

Capítulo

16

**Cinética de
reacciones
simples**

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

16.31 Solución: La ecuación es

$$\frac{1}{([R_1]_0 - [R_2]_0)([R_2]_0 - [R_3]_0)([R_3]_0 - [R_1]_0)} \cdot \ln \left(\frac{[R_1]}{[R_1]_0} \right)^{([R_2]_0 - [R_3]_0)} \cdot \left(\frac{[R_2]}{[R_2]_0} \right)^{([R_3]_0 - [R_1]_0)} \left(\frac{[R_3]}{[R_3]_0} \right)^{([R_1]_0 - [R_2]_0)} = kt$$

16.32 Solución: $\frac{1}{2[R_2]_0 - [R_1]_0} \left(\frac{1}{[R_1]} - \frac{1}{[R_1]_0} \right) + \frac{1}{(2[R_2]_0 - [R_1]_0)^2} \ln \frac{[R_2]_0[R_1]}{[R_1]_0[R_2]} = kt$.

16.33 Solución: $k = \frac{1}{t} \ln \frac{[R_1]_0}{[R_1]_0 - x} = \frac{1}{t} \ln \frac{P_\infty - P_0}{P_\infty - P_t}$.

16.34 Solución: a) $\frac{7}{2}$ b) $\frac{13}{10}$.

16.35 Solución: a) Segundo orden b) Orden 1.5 c) Tercer orden.

16.36 Solución: a) orden de reacción global: 2.5 b) orden con respecto a HI: segundo orden c) con respecto a O_2 : primer orden d) con respecto a H^+ : $-\frac{1}{2}$ e) unidades de la constante de velocidad: $M^{-\frac{3}{2}} s^{-\frac{1}{2}}$.

16.37 Solución: La constante de velocidad de primer orden calculada promediando los valores obtenidos a partir de los diferentes tiempos mediante la expresión: $k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_\infty - P_0}{P_\infty - P_t} = 0.0212 \text{ min}^{-1}$.

16.38 Solución: a) primer orden b) $k = 0,502 \text{ min}^{-1}$.

16.39 Solución: 2.76 min.

16.40 Solución: $t_{1/2} = \frac{1}{k} \frac{1}{[R_1]_0^{n-1}} \frac{2^{n-1} - 1}{n-1}$. Para $n = 4$, $t_{1/2} = 0.19 \text{ min}$ para $n = 3$, $t_{1/2} = 0.6 \text{ min}$ y para $n = 2$, $t_{1/2} = 2 \text{ min}$. Examinando la tabla, vemos que la concentración 2.5 se alcanza a los 2 min, por tanto es de orden 2.

16.41 Solución: $k = 4.92 \cdot 10^{-3} \text{ días}$ y de aquí $a - x = e^{-kt} = e^{-4.92 \cdot 10^{-3} \cdot 100} = 0.611 \text{ g}$.

16.42 Solución: $k = \frac{\ln 2}{14.3 \text{ días}} = 5.6 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

16.43 Solución: 1 mg enzima = $1.66 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$. Actividad de la enzima = $2.75 \cdot 10^{-7} \text{ Ci}$, moles equivalentes de ácido iodoacético = $5.5 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$, lo que supone una incorporación de 0.33 mol de ácido iodoacético.

16.44 Solución: Cantidad de fenilalanina agregada en $1 \mu\text{Ci}$: $0.025 \mu\text{mol} = 4.12 \cdot 10^{-6} \text{ g}$. Actividad de $1 \mu\text{Ci}$ = $2.22 \cdot 10^6 \text{ d.p.m.}$ Factor de dilución: $\frac{2.22 \cdot 10^6}{4.12 \cdot 10^{-3}} = 0.53 \cdot 10^6$. Cantidad de fenilalanina en la muestra original: $0.53 \cdot 10^6 \cdot 4.12 \cdot 10^{-6} = 2.18 \text{ g}$.

16.45 Solución: Teniendo en cuenta solamente la desintegración del isótopo, la vida media es: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} =$

6.93 días. La constante de velocidad obtenida a partir de los datos de la tabla para un proceso de primer orden es: 0.265 d^{-1} . La constante de velocidad debida al proceso biológico: $0.265 - 0.1 = 0.165 \text{ d}^{-1}$. Tiempo de vida media: $t_{1/2}(\text{biológico}) = \frac{\ln 2}{0.165} = 4.2 \text{ días}$.

16.46 Solución: $E_a = \frac{\log 5 \cdot 2.303 \cdot 1.987 \cdot 10^{-3} \cdot 303 \cdot 343}{343 - 303} = 8.31 \text{ kcal mol}^{-1}$.

16.47 Solución: Energía de activación: $24.7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Constante de velocidad a 35°C : $6.68 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Tiempo de vida media a 35°C : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{6.68 \cdot 10^{-5}} = 1.03 \cdot 10^4 \text{ s}$.

16.48 Solución: Energía de activación para la reacción de dimerización: $E_a = 18.2 \text{ kcal/mol}$. Energía de activación de la reacción inversa : $E_{\text{inversa}} = \Delta H + E_a(\text{dimerización}) = 24.3 + 18.2 = 42.5 \text{ kcal/mol}$.

16.49 Solución: 8.2 kcal/mol .

16.50 Solución: $k = e^{\ln k_{298} + \frac{E_a}{R} \left(\frac{273 - 298}{273 \cdot 298} \right)} = 3.9 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Disminuye en un orden de magnitud la capacidad edulcorante con respecto a la que tiene a temperatura ambiente.