



# **TRABAJOS PRÁCTICOS DE AULA**

## **Química-Física II**

### **Profesorado en Química**

**Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia**

**Universidad Nacional de San Luis**

**2017**

## CINÉTICA DE REACCIONES ELEMENTALES – DETERMINACIÓN NUMÉRICA DEL ORDEN Y CONSTANTE DE VELOCIDAD

1- La velocidad de la reacción  $A + 2B \rightarrow 3C + D$  es de 1 mol/L s. Indique las velocidades de formación y desaparición de las especies participantes.

2- Una reacción cumple la ecuación estequiométrica



Las velocidades de formación de Z a ciertas concentraciones de A y B son

| [A] (mol/L)          | [B] (mol/L)          | velocidad (mol/L s)  |
|----------------------|----------------------|----------------------|
| $3,5 \times 10^{-2}$ | $2,3 \times 10^{-2}$ | $5,0 \times 10^{-7}$ |
| $7,0 \times 10^{-2}$ | $4,6 \times 10^{-2}$ | $2,0 \times 10^{-6}$ |
| $7,0 \times 10^{-2}$ | $9,2 \times 10^{-2}$ | $4,0 \times 10^{-6}$ |

¿Qué valor tienen  $\alpha$  y  $\beta$  en la ecuación de velocidad

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

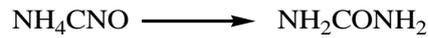
y cuál es el valor de la constante de velocidad  $k$ ?

3- La siguiente tabla muestra los datos obtenidos de la descomposición del trióxido de nitrógeno a 20°C:

|   |      |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|------|
| t (s)   | 0    | 184  | 526  | 867  | 1877 |
| [N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] (mol L <sup>-1</sup> ) | 2,33 | 2,08 | 1,67 | 1,36 | 0,72 |

Asumiendo que la reacción inversa es despreciable, determine el orden de la reacción y el valor de la constante específica de velocidad a esta temperatura.

4- La reacción de formación de urea a partir de cianato de amonio es descrita como sigue:



Inicialmente 22,9 g de cianato de amonio fueron disueltos en agua pura para preparar 1 litro de solución. Determine el orden de la reacción, la constante de velocidad y la masa de cianato remanente luego de 300 minutos.

| t (min) | m (urea) (g) |
|---------|--------------|
| 0       | 0            |
| 20,0    | 7,0          |
| 50,0    | 12,1         |
| 65,0    | 13,8         |
| 150     | 17,7         |

5- La velocidad inicial de una reacción depende de la concentración de una sustancia J está dada por los siguientes valores:

| [J] <sub>0</sub> mmol/L | v <sub>0</sub> x 10 <sup>7</sup> mol/L s |
|-------------------------|--|
| 5,0                     | 3,6                                      |
| 8,2                     | 9,6                                      |
| 17                      | 41                                       |
| 30                      | 130                                      |

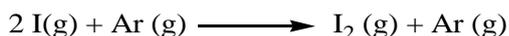
Determine el orden de reacción con respecto a J y calcule la constante de velocidad.

6- Los siguientes datos se han tomado de LETORT (Tesis, Universidad de París, 1937) para la descomposición del acetaldehído.

| % de descomposición | Velocidad de descomposición (mm Hg min <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|--|
| 0                   | 8,53   |
| 5                   | 7,49   |
| 10                  | 6,74   |
| 15                  | 5,90   |
| 20                  | 5,14   |
| 25                  | 4,69   |
| 30                  | 4,31   |
| 35                  | 3,75   |
| 40                  | 3,11   |
| 45                  | 2,67   |
| 50                  | 2,29   |

Representar  $\log V$  frente a  $\log \%$  (de acetaldehído remanente) y determinar el orden de reacción respecto al tiempo.

7- Se investigó la recombinación de átomos de Iodo en fase gaseosa en presencia de Argón, y el orden se determinó mediante el método de las velocidades iniciales.

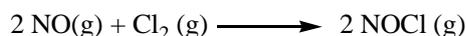


| $[\text{I}]_0 \times 10^5 \text{ mol/L}$ | 1,0     | 2,0     | 4,0    | 6,0    |    |
|--|---------|---------|--------|--------|----|
| $v_0 \text{ mol/L s}$                    | 0,00087 | 0,00348 | 0,0139 | 0,0313 | a) |
|  | 0,00435 | 0,0174  | 0,0696 | 0,157  | b) |
|  | 0,00869 | 0,0347  | 0,138  | 0,313  | c) |

Las concentraciones de Ar son a) 1,0 b) 5,0 c) 10 mmol/L. Determine los órdenes de reacción con respecto a las concentraciones de átomos de I y de Ar, y la constante de velocidad.

- 8- Una sustancia se descompone a 600K con una constante de velocidad de  $3,7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .
- calcule la vida media de la reacción.
  - ¿Qué fracción quedará sin descomponer si la sustancia se calienta durante 3 horas a 600K?

9- La reacción



es de segundo orden con respecto a NO y de primer orden con respecto a  $\text{Cl}_2$ . En un volumen de 2 L, se pusieron en contacto 5 moles de monóxido de nitrógeno y 2 moles de  $\text{Cl}_2$ , y la velocidad inicial fue de  $2,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . ¿Cuál será la velocidad cuando haya reaccionado la mitad del cloro?

10- Se estudió una reacción de segundo orden del tipo  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$ . Las concentraciones iniciales de A y B en solución fueron de 0,050 mol/L y de 0,080 mol/L., respectivamente. Después de 1 hora la concentración de A había caído a 0,020 mol/L. a) Calcule la constante de velocidad.

**11-** La reacción en fase gaseosa

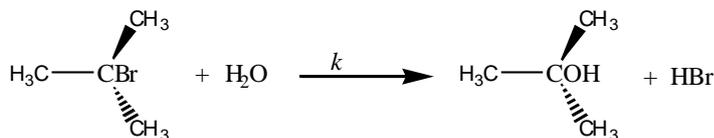


es una reacción de segundo orden respecto a  $\text{NO}_3$ , cuando la temperatura es  $20^\circ\text{C}$  y la concentración inicial de  $\text{NO}_3$  es  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  transcurrida una hora de reacción esta concentración decae a  $0,0358 \text{ mol L}^{-1}$ .

- determine el valor de la constante de velocidad
- calcule la concentración de  $\text{NO}_2$  cuando el tiempo de reacción sea de 145 minutos
- determine el tiempo de vida medio.

**12-** De acuerdo con Connors y col., la constante de velocidad de 1<sup>er</sup> orden,  $k_1$ , para la descomposición de ampicilina a pH 5,8 y  $35^\circ\text{C}$  es  $2 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ . La solubilidad de ampicilina es de 1,1 g/100 mL. Si se desea preparar una suspensión de la droga que contiene 2,5 g/100 mL, calcular: a) la constante de velocidad de orden cero, y b) el  $t_{90\%}$  a  $35^\circ\text{C}$  en suspensión. c) Si la droga es formulada en solución cual es el  $t_{90\%}$  a  $35^\circ\text{C}$ .

**13-** En el estudio de la siguiente reacción en medio acetona-agua 90% (v/v) a  $50^\circ\text{C}$ , se obtuvieron los datos mostrados en la tabla:



| Tiempo (min.) | $[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$ |
|---------------|-------------------------------|
| 0             | 0,1056                        |
| 9             | 0,0961                        |
| 18            | 0,0856                        |
| 27            | 0,0767                        |
| 40            | 0,0645                        |
| 54            | 0,0536                        |
| 72            | 0,0432                        |
| 105           | 0,0270                        |
| 135           | 0,0174                        |
| 180           | 0,0089                        |

Haciendo uso de los métodos de integración, diferencial y de series del tiempo, determinar el orden de la reacción, el valor de la velocidad específica y el tiempo de vida media de reacción. Calcular el error porcentual que afecta cada análisis realizado, cuando considera la totalidad de los datos y cuando solamente se tienen en cuenta los 8 primeros pares de datos. Asimismo, comparar los errores porcentuales de los valores de las magnitudes mencionadas, que se obtuvieron con los diferentes métodos.

### EJERCICIOS COMPLEMENTARIOS

14- La descomposición térmica de  $\text{N}_2\text{O}_5$  (g) a  $67^\circ\text{C}$  según la reacción



Determine el orden de reacción, la constante de velocidad, y el tiempo de vida media mediante el método integral y el de las series de tiempo.

| t (min) | $[\text{N}_2\text{O}_5]$ (mol/L) |
|---------|----------------------------------|
| 0       | 1,000                            |
| 1       | 0,705                            |
| 2       | 0,497                            |
| 3       | 0,349                            |
| 4       | 0,246                            |
| 5       | 0,173                            |

15- En la siguiente tabla se indican algunos de los resultados para la velocidad de una reacción entre dos sustancias, A y B. Deduzca el orden  $\alpha$  con respecto a A, el orden  $\beta$  con respecto a B y la constante de velocidad.

| [A] (mol L <sup>-1</sup> ) | [B] (mol L <sup>-1</sup> ) | velocidad (mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------|----------------------------|--|
| $1,4 \times 10^{-2}$       | $2,3 \times 10^{-2}$       | $7,4 \times 10^{-9}$                             |
| $2,8 \times 10^{-2}$       | $4,6 \times 10^{-2}$       | $5,92 \times 10^{-8}$                            |
| $2,8 \times 10^{-1}$       | $4,6 \times 10^{-2}$       | $5,92 \times 10^{-6}$                            |

16- El radical ClO decae rápidamente por la reacción,



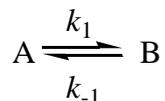
Se han obtenido los siguientes datos:

| t x 10 <sup>3</sup> (s) | [ClO] x 10 <sup>6</sup> (mol/L) |
|-------------------------|---------------------------------|
| 0,12                    | 8,49                            |
| 0,62                    | 8,09                            |
| 0,96                    | 7,10                            |
| 1,60                    | 5,79                            |
| 3,20                    | 5,20                            |
| 4,00                    | 4,77                            |
| 5,75                    | 3,95                            |

Determine la constante de velocidad y el tiempo de vida media por el método integral.

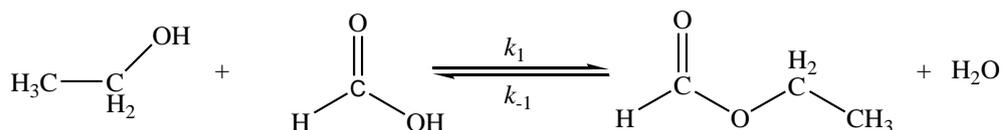
## CINÉTICA DE LAS REACCIONES COMPLEJAS

17- Para una reacción de isomerización hipotética:



Los valores de los coeficientes específicos de velocidad directo e inverso ( $k_1$  y  $k_{-1}$ ) son  $17,7 \text{ min}^{-1}$  y  $32,2 \text{ min}^{-1}$  respectivamente. Calcule la concentración final si la concentración inicial de A es  $0,175 \text{ mol.L}^{-1}$  y la concentración inicial de B es cero. Determine la composición al tiempo  $t=0,1 \text{ min}$ .

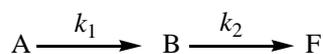
18- En la esterificación del etanol acuoso al 56,5 por ciento con ácido fórmico,



en medio ácido clorhídrico  $0,026 \text{ M}$ , a la temperatura de  $24,8^\circ\text{C}$ , la constante de velocidad directa es  $k_1 = 1,85 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , y para el proceso inverso es  $k_{-1} = 1,76 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Si se esterifica etanol acuoso al 56,5%, con una concentración inicial  $0,07 \text{ M}$  de ácido fórmico en medio ácido clorhídrico, a la temperatura de  $24,8^\circ\text{C}$ , se desea conocer:

- el tanto por ciento de ácido fórmico transformado en formiato de etilo en el punto de equilibrio.
- el tiempo necesario para que se realice el 90 por ciento de la esterificación.
- la forma de los perfiles de concentración de  $\text{HCOOH}$  y  $\text{HCOO-C}_2\text{H}_5$  en función del tiempo.
- ¿en qué tiempo de reacción las concentraciones molares de  $\text{HCOOH}$  y  $\text{HCOO-C}_2\text{H}_5$  son iguales?

19- Si se tiene una sustancia que reacciona para formar una segunda sustancia con una cinética de primer orden (y su reacción inversa es prácticamente despreciable) y esta sustancia forma productos en otra reacción de primer orden como se esquematiza:



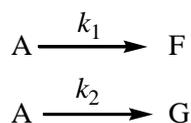
Grafique el perfil de concentración en el tiempo para cada una de las especies considerando que  $k_1 = 0,01 \text{ s}^{-1}$  y  $k_2 = 0,1 \text{ s}^{-1}$ , la concentración inicial de A es  $1 \text{ mol L}^{-1}$  y la de B es cero.

20- Si la  $[A]_0 = 2 \text{ mol/L}$  con  $k_1 = 0,3 \text{ min}^{-1}$  y  $k_2 = 0,15 \text{ min}^{-1}$ .



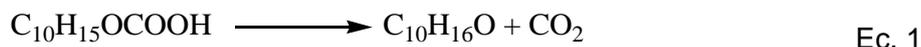
A qué tiempo la  $[B]$  en la reacción es máxima. Calcule la  $[B]_{\text{máx}}$ .

21- En el caso de las siguientes reacciones competitivas de primer orden:

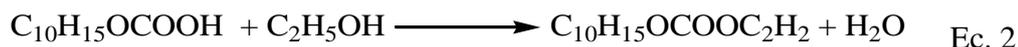


Considerando que  $[A]_0 = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , que  $k_1 = 0,1 \text{ s}^{-1}$  y que  $k_2 = 0,01 \text{ s}^{-1}$  construya una gráfica que muestre las concentraciones de A, F y G en el rango de 0 a 20s.

22- A temperaturas elevadas el ácido d-canfo-3-carboxílico se descompone en alcanfor y dióxido de carbono



Al comparar los resultados correspondientes a esta reacción, realizada en alcohol absoluto, con los obtenidos en otros solventes, se observa que la disminución del ácido en medio alcohólico es mucho mayor que en los otros medios de reacción. Esto puede explicarse por una reacción simultánea del ácido d-canfo-3-carboxílico con las moléculas del medio alcohólico,



En la Tabla 1 se dan los datos correspondientes a la descomposición del ácido en alcohol absoluto a  $48^\circ\text{C}$ . La primera columna indica el tiempo en minutos, la segunda el volumen de disolución de  $Ba(OH)_2$   $0,1 \text{ N}$  consumido en la valoración de  $20 \text{ mL}$  de mezcla reaccionante y la tercera columna, la cantidad en gramos de dióxido de carbono desprendido por la reacción (1). Esta cantidad se determina mediante la adsorción del dióxido de carbono que se forma en una disolución de hidróxido potásico, en el curso de

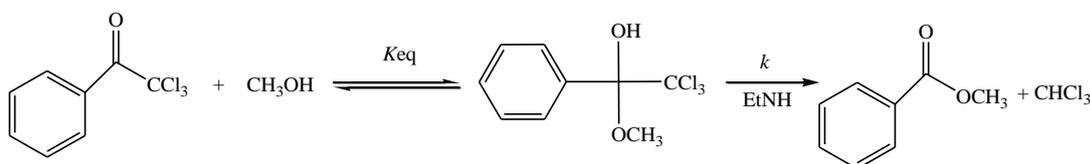
un experimento realizado paralelamente en el que, exactamente en las mismas condiciones, se descomponen 200 mL de disolución ácida en alcohol absoluto. (La concentración inicial del ácido corresponde también a un consumo de 20,000 mL de Ba(OH)<sub>2</sub> 0,1 N por 20 mL de disolución ácida).

Tabla 1

| Tiempo (min) | Valoración del ácido mL de Ba(OH) <sub>2</sub> 0,1 N | CO <sub>2</sub> (gramos) |
|--------------|--|--------------------------|
| 0            | 20,00  | -----                    |
| 10           | 16,26  | 0,0841                   |
| 20           | 13,25  | 0,1545                   |
| 30           | 10,68  | 0,2095                   |
| 40           | 8,74   | 0,2482                   |
| 60           | 5,88   | 0,3045                   |
| 80           | 3,99   | 0,3556                   |

Calcular numéricamente el orden de las reacciones (1) y (2), suponiendo que las reacciones inversas son prácticamente despreciables.

23- La tricloracetofenona cuando es disuelta en metanol en presencia de una cantidad de etilamina (catalizador) se convierte en metil benzoato de acuerdo a la siguiente reacción:

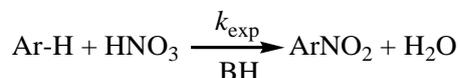


La cinética de la reacción es de pseudo primer orden

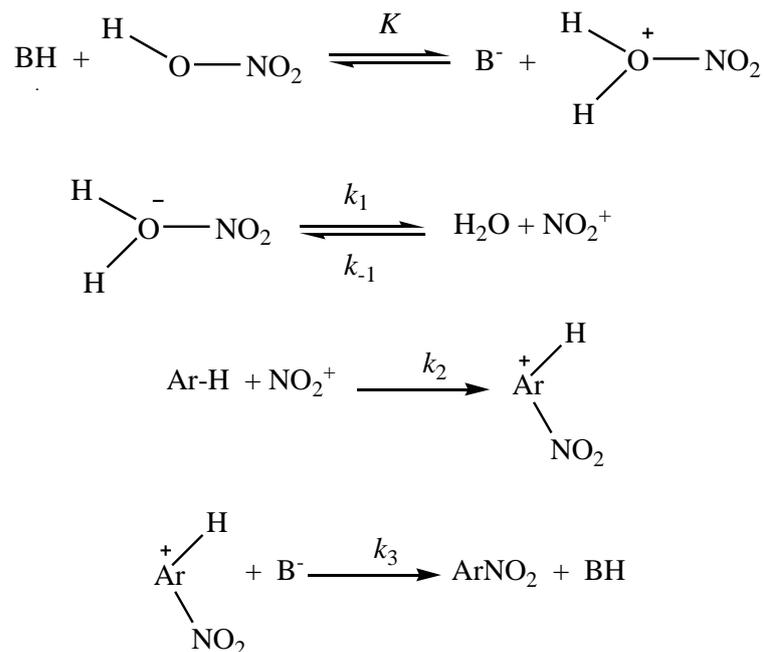
$$V = k_{\text{exp}} [\text{cetona}]$$

Asumiendo el mecanismo anterior, determine el valor de  $k_{\text{exp}}$  usando la aproximación de preequilibrio (PEA)

24- Considerar la nitración de benceno (ArH) en presencia de ácido sulfúrico (BH)



Las etapas para la determinación del mecanismo son las siguientes:

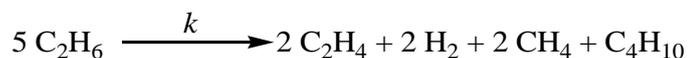


La velocidad global está determinada por la velocidad de la *primera etapa irreversible*

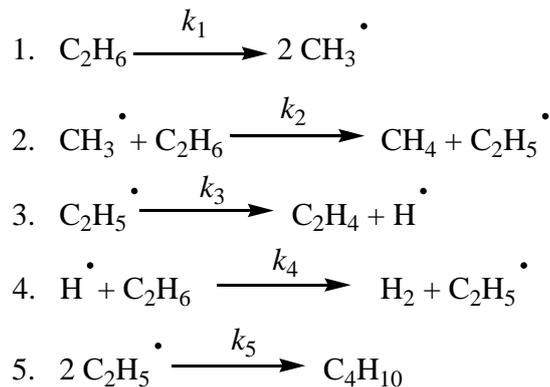
$$V = k_2[\text{ArH}][\text{NO}_2^+]$$

Aplicando la Aproximación del Estado Estacionario (SSA) determine la expresión de la velocidad de reacción en función de especies estables, y determine si dicha expresión puede ser simplificada para cuando la reacción es llevada a cabo en solución a) acuosa y b) no acuosa.

**25-** La reacción de descomposición térmica del etano involucra radicales libres. La reacción global es:



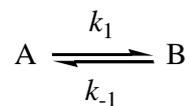
El mecanismo propuesto de la reacción es:



Se sabe de forma empírica, que a bajas presiones la reacción indicada en la etapa 1 sigue una cinética de orden dos. Utilizando la aproximación del estado estacionario, formular la velocidad de formación de eteno en función de la concentración de etano.

### EJERCICIOS COMPLEMENTARIOS

26- Calcular los valores de  $k_1$  y  $k_{-1}$  para la reacción:



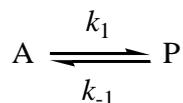
Si  $[\text{A}]_0 = 0,3 \text{ M}$

$[\text{A}]_e = 0,172 \text{ M}$

$[\text{A}] = 0,285 \text{ M}$  a los 10 s de reacción

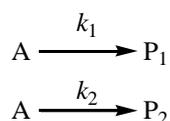
$[\text{A}] = 0,210 \text{ M}$  a los 100 s de reacción

27- Para la siguiente reacción reversible



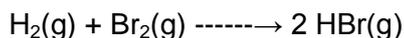
Donde  $k_1 = 0,04\text{s}^{-1}$  y  $k_{-1}$  es la mitad de  $k_1$ . La concentración inicial de A = 2 mol/L  
A que tiempo la concentración de P = 1 mol/L.

28- Para la siguiente reacción



Demuestre que la relación  $[\text{P}_1]/[\text{P}_2]$  es igual a  $k_1/k_2$

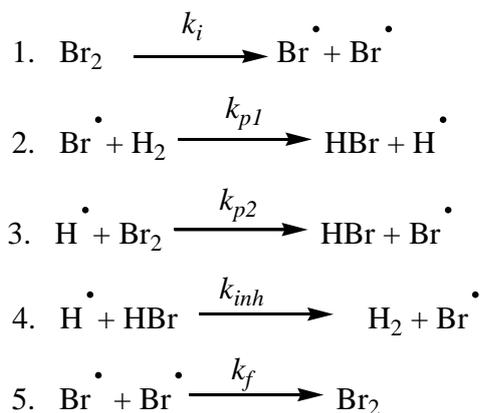
**29-** En muchos casos, una reacción en cadena conduce a una ley de velocidad compleja. Un ejemplo de este tipo es la reacción entre hidrógeno y bromo:



cuya expresión de velocidad empírica es:

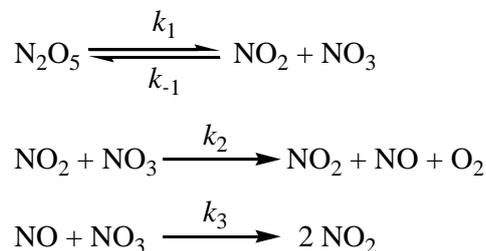
$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k' [\text{HBr}]}$$

Para explicar esta expresión de velocidad se propuso el siguiente mecanismo:



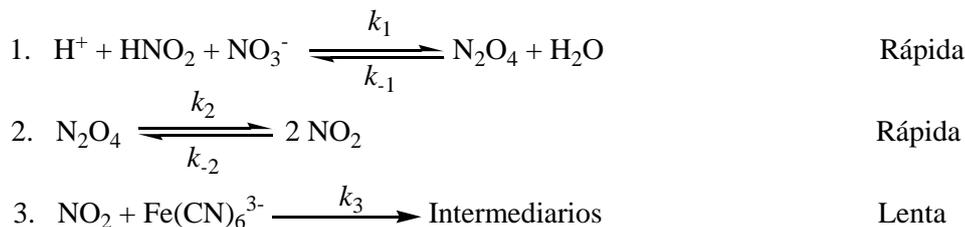
Aplicando la aproximación del estado estacionario, deduzca la ley de velocidad para la formación de HBr según el mecanismo anterior.

**30-** El pentóxido de nitrógeno se descompone para dar  $\text{NO}_2$  y  $\text{O}_2$  como productos. Para esta reacción se ha propuesto el siguiente mecanismo:



Aplicando la aproximación del estado estacionario obtenga la expresión para la velocidad de descomposición de  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

31- La aproximación al pre-equilibrio puede ser aplicado para el siguiente mecanismo de reacción en fase líquida:



Demuestre que la expresión resultante es:

$$v = k_3 \left( \frac{K_2 K_1}{[\text{H}_2\text{O}]} \right)^{1/2} ([\text{H}^+] [\text{HNO}_2] [\text{NO}_3])^{1/2} [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$$

## TEORÍAS DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

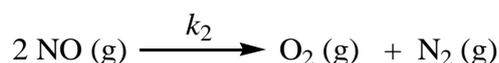
32- La velocidad de isomerización del 1-etil-propenil-alil-malonil-nitrilo presenta las siguientes constantes de velocidad a diferentes temperaturas:

|   |      |      |      |      |       |       |       |       |
|---|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| T (°C)                                  | 115  | 120  | 125  | 130  | 135   | 140   | 145   | 150   |
| $k \times 10^4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | 2,57 | 4,02 | 5,76 | 9,12 | 13,27 | 19,83 | 28,12 | 41,00 |

Calcular la energía de activación y el factor preexponencial de Arrhenius.

33- Una cierta reacción, cuya cinética es de primer orden, llega a completarse en un 20% a los 12,6 minutos cuando se trabaja a 300K y a los 3,2 minutos cuando se realiza a 37°C. Estimar la energía de activación de la misma.

34- La descomposición del óxido de nitrógeno, que a temperaturas elevadas tiene lugar según una reacción homogénea de segundo orden, de acuerdo con la ecuación estequiométrica



ha sido objeto de muchos estudios cinéticos. Los valores de  $k_2$  (constante de velocidad en unidades de  $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) a las temperaturas de 1423 y 1681 K son  $1,843 \times 10^{-3}$  y  $5,743 \times 10^{-2}$ , respectivamente. Calcular:

a) la entalpía de activación y la entropía de activación del proceso.

b) las constantes de velocidad a las temperaturas de 1373 y 1730 K. Comparar los resultados con las constantes de velocidad experimentales de  $9,04 \times 10^{-4}$  (a 1373 K) y  $1,09 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (a 1730 K). Suponer que la mezcla reaccionante se comporta como una mezcla de gases ideales.

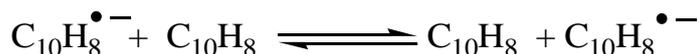
Teniendo en cuenta que:

$$k = 1,38 \times 10^{-16} \text{ ergios}/(\text{K molécula})$$

$$h = 6,625 \times 10^{-27} \text{ ergios s}/(\text{molécula})$$

$$R = 8,314 \times 10^7 \text{ ergios}/(\text{K mol})$$

**35-** La reacción donde se produce un intercambio electrónico entre naftaleno ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) y su radical aniónico puede ser representada por:



Siendo una reacción bimolecular de segundo orden. Sus constantes de velocidad ( $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) son:

|                    |      |      |      |      |
|--------------------|------|------|------|------|
| T (K)              | 307  | 299  | 289  | 273  |
| $k \times 10^{-9}$ | 2,71 | 2,40 | 1,96 | 1,43 |

Calcular  $\Delta H^\ddagger$ ,  $E_a$ ,  $\Delta S^\ddagger$  y  $\Delta G^\ddagger$  para la reacción a 370K.

**36-** Se obtuvieron los siguientes resultados para la solvólisis de cloruro de bencilo en solución de acetona y agua a 25°C:

|                                |      |      |      |      |
|--------------------------------|------|------|------|------|
| $P \times 10^{-2} \text{ kPa}$ | 100  | 345  | 689  | 1033 |
| $k \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ | 7,18 | 9,58 | 12,2 | 15,8 |

Construya una gráfica adecuada y estime  $\Delta V^\ddagger$ .

### EJERCICIOS COMPLEMENTARIOS

37- Se estudió la velocidad de descomposición de acetaldehído ( $n_t = 2$ ) a diferentes temperaturas. Hallar  $A$  y  $E_a$ .

| T (K)       | 700   | 730   | 760   | 790   | 810   | 840  | 910  | 1000  |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|
| k (L/mol s) | 0,011 | 0,035 | 0,105 | 0,343 | 0,789 | 2,17 | 20,0 | 145,0 |

38- Para los siguientes parámetros de Arrhenius calcular la constante de velocidad a 298K.

|                                     |                       |                |
|-------------------------------------|-----------------------|----------------|
| Reacciones de 1º Orden              | $A$ ( $s^{-1}$ )      | $E_a$ (kJ/mol) |
| $CH_3NC \rightarrow CH_3CN$         | $3,98 \times 10^{13}$ | 60             |
| $2 N_2O_5 \rightarrow 4 NO_2 + O_2$ | $4,94 \times 10^{13}$ | 103,4          |
| Reacciones de 2º Orden              | $A$ (L/mol s)         | $E_a$ (kJ/mol) |
| $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$     | $8 \times 10^{10}$    | 42             |
| $NaC_2H_5 + CH_3I$ en etanol        | $2,42 \times 10^{11}$ | 81,6           |

39- El metano es un subproducto de numerosos procesos industriales y naturales. La reacción con el radical hidroxilo es el paso por el cual el  $CH_4$  se elimina en la atmósfera. T. Gierczak y col. (J. Phys. Chem. A 101 (1997) 3125), midieron las  $k$  en fase gaseosa de la reacción elemental bimolecular de metano con el radical hidroxilo en un rango de temperaturas ambientales. Deduzca los parámetros de Arrhenius

| T (K) | $k \times 10^{-6}$ (L/mol s) |
|-------|------------------------------|
| 295   | 3,55                         |
| 223   | 0,494                        |
| 218   | 0,452                        |
| 213   | 0,379                        |
| 206   | 0,295                        |
| 200   | 0,241                        |
| 195   | 0,217                        |

**40-** Para la reacción  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{HO}^\cdot(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_3^\cdot(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  se encontraron los valores de  $A = 1,13 \times 10^9 \text{ L/mol s}$  y  $E_a = 14,1 \text{ kJ/mol}$ . Calcule la velocidad de consumo de  $\text{CH}_4$ . Siendo la concentración de los reactivos  $\text{OH}^- 1,5 \times 10^{-21} \text{ mol/L}$  y  $\text{CH}_4 4 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$  y la temperatura de  $-10^\circ\text{C}$ .

**41-** La desaparición del azul de bromofenol en solución alcalina es una reacción de segundo orden entre los iones hidróxido y la forma quinoide:  
 forma quinoide (azul) +  $\text{HO}^- \longrightarrow$  forma carbinol (incolora).

Los siguientes resultados muestran la variación de la constante  $k$  con la presión hidrostática a  $25^\circ\text{C}$ .

|                                 |       |       |       |       |       |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $P \times 10^{-4} \text{ kPa}$  | 101,3 | 2,76  | 5,51  | 8,27  | 11,02 |
| $k \times 10^4 \text{ L/mol s}$ | 9,30  | 11,13 | 13,10 | 15,30 | 17,90 |

Estimar  $\Delta V^\ddagger$ .

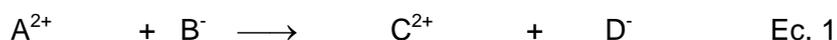
### EFFECTOS DEL MEDIO DE REACCIÓN

**42-** La constante de velocidad  $k$  para la reacción entre los iones persulfato y los iones yoduro varían con  $I$  (fuerza iónica) como sigue:

|  |      |      |      |      |      |       |
|--|------|------|------|------|------|-------|
| $I \times 10^3 (\text{mol L}^{-1})$    | 2,45 | 3,65 | 4,45 | 6,45 | 8,45 | 12,45 |
| $k (\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$ | 1,05 | 1,12 | 1,16 | 1,18 | 1,26 | 1,39  |

Estime el valor de  $z_A z_B$ .

**43-** A  $15^\circ\text{C}$ , la constante de velocidad ( $k_{\text{exp}}$ ) de la reacción, es  $91 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .



Para su determinación se parte de una concentración inicial del ion  $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  (en forma de bromuro)  $0,5 \times 10^{-3} \text{ M}$  y de una concentración de iones  $\text{OH}^-$  ( $\text{NaOH}$ ) de  $0,705 \times 10^{-3} \text{ M}$

Calcular:

a) la constante de velocidad de la reacción cuando ésta se efectúa a dilución infinita.

b) la constante de velocidad para diferentes concentraciones de iones reaccionantes y en presencia de cloruro sódico, tal como está indicado en la siguiente tabla ( $C$  es la concentración en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Comparar los resultados obtenidos con los resultados experimentales (última columna de la tabla).

| Determinación | $C_A \times 10^3$ | $C_B \times 10^3$ | $C_{\text{NaCl}}$ | $k_{\text{exp}}$ |
|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| 1             | 0,596             | 1,004             | -----             | 87,0             |
| 2             | 0,600             | 0,696             | 0,005             | 73,5             |
| 3             | 0,600             | 0,696             | 0,020             | 58,0             |
| 4             | 0,600             | 0,691             | 0,030             | 54,5             |

44- La decoloración del azul de bromofenol en solución alcalina se ha estudiado a  $25^\circ\text{C}$  en solventes con diferentes constantes dieléctrica, con los resultados siguientes:

| $\epsilon$   | 60   | 65   | 70   | 75   | 78,5 |
|--|------|------|------|------|------|
| $k \times 10^4 \text{ (L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$ | 0,85 | 2,80 | 4,86 | 7,40 | 9,30 |

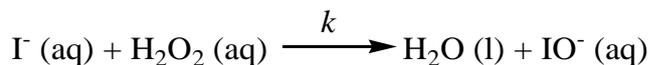
Calcular la distancia  $r_{\text{AB}}$ .

### EJERCICIOS COMPLEMENTARIOS

45- Se sabe que un ion de número de carga +1 participa en el complejo activado de una reacción transcurre en disolución acuosa a  $25^\circ\text{C}$ . Deduzca el número de carga del otro ion a partir de los siguientes datos.

|         |       |        |        |       |        |       |
|---------|-------|--------|--------|-------|--------|-------|
| $I$     | 0,005 | 0,010  | 0,015  | 0,020 | 0,025  | 0,030 |
| $k/k_0$ | 0,484 | 0,3565 | 0,2914 | 0,24  | 0,2039 | 0,177 |

46-. La constante de velocidad de la reacción



Varia levemente con la fuerza iónica, aunque la ley límite de Debye-Huckel no predice este efecto. Utilice los siguientes datos a 25°C para hallar la relación entre  $\log k$  y la fuerza iónica:

|               |        |        |        |        |
|---------------|--------|--------|--------|--------|
| I (mol/kg)    | 0,0207 | 0,0525 | 0,0925 | 0,1575 |
| k (L/mol min) | 0,663  | 0,670  | 0,679  | 0,694  |

Calcule el valor límite de  $k$  para una fuerza iónica cero. ¿Qué sugiere este resultado acerca de la relación entre  $\log k$  y la I en una molécula neutra en solución electrolítica?

47- En un estudio de una reacción bimolecular en solución acuosa se midió la  $k$  de segundo orden a 25°C y a distintas I y se volcaron los resultados en la siguiente tabla. Se sabe que en el paso limitante de velocidad participa un ion de carga única. ¿Cuál es la carga del otro ion?

|             |        |        |        |        |         |
|-------------|--------|--------|--------|--------|---------|
| I           | 0,0025 | 0,0037 | 0,0045 | 0,0065 | 0,00855 |
| k (L/mol s) | 1,05   | 1,12   | 1,16   | 1,18   | 1,26    |

48- M. Cyfert y col. (Int. J. Chem. Kinet. 28 (1996) 103, estudiaron la oxidación del tris (1,10-fenantrolina) hierro II por acción de peryodato en solución acuosa, una reacción autocatalítica. Para evaluar el efecto salino, se midieron las constantes de velocidad a distintas concentraciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en exceso de concentración de reactivos e informaron los siguientes datos:

|  |       |       |       |       |       |        |       |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ (mol/kg)        | 0,2   | 0,15  | 0,1   | 0,05  | 0,025 | 0,0125 | 0,005 |
| k (L <sup>1/2</sup> /mol <sup>1/2</sup> s) | 0,462 | 0,430 | 0,390 | 0,321 | 0,283 | 0,252  | 0,224 |

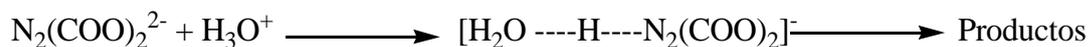
¿Qué podemos inferir acerca de la carga del complejo activado del paso limitante de velocidad?

49- El estudio de las condiciones que optimizan la asociación de proteínas en solución sirve de guía para el diseño de protocolos de formación de cristales. Es importante caracterizar la dimerización de proteínas, pues es el paso limitante de la velocidad de crecimiento de los cristales de las proteínas. Consideremos la variación de la fuerza iónica sobre la constante de velocidad de dimerización en solución acuosa de una proteína catiónica "P":

|         |        |        |        |        |        |        |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| I       | 0,0100 | 0,0150 | 0,0200 | 0,0250 | 0,0300 | 0,0350 |
| $k/k_0$ | 8,10   | 13,30  | 20,50  | 27,80  | 38,10  | 52,00  |

¿Qué podemos deducir acerca de la carga de P?

50- Calcular  $r_{A_B}$  para la siguiente reacción a 25°C:



| Dioxano/Agua (v/v) | $\epsilon$ | $k \times 10^{-10}$ |
|--------------------|------------|---------------------|
| 0:100              | 78,5       | 2,188               |
| 10:90              | 69,5       | 3,981               |
| 20:80              | 60,5       | 7,762               |
| 30:70              | 52,1       | 16,60               |
| 40:60              | 43,1       | 43,65               |
| 50:50              | 34,6       | 158,5               |
| 60:40              | 26,2       | 891,3               |

## MECANISMOS DE CATÁLISIS HOMOGÉNEA

51- Los siguientes valores de  $K_a$  fueron obtenidos en agua a 25 °C para algunos ácidos bencenoselénicos sustituidos:

| X   | $\sigma$ | $K_a \times 10^5$ |
|---|----------|-------------------|
| H   | 0        | 1,6               |
| <i>p</i> -MeO                             | -0,27    | 0,89              |
| <i>m</i> -MeO                             | 0,12     | 2,2               |
| <i>m</i> -Cl                              | 0,37     | 3,5               |
| <i>p</i> -Br                              | 0,23     | 3,2               |
| <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O | ?        | 1,3               |
| <i>p</i> -NO <sub>2</sub>                 | 0,78     | ?                 |

- Calcular la constante de reacción  $\rho$ .
- Calcular la constante de acidez del ácido *p*-nitrobencenoselénico.
- Calcular la constante de sustituyente de *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O.

52- Hammett compiló los datos siguientes para la hidrólisis alcalina de ésteres etílicos en etanol 85% a 25°C.

| Acido de etil ester      | $k \times 10^4$ L/mol s | $pK_a$ ‡ |
|--------------------------|-------------------------|----------|
| Benzoico                 | 5,50                    | 4,21     |
| <i>p</i> -aminobenzoico  | 0,127                   | 4,92     |
| <i>p</i> -metoxibenzoico | 1,15                    | 4,47     |
| <i>p</i> -clorobenzoico  | 23,7                    | 3,99     |
| <i>p</i> -nitrobenzoico  | 720                     | 3,44     |
| <i>m</i> -clorobenzoico  | 47,7                    | 3,83     |
| <i>m</i> -nitrobenzoico  | 429                     | 3,45     |
| Acetico                  | 69,5                    | 4,76     |
| Isobutirico              | 8,01                    | 4,85     |

(‡) Constante de acidez para la ionización de ácidos benzoicos sustituidos en agua a 25°C.

- Usando una de las ecuaciones de Hammett, calcule las *constantes de los sustituyentes* ( $\sigma$ ) de los compuestos aromáticos dados en la Tabla.
- Determine la *constante de la reacción* ( $\rho$ ) de hidrólisis de los ésteres etílicos de los ácidos benzoicos referidos.

53- Usando la relación de Hammett, calcule la relación entre las constantes de velocidad de los siguientes pares de reacciones:

- Hidrólisis alcalina en acetona al 60% de *p*-clorbenzoato de metilo y *p*-nitrobenzoato de metilo
- Hidrólisis ácida de *p*-nitrobenzoato de etilo y *p*-toluato de etilo en etanol al 60%.

Datos:

- a)  $\rho = 2,46$                        $\sigma_{p-Cl} = 0,23$                        $\sigma_{p-NO_2} = 0,78$   
 b)  $\rho = 0,144$                        $\sigma_{p-NO_2} = 0,78$                        $\sigma_{p-OCH_3} = -0,27$

54- La hidrólisis de una determinada sustancia está catalizada por  $H^+$  de modo que la constante de velocidad en términos de  $[H^+]$  viene dada por  $k(s^{-1}) = k_0 + 4,7 \times 10^{-2} [H^+]$  (mol/L). Cuando dicha sustancia se disuelve en ausencia de ácidos su constante de velocidad es  $k = 3 \times 10^{-5} s^{-1}$ , mientras que cuando se disuelve en un ácido HA de concentración  $1 \times 10^{-3}$  mol/L la constante de velocidad es  $k = 6,2 \times 10^{-5} s^{-1}$ . Calcule el  $pK_a$  del ácido HA.

**55-** Una muestra de glucosa se descompone en una solución que contiene ácido acético 0,05 M. La constante de velocidad de descomposición es  $0,008 \text{ h}^{-1}$ . En ausencia de ácidos la constante de velocidad tiene un valor de  $0,001 \text{ h}^{-1}$ . Calcule el coeficiente catalítico  $k_{H^+}$  teniendo en cuenta que el  $pK_a$  del ácido acético es 4,8.

**56-** Usando los datos obtenidos por Khan (1984), para el efecto del pH sobre la constante de velocidad para una hidrólisis alcalina de una nueva droga que se presentan a continuación, obtener el valor de  $k_{OH^-}$ .

|                       |        |        |      |        |        |        |       |       |       |
|-----------------------|--------|--------|------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| pH                    | 8,39   | 8,51   | 8,84 | 8,88   | 9,13   | 9,36   | 9,68  | 9,89  | 10,08 |
| $k_{obs} \times 10^3$ | 0,1514 | 0,1750 | 0,33 | 0,3124 | 0,6510 | 0,9310 | 2,059 | 2,633 | 4,057 |

**57-** En presencia de ácido monocloroacético, la yodación de acetona se cataliza principalmente por los iones hidronio y  $CH_2Cl-COOH$  no disociado:

$$k = k_{H^+} [H^+] + k_{CH_2Cl-COOH} [CH_2Cl-COOH] \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La constante de disociación del ácido es  $1,55 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , y las siguientes constantes de velocidad ( $k$ ) se obtuvieron a diversas concentraciones totales,  $C_{A0}$ , de ácido:

|                                |      |      |      |      |      |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|
| $C_{A0} \text{ mol L}^{-1}$    | 0,05 | 0,1  | 0,20 | 0,50 | 1,00 |
| $k \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ | 7,67 | 12,7 | 19,8 | 39,7 | 66,8 |

Determine las constantes  $k_{H^+}$  y  $k_{CH_2Cl-COOH}$ .

**58-** Los datos de una hidrólisis de un sulfato de amina se encuentran en la siguiente tabla:

| pH        | 3,78     | 2,85     | 3,78     | 4,78     | 5,81     | 7,05     | 3,78     | 3,78     |
|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| T (°C)    | 50       | 60       | 60       | 60       | 60       | 60       | 70       | 80       |
| $c/c_0$ % | t (días) |
| 99        | 13       | 27       | 6        | 1        | 0,2      | 0,8      | 3        | 2        |
| 95        | 68       | 138      | 34       | 5        | 1,0      | 3,6      | 16       | 10       |
| 91        | 139      | 282      | 69       | 11       | 2,1      | 7,4      | 33       | 20       |
| 85        | 214      | 436      | 106      | 17       | 3,2      | 11,4     | 51,4     | 31       |
| 80        | 295      | 600      | 146      | 23       | 4,4      | 15,7     | 70,6     | 43       |
| 75        | 380      | 771      | 189      | 30       | 5,7      | 20       | 91       | 55       |

Las valoraciones son realizadas en la experiencia entre 50 y 80°C siguiendo una relación lineal de  $\text{Log } c/c_0$  en función de  $t$ .

- a- calcule las constantes de velocidad de reacción a 60°C para cada pH.
- b- Graficar  $\text{Log } k$  en función del pH, encuentre el pH de máxima estabilidad.
- c- Calcular la  $k$  para las diferentes temperaturas. Con estos datos calcular la  $E_a$ .
- d- Cómo influirá la fuerza iónica en esta reacción?
- e- ¿En cuál de los siguientes solventes será más estable la droga a 20°C: agua  $\epsilon=80,37$ , propilenglicol/agua 30/60%  $\epsilon=75,25$  o Tween 20/agua 45,25/55,75  $\epsilon=39,2$ ?

**59-** La hidrólisis de un compuesto de quinazolina en solución tamponada a diferentes pH y a 60°C, fue estudiada. Con los datos de la tabla calcular la constante de velocidad de reacción para cada pH, sabiendo que es una reacción de primer orden. Encuentre la zona de pH de máxima estabilidad.

| pH 3,06  |     | 4,99     |     | 6,92     |     | 9,0      |     |
|----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|
| t (días) | C % |
| 0        | 100 | 0        | 100 | 0        | 100 | 0        | 100 |
| 11       | 98  | 2        | 95  | 2        | 95  | 6        | 90  |
| 20       | 96  | 6        | 75  | 4        | 84  | 8        | 82  |
| 28       | 94  | 11       | 62  | 6        | 65  | 14       | 75  |
| 32       | 91  | 16       | 48  | 11       | 49  | 29       | 65  |
| 43       | 90  | 20       | 38  | 14       | 38  | 40       | 56  |
| 52       | 88  | 28       | 28  | 18       | 27  | 43       | 51  |

## EJERCICIOS COMPLEMENTARIOS

**60-** Una muestra de glucosa fue descompuesta a 140 °C en una solución que contenía 0,030M de HCl. La  $k = 0,0080 \text{ hr}^{-1}$ . Si la constante de velocidad espontánea  $k_0$  fue de  $0,0010 \text{ hr}^{-1}$ , calcule el coeficiente catalítico  $k_H$ . Donde  $k_{OH}$  es despreciable.

**61-** La mutarrotación de la glucosa es catalizada por ácidos y bases y es de primer orden respecto a la glucosa. Cuando el ácido perclórico es usado como catalizador, la concentración de iones hidrógeno puede ser considerado igual a la concentración de ácido perclórico. En la siguiente tabla se dan valores de concentración de ácido perclórico ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) y los valores de las constantes de velocidad ( $\text{min}^{-1}$ ) obtenidos:

|                               |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $[\text{HClO}_4] \times 10^3$ | 1,00 | 4,8  | 9,9  | 19,2 | 30   | 40   |
| $k_{\text{obs}} \times 10^4$  | 1,25 | 1,38 | 1,53 | 1,90 | 2,15 | 2,59 |

- Calcular los valores de la constante para la reacción sin catalizar y los valores de la constante catalítica.
- Calcular el valor de la constante de velocidad cuando la concentración de ácido perclórico es  $5 \times 10^{-2}$  M.

### CINÉTICA ENZIMÁTICA

**62-** Los siguientes datos se obtuvieron para la hidrólisis de ATP catalizada por miosina a 25°C y pH 7.

|                                  |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $[\text{ATP}] \times 10^5$ mol/L | 7,5   | 12,5  | 20    | 32,5  | 62,5  | 155   | 320   |
| $v \times 10^6$ mol/L s          | 0,067 | 0,095 | 0,119 | 0,149 | 0,185 | 0,191 | 0,195 |

Calcular la constante  $K_M$ .

**63-** Que relación numérica existe entre  $K_M$  y  $[\text{S}]$  cuando una reacción catalizada enzimáticamente alcanza el 80% de la  $V_{\text{max}}$ ?

**64-** 100  $\mu\text{g}$  de una enzima a 25°C descomponen en 10 minutos el 1% de un sustrato 0,1M. La misma cantidad de enzima, en un minuto, descompone el 5% de sustrato 0,001M. Calcular  $K_M$ ,  $V_{\text{max}}$  y la actividad específica de la enzima.

**65-** Una enzima con un  $K_M$  de  $2,6 \times 10^{-3}$  M se ensayó con una concentración inicial de sustrato de 0,3 M. La velocidad observada fue de  $5,9 \times 10^{-5}$  M  $\text{min}^{-1}$ . Si la concentración inicial de sustrato fuera  $2 \times 10^{-5}$  M, ¿Cuál será la concentración de producto después de (a) 5 minutos, (b) 10 minutos?

**66-** Una enzima fue ensayada con una concentración inicial de sustrato de  $2 \times 10^{-5}$  M. En 6 minutos, la mitad del sustrato había reaccionado. La  $K_M$  para el sustrato es  $5 \times 10^{-3}$  M.

Calcular la  $k$  (cinética de primer orden), la  $V_{\max}$  y la concentración de producto obtenido en 15 minutos.

**67-** La enzima isocitrato liasa, presente en *Escherichia coli*, cuando crece anaeróbicamente con acetato como única fuente cataliza la escisión de L-isocianato en glioxilato y succinato. La actividad de la enzima se puede medir siguiendo la producción de glioxilato a pH 6,8 y 30°C. Se obtuvieron los siguientes datos de velocidad inicial de la reacción, catalizada por una concentración fija de isocitrato liasa, en un determinado margen de concentraciones de isocitrato.

Calcular el valor de  $K_M$ , bajo esas condiciones de ensayo.

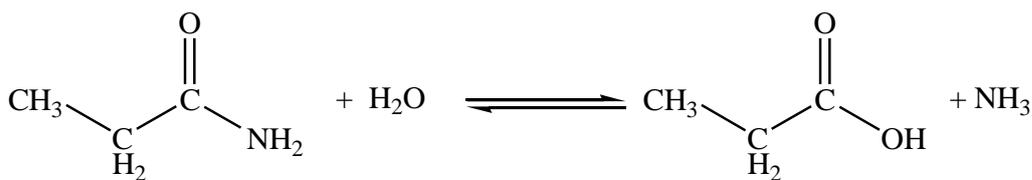
| [S] x 10 <sup>5</sup><br>mol/L | Vo x 10 <sup>9</sup><br>(mol/L.min) |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| 1,80                           | 4,08                                |
| 2,40                           | 4,64                                |
| 3,00                           | 5,10                                |
| 4,00                           | 5,62                                |
| 10,0                           | 6,90                                |

**68-** Se encontró que los iones  $Ca^{2+}$  inhibían la actividad de una enzima que requiere  $Mg^{2+}$ . Cuando se llevaron a cabo estudios de velocidad inicial a 293K y pH 7 usando un margen de concentraciones de iones  $Mg^{2+}$ , en presencia de diferentes concentraciones fijas de  $Ca^{2+}$  se obtuvieron los resultados indicados en la siguiente tabla.

¿Qué tipo de inhibición llevan a cabo los iones  $Ca^{2+}$ ? Calcular el valor de  $K_i$  para  $Ca^{2+}$  y compararlo con la constante de disociación del complejo  $Mg^{2+}$ -Enzima, que bajo las condiciones del experimento era  $4,2 \times 10^{-4}$  M.

| Concentración del inhibidor $Ca^{2+}$ (mol/L) | 0                     | $2 \times 10^{-5}$    | $4 \times 10^{-5}$    | $5,3 \times 10^{-5}$  | $[Mg^{2+}]$ (mol/L)   |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Velocidades iniciales                         | $2,04 \times 10^{-5}$ | $9,26 \times 10^{-6}$ | $5,99 \times 10^{-6}$ | $4,89 \times 10^{-6}$ | $3,30 \times 10^{-4}$ |
|   | $2,57 \times 10^{-5}$ | $1,27 \times 10^{-5}$ | $8,47 \times 10^{-6}$ | $7,05 \times 10^{-6}$ | $5,00 \times 10^{-4}$ |
|   | $3,33 \times 10^{-5}$ | $2,00 \times 10^{-5}$ | $1,43 \times 10^{-5}$ | $1,23 \times 10^{-5}$ | $1,00 \times 10^{-3}$ |
|   | $4,00 \times 10^{-5}$ | $2,86 \times 10^{-5}$ | $2,22 \times 10^{-5}$ | $1,97 \times 10^{-5}$ | $2,00 \times 10^{-3}$ |

**69-** *Pseudomona Aureginosa* cultivado en medio acetato posee una enzima que puede hidrolizar propionamida:



Los estudios de velocidad inicial, en los que se midió la producción de  $\text{NH}_3$  a partir de la propionamida a pH 7,2 y  $37^\circ\text{C}$ , demostraron que la urea inhibe esta reacción enzimáticamente. En uno de los experimentos en los que se examinaron los efectos de concentraciones diferentes de urea sobre un margen de concentraciones de propionamida se obtuvieron los resultados dados en la siguiente tabla.

Determinar el valor aparente de  $K_M$  de la reacción no inhibida ¿Actúa la urea como inhibidor competitivo, no competitivo o incompetitivo de la reacción?

| Velocidades Iniciales                               |   |                       |                       |                       |                       |
|---|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| moles de $\text{NH}_3$ liberados/min.mg de proteína |   |                       |                       |                       |                       |
| [propionamida] M                                    | Concentración del inhibidor (Urea) en mol/L |                       |                       |                       |                       |
|   | 0   | $5,00 \times 10^{-4}$ | $1,00 \times 10^{-3}$ | $1,50 \times 10^{-3}$ | $2,00 \times 10^{-3}$ |
| $5,00 \times 10^{-3}$                               | $1,60 \times 10^{-4}$                       | $1,27 \times 10^{-4}$ | $1,11 \times 10^{-4}$ | $8,86 \times 10^{-5}$ | $7,60 \times 10^{-5}$ |
| $6,67 \times 10^{-3}$                               | $1,94 \times 10^{-4}$                       | $1,61 \times 10^{-4}$ | $1,40 \times 10^{-4}$ | $1,12 \times 10^{-4}$ | $9,50 \times 10^{-5}$ |
| $1,00 \times 10^{-2}$                               | $2,63 \times 10^{-4}$                       | $2,19 \times 10^{-4}$ | $1,83 \times 10^{-4}$ | $1,52 \times 10^{-4}$ | $1,28 \times 10^{-4}$ |
| $2,00 \times 10^{-2}$                               | $4,00 \times 10^{-4}$                       | $3,41 \times 10^{-4}$ | $2,79 \times 10^{-4}$ | $2,37 \times 10^{-4}$ | $1,88 \times 10^{-4}$ |
| $3,00 \times 10^{-2}$                               | $5,76 \times 10^{-4}$                       | $4,19 \times 10^{-4}$ | $4,00 \times 10^{-4}$ | $2,92 \times 10^{-4}$ | $2,77 \times 10^{-4}$ |

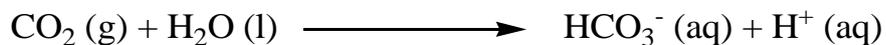
**70-** Al representar por el método de Lineweaver-Burk los datos obtenidos con una misma enzima se encontró que las rectas cortaban los ejes de coordenadas en los puntos indicados a continuación

|   | Sin inhibidor | Con inhibidor |
|---|---------------|---------------|
| Corte y $(\mu\text{mol}/\text{min})^{-1}$ | 0,2           | 0,2           |
| Corte x $(\text{mM})^{-1}$                | -2,0          | -0,5          |

Se pide: a) calcular  $K_M$  y  $v_{\text{max}}$  de la enzima en ausencia y presencia del I, b) de qué tipo de inhibición se trata, y c) en ausencia de inhibidor y con una  $[\text{S}] = 0,1 \text{ M}$ , ¿Qué cantidad de sustrato se habrá consumido al cabo de 4 min de reacción?

## EJERCICIOS COMPLEMENTARIOS

71- La enzima anhidrasa carbónica presente en los eritrocitos cataliza la hidratación del  $\text{CO}_2$  para generar el ion bicarbonato:



Los siguientes datos se obtuvieron de la reacción a pH 7,1 y T 273,5K y una concentración de enzima de 2,3  $\mu\text{mol/L}$ .

| $[\text{CO}_2]$ (mmol/L) | v (mmol/L s) |
|--------------------------|--------------|
| 1,25                     | 0,0278       |
| 2,5                      | 0,05         |
| 5                        | 0,0833       |
| 20                       | 0,167        |

Determine la eficacia catalítica.

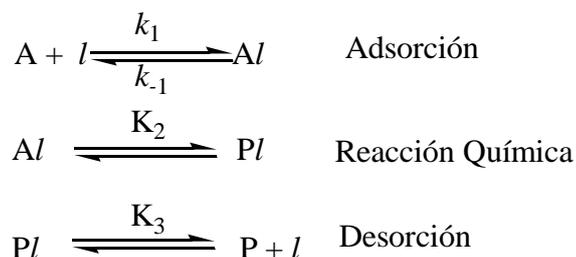
72- Una glutaminasa de hepatocito hidroliza distintas concentraciones de glutamina, en presencia o ausencia de dos inhibidores diferentes, obteniéndose los siguientes resultados:

| [S] (mM)   |              | 0,2  | 0,4  | 0,8  | 1,6  | 3,2  |
|--|--------------|------|------|------|------|------|
|  | [I]=0        | 1,67 | 2,86 | 4,44 | 6,15 | 7,62 |
| $v_o$ ( $\mu\text{mol} \times \text{min}^{-1}$ ) | [Ia]= 1,5 mM | 0,63 | 1,18 | 2,11 | 3,48 | 5,16 |
|  | [Ib]= 1,5 mM | 0,83 | 1,43 | 2,22 | 3,08 | 3,81 |

Calcular: a) en cada caso el tipo de inhibición existente, b) el valor de los correspondientes parámetros cinéticos ( $K_M$ ,  $K_i$ ,  $V_{\text{máx}}$ ).

## REACCIONES HETEROGÉNEAS

73- La adsorción de un compuesto A sobre un sólido transcurre siguiendo el mecanismo de tres etapas detallado a continuación:



Donde  $l$  corresponde a un sitio activo del sólido y P es el producto de reacción. Si la etapa controlante de la velocidad es la de adsorción, formule la expresión de velocidad de descomposición de A aplicando el tratamiento del pre-equilibrio.  $K_2$  y  $K_3$  corresponden a las constantes de equilibrio de la segunda y tercera etapa.

### **Bibliografía**

- *Química Física*. P. Atkins, J. de Paula, 8ª Edición, Ed. Panamericana, Madrid, **2008**.
- *Chemical Kinetics and Reactions Dynamics*. S.K. Upadhyay. Ed. Springer-Anamaya, N.Y., **2006**.
- *Physical Chemistry*. R.G. Mortimer. 2º Edition, Academic Press, California, **2000**.
- *Organic Reactions. Equilibria, Kinetics and Mechanism*. F. Ruff and I.G. Csizmadia. Elsevier, London, **1994**.
- *Fisicoquímica*. K.J. Laidler, J.H. Meiser. 1º Edición, Ed. Continental, México, **2003**.
- *Physical Pharmacy: Physical Chemical Principles in the Pharmaceutical Sciences*. A. Martin, P. Bustamante, A.H.C. Chun. Lea & Febiger, N.Y., **1993**.