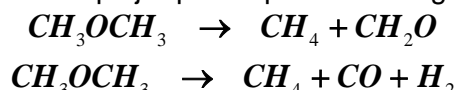


Serie 8

Mecanismos de reacción

Mecanismos simples de reacción

- 8.1. La pirólisis del éter etílico [S.W.Benson, The Foundation of Chemical Kinetics, McGraw-Hill, 1960, p. 386] es una reacción compleja que responde a la siguiente estequiometría:



El orden de la reacción es sin embargo simple.

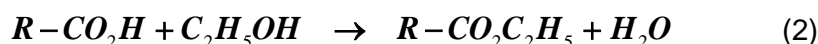
a) En experiencias llevadas a cabo a 777 K se encontró que cuando se parte de éter puro y se deja evolucionar el sistema de tal modo que la presión se incremente en un 50%, el consumo de reactivo es del 31%. Calcular la proporción de formaldehído a monóxido de carbono resultante.

b) A 777 K se obtuvieron los siguientes resultados partiendo de distintas presiones de éter puro, donde $t_{31\%}$ es el tiempo necesario para que se consuma el 31% de reactivo:

p_0 / Torr	28	58	91	150	171	241	321	394	509
$t_{31\%} / \text{s}$	1980	1500	1140	900	824	667	626	590	465

Calcular el orden de reacción y la constante de velocidad a 777 K.

- 8.2. El ácido 3-carboxílico del alcanfor ($R = \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}$) reacciona en alcohol absoluto eliminando CO_2 y esterificándose según:



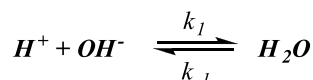
El sistema se estudia titulando alícuotas de 20 cm^3 de solución libre de CO_2 a distintos tiempos con solución 0,1 N de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ a fin de determinar el ácido remanente. El éster de las soluciones así neutralizadas se hidroliza en presencia de NaOH y su concentración se determina titulando por retorno con solución de HCl . Los resultados que se obtienen son los siguientes:

t / min	0	10	20	30	40	60	80
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \text{ 0,1N} / \text{cm}^3$	20,00	16,26	13,25	10,68	8,74	5,88	3,99
$[\text{R}-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5] / 10^{-2}\text{M}$	0	0,96	1,76	2,38	2,82	3,46	4,04

Calcular las constantes de velocidad de ambas reacciones suponiendo que las dos son de orden uno en el ácido.

- 8.3. El ácido γ -hidroxibutírico forma reversiblemente una lactona en solución acuosa. Partiendo de 18,5 g dm^{-3} de ácido el 50 % del mismo se consume en 4380 s (a 25 °C). Alcanzado el equilibrio, la concentración de ácido vale 5,0 g dm^{-3} . Hallar la constante de equilibrio de la reacción y las constantes de velocidad de los procesos directo e inverso suponiendo que ambos son de primer orden en el correspondiente reactivo.

- 8.4. La siguiente reacción de neutralización ácido-base se estudió por salto de temperatura (T-jump), obteniéndose $k_1 = 1,5 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$:



- a) Sabiendo que a 25 °C $K_w = 1,0082 \cdot 10^{-14}$ (estado estándar 1 M), calcular el valor de la constante de velocidad de disociación del agua, k_{-1} .
- b) Demostrar que en un mecanismo compuesto por dos reacciones opuestas de orden 1 la constante de tiempo con la que decae el reactivo es $(k_1 + k_{-1})^{-1}$.
- c) Deducir una expresión para el tiempo de relajación del sistema $H^+ + OH^-$ y explicar cómo puede obtener k_1 a partir de las medidas de salto de temperatura.

8.5. Monkhouse, van Campen y Aguiar [*J. Pharm. Sci.* 1973, 62, 576-580] estudiaron la deshidratación de dos prostaglandinas E_1 y E_2 (difieren en los grupos R_1 y R_2) a 60 °C en soluciones acuosas a distintos pH , siguiendo la reacción espectrofotométricamente (UV-Vis). El ajuste de los resultados obtenidos a $pH = 8$, mostrados en la figura, se condice con el siguiente mecanismo:

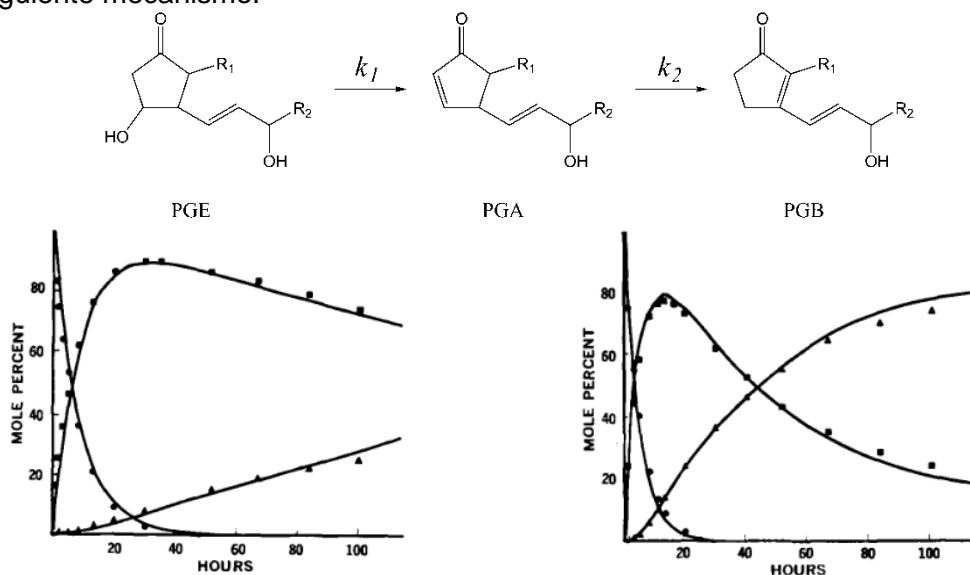


Figure 1—Reaction profile for $PGE_1 \rightarrow PGA_1 \rightarrow PGB_1$ at $pH\ 8.0$ and 60° . Key: ●, PGE_1 ; ■, PGA_1 ; and ▲, PGB_1 .

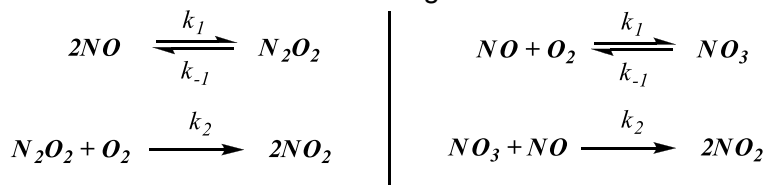
Figure 2—Reaction profile for $PGE_2 \rightarrow PGA_2 \rightarrow PGB_2$ at $pH\ 8.0$ and 60° . Key: ●, PGE_2 ; ■, PGA_2 ; and ▲, PGB_2 .

- a) ¿Qué consideraciones puede hacer sobre las constantes k_1 y k_2 , y la relación k_1/k_2 , comparativamente entre PGE_1 y PGE_2 ?
- b) ¿Podría calcular aproximadamente alguna de las constantes, a partir de estos gráficos, sin realizar el ajuste completo de las funciones?

Mecanismos complejos de reacción

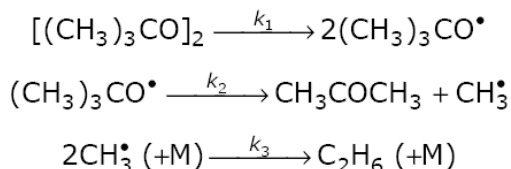
8.6. La reacción $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ es de orden 2 respecto de NO y 1 respecto de O_2 .

a) Interpretar este resultado en términos de los siguientes mecanismos:

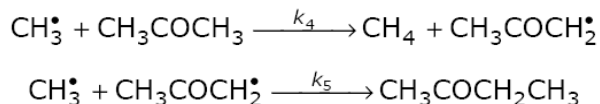


b) ¿Es posible interpretar una reacción trimolecular como el resultado de dos colisiones sucesivas?

8.7. El diterbutilperóxido se descompone según el siguiente mecanismo.



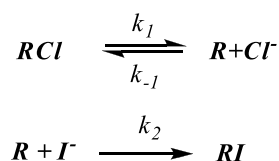
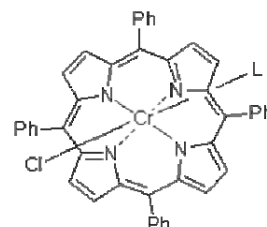
- a) ¿Cuál es la reacción global por la que ocurre la descomposición?
 b) Las siguientes reacciones adicionales justifican la formación simultánea de cantidades apreciables de metiletacetona:



- c) ¿Cuál es la reacción global adicional que debe incluirse si se consideran estas etapas?
 d) ¿Se altera la velocidad de descomposición del reactivo por efecto de estas etapas?
 e) Comparar las velocidades de formación de metano y metiletacetona suponiendo que la mayoría de los radicales metilo se consumen por la reacción (3).

8.8. Se estudió la reacción de sustitución de Cl^- por N-metilimidazol en un complejo de Cr(III) en tolueno a 25 °C, cuya estructura se observa en la figura.

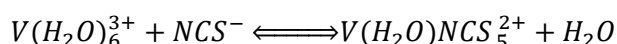
El complejo en cuestión es $\text{RCl} = [\text{Cr}(\text{TPP})(\text{P}(\text{OPr})_3)\text{Cl}]$, donde TPP es el ion tetrafenilporfirinato y $(\text{OPr})_3$ (L en la figura) es la tri(oxipropil)fosfina. La inversa de la constante de velocidad de pseudo orden uno, definida por la ecuación $v = k[\text{RCl}]$, varía linealmente con $[\text{Cl}^-]/[\text{I}]$, donde I es el N-metilimidazol. La pendiente del gráfico es $4,39 \cdot 10^{-4}$ s y la ordenada al origen es $1,5 \cdot 10^{-2}$ s. Comprobar que el mecanismo de la derecha reproduce correctamente los resultados experimentales y calcular todas las constantes o relaciones de constantes posibles.



8.9. Se estudió la dimerización de una hexokinasa –yeast hexokinase PI– [Biochem. J. (1992) 287, 567-572] por el método de salto de temperatura (*T-jump*). El gráfico/tabla muestra los valores del tiempo de relajación en función de la concentración total de monómeros, a una concentración de glucosa constante. Calcular las constantes velocidad de la reacción de asociación (k_{as}), de la de disociación (k_{dis}) y la constante de equilibrio entre el monómero y el dímero.

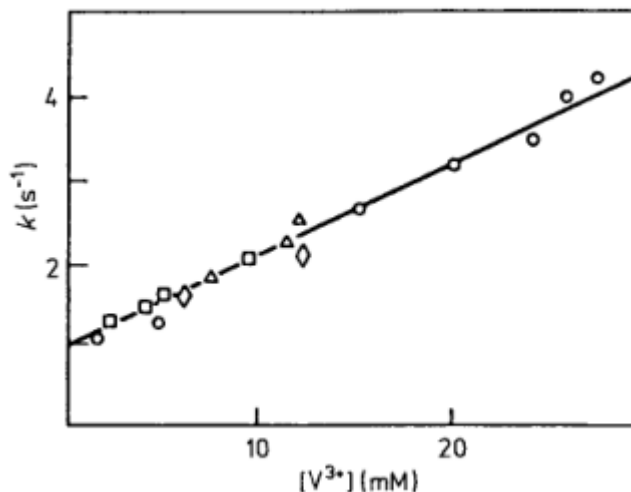
$[\text{M}]_{\text{TOT}} / \mu\text{M}$	2,5	5,5	10	15	20	30
$\tau_{\text{RELAJ.}} / \text{s}$	0,19	0,17	0,12	0,10	0,09	0,07

8.10. La cinética de intercambio de ligandos para el ion V^{3+} en presencia de tiocianato:



se estudió en exceso de iones V^{3+} y H_2O mediante técnicas espectrofotométricas, alcanzándose siempre el equilibrio.

Bajo las condiciones ya descritas, se obtuvo la dependencia de la constante de pseudo-primer orden (k) con la concentración de V^{3+} :



- a) Considerando que la reacción de equilibrio es en sí misma un paso elemental, encuentre la relación existente entre la constante de pseudo-primer orden observada y la concentración de V^{3+} .
- b) Estime del gráfico el valor de la constante de equilibrio.

Respuestas a algunos problemas

- 8.1. a) 0,632. b) Orden 3/2, $k = 3,84 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$
- 8.2. $k_1 = 0,0101 \text{ min}^{-1}$, $k_2' = 0,0103 \text{ min}^{-1}$
- 8.3. $K = 2,7$, $k_1 = 1,93 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_{-1}' = 7,13 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
- 8.4. a) $k_{-1} = 2,72 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
- 8.5. a) PGE₁ vs PGE₂: menor k_1 , menor k_2 , mayor k_1/k_2 . En ambos casos $k_1/k_2 > 1$. b) PGE1: $k_1 \approx 2,8 \text{ d}^{-1}$, $k_2 \approx 0,07 \text{ d}^{-1}$. PGE2: $k_1 \approx 5,6 \text{ d}^{-1}$, $k_2 \approx 0,4 \text{ d}^{-1}$
- 8.8. $k_1 = 66,7 \text{ s}^{-1}$, $k_{-1}/k_2 = 0,029$
- 8.9. $k_d = 2,01 \text{ s}^{-1}$, $k_a = 4,00 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $K = 1,99 \cdot 10^5$