

**Capítulo**

**19**

**Cinética de  
reacciones  
catalíticas**

## SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

- 19.9 Solución:** La velocidad de formación de producto en una reacción catalizada por enzimas, en sus instantes iniciales, viene dada por  $\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{[E]_0 + [S]_0 + K_M}$ . Si  $[S]_0 \gg K_M$  y  $[S]_0 \gg [E]_0$ , que es lo habitual,  $\frac{d[P]}{dt} \approx \frac{k_2[E]_0[S]_0}{[S]_0} = k_2[E]_0$ . El orden de reacción con respecto al sustrato es cero.

- 19.10 Solución:** La ecuación de velocidad viene dada por

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{[S]_0 + K_M}$$

por lo que es de orden 1 en  $[E]$  y puede ser de orden 0 en  $[S]$  si se cumple la condición  $[S] \gg K_M$ .

- 19.11 Solución:** Tomando la inversa de la velocidad de formación de producto, tras hacer la aproximación  $[E]_0 + [S]_0 \approx [S]_0$ , tenemos

$$\frac{1}{\frac{d[P]}{dt}} = \frac{1}{k_2[E]_0} + \frac{K_M}{k_2[E]_0} \cdot \frac{1}{[S]_0}$$

- 19.12 Solución:** La ecuación diferencial de velocidad para la formación de producto en una reacción catalizada por enzimas y en sus instantes iniciales viene dada por

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{[E]_0 + [S]_0 + K_M}$$

que en el caso de que se cumpla  $[S]_0 \ll [E]_0$  tenemos

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{[E]_0 + K_M}$$

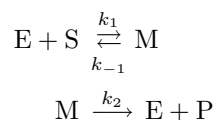
que es de primer orden en  $[S]_0$ .

- 19.13 Solución:** Ajustamos los datos a la ecuación

$$\frac{1}{\frac{d[P]}{dt}} = \frac{1}{k_2[E]_0} + \frac{K_M}{k_2[E]_0} \cdot \frac{1}{[S]_0}$$

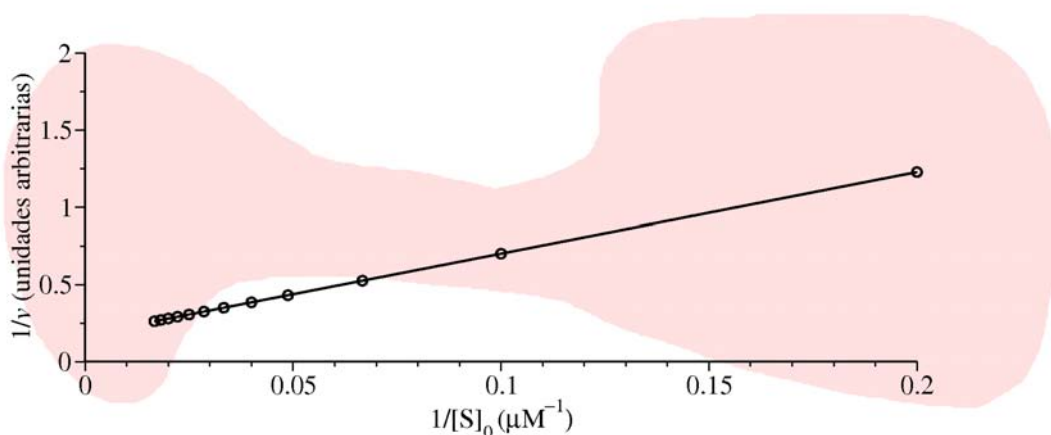
obteniendo la recta incluida en la Figura 19.1 que se ajusta a la expresión  $\frac{1}{\frac{d[P]}{dt}} = 0.17544 + 5.2632 \frac{1}{[S]_0}$ , de donde obtenemos los parámetros de Michaelis-Menten,  $v_{\text{máx}} = 5.6999$  y  $K_M = 29.99 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ .

- 19.14 Solución:** Si en el esquema de una reacción catalizada por enzimas,



suponemos que el equilibrio  $E + S \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ES$  está muy poco perturbado por la lentitud de la reacción de descomposición del complejo  $M$  para dar el producto de reacción, que es sinónimo de que  $k_2 \ll k_{-1}$ , la constante de disociación vendrá dada por

$$K = \frac{[E][S]}{[ES]}$$



**Figura 19.1** Representación gráfica de  $\frac{1}{\frac{d[P]}{dt}}$  frente a  $\frac{1}{[S]_0}$ .

Definimos la fracción de enzima  $[E]_{\text{rel}}$  que está en la forma de complejo enzima-sustrato,

$$[E]_{\text{rel}} = \frac{[ES]}{[E] + [ES]} = \frac{1}{\frac{[E]}{[ES]} + 1} = \frac{[S]}{\underbrace{\frac{[E][S]}{[ES]}}_K + [S]} = \frac{[S]}{K + [S]}$$

Si denominamos  $v_{\text{máx}} = \left(\frac{d[P]}{dt}\right)_{\text{máx}}$  a la velocidad máxima de la formación de producto, cuando todo el enzima está en la forma de complejo enzima-sustrato, la velocidad en cualquier otro caso viene dada por

$$\frac{d[P]}{dt} = \left(\frac{d[P]}{dt}\right)_{\text{máx}} \cdot [E]_{\text{rel}} = \left(\frac{d[P]}{dt}\right)_{\text{máx}} \cdot \frac{[S]}{K + [S]}$$

**19.15 Solución:** Como

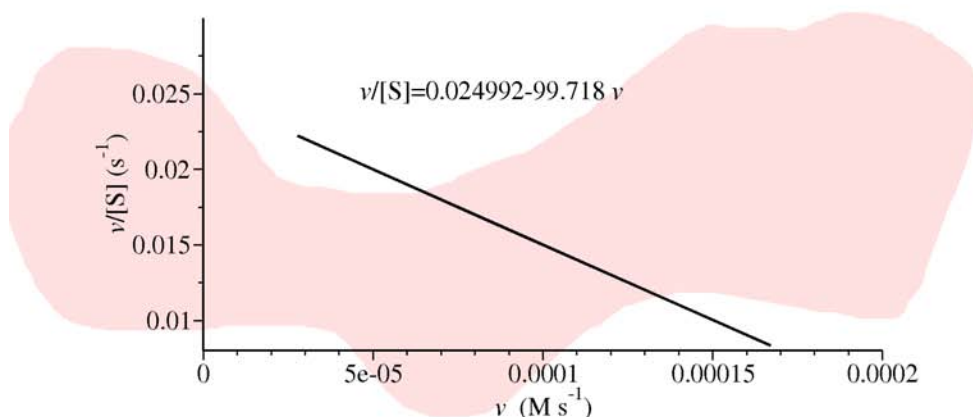
$$\frac{d[P]}{dt} = \left(\frac{d[P]}{dt}\right)_{\text{máx}} \cdot \frac{[S]}{K + [S]} = \frac{1}{2} \left(\frac{d[P]}{dt}\right)_{\text{máx}}$$

por tanto,

$$\frac{1}{2} = \frac{[S]}{K + [S]} \Rightarrow 2[S] = K + [S] \Rightarrow K = [S]$$

Como  $\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[S][E]}{K_M}$ , siendo  $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ , la constante de Michaelis-Menten. La velocidad máxima corresponde a que todo el enzima está en la forma de complejo enzima-sustrato con lo que  $\left(\frac{d[P]}{dt}\right)_{\text{máx}} = k_2[ES]$ . De forma que se cumple  $k_2[ES] = \frac{k_2[S][E]}{K_M} = \frac{k_2[S][ES]}{K_M}$ , ya que todo el enzima está en forma de complejo enzima-sustrato. De esta ecuación deducimos que  $K_M = [S]$ . Luego la constante  $K$  es la constante de Michaelis-Menten. Lo cual coincide con el hecho de que la constante de Michaelis-Menten, dada por  $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \approx \frac{k_{-1}}{k_1}$ , siempre que se cumpla  $k_2 \ll k_{-1}$ , que es la constante de equilibrio para la disociación del complejo enzima-sustrato.

**19.16 Solución:**  $K_M = \frac{1}{99.718} = 10 \text{ mM}$  y la velocidad máxima  $v_{\text{máx}} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$ .



**Figura 19.2** Representación gráfica de  $\frac{1}{v}$  frente a  $1/[S]$ .

**19.17 Solución:** En el caso en que  $S_0 \gg [E]_0$ , la velocidad de formación de producto viene dada por

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{[S]_0 + K_M}$$

y si además se cumple  $[S]_0 \gg K_M$  entonces

$$\left(\frac{d[P]}{dt}\right)_{\text{máx}} = k_2[E]_0$$

en cuyo caso  $k_2 = \frac{\left(\frac{d[P]}{dt}\right)_{\text{máx}}}{[E]_0}$ , que nos proporciona el número de moléculas de sustrato que se convierten en producto y hacen que la velocidad sea máxima. Para la reacción de  $\text{CO}_2$  catalizada por la enzima anhidrasa carbónica, la velocidad máxima era  $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$  y la concentración de enzima es  $[E]_0 = 2.3 \text{ nM}$ , con lo que

$$k_2 = \frac{2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M s}^{-1}}{3.2 \cdot 10^{-9} \text{ M}} = 7.81 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$$

**19.18 Solución:** En la Figura 19.3 se incluye la representación correspondiente al método de Lineweaver-Burk, obtenida representando  $1/v$  frente a  $1/[S]$ . Podemos observar que el punto de corte en el eje de ordenadas corresponde a la inversa de la velocidad máxima, mientras que los cortes con el eje de abscisas se corresponden con la inversa negativa de la constante de Michaelis y de una función de la constante de Michaelis,

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\text{máx}}} \left(1 + \frac{[I]}{K_{\text{ESI}}}\right) + \frac{K_S}{v_{\text{máx}}} \left(1 + \frac{[I]}{K_{\text{EI}}}\right) \cdot \frac{1}{[S]}$$

En la Figura 19.4 se incluye la representación correspondiente al método de Eadie-Hofstee, al haber representado  $\frac{v}{[S]}$  frente a  $v$ , para la ecuación correspondiente a la inclusión de inhibidor y sin él. Como

$$v = v_{\text{máx}} \frac{\frac{[S]}{K_S}}{1 + \frac{[S]}{K_S} + \frac{[I]}{K_{\text{EI}}} + \frac{[S][I]}{K_{\text{ESI}}K_S}}$$

podemos reagruparla del siguiente modo

$$v = v_{\text{máx}} \frac{\frac{[I]}{K_S}}{\frac{1}{[S]} + \frac{[I]}{K_S} + \frac{[I]}{[S]K_{EI}} + \frac{[I][I]}{K_{ESI}K_S}}$$

$$v \left[ \frac{1}{[S]} + \frac{1}{K_S} + \frac{[I]}{[S]K_{EI}} + \frac{[I]}{K_{ESI}K_S} \right] = \frac{v_{\text{máx}}}{K_S}$$

$$\frac{v}{[S]} = \frac{v_{\text{máx}}}{K_S \left( 1 + \frac{[I]}{K_{EI}} \right)} - \frac{1}{K_S} \left( 1 + \frac{[I]}{K_{ESI}} \right) v$$

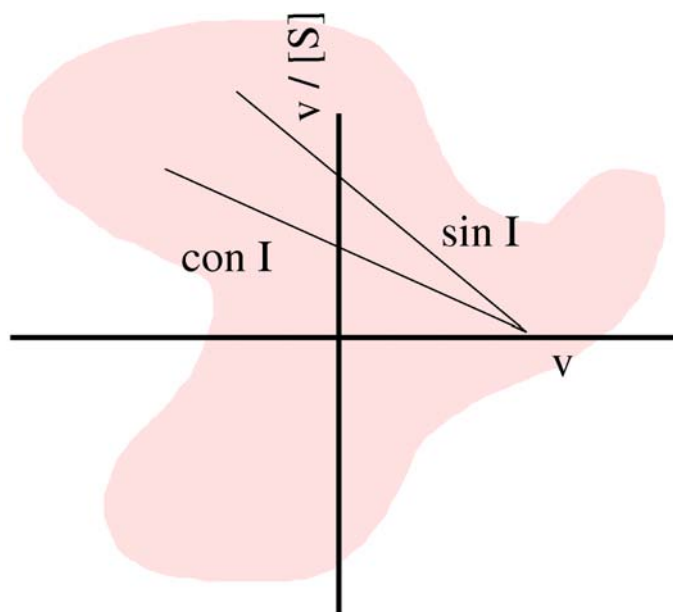
Si definimos la fracción de enzima que está en la forma ES,

$$[\text{ES}]_{\text{rel}} = \frac{[\text{ES}]}{[\text{E}][\text{S}]} = \frac{[\text{S}]}{K_S + [\text{S}]}$$

siendo  $K_S$  la constante de disociación del complejo enzima-sustrato. La velocidad máxima corresponde a la velocidad de formación de producto cuando todo el enzima se encuentra en la forma de complejo enzima-sustrato, ES. La velocidad en cualquier otra situación vendrá dada por

$$v = v_{\text{máx}}[\text{ES}]_{\text{rel}} = v_{\text{máx}} \frac{[\text{S}]}{K_S + [\text{S}]}$$

Cuando la velocidad satisface la relación  $v = \frac{v_{\text{máx}}}{2}$ , entonces  $K_S = [\text{S}]$  y ésta es la constante de Michaelis-Menten, que en este caso se puede igualar a la constante de disociación del complejo enzima-sustrato.



**Figura 19.3** Representación gráfica de  $\frac{v}{[S]}$  frente a  $v$ .

**19.19 Solución:** En la inhibición competitiva tenemos

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\text{máx}}} \left( 1 + \frac{[\text{I}]_0}{K_{ESI}} \right) + \frac{K_S}{v_{\text{máx}}} \left( 1 + \frac{[\text{I}]_0}{K_{EI}} \right) \cdot \frac{1}{[\text{S}]_0} \quad (19.1)$$

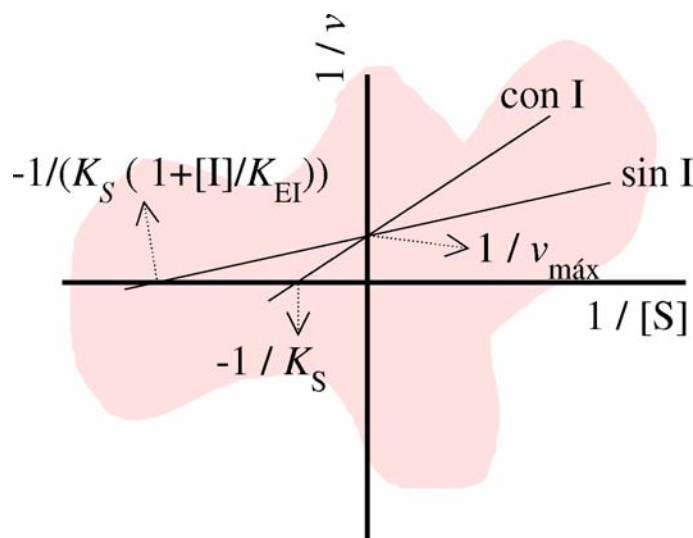


Figura 19.4 Representación gráfica de  $\frac{1}{v}$  frente a  $\frac{1}{[S]}$ .

mientras que la ecuación propuesta en el método de Lineweaver-Burk tenemos (véase el Problema 19.3),

$$\frac{1}{\frac{d[P]}{dt}} = \frac{[S]_0 + K_M}{v_{\text{máx}}[S]_0} = \frac{1}{v_{\text{máx}}} + \frac{K_M}{v_{\text{máx}}} \frac{1}{[S]_0}$$

Por tanto, para un complejo enzima-sustrato que no reacciona con el inhibidor, que podemos especificar con  $K_{\text{ESI}} = \infty$ , la Ecuación (19.1) queda en la forma

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\text{máx}}} + \frac{K_S}{v_{\text{máx}}} \left( 1 + \frac{[I]_0}{K_{\text{EI}}} \right) \cdot \frac{1}{[S]_0}$$

con lo que identificamos que  $v_{\text{máx}}$  es la misma, mientras que la constante de Michaelis, que en equilibrio es  $K_S$ , se ve modificada en el factor  $\left( 1 + \frac{[I]_0}{K_{\text{EI}}} \right)$  que es mayor que la unidad y, por tanto, en presencia de inhibidor la constante de Michaelis aumenta con la concentración de inhibidor.

**19.20 Solución:** Como la unión enzima-sustrato no afecta a la unión con el inhibidor, se cumple que  $K_{\text{ESI}} = K_{\text{EI}}$  y tenemos

$$\begin{aligned} \frac{1}{v} &= \frac{1}{v_{\text{máx}}} \left( 1 + \underbrace{\frac{[I]}{K_{\text{ESI}}}}_{K_{\text{EI}}} \right) + \frac{K_S}{v_{\text{máx}}} \left( 1 + \frac{[I]}{K_{\text{EI}}} \right) \cdot \frac{1}{[S]} \\ &= \frac{1}{v_{\text{máx}}} \left( 1 + \frac{[I]}{K_{\text{EI}}} \right) + \frac{K_S}{v_{\text{máx}}} \left( 1 + \frac{[I]}{K_{\text{EI}}} \right) \cdot \frac{1}{[S]} \end{aligned}$$

Se puede entender que  $K_M$  permanece inalterada, mientras que  $v_{\text{máx}}$  decrece en un factor  $\frac{1}{\left( 1 + \frac{[I]}{K_{\text{EI}}} \right)}$ .

**19.21 Solución:** En este caso la imposibilidad de combinación del enzima con el inhibidor se traduce en que

$K_{EI} = \infty$ , con lo que tenemos

$$\begin{aligned}\frac{1}{v} &= \frac{1}{v_{\text{máx}}} \left( 1 + \frac{[I]}{K_{EI}} \right) + \frac{K_S}{v_{\text{máx}}} \underbrace{\left( 1 + \frac{[I]}{K_{EI}} \right)}_{\infty} \cdot \frac{1}{[S]} \\ &= \frac{1}{v_{\text{máx}}} \left( 1 + \frac{[I]}{K_{EI}} \right) + \frac{K_S}{v_{\text{máx}}} \cdot \frac{1}{[S]}\end{aligned}$$

Vemos que con respecto a la inhibición competitiva cambian tanto  $v_{\text{máx}}$  como la constante de Michaelis.

**19.22 Solución:** Ajustando los datos a la ecuación, según el método de Lineweaver-Burk, sin presencia de inhibidor,

$$\frac{1}{\frac{d[P]}{dt}} = \frac{1}{k_2[E]_0} + \left[ \frac{K_M}{k_2[E]_0} \right] \cdot \frac{1}{[S]_0}$$

obtenemos la recta incluida en el Problema 19.3,  $\frac{1}{\frac{d[P]}{dt}} = 0.17544 + 5.2632 \frac{1}{[S]_0}$ , de donde derivamos

los parámetros de Michaelis-Menten,  $v_{\text{máx}} = 5,6999$  y  $K_M = 29,99 \cdot 10^{-6}$  M. En el caso de que la inhibición fuera competitiva tenemos

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\text{máx}}} + \frac{K_S}{v_{\text{máx}}} \left( 1 + \frac{[I]_0}{K_{EI}} \right) \cdot \frac{1}{[S]_0}$$

Un ajuste de los datos correspondientes a  $1/v$  frente a  $1/[S]_0$  da lugar a una línea recta, cuya gráfica se incluye en la Figura 19.5. De la ecuación  $1/v = 0.17544 + 9.78951/[S]_0$  obtenemos  $v_{\text{máx}} = 5.6999$  unidades arbitrarias y  $K_M = 5.5799 \cdot 10^{-5}$  M. Según la ecuación de la inhibición competitiva, obtenemos una constante enzima inhibidor,

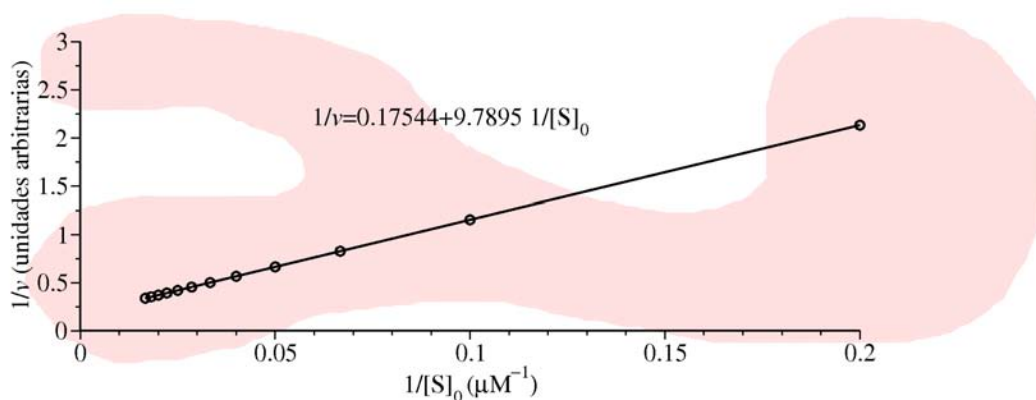
$$K_{EI} = \frac{[I]_0 K_M}{5.5799 \cdot 10^{-5} - K_M} = 2.90 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Vemos que los dos ajustes a líneas rectas, tanto el que corresponde a ausencia como en el que está presente el inhibidor, tienen la misma ordenada en el origen, lo que corrobora que la velocidad máxima no se ve alterada, lo que es característico de la inhibición competitiva. Tanto en la inhibición no competitiva como en la incompetitiva se modifica la ordenada en el origen y, por tanto, la velocidad máxima (además de que en la primera no se altera la constante de Michaelis y en la última sí).

**19.23 Solución:** Ajustando los datos a la ecuación, según el método de Lineweaver-Burk, sin presencia de inhibidor,

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\text{máx}}} + \left[ \frac{K_M}{v_{\text{máx}}} \right] \cdot \frac{1}{[S]}$$

obtenemos la recta incluida en la Figura 19.6 que se ajustan a la ecuación  $\frac{1}{v} = 0.17544 + 3.3158 \frac{1}{[S]_0}$ , de donde derivamos los parámetros de Michaelis-Menten,  $v_{\text{máx}} = 5.6999$  unidades arbitrarias y  $K_M = 1.89 \cdot 10^{-5}$  M. Si ajustamos los datos que corresponden a la inclusión de inhibidor, obtenemos la Figura 19.7 que se ajustan a la recta  $\frac{1}{v_{\text{máx}}} = 0.36491 + 6.8968 \frac{1}{[S]}$ , de donde obtenemos los parámetros de Michaelis-Menten,  $v_{\text{máx}} = 2.7404$  y  $K_M = 1.89 \cdot 10^{-5}$  M. Al comparar los valores obtenidos con los correspondientes a la reacción en ausencia de inhibidor, observamos que mientras que la constante de Michaelis no se ve alterada, la velocidad máxima si se ve modificada, en concreto reducida en un factor 2.08, con lo que se dan las características de una inhibición no competitiva. Una comprobación adicional nos permite obtener



**Figura 19.5** Representación gráfica de  $\frac{1}{v}$  frente a  $\frac{1}{[S]}$  para la inhibición competitiva.

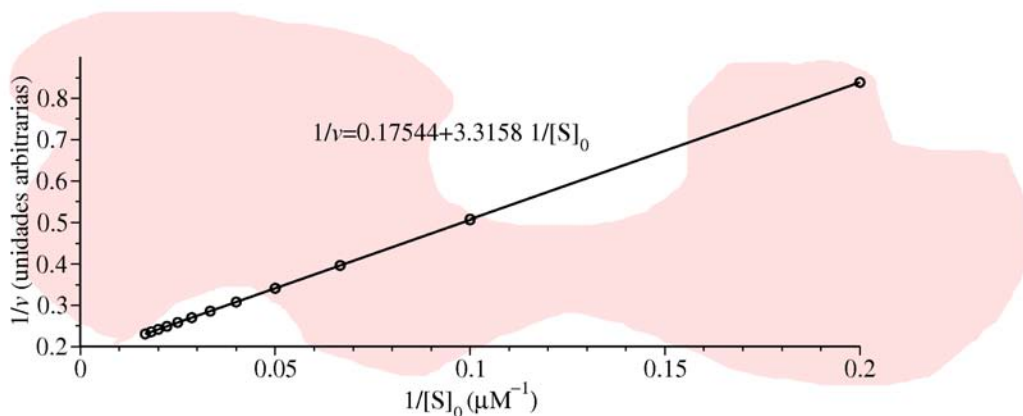
el valor de la constante de asociación enzima inhibidor, puesto que se debe cumplir

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\text{máx}}} \left( 1 + \frac{[I]}{K_{\text{ESI}}} \right) + \frac{K_{\text{S}}}{v_{\text{máx}}} \left( 1 + \frac{[I]}{K_{\text{EI}}} \right) \cdot \frac{1}{[S]}$$

por tanto, tenemos

$$\frac{1}{v_{\text{máx}}} \left( 1 + \frac{[I]}{K_{\text{EI}}} \right) = 0.36491$$

$$1 + \frac{[I]}{K_{\text{EI}}} = 0.36491 \cdot 5.6999 = 2.0799 \Rightarrow K_{\text{EI}} = 2.31 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$



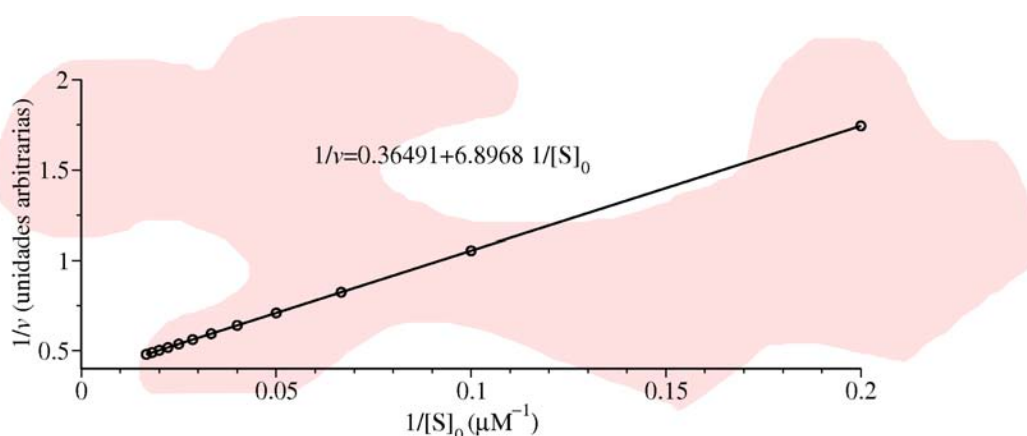
**Figura 19.6** Representación gráfica de  $\frac{1}{v}$  frente a  $\frac{1}{[S]}$  en ausencia de inhibidor.

**19.24 Solución:** La velocidad de reacción para el proceso no catalizado viene dada por

$$v_{\text{no catalizado}} = k_{\text{no catalizado}} [\text{O}][\text{O}_3]$$

Para el proceso catalizado, suponiendo la aproximación del estado estacionario que mantiene





**Figura 19.7** Representación gráfica de  $\frac{v}{[S]}$  frente a  $v$  en presencia de inhibidor.

constantes la concentración de los intermediarios Cl y ClO, tenemos

$$[I]_{\text{total}} = [\text{Cl}] + [\text{ClO}]$$

y la expresión de la velocidad diferencial para [Cl] es

$$\frac{d[\text{Cl}]}{dt} = -k_1[\text{Cl}][\text{O}_3] + k_2[\text{ClO}][\text{O}] = 0$$

$$k_1[\text{Cl}][\text{O}_3] = k_2[\text{ClO}][\text{O}]$$

$$[\text{ClO}] = \frac{k_1[\text{Cl}][\text{O}_3]}{k_2[\text{O}]}$$

con lo que tenemos

$$[\text{Cl}] = \frac{k_2[I]_{\text{total}}[\text{O}]}{k_1[\text{O}_3] + k_2[\text{O}]}$$

y la velocidad para el proceso catalizado es

$$v_{\text{catalizado}} = \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_1[\text{Cl}][\text{O}_3] = \frac{k_1 k_2 [\text{O}_3][\text{O}][I]_{\text{total}}}{k_1[\text{O}_3] + k_2[\text{O}]}$$

La relación entre las velocidades de la reacción catalizada y la no catalizada viene dada por

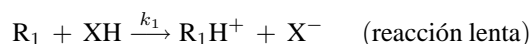
$$\begin{aligned} \frac{\left(-\frac{d[\text{O}_3]}{dt}\right)_{\text{catalizada}}}{\left(-\frac{d[\text{O}_3]}{dt}\right)_{\text{no catalizada}}} &= \frac{\frac{k_1 k_2 [\text{O}_3][\text{O}][I]_{\text{total}}}{k_2[\text{O}] + k_1[\text{O}_3]}}{k_{\text{nc}}[\text{O}_3][\text{O}]} = \frac{k_1 k_2 [I]_{\text{total}}}{k_{\text{nc}}(k_2[\text{O}] + k_1[\text{O}_3])} \\ &= \frac{k_1 k_2 [I]_{\text{total}}}{k_{\text{nc}}(k_2[\text{O}] + k_1[\text{O}_3])} \quad (19.2) \end{aligned}$$

Como las constantes de velocidad de las reacciones implicadas en el proceso catalizado satisfacen la relación  $k_1 \approx k_2$ , en el caso de que  $[\text{O}_3] \gg [\text{O}]$  se cumple que  $k_1[\text{O}_3] \gg k_2[\text{O}]$ , entonces podemos simplificar la Ecuación (19.2) para tener

$$\frac{\left(-\frac{d[\text{O}_3]}{dt}\right)_{\text{catalizada}}}{\left(-\frac{d[\text{O}_3]}{dt}\right)_{\text{no catalizada}}} = \frac{k_2 [I]_{\text{total}}}{k_{\text{nc}}[\text{O}_3]} \approx 10^5 \cdot \frac{[I]_{\text{total}}}{[\text{O}_3]} \approx 10^2$$

suponiendo que  $[\text{O}_3] \approx 10^3 \cdot ([\text{Cl}] + [\text{ClO}])$ , que en la estratosfera es un valor razonable.

**19.25 Solución:** El esquema de reacción responde a

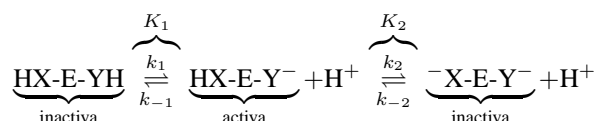


con lo que la velocidad de reacción viene dada por

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[R_1][XH]$$

Caso de haber más de un ácido tendríamos una ecuación para cada uno de ellos.

**19.26 Solución:** El esquema de reacción viene dado por



El pH condiciona la concentración de la forma activa, por lo que la velocidad vendrá en función de la fracción presente en forma activa. Así

$$\left( \frac{d[HX-E-Y^-]}{dt} \right)_{\text{activa}} = \left( \frac{d[HX-E-Y^-]}{dt} \right)_{\text{máx}} \frac{[HX-E-Y^-]}{[HX-E-YH] + [HX-E-Y^-] + [X-E-Y^-]}$$

donde  $\left( \frac{d[HX-E-Y^-]}{dt} \right)_{\text{máx}}$  es la velocidad de la reacción si el enzima está presente solo en forma activa. Haciendo uso de las constantes de equilibrio  $K_1 = \frac{[HX-E-Y^-][H^+]}{[HX-E-YH]}$  y  $K_2 = \frac{[X-E-Y^-][H^+]}{[HX-E-Y^-]}$  tenemos

$$\begin{aligned} \left( \frac{d[HX-E-Y^-]}{dt} \right)_{\text{activa}} &= \left( \frac{d[HX-E-Y^-]}{dt} \right)_{\text{máx}} \frac{[HX-E-Y^-]}{\frac{[HX-E-Y^-][H^+]}{K_1} + [HX-E-Y^-] + \frac{K_2[X-E-Y^-]}{[H^+]}} \\ &= \left( \frac{d[HX-E-Y^-]}{dt} \right)_{\text{máx}} \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H^+]}} \end{aligned}$$

**19.27 Solución:** La dependencia de la velocidad con el pH en el caso de una reacción catalizada por un enzima que contiene dos grupos ionizables viene dada por

$$\left( \frac{d[HX-E-Y^-]}{dt} \right)_{\text{activa}} = \left( \frac{d[HX-E-Y^-]}{dt} \right)_{\text{máx}} \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H^+]}}$$

Por tanto,

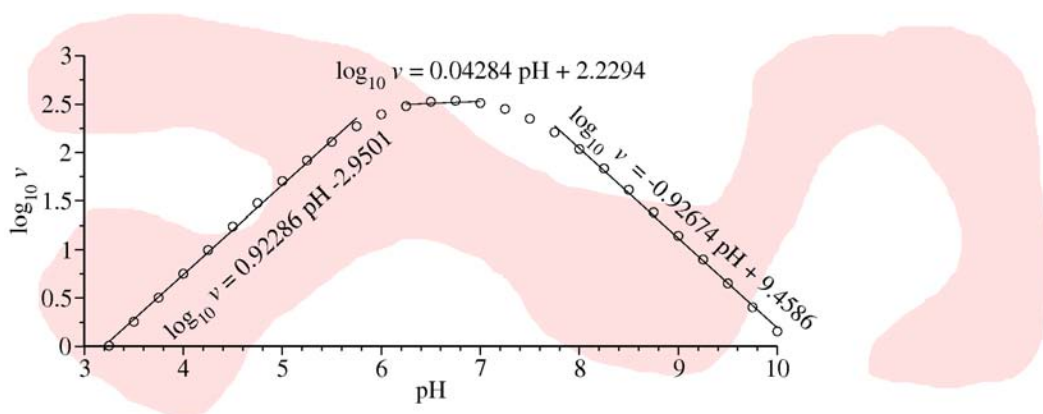
$$\begin{aligned} \log \left( \frac{d[HX-E-Y^-]}{dt} \right)_{\text{activa}} &= \log_{10} \left( \frac{d[HX-E-Y^-]}{dt} \right)_{\text{máx}} - \log \left\{ 1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H^+]} \right\} \\ &\propto -\log[H^+] = \text{pH} \quad \text{si } [H^+] \gg K_1 \\ &\propto -\log(1) = 0 \quad \text{si } K_2 \ll [H^+] \ll K_1 \\ &\propto -\log \frac{1}{[H^+]} = -\text{pH} \quad \text{si } [H^+] \ll K_2 \end{aligned}$$

**19.28 Solución:** La representación gráfica de los datos del problema en la forma de  $\log v$  en función del pH proporciona una parábola que indica que hay dos grupos ionizables implicados en la actividad catalítica. Procedemos al ajuste a líneas rectas de los puntos de la parte creciente de la curva y los datos están recogidos en la Tabla 19.1. Podemos observar cómo cuando incluimos 12

puntos ya la pendiente de la recta deja de superar el valor 0.9, por lo que escogemos la recta correspondiente al ajuste de los 11 primeros puntos como representativa de este tramo. Del mismo modo la recta correspondiente al tramo decreciente de la curva encuentra su ajuste óptimo en el ajuste incluyendo los 8 últimos puntos, desde  $\text{pH} \geq 8$  cuya ecuación es  $\log v = 0.9267 \text{ pH} - 9.4581$ . El tramo correspondiente al máximo de la gráfica se ajusta bien a una línea recta cuando consideramos 4 puntos, para los que el  $\text{pH} \leq 6.25$  obteniendo la recta  $\log v = 0.04284 \text{ pH} - 2.2294$ . En la Figura 19.8 se representan los tres tramos a los que nos hemos referido. Procedemos ahora a resolver el punto de intersección de la recta del tramo creciente y pendiente  $\approx 1$  con la recta paralela al eje pH obteniendo el punto de intersección para  $\text{pH} = 5.88$ . Del mismo modo el punto de intersección de la recta paralela al eje pH con la línea correspondiente al tramo decreciente tiene lugar en  $\text{pH} = 7.45$ . De esta forma hemos obtenido los dos  $\text{p}K$  de las dos ionizaciones del catalizador,  $\text{p}K_1 = 5.88$  y  $\text{p}K_2 = 7.45$ .

**Tabla 19.1** Ajuste lineal  $\log v$  en función de pH.

Puntos	Ecuación ajustada	Puntos	Ecuación ajustada
2	$0.9968 \text{ pH} - 3.2342$	8	$0.9742 \text{ pH} - 3.1523$
3	$0.9958 \text{ pH} - 3.2309$	9	$0.9624 \text{ pH} - 3.0415$
4	$0.9940 \text{ pH} - 3.2250$	10	$0.9456 \text{ pH} - 3.0415$
5	$0.9915 \text{ pH} - 3.2162$	11	$0.9228 \text{ pH} - 2.9501$
6	$0.9878 \text{ pH} - 3.2031$	12	$0.8933 \text{ pH} - 3.8294$
7	$0.9823 \text{ pH} - 3.1828$	13	$0.8571 \text{ pH} - 3.6787$



**Figura 19.8** Representación gráfica de  $\log_{10} v = a \text{ pH} + b$ .

**19.29 Solución:** A partir de los  $\text{p}K$  a las dos temperaturas tenemos:  $\log_{10} \left( \frac{K_{305}}{K_{298}} \right) = 5.88 - 5.81 = 0.07$ . Aplicando la ecuación de vant'Hoff tenemos:  $\Delta H^\circ = -\frac{R \cdot 2.303 \cdot 0.07}{\left( \frac{1}{305} - \frac{1}{298} \right)} = -\frac{R \cdot 2.303 \cdot 0.07}{-7.7016 \cdot 10^{-5}} = 17403.92 \text{ J mol}^{-1} = \frac{17403.92 \cdot 0.24 \text{ cal}}{10^3 \text{ J}} = 4.176 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Según el  $\text{p}K$  se aproxima bastante más al grupo carboxilo que al fenólico al que tampoco se acerca el valor de la entalpía de

ionización.

**19.30 Solución:** El proceso viene descrito por  $R_1 + R_2$  (adsorbido)  $\longrightarrow$   $P_1$  y la velocidad de reacción vendrá dada por  $\frac{d[P_1]}{dt} = K P_{R_1} \theta_{R_2}$ , siendo  $\theta = \frac{K P_{R_2}}{K P_{R_2} + 1}$ .

**19.31 Solución:** El proceso viene descrito por  $R_1$  (adsorbido) +  $R_2$  (adsorbido)  $\longrightarrow$   $P_1$  y la velocidad de reacción vendrá dada por  $\frac{d[P_1]}{dt} = k \theta_{R_1} \theta_{R_2}$ , siendo  $\theta_i = \frac{K P_i}{K P_i + 1}$ .

**19.32 Solución:** La velocidad de adsorción viene dada por:  $\frac{dR_1}{dt} = k_a P_{R_1} [S_t(1 - \theta)]^2 - k_d [S_t \theta]^2$ ; donde  $S_t$  es el número de sitios totales (ocupados + libres). En el equilibrio tenemos  $(k_a P_{R_1})(1 - \theta)^2 = k_d \theta^2$ ; despejando la fracción de superficie cubierta tenemos

$$\theta = \frac{[k_a P_{R_1}]^{\frac{1}{2}}}{\left\{ [k_a P_{R_1}]^{\frac{1}{2}} + k_d^{\frac{1}{2}} \right\}} = \frac{[K P_{R_1}]^{\frac{1}{2}}}{[K P_{R_1}]^{\frac{1}{2}} + 1}$$

donde hemos dividido numerador y denominador por  $k_d^{\frac{1}{2}}$  y hemos llamado  $K = \frac{k_a}{k_d}$ , la constante de equilibrio.

**19.33 Solución:** Si estudiamos la evolución de la fracción de superficie cubierta con la presión, como  $\theta = \frac{K P}{K P + 1}$ , siendo  $K$  la constante de equilibrio del proceso adsorción-desorción y  $P$  la presión del adsorbato, como  $\theta = \frac{v_{\text{adsorción}}}{v_m}$ , podemos escribir  $1/\theta = \frac{V_m}{V_{\text{ads}}} = 1 + \frac{1}{K P}$ , siendo  $V_m$  el volumen ocupado en la monocapa y  $V_{\text{ads}}$  el volumen ocupado por el adsorbato en la superficie del catalizador. Una alternativa es tomar  $\frac{P}{V_{\text{ads}}} = \frac{1}{K V_m} + \frac{P}{V_m}$ , por tanto una representación de  $\frac{P}{V_{\text{ads}}}$  frente a  $P$  proporcionará una recta de pendiente  $\frac{1}{V_m}$  y ordenada en el origen  $\frac{1}{K V_m}$ , de donde obtener  $V_m$  y  $K$ .

**19.34 Solución:** Ajustando los datos a este tipo de curva obtenemos la Figura 19.9, de donde obtenemos la ecuación

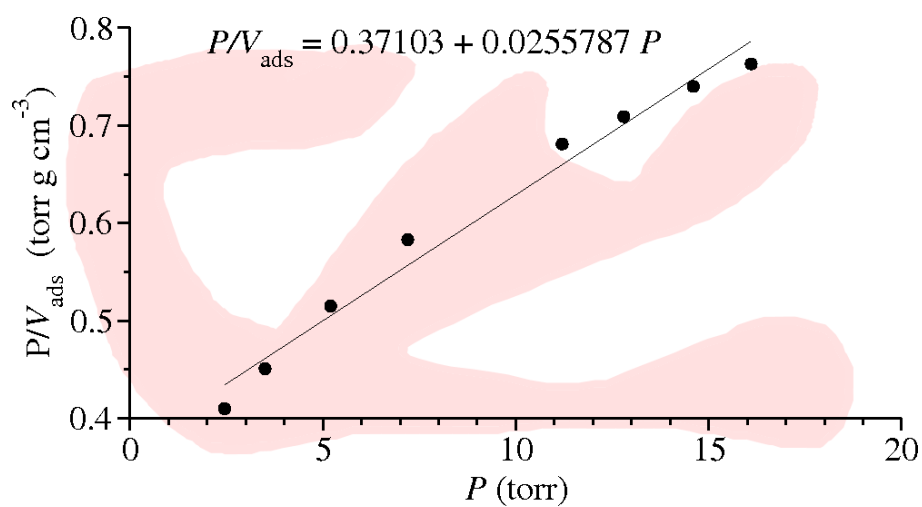
$$P/V_{\text{ads}} = 0.37103 + 0.025787 P$$

por lo tanto,

$$\begin{aligned} 0.025787 &= 1/V_m \\ V_m &= 38.76 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \end{aligned}$$

y del mismo modo

$$\begin{aligned} 0.3710 &= \frac{1}{K V_m} \\ K &= \frac{1}{0.3710 \cdot 38.76} = 6.97 \cdot 10^{-2} \text{ torr}^{-1} \end{aligned}$$



**Figura 19.9** Representación gráfica de  $P/V_{\text{ads}} = \frac{P}{KV_m} + \frac{P}{V_m}$ .