

Capítulo 10

Métodos Experimentales para reacciones rápidas

¿Que es rápido?

	Rango de la constante de rapidez
Métodos convencionales	$10^{-7} - 1 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
Métodos rápidos	
Métodos de flujo	$10^2 - 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
Métodos de relajación	$10^2 - 10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$

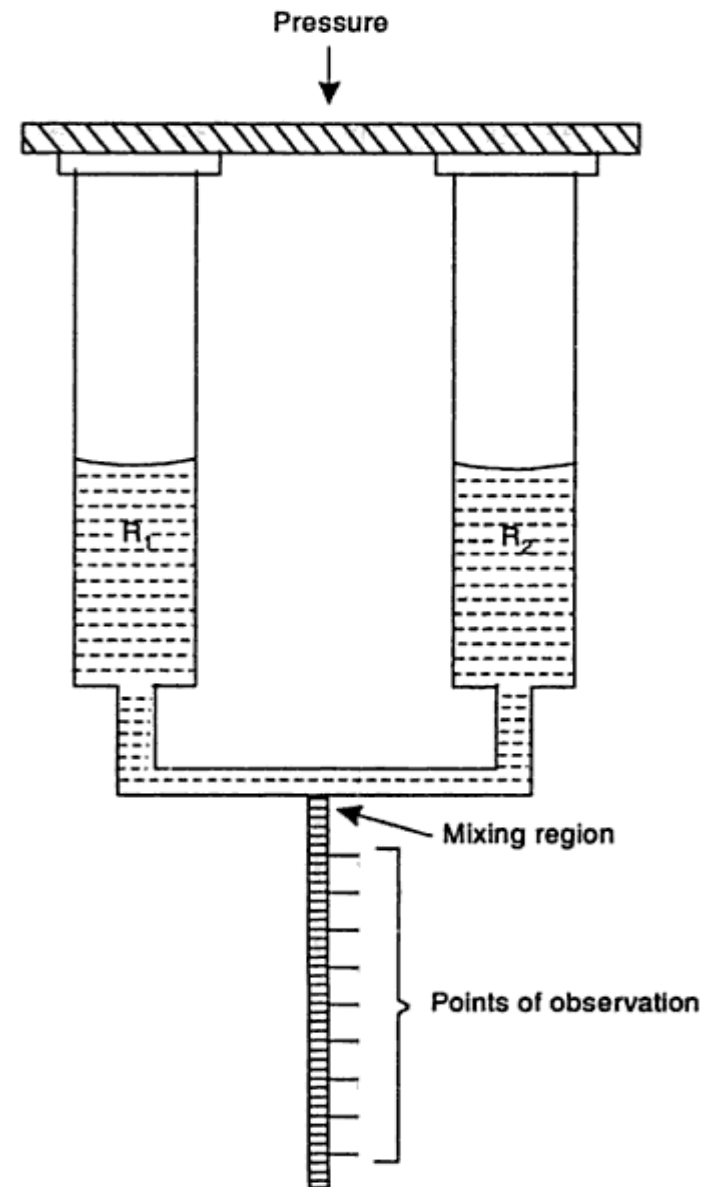
Métodos de flujo

- Flujo lineal o continuo

- Se mide en distintos puntos del tubo de observación
- El tiempo se relaciona con la distancia a través de la velocidad de flujo

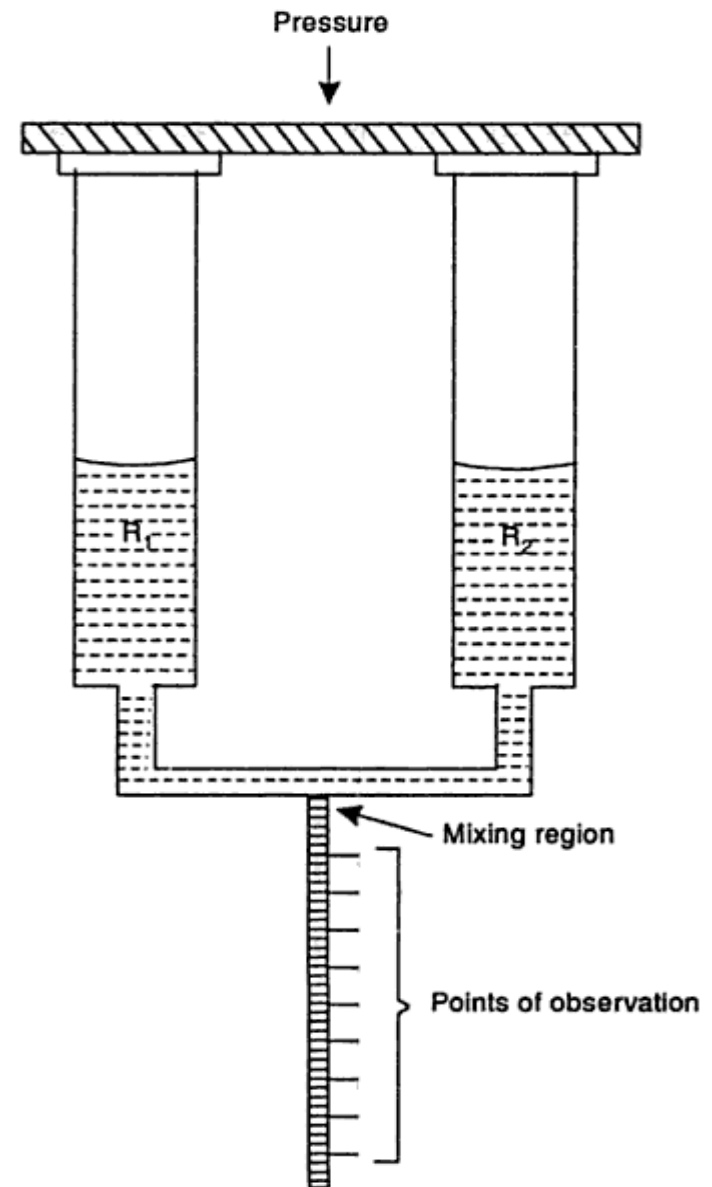
$$v = \frac{d}{t}$$

- Se puede aumentar paulatinamente la velocidad de flujo en lugar de las distancias (flujo acelerado)



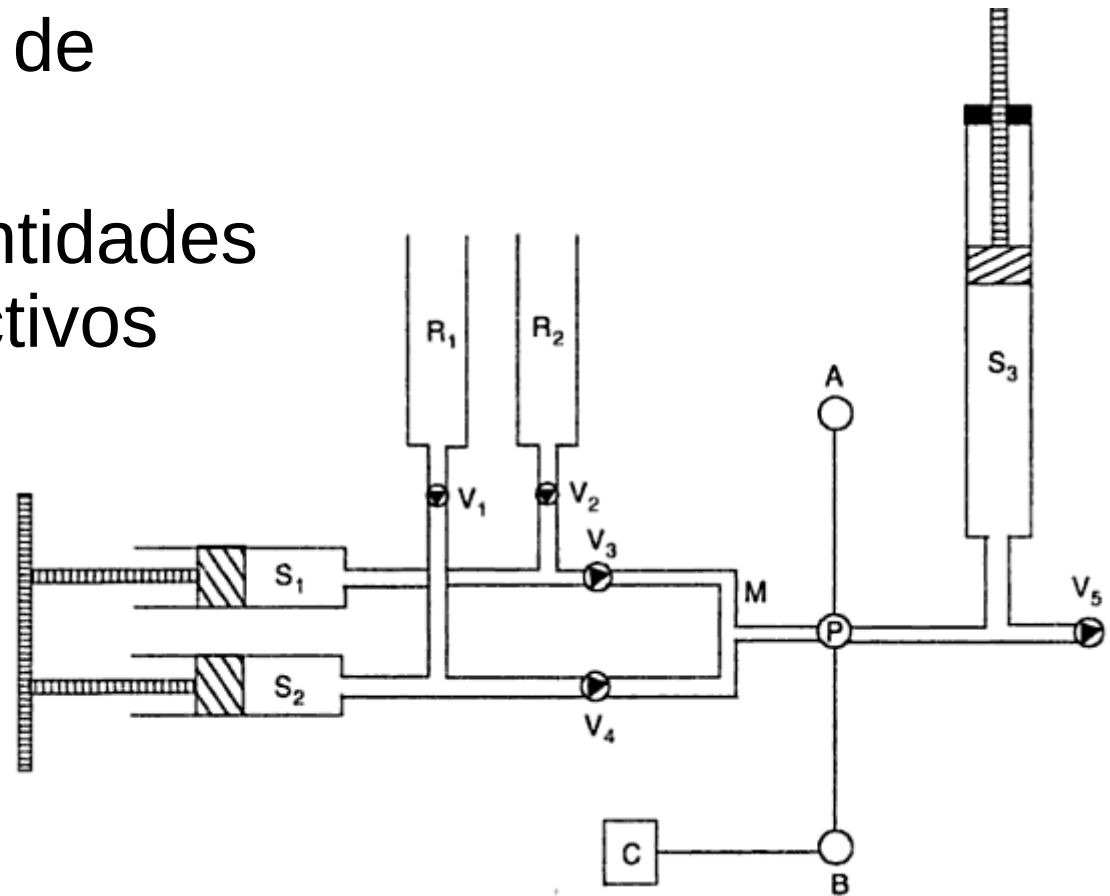
Métodos de flujo

- Flujo lineal o continuo
 - Existe un tiempo muerto que es el tiempo de mezclado
 - Se necesitan cantidades considerables de reactivos



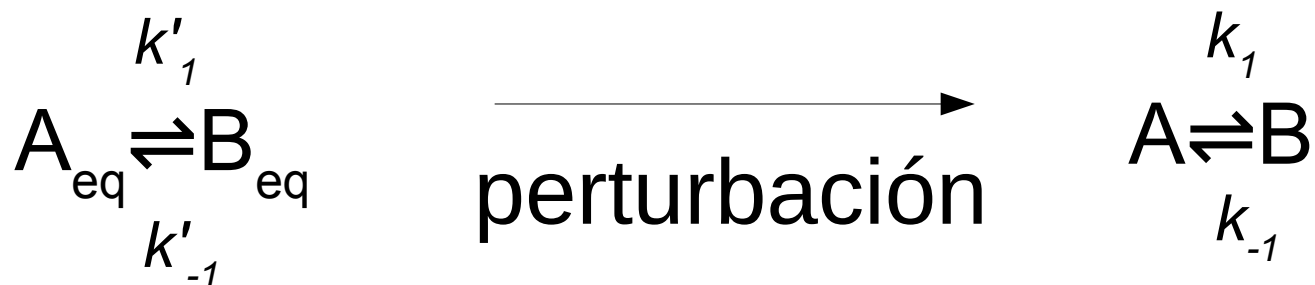
Métodos de flujo

- Flujo retenido
 - Existe un tiempo muerto que es el tiempo de mezclado
 - Se necesitan cantidades menores de reactivos



Métodos de relajación

Al sistema en equilibrio se le perturba (presión, temperatura, luz, etc.) para que salga del equilibrio



$$[A] = [A]_{\text{eq}} + \xi$$

$$[B] = [B]_{\text{eq}} - \xi$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B]$$

Métodos de relajación

Por lo que:

$$\frac{d\xi}{dt} = -k_1(\xi + [A]_{eq}) + k_{-1}(-\xi + [B]_{eq})$$

$$\frac{d\xi}{dt} = -\xi(k_1 + k_{-1})$$

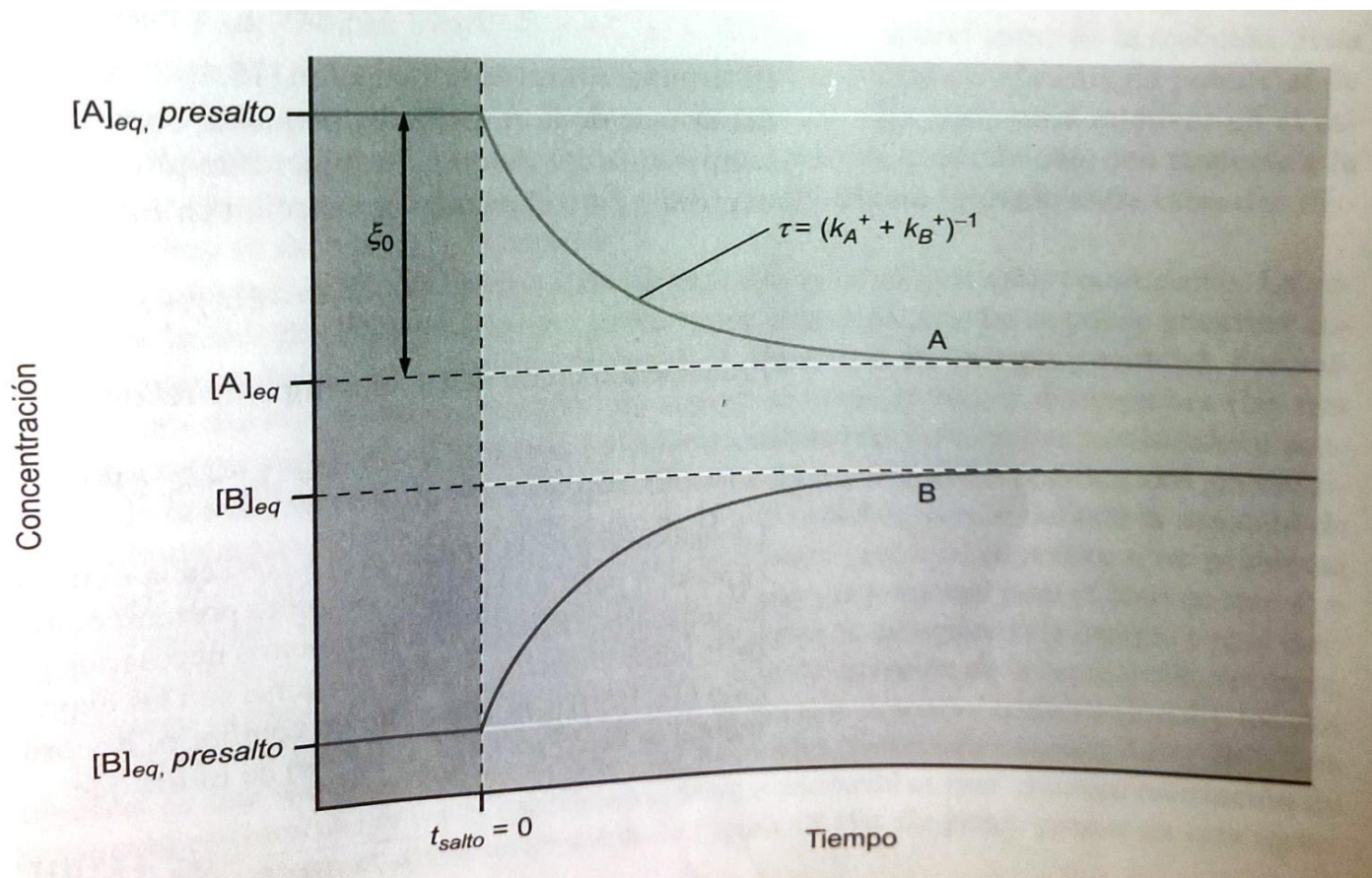
Si se define el tiempo de relajación τ

$$\tau = (k_1 + k_{-1})^{-1}$$

$$\xi = \xi_0 e^{-t/\tau}$$

Métodos de relajación

$$\xi = \xi_0 e^{-t/\tau}$$



Fotolisis flash

- Como perturbación del sistema se usa un pulso corto de luz
- Usando láseres se pueden medir reacciones en el orden de femtosegundos

