

Tema 5. Cinética Química.

Tema 5B. Tiempos de reacción.

Javier Izquierdo Pérez

Departamento de Química, Unidad Departamental de Química Física

Despacho 3 – jizquier@ull.edu.es

Conceptos teóricos

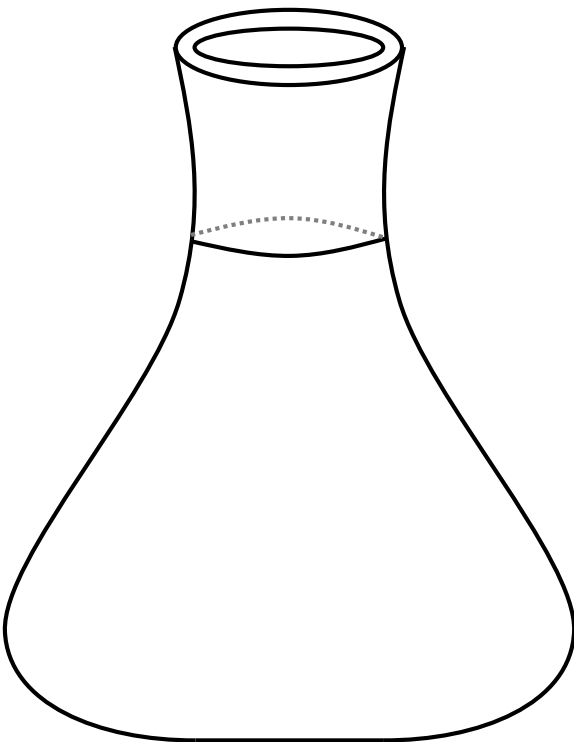
1. SANZ PEDRERO, P. Fisicoquímica para Farmacia y Biología, Ediciones Científicas y Técnicas, Barcelona (España), 1992.
2. ATKINS, P.; de PAULA, J., Química Física (8ª Edition), Editorial Panamericana, Buenos Aires, Argentina, 2008.
3. ATKINS, P.; TRAPP, C.; GIUNTA, C.; CADY, M; Student Solutions Manual to Accompany PHYSICAL CHEMISTRY (8th Edition), Oxford University Press, Reino Unido, 2006.

NOTA: este último ATKINS tiene resueltos los problemas planteados en el ATKINS de teoría

Tema 5B. Tiempos de reacción.

La ecuación integrada de velocidad (Tema 5A) permite:

- Predecir la concentración que habrá de una especie después de un cierto tiempo cuando la reacción ocurre en un **único** matraz.
- O bien, conociendo los datos de concentración de ese matraz para diferentes momentos, determinar la ecuación cinética.



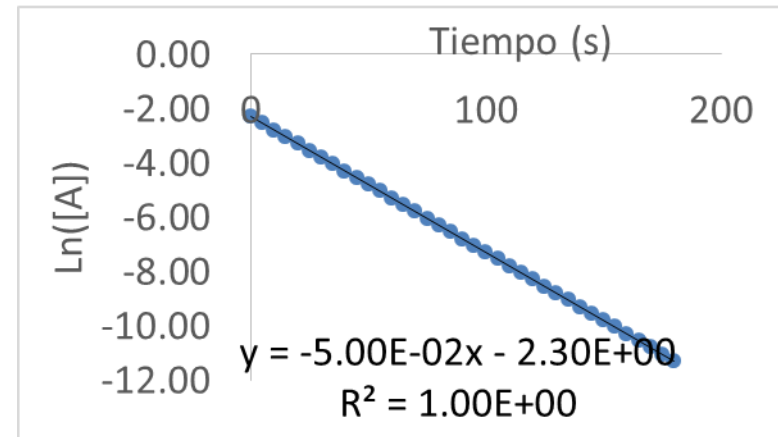
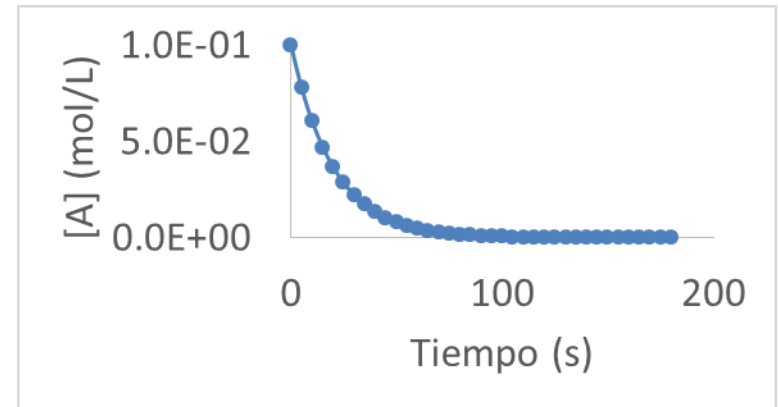
00:00
[A] = $1,0 \cdot 10^{-1}$ M

00:45
[A] = $1,1 \cdot 10^{-2}$ M

01:30
[A] = $1,1 \cdot 10^{-3}$ M

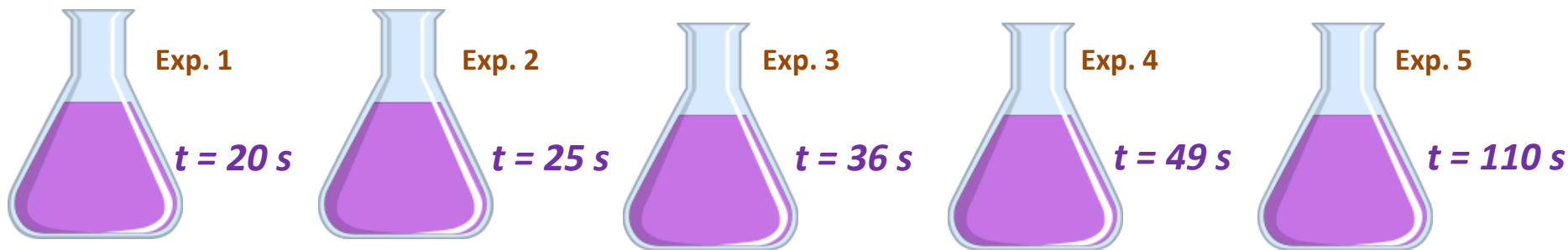
02:15
[A] = $1,2 \cdot 10^{-4}$ M

03:00
[A] = $1,2 \cdot 10^{-5}$ M



Tema 5B. Tiempos de reacción.

- Experimentalmente puede ser más fácil hacer **varios experimentos** en **distintas condiciones**, cronometrando cuanto tarda en avanzar la reacción hasta un punto próximo a las condiciones iniciales.



- Cuanto mayor sea la velocidad de una reacción, menos tiempo tarda en producir una cantidad determinada de producto.
- Permite determinar fácilmente la influencia de un parámetro, como:
 - Concentración de un reactivo (práctica yodato-bisulfito)
 - Efecto de la temperatura (práctica bromato-bromuro)



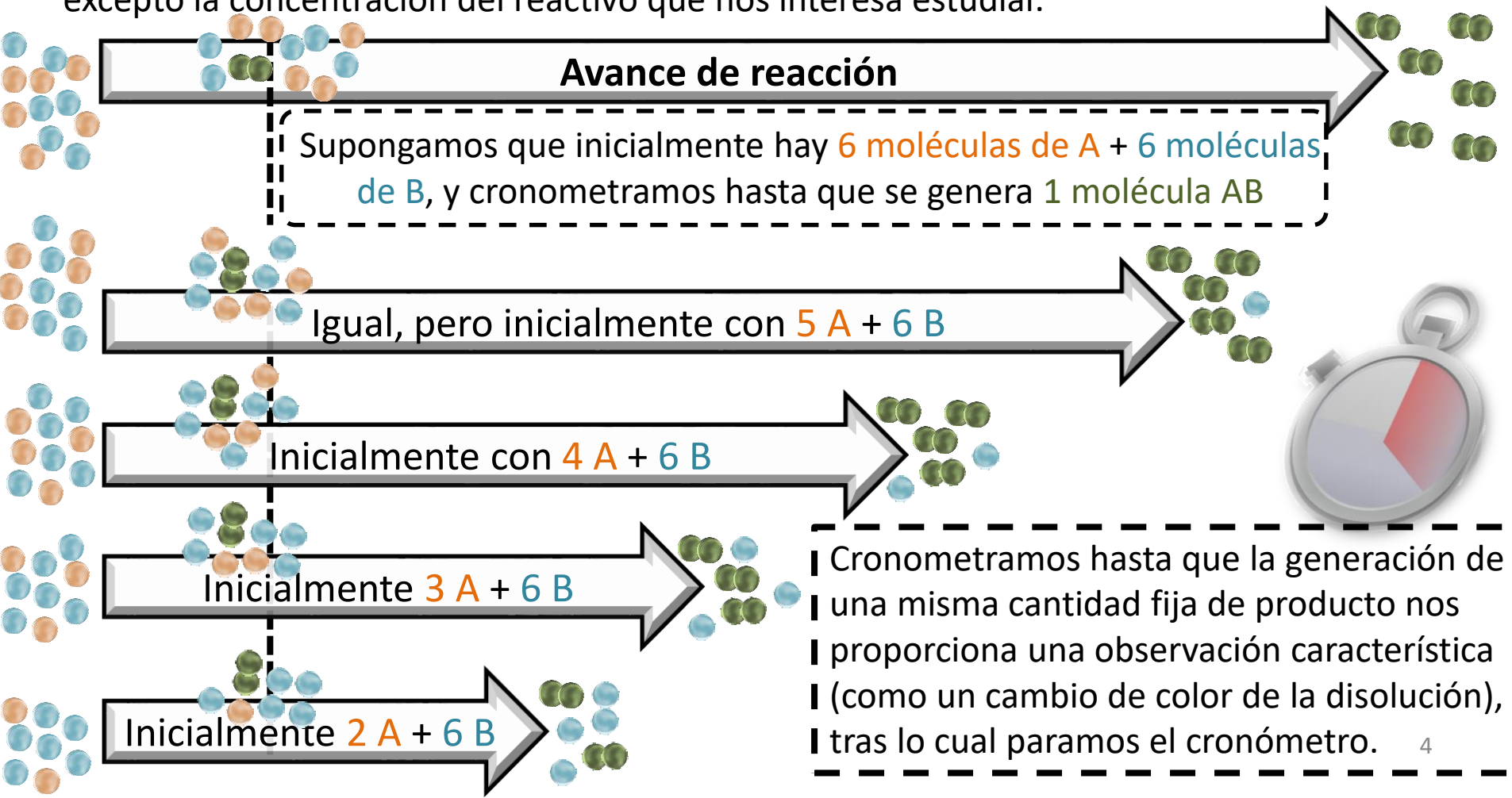
Índice Tema 5B

1. Método de aislamiento
2. Tiempo de semirreacción $t_{1/2}$ y reacciones de primer orden



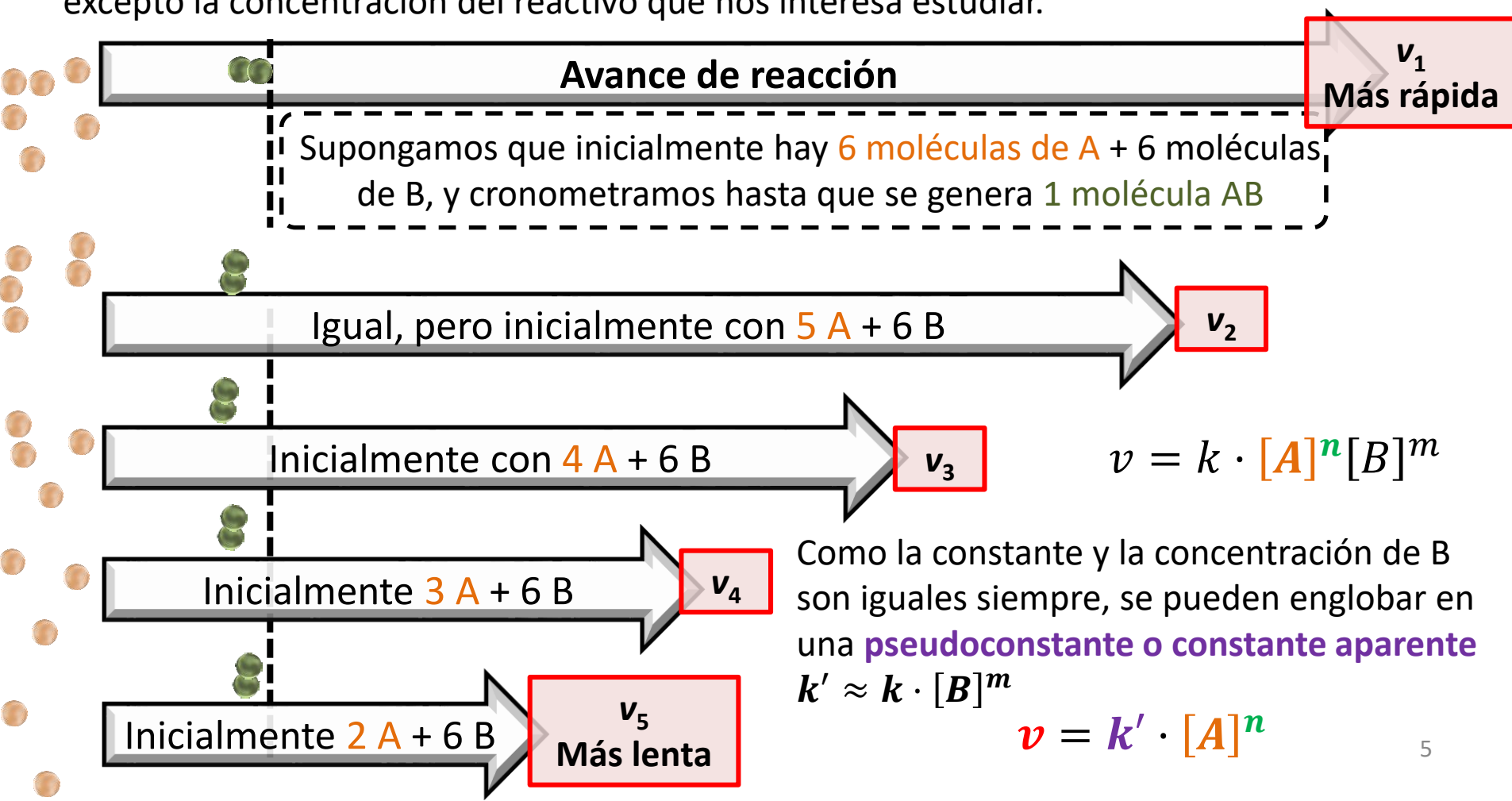
1. Método de aislamiento

- Se emplea para estudiar la influencia de la concentración de un reactivo (orden de reacción), de forma aislada de la influencia de otros parámetros factores.
- Se definen diferentes experimentos cinéticos en los que todos los parámetros sean iguales, excepto la concentración del reactivo que nos interesa estudiar.

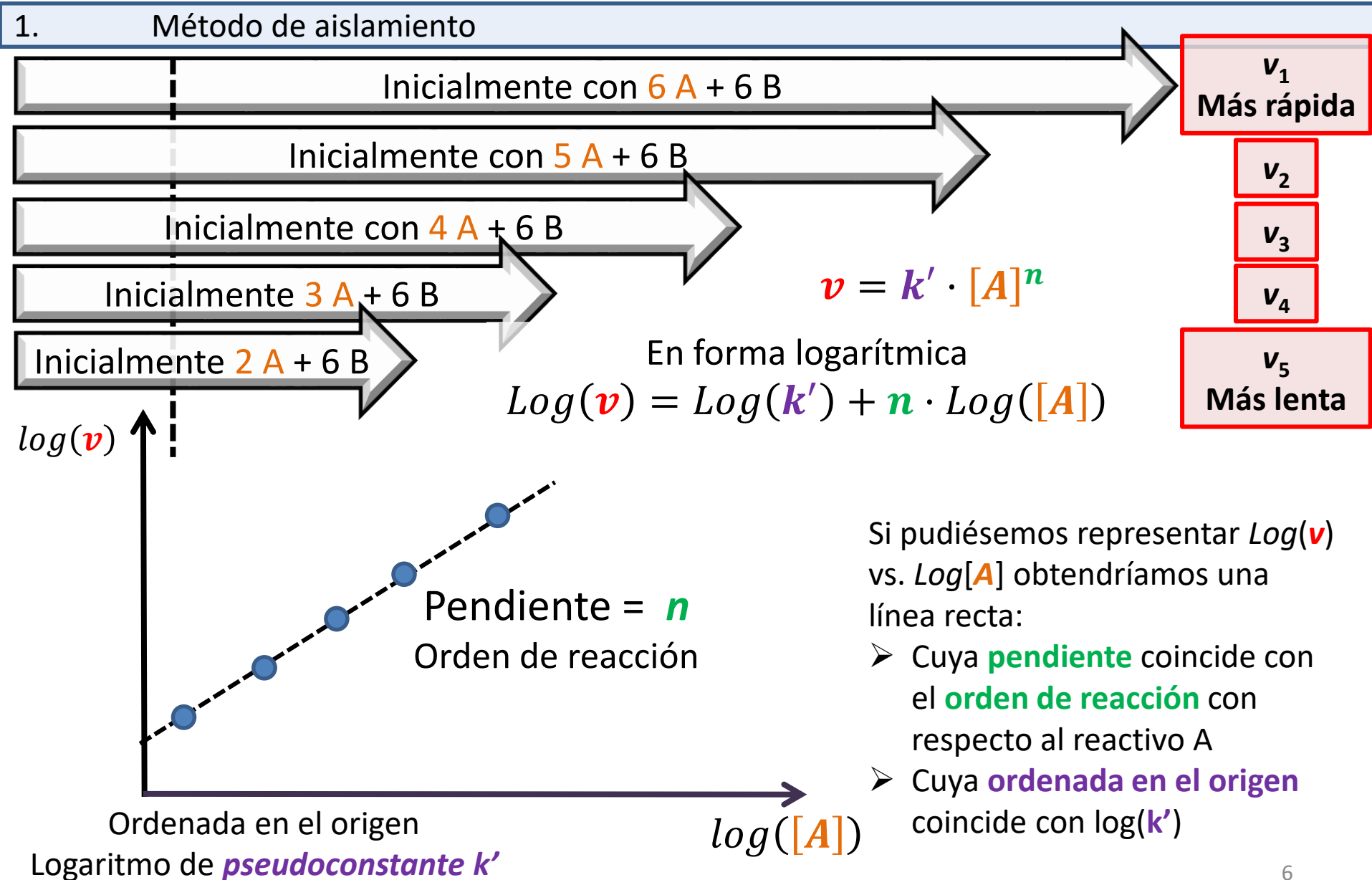


1. Método de aislamiento

- Se emplea para estudiar la influencia de la concentración de un reactivo (orden de reacción), de forma aislada de la influencia de otros parámetros factores.
- Se definen diferentes experimentos cinéticos en los que todos los parámetros sean iguales, excepto la concentración del reactivo que nos interesa estudiar.



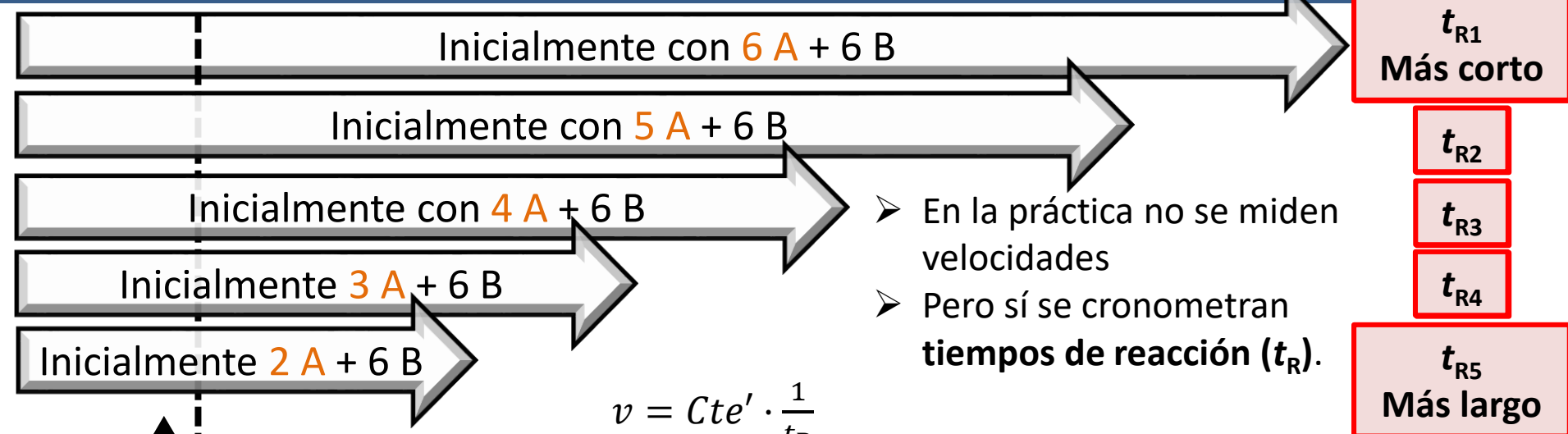
Tema 5B. Tiempos de reacción.



Tema 5B. Tiempos de reacción.



1. Método de aislamiento



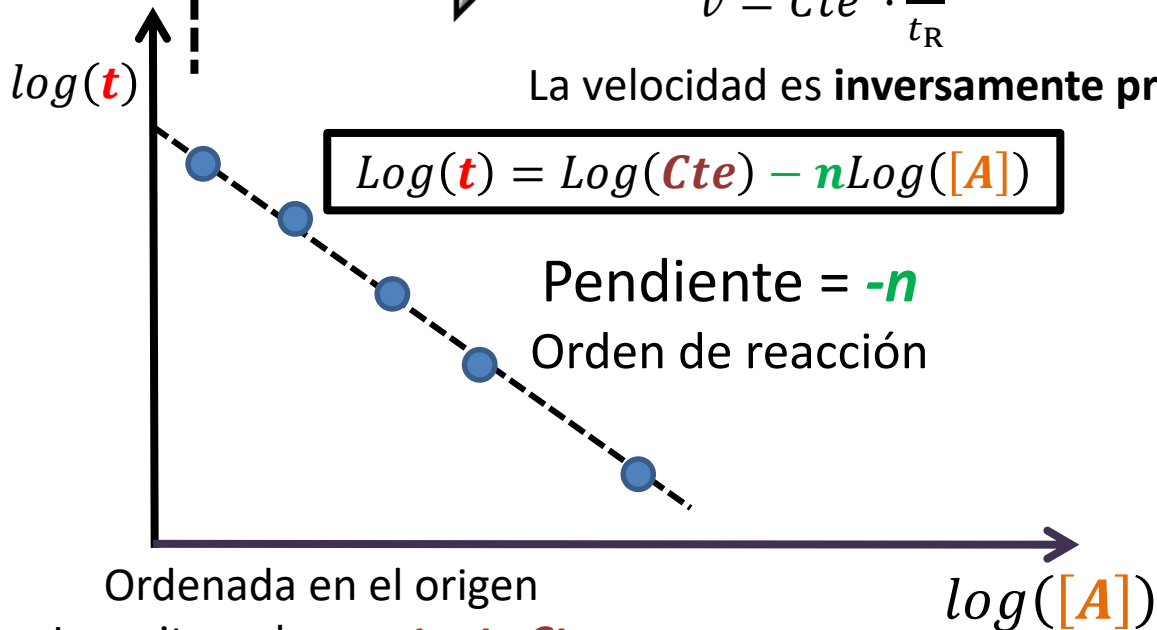
$$v = Cte' \cdot \frac{1}{t_R}$$

La velocidad es **inversamente proporcional** al tiempo de reacción

$$\text{Log}(t) = \text{Log}(Cte) - n\text{Log}([A])$$

Pendiente = $-n$

Orden de reacción



Si pudiésemos representar $\text{Log}(t)$ vs. $\text{Log}[A]$ obtendríamos una línea recta:

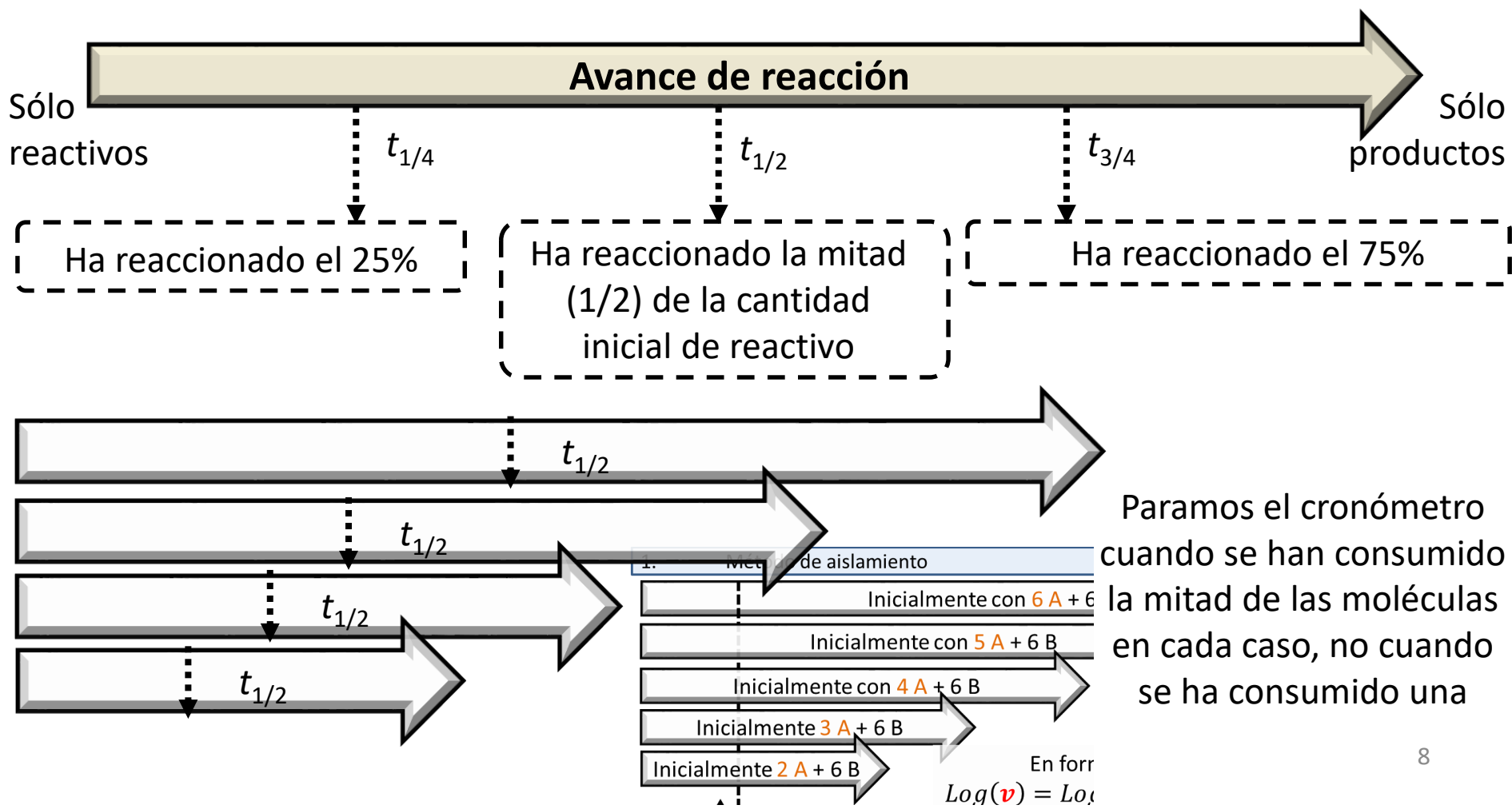
- Cuya **pendiente** coincide con el **orden de reacción** con respecto al reactivo A (cambiado de signo)*

$$*v = \frac{Cte'}{t_R} \Rightarrow \text{Log}(v) = \text{Log}(Cte') - \text{Log}(t_R)$$

Tema 5B. Tiempos de reacción.

2. Tempo de semirreacción $t_{1/2}$

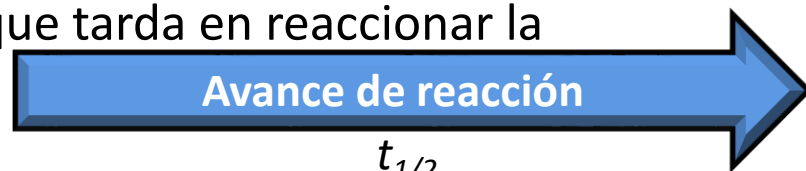
- Se pueden planificar experimentos de forma que detengamos el cronómetro al consumirse un mismo porcentaje relativo (no necesariamente una cantidad fija) de los reactivos.



Tema 5B. Tiempos de reacción.

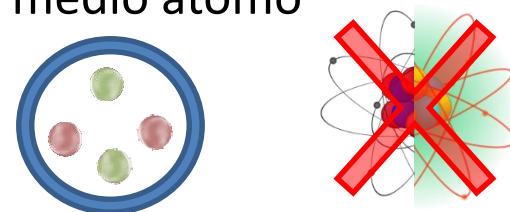
2. Tempo de semirreacción $t_{1/2}$

➤ El tiempo de semirreacción $t_{1/2}$ es el tiempo que tarda en reaccionar la mitad de la cantidad inicial de reactivo



➤ No es el tiempo que tarda en reaccionar media molécula o medio átomo

➤ El tiempo $t = t_{1/2}$ puede determinarse por la ecuación integrada para $[A] = a/2$



Ecuación integrada

Para $[A] = a/2$ y $t = t_{1/2}$

Orden 0

$$[A] = a - kt$$

$$\frac{a}{2} = a - k \cdot t_{1/2}$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{a}{2k}$$

Orden 1

$$\ln\left(\frac{[A]}{a}\right) = -kt$$

$$\ln\left(\frac{a/2}{a}\right) = -k \cdot t_{1/2}$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

Orden 2

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{a} + kt$$

$$\frac{1}{a/2} = \frac{1}{a} + k \cdot t_{1/2}$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{a \cdot k}$$

Para cualquier $n \neq 1$

$$\frac{[A]^{-n+1} - a^{-n+1}}{-n+1} = -k \cdot t$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)a^{n-1}} \cdot \frac{1}{k}$$

Tema 5B. Tiempos de reacción.

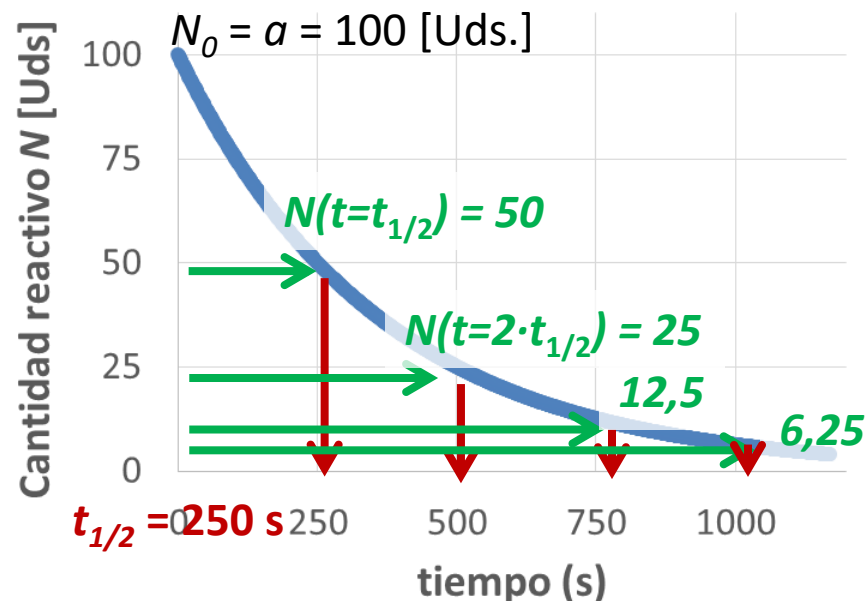
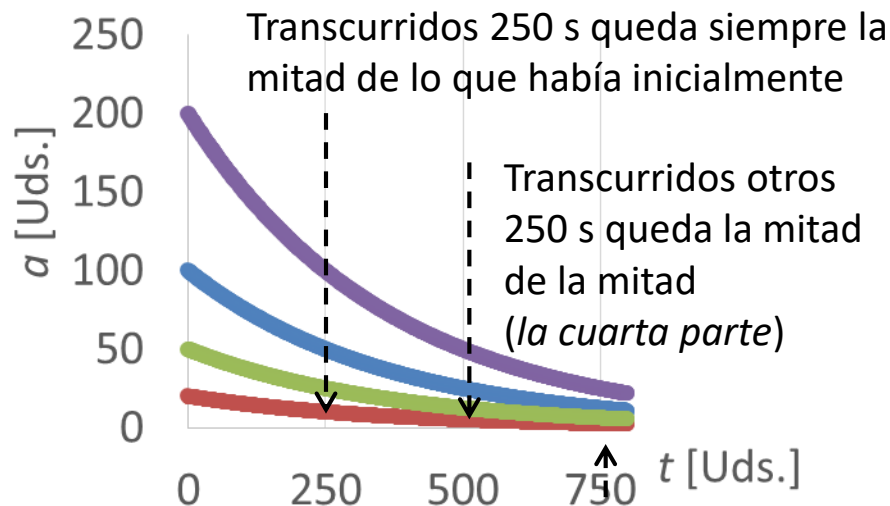
2. Tempo de semirreacción $t_{1/2}$. Primer orden

Exp.	a [Uds.]	$t_{1/2}$ [Uds.]
1	200	250
2	100	250
3	50	250
4	25	250

El orden 1 es el único caso en el que $t_{1/2}$ no depende de la concentración o presión inicial a .

Orden 1

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad \text{y} \quad k = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}}$$



Cada vez que transcurre un tiempo $t_{1/2}$ la cantidad que queda se divide a la mitad
PERO NUNCA SE CONSUME DEL TODO

Tema 5B. Tiempos de reacción.

2. Tempo de semirreacción $t_{1/2}$. Primer orden

Se cumple siempre para:

- Eliminación metabólica y excreción de fármacos
- **Reacciones de desintegración nuclear**

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda} \quad \text{y} \quad \lambda = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}}$$

En reacciones de desintegración o fisión nuclear la constante cinética suele expresarse como λ en vez de k .

Tema 2. Radiactividad. Nociones de radioprotección.

4. Aplicaciones médicas

Sodio-24 (^{24}Na)

- Inyectado como $^{24}\text{NaCl}$ en la sangre se diluye y fluye con el plasma, permitiendo diagnosticar por su emisión β posibles obstrucciones u otros problemas en los vasos sanguíneos.

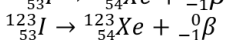
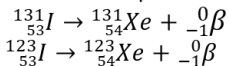
$t_{1/2} \approx 14,8$ horas

$$\lambda(^{24}\text{Na}) = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} = \frac{\ln(2)}{14,8 \text{ h}} = 0,0468 \text{ horas}^{-1}$$

4. Aplicaciones médicas

Yodo-131 (^{131}I) (y Yodo-123 (^{123}I))

Ingerido como Na^{131}I permite analizar la actividad de la glándula tiroides



$t_{1/2} \approx 8$ días y $13,8$ horas

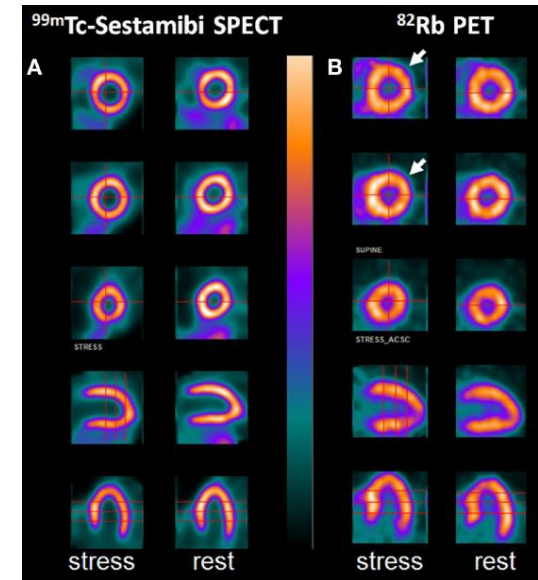
$$\lambda(^{131}\text{I}) = 0,0866 \text{ días}^{-1} \quad \text{y} \quad \lambda(^{123}\text{I}) = 0,0502 \text{ horas}^{-1}$$

$^{99\text{m}}\text{Tc}$

$t_{1/2} = 6$ horas

^{82}Rb

$t_{1/2} = 1,26$ min



$$0,116 \text{ horas}^{-1} \quad \text{y} \quad 0,550 \text{ min}^{-1}$$

Tema 5B. Tiempos de reacción.

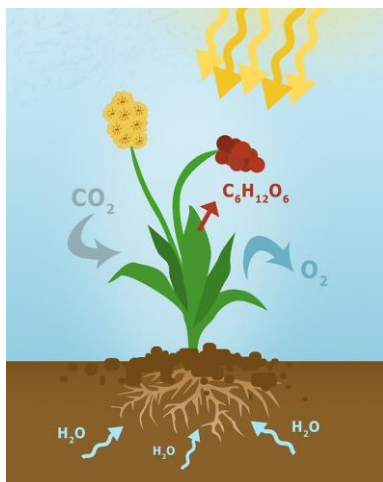
2. Tempo de semirreacción $t_{1/2}$. Primer orden

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda} \quad \text{y} \quad \lambda = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}}$$

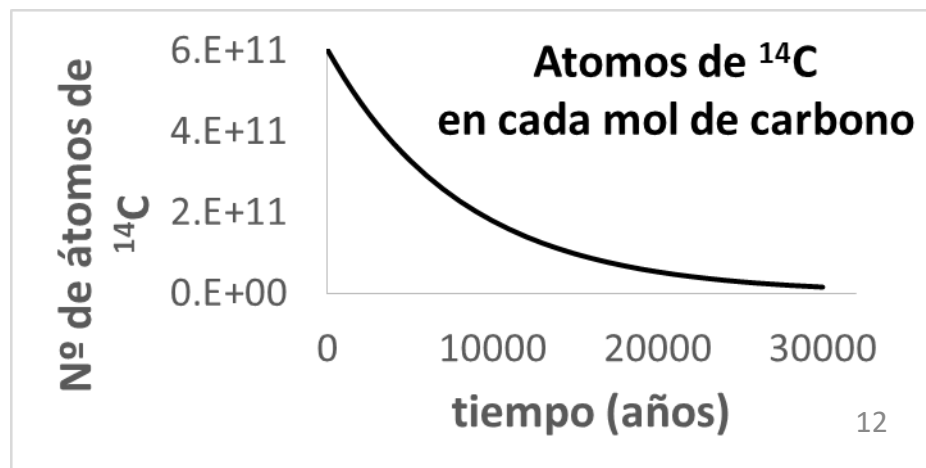
➤ La estabilidad de los isótopos radiactivos suele expresarse según su tiempo de semivida o semidesintegración

	$t_{1/2}$	Abundancia
^{12}C	∞	98,9 %
^{13}C	∞	1,1 %
^{14}C	$5,73 \cdot 10^3$ años Emitiendo β^-	10^{-10} %

- Cuando un organismo muere, deja de asimilar carbono, y el 10^{-10} % de ^{14}C no se renueva a medida que va desintegrándose.
- Aplicando $N_t = N_0 e^{-\lambda t}$ (ecuación integrada de primer orden) y partiendo de 1 mol de carbono orgánico, la cantidad de ^{14}C va decayendo con los siglos:



De todo el carbono que fijan plantas y luego consumen animales, un 10^{-10} % del total es carbono-14 radiactivo, pero poco activo



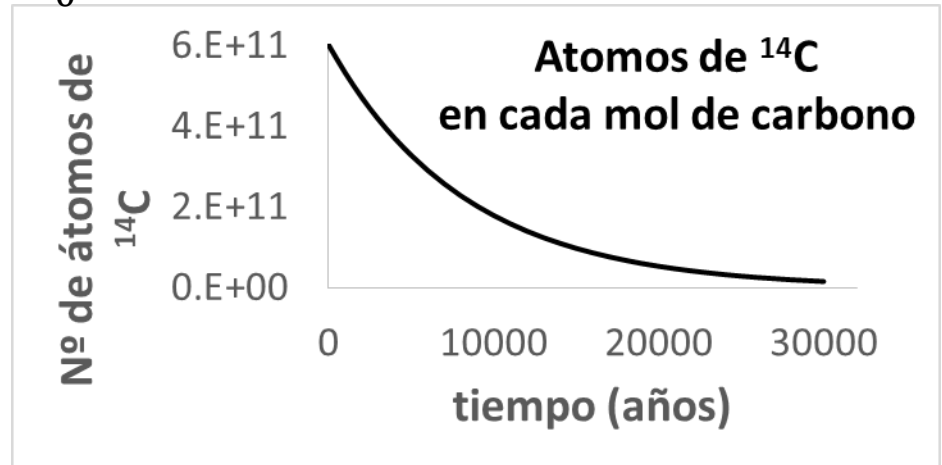
Tema 5B. Tiempos de reacción.

2. Tempo de semirreacción $t_{1/2}$. Primer orden

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad \text{y} \quad k = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}}$$



	$t_{1/2}$	Abundancia
^{12}C	∞	98,9 %
^{13}C	∞	1,1 %
^{14}C	$5,73 \cdot 10^3$ años Emitiendo β^-	10^{-10} %

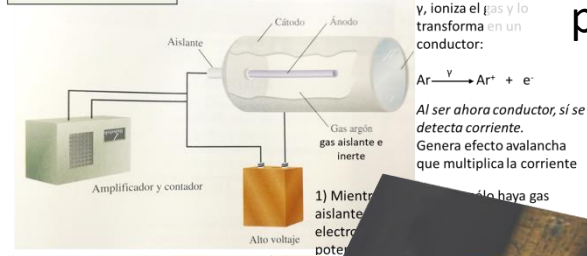


Tema 2. Radiactividad. Nociones de radioprotección.

6. Radioprotección

MEDIDOR DE RADIACIÓN: contador Geiger

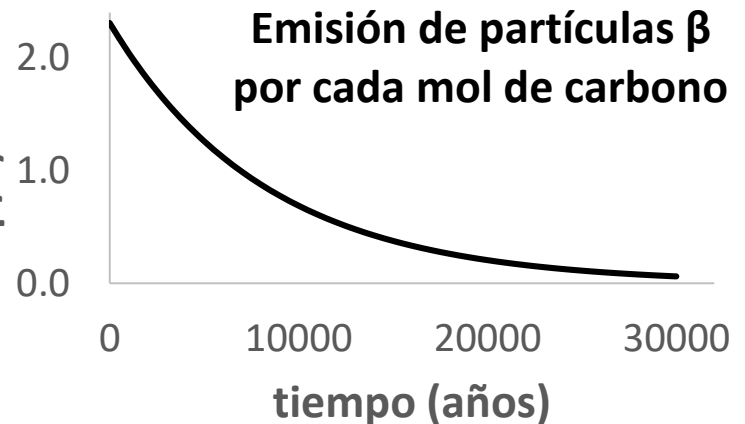
- Sensible a radiación α y β



Un detector de radiación podría contar las partículas beta emitidas por segundo, que dependen de esta cantidad remanente de ^{14}C

$$v = \frac{d\beta}{dt} = \lambda N_t$$

Velocidad (partíc
 β/s)



Perfecto para
datar fósiles,
papiros,
momias...

