

SEMINARIO 2

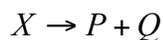
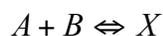
Conceptos Importantes

- Mecanismo de reacción.
- Hipótesis del estado estacionario y de preequilibrio.
- Teoría del estado de transición.
- Relación entre equilibrio y cinética.

Preguntas Conceptuales

1. Para una reacción química elemental, deduzca la relación entre la constante de equilibrio y las constantes cinéticas de las reacciones directa e inversa. Qué expresión se obtiene para una reacción que ocurre en dos etapas como la de la pregunta 2?

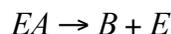
2. Suponga una reacción en dos etapas



- a) Deduzca la ley de velocidad haciendo la aproximación de estado estacionario para X.
- b) ¿Qué condición tiene que darse para que sea válida de hipótesis de preequilibrio?
- c) Para el caso de preequilibrio, exprese la constante de velocidad y la energía de activación global en término de las constantes y las energías de activación de las etapas individuales.
- d) ¿Es posible que esta reacción tenga una energía de activación negativa? ¿En qué condiciones?

3. ¿Puede una etapa elemental tener una energía de activación negativa?

4. Considere una reacción elemental $A \rightarrow B$ que ocurre en forma relativamente lenta. Si se agrega una enzima E , la reacción ocurre mucho más rápidamente a través de otro mecanismo:



- a) ¿Continúa ocurriendo la reacción por el primer mecanismo cuando hay enzima presente en el medio de reacción?
- b) Grafique cualitativamente la variación de energía a lo largo de la coordenada de reacción para ambos casos. ¿Es el mecanismo de reacción el mismo?

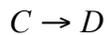
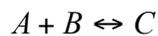
5. Compare la expresión para k dada por la ley de Arrhenius con las expresiones obtenidas por la teoría del estado de transición y la teoría de las colisiones reactivas. En base a esta comparación indique qué dependencia con la temperatura predicen estas teorías para el factor de frecuencia y para la energía de activación.

6. Escriba la expresión para la constante de velocidad de primer orden para una reacción unimolecular, en función de la concentración de la especie inerte. Indique los límites de esta constante en los casos extremos en los que la concentración de gas inerte tiende a cero y a infinito.

Problemas

Problema 1

Para el siguiente mecanismo de reacción, defina cuales de las especies químicas son reactivos, productos, intermediarios y catalizadores. Indique la estequiometría de la reacción.



Problema 2

Considere el mecanismo $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$.

- Escriba una ecuación diferencial para la desaparición de A.
- Escriba una ecuación diferencial para $d[B]/dt$.
- Escriba una ecuación diferencial para la aparición de C.

Las ecuaciones planteadas en los incisos a), b) y c), constituyen un sistema de ecuaciones diferenciales cuya solución exacta es

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

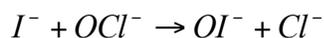
$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right)$$

$$[C] = [A]_0 \left(1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} \right)$$

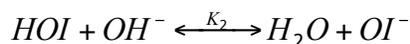
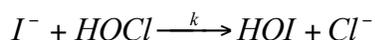
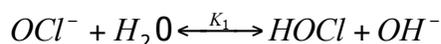
Compare este resultado exacto con el resultado obtenido de aplicar la hipótesis del estado estacionario para [B], para el caso $k_1=1 \text{ min}^{-1}$, $k_2=10 \text{ min}^{-1}$ y $k_3=10 \text{ min}^{-1}$, $k_4=1 \text{ min}^{-1}$. Para ello considere que la concentración inicial de A es 1 M y que las de B y C son cero y grafique las concentraciones de todas las especies para t entre 0 y 2 minutos. En base a esta comparación discuta la validez de la hipótesis del estado estacionario.

Problema 3

Se cree que la reacción en solución



ocurre a través del siguiente mecanismo



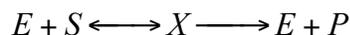
en el cual se asume que los equilibrios correspondientes a los pasos 1 y 3 son mucho más rápidos que la velocidad de la etapa 2. Derive la ley de velocidad para la reacción y discuta el efecto de la concentración de OH^- en la velocidad.

Problema 4

La conversión de un sustrato a 20°C , catalizada por una cierta enzima, tiene una constante de Michaelis de 0,045 M. La velocidad de reacción es de $1,15 \cdot 10^{-3} \text{ M/s}$ cuando la concentración de sustrato es 0.110 M. ¿Cuál es la máxima velocidad para esta reacción enzimática?

Problema 5

Derive la ecuación de velocidad en estado estacionario para el siguiente mecanismo



para el caso en que $[S] \gg [E]_0$ y $[I] \gg [E]_0$.

Problema 6

La velocidad v de una reacción catalizada por una enzima fue medida para varias concentraciones de sustrato, a una concentración de enzima de 12.5 mmol/l. Se obtuvieron los

siguientes resultados

[S](mmol/l)	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
v(mmol/l s)	1,1	1,8	2,3	2,6	2,9

Determine la constante de Michaelis-Menten, la máxima velocidad de la reacción y el número de recambio de la enzima.