



Cinética

Módulo III

Cinética química

- Estudia la velocidad de las reacciones químicas.
- Experimentalmente se busca una descripción fenomenológica
 - Una expresión que permita determinar la velocidad en diferentes condiciones.
- Teóricamente se busca una descripción a nivel molecular
 - Comprender el porqué del efecto observado para las diferentes variables.

Ausencia de equilibrio químico



- ❑ Las concentraciones cambian con el tiempo.
- ❑ Problema 1: determinar las concentraciones a diferentes tiempos.
- ❑ Problema 2: obtener la velocidad a partir de las medidas de concentración a distintos tiempos.

Seguimiento de la reacción

■ Métodos químicos (lentos, >seg):

- Se utiliza una reacción química para evaluar la concentración de un componente.
- Requiere sacar una muestra y luego “detener” la reacción para poder evaluar la concentración.
- Limitados al caso de reacciones relativamente lentas.


■ Métodos físicos (rápidos, 10^{-15} – 10^{-3} seg):

- Se monitorea la variación de una propiedad física:
 - Cambios de presión.
 - Absorción UV, V, IR, Raman, RMN, etc.
 - Polarización de la luz.

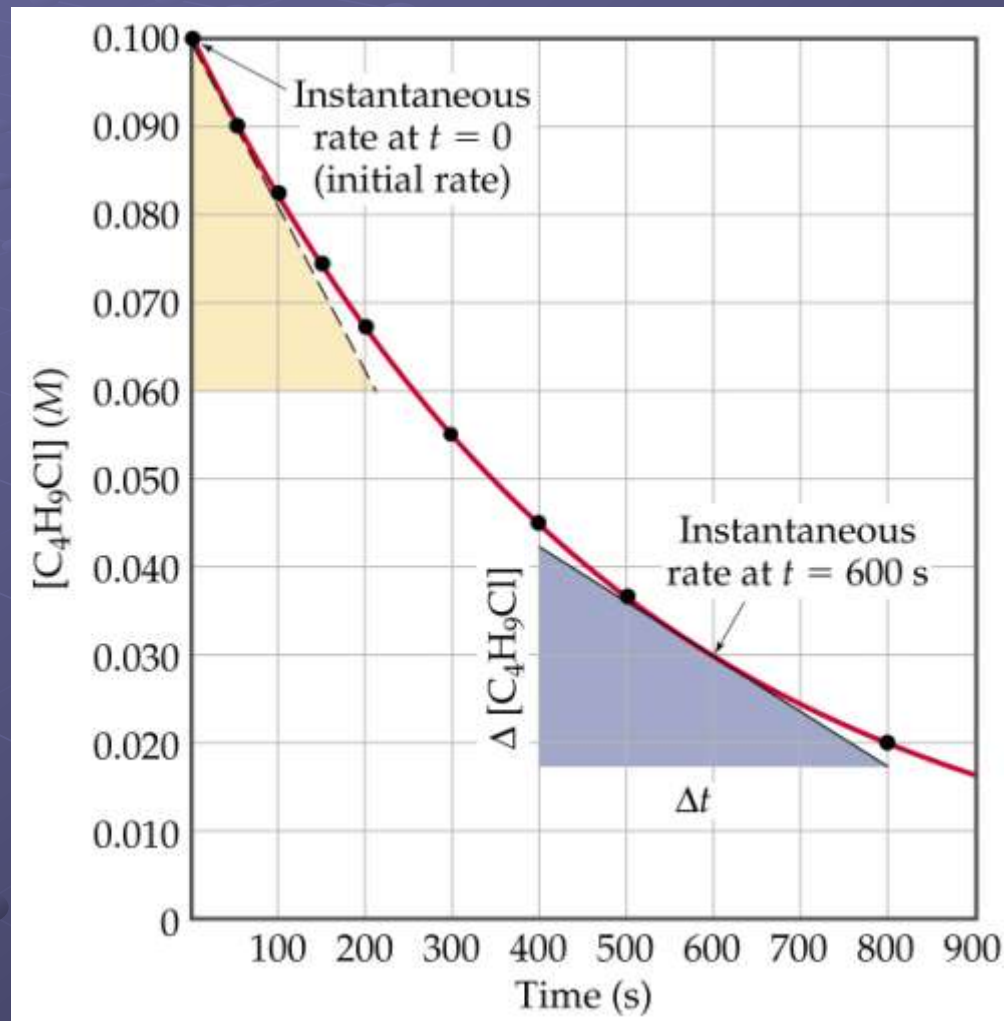
Obtención de la velocidad promedio



TABLE 14.1 Rate Data for Reaction of $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ with Water

Time, t (s)	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$ (M)		Average Rate (M/s)
0.0	0.1000		1.9×10^{-4}
50.0	0.0905		1.7×10^{-4}
100.0	0.0820		1.6×10^{-4}
150.0	0.0741		1.4×10^{-4}
200.0	0.0671		1.22×10^{-4}
300.0	0.0549		1.01×10^{-4}
400.0	0.0448		0.80×10^{-4}
500.0	0.0368		0.560×10^{-4}
800.0	0.0200		
10,000	0		

Obtención de las velocidades instantáneas



Definiciones

- Consideramos una reacción arbitraria



- El número de moles de cualquier especie a tiempo t es:

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$$

- Y su evolución en el tiempo

$$\frac{dn_i}{dt} = \nu_i \frac{d\xi}{dt}$$

Definiciones

- La velocidad de reacción se define como

$$r = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$$

- y de forma intensiva,

$$v = \frac{r}{V} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Si hay
Est. Est.

- Se llama ley de velocidad a:

$$v = f(T, \text{composición})$$

El quid de la cuestión es hallar esta f .
Debe determinarse experimentalmente

Orden de reacción y constante de velocidad

En muchos casos, la relación empírica obtenida es del tipo:

$$v = k(T)[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[F]^{\gamma} \dots$$

k = constante de velocidad de reacción.

α = orden de reacción respecto al componente A .

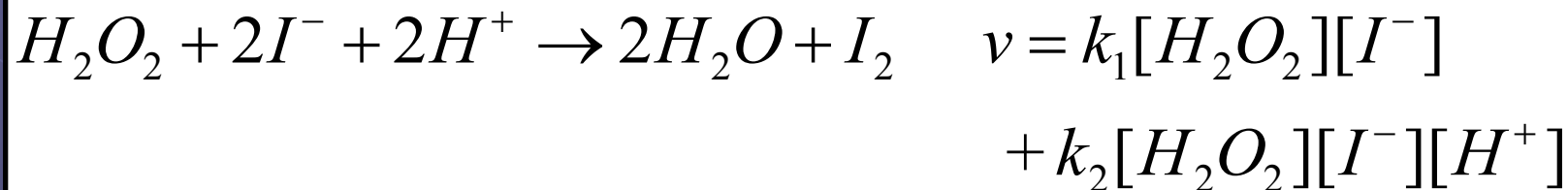
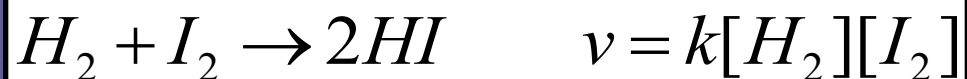
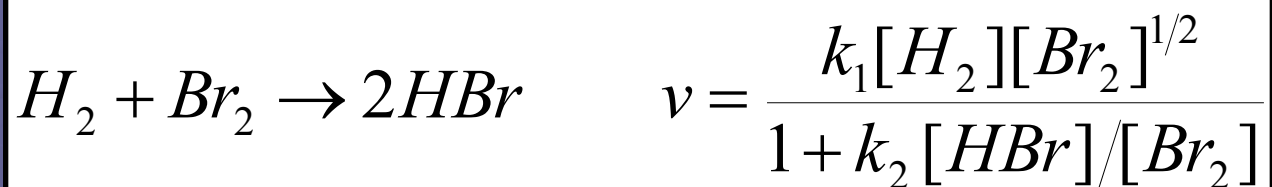
β = orden de reacción respecto al componente B .

$\alpha + \beta + \dots + \gamma$ = orden total de reacción.

Comentarios sobre $v = k[A]^\alpha[B]^\beta[F]^\gamma$

- k no depende de la composición ...
 - pero depende de T , P , número de fases.
- A , B , F pueden ser reactivos, productos o cualquier otra especie estable presente en el medio.
- Los órdenes pueden ser enteros o fraccionarios.
- Los órdenes **no necesariamente** son iguales a los coeficientes estequiométricos.
- Los órdenes deben determinarse experimentalmente.

Ejemplos



Determinación de la ley de velocidad

● Método de las velocidades iniciales

- Se realizan dos experimentos con iguales concentraciones iniciales de todos los reactivos excepto uno.
- Se mide la velocidad inicial en cada uno de los experimentos.

$$\left. \begin{array}{l} v_{10} = k[A]_{10}^{\alpha}[B]_0^{\beta}[F]_0^{\phi} \\ v_{20} = k[A]_{20}^{\alpha}[B]_0^{\beta}[F]_0^{\phi} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{v_{10}}{v_{20}} = \left(\frac{[A]_{10}}{[A]_{20}} \right)^{\alpha}$$

¿Podría utilizarse una velocidad que no fuera la inicial?

Ejercicio

Sea la reacción $A+B \xrightarrow{k} C$

$$v = k[A]^{\alpha} [B]^{\beta}$$

[A] (M)	[B] (M)	Vel. Inicial (Ms ⁻¹)
2.30×10^{-4}	3.10×10^{-5}	5.25×10^{-4}
4.60×10^{-4}	6.20×10^{-5}	4.20×10^{-3}
9.20×10^{-4}	6.20×10^{-5}	1.70×10^{-2}

$$\alpha = 2$$

$$\beta = 1$$

$$k = 3.17 \times 10^8 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$$

Determinación de la ley de velocidad

■ Método de aislación

- Todos los reactivos se agregan en exceso excepto uno.
- La concentración de los componentes en exceso se considera constante.

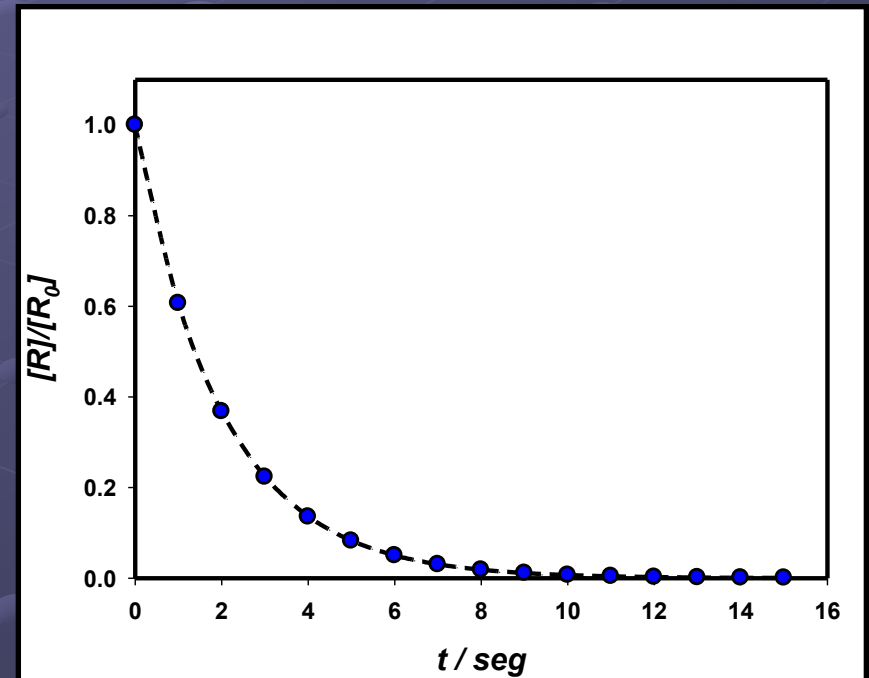
$$-\frac{d[A]}{dt} \propto v = k[A]^\alpha [B]_{exc}^\beta [F]_{exc}^\phi = k'[A]^\alpha$$

- Luego
 - Gráfica $\ln[A]$ vs t .
 - Gráfica $1/[A]$ vs t .
 - Gráfica $\ln(t_{1/2})$ vs $\ln([A]_0)$.



Ley integrada de velocidad

- Indica cómo varían las concentraciones con el tiempo.
- Permite una relación directa con el experimento.
- Podemos obtenerla si conocemos la ley de velocidad.



Ley integrada de velocidad II

Si se conoce la ley de velocidad es posible determinar la ley integrada de velocidad (concentraciones versus tiempo)

$$v = -\frac{d[R]}{dt} = f(T, \text{composición})$$

o

$$v = \frac{d[P]}{dt} = f(T, \text{composición})$$

- A partir de la ley de velocidad se plantea una ecuación diferencial.
- Resolviendo la ecuación se obtienen las concentraciones en función del tiempo.



$[R]_t$, $[P]_t$

- Notar: sólo es necesario resolver una de las ecuaciones.

Ejemplos sencillos

Primer orden

$$f(T, \text{composición}) = k[R]$$
$$v = -\frac{d[R]}{dt} = k[R]$$

↓ integrando

$$[R] = [R]_0 e^{-kt}$$
$$\ln([R]) = \ln([R])_0 - kt$$

Segundo orden

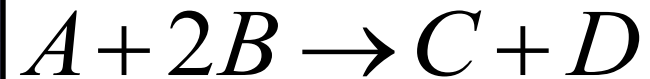
$$f(T, \text{composición}) = k[R]^2$$
$$v = -\frac{d[R]}{dt} = k[R]^2$$

↓ integrando

$$\frac{1}{[R]} = \frac{1}{[R]_0} + kt$$

EJERCICIO: LEY DE ORDEN CERO

Ejemplos no tan sencillos



$$f(T, \text{composición}) = k[A][B]$$

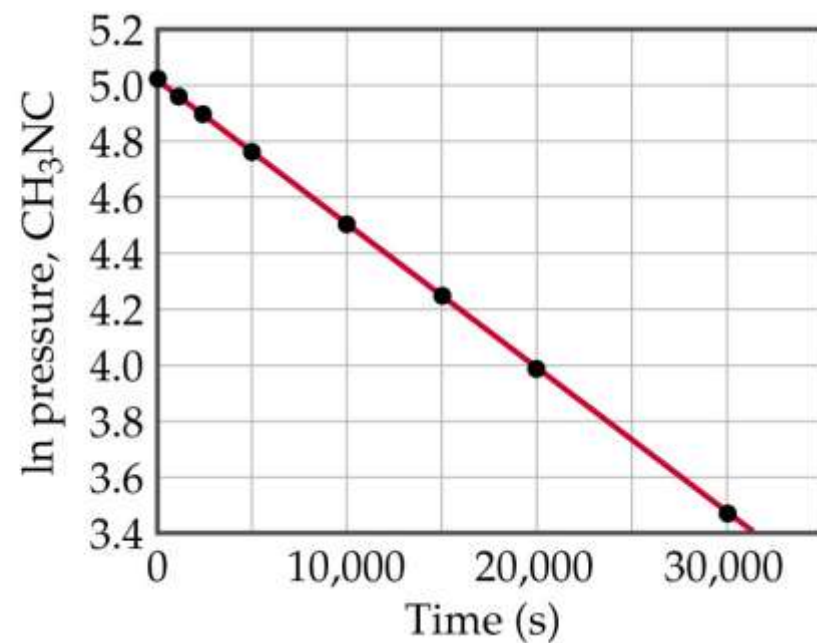
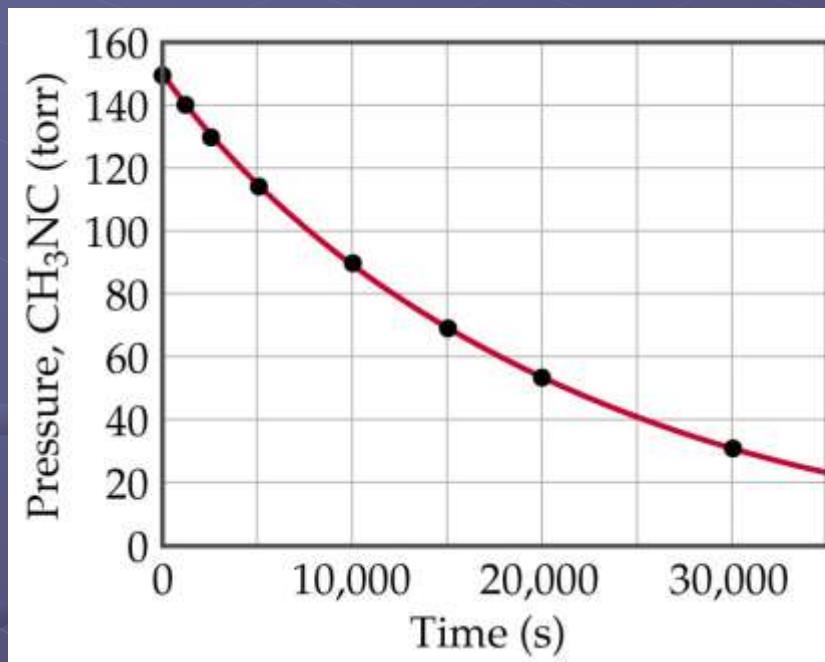
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} k[A][B]$$

- ❑ Las variables $[A]$ y $[B]$ no son independientes.
- ❑ Es necesario escribir la ecuación diferencial en función de una única variable independiente.
- ❑ Para ello se utilizan las condiciones iniciales y las relaciones estequiométricas.

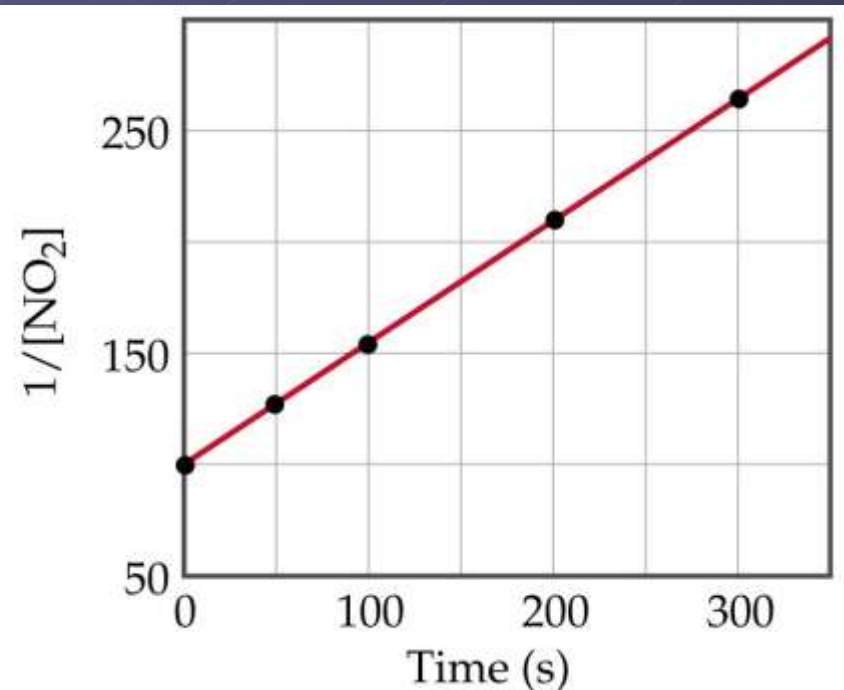
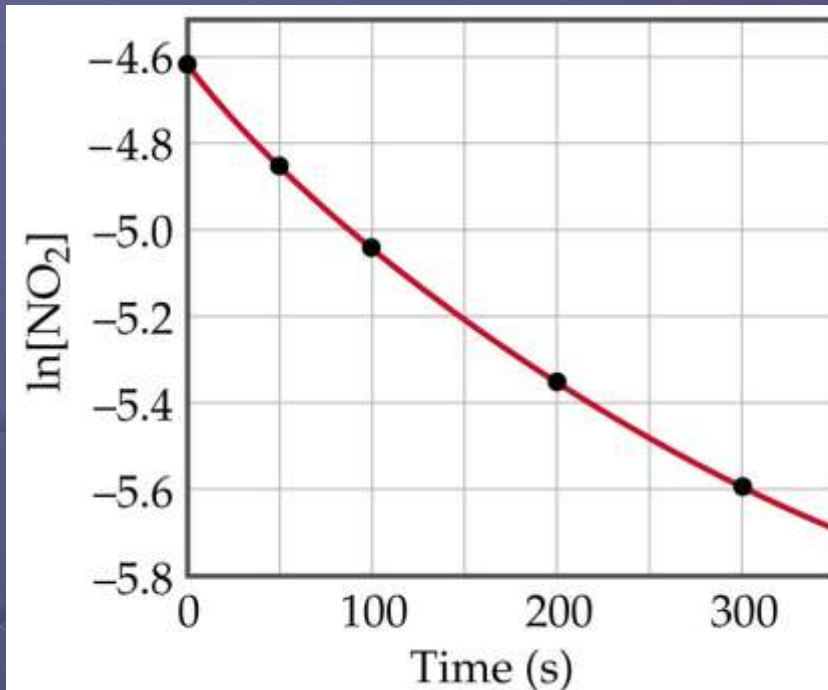
Gráficos de primer orden



$$v = [\text{CH}_3\text{NC}]$$



Gráficos de segundo orden



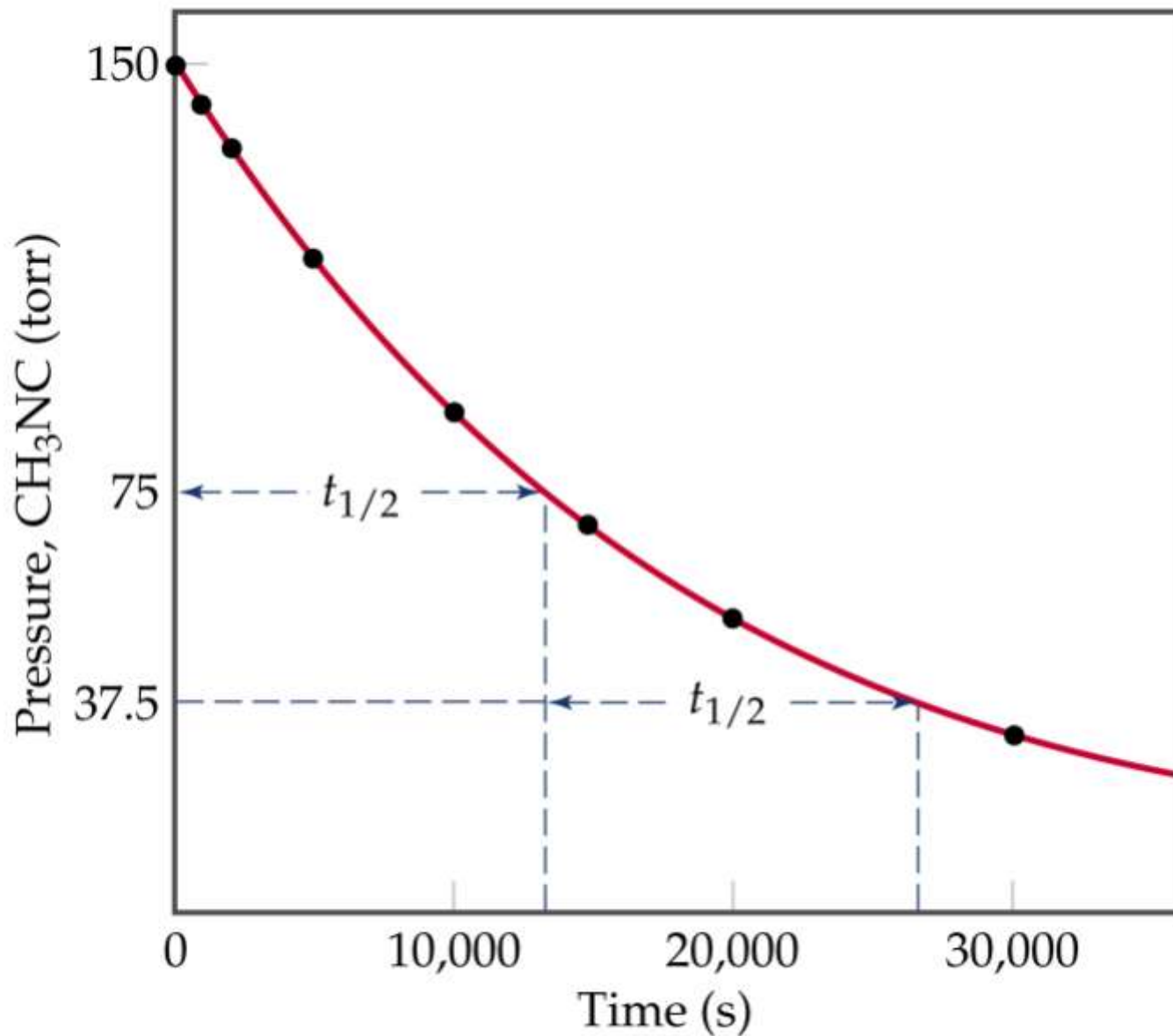
Tiempos medios

● Es el tiempo que tarda la concentración de un reactivo en alcanzar un valor igual a la mitad de la concentración inicial.

- Si $t=t_{1/2} \rightarrow [A]_t = \frac{1}{2}[A]_0$

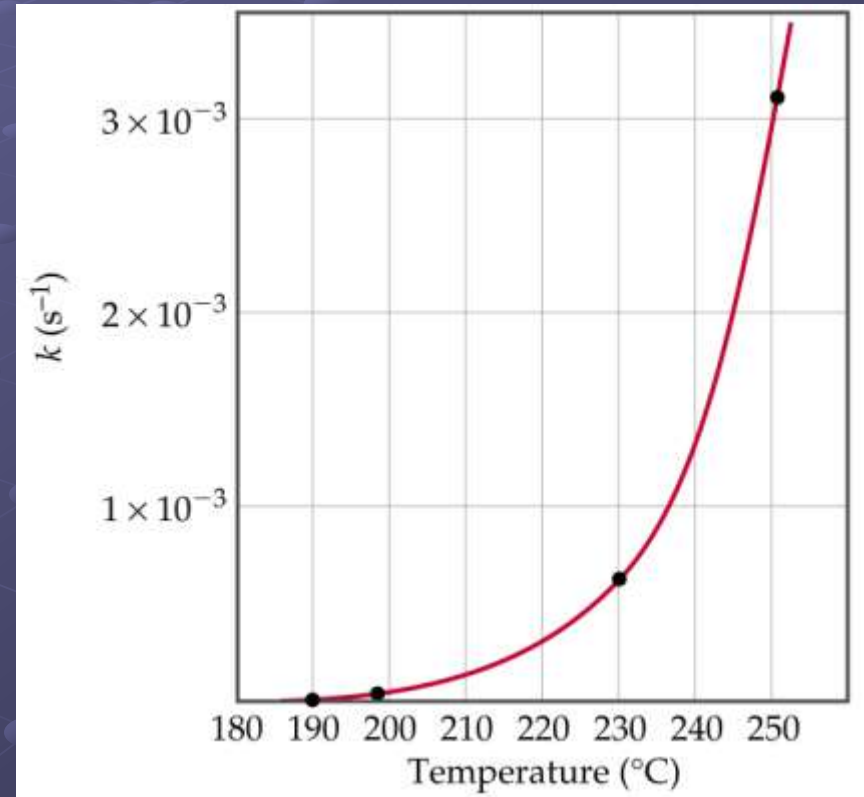
● 1^{er} orden: $t_{1/2} = \ln(2)/k \rightarrow$ *no depende de* $[A]_0$.

● Orden n : $t_{1/2} = \left(2^{(n-1)} - 1\right) / (n-1)k [A]_0^{n-1}$



Velocidad de reacción y temperatura

- La velocidad de la mayoría de las reacciones depende fuertemente de la temperatura.
- La mayoría de las reacciones se aceleran al aumentar la temperatura.



Ecuación de Arrhenius

- ❑ Ecuación fenomenológica.
- ❑ Enunciada por Arrhenius.
- ❑ Válida para una gran cantidad de reacciones en un rango limitado de T .

$$k(T) = A e^{-E_a/RT} \quad \longrightarrow \quad \ln(k(T)) = \ln(A) - E_a/RT$$

Factor de frecuencia

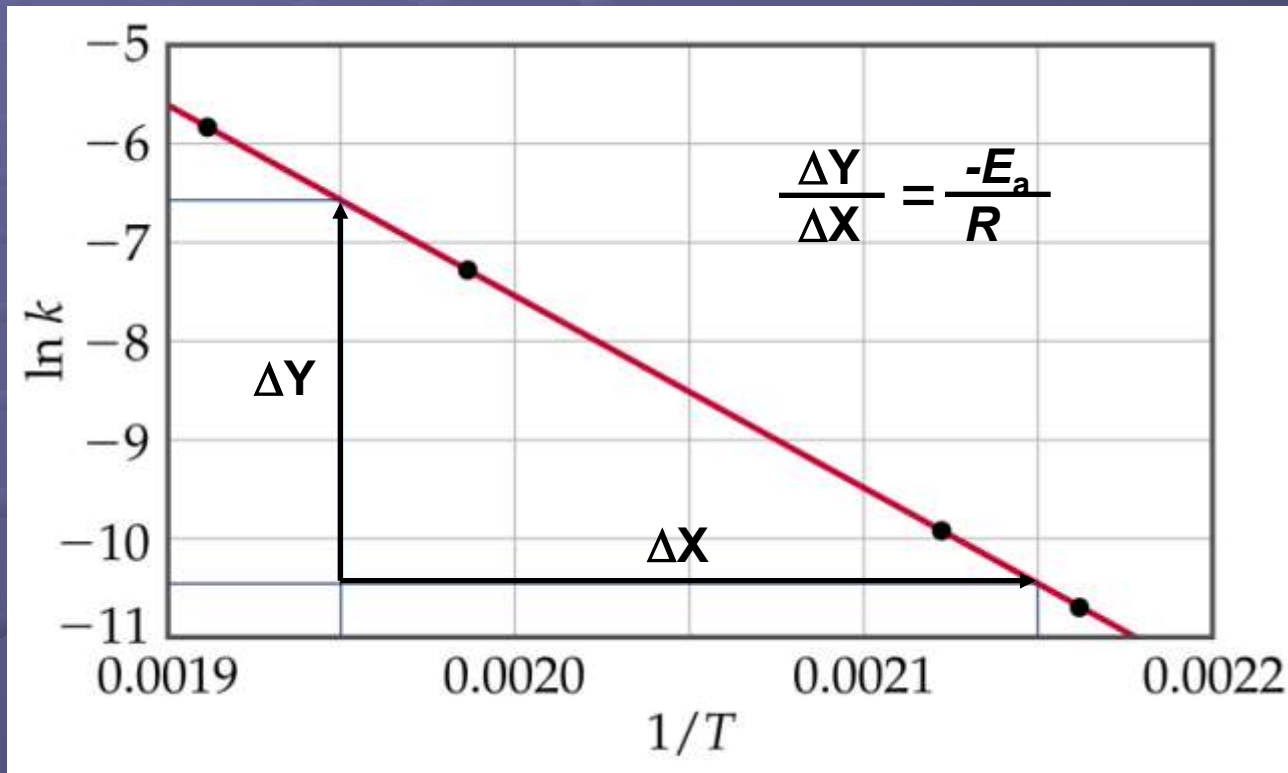
$$A \neq A(T)$$

Energía de activación

$$E_a \neq E_a(T)$$

Puede ser mayor o menor que cero

Gráficos de Arrhenius



Ojo: no todos los gráficos de Arrhenius dan como predijo Arrhenius

¿Qué información nos brinda E_a ?

- $E_a > 0$ indica una reacción que se acelera al aumentar la temperatura.
- $E_a < 0$ indica una reacción que se desacelera al aumentar la temperatura.
- Cuanto mayor es E_a el cambio de k es más significativo.

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

Desviaciones de la ley de Arrhenius

- En amplios intervalos de T se observan desviaciones a la ley de Arrhenius:
 - la gráfica de Arrhenius no da lineal.
 - el factor pre-exponencial depende de la temperatura.
- Para explicar estas desviaciones debemos conocer con mayor detalle cómo ocurre una reacción química.

Mecanismo de reacción

- Las reacciones se pueden clasificar como simples o complejas.
- A nivel molecular las reacciones simples ocurren en un único evento.
- Las reacciones complejas involucran una sucesión de etapas simples.
- Al indicar c/u de las etapas simples que componen una reacción compleja estamos indicando el mecanismo de reacción.

Reacciones simples

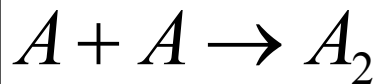
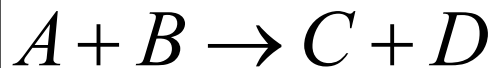
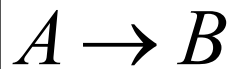
■ Están caracterizadas por su molecularidad (número de moléculas que participan en el evento a nivel molecular)

- Unimoleculares. Ej: $A \rightarrow B$
- Bimoleculares. Ej: $A+B \rightarrow C+D$, $2A \rightarrow A_2$
- Termoleculares. Ej: $A+A+M \rightarrow A_2 + M$

■ Notar: diferenciar entre una ecuación estequiométrica y la representación de una reacción simple.

Velocidad de las reacciones simples

- En el caso de las reacciones simples, el orden de reacción de cada especie coincide con su molecularidad



$$v = k[A]$$

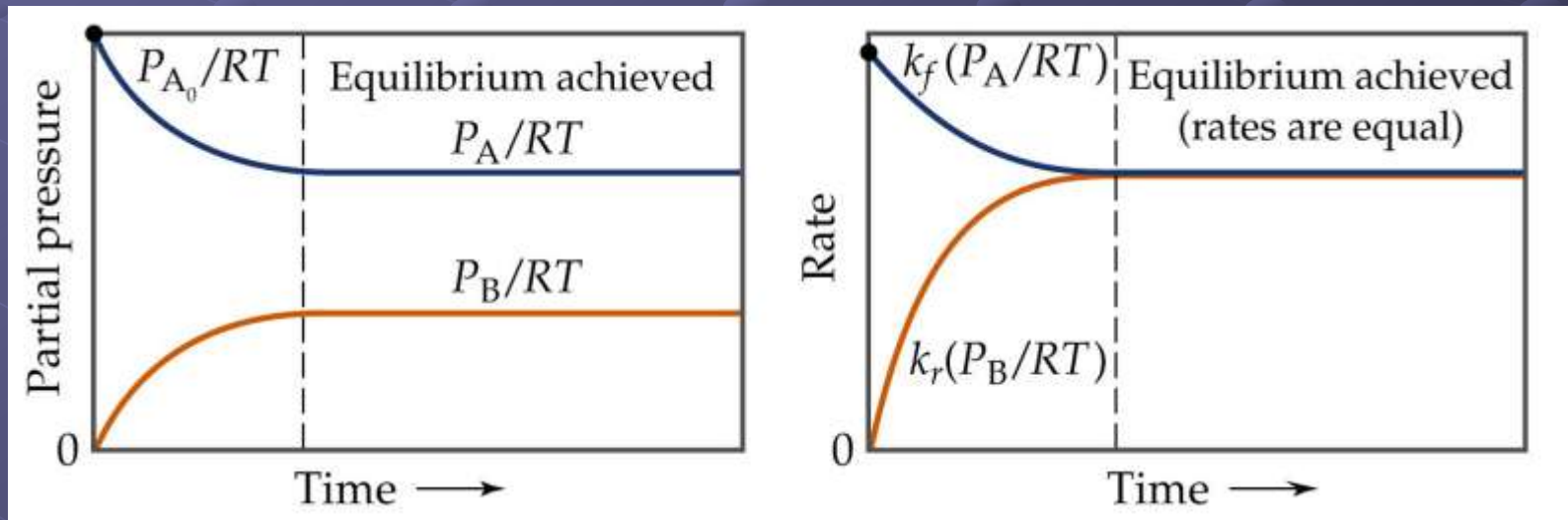
$$v = k[A][B]$$

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

$$v = k[A][B][M]$$

Aproximación cinética al equilibrio

- El equilibrio químico no implica la ausencia de reacción.
- Cuando hay equilibrio las reacciones directa e inversa ocurren a la misma velocidad.
- Por ejemplo, para una reacción elemental $A(g) \rightarrow B(g)$ en fase gaseosa tendríamos



Aproximación cinética al equilibrio



$$\vec{v} = \vec{k}[A]$$

$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k}[B]$$

Inicialmente, la velocidad directa es grande y la inversa es nula. Por este motivo la concentración de A disminuye y la de B aumenta. Esto hace que la velocidad directa disminuya y la inversa aumente. Eventualmente las velocidades se igualan.

$$\vec{k}[A]_{eq} = \overleftarrow{k}[B]_{eq}$$

$$\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = K_c$$

Reacciones complejas

Intermediarios y catalizadores

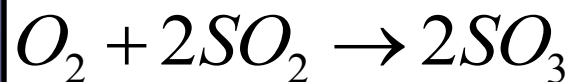
- Ej. considerar una reacción $R \rightarrow P$ con el siguiente mecanismo:



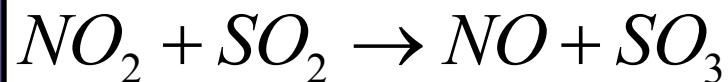
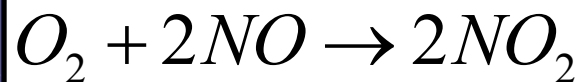
- R = reactivo (se consume).
- P = producto (se produce).
- C = catalizador (no se consume ni se produce, pero está siempre presente en el medio).
- I = intermediario (no se consume ni se produce, sólo está presente mientras ocurre la reacción).

Mecanismo y estequiometría

- El mecanismo debe ser compatible con la estequiometría (sumando las etapas).
- El mecanismo debe predecir la ley de velocidad observada.
- El mecanismo debe predecir correctamente la dependencia de v con T .



Estequiometría

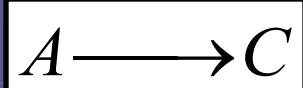


Mecanismo

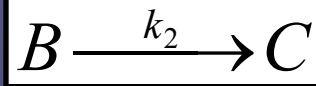
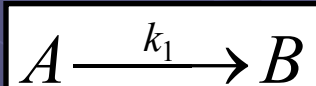
Variación de las [] con el tiempo en reacciones complejas

- La variación de las [] se puede deducir del mecanismo.
- A veces (casos simples) se puede obtener una ley de velocidad.
- Si el mecanismo propuesto es correcto las predicciones coinciden con el experimento.

Reacción



Mecanismo



Sist. de ec
diferenciales



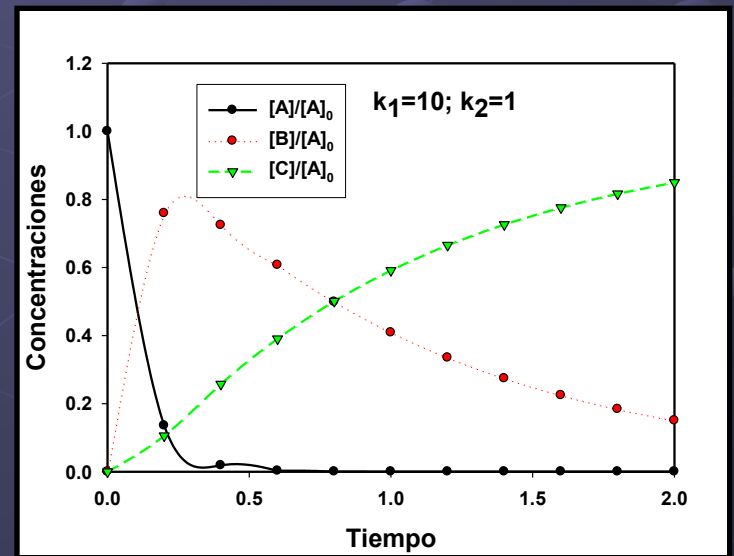
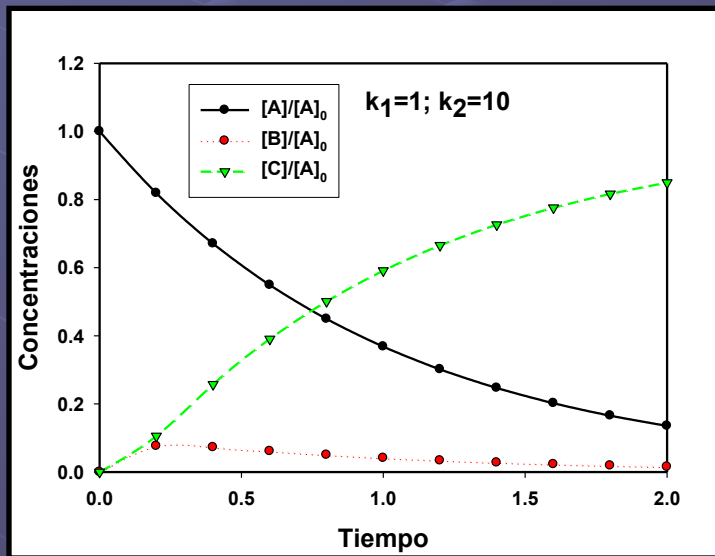
$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \\ \frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \end{array} \right.$$

Solución analítica

$$[A] = [A]^0 e^{-k_1 t}$$

$$[B] = [A]^0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$[C] = [A]^0 \frac{1}{k_1 - k_2} [k_1 (1 - e^{-k_2 t}) - k_2 (1 - e^{-k_1 t})]$$



Aproximaciones para obtener la ley de velocidad: estado estacionario

- Se supone que la concentración de los intermediarios no cambia con el tiempo

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

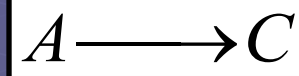
- Se utiliza la hipótesis anterior para expresar la velocidad de aparición de un producto en función de la concentración de especies estables.

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

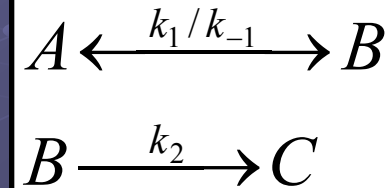
Soluciones aproximadas

Hipótesis de pre-equilibrio

Reacción



Mecanismo



Sistema de ecuaciones diferenciales

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B] \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] - k_2[B] \\ \frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \end{array} \right.$$

Hay que resolver el sistema de ecuaciones diferenciales.

Otra opción es utilizar la hipótesis de estado estacionario para B.

Otra es asumir que el primer paso está en equilibrio.

Hipótesis de pre-equilibrio II

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

Pero si hay cuasi-equilibrio en la 1ra etapa

$$\frac{[B]}{[A]} \cong K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 K_1 [A]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [A]$$

Notar que la hipótesis de pre-equilibrio es un caso particular de la hipótesis del estado estacionario.

Teoría de reacciones químicas

- A nivel molecular las reacciones ocurren porque:
- Las moléculas reactivas colisionan con suficiente energía como para que se produzca la ruptura y formación de enlaces (bimoleculares).
 - Una molécula acumula suficiente energía en un modo de movimiento adecuado como para reestructurar sus enlaces (unimoleculares).

Dinámica de reacciones químicas

■ Conociendo las leyes que rigen la dinámica de los movimientos moleculares es posible estudiar su dinámica:

- Determinar a partir de primeros principios el resultado de cada colisión.
- Determinar a partir de primeros principios la transferencia de energía entre los modos de movimiento de las moléculas.

Qué leyes rigen la dinámica de los átomos y moléculas?

- En principio se deben aplicar las leyes de la mecánica cuántica.
(complicado).
- A medida que la masa de las partículas se vuelve más y más grande las leyes de la mecánica cuántica se transforman en las leyes de Newton.
(menos complicado).

Mecánica clásica

2da Ley de Newton

$$F_{xi} = m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2}; F_{yi} = m_i \frac{d^2 y_i}{dt^2}; F_{zi} = m_i \frac{d^2 z_i}{dt^2}; \quad i = 1 \dots N$$

Se definen los momentos lineales

$$p_{xi} = m_i \frac{dx_i}{dt}; p_{yi} = m_i \frac{dy_i}{dt}; p_{zi} = m_i \frac{dz_i}{dt}; \quad i = 1 \dots N$$

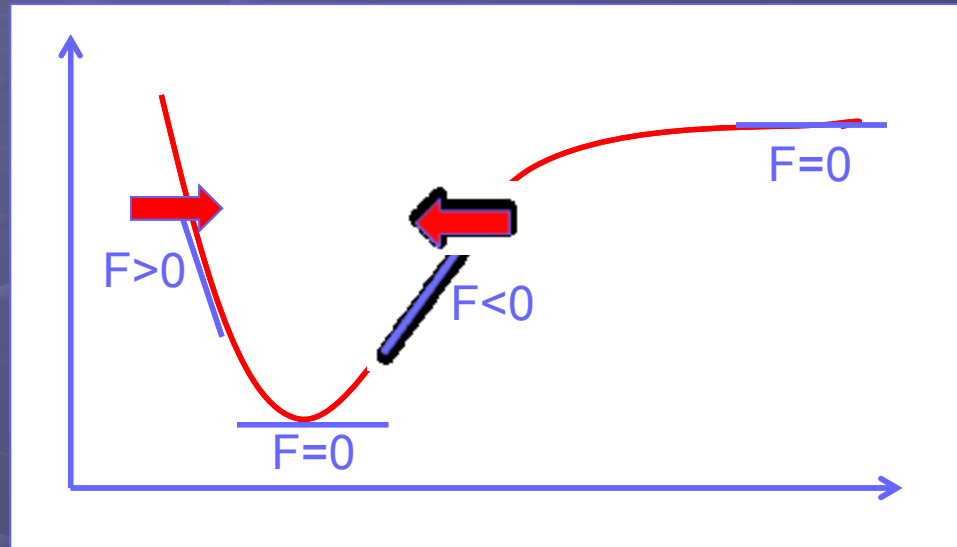
Reordenando queda

$$F_{xi} = \frac{dp_{xi}}{dt}; F_{yi} = \frac{dp_{yi}}{dt}; F_{zi} = \frac{dp_{zi}}{dt}; \quad i = 1 \dots N$$

Cómo se determinan las fuerzas?

Energía potencial

$$F_r = -\frac{\partial V}{\partial r}$$



La función energía potencial depende de $3N$ variables!

$$V = V(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N)$$

Ecuaciones clásicas de movimiento

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{p_{xi}}{m_i}; \quad \frac{dy_i}{dt} = \frac{p_{yi}}{m_i}; \quad \frac{dz_i}{dt} = \frac{p_{zi}}{m_i} \quad i = 1 \dots N$$

$$\frac{dp_{xi}}{dt} = -\frac{\partial V}{\partial x_i}; \quad \frac{dp_{yi}}{dt} = -\frac{\partial V}{\partial y_i}; \quad \frac{dp_{zi}}{dt} = -\frac{\partial V}{\partial z_i} \quad i = 1 \dots N$$

Dadas las posiciones y momentos iniciales, se resuelve numéricamente este sistema de $3N$ ecuaciones diferenciales ordinarias para obtener todas las posiciones y momentos a cualquier tiempo t .

Se analiza el resultado

Se puede aplicar la mecánica clásica a la simulación de la dinámica de reacciones químicas?

- No para el movimiento de los electrones.
 - El tratamiento del movimiento electrónico se hace exclusivamente con mecánica cuántica
- La solución de la ecuación de Schrödinger para los electrones provee la superficie de energía potencial que guía el movimiento nuclear.
- En muchos casos, el movimiento nuclear se puede tratar por mecánica clásica.
 - Técnicas de dinámica molecular, trayectorias cuasiclásicas, etc
 - Excepción: dinámica de H, H⁺, H⁻.

1ras teorías sobre la reactividad química

- Proveen un marco conceptual para entender el tema: cualitativas y no cuantitativas.
- Las teorías intentan explicar
 - porqué la velocidad de la reacción aumenta al aumentar la concentración de reactivos.
 - porqué la velocidad de la reacción elemental aumenta al aumentar la temperatura.
- Los modelos más simples son:
 - Colisiones de esferas duras.
 - Teoría del estado de transición.
- Los modelos más exactos requieren la implementación de estudios computacionales.

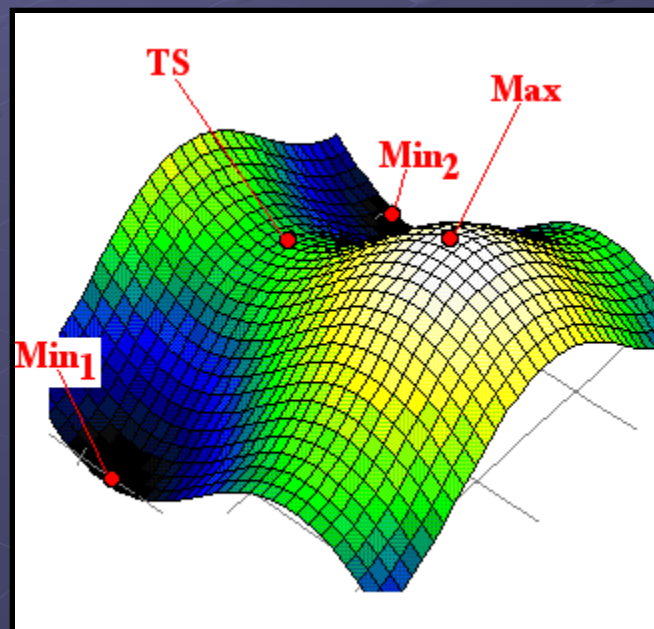
Teorías sobre la reactividad química II

■ Colisiones moleculares

- Elásticas
- Inelásticas (transferencia de energía)
- Reactivas

■ Cuantas más moléculas hay, mayor es la probabilidad de que colisionen.

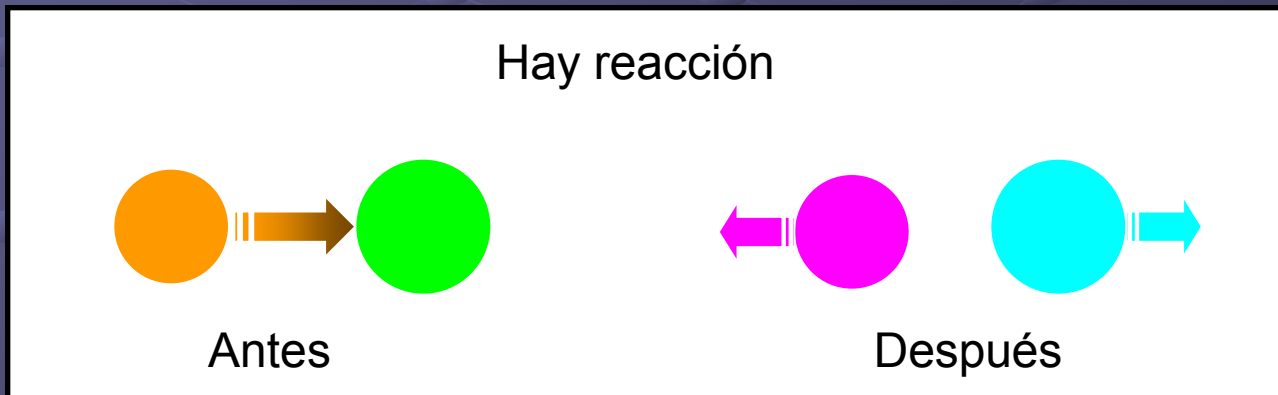
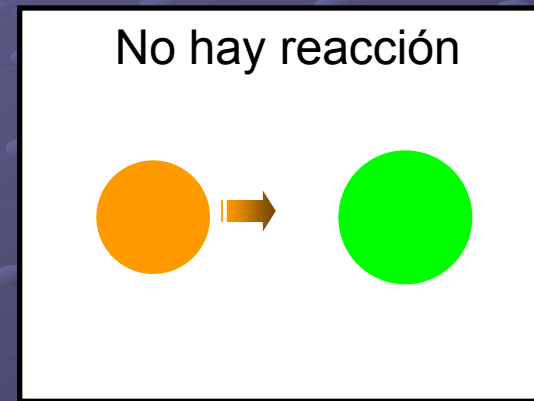
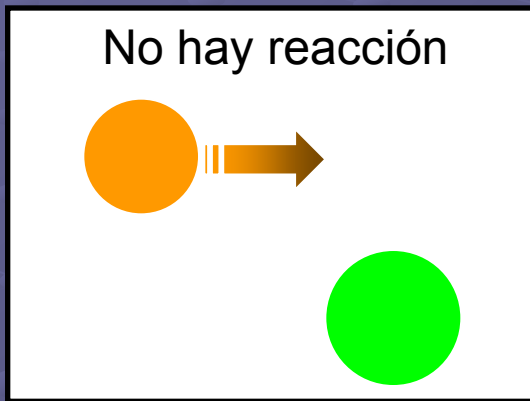
■ ¿Cómo predecir el resultado de cada colisión?



Teoría de las colisiones de esferas duras

- En vez de analizar la dinámica sobre la verdadera superficie de energía potencial asume que:
- Las moléculas son esferas rígidas.
 - No interaccionan entre sí excepto cuando sus superficies se tocan.
 - Si la colisión supera una cierta energía mínima hay reacción.
 - Si la colisión no supera la energía mínima no hay reacción.

Teoría de las colisiones de esferas duras II



Teoría de las colisiones de esferas duras III

$$\text{velocidad de reacción} = \left(\begin{array}{l} \text{numero de colisiones} \\ \text{por unidad de tiempo} \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{l} \text{fracción de} \\ \text{colisiones reactivas} \end{array} \right)$$

$$Z_{AB} = N^2 \pi d_{AB}^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} [A][B]$$

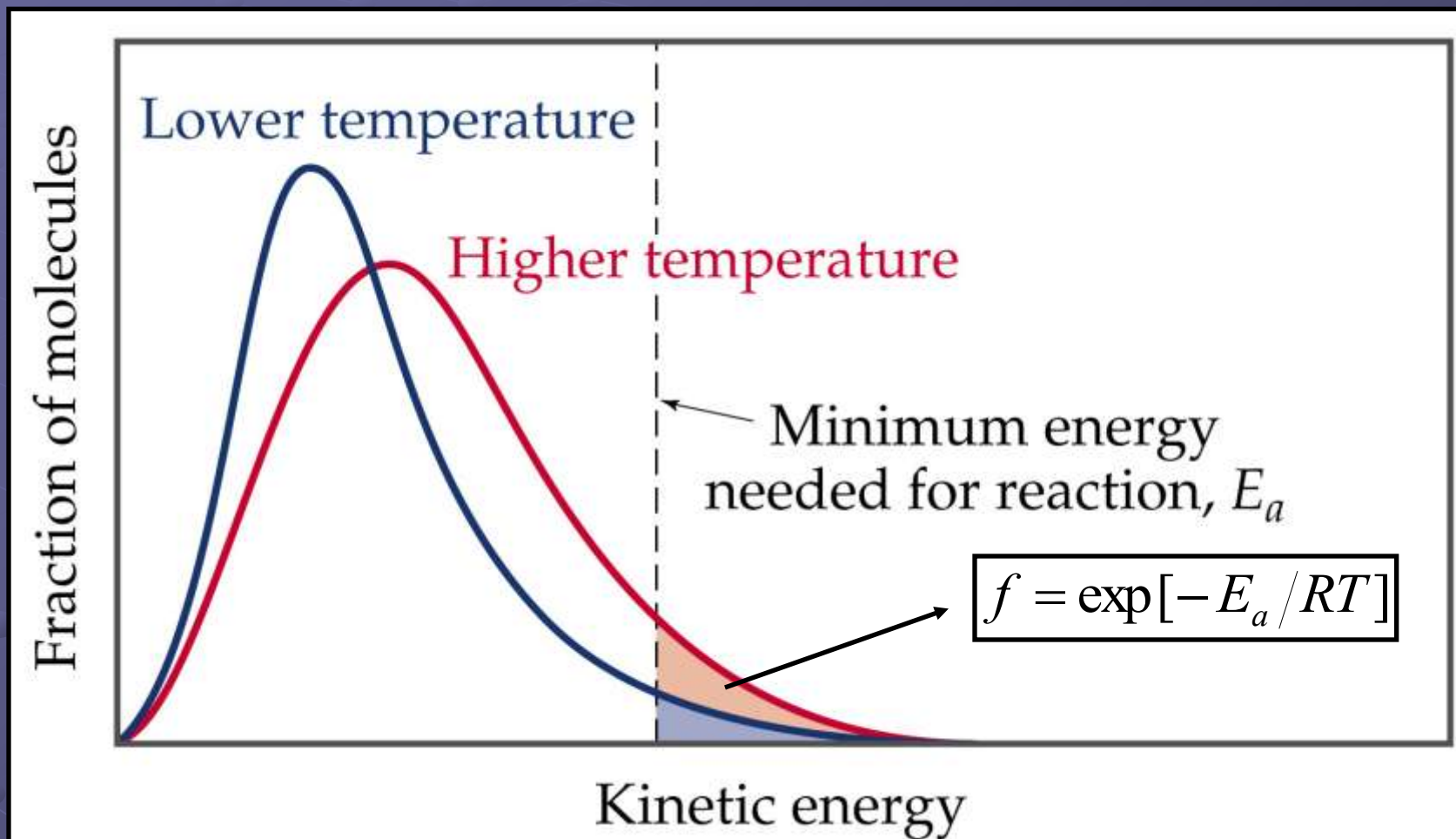
$$f = \exp[-E_a / RT]$$

Factor de Boltzman

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

$$d_{AB} = \frac{d_A + d_B}{2}$$

Fracción de colisiones reactivas



Teoría de las colisiones de esferas duras IV

$$v = Z_{AB} f(T)$$

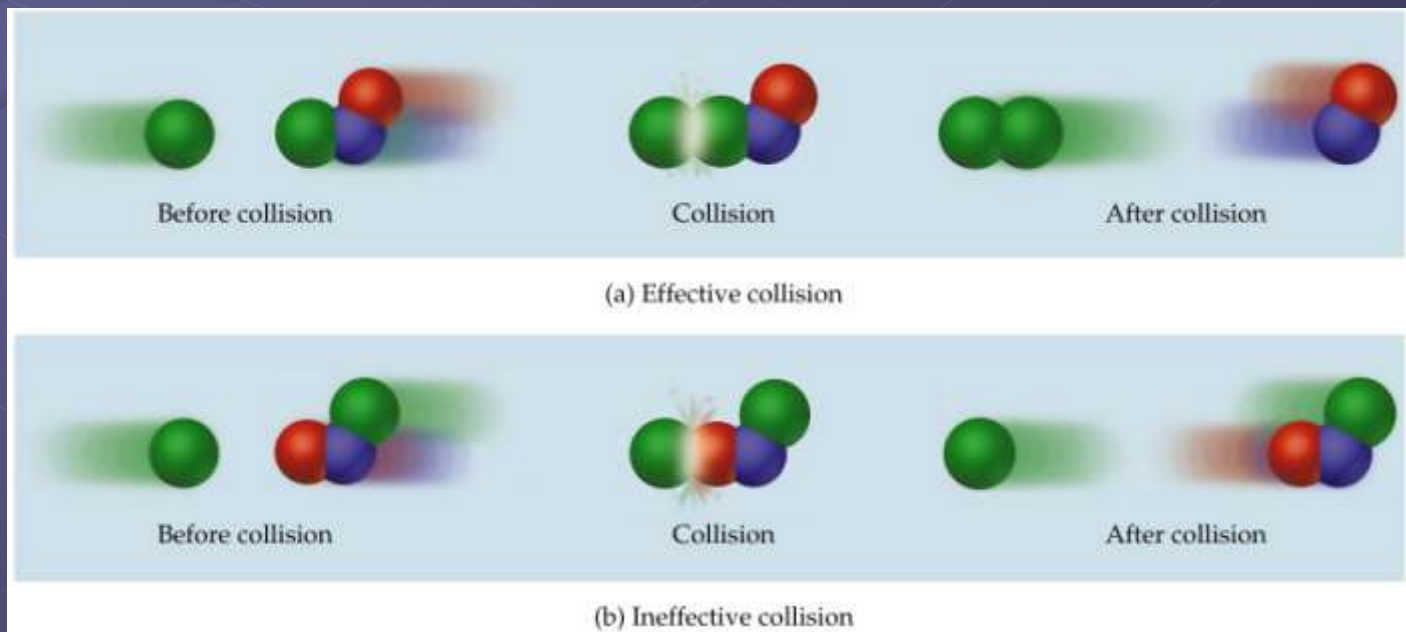
$$v = N^2 \pi d_{AB}^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \exp[-E_a / RT] [A][B]$$

$$k_{col} = N^2 \pi d_{AB}^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \exp[-E_a / RT]$$

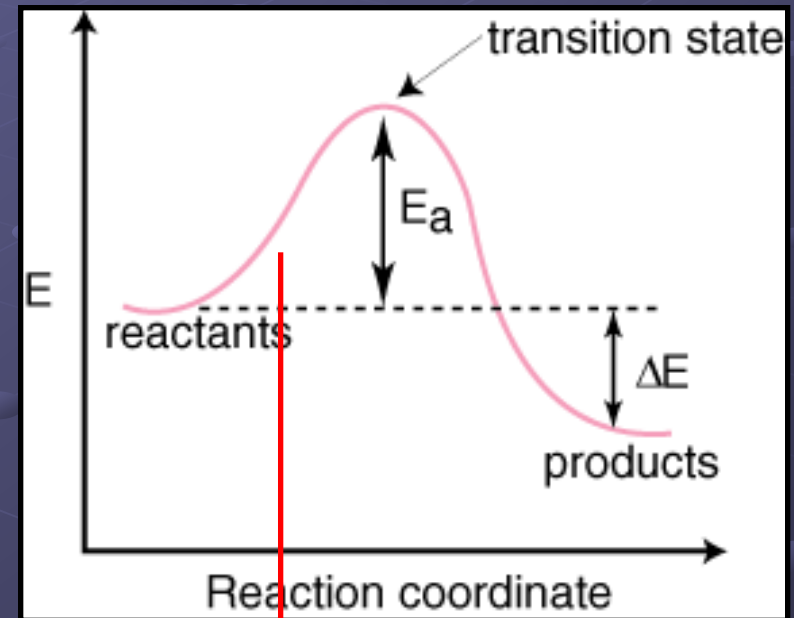
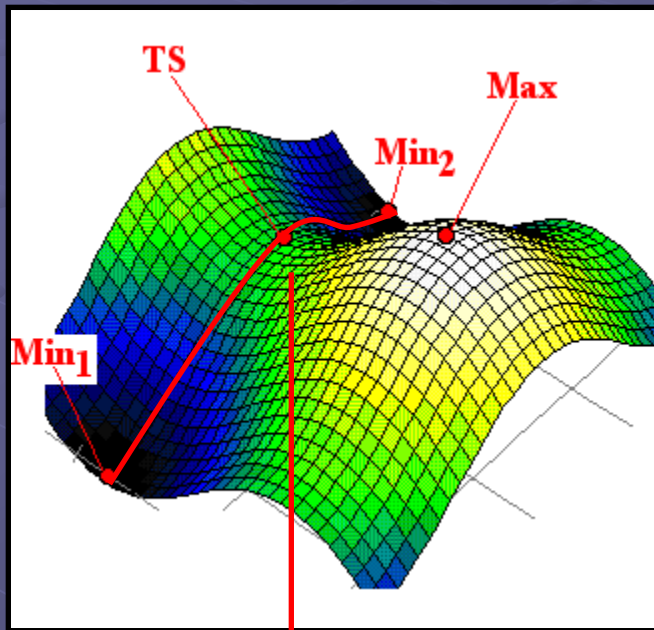
¿Es consistente con Arrhenius?

Limitaciones de la teoría de colisiones de esferas duras

- Las moléculas interactúan aun estando a cierta distancia.
- Las moléculas no son esféricas.
- La efectividad de una colisión no depende sólo de la energía sino también de la orientación.

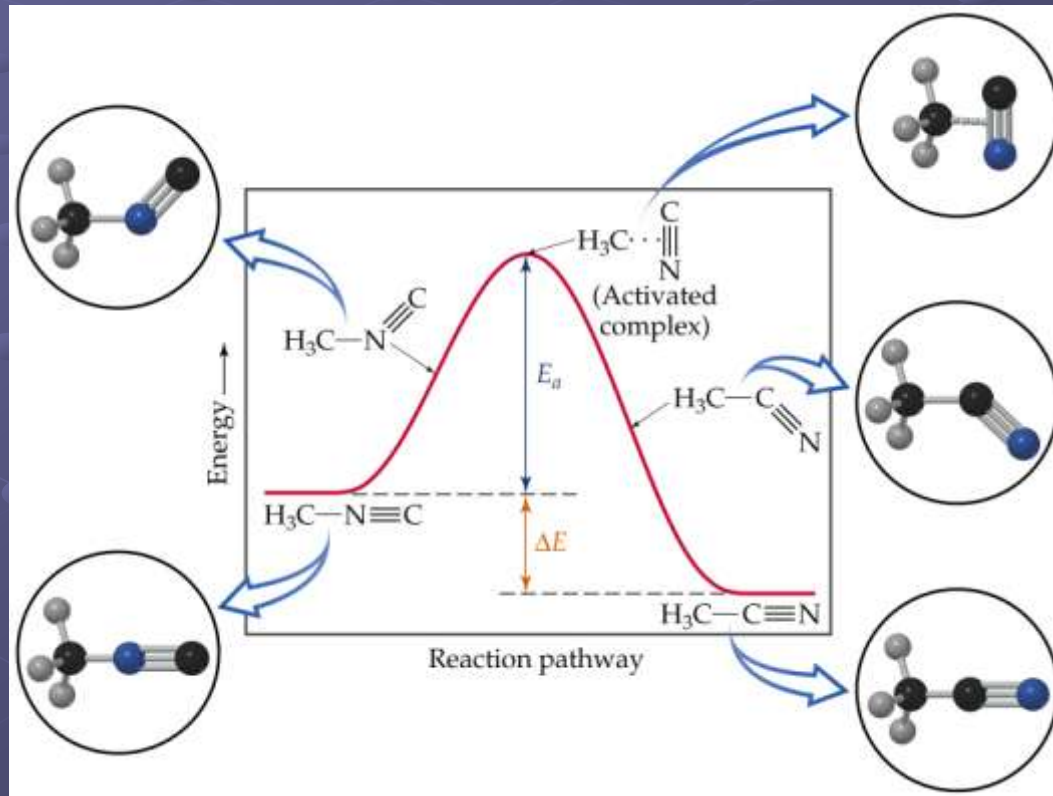
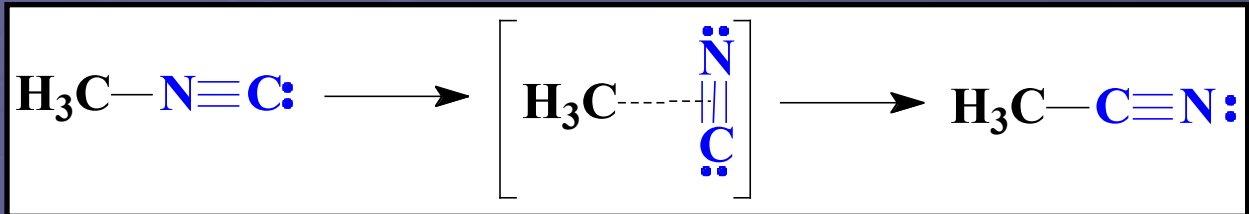


Coordenada de reacción y estado de transición

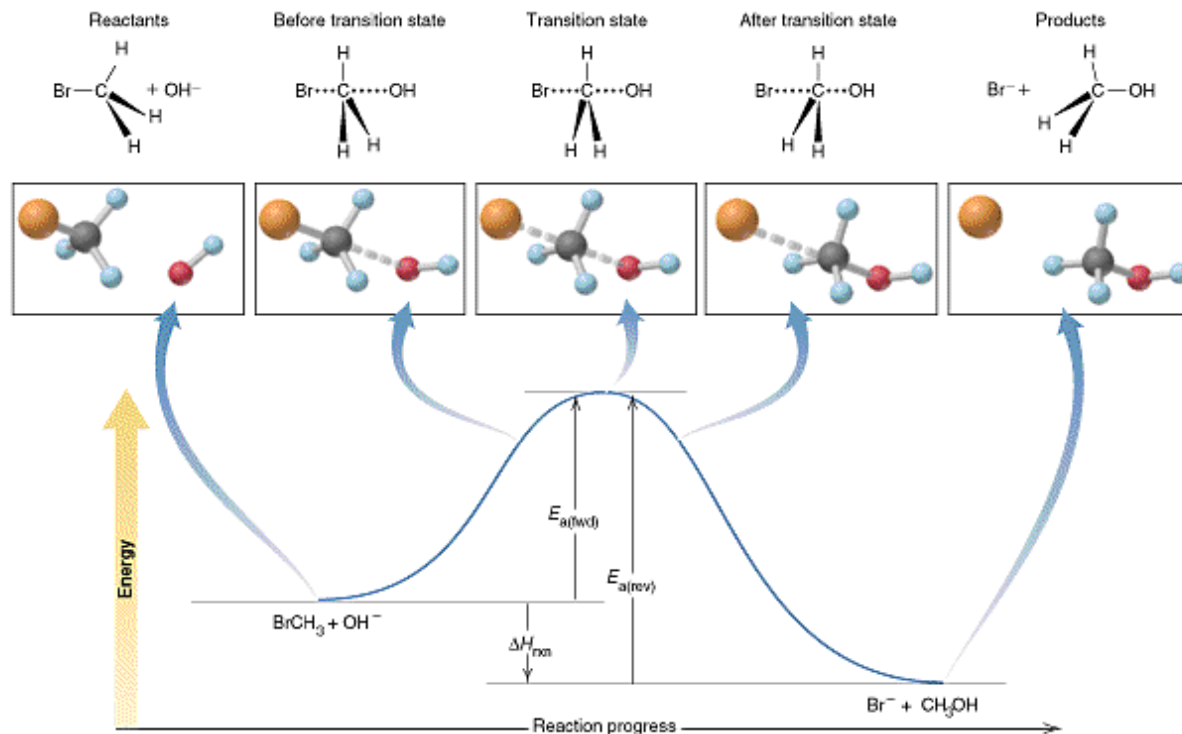


Camino de mínima energía entre reactivos y productos

Ejemplos



Ejemplos II



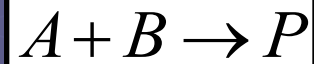
La teoría del estado de transición

■ Puede deducirse de dos formas

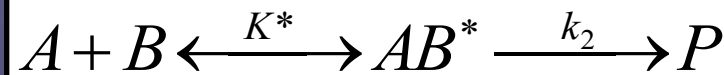
- Termodinámica: Eyring. Es la demostración más intuitiva y la más sencilla.
- Dinámica: Wigner. Es la demostración más rigurosa y muestra claramente las limitaciones de la teoría.
- La velocidad de reacción es proporcional a la concentración de complejo activado.

La teoría del estado de transición II

Reacción:



Eyring asume que hay un cuasi-equilibrio entre los reactivos y el complejo activado y que luego este complejo activado se descompone para dar productos



$$v = k_2 [AB^*]$$



$$K^* = \frac{[AB^*]}{[A][B]}$$



$$v = k_2 K^* [A][B]$$

La teoría del estado de transición III

$$K^* = \exp^{-\Delta G^{0^*}/RT}$$



$$K^* = \exp^{\Delta S^{0^*}/R} \exp^{-\Delta H^{0^*}/RT}$$

$$v = k_2 \exp^{\Delta S^{0^*}/R} \exp^{-\Delta H^{0^*}/RT} [A][B]$$



$$k_2 = k_B T / h$$

$$v = \frac{k_B T}{h} \exp^{\Delta S^{0^*}/R} \exp^{-\Delta H^{0^*}/RT} [A][B]$$

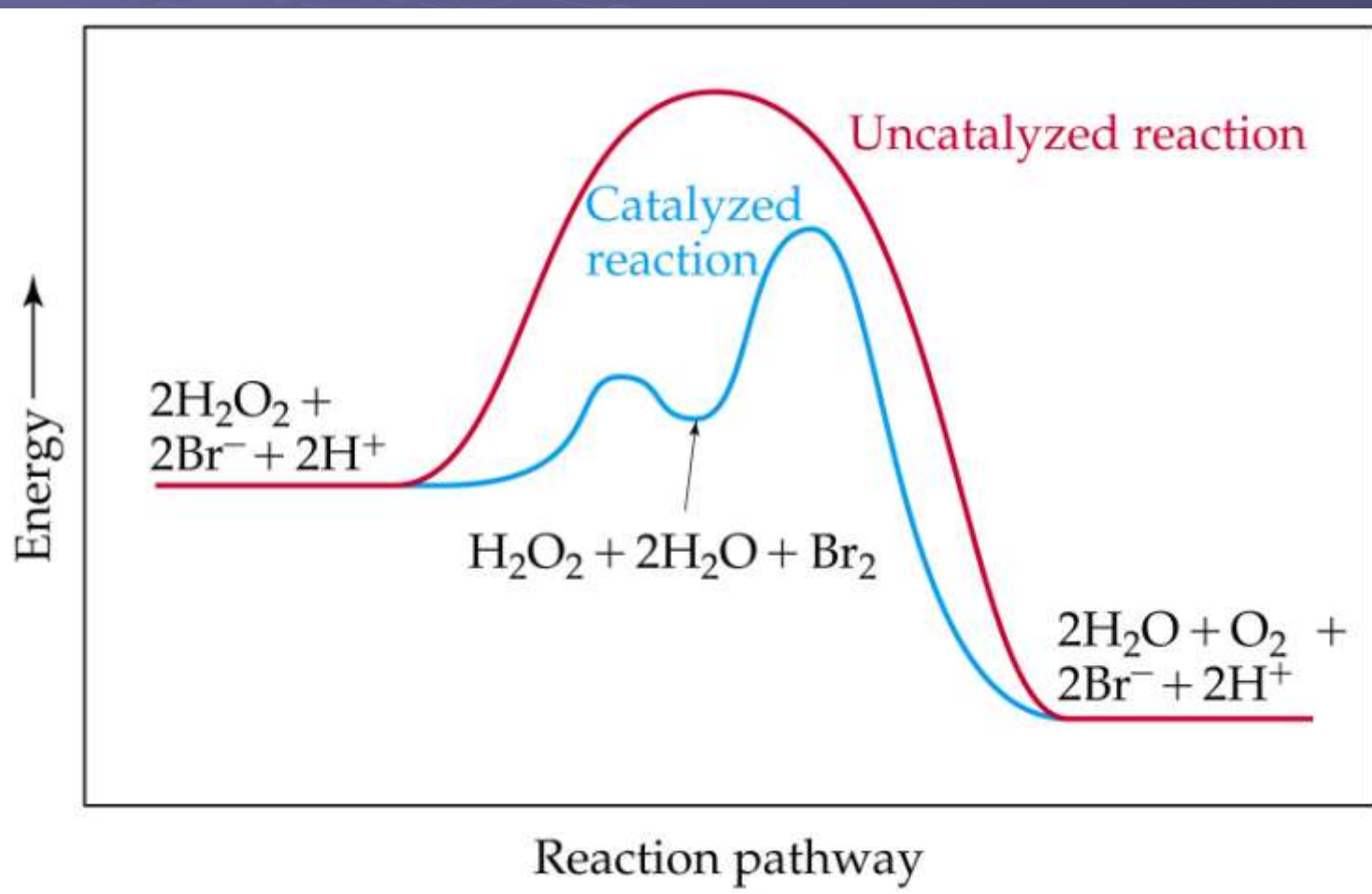
k_{TST}

¿Es consistente con Arrhenius?
¿Cuál es el sentido de ΔH^\ddagger
y ΔS^\ddagger ?

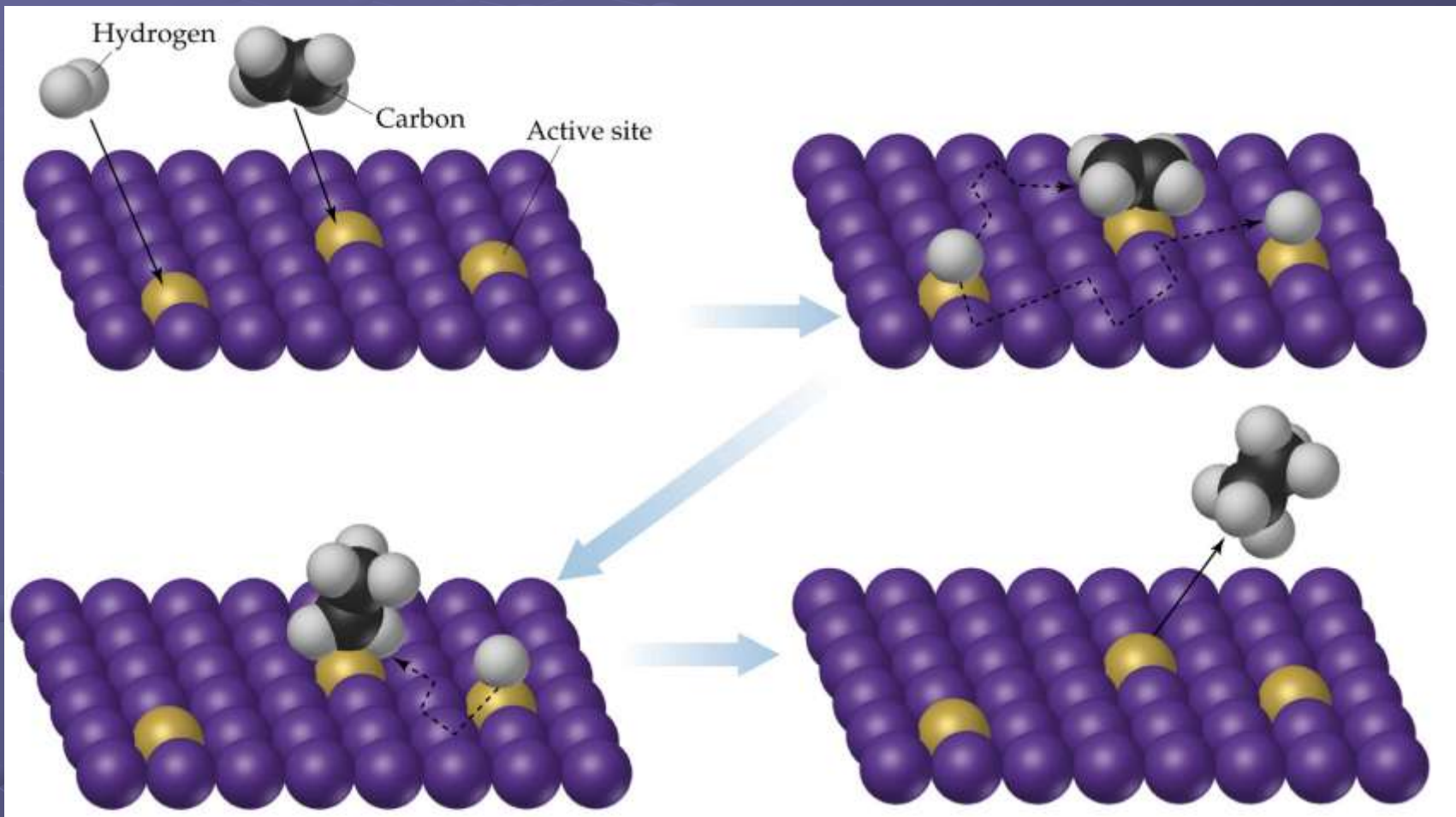
Catálisis

- Los catalizadores aceleran la reacción pero no se consumen ni se producen durante la reacción.
- La presencia de catalizador provee un camino alternativo para la reacción.
- El camino alternativo tiene una constante de velocidad resultante mayor.
- La catálisis puede ser
 - Homogénea
 - Heterogénea

Catálisis II



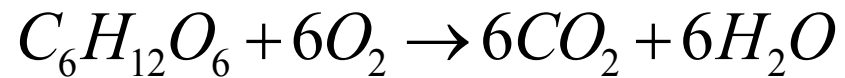
Catálisis heterogénea



Enzimas

- En un instante dado, miles de reacciones ocurren muy rápidamente en cada célula viva.
- Virtualmente todas estas reacciones son mediadas por enzimas (proteínas y ocasionalmente ARN).
- Las sustancias transformadas son usualmente muy estables fuera de la célula.

- Ej: la oxidación de la glucosa es una reacción altamente exotérmica (~2500kJ/mol:



- Además tiene una $K \gg \gg \gg 1$.
- Sin embargo, se puede tener glucosa y O_2 en un frasco y no ésta se descompone (ni el recipiente se calienta) 😊
- En las células, las enzimas catalizan procesos como éste para que ocurran a velocidades apreciables.

Enzimas II

■ Poder catalítico

Se mide por el cociente $v_{\text{cat}}/v_{\text{no-cat}}$.

El poder catalítico de ciertas enzimas alcanza valores tan altos como 10^{16} .

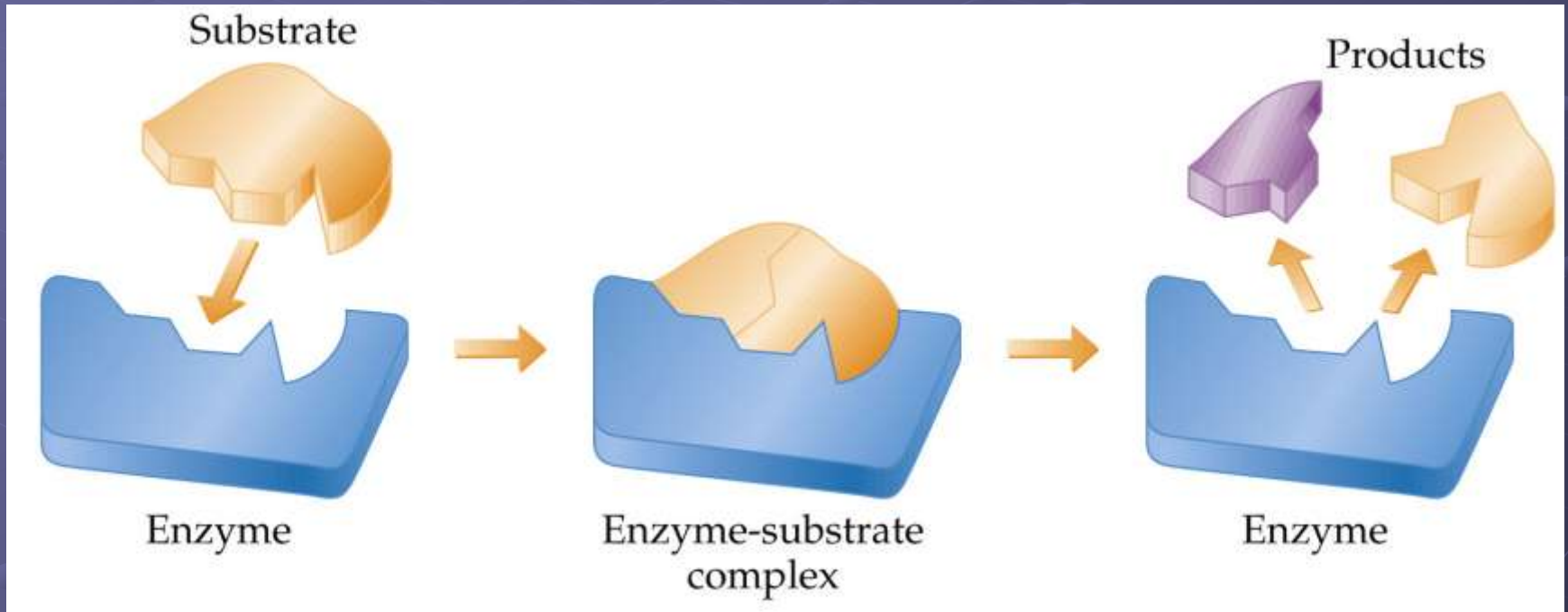
■ Especificidad

Respecto a las sustancias con las que interacciona (sustrato).

Respecto a la reacción que cataliza (ausencia de reacciones paralelas).

La selectividad se basa en el reconocimiento mutuo entre el sitio activo de la enzima y su sustrato.

Ej: modelo de la llave-cerradura.



Regulación: queda para ser estudiada en BQ1 o BQ2

Cofactores

- Muchas enzimas sólo tienen componentes proteicos.
- Otras necesitan componentes no proteicos => cofactores.

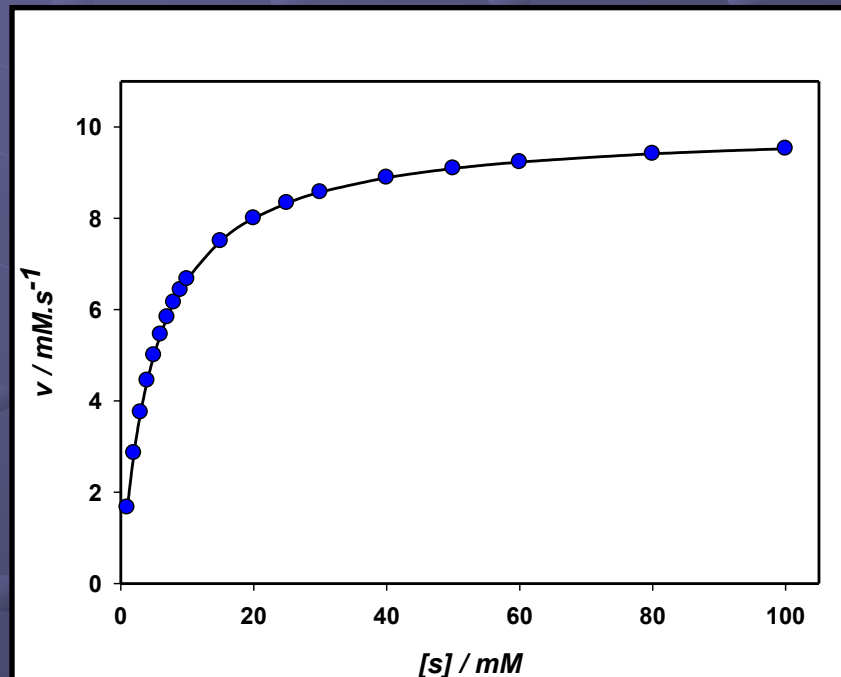
Cofactores { Iones metálicos
Moléculas orgánicas => Coenzimas
Grupo prostético

Proteína + grupo prostético => holoenzima

Proteína sin grupo prostético => apoenzima

Conceptos básicos de cinética enzimática

- La velocidad de reacción depende de la concentración de sustrato de una forma poco usual



Comparar con una reacción química de 1er o 2do orden

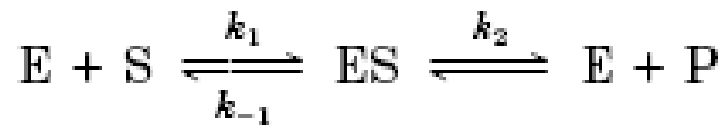
El mecanismo de Michaelis-Menten



Leonor Michaelis
1875-1949



Maud Menten
1879-1960



$$V_0 = k_2[ES]$$

El mecanismo de Michaelis-Menten

Asumiendo estado estacionario para ES se llega a

$$v_0 = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [E][S]}{k_{-1} + k_2}$$

Pero se busca una expresión en función de $[E]_0 = [E] + [ES]$

$$v_0 = \frac{k_{cat} [E]_0}{1 + K_M/[S]}$$

$$k_{cat} = k_2 \text{ Nro. de intercambio}$$

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \text{ Cte. de Michaelis}$$

Análisis de la ecuación de M-M

$$\lim_{[S] \rightarrow 0} v_0 = \frac{k_{cat} [E]_0}{K_M} [S]$$

Bajas concentraciones de sustrato
Pseudo primer orden en S

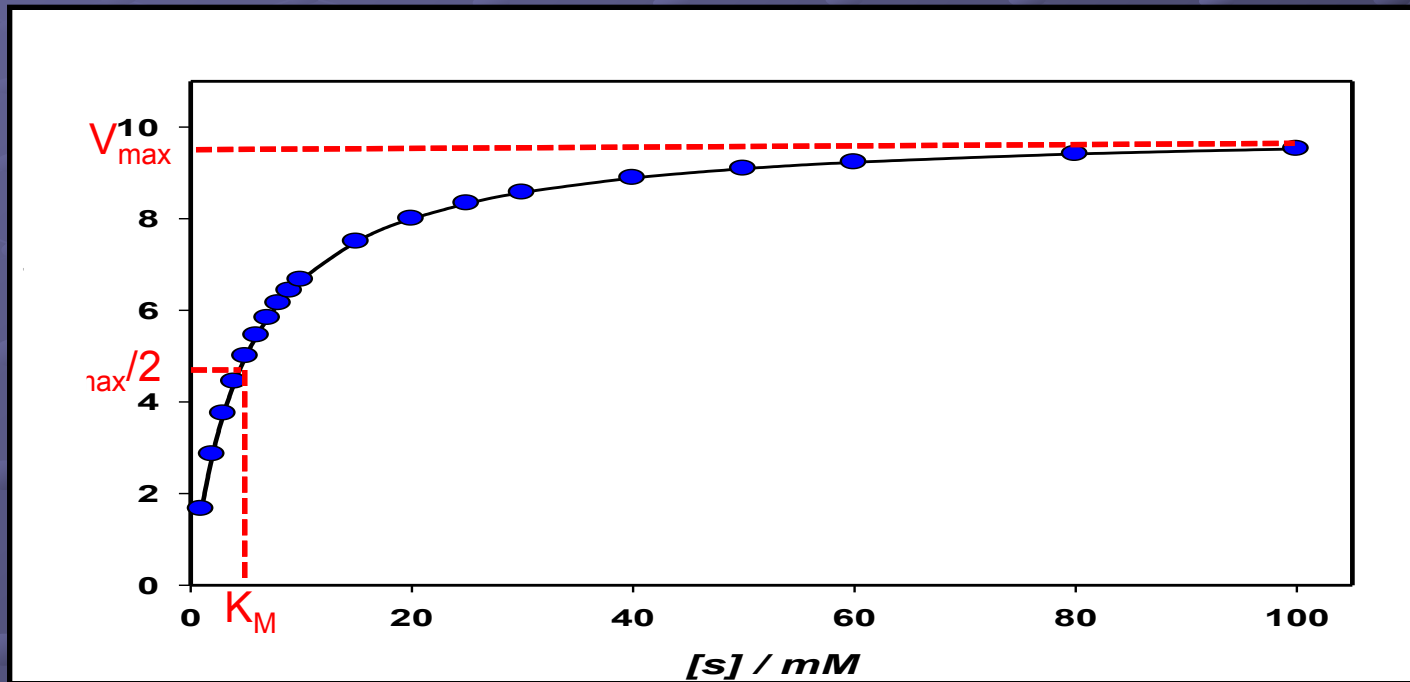
$$\lim_{[S] \rightarrow \infty} v_0 = k_{cat} [E]_0 = v_{max}$$

Altas concentraciones de sustrato
Velocidad constante

$$v_0 ([S] = K_M) = v_{max} / 2$$

K_M es igual a la concentración de sustrato para la cual v_0 es la mitad de v_{max}

Análisis de la ecuación de M-M



Significado de los parámetros

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

En general $k_2 \llll k_{-1}$

$$K_M \approx \frac{k_{-1}}{k_1}$$

K_M aproximadamente igual a K_D del complejo enzima sustrato.

$$v_{\max} = k_{cat} [E]_0$$

Número de moles de producto que se obtienen por u. de tiempo en cond. de saturación.

$$k_{cat} = \frac{v_{\max}}{[E]_0}$$

Número de molec de producto que se obtienen por u. de tiempo, por moléc de enzima, en condiciones de saturación.

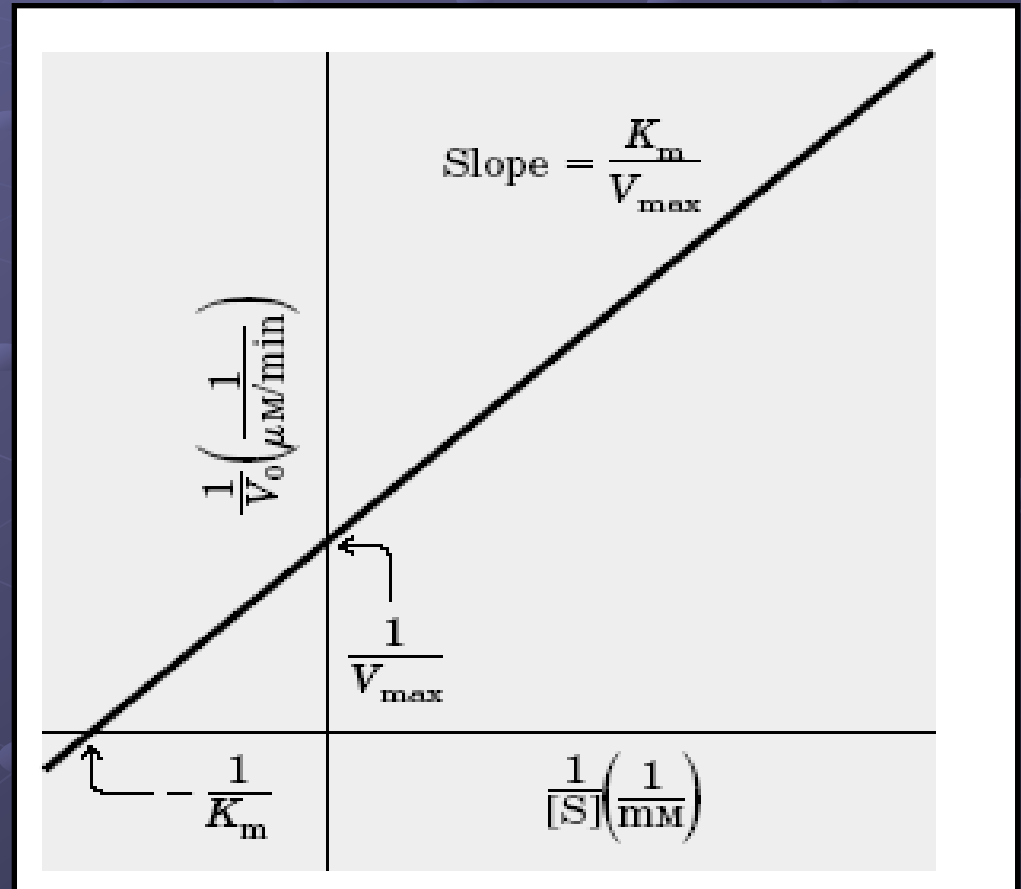
Valores típicos de k_{cat}

Enzima	Kcal /seg
Catalaza	40.000.000
Anhidrasa carbónica	1.000.000
Acetilcolinesterasa	14.000
Penicilinasas	2.000
Lactato-deshidrogenasa	1.000
Quimotripsina	100
ADN polimerasa I	15
Lisozima	0.5

Linearización de la ecuación de Michaelis

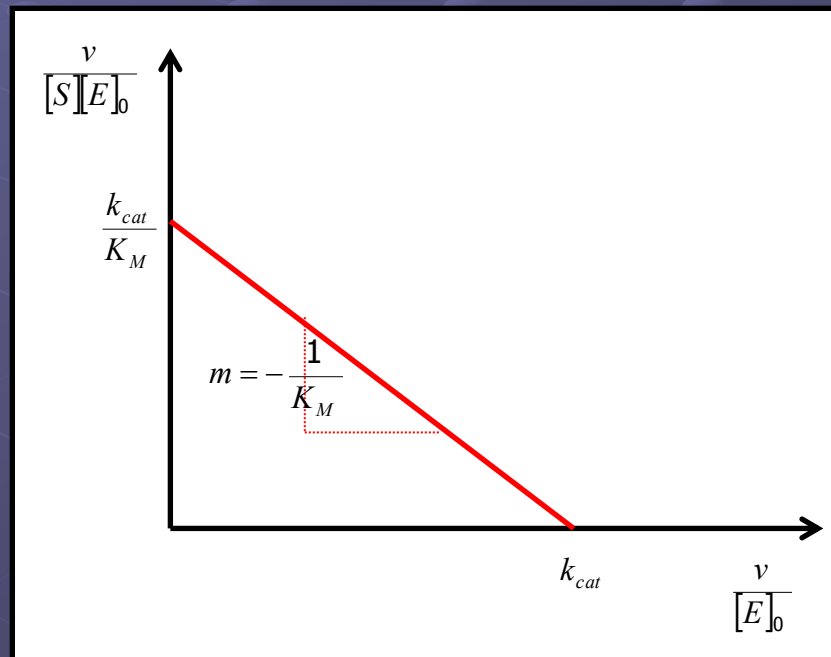
Ecuación de Lineweaver-Burk o doble recíproca

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_m}{v_{\max} [S]} + \frac{1}{v_{\max}}$$



Otras formas de linealización

$$\frac{v}{[S][E]_0} = \frac{k_{cat}}{K_M} - \frac{v}{K_M [E]_0}$$



Inhibición

Competitiva

- El inhibidor compite con el sustrato por el sitio activo de la enzima.

No competitiva

- El inhibidor modifica la estructura de la enzima haciéndola menos eficiente

Inhibición competitiva

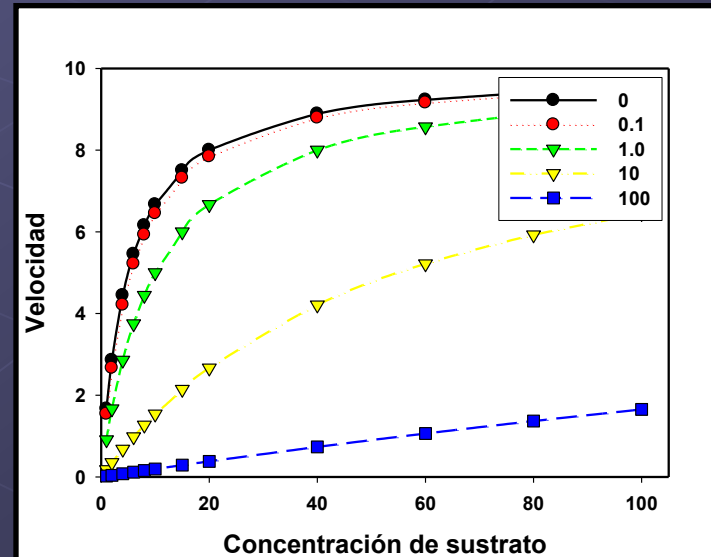


$$[E]_0 = [E] + [ES] + [EI]$$

$$K_I = \frac{[EI]}{[E][I]}$$

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

$$v = \frac{k_{cat} [E]_0}{1 + \frac{K_M}{[S]} (1 + K_I [I])}$$



Seminario 1-Problema 9

