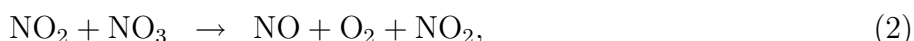
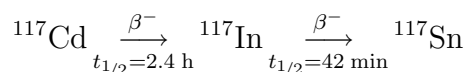


QUÍMICA FÍSICA II. CURSO 2007-2008. SERIE L11.
CINÉTICA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS. II.

- Utiliza los métodos de Euler, de Picard y del punto medio para integrar $\dot{x} = \cos t$ en $[0, \pi]$. Haz los cálculos a mano empleando $\delta t = \pi/5$. Programa después los cálculos en OCTAVE y comprueba cómo mejoran los resultados al disminuir el paso de integración δt .
- Considera la reacción global compuesta por dos etapas consecutivas $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$.
 - Escribe las ecuaciones de velocidad para A , B y C e integra la ecuación de $[A]$.
 - Para integrar analíticamente la ecuación de $[B]$ puedes comenzar por reorganizar su ecuación diferencial en la forma $\dot{y} + by = f(t)$. A continuación se resuelve la ecuación homogénea $\dot{y} + by = 0$ hallando una solución general $y = g(t; p)$, que se particulariza a una forma $y = h(t)$ donde $h(t)$ es similar a $f(t)$. La función $y = g(t; p) + h(t)$ será la solución general de la ecuación no homogénea, que debe particularizarse para las condiciones específicas del problema (en este caso las concentraciones iniciales conocidas de los reactantes).
 - Emplea la estequiometría de las reacciones para obtener una expresión de $[C](t)$.
 - Si las concentraciones iniciales de B y C son nulas, discute el comportamiento límite de los tres reactantes en las etapas iniciales y finales de la reacción, así como la posibilidad de que $[B]$ alcance un máximo.
 - Muestra que la solución particular $h(t)$ hallada en 2b no es válida cuando $k_1 = k_2 = k$, mientras que una solución de la forma $y = th(t)$ sí lo es.
 - Dibuja las concentraciones de las tres especies en los casos en que k_2/k_1 vale 1, 1/5 y 5, si las concentraciones iniciales son $[A]_0 = 100$ mol/L y $[B]_0 = [C]_0 = 0$.
 - Utiliza OCTAVE para integrar las ecuaciones de este sistema en los casos del apartado anterior.
 - Utiliza la aproximación del estado estacionario sobre el intermedio $[B]$ y compara el resultado con la solución exacta en los tres casos particulares del apartado 2f. Describe y discute tus observaciones.
- Considera el mecanismo $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$.
 - Emplea la aproximación de la etapa limitante para encontrar una ecuación de velocidad simplificada. Supón que el paso limitante es el primero (k_1) y repítelo suponiendo que se trata del segundo (k_2).
 - Emplea la aproximación del estado estacionario para encontrar una ecuación de velocidad simplificada.
 - Utiliza OCTAVE para integrar el sistema y representar las concentraciones de los tres reactantes como función del tiempo. Examina las siguientes situaciones (k_1, k_{-1}, k_2) : (1, 1, 10), (1, 10, 1), (1, 10, 10), (10, 1, 1), y (1, 1, 1). Compara los resultados exactos con los obtenidos de las ecuaciones aproximadas de los apartados anteriores y analiza las circunstancias que favorecen y perjudican cada aproximación.
 - Utiliza el método de Euler o el del punto medio para integrar las ecuaciones cinéticas. Emplea un paso de $0.1/k_1$ para examinar el sistema $(k_1, k_{-1}, k_2) = (1, 1, 10)$ con $([A]_0, [B]_0, [C]_0) = (100, 0, 0)$. Repite la integración con un paso de $0.001/k_1$.
- Examina el siguiente mecanismo para la reacción global de descomposición del óxido N_2O_5 ($2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$):

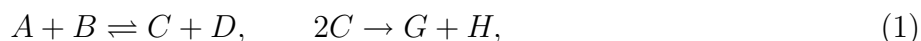


- (a) Utiliza la aproximación de estado estacionario sobre los dos intermedios de la descomposición de N_2O_5 y demuestra que la velocidad de reacción puede seguir una cinética de primer orden. Encuentra la constante de velocidad global en términos de las constantes de las etapas elementales.
- (b) Aplica la aproximación de la etapa limitante suponiendo que la etapa 2 es el proceso más lento y que las etapas 1 y su inversa están en equilibrio. ¿Bajo qué condiciones la ecuación de velocidad resultante tiende a la obtenida en el apartado anterior?
5. En la reacción en fase gaseosa $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$, la constante cinética sigue la ley de Arrhenius con un factor preexponencial $A = 2.05 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ y una energía de activación $E_a = 103\,136 \text{ J/mol}$. (a) ¿Cuál es el orden de reacción? (b) Calcula la constante cinética a 0°C . (c) Calcula $t_{1/2}$ a -50 , 0 y 50°C .
6. Considera la siguiente cadena de descomposiciones radiactivas:



Si una muestra inicialmente pura de ${}^{117}\text{Cd}$ contenía 1.50×10^6 átomos, cuántos átomos de cada una de las tres especies radiactivas habrá transcurridas 4.00 horas. ¿En qué momento la cantidad de ${}^{117}\text{In}$ es máxima?

7. En el mecanismo



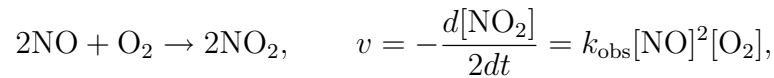
la segunda etapa es limitante y la primera etapa está en equilibrio. Dadas las energías de activación $E_{a,1} = 30 \text{ kcal/mol}$, $E_{a,-1} = 24 \text{ kcal/mol}$ para las reacciones directa e inversa de la primera etapa, y $E_{a,2} = 49 \text{ kcal/mol}$ para la segunda etapa, calcula E_a para la reacción global. Dibuja esquemáticamente el perfil de la reacción.

8. Un sistema reactivo complejo no tiene por qué seguir, en principio, la ecuación de Arrhenius. Considera, por ejemplo, el caso de dos reacciones paralelas de primer orden: $A \xrightarrow{k_1} B$ y $A \xrightarrow{k_2} C$.
- (a) Calcula la energía de activación para la ecuación de velocidad global, suponiendo que cada etapa cumple la ley de Arrhenius y usando la definición $E_a = RT^2 d \ln k / dT$.
- (b) ¿Bajo qué condiciones E_a se convierte en una constante independiente de T ?
- (c) Examina el comportamiento de E_a y de k con la temperatura en los casos siguientes.

Caso	A_1 (s^{-1})	E_{a1}/R (K)	A_2 (s^{-1})	E_{a2}/R (K)
1	1	100	1	500
2	5	100	1	500
3	1	100	5	500

- (d) Examina, de manera similar, el comportamiento de dos reacciones consecutivas y de dos reacciones opuestas, siempre de primer orden, y determina en qué circunstancias la cinética global cumple, aun aproximadamente, la ecuación de Arrhenius.
9. Dadas dos reacciones consecutivas de primer orden, $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, determina el tiempo que debe transcurrir para que la concentración del compuesto intermedio B sea máxima. Si $k_1 = 5.65 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y B alcanza su máxima concentración a los 26 min de comenzar, determina el valor de k_2 .

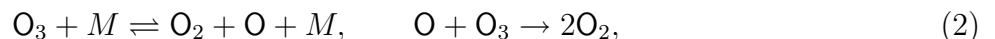
10. La oxidación de NO en NO₂ es una reacción polémica desde que fuera estudiada por Bodenstein y cols. en 1918. La reacción y su cinética son descritas por



donde, según medidas recientes

$$k_{\text{obs}} = 1.2 \times 10^3 \text{ L}^2\text{mol}^{-2}\text{s}^{-1} \exp\{+4.41(\pm 3.31)\text{kJ mol}^{-1}/RT\} \quad \text{en el rango } 273\text{--}600 \text{ K}.$$

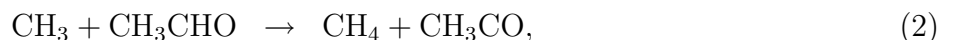
- ¿Qué características destacables encuentras de la anterior descripción?
 - Algunos autores consideran que la reacción es elemental, pero otros proponen un mecanismo basado en un equilibrio rápido $\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_3$ seguido de una descomposición lenta $\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2$. Muestra cómo este mecanismo puede dar lugar a la ecuación de velocidad observada.
 - Suponiendo válido el mecanismo del apartado anterior, expresa la energía de activación global en términos de las energías de activación de cada etapa.
 - Propón un perfil de energías tal que, a partir de energías de activación positivas para cada etapa elemental del mecanismo anterior, explique el signo de la energía de activación global observada.
 - Utiliza la web para tratar de encontrar los datos cinéticos de las etapas elementales del mecanismo propuesto.
11. La descomposición en fase gaseosa del ozono, $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$, se cree que sigue el mecanismo:



siendo M cualquier molécula. Usando la aproximación de estado estacionario para $[\text{O}]$, demuestra:

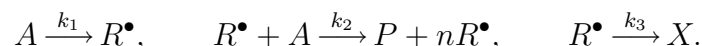
$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{O}_3]^2}{k_{-1} [\text{O}_2] + k_2 [\text{O}_3] / [M]} \quad (3)$$

12. Una forma simplificada para el mecanismo de descomposición del CH₃CHO es



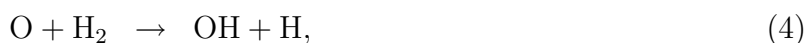
donde se han despreciado reacciones secundarias marginales del CHO.

- Clasifica las etapas radicalarias del mecanismo.
 - Determina el número de reacciones globales independientes de este sistema y encuentra cómo se combinan las etapas del mecanismo para determinar las reacciones globales.
 - Empíricamente se encuentra una cinética de orden 3/2 en CH₃CHO. Utiliza juiciosamente la aproximación del estado estacionario para justificar este comportamiento.
13. Un mecanismo muy sencillo capaz de producir una explosión por cadena ramificada consta de tres etapas:



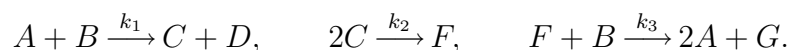
Clasifica las etapas del mecanismo y establece bajo qué condiciones se producirá una realimentación positiva en la concentración del radical R^\bullet , es decir, una explosión. Comprueba que la aproximación del estado estacionario puede conducir a resultados absurdos para la concentración del radical libre.

14. Se cree que los pasos más importantes de la reacción $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ corresponden a una reacción en cadena ramificada, cuyas etapas más importantes son

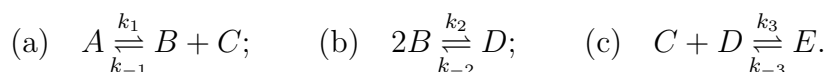


El radical HO_2 es de vida larga y los radicales O y OH son mucho más reactivos que H .

- ¿Por qué el O es un radical libre?
 - Identifica las etapas de iniciación, propagación, ramificación y terminación.
 - Determina el número de reacciones independientes del sistema y muestra que el balance da lugar a la reacción global *más* una generación de radicales neta.
 - Aplica la hipótesis de estado estacionario a las concentraciones de los radicales libres O y OH para hallar sus concentraciones en función de la de H (más abundante).
 - Considerando que la etapa 5 es de orden 1 (controlada por la adsorción y difusión en las paredes) y la reacción 1 de orden cero (producida a ritmo constante por circunstancias externas), encuentra la ecuación diferencial que gobierna la generación de radicales H .
 - La ecuación de velocidad muestra dos regímenes diferenciados. Discute las condiciones de cada régimen y su significado.
15. Una reacción transcurre siguiendo un mecanismo basado en tres etapas



- Determina el número estequiométrico para cada etapa y deduce la reacción global.
 - Clasifica cada sustancia en reactivos, productos, intermedios o catalizadores.
 - Escribe la velocidad de reacción en términos de todos los reactantes que participen en la reacción global.
 - Escribe la ecuación de velocidad para cada uno de los reactantes, participen o no de la reacción global.
16. Para la reacción $2A \rightleftharpoons C + E$ se propone el siguiente mecanismo:



- Obtén los coeficientes estequiométricos de cada etapa.
 - Si todas las etapas se encuentran en equilibrio, encuentra la constante de equilibrio global en términos de las constantes de equilibrio de cada etapa.
 - Encuentra la relación entre la constante de equilibrio global y las constantes de velocidad de cada etapa.
17. La velocidad inicial de producción de oxígeno por acción de una enzima sobre un sustrato se midió para un intervalo de concentraciones del sustrato, obteniéndose los resultados que figuran en la tabla adjunta. Determina la constante de Michaelis para la reacción.

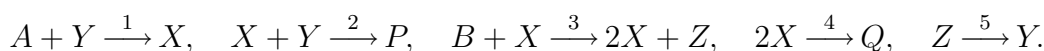
[S] (mol/L)	0.050	0.017	0.010	0.005	0.002
v (L/mol/min)	16.6	12.4	10.1	6.6	3.3

18. Integra la ecuación del sistema autocatalítico $A + B \xrightarrow{k} 2B$ y encuentra una ecuación explícita para $[B]$. Muestra que si $[A]_0 > [B]_0$ la curva $[B](t)$ es una sigmoide. Dibuja $[B]$ y $[\dot{B}]$ frente a t en estas condiciones. Determina el punto de inflexión, t_* , de la sigmoide utilizando la condición $[\ddot{B}](t_*) = 0$.
19. I. Prigogine y cols.¹ han diseñado un sistema cinético oscilatorio denominado *brusselator*, que consiste en las cuatro etapas siguientes:



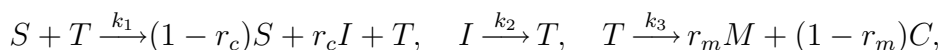
Encuentra la reacción global y los coeficientes estequiométricos de cada etapa. Integra el sistema con ayuda de OCTAVE en el caso $\vec{k} = \{1, 1, 1, 1\}$, $\{[A]_0, [B]_0, [X]_0, [Y]_0, [D]_0, [E]_0\} = \{1, 3, 1, 1, 0, 0\}$ si el sistema se considera abierto y la concentración de A y B se mantiene constante. Examina como cambia el comportamiento del sistema al variar las constantes de velocidad y las concentraciones iniciales.

20. Integra, empleando OCTAVE, el sistema *oregonator* propuesto por R. J. Field y R. M. Noyes [*J. Chem. Phys.* **60** (1974) 1877]:²



para dar una reacción global $A + 2B \rightarrow P + Q$. Utiliza las constantes de velocidad y las concentraciones iniciales siguientes: $\vec{k} = \{2.1, 2 \times 10^9, 10^4, 4 \times 10^7, 1\}$ y $\{A_0, B_0, X_0, Y_0, Z_0, P_0, Q_0\} = \{1, 1, 0, 0, 0.01, 0, 0\}$.

21. Podemos utilizar las ecuaciones cinéticas para examinar la propagación de una enfermedad en una población. Separemos los grupos siguientes: S , población sana; I , individuos infectados pero que aún no han desarrollado la enfermedad hasta el punto de ser contagiosos; T , enfermos transmisores; C , individuos curados o inmunizados; M , fallecidos. Un posible mecanismo de propagación es



donde la etapa 1 representa el contagio, 2 la incubación y 3 el desenlace final. Los parámetros r_c y r_m representan la tasa de contagio y de fallecimiento, características de la enfermedad. Podemos utilizar $k_2 = 1/\tau_i$, donde τ_i es el período de incubación, y $k_3 = 1/\tau_c$, donde τ_c es la duración de la enfermedad desde la aparición de los primeros síntomas visibles. La constante k_1 fija la escala de tiempo general.

La pandemia de gripe de 1918, conocida como *La Pesadilla* o *Spanish Flu*³, se caracterizó por una tasa de contagio del 50% y una tasa de mortalidad de 2–20% (comparada con 0.1% de las gripes ordinarias). Si usamos los valores típicos de una gripe: $\tau_i \approx 4$ días y $\tau_c \approx 7$ días. La población mundial en 1918 rondaba 2×10^9 personas.

Integra las ecuaciones de velocidad de este modelo y estima el número total de fallecidos. Haz variar r_m entre 2 y 20%, como describen los registros médicos de la enfermedad. Examina también el efecto que tiene sobre el resultado una variación del 5% en cada uno de los restante parámetros. Discute las ventajas y las debilidades del modelo examinado y propón alternativas razonadas. Un modelo que tenga en cuenta diferentes regiones, por ejemplo, puede ser interesante.

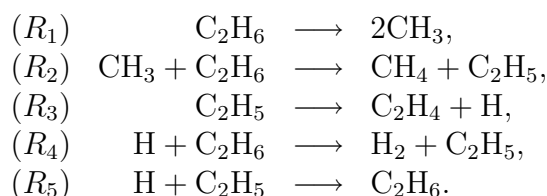
¹P. Glandsdorff y I. Prigogine, *Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations*, (Wiley, New York, 1971); G. Nicolis, *Advan. Chem. Phys.* **19**, 209 (1971); I. Prigogine, R. Lefever, *J. Chem. Phys.* **48**, 1695 (1968); J. Tyson *J. Chem. Phys.* **58**, 3919 (1963).

²Para una información actualizada véase Richard J. Field (2007) "Oregonator", Scholarpedia, p.12474 (<http://scholarpedia.org/article/Oregonator>)

³Pese al nombre de 'gripe española' con el que se denomina habitualmente, la verdadera significación de España en la pandemia fué que las autoridades españolas no impusieron la censura informativa que impidió a los periódicos europeos y americanos dar verdadera cuenta de la extensión y gravedad de la enfermedad. De hecho, el primer caso conocido se registró el 11 de marzo de 1918 en Fort Riley, Texas. El estrés bélico pudo influir negativamente en el estado inmunitario de la población. En cualquier caso, se estima que hubo unos 50–100 millones de fallecidos, superando en mortalidad absoluta a los peores episodios de la Peste Negra medievales.

22. Examina la estequiometría de los siguientes sistemas reactivos. Determina en cada caso la matriz de composición elemental, su rango, las posibles ligaduras adicionales, los grados de libertad y encuentra una descripción razonable de las reacciones independientes del sistema. Utiliza la función `rref()` de OCTAVE para reducir las matrices más grandes a la forma escalonada de Gauss-Jordan.
- $\{\text{N}_2\text{O}_5, \text{NO}_2, \text{NO}_3, \text{NO}, \text{O}_2\}$ formados a partir de la descomposición de N_2O_5 para dar NO_2 y O_2 como productos finales.
 - $\{\text{CH}_4, \text{O}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{H}_2\}$.
 - $\{\text{ClO}_2^-, \text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{ClO}_3^-, \text{ClO}_2\}$. Ten en cuenta que cada reacción debe conservar la carga.
 - $\{\text{CH}_4, \text{O}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{H}_2\}$ producidos a partir de la combustión de metano. Este sistema podría describir la preparación simplificada⁴ del *gas de hulla*⁵ que proporcionó alumbrado a las ciudades de finales del siglo XIX y principios del XX, y combustible doméstico durante gran parte del pasado siglo.
 - $\{[\text{Cr}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CO})_6]_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]_4, \text{KMnO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{MnSO}_4, \text{CO}_2, \text{KNO}_3, \text{K}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}\}$.⁶
 - $\{\text{KClO}_3, \text{HCl}, \text{KCl}, \text{H}_2\text{O}, \text{Cl}_2, \text{ClO}_2\}$.⁷

23. Rice y Herzfeld propusieron en 1934 el siguiente mecanismo para la descomposición del etano en etileno:⁸



- Identifica las especies radicalarias y clasifica el tipo de cada etapa.
- Determina el número de reacciones globales independientes si los radicales libres deben estar ausentes de la reacción global.
- Establece la reacción global si CH_4 es una especie intermedia minoritaria.
- Determina la ecuación de velocidad si la aproximación del estado estacionario es aplicable a los radicales libres.

⁴Acetileno, nitrógeno, amoníaco y diversos óxidos de nitrógeno son otros componentes habituales.

⁵También llamado gas de coque, de síntesis, o gas ciudad, en diferentes países y contextos.

⁶An “*incredible challenging*” redox system (R. Stout, J. Chem. Educ. **72** (1995) 1125).

⁷Ejemplo propuesto por L. A. Ferguson, J. Chem. Educ. **73** (1996) 1129, y resuelto de modo incompleto.

⁸J. Am. Chem. Soc. **56** (1934) 284.