacción (k) debe de estar compuesta por estos dos factores:

$k = \text{Frecuencia de colisiones} \times \text{Factor energético}$

$$k = Z_{AB} \cdot e^{-E_a/RT} [=] \frac{L}{mol \cdot s}$$

El **término exponencial de la ecuación de Arrhenius** es tomado como el **factor energético** para esta teoría, considerando a la energía de activación (E_a) como la energía mínima necesaria para que una colisión sea efectiva. Mientras, que el factor Z_{AB} es equivalente al factor preexponencial A.

• **Problema: Teoría de las colisiones**

A partir de la Figura 3, para cada caso indica el número de colisiones posibles entre el óxido de nitrógeno (NO) y ozono (O₃).

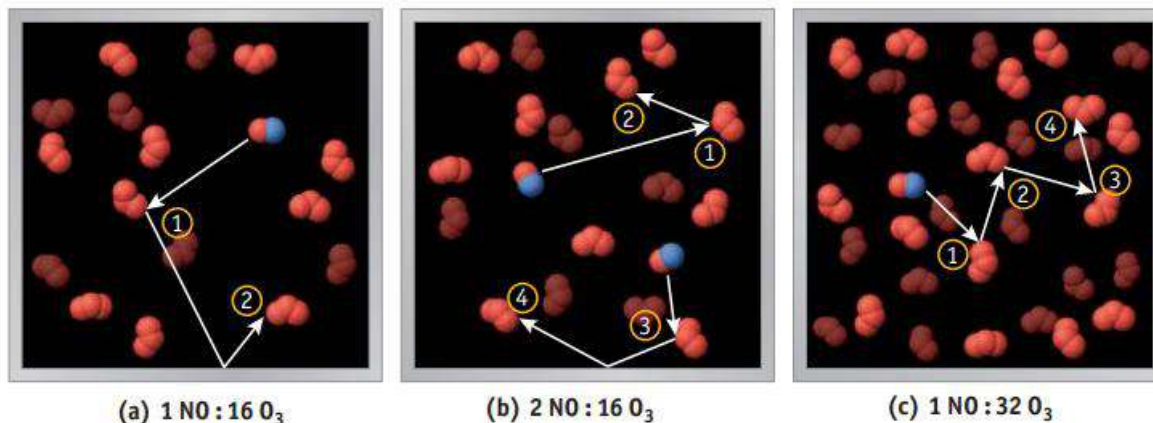


Figura 3. Colisiones entre NO y O₃.

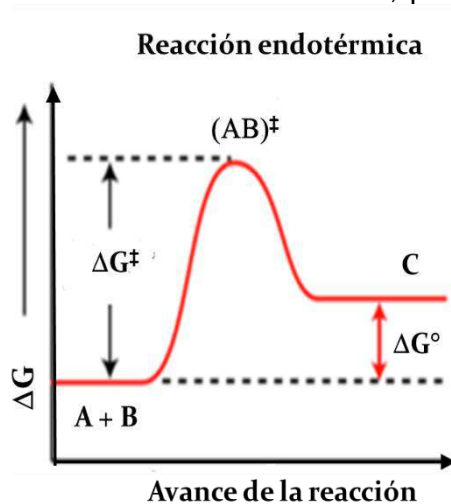
En el caso (a) se espera que, al haber una molécula de NO rodeada de 16 moléculas de ozono, se den 2 colisiones por segundo.

Al duplicarse la concentración de NO en el caso (b) o la del O₃ en el caso (c), se espera que en ambos casos ocurran 4 colisiones totales por segundo. En el caso (b) cada molécula de NO aportará dos colisiones por segundo, ya que cada una de ellas se encuentra rodeada por 16 moléculas de ozono, por lo que cada una tendrá la misma frecuencia de colisión que en el caso (a).

Por otro lado, **en el caso (c), la única molécula de NO tendrá las 4 colisiones por segundo.** Lo anterior es debido a que, al duplicarse la concentración de ozono, la única molécula se encuentra rodeada por 32 moléculas de ozono, por tanto, se espera que su frecuencia de colisión se duplique bajo esta condición.

TEORÍA DEL COMPLEJO ACTIVADO O DEL ESTADO DE TRANSICIÓN

El Químico Henry Eyring (1901-1981), nacido en Chihuahua, México y posteriormente nacionalizado estadounidense, propuso en 1935 la teoría del complejo activado, que, a



diferencia de la teoría de colisiones, esta teoría puede ser aplicada tanto en sistemas gaseosos como en estado líquido.

Como se observa en la siguiente gráfica, esta teoría explica que para pasar de reactantes a productos es necesario alcanzar un máximo energético, en donde se tiene la formación del complejo activado, (AB)[‡]. Esta especie intermedia que presenta una configuración de átomos químicamente poco estable.

Para el estudio de esta teoría se retoman las expresiones de energía de Gibbs de activación (ΔG^\ddagger) relacionadas con los potenciales



termodinámicos entalpía y entropía de activación (ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger) y con la constante de equilibrio de una reacción (K^\ddagger , **no confundir con la constante de rapidez de reacción, k**) y se aplican para el estado de transición:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \dots \text{ec. (1)}$$

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \dots \text{ec. (2)} \quad \text{Al igualar las ecuaciones (1) y (2):}$$

$$\ln K^\ddagger = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}, \text{ despejando a } K^\ddagger:$$

$$K^\ddagger = e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} = e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \dots \text{ec. (3)}$$

Esta teoría propone el siguiente esquema de reacciones consecutivas para la reacción global $A + B \rightarrow C$, pasando por la formación del complejo activado:



Los supuestos de esta teoría son:

1. El complejo activado se encuentra en equilibrio con los reactantes A y B.
2. La rapidez de la reacción tiene una relación directa con la $[AB^\ddagger]$, a través de la siguiente expresión para el consumo del complejo activado

$$r = -\frac{d[AB^\ddagger]}{dt} = \nu [AB^\ddagger] \dots \text{ec. (4)}$$

Donde:

ν es el coeficiente de proporcionalidad asociado a la frecuencia de vibración.

$[AB^\ddagger]$ es la concentración del complejo activado.

Nota: La expresión cinética no se escribe con base en el mecanismo de reacción, sino ésta fue propuesta por Eyring.

3. La ν es función de la temperatura, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\nu = \frac{k_B T}{h} \dots \text{ec. (5)} \quad \text{con: Constante de Boltzmann: } k_B = 1.381 \times 10^{-23} \frac{J}{K}$$

Constante de Planck: $h = 6.626 \times 10^{-34} J \cdot s$

T: temperatura en K

4. La formación del complejo activado es una reacción en equilibrio, de tal forma que:

$$K^\ddagger = \left(\frac{[AB^\ddagger]}{[A][B]} \right)_{eq.} \quad \text{Por tanto, } [AB^\ddagger] = K^\ddagger [A][B] \dots \text{ec. (6)}$$

Sustituyendo en las ecuaciones 5 y 6, la ecuación 4, se tiene:

$$r = \left(\frac{k_B T}{h} \right) K^\ddagger [A][B] \dots \text{ec. (7)}$$



Sustituyendo en la ecuación 3, la ecuación 7, se tiene:

$$r = \left(\frac{k_B T}{h}\right) \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} [A][B] \dots \text{ec. (8)}$$

Al hacer un análisis comparativo de una típica ecuación de rapidez para una reacción con dos reactantes ($r = k [A][B]$) con la ecuación 8, se determinó que los primeros tres términos de la expresión deben de estar asociados con la constante de rapidez de reacción (k) de la siguiente forma:

$$k = \left(\frac{k_B T}{h}\right) \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} = \left(\frac{k_B T}{h}\right) e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \dots \text{ec. (9) \quad dividiendo entre T}$$

$$\frac{k}{T} = \left(\frac{k_B}{h}\right) \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad \text{tomando logaritmo de ambos lados}$$

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \left(\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T}\right) \quad \text{reacomodando términos}$$

$$\underbrace{\ln\left(\frac{k}{T}\right)}_y = -\underbrace{\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T}\right)}_m + \underbrace{\ln\left(\frac{k_B}{h}\right)}_x + \underbrace{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}_b$$

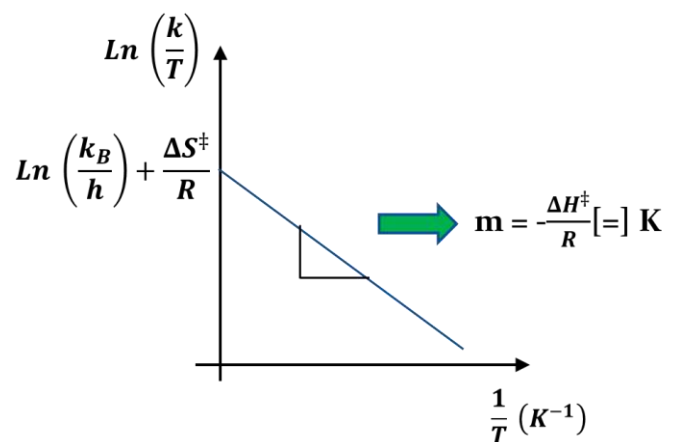
..... ec. (10)

La ecuación 10 es la representación lineal propuesta por Eyring. Ésta muestra la dependencia de la constante de rapidez de reacción (k) con la temperatura del sistema. Esta expresión es análoga a la propuesta por Arrhenius y es útil cuando se tienen más de dos pares de datos experimentales.

Por otro lado, la ec. 9 puede ser comparada con la expresión propuesta por Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \dots \text{ec. (11)}$$

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius el ΔH de una reacción química se encuentra relacionado con la energía de activación de esta, por tanto, se puede establecer que el factor preexponencial A se encuentra relacionado con dos de los tres términos de la ecuación 9:





$$A = \left(\frac{k_B T}{h} \right) \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \dots \text{ec. (12)}$$

Por otro lado, la energía de activación para cualquier sistema depende del cambio en el volumen y de la entalpía de activación, de acuerdo con la ecuación 13:

$$E_a = RT + \Delta H^\ddagger - P \Delta V^\ddagger \dots \text{ec. (13)}$$

● Problema: Teoría del complejo activado

Una reacción de segundo orden en solución tiene una constante de rapidez de $5.7 \times 10^{-5} \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$ a 25°C . Si la energía de activación (E_a) es 54.7 kJ/mol y el factor preexponencial (A) es $2.17 \times 10^5 \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$, determina la entalpía (ΔH^\ddagger), entropía (ΔS^\ddagger) y energía de Gibbs (ΔG^\ddagger) de activación a 25°C .[†]

A partir de la forma logarítmica de la ec. 9 se calcula ΔG^\ddagger , considerando que a 25°C el producto $k_B \cdot T/h$ es $6.214 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$:

$$\ln k = \ln \left(\frac{k_B T}{h} \right) - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \rightarrow \Delta G^\ddagger = -RT \cdot \ln \left(\frac{k}{6.214 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}} \right)$$
$$\Delta G^\ddagger = - \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298.15 \text{ K} \right) \cdot \ln \left(\frac{5.7 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{6.214 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}} \right)$$
$$\Delta G^\ddagger = 97244.8 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 97.24 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

A partir de la ec. 13 se calcula ΔH^\ddagger , considerando que las reacciones en solución no presentan un cambio de volumen significativo, por lo que $\Delta V^\ddagger = 0$:

$$E_a = RT + \Delta H^\ddagger \rightarrow \Delta H^\ddagger = E_a - RT$$
$$\Delta H^\ddagger = 54,700 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298.15 \text{ K} \right) = 52,220 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 52.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Finalmente, a partir de la ec. termodinámica para la energía de Gibbs se calcula ΔS^\ddagger :

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \rightarrow \Delta S^\ddagger = \frac{\Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger}{T}$$
$$\Delta S^\ddagger = \frac{(52.2 - 97.24) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{298.15 \text{ K}} = -0.151 \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

[†] Laidler Keith J. & Meiser John H. (2009). Fisicoquímica. (1ra ed.). Grupo Editorial Patria, pp 386-387.



Preguntas complementarias

1. Menciona las bases teóricas en las que se fundamenta la teoría de colisiones.
2. ¿A qué fenómeno físico puede estar asociado el factor preexponencial (A) de la ecuación de Arrhenius?
3. ¿Cuáles son las suposiciones en las que se basa la teoría del complejo activado?
4. ¿Cuál es el modelo matemático asociado a la teoría del complejo activado?



UNIDAD 4. CATÁLISIS

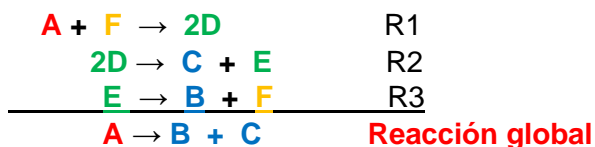
4.1 Descripción y caracterización del fenómeno de catálisis

En 1836, el Químico sueco **Jöns Jakob Berzelius** (1779-1848) acuñó el término **catálisis** para denotar al **proceso por medio del cual la rapidez en la que procede una reacción química cambia, debido a la presencia de un catalizador**.

Un **catalizador** es una sustancia que **aumenta la rapidez** de una reacción química **sin consumirse**, proporcionando un **mecanismo alternativo más rápido** que en su ausencia. Dentro de este mecanismo, el catalizador participa en uno o varios pasos, regenerándose al término del ciclo catalítico. Además, la presencia del **catalizador no modifica el rendimiento ni el equilibrio de una reacción química**, de tal forma que no es posible obtener mayor cantidad de producto en comparación a lo que se obtiene sin catalizador. Regularmente, la cantidad **de catalizador agregado es pequeña**, menos del 10% en peso.

Por el contrario, un **inhibidor** es un agente químico que presenta las mismas características que un catalizador, con la diferencia que este promueve una disminución en la rapidez con la que ocurre una reacción química.

Un **mecanismo de reacción** se encuentra conformado por la sucesión de reacciones elementales, que al sumarse dan como resultado la reacción global de estudio.



En el mecanismo de reacción se establecen las etapas en donde: los **reactantes** se consumen (especie A en R1), los **productos** se forman (especies C y B en R2 y R3, respectivamente) y donde también puede dar lugar a la presencia de **especies intermediarias** (especies D y E), que se forman en una reacción para posteriormente consumirse en una reacción subsecuente. Además, en el mecanismo se observa que la participación de un catalizador (especie F) inicia en la R1. Esta especie facilita la formación de los productos y al término del mecanismo (R3), la especie F se regenera. Cabe mencionar que las especies intermediarias y el catalizador no aparecen en la **reacción global**.

La **función principal de un catalizador** es promover un mecanismo de reacción diferente, cuya energía para llevarse a cabo sea menor en comparación a la energía requerida en su ausencia.

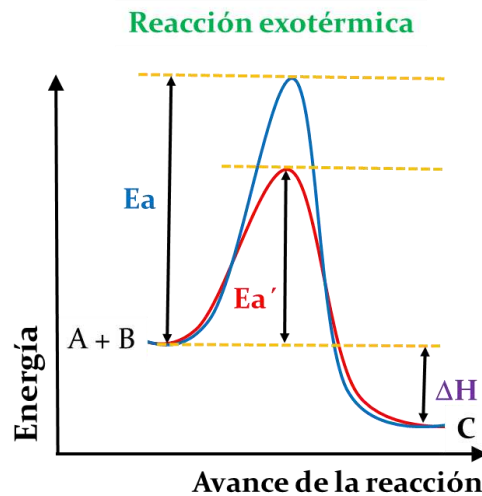
Para explicar lo anterior, se utilizará **la teoría del complejo activado**, la cual se basa en la formación del complejo activado en la cima de la curva de energía. Esta especie intermediaria, poco estable, dictamina la energía mínima necesaria para que proceda una reacción química. A esta barrera energética, Arrhenius la denotó como **energía de activación (Ea)**. Toda reacción química tiene un valor de energía de activación a vencer para pasar de reactantes (A y B) a productos (C) sin importar si se tiene o no un catalizador.



La razón por la que la rapidez de una reacción aumenta en presencia de un catalizador, es que la barrera energética requerida (E_a') para el nuevo mecanismo es menor ($E_a' \ll E_a$): de tal forma que, hay mayor probabilidad que las moléculas reaccionen con la energía mínima necesaria para formar al producto. Esta idea fue propuesta en la teoría de las colisiones.

Es importante destacar que el valor del cambio de la entalpía (ΔH) de la reacción es la misma con y sin catalizador, como se muestra en el diagrama de energía para una reacción exotérmica donde ΔH es negativa. Misma situación se tiene con una reacción de carácter endotérmico, con la diferencia que el ΔH es positiva.

Dado que la energía de activación cambia **en presencia de un catalizador**, entonces el **complejo activado formado es diferente** al obtenido en ausencia del catalizador. De igual manera, si se utilizan catalizadores con diferentes propiedades fisicoquímicas, la energía de activación y el complejo activado cambian. Finalmente, dado que la energía de activación con catalizador disminuye, entonces se espera que la constante de rapidez de reacción (k), calculada a través de la ecuación propuesta por Arrhenius, aumente. De tal forma que $k_{\text{con cat.}} \gg k_{\text{sin cat.}}$



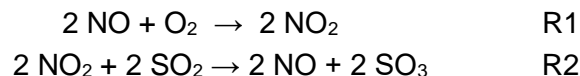
E_a : Energía de activación sin catalizador.

E_a' : Energía de activación con catalizador.

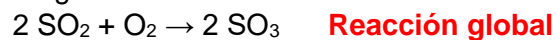
ΔH : Entalpía de reacción.

• Problema: Catálisis

Por ejemplo, para la formación de trióxido de azufre (SO_3) a partir de dióxido de azufre (SO_2) y oxígeno (O_2), se plantea el siguiente mecanismo de dos etapas en presencia de monóxido de nitrógeno (NO):



1) Obtener la reacción global del mecanismo



2) Identificar el rol de cada especie química en el mecanismo:

Reactantes: SO_2 y O_2

Producto: SO_3

Especie intermediaria: NO_2

Catalizador: NO

Preguntas complementarias



1. Define catálisis.
2. ¿Qué es un catalizador y un inhibidor?
3. ¿Cuáles son las características principales de un catalizador?
4. En presencia de catalizador la energía de activación disminuye, ¿por qué?
5. En un diagrama de energía contra avance de reacción muestra ¿cuál es el efecto de realizar la misma reacción en ausencia y presencia de un catalizador?

4.2 Clasificación de los sistemas catalíticos

Dependiendo de las características fisicoquímicas y estado de agregación de reactantes y catalizador, se pueden clasificar los sistemas de estudio en tres casos:

1. La **catálisis homogénea** ocurre cuando tanto los reactantes, como el catalizador se encuentran en la misma fase o estado de agregación (líquido o gaseoso).
2. La **catálisis heterogénea** se da cuando los reactantes y catalizador se encuentran en diferentes fases o estados de agregación. Los sistemas más analizados son gas-sólido y líquido-sólido, donde regularmente el catalizador es el sólido.
3. Por su parte, la **catálisis enzimática** se lleva a cabo en presencia de sustancias denominadas enzimas, las cuales actúan como los promotores durante las reacciones de estudio, principalmente procesos fisiológicos.

Preguntas complementarias

1. ¿Cuáles son los tres tipos de catálisis?
2. Menciona las principales características de la catálisis homogénea, heterogénea y enzimática.
3. ¿A qué se refiere el concepto de catálisis específica?
4. Define ciclo catalítico.
5. Brinda ejemplos de reacciones donde se lleve a cabo cada uno de los 3 tipos de catálisis a nivel industrial.
6. ¿Cuál es el catalizador utilizado en cada descrito en el punto anterior?
7. Menciona ventajas y desventajas de la catálisis heterogénea sobre la catálisis homogénea en la industria química.

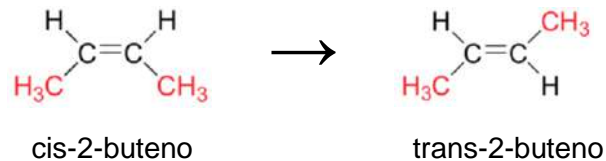
4.3 Importancia de la catálisis homogénea, heterogénea y enzimática en la industria del proceso

CATÁLISIS HOMOGÉNEA

Este tipo de catálisis si se realiza en sistemas líquidos tiene la **ventaja** que puede llevarse a **presión atmosférica**, lo cual representa una característica deseada en la industria; **sin embargo**, dado que el catalizador está en la misma fase que los reactivos y/o productos, su **difícil separación de la mezcla reaccionante** imposibilita la reutilización del catalizador, además de aumentar los costos de operación a nivel industrial.



Un ejemplo de catálisis homogénea en estado gaseoso se tiene en la conversión de *cis*-2-buteno en *trans*-2-buteno:

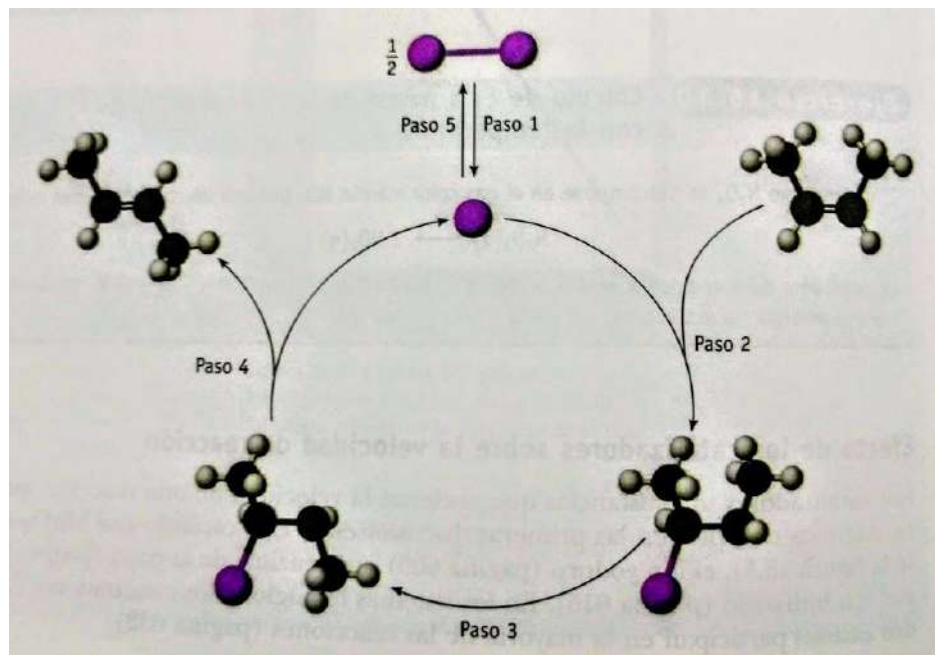


Es una reacción unimolecular irreversible, donde la ecuación de rapidez muestra que la reacción es de primer orden con respecto de la concentración del reactante: $r = k [\textit{cis} - 2 - \textit{buteno}]$.

Esta reacción **sin catalizador procede en una etapa y de forma lenta**, por lo que es necesario aumentar significativamente la temperatura del sistema. Lo anterior es debido a que para que ocurra la isomerización debe de vencerse una barrera energética alta ($E_a = 264 \text{ kJ/mol}$) para la ruptura del enlace π de la molécula.

Estudios han demostrado que, si la reacción se lleva a cabo en **presencia de trazas de iodo, su rapidez de reacción aumenta** significativamente, disminuyendo al mismo tiempo la temperatura de operación.

Para esta reacción el mecanismo se encuentra representado como un ciclo catalítico que se repite "n" cantidad de veces:



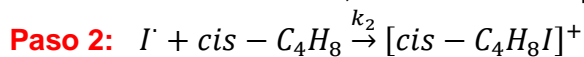
La secuencia de pasos individuales involucra las siguientes reacciones:

- 1) Las moléculas de iodo se disocian para formar radicales de iodo.

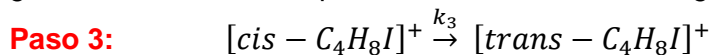




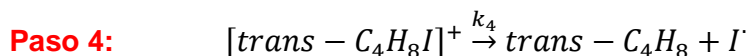
- 2) Un átomo de yodo se enlaza con uno de los carbonos del enlace doble del hidrocarburo *cis*-2-buteno, formando una especie intermediaria con carga positiva.



- 3) Después de romperse el enlace π en el paso 2, los extremos de la molécula pueden girar libremente, dando pie a la formación de la configuración *trans*.



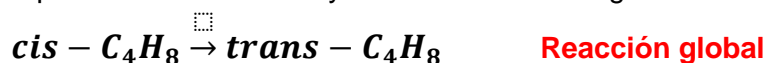
- 4) El átomo de yodo se libera de la molécula, formándose de nueva cuenta el enlace doble de la molécula *trans*-2-buteno.



- 5) Regeneración del catalizador.



Al sumar todos los pasos del mecanismo y obtener la reacción global del mecanismo:



La obtención de la ecuación de rapidez es común se consiga a partir de emplear el método de **etapa determinante**. Así, tras la adición de yodo a la reacción, la ecuación de rapidez se modifica y en este caso la concentración de catalizador se encuentra expresada en ella:

$$r = k [cis - 2 - buteno][I_2]^{1/2}$$

• Problema: Catálisis homogénea

A partir del ciclo catalítico presentado para la reacción de isomerización del *cis*-2-buteno en presencia de yodo, obtén la ecuación de rapidez del mecanismo, considerando que la etapa lenta del mecanismo es el paso 2.

- a. Identificar el rol de cada especie química en el mecanismo:

Reactante: $cis - C_4H_8$

Productos: $trans - C_4H_8$

Especies intermediarias: $I \cdot$, $[cis - C_4H_8I]^+$ y $[trans - C_4H_8I]^+$

Catalizador: I_2

- b. Escribir la ecuación de rapidez de la reacción lenta:

$$r_{lenta} = r_2 = k_2 [cis - C_4H_8][I] \dots\dots (1)$$

En este caso, la $[I \cdot]$ no puede quedar en la expresión final al ser una especie intermediaria. Por el contrario, la $[cis - C_4H_8]$, sí puede permanecer en la expresión cinética, ya que es un reactante.



- c. Escribir la ecuación de rapidez de reacción de las reacciones rápidas en equilibrio y sustituir la concentración de especies intermediarias en la expresión de r_{Lenta} .

En este caso la rapidez de reacción de la R1 puede igualarse a cero, asumiendo que se encuentra en equilibrio, condición en la que no hay variación de la concentración de reactantes con el tiempo.

$$r_1 = k_1[I_2]^{1/2} - k'_1[I] = 0$$

$$[I] = \frac{k_1}{k'_1} [I_2]^{1/2} = K_1 [I_2]^{1/2} \quad \dots\dots (2)$$

donde $K_1 = k_1/k'_1 = \text{cte. de equilibrio de R1}$

- d. Sustituir la concentración de la especie intermediaria (ec. 2) en la ec. 1:

$$r_{Lenta} = k[cis - C_4H_8][I_2]^{1/2} \quad \text{donde la constante global es } k = k_2 K_1.$$

La expresión cinética obtenida por el método de etapa determinante es igual a la determinada experimentalmente. Esta es una ecuación cinética de **orden global 3/2**.

CATÁLISIS ENZIMÁTICA

Las **enzimas son macromoléculas que catalizan** una reacción en organismos vivos, cuyas masas moleculares oscilan entre 6,000 y 600,000 g/mol. La mayoría de las enzimas son **proteínas y tienen acciones sobre un sustrato en específico**. Un ejemplo de la estructura que posee una proteína se muestra en la Figura 1 para la alfa globina.

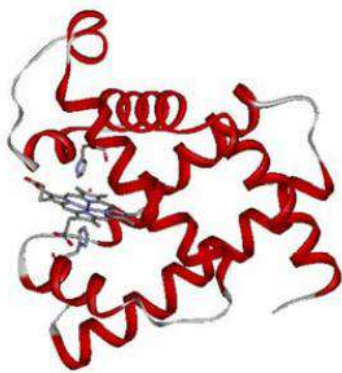


Figura 1. Representación de la alfa globina de la hemoglobina humana. En rojo se muestran las alfa hélices. La molécula orgánica corresponde a un grupo hemo. Su masa molecular es 64.000 g/mol.

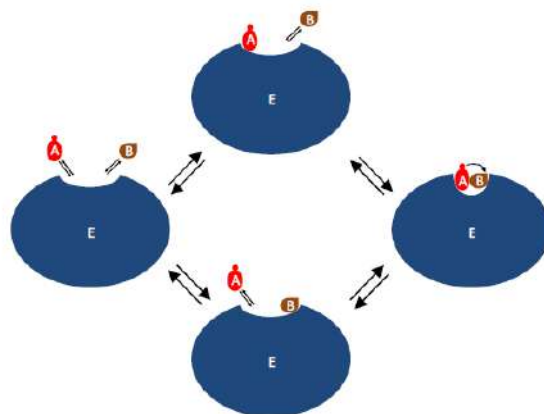
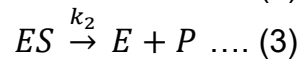
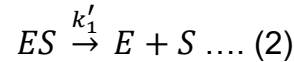
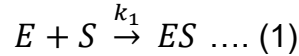


Figura 2. Representación de la interacción de dos sustratos diferentes (A y B) con un mismo sitio activo de la enzima (E).

El sustrato se une a un sitio activo específico en la enzima para formar un complejo enzima-sustrato (ES). Mientras se une a la enzima, el sustrato se convierte en producto, quien posteriormente se libera de la enzima. En algunos casos, el sitio activo de la enzima puede tener afinidad por dos sustratos diferentes, como se observa en la Figura 2. Si uno de ellos es un inhibidor, cuya estructura puede asemejarse a la del sustrato, este bloqueará la acción de la enzima. Por ejemplo, el cianuro bloquea a la enzima citocromo oxidasa de una célula.



En el mecanismo más aceptado para las enzimas durante la reacción Sustrato \rightarrow Producto, se considera que sólo un sustrato es afín con el sitio activo de la enzima. El mecanismo se encuentra conformado por un esquema consecutivo de reacción:



Donde: E = Enzima, S = Sustrato, ES = Complejo enzima-sustrato y P = Producto.

Gran parte de los estudios con enzimas, se realizan bajo la condición: $[E] \ll [S]$, por tanto, la $[ES]$ es menor que la concentración $[S]$ y es posible utilizar el **método de aproximación del estado estacionario** para determinar la formación de la especie intermediaria del mecanismo con respecto del tiempo: $\frac{d[ES]}{dt} = 0$.

- 1) Escribir la ecuación de rapidez de reacción para la formación del producto P.

$$r_P = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] \dots (1)$$

En este caso la $[ES]$ no puede quedar en la expresión final, debido a que es una especie intermediaria.

- 2) Para la enzima se establece que puede estar en dos formas como parte del complejo enzima-sustrato (ES) o como un agente libre (E) sin coordinar. Por tanto, para la concentración de la enzima se tiene el siguiente balance:

$$[E]_0 = [ES] + [E]$$

$$\therefore [E] = [E]_0 - [ES] \dots (2)$$

- 3) Escribir la ecuación de formación de la especie intermediaria ES como función del tiempo. Asumiendo que se encuentran en estado estacionario, la ecuación puede igualarse a cero.

$$r = \frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k'_1[ES] - k_2[ES] = 0 \dots (3)$$

Sustituyendo la ec. 2 en la ec. 3:

$$k_1[S]([E]_0 - [ES]) - k'_1[ES] - k_2[ES] = 0$$

Despejando $[ES]$: $[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_1[S] + k'_1 + k_2} \dots (4)$

- 4) Sustituir la concentración de la especie $[ES]$ (ec. 4) en la expresión cinética de la ecuación 1 y haciendo la consideración que inicial $[S] = [S]_0$, se obtiene:

$$r_P = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S]_0}{k_1 [S]_0 + k'_1 + k_2} \dots (5)$$



Donde: $k_1 [=] \frac{L}{mol \cdot s}$, por ser de segundo orden
 $k'_1, k_2 [=] \frac{1}{s}$, por ser de primer orden

Dividiendo la ecuación (5) entre $k_1[S]_0$, se obtiene:

$$r_P = \frac{k_2[E]_0}{1 + \left[\frac{k'_1 + k_2}{k_1} \cdot \frac{1}{[S]_0} \right]}$$

Al parámetro que relaciona a las constantes del mecanismo $\left(\frac{k'_1 + k_2}{k_1} \right)$, se le denota como **constante de Michaelis-Menten (K_M)**:

$$r_P = \frac{k_2[E]_0}{1 + \left[K_M \cdot \frac{1}{[S]_0} \right]} \dots (6)$$

La constante de Michaelis-Menten se encuentra asociada con la afinidad entre la enzima y su relación es inversamente proporcional, de tal forma que si K_M tiene valores altos entonces se dice hay baja afinidad entre la enzima y el sustrato; por el contrario, si el valor de K_M es pequeño entonces hay alta afinidad entre la enzima y el sustrato. La ecuación 6 es denominada como la **ecuación de Michaelis-Menten** y relaciona a la rapidez inicial con la que se forma el producto con las concentraciones iniciales de la enzima y sustrato.

En la Figura 3 se muestra como se ve afectada la rapidez de reacción cuando la concentración del sustrato ($[S]$) aumenta, manteniendo constante la concentración de la enzima ($[E]$). Inicialmente, la dependencia de r_P es creciente a medida que la concentración de sustrato aumenta. Sin embargo, r_P alcanza un punto máximo y a partir de este momento se mantiene constante a pesar de que la concentración del sustrato aumenta. A este punto máximo se le denota como $(r_P)_{max}$, ya que es la máxima rapidez alcanzada en el experimento cuando toda la enzima se encuentra formando al complejo ES.

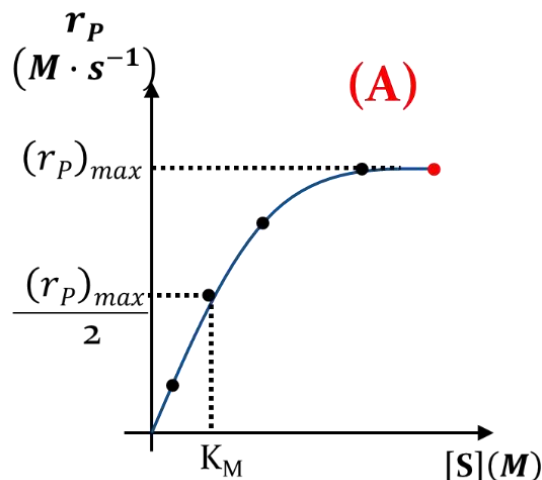


Figura 3. Dependencia de la rapidez de formación del producto con respecto a la concentración del sustrato (A).

El máximo de la curva en la Figura 3, puede ser modelado bajo la consideración de que la $[S]$ tienda al infinito. Por tanto, el denominador de la ec. 6 tiende a 1, obteniéndose:



$$(r_P)_{max} = k_2[E]_0 \dots (7)$$

La constante de rapidez k_2 es conocida como el número de recambio o constante catalítica (k_{cat}) de la enzima, ya que establece la cantidad máxima de producto en mol producida por unidad de tiempo y mol de enzima. Su valor puede ser obtenido a través de la ecuación 7.

Otro punto importante de la Figura 3 ocurre cuando se alcanza la mitad de la rapidez máxima de formación, ya que este punto se logra cuando la concentración del sustrato es igual a la constante de Michaelis-Menten ($[S] = K_M$).

Finalmente, la ecuación de Michaelis-Menten fue linealizada por **Lineweaver-Burk** al tomar el inverso de la ecuación (6) y considerar que la $[E]_0$ es contante, obteniendo:

$$\frac{1}{r_P} = \frac{1}{k_2[E]_0} + \left(\frac{K_M}{k_2[E]_0} \cdot \frac{1}{[S]_0} \right) \dots (8)$$

Reordenando la ecuación (8):

$$\frac{1}{r_P} = \left(\frac{K_M}{k_2[E]_0} \cdot \frac{1}{[S]_0} \right) + \frac{1}{k_2[E]_0}$$

Sustituyendo la ec. 7 en la ec. 8, se obtiene la forma lineal propuesta por Hans Lineweaver y Dean Burk en 1934. Esta ecuación queda expresada en función de la rapidez máxima de formación de P:

$$\underbrace{\frac{1}{r_P}}_y = \underbrace{\left(\frac{K_M}{(r_P)_{max}} \cdot \frac{1}{[S]_0} \right)}_m \underbrace{\frac{1}{[S]_0}}_x + \underbrace{\frac{1}{(r_P)_{max}}}_b \dots (9)$$

El gráfico que se obtiene de la ecuación (9) se presenta en la Figura 4, en donde se tiene una línea recta de pendiente positiva. En este caso la pendiente es igual a la relación entre la constante de Michaelis-Menten y la rapidez máxima de formación del producto P. Por otro lado, la ordenada al origen es el inverso del producto $k_2[E]_0$, que de acuerdo con la ecuación 7, este término puede ser escrito como el inverso de la rapidez máxima de formación.

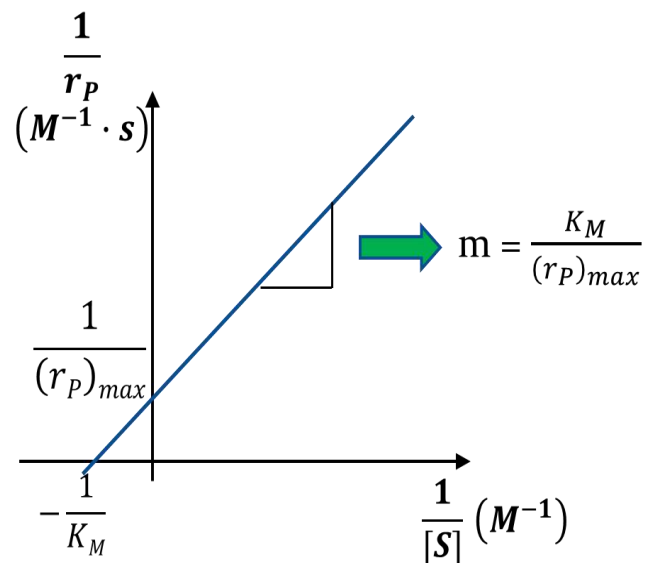


Figura 4. Representación gráfica del modelo de Lineweaver-Burk



• **Problema: Catálisis enzimática**

La descomposición del ácido glutámico fue estudiada utilizando una concentración constante de la enzima glutamato deshidrogenasa, obteniéndose los siguientes resultados de rapidez de reacción inicial (r_o) como función de la concentración inicial del sustrato ($[S]_o$):

Tabla 1. Resultados de concentración de sustrato y rapidez de reacción.

$[S]_o \times 10^2 \text{ (M)}$	0.16	0.25	0.40	0.70	1.00	1.50	2.00
$r_o \times 10^5 \text{ (M} \cdot \text{s}^{-1})$	2.23	2.82	3.48	4.17	4.45	4.76	4.96

Determina el valor de $(r_P)_{max}$ y de la constante de Michaelis-Menten (K_M).

De acuerdo con la forma lineal propuesta por Lineweaver-Burk (ec. 9), se debe determinar el inverso de la rapidez de reacción (eje Y) y de la concentración del sustrato (eje X):

$$\frac{1}{r_P} = \left(\frac{K_M}{(r_P)_{max}} \cdot \frac{1}{[S]_o} \right) + \frac{1}{(r_P)_{max}}$$

Únicamente, se muestra el cálculo utilizando los datos del cuarto valor de la Tabla 1:

$$\frac{1}{[S]_o} = \frac{1}{0.70 \times 10^{-2} \text{ M}} = 142.9 \text{ M}^{-1}$$

$$\frac{1}{r_P} = \frac{1}{4.17 \times 10^{-5} \text{ M/s}} = 23980 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}$$

A partir de los datos de la Tabla 1, se calcularon los datos de la Tabla 2:

Tabla 2. Valores calculados.

$1/[S]_o \text{ (M}^{-1})$	625.0	400.0	250.0	142.9	100.0	66.7	50.0
$1/r_o \text{ (M}^{-1} \cdot \text{s)}$	44843	35460	28735	23980	22471	21008	20161

Al aplicar regresión lineal con los datos de la Tabla 2, se obtiene la siguiente ecuación:

$$y = 42.988x + 18056.78$$

De acuerdo con la ecuación 9:

$$b = \frac{1}{(r_P)_{max}} \rightarrow (r_P)_{max} = \frac{1}{b} = \frac{1}{18056.78 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}} = 5.538 \times 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$m = \frac{K_M}{(r_P)_{max}} \rightarrow K_M = m \cdot (r_P)_{max} = (42.988 \text{ s})(5.538 \times 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}) = 2.381 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Otra forma de calcular la constante de Michaelis es a través del cociente entre la pendiente y la ordenada al origen de la línea recta:

$$K_M = \frac{m}{b} = \frac{42.988 \text{ s}}{18056.78 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}} = 2.381 \times 10^{-3} \text{ M}$$



Preguntas complementarias

1. ¿Cuál es el modelo más aceptado para la catálisis enzimática?
2. ¿Cuál es la relación entre el valor de la constante de Michaelis (K_M) y la afinidad entre la enzima y el sustrato?
3. Escribe la ecuación de Lineweaver-Burk y menciona ¿cuál es su utilidad?
4. ¿A qué se refiere el término número de recambio en la catálisis enzimática?
5. ¿Por qué la actividad catalítica de las enzimas es función de la temperatura y el pH?
6. ¿Cuáles son los componentes de un catalizador heterogéneo?
7. ¿Cuál es el sitio donde se lleva a cabo la reacción en la catálisis heterogénea?



UNIDAD 5. ADSORCIÓN

5.1 Tipos de adsorción

La adsorción es un fenómeno que tiene lugar cuando moléculas provenientes de una fase fluida, ya sea gaseosa o líquida, entran en contacto con la superficie de un sólido en sistemas líquido-sólido y gas-sólido. El proceso se lleva a cabo en la interfase gas-sólido.

Debido a que los sólidos (**adsorbente**) tienen la propiedad de fijar o adsorber en su superficie las moléculas, átomos, o iones (**adsorbato**) que se encuentren a su alrededor a través de fuerzas de atracción débiles (fuerzas de Van der Waals) o por la formación o ruptura de enlaces covalentes entre las moléculas y el sólido.

A continuación, en la Tabla 1, se enlistan y comparan las características principales de los tipos de adsorción: Química y Física.

Tabla 1. Características de la adsorción.

	Adsorción Química	Adsorción Física
1	Da pie a la formación de enlaces covalentes entre las moléculas y el sólido	Se tienen interacciones débiles (fuerzas de Van der Waals) entre las moléculas y el sólido
2	Al adsorberse, las moléculas forman únicamente una capa (monocapa) sobre la superficie del sólido	Al adsorberse, las moléculas forman más de una capa (multicapa) sobre la superficie del sólido
3	Cambios de entalpía (ΔH) altos requeridos para la ruptura y formación de los enlaces covalentes -40 a -800 kJ/mol	Cambios de entalpía (ΔH) bajos para este proceso físico -4 a -40 kJ/mol
4	Proceso irreversible, similar a una reacción química entre el sólido y la molécula de la fase fluida	Proceso reversible, similar a la condensación capilar de un gas en la superficie del sólido
5	Es específica , ya que depende de la naturaleza de las moléculas y el sólido	No es específica , ya que no depende de la naturaleza de las moléculas y el sólido
6	Es la primera etapa en la catálisis heterogénea	Útil para determinar las características texturales de los sólidos : área superficial específica, diámetro de poro y volumen de poro
7	Isoterma de Langmuir	Isoterma de BET

Preguntas complementarias

1. Define adsorción y desorción.
2. Menciona las diferencias entre absorción y adsorción.
3. ¿Cuáles son los dos tipos de adsorción?



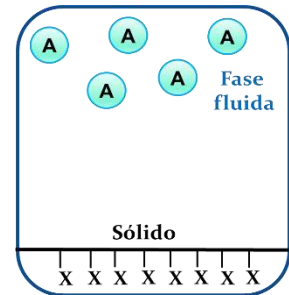
5.2 Isotermas de adsorción física y química

ADSORCIÓN QUÍMICA

Para este tipo de adsorción se tienen las siguientes consideraciones:

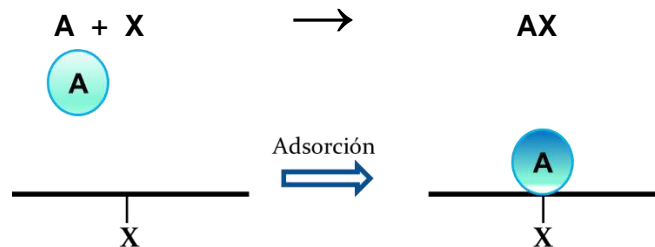
1. Se considera un **sistema cerrado** en donde se encuentra presente el sólido y la fase fluida, en este caso un gas.

La fase gaseosa (gas A) genera una presión inicial (P_A) y el sólido en su superficie cuenta con sitios activos (X) o ubicaciones aptas para la adsorción de las moléculas del gas A.



2. Se considera un **sólido ideal**, donde su superficie es homogénea en todo punto, es decir, toda la superficie cuenta con sitios activos para la adsorción y el sólido no presenta irregularidades o cambios de morfología a lo largo de su superficie.

3. La **interacción entre moléculas-sólido** para esta etapa se escribe como:

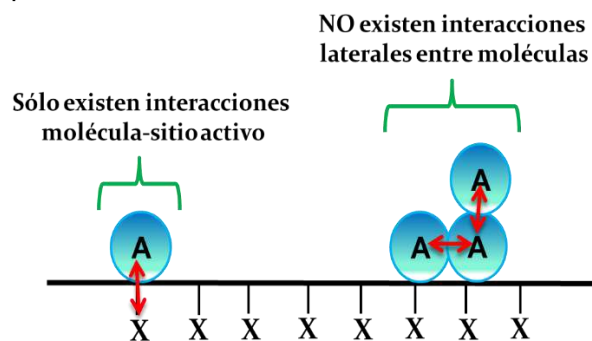


Donde: **A** es una molécula del compuesto A en la fase gaseosa.

X es un sitio activo disponible en el catalizador sólido.

AX es una molécula del compuesto A adsorbido en la superficie del sólido.

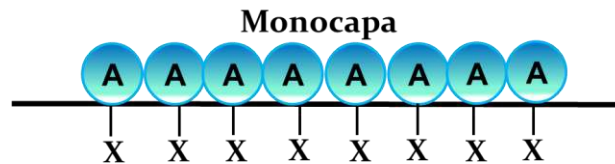
4. Durante el proceso de adsorción **sólo la molécula y el sitio activo** pueden tener una interacción; mientras que las interacciones laterales entre moléculas no son posibles.



5. El **máximo grado de adsorción (θ)** se consigue cuando la monocapa es formada, es decir, todos los sitios activos de la superficie del sólido han sido ocupados por moléculas de la fase fluida.



Considerando el punto 4, no hay posibilidad de que se adsorba una molécula de la fase fluida sobre una molécula previamente adsorbida en el sólido, por lo que, la formación de multicapas no se observa en este tipo de adsorción.



6. Considerando el punto 3, **la ecuación de rapidez** para el proceso de adsorción es:

$$r_{Ads A} = k_{ads A} P_A \theta_V = k_{ads A} P_A (1 - \theta)$$

Donde: $k_{ads A}$ es la constante de rapidez de reacción para la adsorción de A.

P_A es la presión de A en la fase gaseosa.

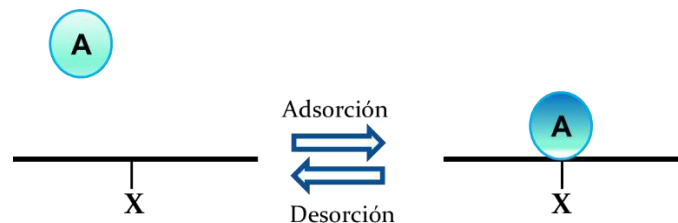
θ_V es la fracción de sitios vacíos (X) en el sólido.

θ es la fracción de sitios ocupados (AX) en el sólido.

NOTAS:

- A. Siempre que un **sitio vacío** del catalizador (X) participe en la reacción de estudio, se debe de poner (θ_V) en la ecuación de rapidez, haciendo alusión a que es un participante de la reacción.
- B. La suma de **sitios vacío (θ_V) y ocupados (θ) es igual con 1**, dando entender que esta suma es la cantidad total de sitios presentes en la superficie del sólido.

7. Al considerar el proceso opuesto a la adsorción, **la desorción**, se tiene el siguiente caso:



La ecuación de rapidez para el proceso de desorción ($AX \rightarrow A + X$), es:

$$r_{Des A} = k_{des A} \theta$$

Donde: $k_{des A}$ es la constante de rapidez de reacción para la desorción de A.

θ es la fracción de sitios ocupados (AX) en el sólido.

8. Si se tiene el caso de estar **en equilibrio**, entonces $r_{Ads A} = r_{Des A}$:

$$k_{ads A} P_A (1 - \theta) = k_{des A} \theta$$

$$\frac{k_{ads A}}{k_{des A}} P_A (1 - \theta) = \theta$$

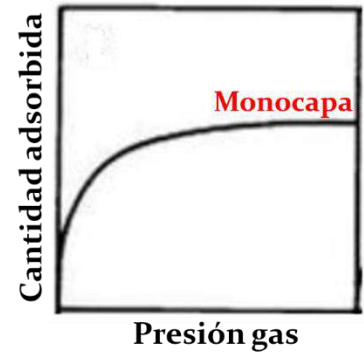


Considerando que el cociente de las constantes de adsorción y desorción es la constante de equilibrio (K_A):

$$K_A P_A (1 - \theta) = \theta$$

Despejando a θ :

$$\theta = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \dots (1) \text{ Isoterma de Langmuir}$$



9. Los **casos límite** de la ecuación anterior son:

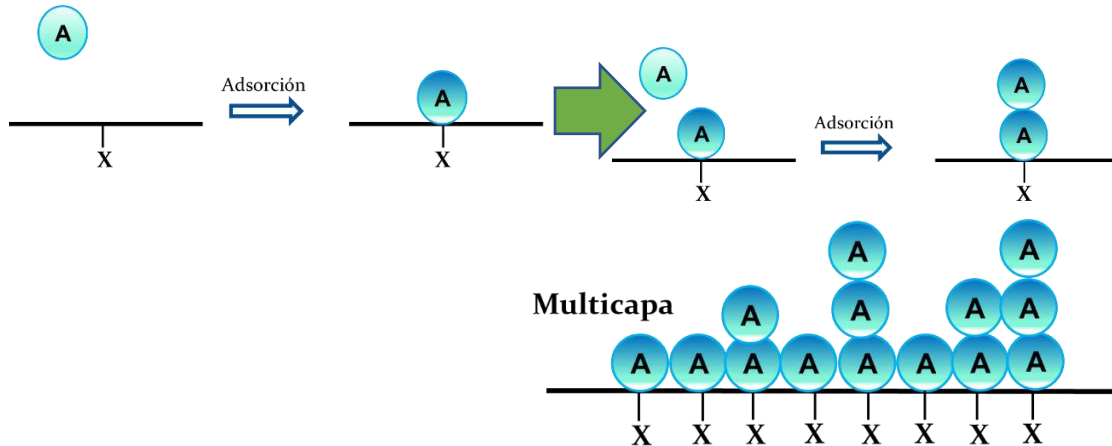
A. Si la P_A es pequeña, entonces: $\theta = K_A P_A$

B. Si la $P_A \rightarrow P^\circ$ (presión de saturación), entonces: $\theta = 1$

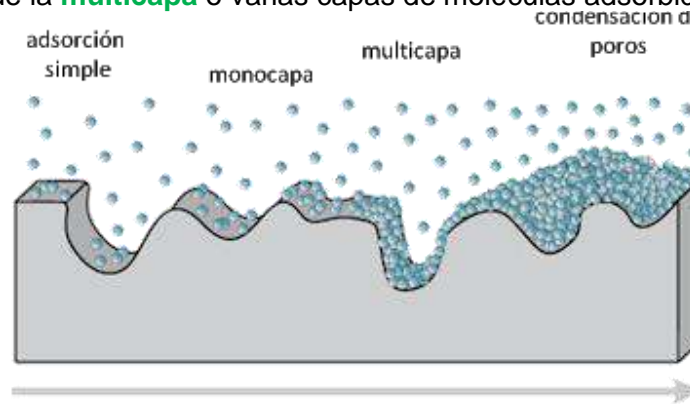
ADSORCIÓN FÍSICA

Para este tipo de adsorción se tienen las siguientes consideraciones:

1. Es posible la **adsorción** de una molécula de la fase fluida **sobre una molécula** previamente adsorbida en la superficie del sólido.

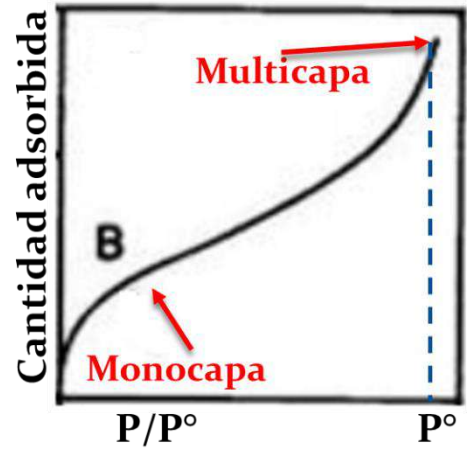


2. La formación de la **multicapa** o varias capas de moléculas adsorbidas es posible.





3. **Todas las suposiciones** realizadas para **la isoterma de Langmuir se cumplen** para cada capa formada en el proceso de adsorción.
4. La **condensación y evaporación** de moléculas de gas son fenómenos físicos que ocurren en la superficie del sólido.
5. La **cantidad adsorbida** del gas es función de la presión relativa (P/P°). A mayor presión relativa, mayor cantidad de gas es adsorbida en el sólido.
6. La isoterma propuesta por **Brunauer-Emmett-Teller (BET)** es útil para determinar el volumen de la monocapa (V_m).
7. La máxima cantidad adsorbida se alcanza cuando la presión es igual a la **presión de saturación (P°)**.



• **Problema Adsorción Química:**

Demuestra que a partir de los postulados de la isoterma de Langmuir, la adsorción competitiva de A y B, $A + X \leftrightarrow AX$ y $B + X \leftrightarrow BX$, se obtiene que:

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad \text{y} \quad \theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

Considere que: $\theta_A + \theta_B + \theta_V = 1$

- a. Para A: En el equilibrio, las rapidez de adsorción y desorción se igualan:

entonces $r_{Ads A} = r_{Des A}$:

$$k_{ads A} P_A \theta_V = k_{des A} \theta_A$$

$$\frac{k_{ads A}}{k_{des A}} P_A \theta_V = \theta_A$$

El cociente de las constantes de adsorción y desorción es la cte. de equilibrio (K_A):

$$K_A P_A \theta_V = \theta_A$$

- b. Para B se obtiene una expresión análoga:

$$K_B P_B \theta_V = \theta_B$$



c. Sustituyendo θ_A y θ_B en el balance de sitios:

$$\theta_A + \theta_B + \theta_V = 1 \quad \rightarrow \quad K_A P_A \theta_V + K_B P_B \theta_V + \theta_V = 1$$

d. Factorizando y despejando θ_V :

$$\theta_V = \frac{1}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

e. Sustituyendo en las expresiones para θ_A y θ_B :

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

Preguntas complementarias

1. Describe las características principales de la adsorción física y química.
2. Define monocapa y multicapa.
3. ¿En qué tipo de adsorción es posible la formación de la multicapa?
4. Compara los modelos propuestos por Langmuir y BET, mencionando en ¿qué tipo de adsorción es útil cada una?



UNIDAD 6. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS

6.1 Área superficial. Modelo BET de adsorción y método de evaluación

La ecuación propuesta por Brunauer-Emmett-Teller (BET) para una temperatura fija es la siguiente:

$$V = \frac{V_m * C * P}{(P^\circ - P) \left[1 + (C - 1) * \frac{P}{P^\circ} \right]} \dots\dots (2)$$

Donde:

V = Volumen de adsorción (mL / g)

V_m = Volumen de la monocapa (mL / g)

P = Presión gas en equilibrio (mmHg)

P° = Presión saturación del gas (mmHg)

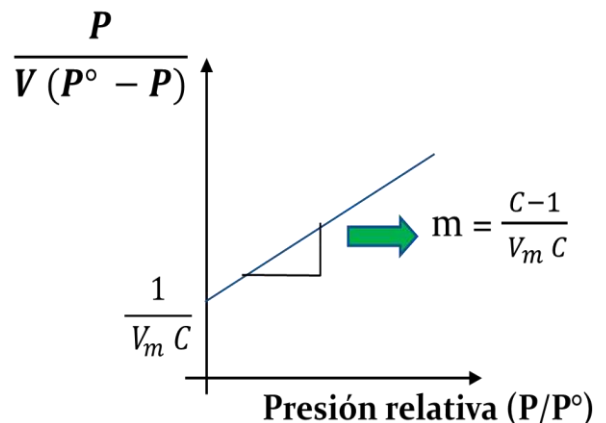
C = Cte. BET

$$C = \frac{k_1}{K} = \frac{\text{Cte. Eq. primera capa adsorbida}}{\text{Cte. Eq. Licuefacción del gas}}$$

La ecuación 3 es la forma lineal de la ecuación de BET:

$$\underbrace{\frac{p}{V * (p^\circ - p)}}_y = \underbrace{\frac{1}{V_m * C}}_b + \underbrace{\frac{C - 1}{V_m * C}}_m \underbrace{\left(\frac{P}{P^\circ}\right)}_x \dots\dots (3)$$

Dentro de la caracterización de sólidos, **la fisisorción de nitrógeno** es un experimento en un **baño de N₂ líquido a 77 K (-196 °C)** y a presiones menores a la atmosférica. El N₂ es dosificado y adsorbido progresivamente sobre el sólido, utilizando pulsos controlados de N₂ que con el paso del experimento aumentan la cantidad de N₂ introducido al sistema, permitiendo la formación de la multicapa. La desorción de las moléculas adsorbidas se realiza para obtener el material de partida sin ningún cambio químico en su superficie.



A partir de la forma lineal de la Ec. de BET puede determinarse el volumen generado por la formación de **la monocapa (V_m)**, para posteriormente estimar el **área superficial específica (S_g)** del sólido analizado, a partir de la siguiente relación:



$$S_g = \frac{V_m}{V} * N_A * \sigma$$

..... (4) Donde:

S_g = Área específica del sólido (m^2/g)

$\frac{V_m}{V}$ = No. moles adsorbidas de N_2 en 1 g de sólido

σ = Área que ocupa una molécula adsorbida

Si la molécula adsorbida es nitrógeno, σ es igual a $16.2 \times 10^{-20} m^2/molécula$, entonces:

$$S_g = \frac{V_m \left(\frac{mL}{g} \right)}{22400 \frac{mL}{mol}} * 6.023 \times 10^{23} \frac{moleculas}{mol} * 16.2 \times 10^{-20} \frac{m^2}{molécula}$$

$$S_g = 4.3537 \left(\frac{m^2}{mL} \right) * V_m \left(\frac{mL}{g} \right) = \left[\frac{m^2}{g} \right]$$

..... (5)

• Problema de la ecuación de BET

Una muestra sólida de un gramo de catalizador se analizó mediante fisisorción de nitrógeno para obtener su área superficial obteniendo los siguientes datos:

Presión relativa (P/P_0)	Volumen adsorbido (cm^3)
0.02	23.0
0.03	25.0
0.04	26.5
0.05	27.7
0.10	31.7
0.15	34.2
0.20	36.1
0.25	37.6
0.30	39.1

Calcula el área superficial del sólido utilizando la ecuación de BET.

a. La ecuación de BET, en su forma lineal es:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_M c} + \frac{(c - 1)}{V_M c} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

b. Graficando los términos:

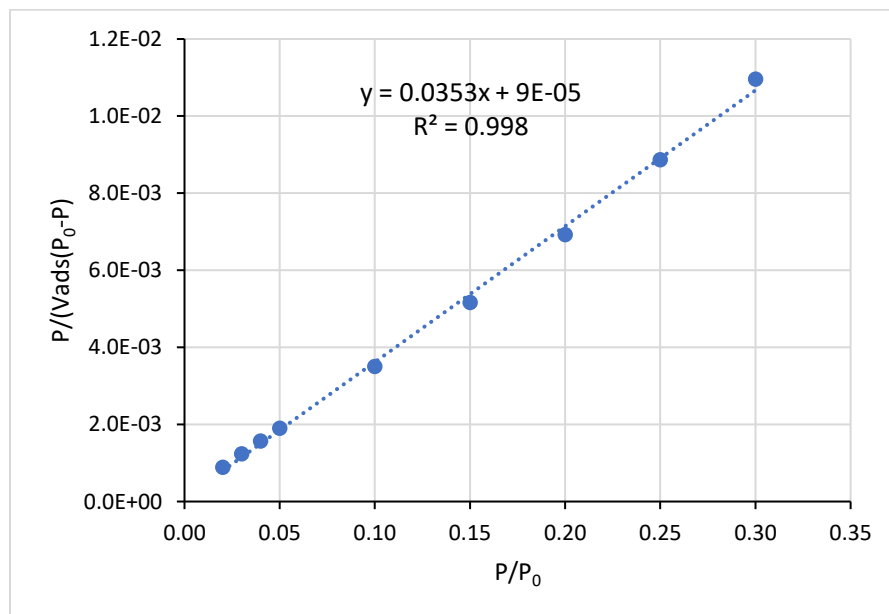


$$y = \frac{P}{V(P_0 - P)} \quad y \quad x = \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

- c. Transformamos los datos considerando que la presión de saturación de nitrógeno a 77 kg es de 1.05 bar = 101.3 kPa y la sección transversal de absorción de nitrógeno es 0.0162 cm².

P/P_0	Volumen adsorbido (cm ³)	P (kPa)	$P/(V_{ads}(P_0 - P))$
0.02	23.0	2.03	8.87E-04
0.03	25.0	3.04	1.24E-03
0.04	26.5	4.05	1.57E-03
0.05	27.7	5.07	1.90E-03
0.1	31.7	10.13	3.51E-03
0.15	34.2	15.20	5.16E-03
0.2	36.1	20.26	6.93E-03
0.25	37.6	25.33	8.87E-03
0.3	39.1	30.39	1.10E-02

- d. La gráfica correspondiente y su ajuste lineal es:



- e. A partir de los valores de ordenada al origen y la pendiente despejamos c y V_M (volumen de la monocapa).

$$V_M = 28.49 \text{ cm}^3/\text{g} = 2.849 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{g}$$

- f. Utilizando el valor de la monocapa se obtiene el valor del área superficial:

$$S_g = \frac{V_M N_A A_T}{\bar{V}_{N_2}}$$



$$S_g = \frac{2.876 \times 10^{-8} \frac{m^3}{g} \left(6.022 \times 10^{23} \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}}\right) 1.62 \times 10^{-19} \frac{m^2}{\text{molécula}}}{0.0224 \frac{m^3}{\text{mol}}}$$
$$S_g = 1.28 \times 10^{-2} \frac{m^2}{g}$$

Preguntas complementarias

1. ¿Qué es la presión de saturación (P^0)?
2. ¿En qué se basa la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno?
3. ¿Para qué es útil esta técnica?
4. Define área superficial específica y menciona ¿por qué es una propiedad específica?
5. ¿Qué otros gases pueden ser empleados para determinar el área superficial específica?
6. De acuerdo con la IUPAC, ¿cómo se clasifican los tipos de isothermas?
7. ¿Qué es el fenómeno de histéresis?
8. ¿Qué parte de la isoterma de adsorción-desorción es empleada para determinar el área superficial?
9. ¿Cuál es el modelo más utilizado para calcular el valor del área superficial específica?
10. ¿Cuáles son las unidades del área superficial específica?



UNIDAD 7. ECUACIONES DE RAPIDEZ PARA SISTEMAS CATALÍTICOS GAS-SÓLIDO

7.2 Desarrollo de los modelos Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)

En este tipo de catálisis, el sistema más común de estudio se encuentra conformado por líquidos o gases en presencia de un catalizador sólido: sistemas líquido-sólido y gas-sólido, respectivamente. Dado que el catalizador está en una fase distinta a los reactivos, su separación de la mezcla reaccionante, después de la reacción, es posible mediante métodos mecánicos como, por ejemplo: decantación o filtración. Esta característica permite la reutilización del catalizador a lo largo de varios ciclos de vida útil, lo que disminuye los costos de operación a nivel industrial.

La desventaja de este tipo de catálisis es la desactivación del catalizador, por medio de la adsorción de otros compuestos diferentes a los reactantes de la reacción de estudio. Si otra molécula bloquea el sitio activo y no se desorbe, este sitio no es útil para promover la reacción de interés y representa una pérdida en la capacidad del material para aumentar la rapidez de la reacción. Algunos catalizadores se desactivan irreversiblemente, es decir, no es posible regresarlos a su forma original por ningún medio físico o químico.

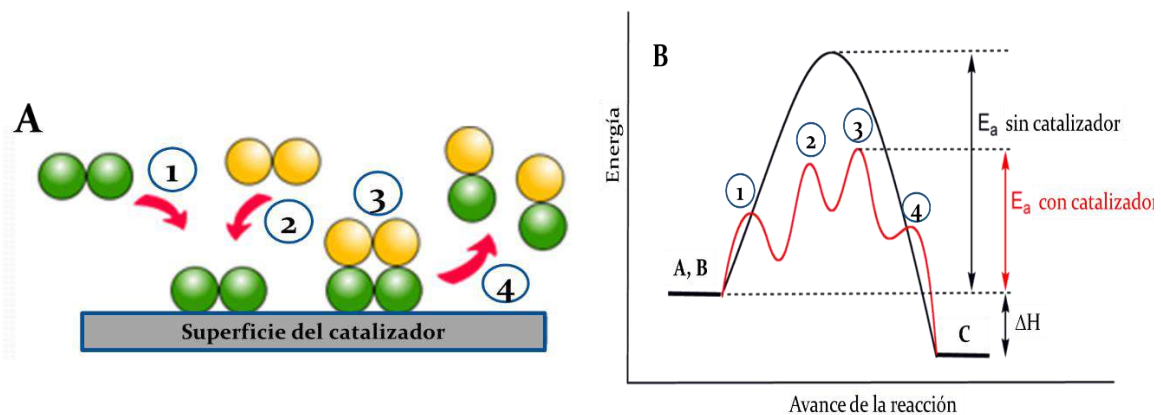


Figura 1. Representación gráfica de un mecanismo de reacción para un sistema gas-sólido (A), así como el diagrama de energía asociado al mecanismo de la reacción (B).

El mecanismo de reacción para este tipo de reacciones está conformado por tres reacciones principales:

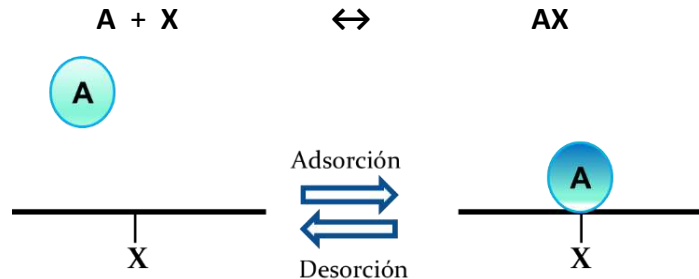
- 1) La **adsorción** de los reactantes en los sitios activos del catalizador sólido (Etapa 1 y 2).
- 2) La **reacción en la superficie** del catalizador. (Etapa 3)
- 3) La **desorción** de los productos de la superficie del catalizador. (Etapa 4)

Como se muestra en el diagrama estas etapas pueden repetirse varias veces dentro de un mismo mecanismo.



• **Adsorción de A**

En esta etapa una molécula de A proveniente de la fase gaseosa se adsorbe en un sitio activo del catalizador. La reacción para esta etapa se escribe como:



Donde: **A** es una molécula del compuesto A en la fase gaseosa.

X es un sitio activo disponible en el catalizador sólido.

AX es una molécula del compuesto A adsorbido en la superficie del sólido.

La ecuación de rapidez de la reacción de adsorción del compuesto de A se escribe considerando a la reacción directa e inversa como elementales:

$$r_{Ads A} = k_{ads A} C_A \bar{C}_V - k_{des A} \bar{C}_A$$

Donde: $k_{ads A}$ es la constante de rapidez de reacción para la adsorción de A.

C_A es la concentración de A en la fase gaseosa.

\bar{C}_V es la concentración de sitios vacíos (X) en el sólido.

$k_{des A}$ es la constante de rapidez de reacción para la desorción de A.

\bar{C}_A es la concentración de A adsorbida en la superficie del sólido.

NOTAS:

1. Siempre que un sitio activo del catalizador (X) participe en la reacción de estudio, se debe de poner (\bar{C}_V) en la ecuación de rapidez, haciendo alusión a que es un participante de la reacción.
2. Todas las propiedades que tienen la barra están asociadas a concentraciones de especies adsorbidas en el sólido (en este caso \bar{C}_A) o a un sitio libre en el sólido (\bar{C}_V).

Si la constante de equilibrio para esta reacción es: $K_A = \frac{k_{ads A}}{k_{des A}}$ entonces:

$$r_{ads A} = k_{ads A} \left(C_A \bar{C}_V - \frac{\bar{C}_A}{K_A} \right) \dots \text{Ec. (1)}$$

Si la reacción estuviera en equilibrio, entonces $r_{ads A} = 0$:

$$k_{ads A} \left(C_A \bar{C}_V - \frac{\bar{C}_A}{K_A} \right) = 0$$

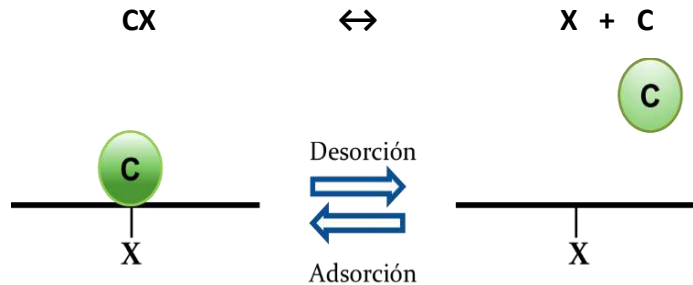
Del producto anterior, $k_{ads A}$ tiene un valor positivo, por lo que la diferencia de concentraciones debe de ser igual con cero en el equilibrio, donde $\bar{C}_A = (\bar{C}_A)_{eq}$:

$$C_A \bar{C}_V - \frac{(\bar{C}_A)_{eq}}{K_A} = 0, \text{reacomodando: } (\bar{C}_A)_{eq} = K_A C_A \bar{C}_V \dots \text{Ec. (2)}$$



- Desorción de C**

En esta etapa una molécula de C que se encuentra adsorbida en un sitio activo del catalizador se desorbe de este para pasar a la fase gaseosa. La reacción para esta etapa se escribe como:



Donde: **CX** es una molécula del compuesto C adsorbido en la superficie del sólido.

C es una molécula del compuesto C en la fase gaseosa.

X es un sitio activo disponible en el catalizador sólido.

La ecuación de rapidez de la reacción de desorción del compuesto de C se escribe considerando a la reacción directa e inversa como elementales:

$$r_{des\ C} = k_{des\ C} \overline{C}_C - k_{ads\ C} C_C \overline{C}_V$$

Donde: $k_{des\ C}$ es la constante de rapidez de reacción para la desorción de C.

\overline{C}_C es la concentración de C adsorbida en la superficie del sólido.

$k_{ads\ C}$ es la constante de rapidez de reacción para la adsorción de C.

C_C es la concentración de C en la fase gaseosa.

\overline{C}_V es la concentración de sitios vacíos (X) en el sólido.

Si la constante de equilibrio para esta reacción es: $K_C = \frac{k_{ads\ C}}{k_{des\ C}}$ entonces:

$$r_{des\ C} = k_{ads\ C} \left(\frac{\overline{C}_C}{K_C} - C_C \overline{C}_V \right) \dots \text{Ec. (3)}$$

Si la reacción estuviera en equilibrio, entonces $r_{des\ C} = 0$:

$$k_{ads\ C} \left(\frac{\overline{C}_C}{K_C} - C_C \overline{C}_V \right) = 0$$

Del producto anterior, $k_{ads\ C}$ tiene un valor positivo, por lo que la diferencia de concentraciones debe de ser igual con cero en el equilibrio, donde $\overline{C}_C = (\overline{C}_C)_{eq}$:

$$\frac{(\overline{C}_C)_{eq}}{K_C} - C_C \overline{C}_V = 0, \text{ acomodando se tiene que:}$$

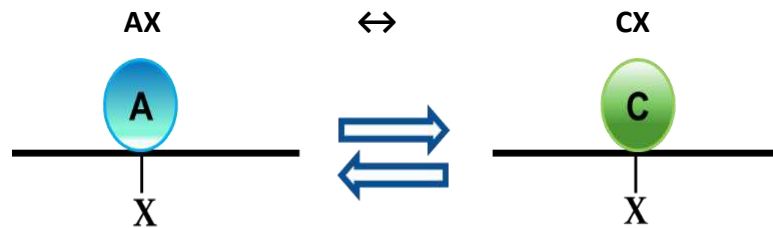
$$(\overline{C}_C)_{eq} = K_C C_C \overline{C}_V \dots \text{Ec. (4)}$$



- **Reacciones en la superficie**

a) Caso 1

En esta etapa una molécula de A que se encuentra adsorbida en un sitio activo del catalizador reacciona para formar una molécula del compuesto C adsorbida en un sitio activo. La reacción para esta etapa se escribe como:



Donde: **AX** es una molécula del compuesto A adsorbido en la superficie del sólido.

CX es una molécula del compuesto C adsorbido en la superficie del sólido.

La ecuación de rapidez de la reacción de una molécula de A adsorbida en el catalizador que se transforma químicamente en una molécula de C adsorbida en el sólido se escribe considerando a la reacción directa e inversa como elementales:

$$r_{rxn. sup.} = k_s \bar{C}_A - k'_s \bar{C}_C$$

Donde: k_s es la constante directa de rapidez de reacción en la superficie.

\bar{C}_A es la concentración de A adsorbida en la superficie del sólido.

k'_s es la constante inversa de rapidez de reacción en la superficie.

\bar{C}_C es la concentración de C adsorbida en la superficie del sólido.

Si la constante de equilibrio para esta reacción es: $K_S = \frac{k_s}{k'_s}$ entonces:

$$r_{rxn. sup.} = k_s \left(\bar{C}_A - \frac{\bar{C}_C}{K_S} \right) \dots \text{Ec. (5)}$$

Si la reacción estuviera en equilibrio, entonces $r_{rxn. sup.} = 0$:

$$k_s \left(\bar{C}_A - \frac{\bar{C}_C}{K_S} \right) = 0$$

Del producto anterior, k_s tiene un valor positivo, por lo que la diferencia de concentraciones debe de ser igual con cero en el equilibrio, donde $\bar{C}_A = (\bar{C}_A)_{eq}$ y $\bar{C}_C = (\bar{C}_C)_{eq}$:

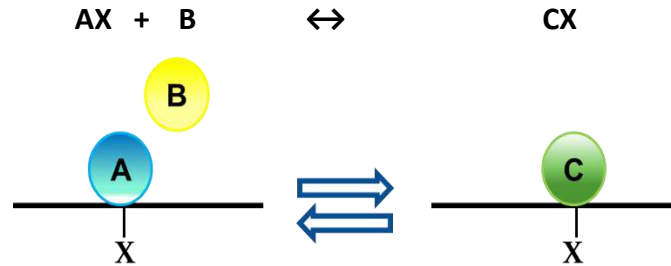
$$(\bar{C}_A)_{eq} - \frac{(\bar{C}_C)_{eq}}{K_S} = 0, \text{ recomodando se tiene que:}$$

$$K_S = \frac{(\bar{C}_C)_{eq}}{(\bar{C}_A)_{eq}} = \left(\frac{\bar{C}_C}{\bar{C}_A} \right)_{eq} \dots \text{Ec. (6)}$$



b) Caso 2

En esta etapa una molécula de A que se encuentra adsorbida en un sitio activo del catalizador reacciona con una molécula de B proveniente de la fase gas para formar una molécula del compuesto C adsorbida en un sitio activo. La reacción para esta etapa se escribe como:



Donde: **AX** es una molécula del compuesto A adsorbido en la superficie del sólido.

B es una molécula del compuesto B en la fase gaseosa.

CX es una molécula del compuesto C adsorbido en la superficie del sólido.

La ecuación de rapidez de la reacción superficial entre una molécula de A adsorbida en el catalizador con una molécula de B en la fase gas, se escribe considerando a la reacción directa e inversa como elementales:

$$r_{rxn. sup.} = k_s \overline{C}_A C_B - k'_s \overline{C}_C$$

Donde: k_s es la constante directa de rapidez de reacción en la superficie.

\overline{C}_A es la concentración de A adsorbida en la superficie del sólido.

C_B es la concentración de B en la fase gaseosa.

k'_s es la constante inversa de rapidez de reacción en la superficie.

\overline{C}_C es la concentración de C adsorbida en la superficie del sólido.

Si la constante de equilibrio para esta reacción es: $K_S = \frac{k_s}{k'_s}$ entonces:

$$r_{rxn. sup.} = k_s \left(\overline{C}_A C_B - \frac{\overline{C}_C}{K_S} \right) \dots \text{Ec. (7)}$$

Si la reacción estuviera en equilibrio, entonces $r_{rxn. sup.} = 0$:

$$k_s \left(\overline{C}_A C_B - \frac{\overline{C}_C}{K_S} \right) = 0$$

Del producto anterior, k_s tiene un valor positivo, por lo que la diferencia de concentraciones debe de ser igual con cero en el equilibrio, donde $\overline{C}_A = (\overline{C}_A)_{eq}$ y $\overline{C}_C = (\overline{C}_C)_{eq}$:

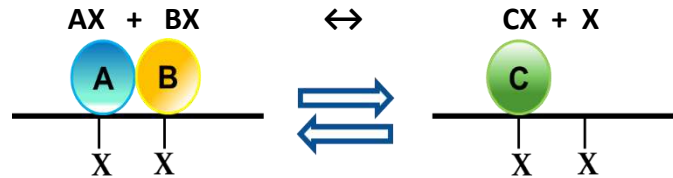
$$(\overline{C}_A)_{eq} C_B - \frac{(\overline{C}_C)_{eq}}{K_S} = 0, \text{reacomodando se tiene que:}$$

$$K_S = \left(\frac{\overline{C}_C}{\overline{C}_A C_B} \right)_{eq} \dots \text{Ec. (8)}$$



c) Caso 3

En esta etapa una molécula de A que se encuentra adsorbida en un sitio activo del catalizador reacciona con otra molécula de B adsorbida también en el sólido para formar una molécula del compuesto C adsorbida en un sitio activo. La reacción para esta etapa se escribe como:

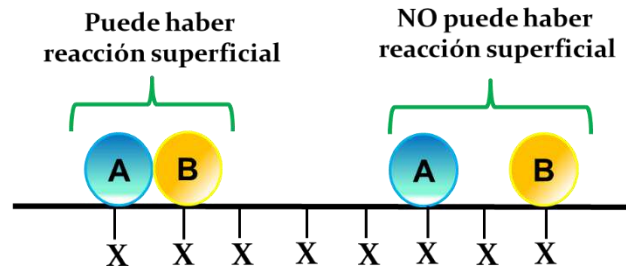


Donde: **AX** es una molécula del compuesto A adsorbido en la superficie del sólido.
BX es una molécula del compuesto B adsorbido en la superficie del sólido.
CX es una molécula del compuesto C adsorbido en la superficie del sólido.
X es un sitio activo disponible en el catalizador sólido.

La ecuación de rapidez de la reacción superficial entre una molécula de A y una de B adsorbidas en el catalizador, NO se escribe siguiendo lo hecho en todos los casos anteriores:

$$r_{rxn. sup.} = k_s \overline{C_A C_B} - k'_s \overline{C_C C_V} \quad \text{Esta expresión no es correcta}$$

En este caso, además de considerar que las moléculas A y B deben de estar adsorbidas en un sitio activo cada una, se debe de considerar que ambas moléculas deben de estar en sitios adyacentes para que pueda ocurrir la reacción superficial, como se muestra en el siguiente esquema:



Por lo anterior, la ecuación de rapidez se escribe en términos de θ_B y θ_V :

$$\begin{aligned}
 r_{rxn. sup.} &= k_s \overline{C_A} \theta_B - k'_s \overline{C_C} \theta_V \\
 \theta_B &= \frac{\overline{C_B}}{C_m} \quad \text{y} \quad \theta_V = \frac{\overline{C_V}}{C_m}
 \end{aligned}$$

Donde: k_s es la constante directa de rapidez de reacción en la superficie.
 $\overline{C_A}$ es la concentración de A adsorbida en la superficie del sólido.
 $\overline{C_B}$ es la concentración de B adsorbida en la superficie del sólido.
 θ_B es la fracción de sitios ocupados por B en el catalizador.
 k'_s es la constante inversa de rapidez de reacción en la superficie.
 $\overline{C_C}$ es la concentración de C adsorbida en la superficie del sólido.



\bar{C}_V es la concentración de sitios vacíos (X) en el sólido.

θ_V es la fracción de sitios vacíos en el catalizador.

\bar{C}_m es la concentración de sitios totales en el sólido.

Reescribiendo la ecuación de rapidez:

$$r_{rxn. sup.} = k_s \bar{C}_A \frac{\bar{C}_B}{\bar{C}_m} - k'_s \bar{C}_C \frac{\bar{C}_V}{\bar{C}_m}$$

Si la constante de equilibrio para esta reacción es: $K_S = \frac{k_s}{k'_s}$ entonces:

$$r_{rxn. sup.} = \frac{k_s}{\bar{C}_m} \left(\bar{C}_A \bar{C}_B - \frac{\bar{C}_C \bar{C}_V}{K_S} \right) \dots \text{Ec. (9)}$$

Si la reacción estuviera en equilibrio, entonces $r_{rxn. sup.} = 0$:

$$\frac{k_s}{\bar{C}_m} \left(\bar{C}_A \bar{C}_B - \frac{\bar{C}_C \bar{C}_V}{K_S} \right) = 0$$

Del producto anterior, $\frac{k_s}{\bar{C}_m}$ tiene un valor positivo, por lo que la diferencia de concentraciones debe de ser igual con cero en el equilibrio, donde $\bar{C}_A = (\bar{C}_A)_{eq}$, $\bar{C}_B = (\bar{C}_B)_{eq}$ y $\bar{C}_C = (\bar{C}_C)_{eq}$:

$$\bar{C}_A \bar{C}_B - \frac{\bar{C}_C \bar{C}_V}{K_S} = 0, \text{ reacomodando se tiene que:}$$

$$K_S = \frac{(\bar{C}_C)_{eq} (\bar{C}_V)_{eq}}{(\bar{C}_A)_{eq} (\bar{C}_B)_{eq}} = \left(\frac{\bar{C}_C \bar{C}_V}{\bar{C}_A \bar{C}_B} \right)_{eq} \dots \text{Ec. (10)}$$

En la siguiente tabla se resumen todos los casos explicados anteriormente:

Tabla 1. Ecuaciones de rapidez y al equilibrio.

Reacción	Ecuación de rapidez	Si estuviera en equilibrio
Adsorción de A $A + X \leftrightarrow AX$	$r_{ads A} = k_{ads A} \left(\bar{C}_A \bar{C}_V - \frac{\bar{C}_A}{K_A} \right)$	$(\bar{C}_A)_{eq} = K_A \bar{C}_A \bar{C}_V$
Desorción de C $CX \leftrightarrow C + X$	$r_{des c} = k_{ads c} \left(\frac{\bar{C}_C}{K_C} - \bar{C}_C \bar{C}_V \right)$	$(\bar{C}_C)_{eq} = K_C \bar{C}_C \bar{C}_V$
Reacción superficial $AX \leftrightarrow CX$	$r_{rxn. sup.} = k_s \left(\bar{C}_A - \frac{\bar{C}_C}{K_S} \right)$	$K_S = \left(\frac{\bar{C}_C}{\bar{C}_A} \right)_{eq}$
Reacción superficial $AX + B \leftrightarrow CX$	$r_{rxn. sup.} = k_s \left(\bar{C}_A \bar{C}_B - \frac{\bar{C}_C}{K_S} \right)$	$K_S = \left(\frac{\bar{C}_C}{\bar{C}_A \bar{C}_B} \right)_{eq}$
Reacción superficial $AX + BX \leftrightarrow CX + X$	$r_{rxn. sup.} = \frac{k_s}{\bar{C}_m} \left(\bar{C}_A \bar{C}_B - \frac{\bar{C}_C \bar{C}_V}{K_S} \right)$	$K_S = \left(\frac{\bar{C}_C \bar{C}_V}{\bar{C}_A \bar{C}_B} \right)_{eq}$



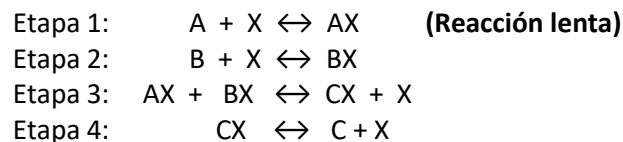
MÉTODO LANGMUIR-HINSHELWOOD

Este método es útil para determinar la ecuación de rapidez de reacción de un sistema gas-sólido, donde el sólido es el catalizador y los reactantes se encuentran en estado gaseoso. Similar al método de etapa determinante, en este caso se establece que:

- 1) Una de las reacciones del mecanismo es la lenta y gobierna la rapidez total.
- 2) El resto de las reacciones son consideradas rápidas y por tanto se encuentran en equilibrio.

• Problema de LHHW 1

Para la reacción global $A + B \leftrightarrow C$ en fase gaseosa, se propone el siguiente mecanismo en presencia de un catalizador heterogéneo:



Obtenga la expresión de rapidez de reacción cuando la **etapa de adsorción del reactivo A** es la etapa lenta del mecanismo.

De la Tabla 1, se deben de seleccionar las reacciones que componen al mecanismo propuesto:

Reacción	Ecuación de rapidez	Si estuviera en equilibrio
Adsorción de A $A + X \leftrightarrow AX$	$r_{ads A} = k_{ads A} \left(C_A \bar{C}_V - \bar{C}_A / K_A \right)$	$(\bar{C}_A)_{eq} = K_A C_A \bar{C}_V$
Adsorción de B $B + X \leftrightarrow BX$	$r_{ads B} = k_{ads B} \left(C_B \bar{C}_V - \bar{C}_B / K_B \right)$	$(\bar{C}_B)_{eq} = K_B C_B \bar{C}_V$
Desorción de C $CX \leftrightarrow C + X$	$r_{des C} = k_{des C} \left(\bar{C}_C / K_C - C_C \bar{C}_V \right)$	$(\bar{C}_C)_{eq} = K_C C_C \bar{C}_V$
Reacción superficial $AX + BX \leftrightarrow CX + X$	$r_{rxn. sup.} = \frac{k_s}{C_m} \left(\bar{C}_A \bar{C}_B - \bar{C}_C \bar{C}_V / K_S \right)$	$K_S = \left(\frac{\bar{C}_C \bar{C}_V}{\bar{C}_A \bar{C}_B} \right)_{eq}$

El texto menciona que la reacción lenta es la adsorción de A, por lo que se seleccionara su ecuación de rapidez; mientras que el resto de las reacciones serán consideradas como rápidas y en equilibrio, por lo que se tomará su última columna. El resto de las ecuaciones del cuadro son descartadas.

- 1) Si la etapa 1 es la lenta, entonces la rapidez total del mecanismo lo limita la etapa de adsorción del reactante A:

$$r_{Tot} = r_{ads A} = k_{ads A} \left(C_A \bar{C}_V - \bar{C}_A / K_A \right)$$

Deben eliminar todas las propiedades con barra, ya que no es posible determinarlas experimentalmente. Por tanto, para obtener la expresión final de la rapidez de reacción \bar{C}_A y \bar{C}_V deben de ser sustituidas.



2) Las 3 reacciones restantes por tanto están en equilibrio:

$$\text{De la reacción 2: } (\overline{C_B})_{eq} = K_B C_B \overline{C_V}$$

$$\text{De la reacción 4: } (\overline{C_C})_{eq} = K_C C_C \overline{C_V}$$

$$\text{De la reacción 3: } K_S = \left(\frac{\overline{C_C} \overline{C_V}}{\overline{C_A} \overline{C_B}} \right)_{eq}$$

Considerando que $\overline{C_A}$ debe de ser eliminada de la expresión de rapidez total, se despejará de la ecuación de la reacción 3 y se sustituirán las expresiones de $(\overline{C_B})_{eq}$ y $(\overline{C_C})_{eq}$ provenientes de las reacciones 2 y 4.

$$\begin{aligned} \overline{C_A}_{eq} &= \left(\frac{\overline{C_C} \overline{C_V}}{\overline{C_B} K_S} \right)_{eq} = \left(\frac{K_C C_C \overline{C_V} \overline{C_V}}{K_B C_B \overline{C_V} K_S} \right)_{eq} \\ \overline{C_A}_{eq} &= \left(\frac{C_C \overline{C_V}}{C_B} \right)_{eq} \left(\frac{K_C}{K_B K_S} \right) \end{aligned}$$

Esta expresión para la concentración de A en equilibrio se encuentra en función de las concentraciones de B y C en la fase gaseosa. Notar que estas concentraciones ya no tienen la barra.

3) Considerando que la constante termodinámica (K_T) para la reacción global $A + B \leftrightarrow C$, es:

$$K_T = \frac{K_A K_B}{K_C} K_S \quad \Rightarrow \quad \frac{K_C}{K_B K_S} = \frac{K_A}{K_T}$$

Sustituyendo la relación de constantes en $(\overline{C_A})_{eq}$, se tiene: $(\overline{C_A})_{eq} = \frac{C_C \overline{C_V} K_A}{C_B K_T}$

NOTAS:

- Siempre para escribir la constante termodinámica, realizar el cociente de constantes de reactantes entre constantes de productos, multiplicada por la constante de equilibrio en la superficie (K_S). En este caso para la reacción global hay dos reactantes y un producto.
- La constante de la superficie (K_S) no puede quedar en la expresión final de la ecuación de rapidez, ya que su medición no es sencilla; en cambio, la constante termodinámica si puede ser evaluada experimentalmente. Por tanto, en cualquier caso de estudio, K_S debe de ser sustituida y puesta en función de las constantes K_T , K_A , K_B o K_C .

4) Sustituyendo $(\overline{C_A})_{eq}$ en r_{Tot} :

$$r_{Tot} = k_{ads A} \left(C_A \overline{C_V} - \frac{C_C \overline{C_V} K_A}{C_B K_T K_A} \right) = k_{ads A} \overline{C_V} \left(C_A - \frac{C_C}{C_B K_T} \right)$$

5) Para eliminar la concentración de sitios vacíos ($\overline{C_V}$), es necesario hacer el **balance total de sitios ocupados y desocupados en la monocapa ($\overline{C_m}$) del catalizador**, es decir, establecer **los sitios sin ocupar ($\overline{C_V}$)** y los **sitios ocupados por reactantes o productos ($\overline{C_A}$, $\overline{C_B}$ y $\overline{C_C}$)**:



$$\bar{C}_m = \bar{C}_V + \bar{C}_A + \bar{C}_B + \bar{C}_C$$

Sustituir las concentraciones $(C_A)_{eq}$, $(C_B)_{eq}$ y $(C_C)_{eq}$, obtenidas en el punto dos:

$$\bar{C}_m = \bar{C}_V + \frac{C_C \bar{C}_V K_A}{C_B K_T} + K_B C_B \bar{C}_V + K_C C_C \bar{C}_V$$

$$\bar{C}_m = \bar{C}_V \left(1 + \frac{C_C K_A}{C_B K_T} + K_B C_B + K_C C_C \right)$$

$$\bar{C}_V = \frac{\bar{C}_m}{1 + \frac{C_C K_A}{C_B K_T} + K_B C_B + K_C C_C}$$

6) Sustituir \bar{C}_V en r_{Tot} :

$$r_{Tot} = \frac{k_{ads} A \bar{C}_m \left(C_A - \frac{C_C}{C_B K_T} \right)}{1 + \frac{C_C K_A}{C_B K_T} + K_B C_B + K_C C_C}$$

Agrupando las constantes en una única constante k' :

$$r_{Tot} = \frac{k' \left(C_A - \frac{C_C}{C_B K_T} \right)}{1 + \frac{C_C K_A}{C_B K_T} + K_B C_B + K_C C_C}$$

• Problema de LHHW 2

Considerando que el mecanismo para la reacción de hidrogenación de etileno a etano sobre un catalizador de Ni, encuentra la ecuación tipo LHHW para este mecanismo.

- Adsorción de etileno: $C_2H_4 + * \leftrightarrow C_2H_4^*$ (equilibrio)
- Adsorción disociativa de hidrógeno: $H_2 + 2* \leftrightarrow 2H^*$ (equilibrio)
- Reacción superficial: $C_2H_4^* + 2H^* \leftrightarrow C_2H_6 + 3*$ (lenta)

Nota: * representa un sitio de adsorción.

a. Se comienza por escribir las constantes de equilibrio de los pasos en equilibrio:

$$K_1 = \frac{[C_2H_4^*]}{P_{C_2H_4} [*]} \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{[H^*]^2}{P_{H_2} [*]^2} \quad (2)$$

b. A partir de las constantes de equilibrio se despejan las concentraciones de los intermediarios adsorbidos:

$$[C_2H_4^*] = K_1 P_{C_2H_4} [*] \quad (3)$$

$$[H^*] = \sqrt{K_2 P_{H_2} [*]^2} = \sqrt{K_2 P_{H_2}} [*] \quad (4)$$



- c. El número total de sitios se escribe como:

$$C_T = [*] + [C_2H_4^*] + [H^*] \quad (5)$$

- d. Esta cantidad se conserva durante la reacción, es decir, no hay una desactivación del catalizador.

Sustituyendo las concentraciones etileno e hidrógeno adsorbidos se tiene:

$$C_T = [*] + K_1 P_{C_2H_4} [*] + \sqrt{K_2 P_{H_2}} [*] \quad (6)$$

Factorizando [*]:

$$C_T = [*] \left(1 + K_1 P_{C_2H_4} + \sqrt{K_2 P_{H_2}} \right) \quad (7)$$

- e. Finalmente se escribir la ecuación para el paso determinante como:

$$r = k_3 [C_2H_4^*] [H^*]^2 - k'_3 P_{C_2H_6} [*]^3 \quad (8)$$

- f. Considerando que para el último paso $K_3 = k_3/k'_3$, la ecuación anterior se escribe:

$$r = k_3 \left([C_2H_4^*] [H^*]^2 - \frac{1}{K_3} P_{C_2H_6} [*]^3 \right) \quad (9)$$

- g. Ya que las concentraciones superficiales son difíciles de medir, se sustituyen por las expresiones obtenidas en las ecuaciones (3) y (4).

$$r = k_3 (K_1 P_{C_2H_4} [*] \left(\sqrt{K_2 P_{H_2}} [*] \right)^2 - \frac{1}{K_3} P_{C_2H_6} [*]^3) \quad (10)$$

$$r = k_3 [*]^3 \left(K_1 P_{C_2H_4} K_2 P_{H_2} - \frac{1}{K_3} P_{C_2H_6} \right) \quad (11)$$

- h. Combinando la ecuación (12) con la ecuación (7) y acomodando en la forma común de las ecuaciones LHHW se tiene:

$$r = \frac{k_3 C_T^3 \left(K_1 K_2 P_{C_2H_4} P_{H_2} - \frac{1}{K_3} P_{C_2H_6} \right)}{\left(1 + K_1 P_{C_2H_4} + \sqrt{K_2 P_{H_2}} \right)^3}$$

Preguntas complementarias

- ¿Cuáles son las suposiciones en las que se basa el modelo LHHW?
- Para la reacción global $A \leftrightarrow C$ en fase gaseosa, se propone el siguiente mecanismo en presencia de un catalizador heterogéneo:





- Obtenga la expresión de rapidez de reacción utilizando el modelo LHHW cuando la etapa lenta del mecanismo es:
- La adsorción del reactivo
 - La desorción del producto
3. Para la reacción global $A + B \leftrightarrow C + D$ en fase gaseosa, se propone el siguiente mecanismo en presencia de un catalizador heterogéneo:
- Etapa 1: $A + X \leftrightarrow BX$
Etapa 2: $AX + B \leftrightarrow CX + D$
Etapa 3: $CX \leftrightarrow C + X$
- ¿Cuáles de las etapas del mecanismo son de adsorción, desorción y reacción superficial?
 - Obtenga la expresión de rapidez de reacción utilizando el modelo LHHW cuando la etapa de reacción en la superficie es la etapa lenta del mecanismo.



MATERIAL COMPLEMENTARIO

Bibliografía Básica

1. Levine, I. N. (2014). Principios de fisicoquímica. (6ta ed.). McGraw-Hill Interamericana.
2. Ancheyta, J. (2017). Chemical Reactions Kinetics: Concept, methods and case studies. Wiley.
3. Chorkendorff, I., and Niemantsverdriet, J. W. (2017). Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Wiley-VCH.
4. Ramírez Sanabria, A. E., y Miranda Muñoz, C. D. (2022). Catalisis heterogénea principios basicos y su aplicacion en quimica organica. Editorial Universidad del Cauca.
5. Bender, M. L., and Brubacher, L. J. (2023) Catálisis y acción enzimática. Reverté.
6. Laganà, A., and Parker, G. A. (2018). Chemical reactions: basic theory and computing. Cham, Springer.
7. Medina Valtierra, J., y Gloria Martínez, G. (2022). Modelamiento y casos especiales de la cinética química heterogénea. Editorial Universidad de Guadalajara.

Bibliografía Complementaria

1. House, J. E. (2007). *Principles of chemical kinetics*. (2nd ed.). Academic press.
2. Arnaut, L., Fomosinho, S., and Burrows, H. (2007). *Chemical kinetics: from molecular structure to chemical reactivity*. Elsevier.
3. Engel, T., and Reid, P. (2006). *Química física*. Pearson Addison Wesley.
4. Silbey, R. J., Alberty, R. A., and Bawendi, M. G. (2005). *Physical chemistry*. (4th ed.). John Wiley.
5. Masel, R. (2001). *Chemical kinetics and catalysis*. Wiley-Interscience.
- Izquierdo Torres, J. F., Izquierdo Ramonet, M. (2004). *Cinética de las Reacciones Químicas*. Publicacions i Edicions de la Universitat de Barcelona.

Videos

<https://drive.google.com/drive/folders/1TeXnRRWi5CGhU7zjpsBUfuu5D-jwEDqL?usp=sharing>