

00571

2

2ej.

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO



ANALISIS TERMODINAMICO IRREVERSIBLE DE
CINETICAS QUIMICAS

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

T E S I S

Que para obtener el Grado de
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
(F I S I C O Q U I M I C A)

p r e s e n t a
Q. FELIPE PASTRANA RAMIREZ

MEXICO, D. F.

1 9 9 1



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

CAPITULO 1 . INTRODUCCION.....	(1)
CAPITULO 2 . CINETICA QUIMICA.....	(4)
CAPITULO 3 . TERMODINAMICA IRREVERSIBLE.....	(7)
CAPITULO 4 . TRATAMIENTO DE REACCIONES ELEMENTALES....	(13)
CAPITULO 5 . CINETICA ENZIMATICA.....	(45)
CAPITULO 6 . CONCLUSIONES.....	(81)
BIBLIOGRAFIA.....	(85)

INTRODUCCION.

La parte medular de los procesos quimicos son las reacciones químicas. Su descripción es esencial para el entendimiento de los fenómenos naturales asociados a ellas y para su control en el caso de desarrollos tecnológicos en el area de la química. A la fecha, los sistemas reactivos se estudian enmarcados por diferentes planteamientos, a saber, termodinámica de equilibrio, mecánica estadística y cinética química. Por cierto con un éxito evidente, un ejemplo es el diseño de reactores químicos. Ultimamente se ha sumado a estas propuestas la termodinámica irreversible. Nos proponemos certificar los alcances que puede tener esta teoría y establecer pautas de grado de aproximación que se requiere en termodinámica irreversible de procesos escalares.

Nuestro tratamiento es estrictamente termodinámico y por lo tanto fenomenológico. Estudiaremos los alcances de la termodinámica fuera del equilibrio contemplando que sucede con los términos que no toma en cuenta la aproximación lineal, (VI). Este análisis no cubre la totalidad de irreversibilidades que en principio describiría termodinámica irreversible. Nos restringiremos al caso homogéneo y reactivo, (XV). Aun más, para poder hacer plausible el análisis, el sistema homogéneo se considerará siempre una mezcla ideal, (XIII). Este último aspecto no representará restricción real alguna; puesto que en cinética química fenomenológica, con quien comparamos nuestro estudio, es fundamentalmente este modelo de solución el que se trabaja.

En el capítulo segundo de la presente tesis resumimos aspectos primordiales de la cinética química. Además de definir a la coordenada de reacción o grado de avance (IV), explicamos brevemente como se obtiene la velocidad de reacción. Es importante mencionar que la cinética química fenomenológica no está en contradicción con ninguna descripción ya sea fenomenológica o microscópica, ya que en última instancia es un ajuste de datos a una ecuación que los represente, (XIV, pag.3571). Por lo tanto es el marco de comparación de cualquier otra descripción. Inclusive la mecánica estadística irreversible. Es cierto que existe una amplia discusión de cinética química a nivel microscópico sin embargo nuestro trabajo no se emparenta con esos estudios.

En el tercer capítulo exponemos el formalismo de termodinámica irreversible para sistemas homogéneos y

reactivos. Enunciamos la hipótesis de equilibrio local, base de todos nuestros desarrollos posteriores, a nivel macroscópico como una extensión de la termodinámica de equilibrio. Siguiendo a Ross, (XX), "para sistemas espacialmente homogéneos suponemos que las variaciones de cantidades macroscópicas como temperatura, presión, potencial químico ocurren en escalas de tiempo mucho mayores que los relajamientos de los procesos microscópicos que establecen los promedios macroscópicos. Por lo tanto el equilibrio local con respecto a distribuciones de velocidad y energía sobre los grados de libertad internos puede existir en sistemas lejanos del equilibrio químico."

Enseguida definimos a la afinidad química de acuerdo a DeDonder, (IV), que difiere de la de DeGroot y Mazur, (VI), por un signo. De manera natural obtenemos a la producción de entropía como producto de fuerzas y flujos. Se entiende que los flujos deben ser funciones de las fuerzas. Sin embargo se desconoce la forma de tales funciones. Por lo tanto un camino a seguir es proponer un desarrollo de los flujos con respecto a las fuerzas en ordenes de aproximación. En el caso reactivo, un desarrollo de las velocidades con respecto a la afinidad química. El primer término en tal secuencia es el lineal, cimiento de la termodinámica irreversible lineal. Los demás coeficientes fenomenológicos no lineales son proporcionales a las derivadas de orden superior de la velocidad de reacción con respecto a la afinidad evaluadas en el equilibrio. Dichos coeficientes deberán cumplir propiedades específicas que aseguren la positividad de la producción de entropía.

En los dos siguientes capítulos comparamos las dos descripciones fenomenológicas, termodinámica irreversible fenomenológica y cinética química fenomenológica con un modelo de mezcla común, a saber, la mezcla ideal.

En el capítulo cuarto particularizamos para reacciones elementales. Demostramos que el tratamiento de la termodinámica irreversible lineal contiene una contradicción aparente. No toma en cuenta la dependencia en la afinidad química que el término de la reacción directa tiene a través de la coordenada de reacción. Este planteamiento que parte de DeGroot y Mazur, (VI, pags. 205-206), es común encontrarlo en la literatura actual, (XVI, ecuaciones 2.12 y 4.5; XVII, ecuación 10). Una vez que se toma en cuenta esta dependencia en la afinidad, aplicamos el tratamiento tradicional. Es decir, desarrollamos a la nueva expresión de la velocidad de reacción en serie de potencias de la afinidad química. Lo hacemos para reacciones de primer

segundo y tercer orden. A esta serie se le suministra la dependencia de la afinidad en el grado de avance y se compara con los resultados de la cinética química fenomenológica. Se concluye que el número de terminos en potencias de la afinidad que se requiere para recuperar la información cinética del sistema coincide con el orden global de la reacción elemental.

En el capítulo que refiere a cinética enzimática analizamos la expresión de la velocidad de reacción de un mecanismo lineal. Primero establecemos que existe una estructura común independiente del número de especies intermediarias. Segundo, demostramos que para este tipo de cinética son necesarios todos los terminos de una serie de potencias en la afinidad para recuperar la información cinética del sistema, este último resultado esta limitado a estados estacionarios. Finalmente restringidos al ambito lineal, encontramos que el inverso del coeficiente fenomenológico de la reacción global es igual a la suma de los inversos de los coeficientes fenomenológicos de las reacciones elementales que generan dicho mecanismo.

Nuestra contribución se da en el sentido de encontrar cuantos terminos adicionales en la afinidad después del lineal son necesarios para recuperar la estructura de la velocidad de reacción que proporciona la cinética química fenomenológica. Establecemos, además, que existe una dependencia de tales terminos en la molecularidad y en el mecanismo de la cinética considerada, (XIX). Hechos válidos cerca y lejos del equilibrio.

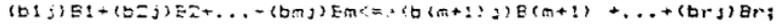
Exclusivamente desde un punto de vista informativo queremos mencionar los siguientes puntos. Los cinetistas químicos y enzimáticos no acostumbren un tratamiento termodinámico irreversible en sus estudios sobre sistemas químicos. Realizan un tratamiento analítico sobre las ecuaciones diferenciales que se obtienen aparte de la experimentación. Por otra parte los desarrollos termodinámicos que están actualmente en discusión se concentran generalmente en criterios de estabilidad. (XX a XXV), o fenómenos de decaimiento temporal de la afinidad, (XVIII, XIX). Ambos aspectos no son parte de la discusión de la presente tesis. En particular se tienen opiniones, (XVII), de que, por ejemplo, la termodinámica irreversible extendida no es necesaria para la descripción de sistemas reactivos.

CINETICA QUIMICA.

En este capitulo resumimos el formalismo de la cinética química. Definimos a la coordenada de reacción e introducimos la clasificación y nomenclatura que sobre este tipo de procesos se acostumbra.

Al margen del desarrollo y aplicación de la termodinámica irreversible a la química, la cinética química se ha caracterizado por generar un lenguaje propio, fenomenológico y más cercano a la teoría de colisiones (mecánica estadística) primero y a la mecánica cuántica después. Es en el marco de referencia de la cinética química donde se clasifica a las reacciones químicas de acuerdo al papel que juegan las diferentes especies químicas en este proceso. (II).

La cinética divide a las reacciones químicas en homogéneas, en caso de que el proceso suceda en una sola fase, o heterogéneas, aquellas en que estén presentes más de una fase y caracteriza a cada una de ellas en función de un parámetro conocido como coordenada de reacción. Si consideramos la reacción siguiente



en donde (b_{ij}) es el coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción j , sucede que, cuando el sistema esta aislado con respecto al transporte de materia, la razón del valor absoluto en el cambio de número de moles, dN_{ij} , a su coeficiente estequiométrico es una constante. Para especificar dicha constante se prefiere reescribir a la reacción precedente como sigue

$$\sum_{i=1}^r (\beta_{ij}) S_i = 0 \quad (1)$$

la convención que se establece dice que $\beta_{ij} \equiv b_{ij}$ para $i > m$ (productos) y que $\beta_{ij} \equiv -b_{ij}$ para $i \leq m$ (reactivos). De esta forma la constante, que llamamos coordenada de reacción, queda definida en la relación

$$\frac{dN_{ij}}{\beta_{ij}} = dE_j \quad (2)$$

Esta coordenada como vemos describe el cambio en la composición de la mezcla debido a los procesos químicos exclusivamente.

Es común utilizar la concentración (número de moles por unidad de volumen) en las ecuaciones cinéticas y, a partir de ella, definir la velocidad de la reacción en consideración. En general se encuentra que los cambios en concentración de la especie química i , C_i , son función de la concentración de todas las especies participantes en dicho proceso, esto es

$$\frac{dC_i}{dt} = f(C_1, C_2, \dots, C_r) \quad (3)$$

Esta función contiene términos que se ven como sigue

$$k \pi \prod_{i=1}^r (C_i)^{n_i} ;$$

π es el símbolo del producto, k se conoce como la constante de la reacción o velocidad específica y a n_i como orden de reacción con respecto a la especie i . El orden global de la reacción se define como la suma de los órdenes parciales,

$$p = \sum_{i=1}^r n_i \quad (4)$$

Uno de los objetivos de la cinética química es el obtener los órdenes n_i de cada sustancia química i .

En muchos de los casos los exponentes n_i no coinciden con los coeficientes estequiométricos $[\beta_i]$. Esto se debe a que una reacción química es, en general, una secuencia de reacciones de una sola etapa, reacciones elementales. El proceso detallado de reacciones elementales por el cual los reactivos se tornan en productos, que se conoce como mecanismo, no se refleja de manera única en la ecuación química global. Se puede dar el caso, por lo tanto, que una ecuación química global tenga asociados dos o más mecanismos.

La termodinámica de equilibrio no se preocupa por esta salvedad, ya que, aunque la velocidad de reacción dependa del mecanismo, los estados de equilibrio son independientes del mismo y solo están en función de las energías libres relativas.

Naturalmente, para la termodinámica irreversible la velocidad adquiere una importancia vital y así también las reacciones elementales. Estas se clasifican de acuerdo a su molecularidad y se menciona que pueden existir unimoleculares, bimoleculares, etc. Para las reacciones elementales el orden y la molecularidad de una reacción se confunden dando como resultado el que los exponentes ni sean iguales a los coeficientes estequiométricos $[B_i]$.

La construcción de la cinética correspondiente a una reacción en particular es completamente fenomenológica, los exponentes provienen del trabajo de laboratorio, lugar donde habilidosamente se prueba todo conocimiento.

TERMODINAMICA IRREVERSIBLE.

Nos proponemos exponer el formalismo de la termodinámica irreversible para sistemas homogéneos y reactivos. Presentamos la hipótesis de equilibrio local a nivel macroscópico. Obtenemos a la producción de entropía para este caso particular. Introducimos el concepto de afinidad química. Mencionamos la relación que existe entre la velocidad de reacción y la afinidad química desde el punto de vista de la termodinámica irreversible lineal.

La termodinámica fuera del equilibrio es una rama de la física macroscópica que se estructura con base en las ecuaciones de conservación de masa, momentum y energía por una parte y por otra en las leyes de la termodinámica. En ella se describen procesos con diferente orden tensorial, a saber, escalares, vectoriales y tensoriales. (VI).

Nos proponemos trabajar fenómenos escalares. Estudiaremos sistemas reactivos, homogéneos e isotérmicos en ausencia de campos externos. Para este caso el teorema de Curie, que se fundamenta en la isotropía del sistema, limita el acoplamiento entre parámetros con diferente carácter tensorial.

Comencemos admitiendo la siguiente hipótesis, conocida como equilibrio local. La entropía fuera del equilibrio para este tipo de sistemas (homogéneos, etc.) es función de la energía interna, el volumen y el número de moles de cada especie, tal y como sucede en la termodinámica de equilibrio. (III).

$$S = S(U, V, n_1, \dots, n_r) \quad (5)$$

La diferencial que le corresponde es

$$dS = \left[\frac{\partial S}{\partial U} \right]_{V, n_i} dU + \left[\frac{\partial S}{\partial V} \right]_{U, n_i} dV + \sum_{i=1}^r \left[\frac{\partial S}{\partial n_i} \right]_{U, V, n_j} dn_i \quad (6)$$

Definamos, de acuerdo con Tisza (XIV) y Callen (III), las siguientes ecuaciones de estado

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left[\frac{\partial S}{\partial U} \right]_{V, n_i} \\ P &= \left[\frac{\partial S}{\partial V} \right]_{U, n_i} \end{aligned} \quad (7)$$

$$-\frac{\mu_i}{T} = \left[\frac{\partial S}{\partial n_i} \right]_{U, V, n_j}$$

Para adoptar finalmente

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} - \sum_{i=1}^r \frac{\mu_i}{T} dn_i \quad (8)$$

El cambio del número de moles tiene dos contribuciones: una que proviene del intercambio con los alrededores dn_{ia} y otra que se debe a cambios químicos dn_{iq} . (IV).

$$dn_i = dn_{ia} + dn_{iq} \quad (9)$$

La diferencial (8), al tomar en cuenta esta identidad, queda como

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} - \sum_{i=1}^r \frac{\mu_i}{T} dn_{ia} - \sum_{i=1}^r \frac{\mu_i}{T} dn_{iq} \quad (10)$$

En particular sabemos, ver ecuación (2), que el cambio químico se expresa utilizando la coordenada de reacción. Así

$$dn_{iq} = \sum_{j=1}^s (\beta_{ij}) dE_j \quad (11)$$

donde β_{ij} y E_j quedan definidos según (1) y (2).

Relacion que nos conduce a reescribir (10) como

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} - \sum_{i=1}^r \frac{\mu_i}{T} dn_{ia} - \sum_{j=1}^s \sum_{i=1}^r \frac{\mu_i}{T} (\beta_{ij}) dE_j \quad (12)$$

Definamos con DeDonder, (IV), a la afinidad química A_j como

$$A_j = - \sum_{i=1}^r (\beta_{ij}) \mu_i \quad (13)$$

Por lo tanto la expresión (12) se simplifica a

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} - \sum_{i=1}^r \frac{\mu_i}{T} dn_i + \frac{1}{T} \sum_{j=1}^s \bar{a}_j dE_j \quad (14)$$

Consideremos sistemas con paredes impermeables al transporte de materia. Esta situación nos exige que

$$dn_i = 0 \quad (15)$$

por lo que (14) se transforma en

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} + \frac{1}{T} \sum_{j=1}^s \bar{a}_j dE_j \quad (16)$$

Recordemos la primera ley de la termodinámica

$$dU = dQ - PdV \quad (17)$$

e insertémosla en (16)

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{1}{T} \sum_{j=1}^s \bar{a}_j dE_j \quad (18)$$

Debemos esperar que las contribuciones al cambio de entropía provengan del intercambio de entropía con los alrededores y de los procesos internos que se den en el sistema (reacciones químicas). Acordes con este razonamiento

$$dS = dS_a + dS_q \quad (19)$$

Podemos afirmar al comparar (19) con (18) que el término que corresponde al intercambio de entropía con los alrededores es

$$dS_a = \frac{dQ}{T} \quad (20)$$

y que el término debido a las reacciones químicas es

$$dS_q = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^s \hat{\alpha}_j dE_j \quad (21)$$

Es importante mencionar que debido a segunda ley de la termodinámica esta última contribución siempre debe ser mayor o igual a cero.

$$dS_q \geq 0 \quad (22)$$

Dentro del formalismo de la termodinámica irreversible se define a la producción de entropía como la variación temporal del término entropico que refiere a los procesos dentro del sistema. (VI).

$$\sigma = \frac{dS_q}{dt} \quad (23)$$

Su expresión explícita para nuestro estudio se obtiene de (21),

$$\sigma = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^s (\hat{\alpha}_j) (w_j) \quad (24)$$

Donde w_j es la velocidad de la reacción j -ésima

$$w_j = \frac{dE_j}{dt} \quad (25)$$

Se dice que la ecuación (24) es un producto de una fuerza termodinámica, la afinidad $\hat{\alpha}_j$, por una velocidad, w_j , característica del proceso irreversible que tratamos.

Retomemos a la expresión (11). Es claro que esta es una ecuación de balance y que puede replantearse, con la ayuda de (25), como

$$\frac{dn_{iq}}{dt} = \sum_{j=1}^s (\beta_{ij}) w_j \quad (26)$$

Para una adecuada descripción de nuestra mezcla reactiva debemos resolver esta última relación y así obtener la composición del sistema a cualquier tiempo. Sin embargo, para que el sistema de ecuaciones diferenciales (26) quede cerrado, se requiere del conocimiento de las velocidades de reacción w_j .

Fenomenológicamente la cinética química nos proporciona cada velocidad w_j . La termodinámica fuera del equilibrio nos propone que encontremos a esta misma velocidad a partir de las fuerzas termodinámicas. En este caso, la velocidad w_j expresada en términos de las afinidades Δ_j . Ambas intentan cerrar el candado y proporcionar un método para encontrar las velocidades y estar en posibilidad de encontrar las soluciones ni del conjunto dado por (26).

La sugerencia de que las velocidades son función de las afinidades proviene de la producción de entropía (24). Como sabemos en el equilibrio

$$\begin{aligned} \Delta_j &= 0 \\ w_j &= 0 \end{aligned} \quad (27)$$

Es lógico por lo tanto suponer que se cumplen las siguientes relaciones lineales

$$w_j = \sum_{k=1}^s (L_{jk}) \Delta_k \quad (28)$$

Propuesta que además limita el comportamiento de las constantes L_{jk} , que llamaremos coeficientes fenomenológicos. Si sustituimos (28) en (24) tomando en cuenta (22) tenemos

$$\sigma = - \sum_{j=1}^1 \sum_{k=1}^s \Delta_j (L_{jk}) \Delta_k \geq 0 \quad (29)$$

Esta forma cuadrática, conforme al álgebra lineal, sugiere que

$$L_{jj} > 0 \quad (30)$$

$$L_{jj}L_{ii} - L_{ji}L_{ij} > 0 \quad (31)$$

$$\text{Det } L > 0$$

Por cierto también sucede que se satisfacen las relaciones cruzadas

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (32)$$

Estas relaciones de reciprocidad de Onsager son una consecuencia de la invariancia ante la transformación de inversión temporal en las ecuaciones de movimiento a nivel microscópico.

La consideración que hemos hecho en (28) es la que le da el adjetivo lineal al tratamiento formal que estamos describiendo. De ahí que se conozca como termodinámica irreversible lineal. Sin embargo es posible tomar en cuenta términos adicionales en un desarrollo de la velocidad w_j con respecto a la afinidad química. En tal secuencia los coeficientes serán proporcionales a derivadas de orden superior de la velocidad con respecto a la afinidad evaluadas en el equilibrio.

Antes de pasar al siguiente tema, permitámonos mencionar dos resultados que para el desarrollo de la tesis no son vitales pero que cierran esta resumida exposición de la termodinámica fuera del equilibrio para sistemas homogéneos. Para los estados estacionarios y cuando los coeficientes fenomenológicos lineales son constantes sucede que la producción de entropía tiene un mínimo. Segundo, se cumple que estos estados son estables, lo cual asegura el amortiguamiento de todas las fluctuaciones. Por tanto la descripción macroscópica de estos sistemas cerca del equilibrio es suficiente. (VII).

TRATAMIENTO DE REACCIONES ELEMENTALES.

Como vimos en el capítulo anterior, las relaciones fenomenológicas completan el esquema de ecuaciones para el tratamiento termodinámico de los sistemas macroscópicos. Es necesario, por lo tanto, obtener de manera explícita a los coeficientes fenomenológicos. El procedimiento que se sigue para su cálculo, en el caso de sistemas reactivos, es el de poner a la afinidad en función de las actividades y la constante de la reacción, aproximar a las actividades con las concentraciones, sustituir la afinidad en la velocidad de reacción y desarrollar en potencias de la afinidad. En los diferentes órdenes de aproximación los coeficientes fenomenológicos no lineales son proporcionales a las derivadas de orden superior, evaluadas en el equilibrio, de la velocidad con respecto a la afinidad. Mas adelante justificaremos que la funcionalidad entre la velocidad y la afinidad obtenida involucra exponenciales. El objetivo de esta sección es demostrar que para reacciones elementales es posible calcular cuáles y cuántos coeficientes no lineales son relevantes dentro de este formalismo, (VI, capítulo 10), para recuperar la estructura que cinética química proporciona.

Empezamos expresando a la afinidad en función de los potenciales químicos. Utilizamos la estructura que estos potenciales tienen en el caso de una solución ideal. Así, generamos una relación entre afinidad y concentraciones. Presentamos como base para la discusión los resultados que la cinética química obtiene para reacciones elementales. Lo hacemos para reacciones de primer, segundo y tercer orden. Comparamos para el caso monomolecular con el resultado de la termodinámica irreversible lineal. Dado de que los resultados son idénticos, nos preguntamos qué sucede con los términos de orden superior. Para responder reconocemos que el tratamiento de la termodinámica irreversible no ha tomado en cuenta la dependencia que la reacción directa tiene en la afinidad. Encontramos de manera explícita la relación entre el grado de avance y la afinidad reexpresando a las velocidades considerando dicha relación. En orden progresivo de molecularidad calculamos los coeficientes fenomenológicos. Enseguida sustituimos la secuencia de la afinidad en potencias de la coordenada de reacción. Concluimos para cada reacción elemental considerada, que la molecularidad dicta el número de términos de la secuencia que contienen información cinética.

La afinidad química definida en la relación (15) demuestra ser, a partir de la producción de entropía, σ , un parámetro relevante para el tratamiento de las reacciones químicas.

Por ser función de los potenciales químicos, es natural manejarla como función de las actividades, a_i . Para esto recordemos que el potencial químico posee la forma siguiente

$$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln(a_j) \quad (33)$$

Sustituyendo en la ecuación (13)

$$\begin{aligned} \Delta_j &= - \sum_{i=1}^r (\beta_{ij})(\mu_i^*) - (RT) \sum_{i=1}^r (\beta_{ij}) \ln(a_i) , \\ \Delta_j &= - \sum_{i=1}^r (\beta_{ij})(\mu_i^*) - (RT) \sum_{i=1}^r \beta_{ij} \ln(a_i) , \\ \Delta_j &= - \sum_{i=1}^r (\beta_{ij})(\mu_i^*) - (RT) \ln \pi (a_i)^{\beta_{ij}} ; \quad (34) \end{aligned}$$

donde π es el símbolo del producto.

Se acostumbra en la termodinámica de equilibrio, (XIII), escribir el cambio de energía libre en condiciones estándar como

$$\Delta G_j^* = \sum_{i=1}^r (\beta_{ij})(\mu_i^*) \quad (35)$$

Reconociendo esta suma como el primer término de la afinidad dada por (34) tenemos

$$\Delta_j = - \Delta G_j^* - (RT) \ln \pi (a_i)^{\beta_{ij}} \quad (36)$$

Definimos a K como la constante de equilibrio a través de la siguiente relación

$$\Delta G_j^* = - (RT) \ln (K_j) \quad (37)$$

Esta constante es función de la temperatura y la presión y quedará relacionada con las constantes de reacción en el caso de reacciones elementales (lo que demostraremos más adelante). Haciendo uso de (37) en (36) concluimos

$$\Delta_j = (RT) \ln \frac{K_j}{\pi (a_i)^{\beta_{ij}}} \quad (38)$$

En el equilibrio la afinidad j -ésima es cero, por lo tanto es fácil ver que se cumple

$$K_j = \prod_{i=1}^r (a_i)^{\nu_{ij}} \quad ; \quad (39)$$

donde (a_i) es el valor de la actividad a_i en el equilibrio.

La actividad de la especie i puede expresarse como un coeficiente de actividad por la concentración de la misma. Esto permite reescribir la ecuación (39) como el producto de una constante, K_a , que contiene a todos los coeficientes de actividad, por la constante K_j' que queda en función de las concentraciones, C_i . Para soluciones diluidas sucede que la constante, K_a , tiende a uno por lo que K_j y K_j' se igualan. Restringiremos nuestro análisis a esta situación.

Comencemos esta discusión con la reacción química más simple, esto es, la reacción elemental de primer orden y hagámoslo obteniendo la expresión fenomenológica, que la cinética química nos brinda, en función de la coordenada de reacción.

Para la reacción,



k_f es la constante de reacción directa y k_r es la constante de reacción inversa. Su coordenada o avance de la reacción se obtiene de la relación (2), que en este caso es

$$E = \frac{\xi A}{-1} = \frac{\xi B}{+1} \quad . \quad (41)$$

Las concentraciones con respecto a las de equilibrio, a saber A_e y B_e , desplazadas arbitrariamente un E , pueden plantearse como

$$A = A_e - E \quad , \quad (42)$$

$$B = B_e + E \quad ; \quad (43)$$

para simplificar estamos utilizando las mayúsculas X para simbolizar a las concentraciones C_X , de la especie X .

Se tiene que la cinética de la reacción elemental (40) es

$$w = (k_f)A - (k_r)B \quad . \quad (44)$$

Esta misma se puede expresar en función del avance de reacción haciendo uso de (42) y (43),

$$w = (k_f)[Ae - E] - (k_r)[Be + E] \quad . \quad (45)$$

En el equilibrio las velocidades en uno y otro sentido son iguales, es decir, $w = 0$. Obviamente, también E es cero por lo que

$$(k_f)Ae = (k_r)Be \quad ,$$

o bien

$$\frac{(k_f)}{(k_r)} = \frac{Be}{Ae} \quad . \quad (46)$$

Comparando la relación (39) con la (46) encontramos la relación entre constante de esta reacción y sus velocidades específicas

$$K = \frac{(k_f)}{(k_r)} \quad . \quad (47)$$

Esta propiedad del equilibrio, (46), nos permite presentar, finalmente, a la velocidad de esta reacción elemental, (45) como

$$w = - [(k_f) + (k_r)]E \quad . \quad (48)$$

Hay que recalcar el que este resultado es exacto y que matemáticamente no se realizó ninguna aproximación.

Como segundo paso procedamos de acuerdo a la termodinámica irreversible, (VI), y comparemos resultados. En el caso lineal se propone que la velocidad, w , depende de la afinidad química, \hat{a} , por medio de la siguiente igualdad

$$w = L(\hat{a}) \quad (49)$$

Dado que la afinidad puede escribirse de acuerdo a (38) de la siguiente forma

$$\bar{a} = (RT) \ln \frac{KA}{B} \quad (50)$$

La ecuación (44) puede rearrreglarse como

$$w = (kf)A \left[1 - \frac{(kr)B}{(kf)A} \right] = (kf)A \left[1 - \frac{B}{KA} \right] \quad (51)$$

que al usar (50) obtenemos

$$w = (kf)A \left[1 - \exp \left[-\frac{\bar{a}}{RT} \right] \right] \quad (52)$$

Encontramos al coeficiente fenomenológico L al desarrollar a esta función en potencias de la afinidad, \bar{a} , reteniendo el primer término e igualando la concentración de A a su valor de equilibrio,

$$w = \left[\frac{(kf)Ae}{(RT)} \right] (\bar{a}) \quad (53)$$

La identificación entre (49) y (53) es inmediata. También es claro que, este resultado es válido solo si

$$\left| \frac{\bar{a}}{RT} \right| \ll 1 \quad (54)$$

Esta razón es una comparación entre la energía reactiva y la energía térmica media del sistema. La expresión (53) para la velocidad tiene que ser linealizada para poder comparar contra la ecuación (48) que se obtuvo del formalismo de la cinética química. Esto se logra escribiendo a la afinidad en función de la coordenada de reacción, $\bar{a} = \bar{a}(E)$. Introduciendo (42) y (43) en (50) se genera

$$\bar{a} = (RT) \ln \frac{(KAe)[1 - (E/Ae)]}{(Be)[1 + (E/Be)]}$$

$$\frac{\bar{a}}{RT} = \ln[1 - (E/Ae)] - \ln[1 + (E/Be)] \quad (55)$$

Estos logaritmos tienen la forma de $\ln[1 + x]$. La serie de Taylor de esta función en el intervalo, $0 \leq x \leq 1$, es

$$\ln[1 + x] = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \left[\frac{x^n}{n} \right] \quad (56)$$

Por analogía la afinidad, \bar{a} , se modifica como a continuación se ilustra

$$\frac{\bar{a}}{RT} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n} \left[\frac{E^n}{Ae^n} \right] - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n} \left[\frac{E^n}{Be^n} \right] \quad (57)$$

o

$$\frac{\bar{a}}{RT} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(E)^n}{n} \left[\frac{1}{(Ae)^n} + \frac{(-1)^{n-1}}{(Be)^n} \right] \quad (58)$$

Si sustituimos el primer término de esta serie

$$\frac{\bar{a}}{RT} = -E \left[\frac{1}{Ae} + \frac{1}{Be} \right] \quad (59)$$

en la velocidad (53) y realizamos las operaciones usando (46) finalizamos con la expresión

$$w = (kf)Ae \left[- \left[\frac{1}{Ae} + \frac{1}{Be} \right] E \right] = - \left[(kf) + \frac{(kf)Ae}{Be} \right] E \quad ;$$

$$w = - [(kf) + (kr)]E \quad (60)$$

Evidentemente (48) y (60) son idénticas, sin embargo, la primera es un resultado exacto y la segunda consecuencia de

dos linealizaciones. Es más, (VI), (60) solo es válida cuando se cumple la desigualdad (54) y esta condición solo se da "cerca del equilibrio".

Esta contradicción aparente se resuelve percatándonos de que en la primera aproximación, al pasar de (52) a (53), simplemente se intercambia la concentración A por su valor en el equilibrio A_e . Este procedimiento, correcto muy cerca del equilibrio, omite el hecho de que la coordenada de reacción es función de la afinidad, $E = E(\bar{a})$, tal y como se concluye de analizar (42), (43) y (50). Veamos a qué lugar nos lleva esta nueva propuesta al considerar términos de orden superior en la afinidad.

Iniciamos buscando la forma de la relación entre la coordenada de reacción y la afinidad recurriendo a (42), (43) y (50) como ya mencionamos

$$\frac{\bar{a}}{RT} = \ln \frac{K(A_e - E)}{(E_e + E)}$$

Despejando la coordenada de reacción

$$\begin{aligned} \frac{(E_e + E)}{K} \exp \frac{\bar{a}}{RT} &= A_e - E \\ E + \frac{E}{K} \exp \frac{\bar{a}}{RT} &= A_e - \frac{E_e}{K} \exp \frac{\bar{a}}{RT} \\ E &= \frac{\left[A_e - \frac{E_e}{K} \exp \frac{\bar{a}}{RT} \right]}{\left[1 + \frac{1}{K} \exp \frac{\bar{a}}{RT} \right]} \end{aligned} \quad (61)$$

(61) nos indica, como primer resultado, que no es apropiado aproximar las concentraciones por las de equilibrio cuando se trata de un análisis, con respecto a la afinidad, fuera del régimen lineal. (61) reproduce el hecho de $E=0$ cuando $\bar{a}=0$ y $E \neq 0$ cuando se cumple (54).

Replanteamos la ecuación (52) utilizando (42)

$$w = (kf) [A_e - E] \left[1 - \exp(-E/RT) \right] \quad (62)$$

y la transformamos gracias a (61) en

$$w = (kf) \left[A_e - \frac{(A_e - (B_e/K) \exp(\beta/RT))}{(1 + (1/K) \exp(\beta/RT))} \right] [1 - \exp(-\beta/RT)] .$$

Simplificando con la ayuda de (46) y (47)

$$w = (kf) A_e \left[1 - \frac{(1 - \exp(\beta/RT))}{(1 + (1/K) \exp(\beta/RT))} \right] [1 - \exp(-\beta/RT)] .$$

Reagrupando

$$w = (kf) A_e \left[\frac{1 + (1/K) \exp(\beta/RT) - 1 + \exp(\beta/RT)}{1 + (1/K) \exp(\beta/RT)} \right] [1 - \exp(-\beta/RT)] .$$

Factorizando primero y multiplicando después

$$w = (kf) A_e \left[\frac{(1 + (1/K) \exp(\beta/RT)) \exp(\beta/RT)}{1 + (1/K) \exp(\beta/RT)} \right] [1 - \exp(-\beta/RT)] ,$$

$$w = (kf) A_e \frac{[1 + (1/K)] (\exp(\beta/RT) - 1)}{[1 + (1/K) \exp(\beta/RT)]} .$$

Si observamos que debido a (47)

$$1 + \frac{1}{K} = \frac{(kf) + (kr)}{(kf)} , \quad (63)$$

obtenemos finalmente la expresión exacta de la velocidad de reacción en función de la afinidad química, β , para este tipo de cinética

$$w = - A_e [(kf) + (kr)] \frac{(1 - \exp(\beta/RT))}{(1 + (1/K) \exp(\beta/RT))} . \quad (64)$$

Conforme al método que hemos seguido toda desarrollar a (64) en potencias de la afinidad. Obtenemos previamente las secuencias del numerador y denominador por separado y después multiplicamos los resultados.

Primer desarrollo

$$\begin{aligned} [1 + (1/K)\exp(a/RT)]^{-1} &= [1 + (1/K)]^{-1} \left[1 - \frac{1}{(1+K)} \left[\frac{a}{RT} \right] \right. \\ &+ \frac{(1-K)}{2(1+K)} \left[\frac{a}{RT} \right]^2 + \frac{(1-4K+K^2)}{6(1+K)} \left[\frac{a}{RT} \right]^3 + \dots \left. \right], \end{aligned} \quad (65)$$

segunda serie

$$[1 - \exp(a/RT)] = - \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{n!} \right] \left[\frac{a}{RT} \right]^n. \quad (66)$$

Manteniendo términos hasta tercer orden

$$\begin{aligned} w &= \frac{Ae[(kf)+(kr)]}{[1+(1/K)]} \left[\frac{a}{RT} + \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{1+K} \right] \left[\frac{a}{RT} \right]^2 + \left[\frac{1}{6} + \right. \right. \\ &\left. \left. \frac{1-K}{2(1+K)^2} - \frac{1}{2(1+K)} \right] \left[\frac{a}{RT} \right]^3 + \dots \right]; \end{aligned}$$

reagrupando

$$w = \frac{Ae[(kf)+(kr)]}{[1+(1/K)]} \left[\frac{a}{RT} - \frac{(1-K)}{2(1+K)} \left[\frac{a}{RT} \right]^2 + \frac{1-4K+K^2}{6(1+K)^2} \left[\frac{a}{RT} \right]^3 \right]. \quad (67)$$

Con la ayuda de la identidad (63) nos damos cuenta de que el primer término de (67) sigue siendo la ecuación fenomenológica (53).

Procedamos a escribir este resultado en función de la coordenada de reacción; para lo cual modificaremos la serie (58) aplicando (46) y (47). Así:

$$\frac{a}{RT} = \sum_{n=1}^{\infty} \left[- \frac{E^n}{(Ae)^2(n)} \right] \left[1 + (K)(-1)^{n-1} \right], \quad (68)$$

que calculando hasta $n=3$ obtenemos

$$\frac{a}{RT} = - \left[\frac{E}{Ae} \left[1 + K \right]^{-1} + \frac{(E)^2}{2Ae} \left[1 - K \right]^{-2} + \frac{(E)^3}{3Ae} \left[1 + K \right]^{-3} \right] \quad (69)$$

Usando (69) en (67) y reteniendo sumandos que contengan potencias de E no más allá de la tercera

$$w = \frac{Ae[(kf)+(kr)]}{[1 + (1/K)]} \left[- \frac{[1+(1/K)]}{Ae} E - \frac{[1-K]^2}{2Ae} E^2 - \frac{[1+K]^3}{3Ae} E^3 - \frac{1-K}{2(1+K)} \left[\frac{[1+K]^2}{Ae} E^2 + \frac{[1+K][1-K]^3}{Ae} E^3 \right] - \frac{1-4K+K^2}{6(1+K)} \left[\frac{[1+K]^3}{Ae} E^3 \right] + \dots \right] \quad (70)$$

Agrupando términos de igual orden

$$w = \frac{Ae[(kf)+(kr)]}{[1 + (1/K)]} \left[- \frac{[1+(1/K)]}{Ae} E - \left[\frac{K-1}{2AeK} + \frac{(1-K)(K+1)}{2Ae(1+K)K} \right] E^2 - \left[\frac{K+1}{3AeK} + \frac{[1-K][K+1][K+1]}{2Ae(1+K)K} + \frac{[1-4K+K^2][K+1]}{6Ae[1+K]K} \right] E^3 + \dots \right]$$

y realizando las operaciones correspondientes encontramos

$$w = \frac{Ae[(kf) + (kr)]}{[1 + (1/K)]} \left[- \frac{[1 + (1/K)]}{Ae} E - \left[K^2 - 1 + [1-K][K+1] \right] \frac{E^2}{2(KAe)^2} - \left[2K^3 + 2 + 3[1-K][K-1] + [1-4K+K^2][1+K] \right] \frac{E^3}{6(KAe)^3} \right]; \quad (71)$$

finalmente

$$w = - [(kf) + (kr)] E \quad (72)$$

Las ecuaciones (48), (60) y (72) son iguales. Sin embargo, a diferencia de (60), en la expresión (72) los términos a segundo y tercer orden, con respecto a la coordenada de reacción, se anulan tal y como lo exige la cinética, (48).

Concluyendo, para una reacción elemental unimolecular, del tipo de (40), no es necesario considerar contribuciones fuera del ámbito lineal en lo que concierne a la afinidad química.

Consideremos cinéticas más complejas y propongamos, por extensión, que por ser la molecularidad la que decide el orden de la velocidad de una reacción elemental, también decide el número de términos significativos en un desarrollo de potencias con respecto a la afinidad.

Pasemos al siguiente caso, la reacción



Su coordenada de reacción queda definida

$$\xi = \frac{\xi_A}{-1} = \frac{\xi_B}{-1} = \frac{\xi_C}{+1} \quad (74)$$

Las concentraciones de las tres especies con respecto al equilibrio se expresan como

$$\begin{aligned} A &= A_e - \xi \\ B &= B_e - \xi \\ C &= C_e + \xi \end{aligned} \quad (75)$$

y su cinética es

$$w = (kf)AB - (kr)C \quad (76)$$

Siguiendo el camino ya trazado obtengamos la ecuación cinética en función de la coordenada (74). Para ello introduzcamos las tres relaciones dadas por (75) en (76),

$$w = (kf)[Ae - E][Be - E] - (kr)[Ce + E]$$

De nuevo, en el equilibrio la velocidad, w , y la coordenada, E , son cero por lo que

$$(kf)AeBe = (kr)Ce \quad (77)$$

Reordenando y comparando con (39)

$$K = \frac{(kf)}{(kr)} = \frac{Ce}{AeBe} \quad (78)$$

De esta manera la velocidad de reacción se simplifica a

$$w = - [(kf)(Ae + Be) + (kr)]E + (kf)E^2 \quad (79)$$

Subrayemos, este resultado no necesita de ninguna aproximación matemática. Por otra parte, la termodinámica irreversible lineal continua manejando la aproximación (49) a la cual llega, en este caso, escribiendo a la afinidad química para esta reacción. Usando (38) tenemos que

$$\underline{\Delta} = RT \ln \frac{KAB}{C} \quad (80)$$

Después se modifica a (76) como

$$w = (kf)AB \left[1 - \frac{(kr)C}{(kf)AB} \right]$$

que por (78) y (80) se ve como

$$w = (kf)AB [1 - \exp(-\underline{\Delta}/RT)] \quad (81)$$

El camino aquí se bifurca en dos, la primera plantea hacer el desarrollo en potencias de la afinidad sobre esta relación, (81), y darle a las concentraciones su valor de equilibrio para obtener

$$w = \left[\frac{(k_f)_{\text{AeBe}}}{RT} \right] a \quad (82)$$

Se debe aclarar, enseguida, que esta relación solo es cierta si se cumple (54) e identificar al factor entre parentesis como al coeficiente fenomenológico lineal.

La segunda opción, que es la nuestra, exige tomar en consideración el hecho de que la coordenada de reacción es función de la afinidad. Encontremos su forma a partir de (50) y (75),

$$\exp(a/RT) = \frac{K[\text{Ae} - \epsilon][\text{Be} - \epsilon]}{[\text{Ce} + \epsilon]}$$

de donde

$$\epsilon^2 - [(\text{Ae} + \text{Be}) - (1/K)\exp(a/RT)]\epsilon + \text{AeBe}[1 - \exp(a/RT)] = 0$$

Si pedimos que la coordenada sea cero cuando la afinidad lo sea, la única raíz posible es

$$\epsilon = \frac{1}{2}[(\text{Ae} + \text{Be} + (1/K)\exp(a/RT)) - \sqrt{(\text{Ae} + \text{Be} + (1/K)\exp(a/RT))^2 - 4\text{AeBe}[1 - \exp(a/RT)]}] \quad (83)$$

Esta misma opción reescribe la expresión (81) con la ayuda de (75) como

$$w = (k_f)[\text{Ae} - \epsilon][\text{Be} - \epsilon][1 - \exp(a/RT)] \quad (84)$$

y sustituye en ella la serie de Taylor de la función (83), cuyas derivadas son evaluadas en el equilibrio. A tercer orden es

$$\begin{aligned} \epsilon = & - \frac{K\text{AeBe}}{K(\text{Ae} + \text{Be}) + 1} \left[\frac{a}{RT} \right] - \frac{K(\text{AeBe})[K(\text{Ae} + \text{Be}) - 1]}{3[K(\text{Ae} + \text{Be}) + 1]} \left[\frac{a}{RT} \right]^2 + \frac{1}{6} \left[\frac{a}{RT} \right]^3 \\ & - \frac{2(4K\text{AeBe}(\text{Ae} + \text{Be}) - 4K\text{AeBe})}{3[K(\text{Ae} + \text{Be}) + 1]} \left[\frac{a}{RT} \right]^3 - \frac{3(12K\text{AeBe}(K(\text{Ae} + \text{Be}) + 1) + 6K\text{AeBe})}{5[K(\text{Ae} + \text{Be}) + 1]} \left[\frac{a}{RT} \right]^5 \\ & - \frac{\text{AeBe}}{K(\text{Ae} + \text{Be}) + 1} \left[\frac{a}{RT} \right]^3 \quad (85) \end{aligned}$$

Con el fin de facilitar el manejo de esta serie utilizaremos la siguiente identidad,

$$\epsilon = \alpha \left[\frac{a}{RT} \right] + b \left[\frac{a}{RT} \right]^2 + c \left[\frac{a}{RT} \right]^3 \quad (86)$$

Los coeficientes α , b y c quedan definidos por mera comparación entre (86) y (85). Conforme a lo dicho (84) se transforma en

$$w = (kf) [AeBe - (Ae+Be)\epsilon + \epsilon^2] [1 - \exp(-a/RT)] \quad (87)$$

que por (86), se expresa como,

$$w = (kf) \left\{ [AeBe - \alpha(Ae+Be)] \left[\frac{a}{RT} \right] + [\alpha^2 - b(Ae+Be)] \left[\frac{a}{RT} \right]^2 + [2\alpha b - c(Ae+Be)] \left[\frac{a}{RT} \right]^3 \right\} \left[\frac{a}{RT} - \frac{1}{2} \left[\frac{a}{RT} \right]^2 + \frac{1}{6} \left[\frac{a}{RT} \right]^3 \right]$$

Reagrupemos reteniendo hasta la tercera potencia en la afinidad,

$$w = (kf) \left\{ AeBe \left[\frac{a}{RT} \right] - \left[\alpha(Ae+Be) + \frac{AeBe}{2} \right] \left[\frac{a}{RT} \right]^2 + \left[\frac{AeBe}{6} + \frac{\alpha(Ae+Be)}{2} + \alpha^2 - b(Ae+Be) \right] \left[\frac{a}{RT} \right]^3 \right\} \quad (88)$$

El primer sumando de nuestro desarrollo, (88), es precisamente (82).

Ahora, para evaluar la contribución de los demás términos y diferenciar las dos propuestas encontremos a la función $\bar{z} = \bar{z}(\epsilon)$ usando (75) y (80). Así

$$\frac{\bar{z}}{RT} = \ln \frac{[1 - (\epsilon/Ae)][1 - (\epsilon/Be)]}{[1 + (\epsilon/Ce)]} \quad (89)$$

que gracias a (56) se torna en

$$\frac{\bar{z}}{RT} = - \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{\epsilon^n}{n A^n} \right] - \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{\epsilon^n}{n B^n} \right] - \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{(-1)^{n-1} \epsilon^n}{n C^n} \right]$$

Sumemos aplicando (78), obtenemos $\bar{a} = \bar{a}(e)$,

$$\frac{\bar{a}}{RT} = - \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{K [Ae + Be]^n + (-1)^{n-1}}{n (KAeBe)^n} \right] \quad (90)$$

Quedandonos hasta $n=4$

$$\frac{\bar{a}}{RT} = - \frac{K[Ae+Be]+1}{KAeBe} e - \frac{K^2[Ae+Be]-1}{2(KAeBe)^2} e^2 - \frac{K^3[Ae+Be]+1}{3(KAeBe)^3} e^3 - \frac{K^4[Ae+Be]-1}{4(KAeBe)^4} e^4 \quad (91)$$

Esta serie, finalmente, debe sustituirse en la velocidad de reacción (88) con lo cual

$$\begin{aligned} w &= (kf) \left[- \frac{K[Ae+Be]+1}{KAeBe} e - \frac{K^2[Ae+Be]-1}{2KAeBe^2} e^2 - \frac{K^3[Ae+Be]+1}{3KAeBe^3} e^3 \right] AeBe \\ &- (kf) \left[\frac{[K(Ae+Be)+1]^2}{2KAeBe^2} e^2 + \frac{[K(Ae+Be)+1][K(Ae+Be)-1]}{3KAeBe^3} e^3 \right] \left[\alpha(Ae+Be) \right. \\ &\left. + \frac{AeBe}{2} \right] - (kf) \frac{[K(Ae+Be)+1]^3}{3KAeBe^3} AeBe \left[\frac{\alpha}{6} + \frac{\alpha}{2}(Ae+Be) + \alpha^2 - b(Ae+Be) \right] \quad (92) \end{aligned}$$

Analicemos cada una de las contribuciones por separado, a primer orden

$$(w)_{1er} = - \frac{[K(Ae + Be) + 1](kf)}{K} e$$

$$(w)_{1er} = - [(kf)(Ae + Be) + (kr)]E \quad (93)$$

A segundo orden

$$(w)_{2do} = -(kf)E^2 \left[\frac{K^2 (Ae+Be)^2 - 1}{2K AeBe} + \frac{K^2 [Ae+Be]^2 + 1}{2K AeBe} - \frac{(Ae+Be)[K(Ae+Be)+1]}{KAeBe} \right]$$

$$(w)_{2do} = (kf)E^2 \quad (94)$$

y a tercero

$$(w)_{3ro} = -(kf) \left[\frac{K^3 (Ae+Be)^3 + 1}{3K AeBe} - \frac{[K^2 (Ae+Be)^2 - 1](Ae+Be)}{K AeBe} + \frac{K(Ae+Be)+1}{KAeBe} \right. \\ \left. + \frac{[K(Ae+Be)+1][K^2 (Ae+Be)^2 - 1]}{2K AeBe} - \frac{[K(Ae+Be)+1]^2 (Ae+Be)}{2K AeBe} \right. \\ \left. + \frac{[K(Ae+Be)+1]^3}{6K AeBe} + \frac{[K^2 (Ae+Be)^2 - 1](Ae+Be)}{2K AeBe} \right] E^3$$

$$(w)_{3ro} = 0 \quad (95)$$

Al comparar la ecuación (79) con (93), (94) y (95) observamos que los términos de orden mayor al segundo son cero. Por lo tanto, cuando la molecularidad es dos basta con las contribuciones de la afinidad a primer y segundo orden.

Como último comentario mencionaremos que la expresión exacta de la velocidad en función de la afinidad se obtiene de (63) y (67) y se manifiesta como

$$w = (k_f) \left[A_e B_e - \frac{1}{K} \left\{ \left[A_e + B_e + \frac{1}{K} \exp\left(\frac{\Delta}{RT}\right) \right]^2 - 4A_e B_e [1 - \exp\left(\frac{\Delta}{RT}\right)] - \frac{1}{K} \exp\left(\frac{\Delta}{RT}\right) [\exp\left(\frac{\Delta}{RT}\right) - 1] \right\} \right] \quad (96)$$

Para la forma que tiene esta expresión nos sorprende la conclusión del párrafo anterior; pues cualquiera podría pensar que todos los términos deberían ser importantes.

Hemos visto hasta el momento a que las reacciones de primer y segundo orden es posible trabajarlas con un número finito de términos. Desde un punto de vista microscópico, con lo expuesto sería suficiente ya que los procesos elementales de molecularidad mayor a dos son improbables. Una molecularidad de tres en una reacción elemental implica la colisión reactiva de tres especies. Consideraremos dos situaciones más antes de concluir.

En el caso anterior estudiamos una reacción cuyo orden global es dos. Sin embargo, el proceso directo era bimolecular y el inverso unimolecular. Discutiremos a continuación una reacción para la cual en ambas direcciones tenemos molecularidad de dos. Sea



cuya coordenada de reacción es

$$\xi = \frac{\xi_A}{-1} = \frac{\xi_B}{-1} = \frac{\xi_C}{+1} = \frac{\xi_D}{+1} \quad . \quad (98)$$

Las variaciones de las concentraciones de las especies participantes con respecto al equilibrio son

$$A = A_e - \xi, \quad B = B_e - \xi, \quad C = C_e + \xi \quad \text{y} \quad D = D_e + \xi \quad . \quad (99)$$

La cinética química nos proporciona la ecuación

$$w = (k_f) A E - (k_r) C D \quad . \quad (100)$$

Debido a (99) y a (39) es inmediato ver que en el equilibrio se cumple que

$$K = \frac{(kf)}{(kr)} = \frac{CeDe}{AeBe} \quad ; \quad (101)$$

resultado que nos ayuda a modificar a (100) para obtener

$$w = - [(kf)(Ae+Be) + (kr)(Ce+De)]E + [(kf) - (kr)]E^2 \quad (102)$$

Repetiendo, esta relación es exacta. Además solo tiene contribuciones lineales y cuadráticas.

La identidad (38) nos proporciona la afinidad química de esta reacción, a saber

$$\underline{a} = RT \ln K \frac{AB}{CD} \quad (103)$$

Reexpresando la relación para la velocidad de reacción, (100), y a la afinidad, (103), de acuerdo al algoritmo ya conocido tendremos

$$w = (kf)AB \left[1 - \frac{(kr)CD}{(kf)AB} \right] \quad ,$$

$$w = (kf)AB [1 - \exp(-\underline{a}/RT)] \quad (104)$$

La linearización de esta función con respecto a la afinidad nos genera de nuevo la expresión (82). Es decir, la ecuación fenomenológica lineal no distingue aparentemente entre estos dos mecanismos, (75) y (97).

Como ya expusimos la coordenada de reacción depende de la afinidad por lo que la ecuación que hay que analizar es la siguiente

$$w = (kf)[Ae - E][Be - E][1 - \exp(-\underline{a}/RT)] \quad , \quad (105)$$

donde se hizo uso de (99). Con el objetivo de encontrar la funcionalidad buscada substituyamos el conjunto de concentraciones (99) en (103), de esta manera

$$\frac{\bar{a}}{RT} = \ln K \frac{(Ae-E)(Be-E)}{(Ce+E)(De+E)} \quad ; \quad (106)$$

rearrreglando tenemos

$$(Ce+E)(De+E)(1/K)\exp(\bar{a}/RT) = (Ae-E)(Be-E)$$

Terminamos con una ecuación cuadrática para E,

$$E^2 [1 - (1/K)\exp(\bar{a}/RT)] - [Ae+Be+(Ce+De)(1/K)\exp(\bar{a}/RT)]E + AeBe[1 - \exp(\bar{a}/RT)] = 0 \quad (107)$$

La única raíz válida, dado que E tiene que ser cero cuando \bar{a} es cero, es

$$E = \left[2[1 - (1/K)\exp(\bar{a}/RT)] \right]^{-1} \left\{ [Ae+Be+(Ce+De)(1/K)\exp(\bar{a}/RT)] - \left[(Ae+Be+(Ce+De)(1/K)\exp(\bar{a}/RT))^2 - 4AeBe[1 - (1/K)\exp(\bar{a}/RT)] \right]^{1/2} \right\} \exp(\bar{a}/RT) \quad (108)$$

Construyamos la serie de Taylor de la coordenada (108) alrededor del equilibrio. Quedándonos a segundo orden

$$E = - \frac{KAeBe}{K(Ae+Be) + Ce+De} \left[\frac{\bar{a}}{RT} \right] - \frac{KAeBe \left[K^2 (Ae+Be)^2 - (Ce+De)^2 \right]}{2[K(Ae+Be) + Ce+De]^3} \left[\frac{\bar{a}}{RT} \right]^2 \quad (109)$$

Abreviemosla como

$$E = a \left[\frac{\bar{a}}{RT} \right] + b \left[\frac{\bar{a}}{RT} \right]^2 \quad (110)$$

Retornemos (105) y realicemos las multiplicaciones entre las concentraciones,

$$w = (1/f)[AeBe - (Ae+Be)E - E^2][1 - \exp(-\bar{a}/RT)] \quad (111)$$

Introduzcamos (110) en (111),

$$w = (kf) \left[AeBe \left[\frac{a}{RT} \right] - [\alpha(Ae+Be) + (AeBe/2)] \left[\frac{a}{RT} \right]^2 + [\alpha^2 + (\alpha/2) - b] (Ae+Be) + (AeBe/6) \right] \left[\frac{a}{RT} \right]^3 \quad (112)$$

Como vemos en (112) la contribución lineal en la afinidad química se mantiene.

Estudieemos que información nos brindan los demás términos. Con este fin ordenemos a (106) como logaritmos de razones de la coordenada a las concentraciones de equilibrio,

$$\frac{a}{RT} = \ln[1 - (E/Ae)] + \ln[1 - (E/Be)] - \ln[1 + (E/Ce)] - \ln[1 + (E/De)] \quad (113)$$

La serie (56) nos permite reescribir a (113) de la siguiente forma

$$\frac{a}{RT} = - \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{n} \frac{1}{Ae} + \frac{1}{n} \frac{1}{Be} + \frac{(-1)^{n-1}}{n} \frac{1}{Ce} + \frac{(-1)^{n-1}}{n} \frac{1}{De} \right] \frac{E^n}{n} \quad ;$$

realizando simplificaciones

$$\frac{a}{RT} = - \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{K \binom{n}{n} \binom{n}{n} \binom{n}{n} + (-1)^{n-1} \binom{n}{n} \binom{n}{n} \binom{n}{n}}{\binom{n}{n} [KAeBe]} \right] \frac{E^n}{n} \quad (114)$$

Los primeros cuatro términos de esta suma son

$$\frac{a}{RT} = - \frac{K(Ae+Be) + Ce + De}{KAeBe} E - \frac{K(Ae+Be) - (Ce+De)}{2KAeBe} E^2 - \frac{K(Ae+Be) + Ce + De}{3KAeBe} E^3 - \frac{K(Ae+Be) - (Ce+De)}{4KAeBe} E^4 \quad (115)$$

Con este resultado ya podemos especificar el papel que tiene cada término en la velocidad (112), así:

$$\begin{aligned}
 w = (kf) & \left[-AeBe \left[\frac{K(Ae+Be)+Ce+De}{KAeBe} \epsilon + \frac{K(Ae+Be)-(Ce+De)}{2KAeBe} \epsilon^2 \right. \right. \\
 & + \left. \frac{K(Ae+Be)+Ce+De}{3KAeBe} \epsilon^3 \right] - \left[\alpha(Ae+Be) + \frac{AeBe}{2} \right] \left[\frac{[K(Ae+Be)+Ce+De]}{KAeBe} \epsilon^2 \right. \\
 & + \left. \frac{[K(Ae+Be)-(Ce+De)][K(Ae+Be)-(Ce+De)]}{KAeBe} \epsilon^3 \right] \\
 & - \left[\alpha + \frac{b}{2} (Ae+Be) + \frac{AeBe}{6} \right] \left[\frac{[K(Ae+Be)+Ce+De]}{KAeBe} \epsilon^3 \right] \Bigg] .
 \end{aligned}$$

Agrupando para las diferentes potencias de ϵ , sin perder de vista las definiciones de α y b dadas por (109) y (110), finalizamos con

$$(w)_{1er} = - \frac{(kf)}{K} [K(Ae+Be)+Ce+De] \epsilon ,$$

$$(w)_{2do} = - [(kf)(Ae+Be) + (kr)(Ce+De)] \epsilon^2 ; \quad (116)$$

donde $(w)_{1er}$ es la contribución a primer orden. Para el segundo orden tenemos

$$\begin{aligned}
 (w)_{2do} = (kf) & \left[- \frac{K(Ae+Be)-(Ce+De)}{2KAeBe} + \frac{(Ae+Be)[K(Ae+Be)+Ce+De]}{KAeBe} \right. \\
 & \left. - \frac{[K(Ae+Be)+Ce+De]}{2KAeBe} \right] \epsilon^2 ,
 \end{aligned}$$

$$(w) = [(kf) - (kr)]E^2 \quad ; \quad (117)$$

2do

y para tercer orden

$$(w) = (kf) \left[\begin{aligned} & \frac{K(Ae+Be)^3 + Ce+De}{3K(AeBe)^2} + \frac{(Ae+Be)^2 [K(Ae+Be) - (Ce+De)]}{K(AeBe)^2} \\ & - \frac{[K(Ae+Be) + Ce+De][K(Ae+Be) - (Ce+De)]}{2K(AeBe)^2} - \frac{K(Ae+Be) + Ce+De}{KAeBe} \\ & - \frac{[K(Ae+Be) + Ce+De]^3}{6K(AeBe)^2} + \frac{(Ae+Be)^2 [K(Ae+Be) + Ce+De]^2}{2K(AeBe)^2} \\ & - \frac{(Ae+Be)^2 [K(Ae+Be) - (Ce+De)]}{2K(AeBe)^2} \end{aligned} \right] E^3 ,$$

$$(w) = 0 \quad . \quad (118)$$

3ro

Las identidades (116), (117) y (118) coinciden totalmente con la expresión (102) como ya habíamos adelantado. Confirmamos, por lo tanto, que solo son necesarios los términos lineales y cuadráticos para la descripción de este proceso.

Como último ejemplo analicemos la siguiente reacción de orden tres



El avance de reacción queda caracterizado por

$$E = \frac{\xi A}{-1} = \frac{\xi B}{-1} = \frac{\xi C}{-1} = \frac{\xi D}{+1} \quad . \quad (120)$$

Las variaciones de las concentraciones alrededor del equilibrio en esta ocasión son

$$\begin{aligned} A &= A_e - \epsilon, & B &= B_e - \epsilon, & C &= C_e - \epsilon, \\ D &= D_e + \epsilon. \end{aligned} \quad (121)$$

La ecuación cinética de este proceso químico es

$$w = (kf)ABC - (kr)D \quad (122)$$

Siguiendo el camino ya trazado nos proponemos, a continuación, encontrar el resultado exacto proporcionado por la cinética; después, obtener la misma expresión de la velocidad, pero en función de la afinidad química. Procedamos introduciendo las concentraciones (121) en la velocidad (122)

$$w = (kf)[A_e - \epsilon][B_e - \epsilon][C_e - \epsilon] - (kr)[D_e + \epsilon].$$

Recordando que para el equilibrio se cumple

$$K = \frac{(kf)}{(kr)} = \frac{D_e}{A_e B_e C_e} \quad (123)$$

entonces

$$w = -[(kf)(A_e B_e + B_e C_e + A_e C_e) + (kr)]\epsilon + (kf)[A_e + B_e + C_e]\epsilon^2 - (kf)\epsilon^3 \quad (124)$$

En este caso la serie finaliza con el término cúbico por lo que debemos de esperar que solo consideremos hasta la misma potencia con respecto a la afinidad. Continuando con el planteamiento escribimos, a partir de (39),

$$\Delta = RT \ln K \frac{ABC}{D} \quad (125)$$

Con ella transformamos a la ecuación (122) a

$$w = (kf)ABC \left[1 - \frac{(kr)D}{(kf)ABC} \right]$$

para terminar en

$$w = (kf)AEC[1 - \exp(-\bar{a}/RT)] \quad (126)$$

La ecuación fenomenológica lineal es

$$w = \left[\frac{(kf)AeBeCe}{RT} \right] \bar{a} \quad (127)$$

Con anterioridad mencionamos que debe tomarse en cuenta la dependencia de la coordenada en la afinidad, por lo que, (126) tiene que reescribirse como

$$w = (kf)[AeBeCe - (AeBe+BeCe+AeCe)E + (Ae+Be+Ce)E^2 - E^3][1 - \exp(-\bar{a}/RT)] \quad (128)$$

donde hicimos uso de las identidades (121).

En esta última ecuación, (128), la función $[1 - \exp(-\bar{a}/RT)]$ no tiene término independiente o de orden cero, sin embargo el otro factor si lo posee, a saber, $(kf)AeBeCe$; esto significa que quien marca el orden al exponente de la afinidad es la parte exponencial. Se puede verificar que sin necesidad de expresar explícitamente a la coordenada en función de la afinidad hay manera de encontrar cual sería el último término importante en un desarrollo de potencias de este parámetro.

Para esto pongamos a la afinidad en función de E , introduciendo (121) en (125)

$$\bar{a} = RT \ln K \frac{(Ae-E)(Be-E)(Ce-E)}{(De+E)} \quad (129)$$

rearrreglando obtenemos

$$\frac{\bar{a}}{RT} = \ln[1 - (E/Ae)] - \ln[1 - (E/Be)] + \ln[1 - (E/Ce)] - \ln[1 + (E/De)].$$

La expresión (56) nos ayuda a replantear esta relación como una suma

$$\frac{\bar{a}}{RT} = - \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{n} + \frac{1}{n} + \frac{1}{n} + \frac{(-1)^{n-1}}{n} \right] \frac{\epsilon^n}{n}$$

Ahora (123) nos permite llegar a

$$\frac{\bar{a}}{RT} = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{K [Ae(Be+Ce)]^n + BeCe] + (-1)^{n-1} \epsilon^n}{K AeBeCe} \frac{\epsilon^n}{n} \quad (130)$$

Las cuatro primeras potencias de esta serie son

$$\begin{aligned} \frac{\bar{a}}{RT} = & - \frac{K[Ae(Be+Ce)+BeCe]+1}{KAeBeCe} \epsilon - \frac{K[Ae(Be+Ce)+BeCe]-1}{2K AeBeCe} \epsilon^2 \\ & - \frac{K[Ae(Be+Ce)+BeCe]+1}{3K AeBeCe} \epsilon^3 - \frac{K[Ae(Be+Ce)+BeCe]-1}{4K AeBeCe} \epsilon^4 ; \quad (131) \end{aligned}$$

que es la expresión que queríamos, para que, según lo dicho la insertemos en (128) donde previamente desarrollaremos la exponencial. Así se tiene

$$\begin{aligned} w = (k_f) [AeBeCe - (AeBe+BeCe+AeCe)\epsilon + (Ae+Be+Ce)\epsilon^2 - \epsilon^3] & \left[\frac{\bar{a}}{RT} \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \left[\frac{\bar{a}}{RT} \right]^2 + \frac{1}{6} \left[\frac{\bar{a}}{RT} \right]^3 - \frac{1}{24} \left[\frac{\bar{a}}{RT} \right]^4 \right] \quad (132) \end{aligned}$$

Ecuación que se transforma por (131) en

$$\begin{aligned}
 w = (kf) & \left[AeBeCe - (AeBe+BeCe+AeCe) \epsilon + (Ae+Be+Ce) \epsilon^2 - \epsilon^3 \right] \\
 & - \frac{K[Ae(Be+Ce)+BeCe]+1}{KAeBeCe} \epsilon - \frac{K[Ae(Be+Ce)+BeCe]-1}{2KAeBeCe} \epsilon^2 \\
 & - \frac{K[Ae(Be+Ce)+BeCe]+1}{3KAeBeCe} \epsilon^3 - \frac{K[Ae(Be+Ce)+BeCe]-1}{4KAeBeCe} \epsilon^4 - \frac{1}{2} \left[\frac{K[Ae(Be+Ce)+BeCe]+1}{KAeBeCe} \epsilon - \frac{K[Ae(Be+Ce)+BeCe]-1}{2KAeBeCe} \epsilon^2 \right. \\
 & \left. - \frac{K[Ae(Be+Ce)+BeCe]+1}{3KAeBeCe} \epsilon^3 + \frac{1}{6} \left[- \frac{K[Ae(Be+Ce)+BeCe]+1}{KAeBeCe} \epsilon \right. \right. \\
 & \left. \left. - \frac{K[Ae(Be+Ce)+BeCe]-1}{2KAeBeCe} \epsilon^2 \right] - \frac{1}{24} \left[- \frac{K[Ae(Be+Ce)+BeCe]+1}{KAeBeCe} \epsilon \right]^4 \right]
 \end{aligned}$$

Tomemos por separado los sumandos de igual exponente en ϵ ; el término lineal es

$$(w)_{1er} = (kf) \left[- \frac{K[Ae(Be+Ce)+BeCe]+1}{K} \epsilon \right]$$

$$(w)_{1er} = - [(kf)(AeBe+BeCe+AeCe) + (kr)] \epsilon \quad (133)$$

A segundo orden

$$(w)_{2da} = (kf) \left[- \frac{K[Ae(Be+Ce)+BeCe]-1}{2KAeBeCe} \epsilon^2 - \frac{(K[Ae(Be+Ce)+BeCe]+1)}{2KAeBeCe} \epsilon^2 \right]$$

$$+ (AeBe + AeCe + BeCe) \frac{(K[AeBe + AeCe + BeCe] + 1)}{KAeBeCe} \left. \vphantom{\frac{(K[AeBe + AeCe + BeCe] + 1)}{KAeBeCe}} \right\} \varepsilon^2,$$

$$(w)_{2do} = (kf) (Ae + Be + Ce) \varepsilon^2 \quad (134)$$

El termino cúbico es

$$(w)_{3ro} = (kf) \left[\begin{aligned} & - \frac{K^3 [Ae(Be+Ce) + BeCe]^3 + 1}{3K^2 AeBeCe} + \frac{K^3 [Ae(Be+Ce) + BeCe]^3 + 1}{6K^2 AeBeCe} \\ & - \frac{K^2 [Ae(Be+Ce) + BeCe]^2 (K [Ae(Be+Ce) + BeCe] - 1)}{2K^2 AeBeCe} \\ & + (AeBe + AeCe + BeCe) \frac{K^2 [Ae(Be+Ce) + BeCe]^2 - 1}{2K^2 AeBeCe} \\ & + (AeBe + AeCe + BeCe) \frac{K [Ae(Be+Ce) + BeCe]^2 + 1}{2K^2 AeBeCe} \\ & - (Ae + Be + Ce) \frac{K [Ae(Be+Ce) + BeCe] + 1}{KAeBeCe} \end{aligned} \right] \varepsilon^3,$$

$$(w)_{3ro} = - (kf) \varepsilon^3 \quad (135)$$

Finalmente, el sumando que contiene a la coordenada, ϵ , a la cuarta potencia,

$$\begin{aligned}
 (w) = (kf) \quad 4^{\text{to}} & \left[\frac{K \overset{4}{Ae} \overset{4}{(Be+Ce)} + \overset{4}{BeCe} - 1}{4K \overset{4}{AeBeCe}} - \frac{\overset{2}{K} \overset{2}{[Ae(Be+Ce)+BeCe]} - 1}{8K \overset{4}{AeBeCe}} \right. \\
 & - \frac{\overset{3}{K} \overset{3}{[Ae(Be+Ce)+BeCe]} + 1}{3K \overset{4}{AeBeCe}} \\
 & - \frac{\overset{2}{K} \overset{2}{[Ae(Be+Ce)+BeCe]} + 1}{4K \overset{4}{AeBeCe}} \\
 & - \frac{\overset{4}{K} \overset{4}{[Ae(Be+Ce)+BeCe]} + 1}{24K \overset{4}{AeBeCe}} \\
 & + (\overset{3}{AeBe} + \overset{3}{AeCe} + \overset{3}{BeCe}) \frac{K \overset{3}{[Ae(Be+Ce)+BeCe]} + 1}{3K \overset{4}{AeBeCe}} \\
 & + (\overset{2}{AeBe} + \overset{2}{AeCe} + \overset{2}{BeCe}) \frac{\overset{2}{K} \overset{2}{[Ae(Be+Ce)+BeCe]} + 1}{2K \overset{4}{AeBeCe}} \\
 & + (\overset{3}{AeBe} + \overset{3}{AeCe} + \overset{3}{BeCe}) \frac{\overset{3}{K} \overset{3}{[Ae(Be+Ce)+BeCe]} + 1}{6K \overset{4}{AeBeCe}} \\
 & - (\overset{2}{Ae} + \overset{2}{Be} + \overset{2}{Ce}) \frac{\overset{2}{K} \overset{2}{[Ae(Be+Ce)+BeCe]} - 1}{2K \overset{4}{AeBeCe}} + \frac{\overset{2}{K} \overset{2}{[Ae(Be+Ce)+BeCe]} + 1}{K \overset{4}{AeBeCe}}
 \end{aligned}$$

$$- (Ae+Be+Ce) \frac{\{K[Ae(Be+Ce)+BeCe]+1\}^2}{2K AeBeCe} \Bigg|_E^4 ;$$

$$(w) = 0 \quad (136)$$

4to

Las identidades (133), (134), (135) y (136) reconstruyen a (124).

De acuerdo a los resultados que hemos obtenido concluimos: para reacciones elementales basta obtener términos de orden 1, 2, 3 en la afinidad para conocer la información cinética del sistema. Términos de orden superior solo cancelan factores que provienen del segundo desarrollo en función de la coordenada de reacción.

Algunas observaciones se pueden hacer de los ejemplos expuestos. Como dijimos, para reacciones elementales el orden y la molecularidad coinciden por lo que la cinética se puede escribir como

$$w = (k_f) \prod_{i=1}^m C_i - (k_r) \prod_{i=m+1}^n C_i \quad (137)$$

En el equilibrio la velocidad en un sentido es igual a la velocidad en el sentido contrario. Esto quiere decir que

$$(k_f) \prod_{i=1}^m (C_i)e = (k_r) \prod_{i=m+1}^n (C_i)e ,$$

$$\frac{(k_f)}{(k_r)} = \prod_{i=1}^n (C_i)e \quad (138)$$

El resultado que obtuvimos en (39) nos permite afirmar que en general para reacciones elementales

$$K = \frac{(k_f)}{(k_r)} \quad (139)$$

La velocidad (137) en función de la afinidad (38) se modifica gracias a (139) en

$$w = (kf) \prod_{i=1}^{m-\beta_{ij}} C_i \left[1 - \frac{\prod_{i=m+1}^r \beta_{ij} C_i}{(kf) \prod_{i=1}^{m-\beta_{ij}} C_i} \right]$$

$$w = (kf) \prod_{i=1}^{m-\beta_{ij}} C_i [1 - \exp(-\frac{\Delta}{RT})] \quad (140)$$

Esta ecuación es el producto de dos factores, $(kf) \prod_{i=1}^{m-\beta_{ij}} C_i$ y $[1 - \exp(-\frac{\Delta}{RT})]$. El segundo, mantiene su forma independientemente de la molecularidad de la reacción. Sin embargo el primero,

$$f(\Delta) = (kf) \prod_{i=1}^{m-\beta_{ij}} C_i \quad (141)$$

variara de acuerdo a la cinetica de dicho proceso químico. Recordemos que $f(\Delta)$ es función de la afinidad a través de la coordenada de reacción,

$$C_i = (C_i)_e + \beta_{ij} \xi_j \quad (142)$$

Por cierto, esta relación, junto con (38), nos generó un polinomio y en los casos en que fue posible nos brindó la raíz para la condición, $\xi = 0$ cuando $\Delta = 0$.

El siguiente paso que dimos en el estudio de las reacciones elementales fue desarrollar en series de Taylor ambos términos de la expresión (140). El primero tiene la forma

$$f(\Delta) = (kf) \prod_{i=1}^{m-\beta_{ij}} C_i e^{\frac{\Delta}{RT}} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!} \left[\frac{\Delta}{RT} \right]^n \quad (143)$$

El segundo invariablemente será

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left[\frac{\Delta}{RT} \right]^n \quad (144)$$

Cuando se dificulta encontrar la solución del polinomio y no sea posible obtener (147) existe un camino alternativo. Como sabemos existen las funciones

$$\epsilon = g(a/RT) \quad (145)$$

$$\frac{a}{RT} = h(\epsilon) \quad (146)$$

Cumplen con $g(0) = 0$ y $h(0) = 0$, por lo tanto sus desarrollos como series son

$$\epsilon = \sum_{n=1}^{(n)} \frac{g^{(n)}(0)}{n!} \left[\frac{a}{RT} \right]^n \quad (147)$$

$$\frac{a}{RT} = \sum_{j=1}^{(j)} \frac{h^{(j)}(0)}{j!} \epsilon^j \quad (148)$$

Sustituycmos (148) en (147),

$$\epsilon = \sum_{n=1}^{(n)} \frac{g^{(n)}(0)}{n!} \left[\sum_{j=1}^{(j)} \frac{h^{(j)}(0)}{j!} \epsilon^j \right]^n \quad (149)$$

Es claro que debido a que $\epsilon = \epsilon$ tendremos identidades del tipo

$$g^{(1)}(0)h^{(1)}(0) = 1 \quad (150)$$

$$tg^{(2)}(0)h^{(2)}(0) + tg^{(1)}(0)h^{(1)}(0)^2 = 0 \quad (151)$$

Por lo general será fácil calcular las derivadas $h^{(j)}(0)$, con lo cual, dadas las relaciones del tipo (150), (151), generaremos las expresiones para las g 's. En ese momento lo

sería (147) quedará especificada. La función $f(\bar{a})$ toma, por lo tanto, la forma a la cual nos acostumbramos durante el presente análisis,

$$f(\bar{a}) = (kf) \prod_{i=1}^m [(C_i)e + \beta_{ij}g(\bar{a})]^{-\beta_{ij}},$$

$$f(\bar{a}) = (kf) \prod_{i=1}^m \left[(C_i)e + \beta_{ij} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{g^{(n)}(0)}{n!} \left[\frac{\bar{a}}{RT} \right]^n \right]^{-\beta_{ij}}. \quad (152)$$

Es posible generalizar nuestros resultados a reacciones que ya no sean elementales pero que conserven la forma de un producto de concentraciones. Si sucede que la expresión cinética es del tipo

$$f(C_1, C_2, \dots, C_k) = \prod_{i=1}^k C_i^{n_i} \quad (153)$$

Cuyo orden es la suma de los exponentes (n_i), (ver (4)), entonces la velocidad de reacción contendrá toda la información cinética si se representa como

$$w = \sum_{i=1}^p (i!) \bar{a}^i. \quad (154)$$

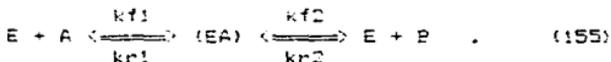
El número de términos que nos brindan información corresponden al orden global de la reacción.

Resumiendo, en este capítulo analizamos y calculamos los coeficientes de orden superior al lineal para reacciones elementales de primer, segundo y tercer orden. Estos coeficientes fenomenológicos son proporcionales a las derivadas de la velocidad de reacción con respecto a la afinidad química, evaluadas en el equilibrio. El número de términos que reproducen la estructura de la velocidad coinciden con la molecularidad de la reacción.

CINETICA ENZIMATICA

Se ha reconocido que los procesos en los que exista actividad catalitica generan comportamientos novedosos como las oscilaciones. Sucesos que, por ejemplo, permiten la vida al proporcionar sistemas quimicos que se autoregulan. Atenderemos, en seguida, cineticas que ocurren en la bioquímica con el fin de encontrar qué tipo de funciones se dan en este caso y cual es la dependencia de la velocidad en la afinidad química para este tipo de reacciones. Con base en esta idea, inicialmente ejemplificamos cual es el tratamiento que hace cinética química para mecanismos lineales en estado estacionario. Mostramos que el procedimiento analítico es complicado por el número de operaciones que hay que realizar. Aplicamos teoría de redes con el objeto de simplificar el tratamiento cinético. Obtenemos, en consecuencia, una estructura general para este tipo de mecanismos. Finalmente utilizamos el formalismo de termodinámica fuera de equilibrio siguiendo las propuestas del capítulo anterior para cinéticas enzimáticas.

El mecanismo típico y simple, que nos ayudará a delinear el algoritmo que comúnmente se utiliza, es el que se muestra a continuación



E y (EA) son las especies enzimáticas, $kf1$ y $kf2$ son las constantes de reacción directas, $kr1$ y $kr2$ son las constantes de reacción de los procesos inversos. La cinética nos plantea que las ecuaciones que definen este proceso son

$$w1 = (kf1)AE - (kr1)(EA) \quad , \quad (156)$$

$$w2 = (kf2)(EA) - (kr2)BE \quad . \quad (157)$$

Sin embargo no es común manejarlas de esta manera. Se prefiere describir el proceso en función de los consumos de las especies participantes, por ejemplo.

$$\dot{A} = -w1 \quad , \quad (158)$$

$$\dot{(EA)} = w1 - w2 \quad . \quad (159)$$

$$\dot{(B)} = w_2 \quad (160)$$

donde usamos la relación

$$\dot{C}_i = \sum_{j=1}^6 (B_{ij}) w_j \quad (161)$$

Como es costumbre, el punto significa derivada respecto al tiempo.

Explicitamente, los consumos (159) y (160) se ven como

$$\dot{(EA)} = (k_{f1})AE - (k_{r1})(EA) + (k_{r2})BE - (k_{f2})(EA), \quad (162)$$

$$\dot{(B)} = (k_{f2})(EA) - (k_{r2})BE \quad (163)$$

Es fácil comprobar que solo dos de los consumos son independientes y que los dos restantes pueden generarse a partir de los primeros. La situación más sencilla se presenta para las especies enzimáticas, ya que la concentración total de la enzima es constante.

$$E_0 = E + (EA) \quad (164)$$

Al tomar la derivada temporal, se manifiesta que el cambio en una de las especies es el opuesto al cambio en la otra especie. Las ecuaciones (162) y (163) son las que tomamos como referencia. Una situación interesante es el estudio del estado estacionario con respecto al cambio en concentración del intermediario enzimático, (EA). Esto implica que su consumo sea cero.

$$\frac{d(EA)}{dt} = 0 \quad (165)$$

Esta característica, aunada al hecho de la dependencia entre especies enzimáticas, (164), nos permitirán conocer los valores de las concentraciones de dichos compuestos en función de parámetros medibles en el laboratorio. Comencemos despejando a E de (164),

$$E = E_0 - (EA) \quad (166)$$

Apliquemos (165) en la expresión (162),

$$(k_{f1})AE + (k_{r2})BE - [(k_{r1}) + (k_{f2})](EA) = 0 \quad ,$$

st

y encontremos (EA) ,
st

$$(EA) = \frac{(k_f1)A + (k_r2)B}{st [(k_r1) + (k_f2)]} E . \quad (167)$$

Introduzcamos (166) en (167) con el objetivo de obtener una ecuación que dependa, exclusivamente, de las concentraciones de A, B y Eo,

$$(EA) = \frac{(k_f1)A - (k_r2)B}{st (k_r1) + (k_f2)} Eo - \frac{(k_f1)A + (k_r2)B}{(k_r1) + (k_f2)} \frac{(EA)}{st} ,$$

$$(EA) \left[1 + \frac{(k_f1)A + (k_r2)B}{(k_r1) + (k_f2)} \right] = \frac{(k_f1)A + (k_r2)B}{(k_r1) + (k_f2)} Eo ,$$

$$(EA) = \frac{(k_f1)A + (k_r2)B}{st [(k_r1) + (k_f2) + (k_f1)A + (k_r2)B]} Eo . \quad (168)$$

Dada la condición de estado estacionario, (165), del par de consumos linealmente independientes que teníamos, sólo nos sobrevive (163). Por cierto en dicha relación también podemos eliminar la dependencia en E utilizando (166), esto es

$$(B) = (k_f2) (EA) - (k_r2) B (Eo - (EA)) ,$$

$$(B) = [(k_f2) + (k_r2)B] (EA) - (k_r2) B Eo . \quad (169)$$

Es más, gracias a la identidad (168), el consumo de B se transforma como sigue

$$(B) = \frac{[(k_f2) + (k_r2)B] [(k_f1)A + (k_r2)B]}{(k_r1) + (k_f2) + (k_f1)A + (k_r2)B} Eo - (k_r2) B Eo ;$$

realizando simplificaciones

$$\begin{aligned} \dot{B} &= [(kr1)+(kf2)+(kf1)A+(kr2)B]^{-1} [(kf2)C(kf1)A+(kr2)B] \\ &+ (kr2)B(kf1)A+(kr2)B - (kr2)B[(kr1)+(kf2)+(kf1)A \\ &+ (kr2)B]E_0 \\ \dot{B} &= \frac{(kf2)C(kf1)A+(kr2)B - (kr2)B[(kr1)+(kf2)]}{(kr1)+(kf2)+(kf1)A+(kr2)B} E_0 \end{aligned}$$

Restando

$$\dot{B} = \frac{(kf2)(kf1)A - (kr1)(kr2)B}{(kr1)+(kf2)+(kf1)A+(kr2)B} E_0 \quad (170)$$

Rearreglamos este resultado dividiendo arriba y abajo por $(kf1)A$,

$$\dot{B} = \frac{(kf2)E_0 \left[1 - \frac{(kr1)(kr2)B}{(kf1)(kf2)A} \right]}{1 + \frac{(kr1)+(kf2)}{(kf1)} \frac{1}{A} + \frac{(kr2)B}{(kf1)A}} \quad (171)$$

La cinetica de este sistema queda expresada como el consumo de B y resume el proceso en función de las dos concentraciones que pueden medirse en el laboratorio, a saber, A y B. Por otra parte es común representar esta velocidad de reacción con una nomenclatura diferente; por ello definimos a las siguientes nuevas constantes:

$$v = (kf2)E_0 \quad (172)$$

$$v' = (kr1)E_0 \quad (173)$$

$$K_m = \frac{(kr1) + (kf2)}{(kf1)} \quad (174)$$

$$K = \frac{(kf1)(kf2)}{(kr1)(kr2)} \quad (175)$$

Reescribimos a (171) como

$$v(B) = \frac{v \left[1 - \frac{B}{KA} \right]}{1 + \frac{v_m}{A} + \frac{vB}{v'KA}} \quad (175)$$

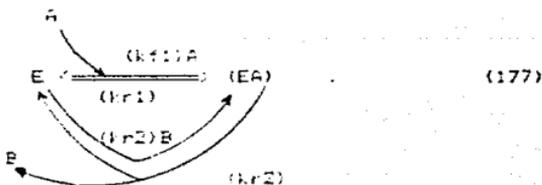
El mecanismo se enriquece al aumentar el número de intermediarios; sin embargo el álgebra correspondiente para encontrar las concentraciones de las especies enzimáticas, primero y el consumo de E, después, se vuelve increíblemente complicado.

King y Altman, (XI), por una parte, y Volkenstein y Goldstein, (X), por otra, han propuesto procedimientos esquemáticos que se basan en el método de determinantes para la resolución de ecuaciones no homogéneas y en la teoría de gráficas, respectivamente. Estos facilitan el cálculo de las concentraciones de los compuestos enzimáticos en el estado estacionario. Describiremos el método de los primeros de manera resumida seleccionando como ejemplo el mecanismo (155).

Como primer paso se construye un esquema a semejanza de una figura plana cerrada donde en los vértices o puntos de unión de diferentes curvas se colocarán las especies enzimáticas, siendo cada unión una reacción química. Así para este ejemplo, el diagrama es el siguiente



Sobre las líneas que señalan la dirección del proceso se escribe la constante de reacción correspondiente, multiplicada por la concentración de la especie participante si la hay y señalando si es producto o reactivo con flechas de salida o entrada respectivamente.



Para obtener la razón de una concentración del compuesto enzimático a la concentración total de enzima, primero se dibujan gráficas que sean una sucesión de flechas convergentes a cada especie seleccionada. El número de flechas en el diagrama será el número de especies enzimáticas menos una. Para el mecanismo que estamos trabajando tenemos

$$\frac{(EA)}{E_0} : (EA) \left\langle \frac{(kf1)A}{(kr1)} \right\rangle , (EA) \left\langle \frac{(kr2)B}{(kf2)} \right\rangle ; \quad (178)$$

$$\frac{(E)}{E_0} : (E) \left\langle \frac{(kr1)}{(kf1)A} \right\rangle , (E) \left\langle \frac{(kf2)}{(kr2)B} \right\rangle . \quad (179)$$

Como segundo paso se multiplican las cantidades de todas las flechas entre sí por esquema y se suman. La concentración de la especie correspondiente relativa al total de la enzima se forma tomando como numerador precisamente a esta suma y como denominador a la suma de todos los posibles numeradores. Veamos como resulta para la situación que estamos manejando. De (178) y (179)

$$\frac{(EA)}{E_0} = \frac{(kf1)A + (kr2)B}{\text{suma de num.}} , \quad (180)$$

$$\frac{(E)}{E_0} = \frac{(kr1) + (kf2)}{\text{suma de num.}} . \quad (181)$$

Por lo tanto

$$\frac{(EA)}{E_0} = \frac{(kf1)A + (kr2)B}{(kr1) + (kf2) + (kf1)A + (kr2)B} , \quad (182)$$

$$\frac{E}{E_0} = \frac{(kr1) + (kf2)}{(kr1) + (kf2) + (kf1)A + (kr2)B} . \quad (183)$$

Enseguida se escribe la variación temporal del producto y finalmente se sustituyen las concentraciones de las especies enzimáticas que se necesiten. Siguiendo la secuencia indicada, la ecuación (167) queda como

$$(B) = \frac{(kf2) [(kf1)A + (kr2)B] E_0}{(kr1) + (kf2) + (kf1)A + (kr2)B} - \frac{(kr2)B (kr1) + (kf2) E_0}{(kr1) + (kf2) + (kf1)A + (kr2)B}$$

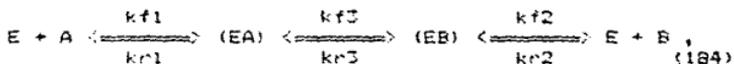
Rearreglando y dividiendo por $(kf1)A$,

$$(B) = \frac{(kf2)E_0 \left[1 - \frac{(kr1)(kr2)B}{(kf1)(kf2)A} \right]}{1 + \frac{(kr1) + (kf2)}{(kf1)A} + \frac{(kr2)B}{(kf1)A}}$$

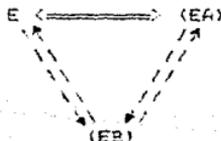
Esta expresión es la (171), que se obtuvo anteriormente en forma directa.

Con diferentes mecanismos seguiremos ejemplificando este algoritmo. A la vez mostraremos que existe una estructura general para la velocidad de reacción en el caso de secuencias lineales.

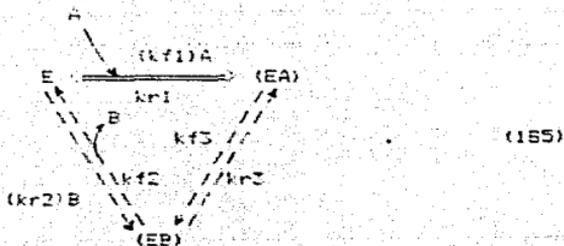
El nuevo mecanismo a estudiar involucra a un intermediario extra, así en



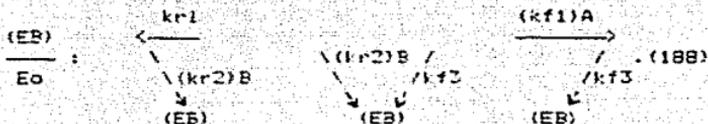
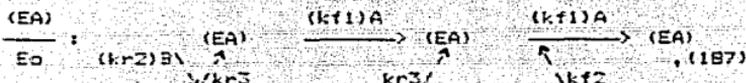
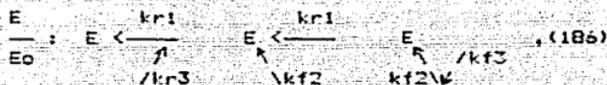
observamos que las especies enzimáticas son E , (EA) y (EB) . Aplicando el procedimiento de King y Altman empezamos generando un diagrama plano cerrado, utilizando a las reacciones como uniones de los tres vértices, E , (EA) y (EB) .



Enseguida terminamos el diagrama escribiendo las constantes y señalando los productos y los reactivos.



Ya que tenemos 3 especies, el número de flechas convergentes por esquina será dos, de esta forma,



Construyamos, ahora, los numeradores

$$\frac{E}{E_0} = \frac{(kr1)(kr3) + (kr1)(kf2) + (kf2)(kf3)}{\Sigma \text{ numeradores}} \quad (189)$$

$$\frac{(EA)}{E_0} = \frac{(kr3)(kr2)B + (kr3)(kf1)A + (kf2)(kf1)A}{\Sigma \text{ numeradores}} \quad (190)$$

$$\frac{(EB)}{E_0} = \frac{(kr1)(kr2)B + (kf3)(kr2)B + (kf3)(kf1)A}{\Sigma \text{ numeradores}} \quad (191)$$

El denominador es la suma de todos estos numeradores con lo cual

$$\begin{aligned} \text{E numeradores} = N1 = & (k_{r1})(k_{r3}) + (k_{r1})(k_{f2}) + (k_{f2})(k_{f3}) + \\ & (k_{r3})(k_{r2})B + (k_{f1})(k_{r3})A + (k_{f1})(k_{f2})A + (k_{r1})(k_{r2})B + (k_{r2})(k_{f3})B \\ & + (k_{f1})(k_{f3})A \end{aligned} \quad (192)$$

Escribamos el consumo de B para este mecanismo, (184),

$$\dot{B} = (k_{f2})(EB) - (k_{r2})BE \quad (193)$$

y sustituycamos las concentraciones de los compuestos enzimáticos (189) y (191) en esta ecuacion

$$\begin{aligned} \dot{B} = & (k_{f2}) \left[\frac{(k_{r1})(k_{r2})B + (k_{f3})(k_{r2})B + (k_{f1})(k_{f3})A}{N1} \right] E_0 \\ & - (k_{r2}) \left[\frac{(k_{r1})(k_{r3}) + (k_{r1})(k_{f2}) + (k_{f2})(k_{f3})}{N1} \right] E_0 B \end{aligned}$$

Sumamos,

$$\begin{aligned} \dot{B} = & [(k_{f1})(k_{f2})(k_{f3})A - (k_{r1})(k_{r2})(k_{r3})B] E_0 [(k_{f1})(k_{f3})A \\ & + (k_{r1})(k_{r3}) + (k_{r1})(k_{f2}) + (k_{f2})(k_{f3}) + (k_{f1})(k_{r3})A + (k_{f1})(k_{f2})A \\ & + (k_{r3})(k_{r2})B + (k_{r1})(k_{r2})B + (k_{r2})(k_{f3})B]^{-1} \end{aligned}$$

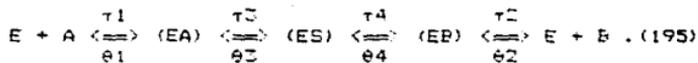
y dividamos por $(k_{f1})(k_{f2})(k_{f3})A$ numerador y denominador,

$$\begin{aligned} \dot{B} = & \left[1 - \frac{(k_{r1})(k_{r2})(k_{r3})B}{(k_{f1})(k_{f2})(k_{f3})A} \right] E_0 \left[\frac{(k_{f3}) + (k_{f2}) + (k_{r3})}{(k_{f2})(k_{f3})} + \right. \\ & \left. \frac{(k_{r1})(k_{r3}) - (k_{r1})(k_{f2}) + (k_{f2})(k_{f3})}{(k_{f1})(k_{f2})(k_{f3})A} \right] \frac{[(k_{r1}) + (k_{r3}) + (k_{f2})](k_{r2})B}{(k_{f1})(k_{f2})(k_{f3})A} \end{aligned}$$

para obtener

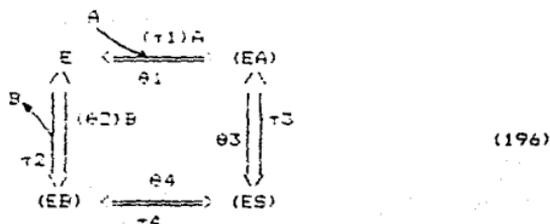
$$\begin{aligned}
 (B) = & \left[\frac{(kf2)(kf3)}{(kf2)+(kf3)+(kr3)} \right] E_0 \left[1 - \frac{(kr1)(kr2)(kr3) B}{(kf1)(kf2)(kf3) A} \right] + \\
 & \left[\frac{(kr1)(kr3)+(kr1)(kf2)+(kf2)(kf3)}{(kf2)+(kf3)+(kr3)} \right] \frac{1}{(kf1)A} + \\
 & + \left[\frac{(kr1)+(kr3)+(kf3)}{(kf2)+(kf3)+(kr3)} \right] \frac{(kr2)B}{(kf1)A} \quad (194)
 \end{aligned}$$

El paralelismo entre esta relación, (194), y la identidad (171) es evidente y por lo mismo sugiere de una expresión en común para secuencias lineales. Confirmemos esta idea con un tercer mecanismo

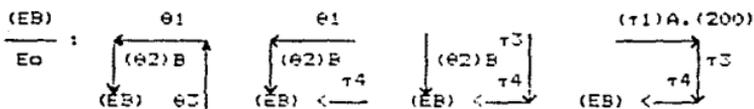
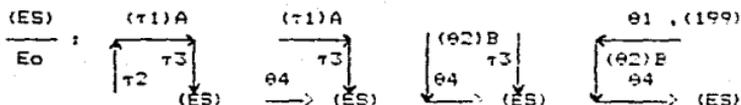
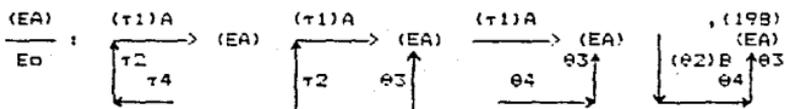
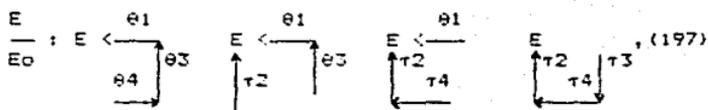


Usamos la notación τ_i para la constante de reacción directa y θ_i para la constante de reacción inversa. Mas adelante se aclarará, de manera natural, el porque de esta nueva nomenclatura.

Esta serie de reacciones tiene cuatro compuestos enzimáticos, luego entonces, posee cuatro vertices. Obviamente la figura plana cerrada que se genera con tal número de puntos de unión es un cuadrado. El reactivo A y el producto B quedarán en las aristas adyacentes a la especie E. El diagrama se construye como sigue



Recordemos que el número de flechas convergentes es el número de vértices menos uno. Como consecuencia los esquemas para cada concentración relativa se representan de la forma que a continuación se muestra.



Estos diagramas nos proporcionan los numeradores correspondientes a cada especie, con lo cual

$$\frac{E}{E_0} = \frac{1}{N_2} [(\tau_2)(\tau_3)(\tau_4) + (\theta_1)(\tau_2)(\tau_4) + (\theta_1)(\theta_3)(\tau_2) + (\theta_1)(\theta_3)(\theta_4)] \quad (201)$$

$$\frac{(EA)}{E_0} = \frac{1}{N_2} [(\tau_1)(\tau_2)(\tau_4)A + (\tau_1)(\tau_2)(\theta_3)A + (\tau_1)(\theta_3)(\theta_4)A + (\theta_2)(\theta_3)(\theta_4)B] \quad (202)$$

$$\frac{(ES)}{E_0} = \frac{1}{N_2} [(\tau_1)(\tau_2)(\tau_3)A + (\tau_1)(\tau_3)(\theta_4)A + (\tau_3)(\theta_2)(\theta_4)B + (\theta_1)(\theta_2)(\theta_4)B] \quad (203)$$

$$\frac{(EB)}{E_0} = \frac{1}{N_2} [(\theta_1)(\theta_2)(\theta_3)B + (\tau_4)(\theta_1)(\theta_2)B + (\tau_3)(\tau_4)(\theta_2)B + (\tau_1)(\tau_3)(\tau_4)A] \quad (204)$$

N_2 es la suma de los cuatro numeradores:

$$\begin{aligned} N_2 = & (\tau_2)(\tau_3)(\tau_4) + (\theta_1)(\tau_2)(\tau_4) + (\theta_1)(\theta_3)(\tau_2) + (\theta_1)(\theta_3)(\theta_4) \\ & + (\tau_1)(\tau_2)(\tau_4)A + (\tau_1)(\tau_2)(\theta_3)A + (\tau_1)(\theta_3)(\theta_4)A + (\theta_2)(\theta_3)(\theta_4)B \\ & + (\tau_1)(\tau_2)(\tau_3)A + (\tau_1)(\tau_3)(\theta_4)A + (\tau_3)(\theta_2)(\theta_4)B + (\theta_1)(\theta_2)(\theta_4)B \\ & + (\theta_1)(\theta_2)(\theta_3)B + (\tau_4)(\theta_1)(\theta_2)B + (\tau_3)(\tau_4)(\theta_2)B + (\tau_1)(\tau_3)(\tau_4)A \end{aligned} \quad (205)$$

Como ya calculamos las concentraciones de todas las especies procedemos a escribir el consumo de B, para así, finalizar con una expresión de la velocidad dependiente solo en A y B. La cinética nos dice

$$\dot{(B)} = (\tau_2)(EB) - (\theta_2)BE \quad (206)$$

Al introducir (201) y (204) conseguiremos

$$\begin{aligned} \dot{(B)} = & \left[(\tau_2) [(\theta_1)(\theta_2)(\theta_3)B + (\tau_4)(\theta_1)(\theta_2)B + (\tau_3)(\tau_4)(\theta_2)B + \right. \\ & \left. (\tau_1)(\tau_3)(\tau_4)A] - (\theta_2)B [(\tau_2)(\tau_3)(\tau_4) + (\theta_1)(\tau_2)(\tau_4) + \right. \\ & \left. (\theta_1)(\theta_3)(\tau_2) + (\theta_1)(\theta_3)(\theta_4)] \right] \frac{E_0}{N_2} \end{aligned}$$

Después de realizar las sumas esta igualdad se reduce a

$$\dot{(B)} = [(\tau_1)(\tau_2)(\tau_3)(\tau_4)A - (\theta_1)(\theta_2)(\theta_3)(\theta_4)B] (E_0/N_2) \quad (207)$$

que al definir las siguientes constantes,

$$R_1 = \frac{(\tau_2)(\tau_3)(\tau_4)}{(\tau_2)(\tau_4) + (\tau_2)(\theta_3) + (\theta_3)(\theta_4) + (\tau_2)(\tau_3) + (\tau_3)(\theta_4) + (\tau_3)(\tau_4)} \quad (208)$$

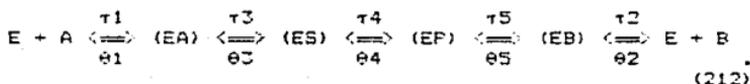
$$M1 = \frac{(\tau_2)(\tau_3)(\tau_4) + (\theta_1)(\tau_2)(\tau_4) + (\theta_1)(\theta_3)(\tau_2) + (\theta_1)(\theta_3)(\theta_4)}{(\tau_2)(\tau_4) + (\tau_2)(\theta_3) + (\theta_3)(\theta_4) + (\tau_2)(\tau_3) + (\tau_3)(\theta_4) + (\tau_3)(\tau_4)} \quad (209)$$

$$J1 = \frac{(\theta_3)(\theta_4) + (\tau_3)(\theta_4) + (\theta_1)(\theta_4) + (\theta_1)(\theta_3) + (\tau_4)(\theta_1) + (\tau_3)(\tau_4)}{(\tau_2)(\tau_4) + (\tau_2)(\theta_3) + (\theta_3)(\theta_4) + (\tau_2)(\tau_3) + (\tau_3)(\theta_4) + (\tau_3)(\tau_4)} \quad (210)$$

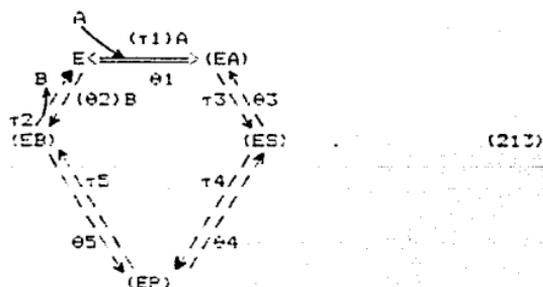
se modificará a

$$(B) = \frac{(R1)E_0 \left[1 - \frac{(\theta_1)(\theta_2)(\theta_3)(\theta_4)B}{(\tau_1)(\tau_2)(\tau_3)(\tau_4)A} \right]}{1 + (M1) \frac{1}{(\tau_1)A} + (J1) \frac{(\theta_2)B}{(\tau_1)A}} \quad (211)$$

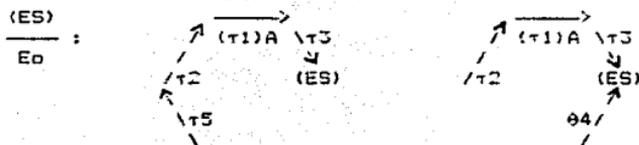
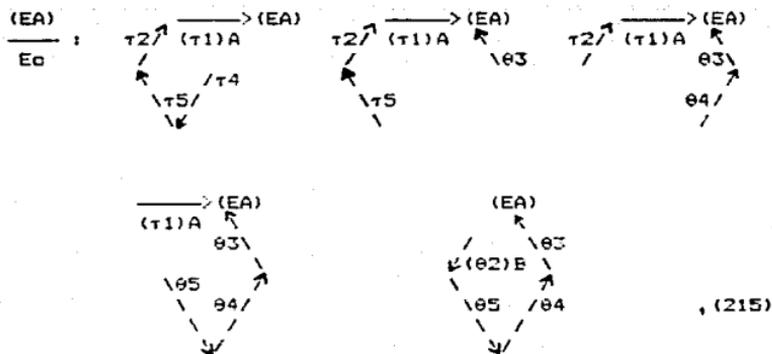
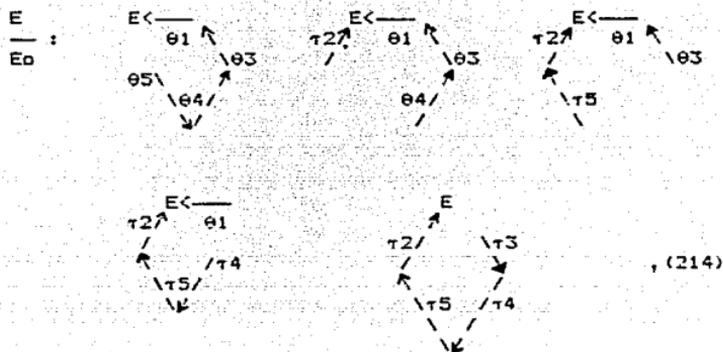
Este resultado comparte, de nuevo, la forma que manifiestan las ecuaciones (171) y (194). Finalmente, para reafirmar que en el caso de mecanismos lineales podemos generalizar una regla de correspondencia entre las concentraciones de A y B y el consumo de este último compuesto, trabajemos con la siguiente secuencia,

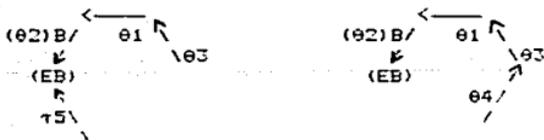
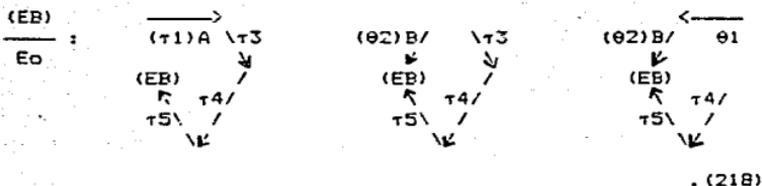
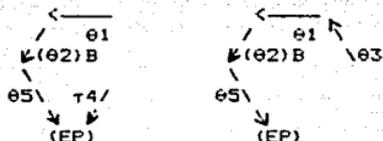
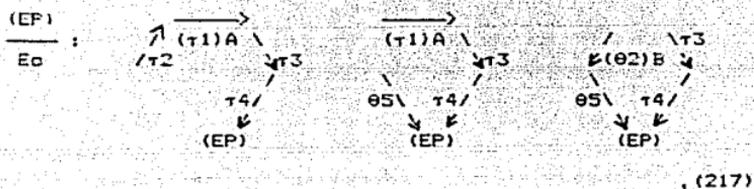
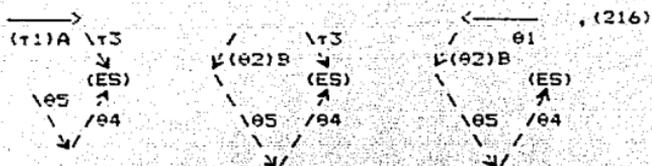


Las cinco especies enzimáticas participantes nos generan un diagrama pentagonal



Construimos los esquemas de cuatro flechas apartir de este diagrama,





Con el fin de no sobresaturar con demasiadas constantes calcularemos solo las dos concentraciones relativas que se necesitan en la velocidad de reacción de esta serie. Utilizando (214) y (218)

$$\frac{E}{E_0} = \frac{1}{N_3} [(\theta_1) (\theta_2) (\theta_4) (\theta_5) + (\theta_1) (\theta_3) (\theta_4) (\tau_2) + (\theta_1) (\theta_3) (\tau_2) (\tau_5) + (\theta_1) (\tau_2) (\tau_4) (\tau_5) + (\tau_2) (\tau_3) (\tau_4) (\tau_5)] , \quad (219)$$

$$\frac{(EB)}{E_0} = \frac{1}{N_3} [(\tau_1) (\tau_3) (\tau_4) (\tau_5) A + (\tau_3) (\tau_4) (\tau_5) (\theta_2) B + (\tau_4) (\tau_5) (\theta_1) (\theta_2) B + (\tau_5) (\theta_1) (\theta_2) (\theta_3) B + (\theta_1) (\theta_2) (\theta_3) (\theta_4) B] . \quad (220)$$

El consumo de B, por construcción, es idéntico en todas las secuencias que hemos estudiado y es

$$(\dot{B}) = (\tau_2) (EB) - (\theta_2) BE . \quad (221)$$

Al introducir, en ella, a (219) y (220),

$$\begin{aligned} (\dot{B}) = & \left[(\tau_2) [(\tau_1) (\tau_3) (\tau_4) (\tau_5) A + (\tau_3) (\tau_4) (\tau_5) (\theta_2) B + \right. \\ & (\tau_4) (\tau_5) (\theta_1) (\theta_2) B + (\tau_5) (\theta_1) (\theta_2) (\theta_3) B + (\theta_1) (\theta_2) (\theta_3) (\theta_4) B] \\ & \left. - (\theta_2) B [(\theta_1) (\theta_3) (\theta_4) (\theta_5) + (\theta_1) (\theta_3) (\theta_4) (\tau_2) + (\theta_1) (\theta_3) (\tau_2) (\tau_5) + \right. \\ & \left. (\theta_1) (\tau_2) (\tau_4) (\tau_5) + (\tau_2) (\tau_3) (\tau_4) (\tau_5)] \right] \frac{E_0}{N_3} . \quad (222) \end{aligned}$$

Terminamos con

$$(\dot{B}) = [(\tau_1) (\tau_2) (\tau_3) (\tau_4) (\tau_5) A - (\theta_1) (\theta_2) (\theta_3) (\theta_4) (\theta_5) B] \frac{E_0}{N_3} . \quad (223)$$

Trabajemos esta relación para modificarla a la estructura planteada. Para esto calculemos N_3 de los esquemas del (214) al (219),

$$\begin{aligned} N_3 = & (\theta_1) (\theta_3) (\theta_4) (\theta_5) + (\theta_1) (\theta_3) (\theta_4) (\tau_2) + (\theta_1) (\theta_3) (\tau_2) (\tau_5) \\ & + (\theta_1) (\tau_2) (\tau_4) (\tau_5) + (\tau_2) (\tau_3) (\tau_4) (\tau_5) + (\tau_1) (\tau_2) (\tau_4) (\tau_5) A \\ & + (\tau_1) (\tau_2) (\tau_5) (\theta_3) A + (\tau_1) (\tau_2) (\theta_3) (\theta_4) A + (\tau_1) (\theta_3) (\theta_4) (\theta_5) A \\ & + (\theta_2) (\theta_3) (\theta_4) (\theta_5) B + (\tau_1) (\tau_2) (\tau_3) (\tau_5) A + (\tau_1) (\tau_2) (\tau_3) (\theta_4) A \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + (\tau_1) (\tau_3) (\theta_4) (\theta_5) A + (\tau_3) (\theta_2) (\theta_4) (\theta_5) B + (\theta_1) (\theta_2) (\theta_4) (\theta_5) B \\
& + (\tau_1) (\tau_2) (\tau_3) (\tau_4) A + (\tau_1) (\tau_3) (\tau_4) (\theta_5) A + (\tau_3) (\tau_4) (\theta_2) (\theta_5) B \\
& + (\tau_4) (\theta_1) (\theta_2) (\theta_5) B + (\theta_1) (\theta_2) (\theta_3) (\theta_5) B + (\tau_1) (\tau_3) (\tau_4) (\tau_5) A \\
& + (\tau_3) (\tau_4) (\tau_5) (\theta_2) B + (\tau_4) (\tau_5) (\theta_1) (\theta_2) B + (\tau_5) (\theta_1) (\theta_2) (\theta_3) B \\
& \quad + (\theta_1) (\theta_2) (\theta_3) (\theta_4) B \quad . \quad (224)
\end{aligned}$$

La expresión a la que llegamos después de sustituir (224) en (223) tiene la forma

$$(B) = \frac{(R_2) E_0 \left[1 - \frac{(\theta_1) (\theta_2) (\theta_3) (\theta_4) (\theta_5) B}{(\tau_1) (\tau_2) (\tau_3) (\tau_4) (\tau_5) A} \right]}{1 + (M_2) \frac{1}{(\tau_1) A} + (J_2) \frac{(\theta_2) B}{(\tau_1) A}} ; \quad (225)$$

en donde hemos definido las siguientes constantes,

$$\begin{aligned}
R_2 = & [(\tau_2) (\tau_3) (\tau_4) (\tau_5)] [(\tau_2) (\tau_4) (\tau_5) + (\tau_2) (\tau_5) (\theta_3) + (\tau_2) (\theta_3) (\theta_4) \\
& + (\theta_3) (\theta_4) (\theta_5) + (\tau_2) (\tau_3) (\tau_5) + (\tau_3) (\theta_4) (\theta_5) + (\tau_2) (\tau_3) (\theta_4) \\
& + (\tau_2) (\tau_3) (\tau_4) + (\tau_3) (\tau_4) (\theta_5) + (\tau_3) (\tau_4) (\tau_5)]^{-1}, \quad (226)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
M_2 = & [(\theta_1) (\theta_3) (\theta_4) (\theta_5) + (\theta_1) (\theta_3) (\theta_4) (\tau_2) + (\theta_1) (\theta_3) (\tau_2) (\tau_5) \\
& + (\theta_1) (\tau_2) (\tau_4) (\tau_5) + (\tau_2) (\tau_3) (\tau_4) (\tau_5)] [(\tau_2) (\tau_4) (\tau_5) + \\
& (\tau_2) (\tau_5) (\theta_3) + (\tau_2) (\theta_3) (\theta_4) + (\theta_3) (\theta_4) (\theta_5) + (\tau_2) (\tau_3) (\tau_5) + \\
& (\tau_3) (\theta_4) (\theta_5) + (\tau_2) (\tau_3) (\theta_4) + (\tau_2) (\tau_3) (\tau_4) + (\tau_3) (\tau_4) (\theta_5) + \\
& (\tau_3) (\tau_4) (\tau_5)]^{-1}, \quad (227)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
J_2 = & [(\theta_3) (\theta_4) (\theta_5) + (\tau_3) (\theta_4) (\theta_5) + (\theta_1) (\theta_4) (\theta_5) + (\tau_3) (\tau_4) (\theta_5) \\
& + (\tau_4) (\theta_1) (\theta_5) + (\theta_1) (\theta_3) (\theta_5) + (\tau_3) (\tau_4) (\tau_5) + (\tau_4) (\tau_5) (\theta_1) \\
& + (\tau_5) (\theta_1) (\theta_3) + (\theta_1) (\theta_3) (\theta_4)] [(\tau_2) (\tau_4) (\tau_5) + (\tau_2) (\tau_5) (\theta_3) + \\
& (\tau_2) (\theta_3) (\theta_4) + (\theta_3) (\theta_4) (\theta_5) + (\tau_2) (\tau_3) (\tau_5) + (\tau_3) (\theta_4) (\theta_5) +
\end{aligned}$$

$$(\tau_2)(\tau_3)(\theta_4) + (\tau_2)(\tau_3)(\tau_4) + (\tau_3)(\tau_4)(\theta_5) + (\tau_3)(\tau_4)(\tau_5)] \cdot -1 \quad (228)$$

Este resultado nos coloca en condiciones para concluir dada la analogía entre las expresiones (171), (194), (211) y (225). Así, un mecanismo lineal tendrá, para el estado estacionario con respecto a las especies enzimáticas, una cinética del siguiente tipo:

$$v(B) = \frac{R_0 E_0 \left[1 - \frac{B}{K_A} \right]}{1 + \frac{M}{A} + \frac{B}{A}} \quad (229)$$

Aquí K es la constante global de la secuencia considerada.

Retomemos la discusión termodinámica. Un análisis breve de los cuatro mecanismos (155), (184), (195) y (212) nos permite afirmar que todos ellos poseen un hecho en común, a saber, la reacción química global



La diferencia entre estos procesos consiste en el número de intermediarios que participan. Este proceso esquemáticamente es parecido a la reacción elemental con la cual comenzamos el capítulo anterior, (40). A pesar de esto, su cinética, (44), tiene muy poco en común con la ecuación (229). Demostraremos más adelante que el denominador en (229) cambia por completo el comportamiento de los coeficientes en la serie de potencias con respecto a la afinidad. Queremos subrayar con esto la importancia de estar ciertos si el proceso que estamos por estudiar es elemental o no lo es. En caso negativo saber con detalle el mecanismo que tiene asignado para, así, encontrar la cinética que describe adecuadamente tal sistema.

Utilicemos los últimos resultados junto con la metodología que propusimos en el capítulo anterior para investigar cuantos términos debemos mantener en los desarrollos en torno a la afinidad para las cinéticas enzimáticas. Expresémos, con este fin, a las concentraciones de los

compuestos A y B alrededor del equilibrio de la reacción global (230),

$$\begin{aligned} A &= A_0 - \epsilon \\ B &= B_0 + \epsilon \end{aligned} \quad (231)$$

A_0 y B_0 son las concentraciones en el estado de referencia.

La afinidad química, la constante del proceso global K y la coordenada de reacción son funcionalmente idénticas a las que se plantearon para la reacción elemental unimolecular, es decir

$$\Delta = RT \ln \frac{A}{B} \quad (50)$$

$$K = \frac{B_0}{A_0} \quad (232)$$

$$\epsilon = A_0 \frac{[1 - \exp(\Delta/RT)]}{[1 + (1/K)\exp(\Delta/RT)]} \quad (61)$$

Sin embargo, la diferencia estriba en la cinética (229), la que al aplicar (231) y (61) se transforma en

$$(B) = \frac{R_0 E_0 [1 - \exp(-\Delta/RT)]}{1 + \frac{M[1 + (1/K)\exp(\Delta/RT)]}{A_0 [1 + (1/K)\exp(\Delta/RT)]} + JK \exp(-\Delta/RT)} \quad (233)$$

Simplificando obtenemos

$$(B) = \frac{R_0 E_0 [\exp(\Delta/RT) - 1]}{Z + W \exp(\Delta/RT)} \quad (234)$$

En esta identidad Z y W son constantes dependientes de las velocidades específicas de reacción y de la concentración de A en el equilibrio. Es más, para cada secuencia de las cuatro analizadas habrá una forma que diferirá en el número de constantes a tomar en cuenta.

Calculemos explícitamente a R_0 , Z y W para la primera cinética enzimática; nos referiremos a (155). La variación temporal de su producto B es la ecuación (171). Si usamos (174), (175), (231) y (61) en esta última conseguiremos llegar a

$$\dot{B} = \frac{(kf_2)E_0[1 - \exp(-\beta/RT)]}{1 + \frac{K_m[1 + (1/K)\exp(\beta/RT)]}{A_0[1 + (1/K)\exp(\beta/RT)]} + \frac{(kf_2)}{(kr_1)}\exp(-\beta/RT)} \quad (235)$$

Multiplicando arriba y abajo por $\exp(\beta/RT)$ y reorganizando obtenemos

$$\dot{B} = \frac{(kf_2)E_0[\exp(\beta/RT) - 1]}{\left[\frac{(kf_2)}{(kr_1)} + \frac{K_m}{A_0[1 + (1/K)]}\right] + \left[1 + \frac{K_m}{A_0(1+K)}\right]\exp(\beta/RT)} \quad (236)$$

Al comparar esta igualdad con la relación (234) es evidente que

$$Z = \frac{(kf_2)}{(kr_1)} + \frac{K_m}{A_0[1 + (1/K)]} \quad (237)$$

$$W = 1 + \frac{K_m}{A_0(1+K)} \quad (238)$$

$$R_0 = (kf_2) \quad (239)$$

La ecuación (234) nos brinda el consumo de B como función de la afinidad independientemente del mecanismo lineal de que se trate. Visualicemos al desarrollo en serie de Taylor de los factores que la integran, primero el denominador

$$[Z + W\exp(\beta/RT)]^{-1} = \frac{1}{Z+W} \left[1 - \frac{W}{Z+W} \left[\frac{\beta}{RT} \right] + \frac{(W-Z)W}{2(Z+W)} \left[\frac{\beta}{RT} \right]^2 + \dots \right] \quad (240)$$

después el numerador:

$$RoEo[\exp(\bar{a}/RT) - 1] = RoEo\left[\frac{\bar{a}}{RT} + \frac{1}{2}\left(\frac{\bar{a}}{RT}\right)^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{\bar{a}}{RT}\right)^3 + \dots\right] \quad (241)$$

Finalmente reconstruyamos a la velocidad de reacción reteniendo términos hasta tercer orden.

$$(B) = \frac{RoEo}{Z+W} \left[\frac{\bar{a}}{RT} + \left[\frac{1}{2} - \frac{W}{Z+W} \right] \left[\frac{\bar{a}}{RT} \right]^2 + \left[\frac{1}{6} - \frac{W}{2(Z+W)} + \frac{W(W-Z)}{2(Z+W)} \right] \left[\frac{\bar{a}}{RT} \right]^3 \right] \quad (242)$$

Obviamente este resultado depende de las constantes Ro , Z y W , cantidades que deben su forma a la secuencia que se estudie en ese momento.

Por otra parte bajo la perspectiva de la termodinámica fuera del equilibrio cabe cuestionar cuantas de las potencias en la afinidad química tendremos que tomar en cuenta para describir satisfactoriamente la cinética de estos sistemas (242). Si recordamos el algoritmo nos exige, primero, calcular la forma exacta de la velocidad de reacción en función de la coordenada de reacción, segundo, obtener a la afinidad, también, como una función de la misma coordenada con el fin de, tercero, expresar al consumo de B que fue desarrollado previamente en la afinidad (242) como una serie de la coordenada de reacción. Finalmente, comparar los resultados del primer paso y el tercero para determinar el número de sumandos significativos para la cinética correspondiente. Precisamente este procedimiento es el que utilizaremos con el mecanismo que venimos usando como referencia (155). Introduciendo (175) y (231) en (171) progresivamente tendremos

$$(B) = \frac{(kf2)Eo[A - (B/k)]}{(kr1) + (kf2) \quad (kr2)} \quad (245)$$

$$A + \frac{(kr1)}{(kf1)} + \frac{(kr2)}{(kf1)} B$$

$$(B) = \frac{(kf2)Eo[Ao - E - (1/k)(Bo + E)]}{Ao - E + \frac{(kr1) + (kf2)}{(kf1)} + \frac{(kr2)}{(kf1)}(Bo + E)}$$

$$(B) = - \frac{[(k_1 f_1)(k_2 f_2) + (k_{r1})(k_{r2})] E_0 E}{(k_1 f_1) A_0 + (k_{r2}) B_0 + (k_{r1}) + (k_2 f_2) + [(k_{r2}) - (k_1 f_1)] E} \quad (244)$$

Esta es la expresion exacta, que mencionamos en párrafos anteriores, nos proporciona la cinética química. Es posible obtener fácilmente su serie en E si reconocemos que su estructura es análoga a

$$[1 - X] = \sum_{j=0}^{\infty} X^j \quad (245)$$

Modifiquemos (244) para aplicar esta identidad,

$$(B) = - \frac{[(k_1 f_1)(k_2 f_2) + (k_{r1})(k_{r2})] E_0}{(k_1 f_1) A_0 + (k_{r2}) B_0 + (k_{r1}) + (k_2 f_2)} E \left[1 - \frac{[(k_1 f_1) - (k_{r2})]}{(k_1 f_1) A_0 + (k_{r2}) B_0 + (k_{r1}) + (k_2 f_2)} E \right]^{-1} \quad (246)$$

que por lo mismo se verá como

$$(B) = - \frac{[(k_1 f_1)(k_2 f_2) + (k_{r1})(k_{r2})] E_0}{(k_1 f_1) A_0 + (k_{r2}) B_0 + (k_{r1}) + (k_2 f_2)} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{[(k_1 f_1) - (k_{r2})]^j E^{j+1}}{[(k_1 f_1) A_0 + (k_{r2}) B_0 + (k_{r1}) + (k_2 f_2)]^j} \quad (247)$$

El razonamiento que discutimos para las reacciones elementales nos sugiere que el numero infinito de terminos en E que contiene esta ecuación implica la misma cantidad de sumandos en la afinidad. Confirmemos esta idea con la ayuda de los coeficientes (237), (238) y (239) en la aproximación (242),

$$(B) = (k_1 f_1)(k_2 f_2) A_0 E_0 [(k_1 f_1) A_0 + (k_{r2}) B_0 + (k_{r1}) + (k_2 f_2)]^{-1} \left\{ \frac{a}{RT} + \left[\frac{1}{2} - \right. \right.$$

$$\frac{(kf_1)A_0 + \frac{(kr_1)+(kf_2)}{1+K}}{(kf_1)A_0+(kr_2)B_0+(kr_1)+(kf_2)} \left[\left[\frac{a}{RT} \right]^2 + \left[\frac{1}{6} - \right. \right.$$

$$\left. \left. \left[(kf_1)A_0 + \frac{(kr_1)+(kf_2)}{1+K} \right] \left[2((kf_1)A_0+(kr_2)B_0+(kr_1)+(kf_2)) \right] \right]^{-1} \left[1 - \right. \right.$$

$$\left. \left. \frac{(kf_1)A_0 - (kr_2)B_0 + \frac{(kr_1)+(kf_2)(1-K)}{1+K}}{(kf_1)A_0+(kr_2)B_0+(kr_1)+(kf_2)} \right] \left[\left[\frac{a}{RT} \right] \right]^3 \right]; \quad (248)$$

y enseguida usamos la serie (58), que a tercer orden es

$$\frac{a}{RT} = - \left[\frac{1}{A_0} + \frac{1}{B_0} \right] E - \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right] \frac{E^2}{A_0 B_0} - \left[\frac{1}{3} + \frac{1}{3} \right] \frac{E^3}{A_0 B_0}. \quad (249)$$

Para, así, llegar a

$$(B) = \frac{(kf_1)(kf_2)A_0E_0}{(kf_1)A_0+(kr_2)B_0+(kr_1)+(kf_2)} \left[- \left[\frac{1}{A_0} + \frac{1}{B_0} \right] E - \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right] \frac{E^2}{A_0 B_0} \right]$$

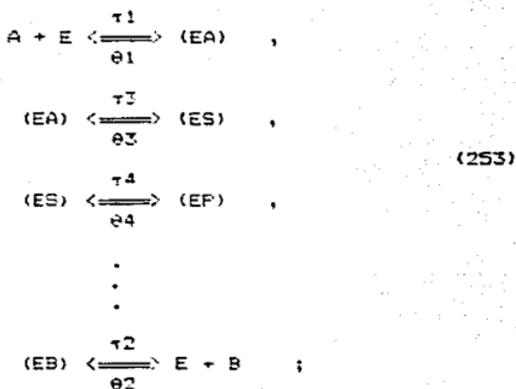
$$- \left[\frac{1}{3} + \frac{1}{3} \right] \frac{E^3}{A_0 B_0} + \left[\frac{1}{2} - \frac{(kf_1)A_0 + \frac{(kr_1)+(kf_2)}{1+K}}{(kf_1)A_0+(kr_2)B_0+(kr_1)+(kf_2)} \right] \left[\left[\frac{1}{A_0} + \frac{1}{B_0} \right]^2 E^2 \right]$$

$$+ \left[\frac{1}{A_0} + \frac{1}{B_0} \right] \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right] \frac{E^3}{A_0 B_0} + \left[\frac{1}{6} - \frac{(kf_1)A_0 + \frac{(kr_1)+(kf_2)}{1+K}}{2((kf_1)A_0+(kr_2)B_0+(kr_1)+(kf_2))} \right] \left[1 \right]$$

$$- \frac{(kf1)A_0 - (kr2)B_0 + \frac{[(kr1)+(kf2)](1-K)}{1+K}}{(kf1)A_0 + (kr2)B_0 + (kr1) + (kf2)} \left] \left[- \left[\frac{1}{A_0} + \frac{1}{B_0} \right]^2 E^3 \right] \right] \quad (250)$$

Ordenemos los sumandos con respecto a las diferentes potencias de E,

$$\begin{aligned} (B) = & - \frac{(kf1)(kf2)A_0E_0E}{(kf1)A_0 + (kr2)B_0 + (kr1) + (kf2)} \left[\frac{1}{A_0} + \frac{1}{B_0} \right] \\ & + \frac{(kf1)(kf2)A_0E_0E^2}{(kf1)A_0 + (kr2)B_0 + (kr1) + (kf2)} \left[- \frac{1}{2} \left[\frac{1}{A_0} - \frac{1}{B_0} \right] + \left[\frac{1}{A_0} + \frac{1}{B_0} \right]^2 \left[\frac{1}{2} - \right. \right. \\ & \left. \left. \frac{(kf1)A_0 + \frac{(kr1)+(kf2)}{1+K}}{(kf1)A_0 + (kr2)B_0 + (kr1) + (kf2)} \right] \right] - \frac{(kf1)(kf2)A_0E_0E^3}{(kf1)A_0 + (kr2)B_0 + (kr1) + (kf2)} \left[\right. \\ & \left. - \frac{1}{3} \left[\frac{1}{A_0} + \frac{1}{B_0} \right]^3 + \left[\frac{1}{A_0} - \frac{1}{B_0} \right] \left[\frac{1}{A_0} - \frac{1}{B_0} \right] \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} - \frac{(kf1)A_0 + \frac{(kr1)+(kf2)}{1+K}}{(kf1)A_0 + (kr2)B_0 + (kr1) + (kf2)} \right] \right] \right] \\ & - \left[\frac{1}{A_0} + \frac{1}{B_0} \right]^3 \left[\frac{1}{6} - \frac{(kf1)A_0 + \frac{(kr1)+(kf2)}{1+K}}{2[(kf1)A_0 + (kr2)B_0 + (kr1) + (kf2)]} \right] \\ & - \frac{(kf1)A_0 - (kr2)B_0 + \frac{[(kr1)+(kf2)](1-K)}{1+K}}{(kf1)A_0 + (kr2)B_0 + (kr1) + (kf2)} \left] \right] \quad (251) \end{aligned}$$



con afinidades según (13),

$$\begin{aligned}
 \Delta_1 &= \mu_A + \mu_E - \mu(EA) \quad , \\
 \Delta_2 &= \mu(EA) - \mu(ES) \quad , \\
 \Delta_3 &= \mu(ES) - \mu(EP) \quad , \\
 &\vdots \\
 \Delta_r &= \mu(EB) - \mu E - \mu B \quad .
 \end{aligned}
 \tag{254}$$

La afinidad global definida como la suma de todas las afinidades es

$$\Delta \Sigma = \sum_{i=1}^r \Delta_i = \mu_A - \mu_B \quad .
 \tag{255}$$

La cual concuerda con la afinidad de la reacción global (23).

Por otra parte la termodinámica irreversible lineal nos señala que las velocidades de cada reacción en el conjunto (253) son proporcionales a su correspondiente afinidad, así

$$w_i = L_i \Delta_i \quad i = 1, 2, \dots, r.
 \tag{256}$$

Supongamos, ahora, que el sistema (253) se encuentra en estado estacionario. Se alimenta con la especie A y se extrae el producto B con la rapidez con que se consumen y producen respectivamente. Por consiguiente no hay cambios en los consumos de los intermediarios. En estas condiciones todas las velocidades de las reacciones elementales serán iguales, es decir

$$w = w_i \quad i = 1, 2, \dots, r. \quad (257)$$

Con la ayuda de estas igualdades veamos como queda la afinidad global (255). Primero introduzcamos (256),

$$\Delta E = \sum_{i=1}^r \frac{w_i}{L_i} .$$

Sustituyamos (257),

$$\Delta E = \sum_{i=1}^r \frac{w}{L_i} ,$$

para obtener

$$\Delta E = w \sum_{i=1}^r \frac{1}{L_i} . \quad (258)$$

Esta misma afinidad se relaciona con la velocidad del proceso de la manera en que lo hacen las elementales, (256). Esto es

$$wE = (LE)(2E) . \quad (259)$$

Situación que nos permite definir al coeficiente fenomenológico, LE, de la reacción global. Despejemos de esta expresión a la afinidad, ΔE , e igualemosla con (258),

$$\frac{wE}{LE} = w \sum_{i=1}^r \frac{1}{L_i} . \quad (260)$$

En el estacionario también se cumple que

$$w = wE . \quad (261)$$

Por lo tanto (260) se transforma en

$$\frac{1}{L_1} = \sum_{i=1}^r \frac{1}{L_i} \quad (262)$$

Ecuación que demuestra el hecho de que el inverso del coeficiente fenomenológico global es la suma de los inversos de los coeficientes de las reacciones elementales. Procedamos a la ejemplificación empezando con el mecanismo (155). Replanteemos a las velocidades (156) y (157) utilizando a la afinidad correspondiente, (158),

$$w_1 = (k_{f1})AE \left[1 - \frac{(k_{r1})(EA)}{(k_{f1})AE} \right] = (k_{f1})AE [1 - \exp(-a_1/RT)] \quad (263)$$

$$w_2 = (k_{f2})(EA) \left[1 - \frac{(k_{r2})BE}{(k_{f2})(EA)} \right] = (k_{f2})(EA) [1 - \exp(-a_2/RT)] \quad (264)$$

Realicemos el desarrollo en potencias de la afinidad y retenemos el primer término de ambas series bajo las desigualdades

$$\left| \frac{a_1}{RT} \right| \ll 1 \quad \text{y} \quad \left| \frac{a_2}{RT} \right| \ll 1 \quad (265)$$

llegando a

$$w_1 = \frac{(k_{f1})A_0Ee}{RT} a_1 \quad (266)$$

$$w_2 = \frac{(k_{f2})(EA)e}{RT} a_2 \quad (267)$$

De acuerdo a (266) reconocemos que los coeficientes son

$$L_1 = \frac{(k_{f1})A_0Ee}{RT} \quad (268)$$

$$L_2 = \frac{(k_f2)(EA)e}{RT} \quad (269)$$

Sumemos los inversos de estas dos constantes,

$$\sum_{i=1}^2 \frac{1}{L_i} = \frac{RT}{(k_f1)A_0E_e} + \frac{RT}{(k_f2)(EA)e} \quad (270)$$

Que por (182) y (183) queda como

$$\sum_{i=1}^2 \frac{1}{L_i} = RT \left[\frac{(k_r1) + (k_f2) + (k_f1)A_0 + (k_r2)B_0}{(k_f1)A_0[(k_r1) + (k_f2)]E_0} + \frac{(k_r1) + (k_f2) + (k_f1)A_0 + (k_r2)B_0}{(k_f2)E_0[(k_f1)A_0 + (k_r2)B_0]} \right]$$

Después de factorizar

$$\sum_{i=1}^2 \frac{1}{L_i} = \frac{RT[(k_r1) + (k_f2) + (k_f1)A_0 + (k_r2)B_0]}{E_0} \left[\frac{1}{(k_f1)A_0[(k_r1) + (k_f2)]} + \frac{1}{(k_f2)[(k_f1)A_0 + (k_r2)B_0]} \right]$$

Simplificando, aplicando $(k_r1)(k_r2)B = (k_f1)(k_f2)A$, finalizamos con

$$\left[\sum_{i=1}^2 \frac{1}{L_i} \right]^{-1} = \frac{(k_f1)(k_f2)A_0E_0}{RT[(k_r1) + (k_f2) + (k_f1)A_0 + (k_r2)B_0]} \quad (271)$$

Este coeficiente es el primer sumando de la serie (248) y es consecuente con la identidad (262). Trabajemos con el segundo mecanismo, (184). Calculemos los coeficientes de las tres velocidades de reacción que describen el proceso, a saber:

$$\begin{aligned}
 w_1 &= (k_{f1})AE - (k_{r1})(EA) \quad , \\
 w_2 &= (k_{f3})(EA) - (k_{r3})(EB) \quad , \\
 w_3 &= (k_{f2})(EB) - (k_{r2})BE \quad .
 \end{aligned}
 \tag{272}$$

Con tal objetivo rearrreglemos este conjunto de expresiones en función de las afinidades respectivas,

$$\begin{aligned}
 w_1 &= (k_{f1})AE \left[1 - \frac{(k_{r1})(EA)}{(k_{f1})AE} \right] = (k_{f1})AE [1 - \exp(-a_1/RT)] \quad , \\
 w_2 &= (k_{f3})(EA) \left[1 - \frac{(k_{r3})(EB)}{(k_{f3})(EA)} \right] = (k_{f3})(EA) [1 - \exp(-a_2/RT)] \quad , \\
 w_3 &= (k_{f2})(EB) \left[1 - \frac{(k_{r2})BE}{(k_{f2})(EB)} \right] = (k_{f2})(EB) [1 - \exp(-a_3/RT)] \quad .
 \end{aligned}
 \tag{273}$$

Linearizando con condiciones equivalentes a (265) obtenemos las ecuaciones fenomenológicas

$$\begin{aligned}
 w_1 &= \frac{(k_{f1})A_0Ee}{RT} a_1 \quad , \\
 w_2 &= \frac{(k_{f3})(EA)e}{RT} a_2 \quad , \\
 w_3 &= \frac{(k_{f2})(EB)e}{RT} a_3 \quad .
 \end{aligned}
 \tag{274}$$

De ellas se desprenden rápidamente las constantes

$$L_1 = \frac{(k_{f1})A_0Ee}{RT} \quad , \quad L_2 = \frac{(k_{f3})(EA)e}{RT} \quad \text{y} \quad L_3 = \frac{(k_{f2})(EB)e}{RT} \quad .$$

(275)

Encontremos ahora la suma de inversos de estos coeficientes,

$$\sum_{i=1}^3 \frac{1}{L_i} = RT \left[\frac{1}{(kf_1) A_o E_e} + \frac{1}{(kf_3) (E_A) e} + \frac{1}{(kf_2) (E_B) e} \right]. \quad (276)$$

Para tal efecto sustituyamos las concentraciones que generamos anteriormente, (189), (190) y (191),

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^3 \frac{1}{L_i} &= \frac{RT N_1}{E_o} \left[\frac{1}{(kf_1) A_o [(kr_1) (kr_3) + (kr_1) (kf_2) + (kf_2) (kf_3)]} \right. \\ &\quad + [(kf_3) \{ (kr_3) (kr_2) B_o + (kr_3) (kf_1) A_o + (kf_1) (kf_2) A_o \}]^{-1} \\ &\quad \left. + [(kf_2) \{ (kr_1) (kr_2) B_o + (kf_3) (kf_1) A_o + (kf_3) (kr_2) B_o \}]^{-1} \right]. \quad (277) \end{aligned}$$

Aquí N_1 esta dado por el denominador (192). Aun más, la relación puede simplificarse como a continuación se ve

$$\begin{aligned} &\left[\frac{1}{[(kf_1) A_o \{ (kr_1) (kr_3) + (kr_1) (kf_2) + (kf_2) (kf_3) \}]^{-1}} \right. \\ &\quad + [(kf_3) \{ (kr_3) (kr_2) B_o + (kr_3) (kf_1) A_o + (kf_1) (kf_2) A_o \}]^{-1} \\ &\quad \left. + [(kf_2) \{ (kr_1) (kr_2) B_o + (kf_3) (kf_1) A_o + (kf_3) (kr_2) B_o \}]^{-1} \right] \\ &= [(kf_1) (kf_2) (kf_3) A_o]^{-1}. \quad (278) \end{aligned}$$

Debido a esto resumimos la suma de inversos (277) como

$$\left[\sum_{i=1}^3 \frac{1}{L_i} \right]^{-1} = \frac{(kf_1) (kf_2) (kf_3) A_o E_o}{RT N_1}. \quad (279)$$

De nuevo corroboramos la validez de la igualdad (262) al comparar este resultado contra el primer término de (242). No olvidar que R_o , Z y W se calculan a partir de (194) y de (234).

Dijimos en párrafos anteriores que acabaríamos la sección con el cálculo de los coeficientes, tanto el global como los de las reacciones elementales. La última discusión, luego entonces, principia reordenando la ecuación cinética para secuencias elementales (233) para identificar a las constantes Z y W definidas por (234). Multipliquemos numerador y denominador en (233) por $\exp(\Delta/RT)$,

$$(B) = \frac{R_0 E_0 [\exp(\Delta/RT) - 1]}{\exp(\Delta/RT) + \frac{M[1 + (1/K)\exp(\Delta/RT)]}{1 + (1/K)} + JK}$$

Factoricemos,

$$(B) = \frac{R_0 E_0 [\exp(\Delta/RT) - 1]}{\left[JK + \frac{MK}{A(1+K)} \right] + \left[\frac{M}{A(1+K)} + 1 \right] \exp(\Delta/RT)}, \quad (280)$$

y al contrastar con (234) observemos que

$$Z = JK + \frac{MK}{A(1+K)}, \quad (281)$$

$$W = 1 + \frac{M}{A(1+K)}$$

Según (242) es la suma de estas dos constantes la que requerimos, en consecuencia

$$Z + W = 1 + JK + \frac{MK}{A(1+K)} + \frac{M}{A(1+K)}$$

Simplificando

$$Z + W = 1 + JK + \frac{M}{A} \quad (282)$$

La misma serie (242) nos proporciona el coeficiente fenomenológico lineal global

$$L = \frac{R_0 E_0}{(Z + W)RT} \quad (283)$$

que por (282) aparece como

$$L = \frac{R_0 (E_0/RT)}{1 + JK + (M/A)} \quad (284)$$

Transformaremos esta expresión a una estructura que nos ayudará posteriormente a una fácil identificación. Procedamos en este sentido: primero multiplicando arriba y abajo por A haciendo uso de $KA = B$ y segundo operando numerador y denominador con $(k+)/R$. Así

$$L = \frac{R_0 A (E_0/RT)}{M + A + JB} = \frac{(k+)A}{\begin{bmatrix} M & A & JB \\ - & - & + \\ R_0 & R_0 & R_0 \end{bmatrix} (k+)} \frac{E_0}{RT} \quad (285)$$

En esta relación la constante $(k+)$ es

$$(k+) = \prod_{j=1}^m (k_fj) \quad (286)$$

es decir el producto de todas las constantes de las reacciones directas.

Hagamos un paréntesis y recordemos que durante el estudio de los mecanismos lineales hicimos uso de los planteamientos de Altman y King para llegar a la cinética tipo, (229). El algoritmo se resume en la expresión

$$(B) = \frac{(k+)A - (k-)E}{N} \quad (287)$$

Definiendo a $(k-)$ como el producto de las constantes de las reacciones inversas

$$(k^-) = \prod_{j=1}^m (k_{rj}) \quad (288)$$

Si modificamos la velocidad (287) como sigue

$$(B) = \frac{(k^+)A \left[1 - \frac{(k^-)B}{(k^+)A} \right]}{N} = \frac{(k^+)A [1 - \exp(-\Delta/RT)]}{N} \quad (289)$$

tenemos que otra manera de escribir el coeficiente fenomenológico es

$$L = \frac{(k^+)A_0}{N_0RT} \quad (290)$$

El subíndice "0" en la N del denominador significa aproximar a las concentraciones que existan de A y B por sus correspondientes en el equilibrio. Al comparar (285) con (290) estableceremos que

$$N_0 = \frac{(k^+)^M}{E_0} \left[\frac{A_0}{R_0} + \frac{A_0}{R_0} + \frac{JB_0}{R_0} \right] \quad (291)$$

Obviamente las dos formas en que se presenta el coeficiente fenomenológico lineal global nos serán de utilidad dependiendo de la información que poseamos para su cuantificación.

En el caso de los coeficientes para las reacciones elementales sucede que su forma es

$$L_1 = \frac{(k_{r1})A E}{RT} \quad (292)$$

$$L_j = \frac{(k_{rj})(EX_j)}{RT} \quad j = 2, 3, \dots, m.$$

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

79

siendo m el número de especies enzimáticas. Por cierto, coincide con el número de reacciones participantes. La suma de inversos de estas constantes es

$$\sum_{i=1}^m \frac{1}{L_i} = RT \left[\frac{1}{(k_{f1})AE} + \sum_{j=2}^m \frac{1}{(k_{fj})(EX_j)} \right] \quad (293)$$

Además de acuerdo al procedimiento gráfico

$$(EX_j) = \frac{X_j E_0}{N} \quad (294)$$

$$N = \sum_{j=1}^m X_j \quad (295)$$

Las X_j son sumas de productos de las constantes y concentraciones correspondientes a cada esquema en el diagrama apropiado de esa especie.

Debido a esas ecuaciones la suma de inversos (293) se muestra como

$$\sum_{i=1}^m \frac{1}{L_i} = \frac{RTN}{E_0} \left[\frac{1}{(k_{f1})AX_1} + \sum_{j=2}^m \frac{1}{(k_{fj})X_j} \right] \quad (296)$$

Realicemos las operaciones correspondientes entre los inversos

$$\sum_{i=1}^m \frac{1}{L_i} = \frac{RTN}{E_0} \left[\frac{\sum_{j=2}^m (k_{fj})X_j + (k_{f1})AX_1 \sum_{i=2}^m \sum_{j=2, j \neq i}^m (k_{fj})X_j}{(k_{f1})A \sum_{i=1}^m X_i} \right] \quad (297)$$

La igualdad (262) nos dice que la constante N_0 de la relación (290) debe de ser

$$N_o = \frac{N \sum_{i=1}^m X_i}{E_o \left[\sum_{j=2}^m (k_{fj}) X_j + (k_{f1}) A X_1 \sum_{i=2}^m \sum_{j=2, j \neq i}^m (k_{fj}) X_j \right]}, \quad (298)$$

que por lo mismo también debe equivaler a (291). El análisis de los ejemplos anteriores, en particular las expresiones (271) y (278), nos sugieren que la suma que se encuentra entre paréntesis es idéntica al producto de X_j del numerador, por lo que

$$N_o = N/E_o .$$

Con este resultado finalizamos este capítulo referente a las cinéticas enzimáticas con mecanismos lineales.

En este último capítulo aplicamos el formalismo de la termodinámica irreversible para estudiar los coeficientes fenomenológicos del desarrollo de la velocidad de reacción en función de la afinidad química global para un mecanismo lineal. Una forma única de la velocidad se obtuvo para este tipo de secuencias reactivas en el caso estacionario. Se concluyó que en este caso todos los coeficientes son necesarios para la descripción de este tipo de cinéticas. En la situación lineal se demostró que el inverso del coeficiente fenomenológico de la reacción global es igual a la suma de los inversos de los coeficientes fenomenológicos de las reacciones elementales que conforman el mecanismo.

CONCLUSIONES.

En los capítulos anteriores estudiamos sistemas reactivos de n especies, homogéneos, isotérmicos, en ausencia de campos externos y en equilibrio mecánico. Usamos los formalismos de la cinética química y la termodinámica fuera del equilibrio en este análisis.

Comenzamos describiendo el tratamiento tradicional que sobre las reacciones químicas elementales hace la termodinámica irreversible. Mostramos que este procedimiento involucra linealizar, primero, a la expresión cinética en función de la afinidad química y segundo, a la ecuación resultante como función de la coordenada de reacción. Hicimos ver que el resultado que se obtiene por este camino es idéntico a la relación exacta que nos proporciona la cinética química. Esta contradicción aparente se debe a que no se considera en la primera linealización el que la coordenada de reacción es función de la afinidad química. Al tomar en cuenta este hecho la contradicción aparente se elimina.

Encontramos, así, la expresión correcta de la velocidad de reacción en función de la afinidad química. Para reacciones elementales se demuestra que la molecularidad dicta el número de términos que en un desarrollo de la velocidad con respecto a la afinidad contienen información cinética. Términos de orden superior se cancelan.

La metodología que seguimos durante el estudio de las reacciones elementales fue el de trabajar con procesos de molecularidad uno hasta tres y algunas de sus combinaciones. Detallamos, también, un algoritmo general para la obtención de los coeficientes fenomenológicos.

Decidimos aplicar el procedimiento que utilizamos para reacciones elementales en el caso de cinéticas enzimáticas. Reconocimos la pertinencia de trabajar con estados estacionarios. Hicimos uso de trabajos existentes en teoría de redes para la obtención de las ecuaciones cinéticas. Demostramos, en particular, que mecanismos lineales comparten una estructura única. Con base en ella obtuvimos a la velocidad de reacción en función de la afinidad global del proceso. Tal y como está establecido desarrollamos en función de la afinidad y después en función de la coordenada de reacción. Finalmente comprobamos con la expresión que nos brinda la cinética química. Encontramos que para cinéticas enzimáticas todos los términos contenían información cinética. Es decir, no es posible limitar el número de potencias en la afinidad para el consumo del producto en una secuencia lineal.

Un resultado colateral de importancia fue el de demostrar que el inverso del coeficiente fenomenológico lineal global es igual a la suma de los inversos de los coeficientes fenomenológicos lineales de las reacciones elementales que generán dicho procesc. Nos permitimos comprobar este resultado con algunos ejemplos que utilizamos previamente en el mismo capítulo.

Estos resultados nos permiten subrayar el hecho de que la expresión

$$w = (t+)[1 - \exp(-\hat{\alpha}/RT)]$$

no resume de forma general la dependencia de la velocidad en la afinidad para sistemas reactivos elementales. Es más $w = w(\hat{\alpha})$ depende del mecanismo, número de participantes y orden de la reacción. Sin embargo la función $\hat{\epsilon} = \hat{\epsilon}(\hat{\alpha})$ no distingue estas características. Es decir su estructura carece de información cinética. Por ejemplo, para una reacción del tipo $A \rightleftharpoons B$ y una funcionalidad de la coordenada de reacción como la que se da en (51), podemos tener las siguientes posibilidades: a) reacción monomolecular, b) mecanismo enzimático lineal, c) reacción autocatalítica ($A + \Sigma X \rightleftharpoons \Sigma X$). Esto es, la velocidad y no el grado de avance de la reacción diferencia entre los mecanismos citados.

Queda por estudiar fenómenos irreversibles en donde se posibiliten acoplamientos. Primero, cuando exista más de una reacción química y segundo, cuando ya no se trate de sistemas espacialmente homogéneos. En estos caso habrá que analizar condiciones para mantener la positividad de la producción de entropía.

Nuestro tratamiento ya no es lineal en el sentido que investigamos diferentes órdenes de aproximación de la velocidad de reacción con respecto a la afinidad química. Sin embargo difiere de otros planteamientos "extendidos" ya que nosotros no hemos aumentado las variables clásicas de la entropía de equilibrio. Recordemos que la coordenada de reacción refleja cambio de número de moles, variable natural en la termodinámica de equilibrio.

BIBLIOGRAFIA.

- I. James Gleick, J. 1987. Chaos. Penguin Books.
- II. Castellan, G.W. 1974. Fisicoquímica. Fondo Educativo Interamericano, S.A. pag. 717 - 753.
- III. Callen, H.B. 1960. Thermodynamics. John Wiley & Sons, Inc. Cap. 1, 2 y 3.
- IV. Prigogine, I. 1961. Introduction to thermodynamics of irreversible processes. Wiley, New York.
- V. Prigogine, I. 1980. From Being To Becoming. W.H. Freeman and Company. Cap. 4, 5 y 6.
- VI. De Groot and P. Mazur. 1969. Non-Equilibrium Thermodynamics. North-Holland, Amsterdam. Caps 1 al 6 y 10.
- VII. Glansdorf, P. and I. Prigogine. 1971. Thermodynamics of structure, stability and fluctuations. Wiley Interscience, New York.
- VIII. Nicolis, G. and I. Prigogine. 1989. Exploring Complexity. W.H. Freeman and Company, New York.
- IX. Anderson M.L. and Boyd R.K. Non Equilibrium Thermodynamics in Chemical Kinetics. Canadian Journal of Chemistry. Vol.49, 1971, 1001.
- X. Volkenstein M. and B. Goldstein. A new method for solving problems of the stationary kinetics of enzymological reactions. Biochimica et Biophysica Acta. 115, 1966, 471-477.
- XI. King, E. and C. Altman. A schematic method of deriving the rate laws for enzyme-catalyzed reactions. Vol. 60, 1956, 1375-1378.
- XII. Nicolis, G. and J. Portnow. Chemical Oscillations. Chemical Reviews. Vol.73, No.4, 1973, 365-384.
- XIII. Smith, J y H. Van Ness. 1975. Introducción a la termodinámica en ingeniería química. McGraw-Hill.
- XIV. Tisza, L. 1966. Generalized Thermodynamics. Cambridge, MIT Press.
- XV. Haase, R. 1969. Thermodynamics of Irreversible Processes. Addison Wesley.

XVI. Garcia-Colin, L.S., S.M.T. de la Selva, and Piña, E. Consistency of the Kinetic Mass Action Law with Thermodynamics. *J. Phys. Chem.* 90(5), 953, 1985.

XVII. Ross, J., and Garcia-Colin, L.S. Thermodynamics of Chemical Systems far from equilibrium. *J. Phys. Chem.* 93(5), 2091, 1989.

XVIII. Garcia-Colin, L.S., Piña, E., and S.M.T. de la Selva. On the Thermodynamics basis of the affinity decay rate. *J. Chem. Phys.* 92(6), 3543, 1990.

XIX. Hjelmfelt, A., Brauman, J.I., and Ross, J. On the mechanistic dependence of the affinity decay. *J. Chem. Phys.* 92(6), 3569, 1990.

XX. Ross, J., Hunt, K.L.C., and Hunt, P.M., Thermodynamics far from Equilibrium: Reactions with multiple stationary states. *J. Chem. Phys.* 88(4), 2719, 1988.

XXI. Eu, B.C. Kinetic Theory and Irreversible Thermodynamics. *Acc. Chem. Res.* 19, 153, 1986.

XXII. Keizer, J. Nonequilibrium Thermodynamics and stability of states far from Equilibrium. *Acc. Chem. Res.* 12, 243, 1979.

XXIII. Chu, X.L., and Ross, J. Complex Kinetics of systems with multiple stationary states at equilibrium. *J. Chem. Phys.* 93(3), 1613, 1990.

XXIV. Yoshida, N. Entropy production in a chemical system involving an autocatalytic reaction in an isothermal, continuous stirred tank reactor. *J. Chem. Phys.* 92(4), 2593, 1990.

XXV. Hunt, P.M., Hunt, K.L.C., and Ross, J. Thermodynamic and stochastic theory for nonequilibrium systems with more than one reactive intermediate: Nonautocatalytic or equilibrating systems. *J. Chem. Phys.* 92(4), 2572, 1990.

XXVI. Lazar, J.G., and Ross, J. Changes in Mean Concentration, Phase shifts, and Dissipation in a forced oscillatory reaction. *Science*. 247(4939), 182-92, 1990.

XXVII. Lazar, J.G., and Ross, J. Experiments on the effects of external periodic variation of constraints on the thermodynamics of an oscillatory system. *J. Chem. Phys.* 92(6), 3579, 1990.