

Reacciones químicas

Una reacción química es el proceso que lleva a la transformación química de una sustancia

En muchos casos involucra el encuentro de dos o más moléculas (o partículas) y la reconfiguración de distintos enlaces. Esto te da lugar a la formación de nuevas moléculas (no presentes antes de la reacción).

Para que el encuentro y la reacción puedan ocurrir es necesario que al menos una de las dos moléculas (en el caso de reacciones bimoleculares) se desplace en el medio donde puede ocurrir la reacción.

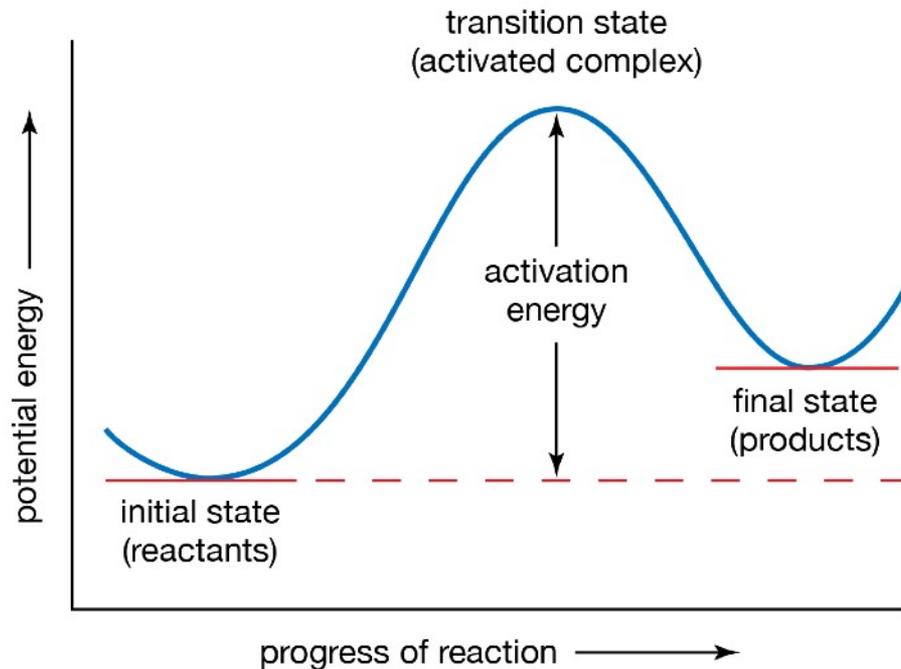
La difusión permite ese desplazamiento.

Video hecho en base a una simulación de dinámica molecular que ilustra cómo se forma el ácido nitroso, HNO_2 , en la ionosfera a partir del NO^+ (video tomado de He et al, PNAS 2016)

<https://www.youtube.com/watch?v=FhJ-1AOHRy0>

Una vez que las moléculas se encuentran tienen que “saltar” una barrera energética para que se puedan reorganizar los enlaces.

Si no hay sustancias que ayuden a saltar a de algún modo la barrera (catalizadores), el salto ocurre gracias a la temperatura (e.g., a las fluctuaciones en la energía cinética de las moléculas intervinientes).



Las reacciones individuales ocurren con una probabilidad que depende del tiempo que las moléculas estén “cerca” entre sí y del cociente entre la altura de la barrera energética y la energía térmica ($k_B T$).

Analogía mecánica: sistema con dos mínimos de potencial y el medio le va dando “pataditas” a la partícula. En un momento su energía supera la barrera y puede saltar.

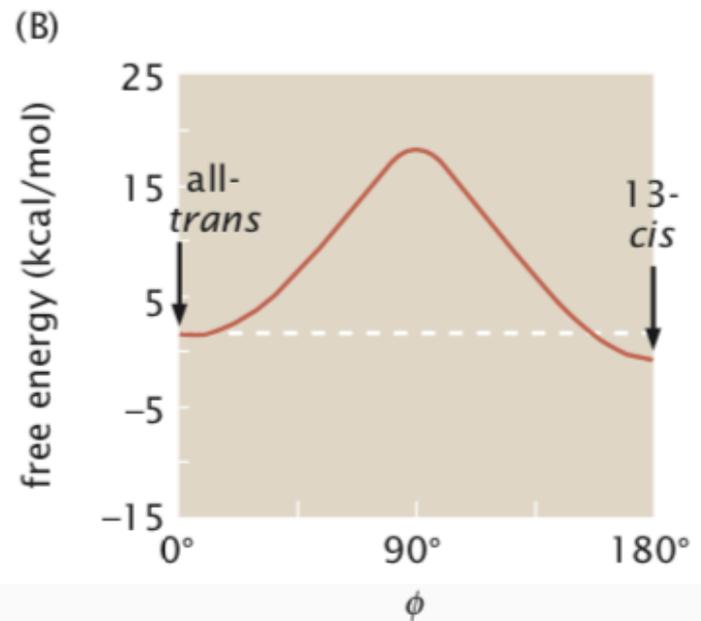
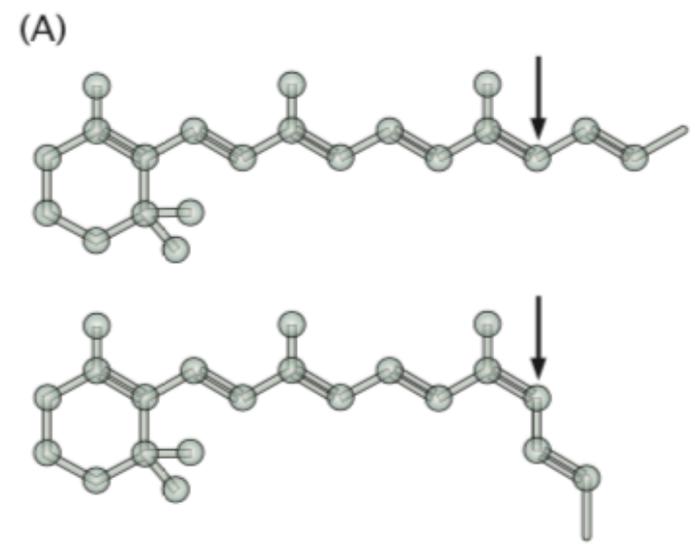
En otros casos la reacción involucra el cambio conformacional de una molécula (o partícula).

Ejemplo (de Phys Biol of the Cell):

La figura muestra la molécula retinal que puede estar en 2 conformaciones levemente distintas. Las energías (libres) asociadas a cada conformación son muy similares.

Para pasar de una conformación a otra, uno de los dobles enlaces C-C debe rotar 180° . Este cambio, también llamado reacción de isomerización, puede ocurrir cuando la molécula absorbe un fotón de la energía apropiada.

Pensamos en una transición espontánea, que ocurre con cierta probabilidad. La estocasticidad es xq hay algo que está interactuando con la molécula que no incluimos en nuestra descripción.



El ejemplo corresponde a una proteína presente en un tipo de microorganismos unicelulares llamados arqueas.

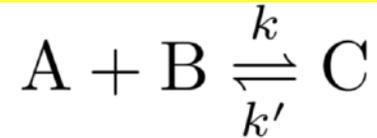
Los fotones inducen un cambio conformacional similar en las proteínas “equivalentes” (homólogas) presentes en ciertas células de la retina humana.

Este cambio inicia una cascada de señalización que hace que las neuronas se comuniquen con la corteza visual del cerebro haciéndole saber que ocurrió dicho cambio que es interpretado en la corteza como la llegada de luz.

Pasemos al pizarrón para describir la dinámica de la concentración de las sustancias que participan de reacciones químicas.

Un resumen de los cálculos

Entonces, si tenemos una reacción:



las concentraciones cambian según (cinética de acción de masas):

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] + k'[C]; \quad \frac{d[B]}{dt} = -k[A][B] + k'[C];$$
$$\frac{d[C]}{dt} = k[A][B] - k'[C]$$

donde las constantes de reacción tienen las siguientes unidades:

$$[k] = \frac{[Vol]}{[t]} = \frac{1}{[t][Conc]}; \quad [k'] = \frac{1}{[t]}$$

Y, de acuerdo a la ley de acción de masas es:

$$\frac{k'}{k} = f(T)$$

Recordemos clase pasada, esfera absorbente de radio a , especie que difunde con concentración, c_0 , lejos de la esfera:

$$I = 4\pi D a c_0$$

$$[4\pi D a] = \frac{1}{[t][Conc]}$$

con $D = D_A + D_B$, determina la tasa de reacción, k , en el caso en que está limitada por difusión (se produce la reacción apenas se encuentran A y B)

Algunas propiedades de las soluciones de las ecuaciones:

$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &= -k[A][B] + k'[C]; & \frac{d[B]}{dt} &= -k[A][B] + k'[C]; \\ \frac{d[C]}{dt} &= k[A][B] - k'[C] \\ \frac{d[A]}{dt} + \frac{d[C]}{dt} &= 0 & ; & \quad \frac{d[B]}{dt} + \frac{d[C]}{dt} = 0 & ; & \quad \frac{d[A]}{dt} - \frac{d[B]}{dt} = 0\end{aligned}$$

⇒

$$[A] + [C] = \text{const}, \quad [B] + [C] = \text{const}', \quad [A] - [B] = \text{const}''$$

Estas constantes se determinan a partir de las condiciones iniciales.

Usando estas constantes, el sistema dinámico se reduce a una dimensión (una sola ecuación diferencial):

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] ([A] - A_0 + B_0) + k'(C_0 + A_0 - [A])$$

donde: $A_0 = [A](t = 0), \quad B_0 = [B](t = 0), \quad C_0 = [C](t = 0)$

Las soluciones “físicas” tienden a un punto fijo: el equilibrio de la reacción

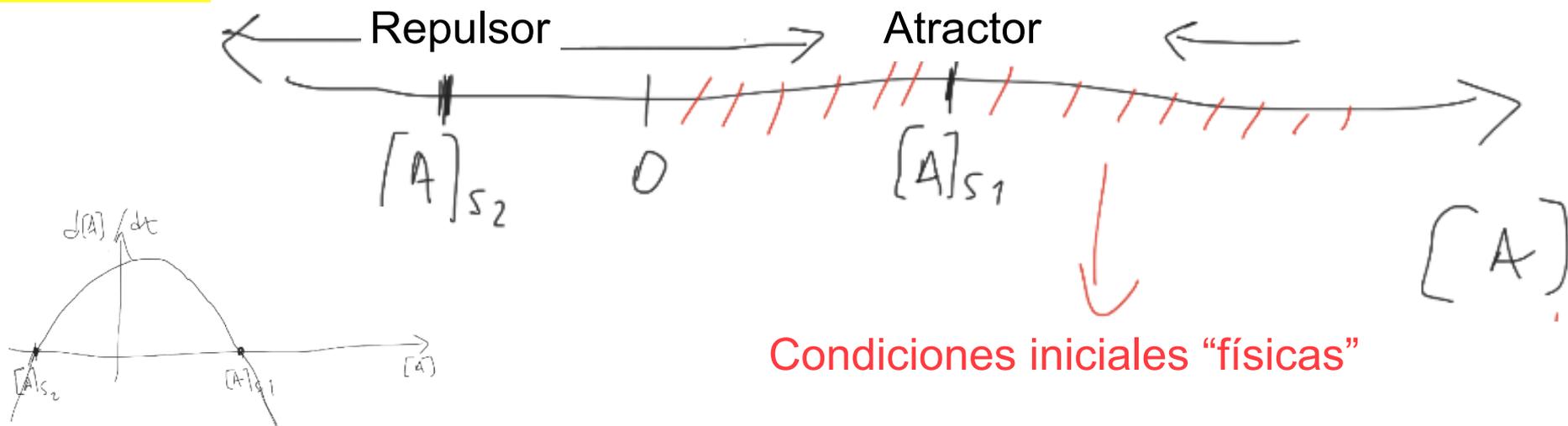
El punto fijo se determina a partir de:

$$\begin{aligned}\frac{d[A]_s}{dt} &= -k[A]_s ([A]_s - A_0 + B_0) + k'(C_0 + A_0 - [A]_s) \\ &= -k[A]_s^2 - [A]_s (k(B_0 - A_0) + k') + k'(C_0 + A_0) \\ &= 0\end{aligned}$$

Es decir:

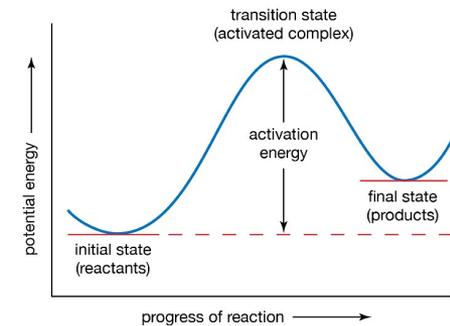
$$[A]_s = \frac{B_0 - A_0}{2} + \frac{k'}{2k} \pm \left(\frac{1}{4} \left(B_0 - A_0 + \frac{k'}{k} \right)^2 + \frac{k'}{k} (C_0 + A_0) \right)^{1/2}$$

donde la solución física es la que lleva + antes de la raíz cuadrada, $[A]_{s1}$. En el espacio de fases (de una dimensión) se ve:



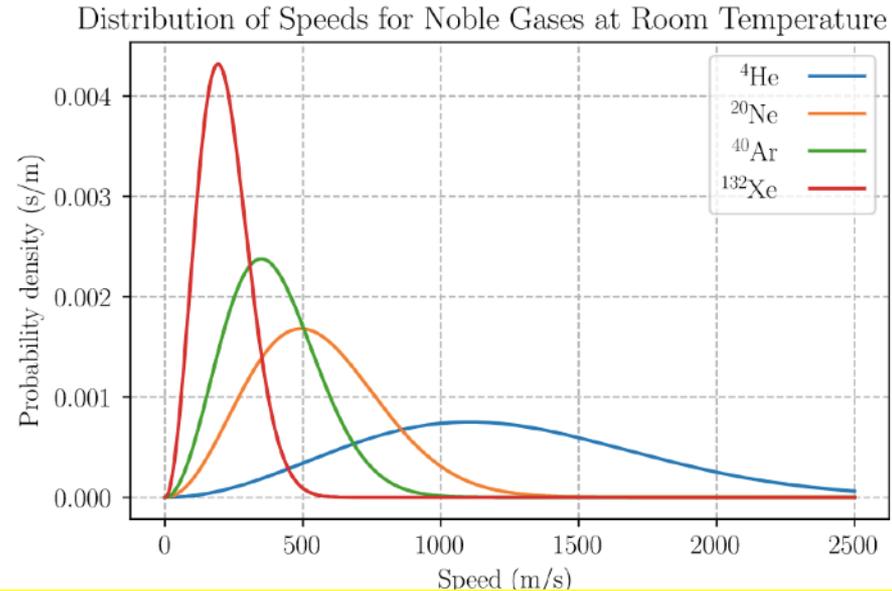
Tasa a la que ocurren las reacciones

Volvamos a la idea de la barrera energética y recordemos la distribución de velocidades de un gas.



© Encyclopædia Britannica, Inc.

By The original uploader was Pd Bailey at English Wikipedia. Later versions were uploaded by Cryptic C62 at en.wikipedia. Convert into SVG by Lilyu from Image:MaxwellBoltzmann.gif - Originally from en.wikipedia; description page is/was here., Public Domain, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3662707>



El tiempo que hay que esperar para que alguna molécula salte la barrera está relacionado con la fracción de moléculas con mayor módulo de la velocidad (las que están en la cola hacia la derecha y la izquierda de la Gaussiana de la velocidad como vector).

Esta fracción es tal que la tasa a la que ocurre la reacción depende de la altura de la barrera, E_{barrier} , así:

$$e^{-E_{\text{barrier}}/k_B T}$$

Esta activación térmica puede tardar un montón!

Para no tener que esperar tanto los organismos vivos usan catalizadores llamados enzimas.

En la mayoría de los casos las enzimas son proteínas, aunque también hay enzimas “hechas de” RNA.

Ejemplo que muestra el poder catalizador de las enzimas.

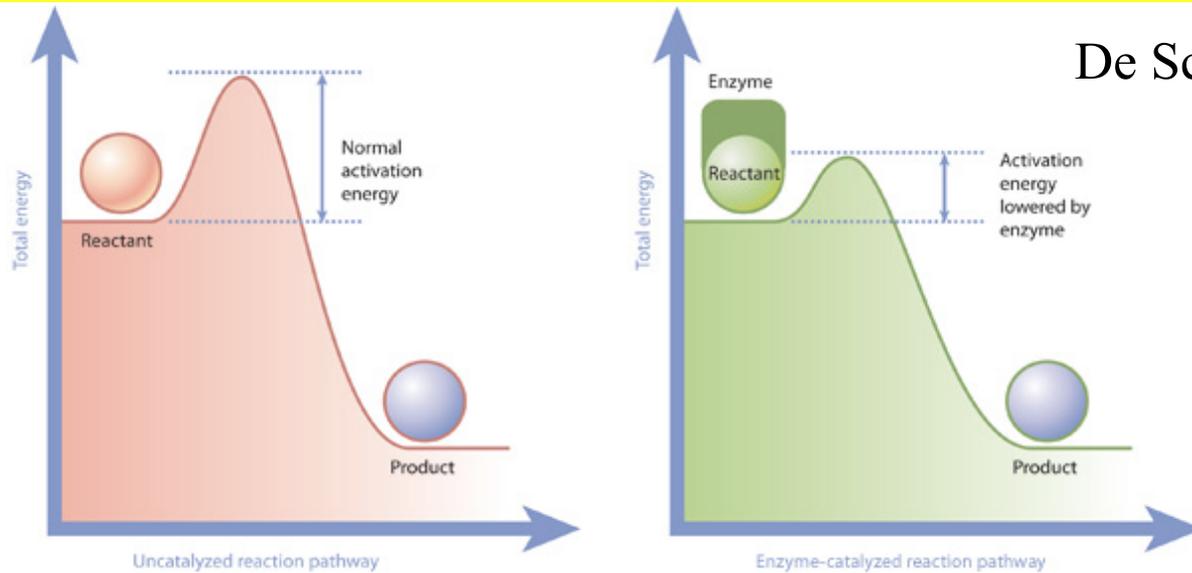
La reacción: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$, a temperatura ambiente es energéticamente favorable $\Delta G^0 = -41k_B T_r$

Sin embargo, si se tiene una solución pura con 1M de H_2O_2 , la variación inicial de la concentración de H_2O_2 es: 10^{-8} M/s. Es decir, después de 2 semanas se habrá disuelto un 1% de esa concentración inicial.

Agregando la enzima catalasa (de modo que la concentración de sus sitios de ligadura sea 1mM) esta variación se multiplica por 10^{12} .

La velocidad a la que ocurre la disolución del H_2O_2 crece con la concentración de enzima y también con $[\text{H}_2\text{O}_2]$, pero muestra una saturación con $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (a concentración de enzima fija).

Las enzimas reducen las barreras de activación.

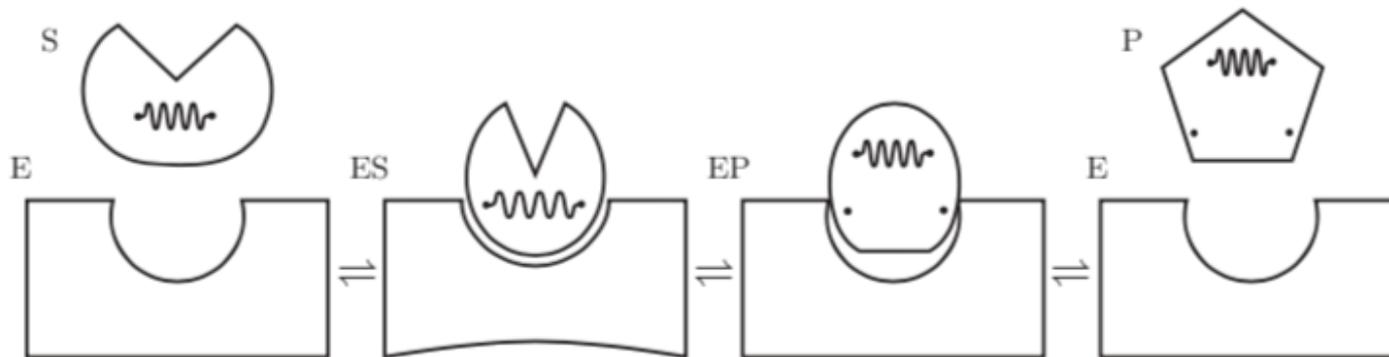


De Scitable, by Nature

¿Cómo lo hacen?

Pegándose a la molécula en el estado de transición.

Esquema que muestra que las reacciones enzimáticas deben describirse incluyendo varios pasos elementales (lo que explica la saturación de la velocidad de la que hablamos)



S: sustrato
E: enzima
P: producto

Pasemos al pizarrón para describir dinámica de enzimas.