

GUÍA PARA RESOLVER PROBLEMAS DE AULA.

TEMA 9. CINÉTICA QUÍMICA

Problema 62. De acuerdo con Connors y col., la constante de velocidad de 1er orden, k_1 , para la descomposición de ampicilina a pH 5,8 y 35°C es $2 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. La solubilidad de ampicilina es de 1,1 g/100 mL. Si se desea preparar una suspensión de la droga que contiene 2,5 g/100 mL, calcular: a) la constante de velocidad de orden cero, y b) el t90% a 35°C en suspensión. c) Si la droga es formulada en solución cual es el t90% a 35°C.

a)

R: Para poder resolver este problema adecuadamente, en primer lugar debemos distinguir las dos condiciones planteadas para la preparación del antibiótico ampicilina. Cuando se prepara un sistema donde la concentración de la droga es igual a su solubilidad, se obtiene una solución homogénea (una sola fase). Bajo estas condiciones, la ampicilina (A) se degrada siguiendo una cinética de primer orden ($n = 1$), cuya ecuación de velocidad es:

$$v = k_1 [A]^1$$

Donde k_1 es la constante de velocidad de degradación de la reacción de primer orden. Cuando se excede el límite de solubilidad de ampicilina, el sistema preparado consiste en una suspensión, donde coexisten en equilibrio dos fases (la solución saturada y el reactivo en estado sólido). Bajo estas condiciones, la ampicilina se degrada siguiendo una cinética de orden cero ($n = 0$)

$$v = k_0 [A]^0$$

$$v = k_0$$

En este caso, k_0 es la constante de velocidad de degradación de ampicilina de orden cero. Solamente cuando la concentración de ampicilina sea igual a su solubilidad y la solución esté por tanto saturada, la velocidad de degradación en la solución será igual a la velocidad de degradación de la suspensión. De esta forma, se pueden igualar ambas expresiones:

$$k_0 = k_1[A] = 2 \times 10^{-7} \cdot 1,1 = 2,2 \times 10^{-7} \text{ g}/100 \text{ ml s}$$

De esta manera se puede calcular el valor numérico de la constante de velocidad de orden cero k_0 .

b)

R: En este caso, el t90% hace referencia al tiempo necesario para que la concentración de reactivo alcance un valor igual al 90% de la concentración inicial. Es decir, es el tiempo necesario para que $[A] = 0,9 [A]_0$. Como ya se ha determinado que en la suspensión ampicilina se degrada siguiendo una cinética de orden 0, la ecuación de velocidad integrada es:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_0 [A]^0$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_0$$

Al separar variables e integrar esta ecuación se obtiene:

$$[A] = [A]_0 - k_0 t$$

Como se mencionó anteriormente, para el t90% se tiene que $[A] = 0,9 [A]_0$

$$0,9[A]_0 = [A]_0 - k_0 t$$

$$\frac{0,9[A]_0 - [A]_0}{k_0} = -t$$

$$t = \frac{0,1 [A]_0}{2,2 \times 10^{-7}} = \frac{0,1 \times 2,5}{2,2 \times 10^{-7}} = \mathbf{1136364 \text{ s}}$$

De esta manera el t90% es igual a 1136364 segundos, o bien, 13,15 días.

c)

R: Para calcular el t90% de la solución se procede de la misma manera que en el punto b), teniendo en cuenta que para la solución, la cinética es de primer orden, por lo que la ecuación de velocidad es:

$$= -\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A]$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k_1 dt$$

La solución a esta ecuación diferencial es:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - k_1 t$$

Reemplazamos nuevamente a $[A] = 0,9 [A]_0$

$$\ln \frac{0,9[A]_0}{[A]_0} = -2 \times 10^{-7} \times t$$

$$t = 526802 \text{ s}$$

Por lo que para la solución el $t_{90\%} = 526802$ segundos o 6,1 días.

Problema 64. La hidrólisis básica de una droga sigue una cinética de primer orden con respecto a la base. La constante de degradación k a 40°C es $0,016 \text{ s}^{-1}$. Si la Energía de activación es $7,7 \text{ kcal mol}^{-1}$, ¿cuál es el factor A de Arrhenius?

R: La relación que existe entre la constante de velocidad de una reacción y la temperatura está dada por la ecuación de Arrhenius, la cual establece que:

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT}$$

Por lo que el factor pre-exponencial A de Arrhenius podemos obtenerlo si despejamos esta ecuación:

$$\ln A = \ln k + \frac{Ea}{RT}$$

$$\ln A = \ln 0,016\text{s}^{-1} + \frac{7700 \text{ cal mol}^{-1}}{1,987 \text{ cal K}^{-1}\text{mol}^{-1} 313 \text{ K}}$$

$$\ln A = \ln 0,016\text{s}^{-1} + 12,38$$

$$\ln A = -4,13 + 12,38$$

$$A = e^{8,24} = \mathbf{3811 s^{-1}}$$