

# 7

## CINÉTICA QUÍMICA

### SOLUCIONES A LAS CUESTIONES DE INICIACIÓN

1. **Razona la veracidad o la falsedad de la siguiente afirmación: “Un catalizador es una sustancia que hace que se lleve a cabo una reacción química que antes no tenía lugar”.**

La proposición es falsa. Lo único que hace un catalizador es aumentar la velocidad de una determinada reacción química, pero no influye para nada en sus magnitudes termodinámicas. Por tanto, una reacción que antes no tenía lugar espontáneamente tampoco transcurrirá por añadir un catalizador.

2. **¿Por qué guardamos los alimentos en el frigorífico? ¿Qué queremos evitar?**

La velocidad de una reacción química aumenta extraordinariamente con la temperatura. Por tanto, al bajarla, disminuimos la velocidad con que se descomponen los alimentos y, gracias a ello, duran más en buenas condiciones.

3. **¿Por qué no vemos arder espontáneamente una hoja de papel, cuando sabemos que es un proceso muy favorable termodinámicamente?**

Porque el proceso, al tener una elevada energía de activación, transcurre muy lentamente.

4. **Muchos de los procesos que tienen lugar en el organismo son cinéticamente desfavorables; es decir, sería necesaria una alta temperatura para que se produjeran. ¿Cómo es posible entonces que ocurran en nuestro cuerpo si la temperatura media es de 37 °C?**

Por la presencia de los catalizadores biológicos, o enzimas, que disminuyen la energía de activación del proceso.

## 7

## CINÉTICA QUÍMICA

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES PROPUESTAS  
EN EL INTERIOR DE LA UNIDAD

## 1. En la reacción



la ecuación cinética toma la expresión:  $v = k[A]^2[B]^2$ . Indica los órdenes parciales, el orden total de reacción y obtén las unidades de la constante cinética.

El orden parcial de A es  $\alpha = 2$ ; el de B es  $\beta = 2$  y el de C,  $\gamma = 0$ . El orden total es  $2 + 2 + 0 = 4$ . En este caso, las unidades de la constante cinética son:  $M^{-3} \cdot t^{-1}$  o  $\text{mol}^{-3} \cdot L^3 \cdot t^{-1}$ .

## 2. La ecuación cinética del proceso químico



en disolución acuosa es  $v = k[H_2O_2][I^-]$ . Determina el valor de  $k$  sabiendo que  $v_{\text{inicial}} = 1,15 \cdot 10^{-6} M \cdot s^{-1}$  cuando  $[H_2O_2]_{\text{inicial}} = 0,01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  y  $[I^-]_{\text{inicial}} = 0,01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

$$k = \frac{v}{[H_2O_2][I^-]} ; \text{ por tanto, } k = \frac{v_{\text{inicial}}}{[H_2O_2]_{\text{inicial}} \cdot [I^-]_{\text{inicial}}} ;$$

$$k = \frac{1,15 \cdot 10^{-6} M \cdot s^{-1}}{0,010 M \times 0,010 M} ; k = 1,15 \cdot 10^{-2} M^{-1} \cdot s^{-1}$$

3. La descomposición de la sustancia A sigue una cinética de segundo orden, cuya constante vale  $k = 0,82 \text{ mol}^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$ . Si  $[A]_0 = 0,5 \text{ mol/L}$ , obtén  $[A]$  cuando hayan transcurrido 3 s.

El proceso es  $A \longrightarrow$  productos y  $v = k[A]^2$ . La integración de la ecuación de velocidad

dad  $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$  da  $[A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 kt}$  (véase fig. 2 del texto). Sustituyendo, queda:

$$[A] = \frac{0,5 \text{ mol} \cdot L^{-1}}{1 + 0,5 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 0,82 \text{ mol}^{-1} \cdot L \cdot s^{-1} \times 3 \text{ s}} ; [A] = 0,224 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

## 4. Indica la molecularidad de cada una de las etapas elementales del mecanismo de reacción propuesto en el ejercicio resuelto 2.

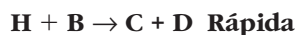
En la primera etapa, la molecularidad es 1 para el proceso directo, y 2 para el proceso inverso. En la segunda etapa, la molecularidad es 3.

## 5. ¿Hay algún intermedio de reacción en dicho mecanismo?

Los átomos de yodo, I, son un intermedio de reacción.

6. Para la reacción  $A + 2B \rightarrow C + D$ , la ecuación cinética es  $v = k[A][B]$ .

a) Comprueba que la ley de velocidad es compatible con el mecanismo:



b) Muestra que el siguiente mecanismo es incorrecto, aunque la suma de las etapas elementales da la ecuación química global:



a) La suma de las dos etapas da la ecuación global. Además, como son dos etapas consecutivas, la lenta determina la cinética. Por tanto,  $v \approx v_1 = k[A][B]$ .

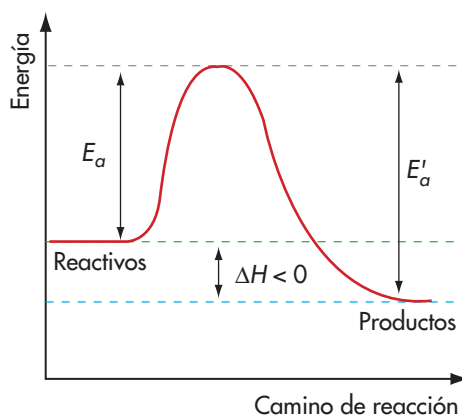
b) El mecanismo no es correcto porque conduciría a la ecuación cinética  $v = k_2[A][B_2]$ . En consecuencia, la ecuación cinética en función de  $[A]$  y  $[B]$  adopta una expresión muy compleja.

7. ¿Es correcto decir que las reacciones en fase gaseosa son, en general, más rápidas que las mismas reacciones en disolución, por la mayor frecuencia de choques moleculares de las primeras?

Sí, es correcto. Además, la energía cinética de las moléculas es mayor.

8. La energía de activación para la reacción  $A + B \rightarrow C + D$  es de 30 kJ. Si la de su inversa es de 55 kJ, el proceso directo, ¿es exotérmico o endotérmico?

Como se aprecia en la figura inferior,  $E_a' = 55$  kJ es mayor que  $E_a = 30$  kJ. El proceso directo es exotérmico:  $\Delta H = -25$  kJ.



9. Energéticamente hablando, ¿cómo es la formación del complejo activado desde los reactivos? ¿Y partiendo desde los productos?

La formación del complejo activado es endotérmica tanto desde los reactivos como desde los productos.

10. Para cierta reacción acuosa se ha propuesto el siguiente mecanismo:



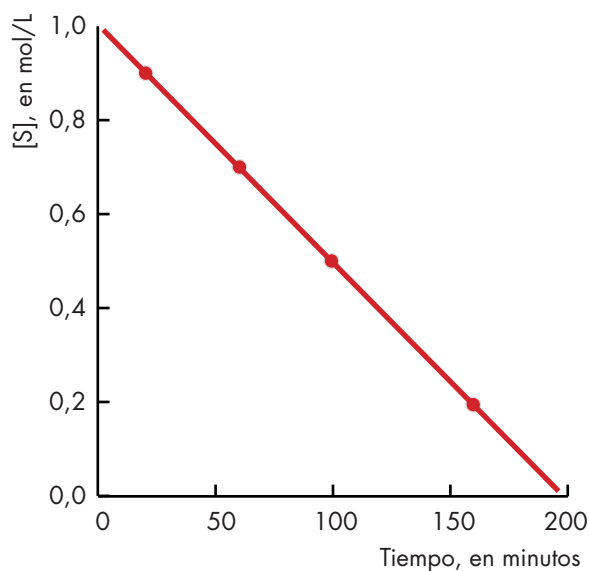
¿Cuál es la especie que actúa como catalizador? ¿Qué sustancia se podría añadir a la mezcla para aumentar la velocidad del proceso?

Los iones hidróxido,  $\text{OH}^-$ , actúan como catalizador. La especie  $\text{NHNO}_2^-$  es un intermedio de reacción. Cualquier sustancia que actúe como base en medio acuoso, NaOH, por ejemplo, aumentará la velocidad del proceso.

11. La variación de la concentración de sustrato, [S] (mol/L), con el tiempo,  $t$  (min), para una catálisis enzimática es:

[S]	1,00	0,90	0,70	0,50	0,20
$t$	0	20	60	100	160

Representa dicha variación en una gráfica de [S] frente a  $t$  y deduce el orden parcial de reacción del sustrato.



Como se aprecia en la figura adjunta, la variación es lineal, es decir,  $[\text{S}] = [\text{S}]_0 - kt$ . Por tanto, se trata de una cinética de orden cero (véase figura 2 del texto): la variación es constante, es decir, no depende de [S].

12. Explica por qué la acción catalítica de los enzimas tiene un carácter muy específico.

La catálisis enzimática es muy específica, porque cada enzima cataliza, en general, una sola reacción. El mecanismo llave-cerradura da una explicación simple: solo el sustrato que “encaja” en el sitio activo del enzima sufre la reacción catalizada por el enzima.

## 7

## CINÉTICA QUÍMICA

## SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES DE FINAL DE UNIDAD

## Velocidad de una reacción química

1. Señala cuáles de las siguientes proposiciones son correctas: *a)* las unidades de la velocidad de reacción dependen de cada tipo de reacción; *b)* las unidades de la velocidad de reacción son habitualmente  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ; *c)* la velocidad de reacción no tiene unidades.

*a)* Incorrecta. Las unidades no dependen del tipo de reacción. *b)* Correcta. *c)* Incorrecta. La velocidad de reacción tiene unidades de concentración dividido por tiempo.

2. En el proceso  $\text{A} + 2 \text{B} \rightarrow \text{C} + 3 \text{D}$ , la velocidad inicial de la reacción es  $v_{\text{inicial}} = 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Calcula las velocidades iniciales de consumo de A y B, y las velocidades iniciales de formación de C y D.

Por la definición de  $v$ , la velocidad de consumo de A coincide con  $v$ ,  $4 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ , y la B es  $2v$ ,  $8 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ . Igualmente, la velocidad de formación de C coincide con  $v$ ,  $4 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ , y la de D es  $3v$ ,  $12 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ .

3. Un recipiente hermético de 5 L contiene inicialmente 0,4 mol de la sustancia A que sufre la reacción  $2 \text{A} \rightarrow \text{B} + 2 \text{C}$ . Al cabo de 200 s, quedan 0,2 mol de A. *a)* Calcula la velocidad media de reacción en ese tiempo; *b)* determina las concentraciones finales de B y C; *c)* obtén el número total de moles que contiene el recipiente en el instante final.

$$a) v_{\text{media}} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{0,2/5 - 0,4/5}{200} ; v_{\text{media}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$b) [\text{B}]_{\text{final}} = \frac{[\text{A}]_0}{2} = \frac{0,4/5}{2} = 0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ y } [\text{C}]_{\text{final}} = [\text{A}]_0 = 0,08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

*c)* Al final, habrá  $0,2 + 0,4 = 0,6$  mol en el recipiente.

4. En el proceso  $2 \text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$ , la concentración del reactivo A varía con el tiempo según:  $[\text{A}] = 0,05 - 4 \cdot 10^{-4}t$ , donde  $t$  está en minutos. *a)* Obtén la fórmula que da la velocidad de reacción del proceso; *b)* calcula la  $v_{\text{inicial}}$ ; *c)* calcula la velocidad al cabo de 25 min.

*a)* Como  $[\text{A}]$  varía linealmente con  $t$ , la cinética es de orden cero; por tanto,  $v = k$ .

$$b) \text{ Como } v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{A}]}{dt}, \text{ será: } v = -\frac{1}{2} (-4 \cdot 10^{-4}) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Se observa que  $v$  es constante, no depende de  $t$ , así que:

$$v_{\text{inicial}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

*c)* Como  $v$  es constante, al cabo de 25 min,  $v = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

## Ecuación cinética

5. La reacción  $A + 2 B \rightarrow 2 C + D$  es de primer orden con respecto a cada uno de los reactivos. Escribe la ecuación cinética, calcula el orden total de reacción e indica las unidades de  $k$ .

La ecuación cinética es  $v = k[A][B]$ . El orden total es  $1 + 1 = 2$ . Las unidades de  $k$  son  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

6. El ácido oxálico,  $\text{HOOC}-\text{COOH}$ , reacciona en agua con el ion permanganato,  $\text{MnO}_4^-$ , según:



y la ley de velocidad es:

$$v = k[\text{MnO}_4^-][\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2]$$

¿Cuál es el orden de reacción con respecto a cada reactivo? ¿Y el orden total? ¿Coinciden con los coeficientes estequiométricos? ¿Por qué?

El orden de reacción es 1 respecto a  $\text{MnO}_4^-(ac)$ , 1 respecto a  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , y 0 respecto a  $\text{H}^+$ . El orden total es  $1 + 1 + 0 = 2$ . No coinciden con los coeficientes estequiométricos, lo cual indica que el mecanismo de reacción es complejo, con varias etapas. Normalmente ocurre esto, que no hay coincidencia.

7. El óxido de etileno,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ , se descompone cuando se calienta según la ecuación química:



Se han observado los siguientes valores para la velocidad de reacción a  $400^\circ\text{C}$ :

Experiencia	$[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_{\text{inicial}}$ (mol/L)	$v_{\text{inicial}}$ (M/s)
1	0,00271	$5,00 \cdot 10^{-7}$
2	0,00545	$1,04 \cdot 10^{-6}$

Encuentra la ecuación cinética y calcula el valor, con unidades, de la constante cinética.

Cuando se duplica  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_{\text{inicial}}$ , la velocidad inicial se duplica igualmente. Por tanto:

$$v = k[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]$$

El valor de  $k$  es la media de las dos experiencias:

$$k = \frac{1,845 \cdot 10^{-4} + 1,908 \cdot 10^{-4}}{2} = 1,877 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

8. Para la siguiente reacción acuosa en presencia de  $\text{OH}^-$ , a cierta temperatura, se tiene:



$[\text{ClO}^-]_{\text{inicial}}$ (mol/L)	$[\text{OH}^-]_{\text{inicial}}$ (mol/L)	$[\text{I}^-]_{\text{inicial}}$ (mol/L)	$v_{\text{inicial}}$ (M/s)
0,020	0,010	0,010	0,122
0,010	0,010	0,020	0,123
0,010	0,010	0,010	0,061
0,010	0,020	0,010	0,031

**Encuentra la ley de velocidad y calcula el valor de la constante cinética.**

En las experiencias 2ª y 3ª,  $[\text{ClO}^-]_{\text{inicial}}$  y  $[\text{OH}^-]_{\text{inicial}}$  son constantes. Cuando  $[\text{I}^-]_{\text{inicial}}$  se reduce a la mitad,  $v_{\text{inicial}}$  también lo hace; por tanto, si escribimos la ecuación cinética como  $v = k[\text{I}^-]^\alpha[\text{ClO}^-]^\beta[\text{OH}^-]$ , será  $\alpha = 1$ .

En las experiencias 1ª y 3ª,  $[\text{OH}^-]_{\text{inicial}}$  y  $[\text{I}^-]_{\text{inicial}}$  no cambian; cuando  $[\text{ClO}^-]_{\text{inicial}}$  se reduce a la mitad,  $v_{\text{inicial}}$  lo hace igualmente, así que  $\beta = 1$ .

Finalmente, de las experiencias 3ª y 4ª, se obtiene que cuando  $[\text{OH}^-]_{\text{inicial}}$  se duplica,  $v_{\text{inicial}}$  se reduce a la mitad; por tanto,  $\gamma = -1$ .

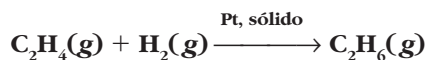
La ecuación cinética es  $v = k[\text{I}^-][\text{ClO}^-][\text{OH}^-]^{-1}$  y calculamos la constante cinética mediante la expresión:

$$k = \frac{v_{\text{inicial}}}{[\text{I}^-]_{\text{inicial}}[\text{ClO}^-]_{\text{inicial}}[\text{OH}^-]_{\text{inicial}}^{-1}}$$

Elegimos el valor medio de las cuatro experiencias:

$$k = \frac{6,10 + 6,15 + 6,10 + 6,20}{4} ; k = 6,14 \text{ s}^{-1}$$

9. La hidrogenación del etileno a etano, según la ecuación:



es de primer orden con respecto a cada uno de los reactivos: a) escribe la ecuación cinética; b) si comprimimos una mezcla estequiométrica de reactivos hasta que la presión total se duplique (sin cambiar la temperatura), ¿cómo afectará a la velocidad inicial de reacción?

a)  $v = k[\text{C}_2\text{H}_4][\text{H}_2]$

b) Si la presión total se duplica, la concentración de cada reactivo se duplica igualmente, porque el volumen total se ha reducido a la mitad. Por tanto, la velocidad de reacción será cuatro veces mayor.

10. La descomposición de P para dar Q + 2 R sigue una cinética de segundo orden con respecto a P: a) escribe las ecuaciones química y cinética del proceso; b) calcula el valor de k, si para una  $[P]_{\text{inicial}} = 0,04 \text{ mol/L}$ , se tiene que la velocidad inicial es  $0,25 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ . Si la reacción transcurriera con iguales cantidades, pero en un reactor cuyo volumen fuese cuatro veces menor, ¿qué le sucedería a v?

a) La ecuación química es  $P \rightarrow Q + 2 R$ , mientras que la ecuación cinética es:

$$v = k[P]^2$$

b) Como  $k = \frac{v}{[P]^2}$ , a partir de los valores iniciales se obtiene:

$$k = \frac{0,25 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}}{(0,04 \text{ M})^2} = 156,3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Si el volumen se reduce cuatro veces, la concentración de P crece en la misma proporción; por tanto, la velocidad de reacción se multiplica por 16.

11. Para el proceso  $R \rightarrow S + T$ , k vale 0,025 (en las unidades habituales).

Si  $[R]_0 = 0,8 \text{ mol/L}$ , calcula [R] al cabo de 20 s, para las siguientes cinéticas referidas a dicha sustancia: a) orden cero; b) 1<sup>er</sup> orden; c) 2<sup>o</sup> orden.

a)  $v = k$  y  $[R] = [R]_0 - k \cdot t = 0,8 - 0,025 \times 20 = 0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

b)  $v = k[R]$  y  $[R] = [R]_0 e^{-k \cdot t} = 0,8 e^{-0,025 \times 20} = 0,49 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

c)  $v = k[R]^2$  y  $[R] = \frac{[R]_0}{1 + [R]_0 \cdot k \cdot t} = \frac{0,8}{1 + 0,8 \times 0,025 \times 20} = 0,57 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

### Mecanismos de reacción

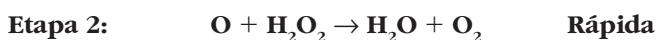
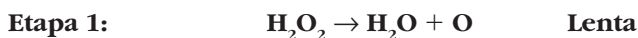
12. La descomposición natural del peróxido de hidrógeno:



sigue la ecuación cinética:  $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]$ . La reacción estudiada, ¿puede tener un mecanismo simple de una sola etapa? ¿Por qué?

No. Si ocurriese en una sola etapa, la ecuación cinética sería:  $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]^2$

13 Se propone el siguiente mecanismo para la reacción de la actividad anterior:



a) Razona si es compatible con la ecuación cinética; b) indica la molecularidad de cada etapa; c) ¿hay algún intermedio de reacción?

a) Es aceptable, porque la suma de las dos etapas da la reacción global. Además, como la etapa 1 domina la cinética,  $v \approx v_1 = k_1[\text{H}_2\text{O}_2]$ .

b) La etapa 1 es unimolecular; la etapa 2 es bimolecular.

c) El oxígeno atómico, O, es un intermedio de reacción.

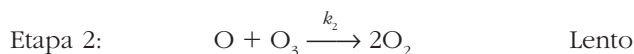
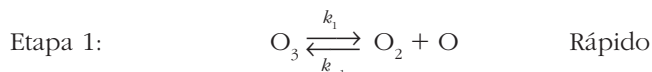


14. La descomposición del ozono:  $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$  tiene como ecuación cinética:

$$v = \frac{k[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$$

Propón un mecanismo de reacción de dos etapas: la primera un proceso reversible y rápido, y la segunda, un proceso directo y lento. a) ¿Cuál es la molecularidad de cada etapa? b) ¿Hay intermedios de reacción?

Un mecanismo aceptable es:



La suma de las etapas de la ecuación global. Además,  $v \approx v_2 = k_2[\text{O}][\text{O}_3]$ , pero como la primera etapa es rápida, se alcanza el equilibrio, de forma que:  $k_1[\text{O}_3] = k_{-1}[\text{O}_2][\text{O}]$ .

De aquí, se obtiene, despejando  $[\text{O}] = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2]}$

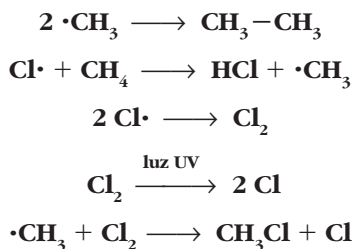
que sustituido en  $v$  da:

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = \frac{[\text{O}_3][\text{O}_3]}{[\text{O}_2]}, \text{ es decir, } v = k \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$$

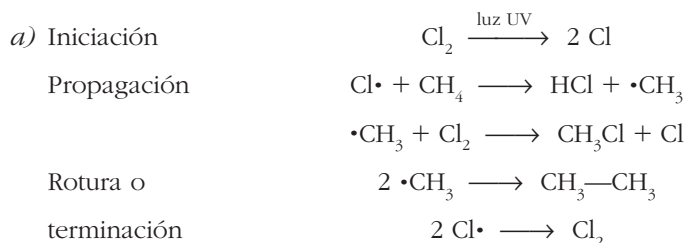
a) La primera etapa es unimolecular y la segunda, bimolecular.

b) El oxígeno atómico, O, es un intermedio de reacción.

15. El mecanismo de reacción del cloro,  $\text{Cl}_2$ , con el metano,  $\text{CH}_4$ , para dar clorometano,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , es una cadena que inicia la disociación del  $\text{Cl}_2$  inducida por la luz. Desordenadas, las etapas elementales del mecanismo son:



a) Coloca las etapas en el orden siguiente: iniciación, propagación de la cadena, rotura o terminación; b) indica la molecularidad de cada etapa y la presencia de intermedios de reacción; c) la cloración del metano, ¿origina algún producto secundario?



- b) Todas las etapas son bimoleculares, excepto la de iniciación, que es unimolecular. Son intermedios de reacción los radicales  $\text{Cl}\cdot$  y  $\cdot\text{CH}_3$ .
- c) Como productos secundarios se origina etano,  $\text{CH}_3-\text{CH}_3$ .

### Factores que influyen en $v$

**16. Suponiendo que la velocidad de reacción entre gases y sólidos sea proporcional a la superficie externa del sólido, calcula cuánto aumenta  $v$  si un sólido cúbico de 2 cm de arista se divide en: a) cubos de 1 mm de arista, y b) esferas de 1  $\mu\text{m}$  de diámetro.**

a) Un cubo de 2 cm tiene un volumen de  $8\text{ cm}^3$  y una superficie de  $24\text{ cm}^2$ . De él salen 8000 cubos de 1 mm de arista, cuya superficie total es  $480\text{ cm}^2$ . Por tanto,  $v$  se multiplica por 20.

b) Como el volumen de una esfera de 1  $\mu\text{m}$  de diámetro es:

$$V = \frac{4\pi (0,5 \cdot 10^{-4}\text{ cm})^3}{3} = 5,24 \cdot 10^{-13}\text{ cm}^3$$

el cubo de 2 cm de arista da lugar a  $\frac{8}{5,24} \cdot 10^{13} = 1,53 \cdot 10^{13}$  esferas.

La superficie de estas esferas es:  $S = 1,53 \cdot 10^{13} \times 4\pi \times (0,5 \cdot 10^{-4}\text{ cm})^2$ ;  
 $S = 4,18 \cdot 10^5\text{ cm}^2$ , así que la velocidad se multiplica por  $\frac{4,8 \cdot 10^5}{24} = 2 \cdot 10^4$

**17. Razona la veracidad de la siguiente proposición: “El aumento de temperatura acelera las reacciones endotérmicas, pero frena las reacciones exotérmicas”.**

Es incorrecto. Un aumento de temperatura acelera, en general, cualquier tipo de reacción, sea exotérmica o endotérmica.

**18. La energía de activación de cierto proceso de segundo orden es 85 kJ/mol. Si  $k$  vale 4,55 a 200 °C, ¿cuál es su valor, con unidades, a 300 °C? Calcula el factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius.**

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right); \ln\left(\frac{4,55}{k_2}\right) = \frac{85 \cdot 10^3}{8,314} \left(\frac{1}{573} - \frac{1}{473}\right), \text{ de donde se obtiene:}$$

$$k_2 = 197,8\text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Las unidades se obtienen sabiendo que la cinética es de 2º orden. Como  $k = Ae^{-E_a/RT}$ , el factor preexponencial valdrá:  $A = 1,11 \cdot 10^{10}\text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

**19. La constante cinética de una reacción de primer orden es 0,82 a 25 °C. Calcula el valor de la energía de activación del proceso, sabiendo que a 100 °C la constante es 2,44.**

Usamos la misma expresión que en la actividad anterior. Por tanto, será:

$$\ln\left(\frac{0,82}{2,44}\right) = \frac{E_a}{8,314} \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{298}\right); E_a = 13,4\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## Teorías de reacción y catálisis

- 20. Explica, según la teoría de colisiones, por qué para dos reacciones con los mismos reactivos, la que transcurre en disolución suele ser más lenta que la realizada en fase gaseosa.**

En fase gaseosa, la frecuencia de colisiones es muy superior. Además, la energía cinética de las especies es superior.

- 21. ¿Es correcto afirmar que un inhibidor actúa aumentando la energía de activación del proceso? Si no es así, ¿cómo actúa?**

No es correcto. Si fuera así, no tendría ningún efecto, ya que los reactivos seguirían la ruta más favorable. Los inhibidores suelen actuar bloqueando la acción de intermedios de reacción necesarios para que el proceso progrese.

- 22. Si en una reacción añadimos un catalizador, razona si las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas: a) la entalpía de reacción disminuye; b) la reacción se hace más espontánea; c) la energía de activación aumenta; d) se llega más rápido al equilibrio reactivos-productos.**

a) y b) Falsas. Los catalizadores no actúan sobre las variables termodinámicas del proceso.

c) Falsa. La energía de activación disminuye.

d) Verdadera. La presencia de un catalizador hace que se alcance más rápidamente el equilibrio.

- 23. En la descomposición de un cicloalcano gas, encontramos  $\Delta H = -250$  kJ/mol y  $E_a = 90$  kJ/mol. La presencia de platino reduce  $E_a$  a 27 kJ/mol. a) ¿La reacción inversa es exotérmica o endotérmica? b) Para el proceso inverso, calcula la energía de activación con y sin catálisis.**

a) La reacción inversa es endotérmica, porque la directa es exotérmica.

b) La energía de activación sin catálisis es  $250 + 90 = 340$  kJ/mol; con catálisis será  $250 + 27 = 277$  kJ/mol.

- 24. A la vista del mecanismo propuesto en el texto para la catálisis enzimática, razona en qué condiciones la velocidad de la reacción no depende de la concentración del sustrato.**

Si hay un gran exceso de sustrato, todo el enzima está en la forma ES, y la velocidad global, que depende de la segunda etapa,  $ES \rightarrow E + P$ , es independiente de [S].

En tal caso,  $[ES] = [E]_0$  y  $v = k[E]_0$ , es decir,  $v$  es constante e independiente de [S].