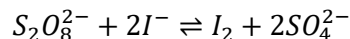


A) Cinética y ecuación de velocidad
i. Ecuación de velocidad

89. Para la reacción siguiente se ha encontrado que los tiempos que tarda en completarse hasta un mismo punto se reducen aproximadamente a la mitad cuando se duplica la concentración de persulfato sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Determinar el orden de reacción respecto al ion persulfato.



90. En la determinación de una velocidad de reacción, por error se ha utilizado una concentración de un reactivo diluida a la mitad, tardando 4 veces más en producirse el viraje esperado. ¿Cuál es el orden de reacción con respecto a ese reactivo?
91. Dos gases A(g) y B(g) reaccionan para formar un producto AB, con velocidad que sigue la tendencia mostrada en la tabla. Expresar la ecuación de velocidad.

p_A (atm)	p_B (atm)	velocidad
0,5	0,5	v_1
0,5	1	$v_2=4v_1$
0,25	1	$v_3=1/2 \cdot v_2$

ii. Predicción con reacciones de interés de orden uno.

92. Cierta antibiótico A es metabolizado según la ecuación de velocidad: $-d[A]/dt = k[A]$. A la temperatura normal del cuerpo humano (37°C) la constante específica de velocidad es $k = 6,60 \cdot 10^{-7} \times P \text{ s}^{-1}$, donde P es el peso del cuerpo humano expresado en kg, es decir, si un paciente pesa **77** kg, la constante de velocidad será $k = 6,60 \cdot 10^{-7} \times \text{77} \text{ s}^{-1} = 5,08 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.
- a) Si se suministra inicialmente una dosis de 500 mg de medicamento, ¿cuándo se ha reducido la cantidad de antibiótico disponible en sangre a 169,5 mg? *R: 5,9 horas.*
- b) Si se vuelven a tomar 500 mg en ese momento para mantener la cantidad por encima de 169,5 mg, ¿cuándo hay que suministrar una tercera dosis? *R: 7,6 horas.*
- c) ¿Cómo cambiarían estos tiempos si la constante es $k = 8,8 \cdot 10^{-7} \times P \text{ s}^{-1}$ (válido para un paciente con fiebre de 39°C)? *Resultados: 4,4 y 5,6 horas.*
93. Se inyectan 5 mL de disolución 10^{-2} M de fluoruro de sodio NaF, donde el flúor está marcado como ^{18}F (flúor radiactivo), en un individuo para hacer una radiografía por contraste de tejido blando en la que se detecta la radiación beta correspondiente a la reacción $^{18}\text{F} \rightarrow ^{18}\text{O} + ^0_1\beta$. Su constante de velocidad es $1,89 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Calcular: a) ¿Cuántas partículas beta por minuto se recogen inicialmente? b) ¿Cuánto tiempo tardará en desintegrarse el 98 % del material? c) ¿Cuánto material radiactivo queda tras 24 horas? *Resultados: $5,69 \cdot 10^{16} \text{ partíc/min}$; 2070 min; un 6,6 %.*
94. Se dispone de 1 mol de ^{32}P (fósforo radiactivo), cuya constante de desintegración es $0,0475 \text{ días}^{-1}$. Calcular: a) ¿Cuántas desintegraciones por segundo se producen inicialmente? b) ¿Cuántos días tardará en desintegrarse el 90% del material? *Resultado: $3,31 \cdot 10^{17} \text{ partíc/s}$; 48,5 días.*
95. El cobalto-60 se utiliza como fuente de radiación β en radioterapia. Si una muestra de 0.1 g de ^{60}Co se ha estado usando durante 4 años, ¿cuánta cantidad de ^{60}Co queda como emisor β ? ($k = 3,60 \cdot 10^{-4} \text{ días}^{-1}$). *Resultado: 0,0591 g.*

96. El isótopo radiactivo ^{238}Pu se utiliza como fuente de calor en los marcapasos. La energía proviene de las partículas α emitidas según la reacción: $^{238}_{94}\text{Pu} \rightarrow ^{234}_{92}\text{U} + ^4_2\alpha$. Suponiendo que toda la energía que utiliza el marcapasos proviene de estas ¿Cuánto tiempo tarda el marcapasos en perder un 10 % de su fuente de energía? ($k = 7,90 \cdot 10^{-3} \text{ años}^{-1}$). *Resultado: 13,3 años.*

iii. Ecuaciones integradas de velocidad

97. Durante la metabolización de cierto medicamento, se midió su concentración en diferentes momentos, obteniéndose los datos que figuran en la tabla. Demostrar que la reacción es de orden 1 y determinar la constante de velocidad. ¿Cuánto tiempo transcurre hasta que el 90 % del medicamento se metaboliza? ¿Y el 99%? ¿99,99%? ¿99,99999%? *R: $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$; 192 min; 384 min; 768 min; 1150 min.*

t / min	0	10	20	40	60
[A]·10 ³ /mol·L ⁻¹	2.1	1.86	1.65	1.3	1.02

98. La reacción de desproporción del peróxido de hidrógeno: $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$, se ha realizado midiendo el aumento de volumen del gas recogido en un tubo neumométrico, a presión atmosférica constante, obteniendo los siguientes datos:

Tiempo (s)	0	400	800	1200	1600	2000	2400	2800	∞
ΔV (mL)	0	12.3	20.9	27.4	32.5	36.4	39.5	41.7	47.5

La presión parcial del oxígeno siempre se mantiene en 736,224 mmHg a temperatura 298 K. (a) Determinar los moles de oxígeno que se han generado a tiempo infinito. (b) Determinar la concentración inicial del peróxido de hidrógeno por estequiometría sabiendo que la reacción se llevó a cabo en un matraz de 1 L (volumen de disolución). (c) Determinar la concentración de peróxido de hidrógeno para cada instante. (d) Demostrar que la reacción es de orden uno y determinar la constante de velocidad. *Resultados: $7,49 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; 44,2 mL.*

99. La reacción de disociación de la sacarosa:



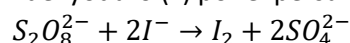
Se ha seguido midiendo la concentración de sacarosa en cada instante, obteniéndose los datos de la tabla. Comprobar gráficamente que la reacción es de orden dos con respecto a la sacarosa y determinar la constante cinética. ¿Cuánto tiempo es necesario para que la concentración sea de 5 mmol/L? *Resultado: $2,83 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$; 53,1 min.*

Tiempo (min)	[Sac.] (mmol/L)
0	20
5	15.6
10	12.8
25	8.29

B) Tiempos de reacción

iv. Método de aislamiento

100. Para la reacción de oxidación del yoduro (I^-) por el persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$),



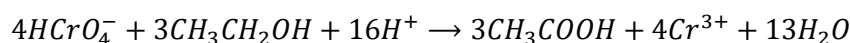
haciendo varios experimentos en los que únicamente se varió la concentración de yoduro potásico se han obtenido los resultados mostrados en la tabla para el tiempo de reacción con cada experimento. Determinar el orden de reacción con respecto al yoduro y la constante aparente de velocidad. *Resultado: $0,387 \text{ s}^{-1}$.*

Yoduro (M)	0.080	0.040	0.020	0.010
Tiempo (s)	40	76.2	145.2	373.2

101. Una reacción en fase gaseosa se ensaya para varias presiones parciales iniciales de reactivo A(g), obteniéndose datos de tiempo de reacción de la tabla. Determinar el orden de reacción y la constante aparente de velocidad. *R: $5,64 \text{ mmHg}^{-1} \text{ min}^{-1}$.*

$p_A(\text{g})$ (mmHg)	0,25	0,20	0,15	0,10	0,05
Tiempo (min)	2,7	4,2	7,5	17	64

102. La oxidación del etanol con cromato potásico HCrO_4^- solía ser frecuente para realizar tests de alcoholemia siguiendo la siguiente reacción:



Manteniendo un exceso de etanol en medio ácido, se ha medido el tiempo necesario para producir una misma cantidad de Cr^{3+} en 4 experimentos en los que se ha ido disminuyendo la concentración de cromato. Con los datos de la tabla, determinar el orden de reacción con respecto al cromato y la pseudoconstante de velocidad. *Resultado: $16,3 \text{ s}^{-1}$*

$[\text{HCrO}_4^-]$ (mol/L)	5.00E-03	3.70E-03	2.00E-03	1.00E-03
t (min)	12.5	17	31.5	63

v. Tiempo de semirreacción en reacciones nucleares

103. Determinar la constante de reacción en los siguientes casos de reacciones nucleares, así como el porcentaje de átomos que va a quedar reaccionando después del tiempo indicado en la cuarta fila.

	^{14}C	^{60}Co	^{238}Pu	^{24}Na	^{131}I	^{123}I
$t_{1/2}$	5730 años	1925 días	87,7 años	14,8 horas	8 días	13,2 horas
λ						
Tiempo	12000 años	5 años	30 años	24 horas	2 semanas	24 horas
%						

104. Una muestra contiene inicialmente $3 \cdot 10^{24}$ átomos de una sustancia radioactiva de tiempo de desintegración $t_{1/2} = 0,866 \text{ años}^{-1}$. a) ¿Cuál es la constante de semidesintegración? b) ¿Cuántos átomos se transmutan y cuántos quedan sin transmutar cuando transcurra un tiempo igual al doble de su periodo de semidesintegración? c) Si su tiempo de desintegración fuera el doble ¿qué le pasaría a al periodo de semidesintegración? *Resultado apartado a: $0,800 \text{ años}^{-1}$.*

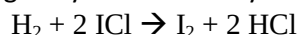
105. Se sabe que el ^{14}C tiene un periodo de semi-desintegración de 5730 años. Determinar: La fracción de dicho isótopo que tendrá un compuesto orgánico después de 4000 años. Una muestra de madera emite hoy un 72% de la radiación beta debida al ^{14}C comparado con los árboles vivos. Calcular su edad y el % de ^{14}C que tendrá dentro de 1000 años más: *61,6 %; 2716 años; 63,8 %.*

106. El ^{82}Rb y el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ son dos isótopos útiles en el diagnóstico de enfermedades cardiovasculares, con tiempos de semidesintegración de 1,27 minutos y 6,00 horas respectivamente. Comparar el porcentaje de ambos isótopos que quedaría en el organismo al inyectar una dosis de un paciente después de 1, 10, 30 y 60 minutos.
107. Los detectores de radiación más comúnmente empleados no pueden detectar menos de un 0,25 % de átomos de carbono-14 con respecto al carbono total de un material orgánico vivo. ¿Cuál es el límite de edad cuantificable por este método? El tiempo de semidesintegración del ^{14}C es 5730 años. *Resultado: 49500 años.*
108. El cobalto-60 se utiliza como fuente de radiación β en radioterapia. Si una muestra de 0.1 g de ^{60}Co se ha estado usando durante 4 años, ¿cuánta cantidad de ^{60}Co queda como emisor β ? ($t_{1/2} = 1925$ días). *Resultado: 0,0591 g.*
109. El isótopo radiactivo ^{238}Pu se utiliza en marcapasos, como su fuente de energía por de las partículas α emitidas según la reacción: $^{238}_{94}\text{Pu} \rightarrow ^{234}_{92}\text{U} + ^4_2\alpha$. ¿Cuánto tiempo tarda el marcapasos en perder un 10 % de su fuente de energía? ($t_{1/2} = 87,7$ años). *Resultado: 13,3 años.*

C) Aspectos mecanísticos.

vi. Mecanismo cinético

110. La reacción entre el hidrógeno y el cloruro de yodo,



tiene ecuación cinética empírica $v = k[\text{H}_2][\text{ICl}]$. Si se detecta yoduro de hidrógeno, HI, como intermedio, indicar cuál podría ser la etapa lenta de la reacción con el siguiente mecanismo cinético propuesto:

Proceso elemental 1: $\text{H}_2 + \text{ICl} \rightarrow \text{HI} + \text{HCl}$

Proceso elemental 2: $\text{HI} + \text{ICl} \rightarrow \text{I}_2 + \text{HCl}$

vii. Dependencia de la constante de velocidad con la temperatura

111. Un medicamento tiene a la temperatura normal del cuerpo humano (37 °C) la constante específica de velocidad $k = 5,08 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, mientras que si el paciente tiene fiebre, a 39 °C la constante de velocidad es $k = 6,78 \cdot 10^{-5}$. Determinar la energía de activación y el factor pre-exponencial. *Resultados: 116 kJ/mol y $1,8 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$.*
112. A 660 K, la constante de velocidad de la reacción: $2 \text{DI} \rightarrow \text{D}_2 + \text{I}_2$ es $k = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y su energía de activación vale $E_a = 42,4 \text{ kCal/mol}$. Calcular el factor pre-exponencial así como la constante de velocidad a 720 K. *Resultados: $1,3 \cdot 10^{11} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $0,0177 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.*
113. La constante específica de velocidad de la reacción, $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$, a varias temperaturas, toma siguientes valores de la tabla. Determinar la energía de activación y el factor pre-exponencial. *R: 162 kJ/mol; $6,78 \cdot 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.*

T / K	599	629	647	666	683	700
$k \cdot 10^3 / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0.54	2.5	5.2	14	25	64

114. Con los datos de la tabla, correspondiente a la práctica de determinación de la energía de activación de la reacción entre los iones bromato y bromuro, hallar este valor de E_a . Determinar asimismo la temperatura a la cual el mismo tiempo de reacción es de 30 segundos. *Resultados: 54,9 kJ/mol ; 55,8 °C.*

T (°C)	18	25	35	45
t (s)	400	240	120	58

115. Para una reacción de descomposición de primer orden se han observado las siguientes constantes de velocidad a las temperaturas indicadas. Estimar la energía de activación y el factor pre-exponencial. *Resultado: 7,78 Kcal/mol ; 2000 s⁻¹.*

k / s ⁻¹	0.98	1.12	1.45	1.90	2.45
T / °C	240	250	270	290	310

D) Catálisis enzimática

viii. Dependencia de la constante de velocidad con la temperatura

116. Para la enzima fumarasa, que cataliza la reacción $\text{fumarato} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{L-malato}$, el número de inversión (la constante k_2) es $2,5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$, y $K_M = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$. Calcular la velocidad inicial de conversión de fumarato a L-malato si la concentración de fumarasa es $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ y la concentración de fumarato es $2,04 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. ¿Cuál es la velocidad máxima inicial que puede llegar a observarse si aumentásemos la cantidad de sustrato? R: $2,09 \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $2,50 \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
117. Una reacción catalizada por una enzima presenta una velocidad inicial de $35 \mu\text{M min}^{-1}$ para una concentración inicial de sustrato de $0,01 \text{ M}$. Si el valor de la constante de Michaelis-Menten es $K_M = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ a) Determinar la velocidad máxima de la enzima, y b), la velocidad inicial para una concentración de sustrato $[S] = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. c) Si otra enzima tiene la misma velocidad máxima pero su constante de Michaelis-Menten es $K_M = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ¿Cuál sería esta velocidad inicial para el mismo valor de $[S] = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$? *Resultados: 105 $\mu\text{M min}^{-1}$; 15,6 $\mu\text{M min}^{-1}$; 104 $\mu\text{M min}^{-1}$.*
118. Se obtuvieron los resultados indicados en la tabla para la actividad de la ATPasa sobre el ATP a 20°C cuando la concentración de ATPasa era de 20 nmol/L . Determinar la constante de Michaelis-Menten y la velocidad máxima de la reacción. *Resultados: 2,31 $\mu\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$; 1,10 μM .*

[ATP] / $\mu\text{mol/L}$	0.6	0.8	1.4	2	3
v ($\mu\text{M s}^{-1}$)	0.81	0.97	1.3	1.47	1.69

119. La enzima catalasa cataliza la descomposición del peróxido de hidrógeno, registrándose los datos de la tabla. Determinar la velocidad máxima y la constante de Michaelis-Menten. Si la concentración de la catalasa es $4,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$ determinar el número de inversión (k_2). *Resultados: 0,037 $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$; 0,026 mol/L ; $9,14 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$.*

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mol/L)	$1.00 \cdot 10^{-3}$	$2.00 \cdot 10^{-3}$	$5.00 \cdot 10^{-3}$
v ($\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$1.38 \cdot 10^{-3}$	$2.67 \cdot 10^{-3}$	$6.00 \cdot 10^{-3}$