



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

MODELACION MATEMATICA DE LA CINETICA QUIMICA  
DE REACCIONES COMPUESTAS

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**Q U I M I C A**

**P R E S E N T A**

**EDITH AMADA MATIAS PAZ**

ASESOR: I.Q. GILBERTO ATILANO AMAYA VENTURA

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO

2005

m.340476



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Matías Paz  
Edith Amada

FECHA: 22-Septiembre-2004

FIRMA: 

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES**



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS**

U. N. A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de  
Exámenes Profesionales

**DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO**  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
**P R E S E N T E**

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Modelación Matemática de la Cinética Química de Reacciones Compuestas

que presenta la pasante: Edith Amada Matías Paz  
con número de cuenta: 9002774-7 para obtener el título de  
Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

**ATENTAMENTE**  
**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 16 de Febrero de 2004

PRESIDENTE	M. en C. Ofelia Vega Vázquez	<u><i>Ofelia Vega V.</i></u>
VOCAL	I.Q. Miriam Rivas Salgado	<u><i>M. Rivas</i></u>
SECRETARIO	I.Q. Gilberto Atilano Amaya Ventura	<u><i>G. Amaya</i></u>
PRIMER SUPLENTE	Dr. Juan Manuel Aceves Hernández	<u><i>J. Aceves</i></u>
SEGUNDO SUPLENTE	I.Q. Carlos Roviroso Madrazo	<u><i>C. Madrazo</i></u>

### **DEDICATORIAS:**

A la VIDA que me ha dado tanto.

A mi familia: Alejandrina, Federico, Leonor y Berenice por su amor, sabiduría, solidaridad, alegría y paciencia.

A Lilia, Mayra, Rocio, por su amistad en todo momento.

A Anthelmo, por encontrarlo.

A las mujeres sin rostro ni nombre, por las cuales estoy aquí.

A l@s que luchan por un mundo mejor.

### **AGRADECIMIENTOS:**

A la UNAM por ser el lugar de mi formación y por todo lo que me ha dado.

A la FES-C por cobijarme todo este tiempo.

A mis profesores, porque su tarea ha sido ardua.

## ÍNDICE

OBJETIVOS .....	3
INTRODUCCIÓN .....	4
GENERALIDADES .....	6
<b>1. CINÉTICA QUIMICA ELEMENTAL .....</b>	<b>7</b>
1.1 Velocidad de reacción .....	8
1.2 Ecuación de velocidad y constante cinética.....	8
1.3 Orden de reacción .....	9
1.4 Análisis de resultados cinéticos.....	10
1.5 Ecuación de Arrhenius .....	11
<b>2. CINÉTICA DE REACCIONES COMPUESTAS .....</b>	<b>14</b>
2.1 Evidencia de un mecanismo compuesto .....	15
2.2 Tipos de reacciones compuestas .....	16
2.3 Aproximación del estado estacionario .....	16
2.4 Pasos que controlan la velocidad .....	17
2.5 Investigación del mecanismo .....	17
<b>3 TIPOS DE REACCIONES COMPUESTAS.....</b>	<b>18</b>
3.1 Reacciones en cadena.....	19
3.1.1 Radicales libres .....	19
3.1.2 Estructura de las reacciones en cadena .....	19
3.1.3 Polimerización .....	20
3.1.4 Explosiones .....	21
3.2 Reacciones fotoquímicas .....	21
3.2.1 Procesos fotoquímicos .....	21
3.2.2 Rendimiento cuántico.....	22
3.3.3 Estado fotoestacionario .....	22
3.3 Reacciones Catalizadas.....	22
3.3.1 Catálisis ácido-base .....	22
3.3.2 Autocatálisis y oscilaciones .....	23
3.3.3 Catálisis enzimática .....	23
3.4 Técnicas de medición .....	24
3.4.1 Reacciones Rápidas .....	24
3.4.2 Fotólisis de destello .....	24
3.4.3 Métodos de flujo .....	24
3.4.4 Método relajación .....	24
<b>4 PROBLEMAS .....</b>	<b>26</b>
4.1 Reacciones en cadena.....	27
4.2 Reacciones fotoquímicas .....	40
4.3 Reacciones catalizadas .....	51
4.4 Técnicas de medición .....	65

5. CONCLUSIONES .....	74
6. BIBLIOGRAFÍA .....	75
7. ANEXO .....	76

---

## OBJETIVOS

### *OBJETIVO GENERAL*

- Llevar a cabo la modelación matemática de la cinética de reacciones químicas complejas o compuestas y elaborar un documento escrito de apoyo didáctico para las asignaturas relacionadas a dicho tema de las carreras de química y de ingeniería química.

### *OBJETIVOS ESPECÍFICOS*

- Facilitar el estudio de la cinética química a través de la resolución de problemas concretos propuestos en libros de texto de fisicoquímica y cinética química.
- Identificar las características de una reacción compuesta, especificando cada uno de los pasos de los mecanismos de reacción, los parámetros cinéticos y su modelación matemática.
- Comparar la cinética de las reacciones compuestas con las de las reacciones elementales. Principalmente mediante el cálculo de la evolución de la concentración de reactivos y productos.
- Estudiar los tipos de reacciones compuestas que existen y compararlas entre sí, tanto en sus mecanismos como en sus modelos matemáticos.
- Calcular parámetros cinéticos que expliquen y/o predigan el comportamiento de una reacción compuesta, a partir de los parámetros cinéticos de los pasos elementales que la constituyen.
- Proponer mecanismos de una reacción compuesta a partir de datos cinéticos obtenidos experimentalmente.
- Analizar la importancia de la cinética de reacciones compuestas en las diversas áreas de la química, como la cinética enzimática y el diseño de reactores químicos o bioquímicos.
- Determinar la evolución de las concentraciones de las especies en sistemas de reacciones complejas mediante la integración analítica o numérica de los modelos matemáticos correspondientes.

## INTRODUCCIÓN

La cinética química estudia las velocidades y mecanismos de las reacciones, las cuales pueden ser elementales o compuestas. En realidad, la mayoría de las reacciones químicas son de este último tipo.

Al abordar la cinética química en forma de ejercicios resueltos se pretende facilitar el aprendizaje de esta área en dos aspectos:

- Ampliar la información en los cursos que tratan este tema.
- Ayudar en la comprensión de la cinética de reacciones como la polimerización, la combustión, la catálisis, etc., que generalmente se estudian de forma cualitativa en las áreas de Química Orgánica o Química Analítica, sólo que esta vez con un enfoque cuantitativo.

En los problemas cuya resolución se presenta en esta tesis, se manejan los distintos tipos de reacciones químicas complejas que existen; incluyendo una explicación acerca del comportamiento general en términos de la cinética de los pasos elementales. Los modelos matemáticos que permiten obtener la evolución de la concentración de las especies correspondientes a ecuaciones diferenciales no lineales acopladas, pueden ser muy difíciles de integrar, pero el problema se simplifica en forma considerable cuando hay presentes intermediarios de reacción en cantidades mucho más pequeñas que los reactivos en sí. En el estado estable, la concentración del intermediario se iguala a cero. Como se verá a lo largo de este trabajo este tratamiento permite obtener la expresión de velocidad para toda la reacción en términos de las concentraciones de reactivo y las constantes de velocidad para los pasos elementales.

Una clase especialmente importante de reacciones compuestas incluye las reacciones en cadena; en este grupo se encuentran las reacciones fotoquímicas como la descomposición del ozono y la combustión de hidrocarburos, de gran importancia para la química ambiental; así como muchas reacciones de polimerización y explosivas, de alto interés en aplicaciones industriales.

Otro tipo de reacciones complejas son las que involucran el fenómeno de catálisis, que pueden efectuarse por diversos mecanismos compuestos, incluyendo la catálisis ácido-base y la catálisis enzimática.

Cuando los productos de una reacción toman parte en alguna de sus etapas anteriores puede ocurrir el fenómeno de autocatálisis, que es el aumento de la velocidad de una reacción por sus productos o la posibilidad de que la reacción oscile y las concentraciones de productos y reactivos varíen periódicamente en el espacio o en el tiempo.

También es importante el estudio de las reacciones rápidas (del orden de  $10^{-4}$ ), por lo que se tratan problemas que utilizan datos obtenidos con técnicas de medición diseñadas para ese propósito.

En la resolución de los ejercicios, se explica lo mejor posible el tratamiento matemático y se discute el resultado. En algunos casos es muy difícil llevar a cabo una integración analítica de los modelos cinéticos, particularmente cuando las reacciones producen ecuaciones de segundo grado, por lo que se utiliza un programa computacional.

A través de los problemas que se muestran en este trabajo, se intenta facilitar el estudio de la cinética química compleja o compuesta, a través de información dada. Es posible proponer o discutir mecanismos de reacción, siempre que se proporcionen los datos necesarios para tal efecto, lo cual sucede en los problemas propuestos por los libros.

Si se desconoce el tipo de radicales libres que se pueden formar en una reacción, no es posible proponer tampoco un mecanismo congruente, aunque concuerde matemáticamente con una ley de velocidad encontrada. Por esta razón, se utilizan datos experimentales que ya se han estudiado, es decir, no se propone en el texto ningún mecanismo nuevo o una ley de velocidad que contradiga a otra con el simple material de que se dispone, el objetivo es familiarizar al estudiante con las leyes de velocidad que las

relacionan con los mecanismos de reacción, y exponer de forma sencilla información importante e interesante que muchas veces no se tiene a lo largo de la carrera, por ser la fisicoquímica un área relegada en muchos aspectos.

Como se verá, la solución de los problemas van desde nombrar solamente las etapas de un mecanismo, hasta utilizar un programa computacional para resolver un sistema de ecuaciones que llevan a una ley de velocidad completa.

No se profundiza en la parte teórica, por tratarse de un texto en forma de problemario, dando por entendido que se han estudiado ya los conceptos básicos de la cinética química. En caso de que se requiera más información sobre algún tema o una mayor comprensión de conceptos, existe una amplia bibliografía expuesta al final del trabajo, tanto de Fisicoquímica General como de Cinética Química.

## GENERALIDADES

La cinética química, también denominada cinética de las reacciones, estudia las velocidades y mecanismos de las reacciones químicas. Un sistema reactivo no está en equilibrio, por lo que la cinética de las reacciones no se considera parte de la termodinámica, sino una rama de la cinética.

Son numerosas las aplicaciones de la cinética de las reacciones, por ejemplo, en la síntesis industrial de sustancias, las velocidades de reacción son tan importantes como las constantes de equilibrio. Aquí, por ejemplo, el equilibrio termodinámico nos indica la máxima cantidad posible de  $\text{NH}_3$  que puede obtenerse, a unas  $T$  y  $P$  dadas, a partir de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ , pero si la velocidad de reacción entre ellas, es muy baja, la realización de dicha reacción no sería rentable. Frecuentemente en reacciones de síntesis orgánica se pueden dar varias reacciones competitivas y la velocidad relativa de éstas determina generalmente la cantidad de cada producto. Lo que ocurre con los contaminantes liberados en la atmósfera puede comprenderse únicamente mediante un análisis cinético de las reacciones atmosféricas. Muchos de los metales y plásticos de la tecnología moderna son termodinámicamente inestables respecto a la oxidación, pero la velocidad de ésta es pequeña a temperatura ambiente. Las velocidades de reacción son fundamentales en el funcionamiento de los organismos vivos. Los catalizadores biológicos (enzimas) controlan el funcionamiento de un organismo acelerando selectivamente ciertas reacciones. En suma, para comprender y predecir el comportamiento de un sistema químico, deben considerarse conjuntamente a la termodinámica y a la cinética.

La termodinámica estudia el calor liberado o consumido en una reacción y su reversibilidad, pero por sí sola, no indica nada acerca de la velocidad del proceso. La cinética química es la rama de la fisicoquímica que estudia las velocidades de las reacciones químicas y los factores de los cuales dependen. Un motivo por el cual este tema es importante es que proporciona parte de la información necesaria para determinar el mecanismo de una reacción, así como la comprensión de la dinámica química, cuyas bases no son ya los aspectos fenomenológicos sino los de la termodinámica estadística.

El equilibrio químico puede tratarse desde un punto de vista cinético en el cual dos velocidades contrapuestas se igualan. Lo contrario no ocurre, ya que la cinética no puede abordarse solo con el equilibrio. Una velocidad de reacción no puede comprenderse sólo desde la base de la termodinámica.

Se han efectuado muchas investigaciones acerca de las velocidades de reacción. En este trabajo se estudiarán las reacciones compuestas o complejas).

## ***1. CINÉTICA QUÍMICA ELEMENTAL***

## 1. CINÉTICA QUÍMICA ELEMENTAL

## 1.1 VELOCIDAD DE REACCIÓN

La velocidad de reacción se define como la derivada con respecto al tiempo del avance o grado de reacción  $\xi$ , dividida entre el volumen:

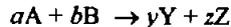
$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$$

en donde  $n_i$  es el número de moles del reactivo o producto  $i$ , y  $\nu_i$  es su coeficiente estequiométrico.

Si el volumen es constante,  $dn_i/V$  puede reemplazarse por el cambio de concentración  $dc_i$ , y entonces:

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$$

Esta cantidad es independiente de la especie de reactivo o producto que se elija. Para una reacción



que ocurre a volumen constante, la velocidad de reacción es

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{y} \frac{d[Y]}{dt} = \frac{1}{z} \frac{d[Z]}{dt}$$

Las derivadas de las concentraciones con respecto al tiempo (con signo negativo para los reactivos) son las velocidades de consumo y de formación, por lo tanto:

$$v = \frac{v_a}{a} = \frac{v_b}{b} = \frac{v_y}{y} = \frac{v_z}{z}$$

Como los coeficientes estequiométricos y en consecuencia los grados de reacción dependen de la manera en que se escribe la reacción (p. Ej.  $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$  o  $\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Br_2 \rightarrow HBr$ ), siempre que se mencionan las velocidades de reacción es necesario dar la ecuación estequiométrica.

## 1.2 ECUACIÓN DE VELOCIDAD Y CONSTANTE CINÉTICA

En algunas reacciones, la velocidad de consumo o de formación se puede expresar empíricamente mediante una ecuación de la forma

$$v_A = k_A [A]^\alpha [B]^\beta$$

donde  $k_A$  es la constante de velocidad; y  $\alpha$  y  $\beta$  son los órdenes de reacción. De manera semejante, para un producto Z, donde  $k_z$  no es necesariamente igual a  $k_A$ ,

$$v_Z = k_z [A]^\alpha [B]^\beta$$

Cuando estas ecuaciones son aplicables, la velocidad de reacción también debe darse mediante una ecuación de la misma forma:

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

En estas ecuaciones  $k_A$ ,  $k_z$  y  $k$  no son necesariamente iguales y están relacionadas por coeficientes estequiométricos, así, la ecuación estequiométrica es:



$$k = k_A = \frac{1}{2} k_B = \frac{1}{3} k_Z$$

Las unidades de  $k$  varían con el orden de reacción y obedecen a la expresión: (concentración)<sup>1-n</sup> t<sup>-1</sup>; siendo  $n$  el orden de reacción. (Laidler, Fisicoquímica, 1998, p. 351).

### 1.3 ORDEN DE REACCIÓN

El exponente  $\alpha$  de las ecuaciones anteriores se conoce como el orden de reacción con respecto a A y puede denominarse orden parcial respecto al reactivo A. De manera similar, el orden parcial  $\beta$  es el orden con respecto a B. Estos órdenes son cantidades de tipo experimental y no son necesariamente integrales. La suma de todos los órdenes parciales,  $\alpha + \beta + \dots$  se denomina orden total y en general se le asigna el símbolo  $n$ .

Un caso muy sencillo es cuando la velocidad es proporcional a la primera potencia de la concentración de un solo reactivo:

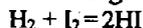
$$V = k[A]$$

Se dice que ésta es una reacción de primer orden. Un ejemplo es la transformación del ciclopropano en propileno:



En un intervalo muy amplio de presión, la velocidad de esta reacción es proporcional a la primera potencia de la concentración de ciclopropano.

Hay muchos ejemplos de reacciones de segundo orden. La reacción



es de segundo orden en ambos sentidos. En esta reacción la velocidad de izquierda a derecha es proporcional al producto de las concentraciones de  $\text{H}_2$  e  $\text{I}_2$ :

$$v_1 = k_1 [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

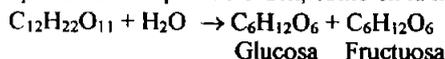
Donde  $k_1$  es una constante a determinada temperatura. Se dice que la reacción de izquierda a derecha es de primer orden con respecto a  $\text{H}_2$  y de primer orden con respecto a  $\text{I}_2$ , y su orden global es dos. La reacción inversa también es de segundo orden; la velocidad de derecha a izquierda es proporcional al cuadrado de la concentración de yoduro de hidrógeno:

$$v_{-1} = k_{-1} [\text{HI}]^2$$

En este ejemplo el orden de reacción es igual a la molecularidad.

La velocidad de una reacción debe ser proporcional al producto de las dos concentraciones de [A] y [B], cuando en la reacción solo afectan colisiones de las moléculas A y B. De manera similar, la cinética debe ser de tercer orden cuando la reacción procede en una etapa y en ella se efectúan colisiones entre tres tipos de moléculas A, B y C. Hay algunas reacciones de tercer orden, pero en general se desconocen reacciones de orden superior. Las colisiones en las cuales participan de manera simultánea tres o más moléculas son muy poco probables, en estos casos las reacciones ocurren con más rapidez por un mecanismo complejo en el que participan dos o más procesos elementales, cada uno de ellos de primer o de segundo orden. (Laidler, op cit. p. 356).

Un concepto importante es el pseudo orden, como en la hidrólisis de la sacarosa:



Dado que el disolvente participa en la reacción es de esperar la ecuación  $v = k'[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}][\text{H}_2\text{O}]^n$ . Puesto que el  $\text{H}_2\text{O}$  está siempre en exceso, su concentración permanece constante durante el proceso por lo que la ecuación cinética puede expresarse como  $v = k[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$ , siendo  $k = k'[\text{H}_2\text{O}]^n$ . Dicha reacción recibe el nombre de pseudo 1<sup>er</sup> orden. Experimentalmente se ha determinado que  $n = 6$ . (Ureña, Cinética Q. 2001. p.268)

### 1.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS CINÉTICOS

La primera tarea en la investigación cinética de una reacción química es medir las velocidades en diversas condiciones experimentales, y determinar como son afectadas por las concentraciones de reactivos, las de los productos, y de otras sustancias (por ejemplo, catalizadores, inhibidores, especies inertes, etc.)

Hay tres métodos principales para estudiar estos problemas: el método de integración, el método diferencial y el de tiempo de vida media.

#### Método de Integración

En el método de integración se comienza con una ecuación de velocidad que se considere aplicable. Por ejemplo, si la reacción es de primer orden se comienza con



cuya ecuación cinética es

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$$

Donde  $n$  es el orden,  $a$  la concentración inicial de cada reactivo y  $x$  la cantidad de  $A$  gastada por unidad de volumen en el tiempo  $t$ . La integral es

$$\int_{a-x}^{a-x} \frac{dx}{(a-x)^n} = \int_{t=0}^{t=t} k dt \quad \text{y la ecuación integrada es: } kt = \ln \frac{a}{a-x} \quad \text{si } n = 1$$

que da  $a$  en función de  $t$ , y después se compara con la variación experimental de  $a$  según  $t$ . Si está bien adaptada se pueden utilizar métodos gráficos simples para determinar el valor de la constante de velocidad. Se repite hasta ajustar lo más posible los datos experimentales.

En el siguiente cuadro se resumen las diversas ecuaciones integradas para distintos valores de  $n$ . (Laidler, op cit. p. 358)

Orden	Ecuación diferencial		Unidades de $k$	Vida media $\tau^*$
	Forma diferencial	Forma integrada		
0	$\frac{dx}{dt} = k$	$k = \frac{x}{t}$	$\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	$\frac{a_0}{2k}$
1	$\frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)$	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a_0}{a_0 - x}$	$\text{s}^{-1}$	$\frac{\ln 2}{k}$
2	$\frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)^2$	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{x}{a_0(a_0 - x)}$	$\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\frac{1}{ka_0}$
2	$\frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)(b_0 - x)$	$k = \frac{1}{t(a_0 - b_0)} \ln \frac{b_0(a_0 - x)}{a_0(b_0 - x)}$	$\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	-
N	$\frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)^n$	$k = \frac{1}{t(n-1)} \left[ \frac{1}{(a_0 - x)^{n-1}} - \frac{1}{a_0^{n-1}} \right]$	$\text{mol}^{1-n} \text{ dm}^{3n-3} \text{ s}^{-1}$	$\frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)a_0^{n-1}}$

\* $\tau$  es el tiempo en que la concentración inicial de un reactivo llega a la mitad.

El método no es preciso y se usa fundamentalmente para distinguir entre primer y segundo orden.

### Método diferencial

El método diferencial sugerido por primera vez en 1884, por Van't Hoff, es un procedimiento para determinar las velocidades directamente midiendo las tangentes a las curvas experimentales de concentración-tiempo, e introduciéndolas a las ecuaciones en sus formas diferenciales.

La teoría del método es como sigue. La velocidad instantánea de una reacción de  $n$ -ésimo orden en la cual sólo reacciona una sustancia es proporcional a la  $n$ -ésima potencia de su concentración

$$v = -\frac{da}{dt} = ka^n$$

$$\text{Entonces; } \ln v = \ln k + n \ln a$$

En consecuencia, al graficar  $\ln v$  contra  $\ln a$  se obtendrá una línea recta si la reacción es de orden simple; la pendiente será el orden  $n$  y la intersección,  $\ln k$ . Sin embargo, es imposible obtener un valor preciso y correcto para  $k$  de una gráfica de este tipo.

### Método de vida media

Para una reacción dada, el tiempo de vida media es el tiempo necesario para que desaparezca la mitad de la sustancia original. Se calcula poniendo en las ecuaciones cinéticas  $t = t_{1/2}$  y  $a = \frac{1}{2}a_0$ , excepto en las reacciones de primer orden en la que vale  $t_{1/2} = \ln 2/k$ , (por integración de su ecuación diferencial) y es independiente de la concentración inicial.

El orden de una reacción se determina evaluando las vidas medias a dos concentraciones iniciales diferentes,  $a_1$  y  $a_2$ , las vidas medias se relacionan como sigue:

$$n = 1 + \frac{\log[t_{1/2(1)} / t_{1/2(2)}]}{\log(a_2 / a_1)}$$

y es fácil de calcular  $n$ . Este método puede dar resultados erróneos si la reacción no es de orden simple o en caso de que haya complicaciones, por ejemplo; inhibición debida a los productos. (Laidler, op cit. p. 362)

## 1.5 ECUACIÓN DE ARRHENIUS

### Influencia de la temperatura

Las constantes cinéticas dependen sustancialmente de la temperatura aumentando normalmente con ella. En 1889, Arrhenius demostró que los datos de la constante  $k(T)$  para muchas reacciones podía ajustarse a la ecuación

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

donde  $A$  y  $E_a$  son parámetros característicos de cada reacción:  $E_a$  es la llamada energía de activación de Arrhenius y  $A$  el factor pre-exponencial o el factor de Arrhenius. Las unidades de  $A$  son las mismas que de  $k$ . Las de  $E_a$  son las mismas que las de  $RT$ ; es decir energía por mol,  $E_a$  generalmente se expresa en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La ecuación se puede expresar

como:

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303RT}$$

es decir, si la ecuación de Arrhenius se cumple, una representación de  $\log k$  en función de  $1/T$  ha de dar una línea recta de pendiente  $-E_a/2.303 R$  y ordenada de  $\log A$  lo que nos permite obtener  $E_a$  y  $A$ , tal como se indica en la Figura 1.1. a. La representación directa de  $k$  vs  $T$ , proporciona la gráfica 1.1.b. En el caso de una reacción que tiene lugar mediante dos mecanismos competitivos, se tendrá que

$$k = A_1 e^{-E_{a1}/RT} + A_2 e^{-E_{a2}/RT}$$

cuya forma gráfica se ilustra en la figura 1.1.c. En un caso como éste, a temperaturas bajas el mecanismo con menor  $E_a$  predominará; a temperaturas medias, ambos mecanismos contribuirán, y a altas temperaturas el mecanismo con mayor  $E_a$  predominará.

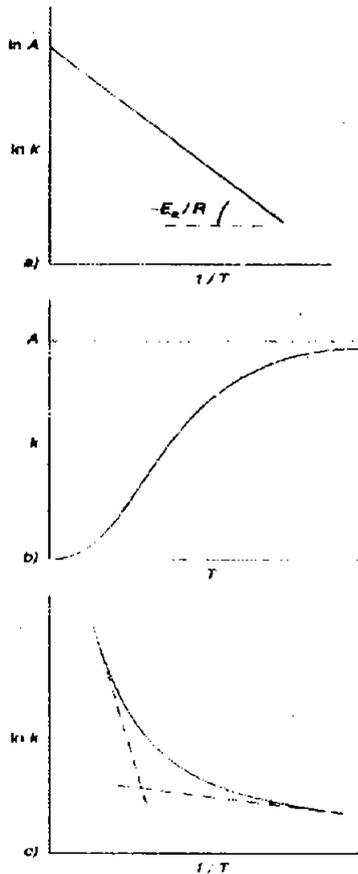


Figura 1.1.

Las energías de activación caen en el intervalo de 0 a  $300 \text{ kJ mol}^{-1}$ . El factor  $A$  va de  $10^8$  a  $10^{15}$ , dependiendo de la molecularidad de la reacción. Una energía de activación pequeña

significa poca pendiente en la representación de Arrhenius y que la reacción es tan rápida que se logra poca aceleración o activación elevando la temperatura. Por el contrario, una energía de activación grande significa una reacción lenta, gran pendiente en la representación tipo Arrhenius, y que por tanto se activará sustancialmente al elevar la temperatura. (Ureña, op cit. p. 28-30).

## ***2. CINÉTICA DE REACCIONES COMPUESTAS***

## 2. CINÉTICA DE REACCIONES COMPUESTAS

Hasta aquí se han explicado los principios fundamentales de la cinética química. Se describieron reacciones elementales que ocurren en un solo paso. Las moléculas del reactivo forman un complejo activado que da lugar directamente a los productos. Sin embargo, la mayoría de las reacciones de tipo químico no son elementales, en general incluyen dos o más pasos elementales, por lo que se dice que son compuestas, por pasos o complejas.

Hay varios tipos de reacciones compuestas, en algunas de ellas se forman moléculas relativamente estables como intermediarios. Un ejemplo sencillo es la relación entre el hidrógeno y el cloruro de yodo:



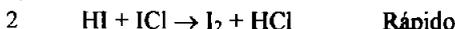
Si esta reacción ocurriera en un solo paso elemental, sería de tercer orden (de primer orden con respecto al hidrógeno y de segundo orden con respecto al ICl) ya que una molécula de hidrógeno y dos moléculas de ICl se unen para formar un complejo activado. De hecho se observa experimentalmente que la reacción es de segundo orden, puesto que es de primer orden respecto al cloruro de yodo

$$v = k[\text{H}_2][\text{ICl}]$$

Esto puede explicarse considerando que inicialmente hay una reacción lenta entre una molécula de  $\text{H}_2$  y una de ICl:



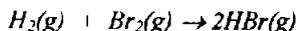
seguida por una reacción rápida entre el HI que se forma en este paso y una molécula adicional de ICl,



Al sumar estas dos reacciones se obtiene la ecuación total. El HI producido en la primera reacción se elimina con tanta rapidez como se forma. La velocidad del segundo proceso no ejerce efecto sobre la velocidad total, que por lo tanto corresponde a la del primer paso, de este modo se explica el comportamiento cinético. Se dice que el primer paso es el que determina la velocidad o controla la velocidad.

## 2.1 EVIDENCIA DE UN MECANISMO COMPUESTO

Hay varias indicaciones de que una reacción ocurre por un mecanismo compuesto, una evidencia obvia es que la ecuación cinética no corresponda a la ecuación estequiométrica. En otros casos la ecuación cinética es más complicada, y en ocasiones incluye concentraciones elevadas a potencias no enteras y con concentraciones de reactivos en el denominador. Por ejemplo, la reacción en fase gaseosa entre hidrógeno y bromo



Sería de primer orden con respecto al hidrógeno y de primer orden con respecto al bromo si fuera una reacción elemental. De hecho la reacción sigue la forma

$$d[\text{HBr}]/dt = \frac{2k_b(k_a/k_d)^{1/2}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{[\text{Br}_2] + (k_c/k_b)[\text{HBr}]}$$

donde las  $k$  son constantes.

Otra indicación de un mecanismo compuesto es la detección, por métodos químicos o de otro tipo, de intermediarios de reacción. Cuando se hace, es necesario desarrollar un

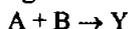
plan cinético que tenga en cuenta la existencia de dichos intermediarios. En ocasiones los intermediarios son sustancias relativamente estables, en otros casos se trata de sustancias lábiles como átomos o radicales libres.

## 2.2 TIPOS DE REACCIONES COMPUESTAS

Los mecanismos de reacciones compuestas tienen diversas características. Las reacciones que ocurren en paralelo como



reciben el nombre de reacciones *simultáneas*. Cuando hay reacciones simultáneas en ocasiones hay *competencia*, como en el siguiente caso



Donde B y C compiten entre sí por A.

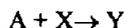
Las reacciones que ocurren hacia la derecha y hacia la izquierda, por ejemplo



Las reacciones que ocurren en secuencia como



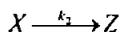
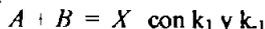
Reciben el nombre de reacciones *consecutivas*, y se dice que el proceso total se produce por pasos consecutivos. Las reacciones presentan *retroalimentación* cuando una sustancia que se forma en alguno de los pasos afecta la velocidad de un paso previo. Por ejemplo en el caso



el intermediario X puede catalizar la reacción 2 o inhibir la reacción 1.

## 2.3 APROXIMACIÓN DEL ESTADO ESTACIONARIO

La aproximación del estado estacionario (o tratamiento del estado estable) es de gran importancia para el análisis de mecanismos compuestos, ya que con frecuencia surgen dificultades matemáticas que hacen imposible obtener una ecuación exacta de las ecuaciones de velocidad para la reacción. Considérese por ejemplo el mecanismo:



Las ecuaciones de velocidad diferenciales aplicables a este conjunto de reacciones son

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

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[X] - k_2[X]$$

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_2[X]$$

Para resolver con exactitud este problema sería necesario eliminar [X] y resolver la ecuación diferencial resultante para encontrar [Z] en función de t. Desafortunadamente, a pesar de la sencillez del esquema cinético, no es posible obtener una solución explícita.

El tratamiento del estado estable, propone igualar a cero las ecuaciones diferenciales de las especies intermediarias, debido a que su concentración permanece prácticamente constante, quedando en este caso

$$k_1[A][B] - k_{-1}[X] - k_2[X] = 0$$

Por lo tanto, la concentración de [X] se obtiene así

$$[X] = \frac{k_1[A][B]}{k_{-1} + k_2}, \text{ e insertando en la ecuación de } d[Z]/dt, \text{ se obtiene:}$$

$$v = v_z = \frac{d[Z]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A][B]}{k_{-1} + k_2}$$

#### 2.4 PASOS QUE CONTROLAN LA VELOCIDAD

El paso que controla la velocidad se puede definir como el paso que ejerce una fuerte influencia en la velocidad total de la reacción. A menudo se dice que un paso controla la reacción cuando se produce pre-equilibrio rápido seguido por un paso lento. Ambos tipos de paso de control de velocidad han sido ejemplificados por el plan de reacción que se acaba de considerar de la siguiente manera.

Supóngase que en el plan de reacción, el intermediario X se transforma con mucha rapidez en Z, con una rapidez mucho mayor de lo que pueda regresar a A + B, o sea  $k_2 \gg k_{-1}$ , lo que produce  $v = k_1[A][B]$ .

Otra alternativa es suponer que la constante de velocidad para la segunda reacción,  $X \rightarrow Z$  es muy pequeña en comparación con la inversa de la primera reacción, o sea  $k_2 \ll k_{-1}$ , la velocidad total es

$$v = k_2[X] \text{ que produce } v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A][B] = k_2 K_1 [A][B] \quad \text{donde } K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

#### 2.5 INVESTIGACIÓN DEL MECANISMO

Cuanto mayor sea nuestra información sobre lo que está ocurriendo durante una reacción, sobre los reactantes y cómo reaccionan, mayor seguridad tendremos de proponer adecuadamente un diseño. Una vez que se dispone de expresiones empíricas de la velocidad se considera el mecanismo. En la búsqueda del mecanismo correcto de una reacción se presentan dos problemas:

1. La reacción puede transcurrir por varios mecanismos, por ejemplo, por radicales libres o por iones, con distintas velocidades relativas según las condiciones de operación.
2. Los datos cinéticos experimentales pueden ajustarse por más de un mecanismo.

La resolución de estos problemas es difícil y requiere un amplio conocimiento de la naturaleza química de las sustancias consideradas. Se debe de ensayar la correspondencia entre el mecanismo supuesto, que implica una secuencia de reacciones elementales, y los datos cinéticos experimentales. Para comparar la expresión cinética prevista con la experimental se aplican las siguientes reglas:

1. Si el componente *i* toma parte en más de una reacción, su velocidad neta de cambio es igual a la suma de todas las velocidades de cambio de ese componente en cada una de las reacciones elementales.
2. Como los productos intermedios se encuentran presentes en cantidades pequeñas, se utiliza aquí la aproximación de estado estacionario.

La mayoría de las veces se utiliza un método de tanteo (o prueba y error) para averiguar un mecanismo de reacción. (Levenspiel, Ingeniería ... 1986, p.33).

### ***3. TIPOS DE REACCIONES COMPUESTAS***

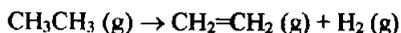
## 3. TIPOS DE REACCIONES COMPUESTAS

## 3.1 REACCIONES EN CADENA

## 3.1.1 Radicales libres

Las reacciones con frecuencia ocurren mediante una serie de pasos en los cuales los radicales libres desempeñan un papel importante. Se denominan radicales libres a los átomos libres o fragmentos estables de moléculas más grandes que contienen uno o más electrones no apareados. El electrón no apareado se representa por un punto junto al símbolo químico de la sustancia. Algunos radicales libres son relativamente estables, pero en general, son inestables y altamente reactivos. Los radicales se combinan entre sí con energías de activación iguales a cero o muy bajas, y sus reacciones con moléculas estables ocurren con energías de activación bajas.

Los casos típicos de radicales libres se dan en reacciones orgánicas como la descomposición del etano.



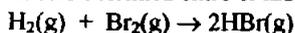
Cuyo mecanismo está dado por una serie de pasos que incluyen diversos radicales libres. Su ley de velocidad es

$$\frac{d[\text{CH}_2\text{CH}_2]}{dt} = (k_a k_b k_c / k_t)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CH}_3]$$

Muchas reacciones en fase gas y de polimerización son reacciones en cadena, en las que una especie intermedia interviene en etapas posteriores. (Laidler, op cit. p. 422)

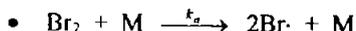
## 3.1.2 Estructura de las reacciones en cadena.

Tomemos como ejemplo la reacción térmica entre el hidrógeno y el bromo.



Las etapas de una reacción en cadena se pueden clasificar en cinco tipos: En la *etapa de iniciación* se forma el propagador a partir de moléculas ordinarias

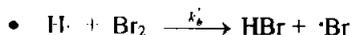
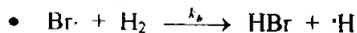
(a) Iniciación:



(M es una molécula inerte; su concentración se engloba en la constante  $k_a$  y se escribe  $k_a = k_a' [M]$ )

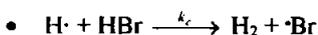
Los propagadores producidos en la etapa de iniciación atacan a otras moléculas con sus electrones apareados en la *etapa de propagación*, produciendo en cada ataque un nuevo propagador

(b) Propagación:



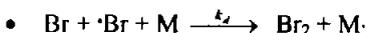
(Los puntos indican el electrón desapareado) En algunos casos, el ataque origina la producción de más de un propagador. Estas *reacciones* son de *ramificación*. En otros casos el propagador puede atacar una molécula de producto formada anteriormente en la reacción. Esta etapa reduce la velocidad neta de la reacción y se denomina *etapa de inhibición*.

(c) Inhibición:



Esto no rompe la cadena, porque un radical ( $\bullet\text{H}$ ) da lugar a otro ( $\bullet\text{Br}$ ). Las etapas en las que se eliminan radicales se denominan *etapa de terminación*, porque dan fin a la cadena de reacciones.

(d) Terminación:



Algunos radicales reaccionan con las paredes del recipiente y terminan con la cadena. Otros radicales pueden ser barridos por la reacción con otros radicales introducidos en el sistema. La molécula de óxido de nitrógeno (II), NO, tiene un electrón desapareado y es un radical de barrido muy eficiente. Cuando se observa que una reacción se extingue al introducir NO, es un buen indicio de la presencia de un mecanismo en cadena.

La velocidad neta de formación del producto es

$$d[\text{HBr}]/dt = \frac{k[\text{H}_2(\text{g})][\text{Br}_2(\text{g})]^{1/2}}{[\text{Br}_2(\text{g})] + k'[\text{HBr}(\text{g})]}$$

### 3.1.3 Polimerización

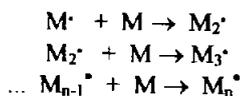
Uno de los casos más importantes de reacciones de cadena lineal es la polimerización por radicales libres. Hay dos tipos generales de polimerización; polimerización en cadena, y polimerización en etapas.

En la polimerización en cadena, un monómero activado (M) ataca a otro monómero, se une a él; después, esta unidad ataca a otro monómero, y así sucesivamente, de modo que el proceso da lugar a un rápido crecimiento de cadena polimérica individual por cada monómero activado. Entre los ejemplos están las polimerizaciones de adición del eteno, metacrilato de metilo y estireno. En este caso hay tres etapas de reacción básicas:



en donde I es el iniciador; se ha visto una reacción en la que se produce un radical, pero en algunas polimerizaciones la etapa de iniciación produce un catión o un anión portador de la cadena,

(b) Propagación:



Si se supone que la velocidad de terminación es independiente de la longitud de cadena, su ley de velocidad se puede escribir:

$$d[\text{R}]/dt = -2k_t[\text{R}]^2,$$

donde [R] es la concentración total del radical. En la práctica pueden intervenir otras etapas de terminación y producirse reacciones colaterales, como la transferencia de cadena, en la que la reacción  $\text{R}\cdot + \text{M} \rightarrow \text{R} + \text{M}\cdot$  inicia una nueva cadena a expensas de una que ya está en crecimiento.

Durante la mayor parte de la polimerización la concentración total de radical es aproximadamente constante (pero la longitud de la cadena está creciendo), y así se puede utilizar la aproximación de estado estacionario para escribir

$$d[R]/dt = k_p[M][I] - 2k_t[R]^2 = 0$$

Por tanto, la concentración de estado estacionario de cadenas radicales es

$$[R] = \left\{ \frac{k_p}{2k_t} [M][I] \right\}^{1/2}$$

La velocidad de propagación de las cadenas (la velocidad a la cual se consume el monómero es

$$d[M]/dt - k_p[R][M] \quad \text{Por tanto,} \quad d[M]/dt = -k_p \left( \frac{k_p}{2k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]^{3/2}$$

El peso molecular promedio (MMR) de un polímero se obtiene multiplicando el número de unidades de repetición o monómeros, por el peso molecular de dichas unidades.

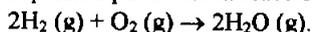
El MMR promedio en masa se calcula dividiendo la suma de los pesos moleculares al cuadrado, entre la suma de pesos moleculares.

El MMR promedio en número se calcula dividiendo la suma de los pesos moleculares individuales entre el número de moléculas, es decir, lo importante en este promedio es el número y no el tamaño de las moléculas. (Seymour, Química de los polímeros. p. 94)

### 3.1.4 Explosiones

Algunas reacciones ocurren de forma explosiva. Existen dos tipos de explosiones: la *explosión térmica* se debe al aumento rápido de la velocidad de reacción con la temperatura. Si la energía de una explosión exotérmica no se elimina, la temperatura del sistema reaccionante aumenta y la reacción ocurre con mayor rapidez. Esto conduce a un aumento más rápido de la temperatura y entonces la reacción procede de forma más rápida. La *explosión en cadena ramificada* puede ocurrir cuando en la reacción hay etapas que ramifican la cadena, ya que entonces aumenta el número de radicales que la propagan y la velocidad de reacción puede crecer en cascada hasta una explosión.

Un ejemplo de ambos tipos de explosión puede ser la reacción hidrógeno/oxígeno:

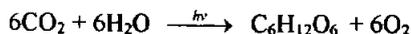


Aunque la reacción neta es muy sencilla, el mecanismo es muy complejo y todavía no se ha aclarado completamente. Se sabe que interviene una reacción en cadena y que los portadores de la cadena (los radicales implicados en las etapas de propagación), incluyen H, O, HO y HO<sub>2</sub>.

## 3.2 REACCIONES FOTOQUÍMICAS

### 3.2.1 Procesos fotoquímicos

Muchas reacciones pueden iniciarse por absorción de luz. Los más importantes son los procesos fotoquímicos que capturan la energía radiante del sol. Estos procesos incluyen desde los que dan lugar al calentamiento de la atmósfera durante el día como resultado de reacciones que se producen por absorción en la región ultravioleta hasta los procesos de absorción de luz roja y azul por la clorofila y su utilización posterior de la energía para realizar la síntesis de carbohidratos:

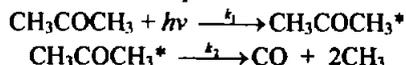


En el proceso,  $\Delta G^\circ$  es +688 kcal/mol, por tanto el equilibrio permanece desplazado del todo a la izquierda en ausencia de luz.

Otras reacciones fotoquímicas importantes son la formación de ozono a partir del O<sub>2</sub> en la estratosfera terrestre, la formación del smog fotoquímico a partir de los gases de escape de los coches, la formación de la vitamina D, el cáncer de piel por la luz solar.

Diversos tipos de reacciones fotoquímicas pueden identificarse con el prefijo *foto*. Por ejemplo una fotólisis es una reacción fotoquímica donde hay disociación molecular, mientras que una fotoisomerización es una isomerización por medio de irradiación.

Por ejemplo, la luz puede absorberse con producción de una especie excitada que se disocia en dos radicales, como ocurre en el proceso:



donde el fotón se representa con el símbolo  $h\nu$ . A este tipo de reacciones se les aplica el mismo tratamiento del estado estable, haciendo

$$r_1 = k_1 [\text{CH}_3\text{COCH}_3] h\nu \quad \text{como } v_1 = I_a \quad \text{donde } I_a \text{ es la intensidad absorbida.}$$

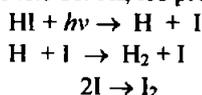
### 3.2.2 Rendimiento Cuántico

Una molécula adquiere energía suficiente para reaccionar mediante la absorción de fotones. La ley de Stark-Einstein establece que cada molécula causante de un proceso fotoquímico primario absorbe un solo fotón. Esta ley no es válida en todas las condiciones, porque en un rayo láser, la densidad de fotones es tan elevada que una sola molécula puede absorber varios. También existen casos poco comunes donde un solo fotón puede excitar dos moléculas en contacto mutuo. El  $\text{O}_2$  líquido es azul debido a la absorción de luz (roja) de 630 nm; cada fotón absorbido excita dos moléculas de  $\text{O}_2$  colindantes al estado electrónico excitado más bajo del  $\text{O}_2$ .

La relación entre el número de moléculas que reaccionan y el número de fotones absorbidos se conoce como rendimiento cuántico (símbolo  $\Phi$ ) de la reacción:

$$\Phi = \frac{\text{Número de moléculas de reactivo destruidas}}{\text{Número de fotones absorbidos}}$$

Por ejemplo, en la fotólisis del HI, los procesos son:



y el rendimiento cuántico es dos, porque la absorción de un fotón origina la destrucción de dos moléculas de HI. En una reacción en cadena, el rendimiento cuántico puede ser muy grande siendo frecuentes valores de alrededor de  $10^4$ . En estos casos la reacción en cadena, actúa como un amplificador químico de las etapas de absorción inicial.

### 3.2.3 Estado Fotoestacionario

La absorción de luz por un reactivo puede aumentar la velocidad de la reacción sin influir directamente en la velocidad de la reacción inversa: esto perturba el equilibrio. Las velocidades de la reacción directa e inversa pueden equilibrar el sistema; a este nuevo estado se le denomina fotoestacionario. (Atkins, Físicoquímica. 1991. p. 834-843)

## 3.3 REACCIONES CATALIZADAS

### 3.3.1 Catálisis Ácido-Base

Cuando la energía de activación es elevada a temperaturas normales solamente una pequeña proporción de encuentros moleculares tiene una energía suficiente para producir reacción. Un catalizador disminuye la energía de activación de la reacción (normalmente proporcionando un camino alternativo que evita la etapa lenta determinante de la reacción no catalizada) y da como resultado una velocidad de reacción más elevada a la misma

temperatura. Existen la catálisis homogénea y heterogénea. En la primera, el catalizador está en la misma fase que la mezcla de reacción. En la catálisis heterogénea, el catalizador está en una fase distinta (por lo general, el catalizador es un sólido y los reactivos están en fase gaseosa).

Dos tipos de catálisis homogénea son la catálisis ácida y la catálisis básica. Muchas reacciones orgánicas implican una y otra (y a veces las dos). La catálisis ácida es la transferencia de un ion hidrógeno al sustrato:



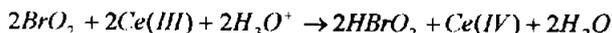
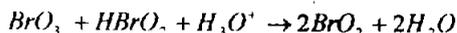
Este es el proceso primario en la solvólisis de ésteres, el tautomerismo ceto-enólico y la inversión de la sacarosa. La catálisis básica es la transferencia de un átomo de hidrógeno del sustrato a la base:



Esta es la etapa primaria en la isomerización y halogenación de composición orgánica y de las reacciones de Claisen aldólicas. La relación entre las actividades de estos catalizadores y sus fuerzas (medidas por el  $pK_a$  o el  $pK_b$ ) es el nexo más importante entre la fisicoquímica y la química orgánica. También existe la catálisis enzimática, cuyo comportamiento se basa en un principio similar.

### 3.3.2 Autocatálisis y Oscilaciones

El fenómeno de autocatálisis es el aumento de la velocidad de una reacción debido a los productos. Por ejemplo, en una reacción  $A \rightarrow P$  puede resultar que la ley de velocidad sea  $d[P]/dt = k[A][P]$ , de modo que la velocidad aumente a medida que se forman los productos. Un ejemplo lo proporciona la reacción Belousov Zhabotinskii (BZ):



donde el producto  $HBrO_2$  es un reactivo en la primera etapa.

La importancia industrial de la autocatálisis (que se produce en varias reacciones, como oxidaciones) se debe a que se puede maximizar la velocidad de reacción asegurando que estén siempre presentes las concentraciones óptimas de reactivo y producto. Esto se puede lograr en un reactor agitado porque se pueden ajustar las velocidades de flujo y la agitación garantiza que el producto se mezcle continuamente con el reactivo entrante.

Otra consecuencia de la autocatálisis es la posibilidad de que la reacción oscile y las concentraciones de productos y reactivos varíen periódicamente en el espacio o en el tiempo. La reacción autocatalítica del tipo Lotka Volterra ilustra la forma en que se producen estas oscilaciones. (Atkins, op cit. p.847).

### 3.3.3 Catálisis enzimática

Las enzimas son moléculas proteicas que catalizan las reacciones químicas requeridas para que funcione un organismo vivo. La característica más importante de la catálisis enzimática es la especificidad de la enzima para una reacción en particular. El esquema más sencillo para explicar la cinética de reacción de un solo sustrato es la llamada ecuación de Michaelis-Menten, cuya forma matemática resulta similar a cualquier mecanismo compuesto.

### 3.4 TÉCNICAS DE MEDICIÓN

#### 3.4.1 Las reacciones rápidas

Las etapas individuales de una reacción transcurren en una escala atómica de tiempo y se completan en unos  $10^{-9}$  s. La lentitud de la reacción neta se debe a la lentitud con la que se activan o encuentran las moléculas. La tendencia actual de la cinética química es llegar a escalas de tiempo más cortas.

Con técnicas especiales de láser ya es posible observar de femtosegundos ( $1 \text{ fs} = 10^{-15}$  s). Algunas de las técnicas actuales están diseñadas para controlar concentraciones y medir coeficientes de velocidad o bien, se analiza la dependencia de la velocidad de reacción con respecto a los estados de energía de las moléculas individuales de reactivos.

#### 3.4.2 Fotólisis de destello

En esta técnica se emplea un destello (o flash) intenso de luz para producir especies intermedias; radicales o moléculas excitadas a una concentración que puede ser del orden de  $10^{-8}$  mol  $\text{cm}^{-3}$ . El contenido de la cámara de reacción se controla espectroscópicamente. La mayor parte del trabajo se realiza con láseres cuyos destellos son de varios nanosegundos de duración.

#### 3.4.3 Métodos de flujo

*Flujo lineal:* Se introducen los reactivos por separado; la mezcla atraviesa diversos puntos de un tubo y se mide la presión; los reactivos fluyen a velocidad constante. Este método establece una competencia entre una reacción química y un proceso físico; en este caso, el flujo estacionario a lo largo del tubo. La velocidad puede determinarse midiendo después de un cierto tiempo, la cantidad de sustancia que ha salido.

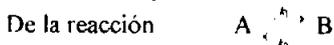
*Flujo retenido:* Se mezclan dos soluciones muy rápidamente inyectándolos en una cámara de reacción. La cámara está dotada de un émbolo que retrocede a medida que fluyen los líquidos en el interior, pero se detiene ante un tope. La reacción continúa entonces en la disolución perfectamente mezclada y se hacen observaciones, también espectroscópicas para una serie de tiempos posteriores a la mezcla completa.

#### 3.4.4 Método de relajación

El término relajación significa la vuelta de un sistema al equilibrio. La técnica de relajación depende del cumplimiento del siguiente principio:

*“Cuando un sistema se perturba (ligeramente) y sufre un pequeño desplazamiento del equilibrio, la velocidad con que retorna a él es directamente proporcional a la magnitud del desplazamiento”*

Este proceso se dice que es lineal.



$$\text{en el equilibrio } k_1[A]_{\text{eq}} = k_2[B]_{\text{eq}}$$

Si se introduce la perturbación tal que

$$[A] = [A]_{\text{eq}} + \Delta x \text{ y } [B] = [B]_{\text{eq}} - \Delta x$$

la vuelta al equilibrio viene dada por

$$-\frac{d[\Delta x]}{dt} = k_1[A]_{eq} - k_2[B]_{eq} + (k_1 + k_2)\Delta x$$

Al sustituir las ecuaciones de equilibrio se obtiene

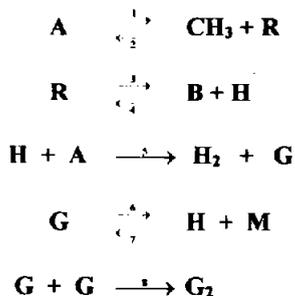
$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_2}$$

En donde  $\tau$  = tiempo de retorno al equilibrio. En general, las tres propiedades físicas que se suelen perturbar son la temperatura, la presión y el equilibrio. (Ureña, op cit. p. 42-48).

## ***4. PROBLEMAS***

## 4.1 REACCIONES EN CADENA

1.- Un hidrocarburo saturado sufre un proceso de pirólisis a 800 K de acuerdo con el siguiente mecanismo:



Los productos estables de la reacción son B, H<sub>2</sub>, M y G<sub>2</sub>. Identificar las etapas de iniciación, propagación y terminación de la cadena.

(A29.1 Problemas Introdutorios. Capítulo 29. Atkins, Fisicoquímica. 3ª ed.)

## RESPUESTA

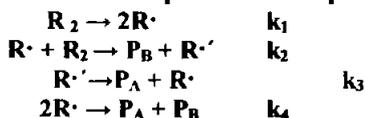
En el paso 1, un reactivo inicial inerte A, da origen a las especies CH<sub>3</sub> y R, que al no ser estables los tomaremos como radicales libres. Esta reacción da inicio por someterse a un tipo de radiación o calor. A este primer paso se le denomina **iniciación**.

En la reacción 2 se observa la formación de una especie inerte A, a partir de dos radicales libres CH<sub>3</sub> y R, lo cual por definición es una **terminación**, ya que están extinguiéndose los radicales libres.

En la reacción 3, el radical R produce otro radical H y viceversa, lo cual habla de una **propagación**. Las reacciones 5, 6 y 7 son también propagación. Obsérvese que no hay ramificación, ya que no hay reacciones que den como producto a más de un propagador.

La reacción 8 es también una **terminación**, ya que se extinguen dos radicales libres para dar lugar a una especie inerte, el producto estable G<sub>2</sub>.

2.- Considerar el siguiente mecanismo para la descomposición térmica de R<sub>2</sub>:



donde R<sub>2</sub>, P<sub>A</sub> y P<sub>B</sub> son hidrocarburos estables. R· y R·' son radicales libres. Obtener la dependencia de la velocidad de descomposición de R<sub>2</sub> con respecto a la concentración de R<sub>2</sub>.

(A29.3 Problemas Introdutorios. Capítulo 29. Atkins, Fisicoquímica. 3ª ed.)

## RESPUESTA

La velocidad de desaparición de R<sub>2</sub> está dada por:

$$-\frac{d[\text{R}_2]}{dt} = k_1[\text{R}_2] + k_2[\text{R}\cdot][\text{R}_2] \dots \dots (1)$$

$$\text{y la de } R\cdot \text{ por } \frac{d[R\cdot]}{dt} = -k_2[R\cdot][R_2] + k_3[R\cdot] - k_4[R\cdot]^2 = 0 \dots\dots(2)$$

de donde se obtiene la concentración de  $[R\cdot]$ :

$$[R\cdot] = \left\{ \frac{k[R_2]}{k_4} \right\}^{1/2}$$

sustituyendo en la ecuación de velocidad (1) se obtiene:

$$-\frac{d[R_2]}{dt} = k_1[R_2] + k_2 \left( \frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} [R_2]^{3/2}$$

3.- Considérese el siguiente mecanismo en cadena:

- (a)  $AH \rightarrow A\cdot + H\cdot$
- (b)  $A\cdot \rightarrow B\cdot + C$
- (c)  $AH + B\cdot \rightarrow A\cdot + D$
- (d)  $A\cdot + B\cdot \rightarrow P$

Identificar las etapas de iniciación, propagación y terminación, y utilizar la aproximación de estado estacionario para deducir que la descomposición de AH es de primer orden en AH.

(29.1 Problemas. Capítulo 29. Atkins. Físicoquímica. 3ª ed.)

RESPUESTA

- a) iniciación
- b) propagación
- c) propagación
- d) terminación

La ecuación de velocidad es:

$$-d[AH]/dt = k_1[AH] + k_3[AH][B\cdot]$$

y para los intermediarios

$$d[B\cdot]/dt = k_2[A\cdot] - k_3[AH][B\cdot] - k_4[A\cdot][B\cdot] = 0$$

$$d[A\cdot]/dt = k_1[AH] - k_2[A\cdot] + k_3[AH][B\cdot] - k_4[A\cdot][B\cdot] = 0$$

de donde se obtiene:

$$[A\cdot] = \frac{k_1[AH]}{2k_4[B\cdot]}; \text{ y } k_3[B\cdot]^2 + \frac{1}{2}k_1[B\cdot] - \frac{k_2k_1}{2k_4} = 0$$

resolviendo esta ecuación cuadrática se tiene:

$$[B\cdot] = -\frac{1k_1}{4k_3} + \sqrt{\frac{k_1^2}{8k_3^2} + \frac{k_2k_1}{k_4k_3}}$$

si se hace  $k_1$  muy pequeña:

$$-\frac{d[AH]}{dt} = [AH] \left\{ k_1 + \frac{k_2 k_3 k_1}{k_4} \right\}^{1/2}$$

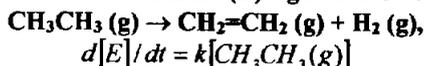
si  $k_1$  es grande

$$-\frac{d[AH]}{dt} = k_1 [AH] \left\{ 1 + \frac{k_2}{4} (1 - \sqrt{2}) \right\}$$

por lo que, cualquiera que sea el valor proporcional de las constantes, la velocidad de AH es de primer orden.

Una de las principales causas de la degradación de aceites de motores es la oxidación del aceite. Para retardar el proceso de degradación, la mayoría de los aceites contiene un antioxidante, el cual cambia el mecanismo de reacción en los pasos de terminación, disminuyendo así su velocidad. (Scott. Elementos de Ingeniería. p. 412).

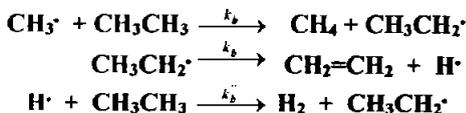
4.- La deshidrogenación del etano a etileno (E) sigue una cinética de primer orden:



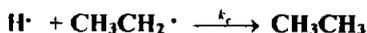
Rice-Herzfeld propusieron el siguiente mecanismo:



(b) Propagación:



(c) Terminación:



Lo cual conduce a una cinética de primer orden. Confirmar este aspecto y obtener las aproximaciones que conducen a la ley de velocidad establecida inicialmente ¿Cuántas condiciones es necesario cambiar para que la reacción tenga órdenes diferentes?

(29.2 Problemas. Capítulo 29. Atkins. Fisicoquímica. 3ª ed.)

RESPUESTA

Con dichas reacciones se obtienen las ecuaciones del estado estacionario:

$$d[\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot]/dt = k_2[\text{CH}_3\cdot][\text{CH}_3\text{CH}_3] - k_3[\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot] + k_4[\text{H}\cdot][\text{CH}_3\text{CH}_3] - k_5[\text{H}\cdot][\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot] = 0$$

$$d[\text{CH}_3\cdot]/dt = 2k_1[\text{CH}_3\text{CH}_3] - k_2[\text{CH}_3\cdot][\text{CH}_3\text{CH}_3] = 0$$

$$d[\text{H}\cdot]/dt = k_3[\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot] - k_4[\text{H}\cdot][\text{CH}_3\text{CH}_3] - k_5[\text{H}\cdot][\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot] = 0$$

Al sumar las ecuaciones se obtiene

$$[\text{H}\cdot] = \frac{k_2[\text{CH}_3\text{CH}_3]}{k_5[\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot]}$$

Introduciendo esta expresión en la de la velocidad, obtenemos:

$$k_a k_c' [CH_3CH_2 \cdot] - k_a k_c [CH_3CH_3][CH_3CH_2 \cdot] - k_d k_b'' [CH_3CH_3] = 0$$

que es una ecuación cuadrática cuya solución es:

$$[CH_3CH_2 \cdot] = [CH_3CH_3] \left\{ \frac{k_a}{2k_b} + \sqrt{\left( \frac{k_a}{2k_b} \right)^2 - \frac{k_a k_b''}{k_c k_b'}} \right\}$$

Para obtener una buena aproximación se condicionan las constantes, en este caso, que  $k_a$  sea muy pequeña, de forma que los términos que incluyen  $k_a/2k_b'$  se pueden despreciar y se tiene que

$$\frac{d[CH_2CH_2]}{dt} = (k_a k_b'' k_b' / k_c)^{1/2} [CH_3CH_3]$$

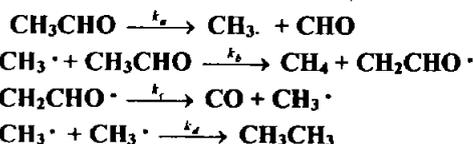
lo cual concuerda con la cinética de primer orden observada experimentalmente.

Si hiciéramos  $\frac{k_a}{2k_b}$  muy grande comparado con los demás términos, se obtiene:

$$\frac{d[CH_2CH_2]}{dt} = k_a [CH_3CH_3]$$

que sigue siendo de primer orden con respecto al etano.

**5.- Para la descomposición térmica del acetaldehído (etanal), se propuso el siguiente mecanismo:**



**Obtener una expresión para la velocidad de formación del metano y para la velocidad de desaparición del acetaldehído.**

(29.3 Problemas. Capítulo 29. Atkins. Fisicoquímica. 3ª ed.)

**RESPUESTA**

La ley de velocidad del metano es  $d[CH_4]/dt = k_b [CH_3 \cdot][CH_3CHO]$

Para las especies intermediarias, las velocidades son:

$$d[CH_3 \cdot]/dt = k_a [CH_3CHO] - k_b [CH_3 \cdot][CH_3CHO] + k_c [CH_2CHO \cdot] - k_d [CH_3 \cdot]^2 = 0$$

$$d[CH_2CHO \cdot]/dt = k_b [CH_3 \cdot][CH_3CHO] - k_c [CH_2CHO \cdot] = 0$$

$$\text{de donde se obtiene } d[CH_4]/dt = k_b (k_a / k_d)^{1/2} [CH_3CHO]^{3/2}$$

Si se realiza el cálculo para la velocidad de desaparición del acetaldehído, su ecuación de velocidad es:

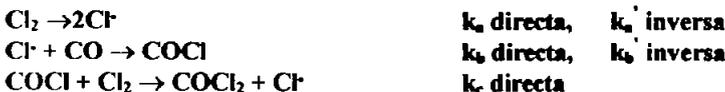
$$-d[CH_3CHO]/dt = k_a [CH_3CHO] + k_b [CH_3CHO]^{3/2} (k_a / k_d)^{1/2}$$

en la práctica,  $k_a$  es despreciable, por lo que

$$-d[\text{CH}_3\text{CHO}]/dt = k_b[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}(k_a/k_d)^{1/2} = d[\text{CH}_4]/dt$$

es decir, la velocidad de formación del metano, es la velocidad de desaparición del acetaldehído.

6.- Se cree que la reacción  $\text{Cl}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{COCl}_2$  (fosgeno) transcurre por el siguiente mecanismo:



Deducir la ley de velocidad para la formación de  $\text{COCl}_2$  (fosgeno) en el supuesto de que las dos primeras etapas son rápidas. Integrar la ley de velocidad para concentraciones iniciales iguales de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{CO}$ .

(29.4 Problemas. Capítulo 29. Atkins, Físicoquímica. 3ª ed.)

RESPUESTA

Las leyes de velocidad son

$$d[\text{COCl}_2]/dt = k_c[\text{COCl}^\cdot][\text{Cl}_2]$$

$$d[\text{COCl}^\cdot]/dt = k_b[\text{Cl}^\cdot][\text{CO}] - k_b'[\text{COCl}^\cdot] - k_c[\text{COCl}^\cdot][\text{Cl}_2] = 0$$

$$d[\text{Cl}^\cdot]/dt = k_a[\text{Cl}_2] - k_a'[\text{Cl}^\cdot]^2 - k_b[\text{Cl}^\cdot][\text{CO}] + k_b'[\text{COCl}^\cdot] + k_c[\text{COCl}^\cdot][\text{Cl}_2] = 0$$

sumando las ecuaciones se obtiene:

$$[\text{COCl}^\cdot] = \frac{k_b(k_a/k_a')^{1/2}[\text{Cl}_2]^{3/2}[\text{CO}]}{k_b' + k_c[\text{Cl}_2]}$$

si  $k_c[\text{Cl}_2] = 0$  (reacción muy lenta);

$$d[\text{COCl}_2]/dt = k_c K_b K_a^{1/2} [\text{Cl}_2]^{3/2} [\text{CO}]$$

Y si tuviéramos concentraciones iniciales iguales para  $\text{Cl}_2$  y  $\text{CO}$ ,

$$d[\text{COCl}_2]/dt = K'[\text{Cl}_2]^{3/2} \quad \text{por lo que} \quad -d[\text{Cl}_2]/dt = K'[\text{Cl}_2]^{3/2}$$

$$\text{e integrando esta ecuación:} \quad \int \frac{d[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}_2]^{3/2}} = \int K' dt$$

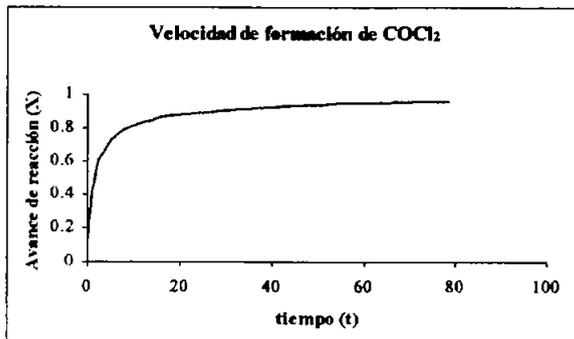
$$\frac{2}{3} \frac{1}{[\text{Cl}_2]^{1/2}} = K' t \quad \text{evaluando:} \quad \left. \frac{1}{[\text{Cl}_2]^{1/2}} \right]_{[\text{Cl}_2]_0}^{[\text{Cl}_2]_0 - x} = \frac{3}{2} K' t$$

da como resultado:

$$\frac{1}{([\text{Cl}_2]_0 - x)^{1/2}} - \frac{1}{[\text{Cl}_2]_0^{1/2}} = \frac{3}{2} K' t$$

Es decir, si las concentraciones iniciales son iguales, la velocidad está dada por la ecuación anterior, la cual podemos graficar, dando valores para  $[Cl_2]$  inicial y para las constantes de la siguiente forma. Desglosando  $K' = k_c K_b K_a^{1/2}$

$$k_a = 1 \quad k'_a = 1 \quad k_b = 1.2 \quad k'_b = 1.8 \quad k_c = 0.5 \quad [Cl_2]_0 = [CO] = 1$$



Problema 6

7.- Para la reacción del problema anterior se obtuvo una ley de velocidad mejorada sin asumir que las dos primeras etapas eran rápidas, sino aplicando la aproximación del estado estacionario al  $Cl\cdot$  y al  $COCl\cdot$ . Deducir de este modo una ley de velocidad para la formación de  $COCl_2$ .

(29.5 Problemas. Capítulo 29. Atkins. Físicoquímica. 3ª ed.)

RESPUESTA

Si la reacción 3 es lenta pero no despreciable;  $k_c[Cl_2] \neq 0$ , la ecuación resultante es:

$$d[COCl_2]/dt = \frac{K'[Cl_2]^{3/2}[CO]}{k_b + [Cl_2]k_c/k'_b}$$

Si se hacen  $[Cl_2]$  y  $[CO]$  concentraciones iguales

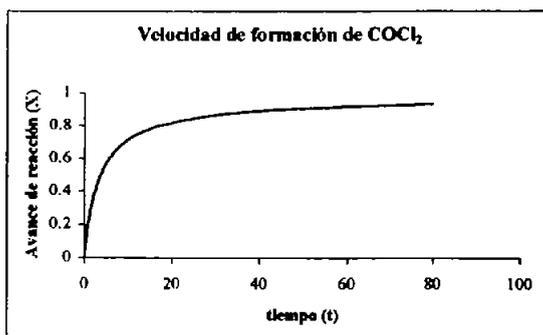
$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = \frac{k_c k_b K_a [Cl_2]^{5/2}}{k_b + [Cl_2]} = - \frac{d[Cl_2]}{dt}$$

Es decir, que si las concentraciones iniciales son iguales, la velocidad sólo depende de la concentración de  $Cl_2$ , separando variables se obtiene

$$- \int_{[Cl_2]_0}^{[Cl_2]_0 - x} d[Cl_2] \frac{k_b}{[Cl_2]^{5/2}} - \frac{d[Cl_2]}{[Cl_2]^{3/2}} = \int k_c k_b K_a dt$$

$$\text{Integrando } \left\{ \frac{1}{3} \frac{k_b}{([Cl_2]_0 - x)^{3/2}} - \frac{1}{3} \frac{k_b}{[Cl_2]_0^{3/2}} \right\} + \left\{ \frac{1}{([Cl_2]_0 - x)^{1/2}} - \frac{1}{[Cl_2]_0^{1/2}} \right\} = \frac{1}{2} k_c k_b K_a t$$

Se sustituyen en esta ecuación los mismos valores de las constantes y concentraciones de  $[Cl_2]_0$  del problema 6, obteniéndose la gráfica siguiente, en donde se hace que  $[Cl_2]_0 = [CO]$ , pero no se desprecia  $k_c$ .



Problema 7

8.- Con relación a la reacción del problema 6 obtener, finalmente, una versión "exacta" de la ley de velocidad para la formación de  $\text{COCl}_2$  por integración numérica de las leyes de velocidad. Escribir un programa de computadora para el mecanismo y utilizarlo para explorar las dependencias de todos los componentes de la reacción con respecto al tiempo.

(29.6 Problemas. Capítulo 29. Atkins. Físicoquímica. 3ª ed.)

#### RESPUESTA

Las ecuaciones de descomposición del  $\text{COCl}_2$  son:

$$d[\text{COCl}_2]/dt = k_c[\text{COCl}\cdot][\text{Cl}_2]$$

$$d[\text{COCl}\cdot]/dt = k_b[\text{Cl}\cdot][\text{CO}] - k'_b[\text{COCl}\cdot] - k_c[\text{COCl}\cdot][\text{Cl}_2] = 0$$

$$d[\text{Cl}\cdot]/dt = k_a[\text{Cl}_2] - k'_a[\text{Cl}\cdot]^2 - k_b[\text{Cl}\cdot][\text{CO}] + k'_b[\text{COCl}\cdot] + k_c[\text{COCl}\cdot][\text{Cl}_2] = 0$$

Debido a que las ecuaciones diferenciales son de segundo grado y están acopladas, es necesario acudir al programa FOSGENO para resolverlas (ver Anexo). Por principio utilizaremos las siguientes variables para las especies:

$[\text{COCl}\cdot]$	= X	$k_a = k_1$
$[\text{Cl}\cdot]$	= Y	$k_a' = k_2$
$[\text{COCl}_2]$	= Z	$k_b = k_3$
$[\text{CO}]$	= a	$k_b' = k_4$
$[\text{Cl}_2]$	= b	$k_c = k_5$

con lo que las ecuaciones de velocidad quedarán expresadas como:

$$\frac{dx}{dt} = k_3ay - k_4x - k_5bx$$

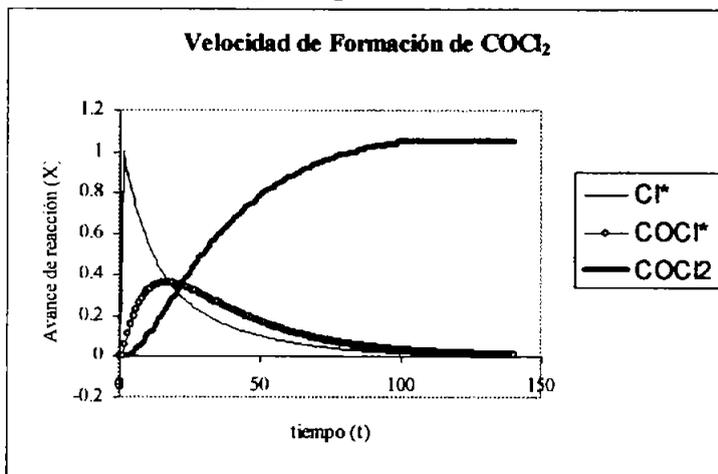
$$\frac{dy}{dt} = k_1b - k_2y^2 - k_3ay + k_4x + k_5bx$$

$$\frac{dz}{dt} = k_5bx$$

El programa FOSGENO pide los valores de las constantes. En este caso se utilizan los mismos que en los casos anteriores para poder hacer la comparación:

$$k_a = 1 \quad k_a' = 1 \quad k_b = 1.2 \quad k_b' = 1.8 \quad k_c = 0.5 \quad [Cl_2]_0 = [CO] = 1$$

Los resultados se observan en la siguiente gráfica:



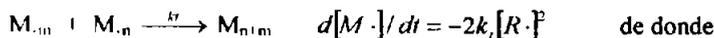
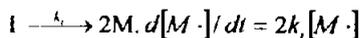
Problema 8

En este caso, se observa que la trayectoria de los intermediarios con respecto al tiempo es más rápida que el producto principal ( $COCl_2$ ); el tiempo de vida de las especies  $COCl\cdot$  y  $Cl\cdot$  es corto, por lo que se consideran despreciables para efectos de cálculo y es conveniente realizar la aproximación.

**9.-** Considerar una reacción de polimerización en cadena de radicales cuya velocidad de iniciación  $k_f [I]$  y  $f$  sea la fracción de radicales iniciadores que consiguen generar un radical  $M\cdot$ . Utilizar la aproximación de estado estacionario para deducir la ley de velocidad relativa al consumo de monómero y demostrar que la longitud de la cadena cinética es proporcional a  $[M]$  e inversamente proporcional a la raíz cuadrada.  
(29.7 Problems. Capítulo 29. Atkins. Fisicoquímica. 3ª ed.)

**RESPUESTA**

Se tiene la forma de polimerización:



$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [R\cdot] [M]$$

$[R\cdot]_r$  = Concentración total de radicales =  $\Sigma[M\cdot]$

Para cada etapa de propagación, se consume un radical y se consume otro, por lo que no afecta a  $d[R\cdot]_r / dt$ . Sólo se considerará iniciación y terminación.

$$\frac{d[R\cdot]_r}{dt} = 2k_i f [I] - 2k_t [R\cdot]^2 = 0,$$

Es necesario escribir la fracción ( $f$ ), ya que no todos los radicales inician la cadena de polimerización; algunos reaccionan con el disolvente y otros quedan rodeados por él. (Levine, Físicoquímica. Vol. 2. p. 601).

Reduciendo la ecuación anterior se obtiene:

$$[R\cdot] = \left( \frac{k_i f}{k_t} [I] \right)^{1/2}$$

y la velocidad a la que se consume el monómero es:

$$-d[M] / dt = k_p \left\{ f \frac{k_i}{k_t} \right\}^{1/2} [M][I]^{1/2}$$

que es también la velocidad a la que se propagan las cadenas, por lo que la reacción es de primer orden con respecto al monómero y de  $1/2$  con respecto al iniciador.

La longitud de la cadena cinética (símbolo:  $\chi$ ) se define como:

$$\chi = \frac{\text{velocidad de propagación}}{\text{velocidad de iniciación}}$$

En la aproximación de estado estacionario la velocidad de iniciación es igual a la velocidad de terminación y se puede escribir:

$$\chi = \left\{ k_p / (2k_t k_i)^{1/2} \right\} [M]^{1/2} [I]^{1/2}$$

$$\text{ó bien, } \chi = \frac{k_p}{2} \left( \frac{1}{k_t k_i f} \right)^{1/2} \frac{[M]}{[I]^{1/2}}$$

llamado grado de polimerización. El grado de polimerización es el número de unidades repetitivas que forman al polímero, esto es, el número de unidades monoméricas que se unieron para formar una cadena.

**10.-** La deducción de la ley de velocidad que conduce a la ecuación

$\frac{1}{1-p} \chi = 1 + kt[A]$ , supone que la reacción es catalizada por ácido añadido. Repetir

la reacción suponiendo que la reacción es autocatalizada por A y que la condensación es de tercer orden en A.

(29.8 Problemas. Capítulo 29. Atkins, Físicoquímica. 3ª ed.)

## RESPUESTA

Si la reacción estuviera catalizada por el ácido del propio monómero, entonces la ley de velocidad sería de tercer orden en  $[A]$ :

$$d[A]/dt = -k[A]^3[A] = -k[A]^4$$

↓ ↓ del ácido catalítico

↓ de la condensación de grupos funcionales

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^4} = \int -k dt \quad \text{que al integrar se obtiene} \quad \frac{1}{2[A]^2} = -kt + \frac{1}{2[A]_0^2}$$

e introduciendo la fracción condensada de A:

$$\frac{1}{2([A]_0(1-p))^2} = -kt + \frac{1}{2[A]_0^2}$$

que expresándolo en función de la longitud de cadena cinética resulta:

$$\chi^2 = 1 - 2[A]_0^2 kt$$

La fotopolimerización es una técnica usada en odontología para la aplicación de resinas que sustituyen hoy en día a las amalgamas. El tiempo que tarda la resina en polimerizar depende de la longitud de onda de la luz halógena y del ácido añadido como catalizador. En la práctica, esto dura sólo algunos minutos.

11.- Utilizar la ecuación  $\chi = \frac{1}{1-p}$  y la expresión para la MMR<sup>\*</sup> promedio en masa

$$\langle M_r \rangle_M = M_{mon} \frac{1+p}{1-p} \quad \text{para demostrar la variación con el tiempo de la MMR promedio}$$

en masa.

(29.10 Problemas. Capítulo 29. Atkins, Fisicoquímica. 3ª ed.)

## RESPUESTA

$$\frac{1}{(1-p)} = 1 + kt[A]_0, \quad \text{de donde} \quad p = 1 - \frac{1}{1 + kt[A]_0}$$

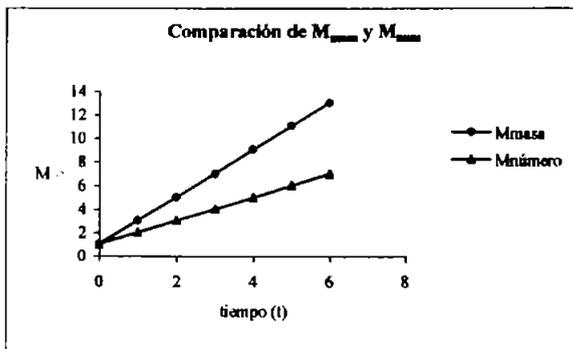
$$\langle M_r \rangle_M = M_{mon} \frac{(1+p)}{(1-p)} \quad \text{y sustituyendo:} \quad \langle M_r \rangle_M = M_{mon} (1+p)(1 + kt[A]_0)$$

cuyo desarrollo nos lleva a

$$\langle M_r \rangle_M = M_{mon} (1 + 2kt[A]_0)$$

Al comparar las dos expresiones de MMR promedio, se observa que la pendiente de  $M_{masa}$  es dos veces más grande que la  $M_{numero}$ . Si graficamos obtenemos el siguiente comportamiento:

\* MMR = Masa molecular relativa o peso molecular. Ver página 20.

**Problema 11**

Conforme pasa el tiempo, el sistema es cada vez más disperso (mayor heterogeneidad molecular). El peso molecular es un criterio para determinar el tamaño de la cadena molecular, ya que a mayor peso molecular corresponde un mayor tamaño.

**12.- Repetir el cálculo para la dependencia temporal del promedio numérico y de la relación entre las MMR promedio numérico y promedio en masa, (ahora  $MMR_N$  y  $MMR_M$ ).**

(29.11 Problemas. Capítulo 29. Atkins. Físicoquímica. 3ª ed.)

RESPUESTA

$$\langle MMR \rangle_N = \frac{M_{\text{mon}}}{1-p}$$

sustituyendo la ecuación  $(1-p) = \frac{1}{1+kt[A]_0}$  se obtiene

$$\frac{MMR_N}{MMR_M} = \frac{1+kt[A]_0}{1+2kt[A]_0}$$

Si se invierte esta relación, se consigue

$$\frac{MMR_M}{MMR_N} = \frac{1+2kt[A]_0}{1+kt[A]_0} = \frac{1}{1-p}$$

lo cual es una medida de polidispersidad. Cabe mencionar que los polímeros naturales como las proteínas son monodispersos, esto es, todas las cadenas tienen el mismo peso molecular, otros polímeros naturales y sintéticos como la celulosa o el PET son polidispersos, o sea, están constituidos con cadenas de distintos pesos moleculares.

**13.- Expresar la desviación cuadrática media de las MMR del polímero de condensación en función de p, donde  $\delta M_r = \{ \langle M_r^2 \rangle - \langle M_r \rangle^2 \}^{1/2}$ , y deducir su dependencia con respecto al tiempo.**

(29.12 Problemas. Capítulo 29. Atkins. Físicoquímica. 3ª ed.)

RESPUESTA

La desviación cuadrática media se obtiene a través del producto:

$$\delta M_r^2 = M_N (M_M - M_N)$$

donde  $M_N$  es  $MMR_{\text{prom num}}$  y  $M_M$  es  $MMR_{\text{prom masa}}$

sustituyendo las expresiones:

$$\langle MMR \rangle_{M_N} = M_{mon}(1 + kt[A]_0) \text{ y } \langle MMR \rangle_{M_M} = M_{mon}(1 + 2kt[A]_0);$$

en la desviación;

$$\delta_M^2 = M_{mon}^2 kt[A]_0 + M_{mon}^2 k^2 t^2 [A]_0^2$$

finalmente se llega a

$$\frac{\delta_M^2}{M_{mon}} = \left\{ kt[A]_0 + k^2 t^2 [A]_0^2 \right\}^{1/2}$$

Ahora, si:

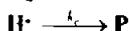
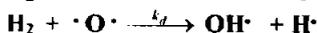
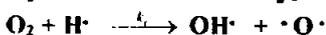
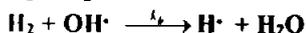
$$\langle MMR \rangle_{M_N} = \frac{M_{mon}}{1-p} \text{ y } \langle MMR \rangle_{M_M} = M_{mon} \frac{(1+p)}{(1-p)}$$

la desviación en función de  $p$  es:

$$\frac{\delta_M}{M_{mon}} = \frac{p^{1/2}}{1-p}$$

La distribución de pesos moleculares en un sistema polidisperso puede representarse también mediante una curva de probabilidades. El hecho de que exista una relación entre tamaño ( $MMR_N$ ) y peso ( $MMR_M$ ) tiene gran importancia ya que influye directamente sobre las propiedades del material, por ejemplo, al aumentar el peso molecular del polímero aumenta su viscosidad y su resistencia al agrietamiento pero disminuye la facilidad del proceso.

**14.- Utilizar la aproximación de estado estacionario con el siguiente esquema de reacción para calcular la concentración de átomos de hidrógeno en la reacción de hidrógeno/oxígeno y demostrar que en ciertas circunstancias la concentración puede resultar explosivamente elevada.**



(29.14 Problemas. Capítulo 29. Atkins. Fisicoquímica. 3ª ed.)

**RESPUESTA**

Las ecuaciones de velocidad son:

$$d[H\cdot]/dt = k_b[H_2][OH\cdot] - k_c[O_2][H\cdot] + k_d[H_2][\cdot O\cdot] - k_e[H\cdot]$$

$$d[OH\cdot]/dt = r_a - k_b[H_2][OH\cdot] + k_c[O_2][H\cdot] + k_d[H_2][\cdot O\cdot] = 0$$

$$d[\cdot O\cdot]/dt = k_c[O_2][H\cdot] - k_d[H_2][\cdot O\cdot] = 0$$

Resolviendo el sistema se obtiene:

$$[H\cdot] = \frac{r_a}{k_e - 2k_c[O_2]}$$

si  $k_e$  es despreciable;

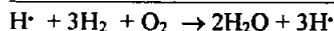
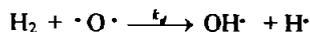
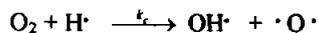
y si  $2k_c$  es despreciable;

$$[H\cdot] = -\frac{r_a}{2k_t[O_2]}$$

$$[H\cdot] = \frac{r_a}{k_t}$$

Pero ¿porqué es tan importante la concentración de  $[H\cdot]$ ?

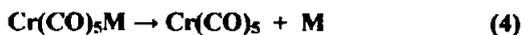
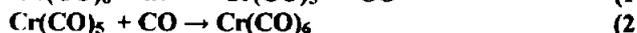
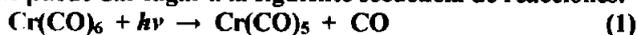
Si analizamos los pasos de la propagación, vemos que los radicales producen más radicales. Si un átomo de  $[H\cdot]$  entra en este ciclo y todos los radicales  $OH\cdot$  y  $\cdot O\cdot$  producidos reaccionan para dar  $H\cdot$  se producen tres  $H\cdot$ , dando lugar a la estequiometría:



Cada  $H\cdot$  reacciona, produciéndose  $3H\cdot$  en las etapas posteriores, estos 3 dan 9, estos 9 producen 27, etc. Es decir, el número de propagaciones crece de forma exponencial y la velocidad aumenta provocándose la explosión.

## 4.2 REACCIONES FOTOQUÍMICAS

1.- La fotólisis de  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (carbonilo de cobalto) en presencia de ciertas moléculas  $M$  puede dar lugar a la siguiente secuencia de reacciones:



Supóngase que la intensidad de la luz absorbida es tan débil que  $I \ll k_4[\text{Cr}(\text{CO})_5 M]$ .

Hallar el factor  $f$  en la ecuación:  $d[\text{Cr}(\text{CO})_5 M]/dt = -f[\text{Cr}(\text{CO})_5 M]$ .

Demstrar que la representación de  $f^{-1}$  en función  $[M]$  debe de dar una línea recta.

(A29.2 Problemas Introdutorios. Capítulo 29. Atkins, Físicoquímica. 3ª ed.)

RESPUESTA

Las ecuaciones de velocidad están dadas por:

$$\frac{d[\text{Cr}(\text{CO})_5 M]}{dt} = k_3[\text{Cr}(\text{CO})_5][M] - k_4[\text{Cr}(\text{CO})_5 M]$$

$$\frac{d[\text{Cr}(\text{CO})_5]}{dt} = I - k_2[\text{Cr}(\text{CO})_5][\text{CO}] - k_3[\text{Cr}(\text{CO})_5][M] + k_4[\text{Cr}(\text{CO})_5 M] = 0$$

si se cumple la condición  $I \ll k_4[\text{Cr}(\text{CO})_5 M]$ :

$$-\frac{1}{f} = \frac{k_2[\text{CO}] + k_3[M]}{k_4 k_3[M] - k_2\{k_2[\text{CO}] + k_3[M]\}}$$

que al reorganizar adquiere la forma:

$$-\frac{1}{f} = \frac{1}{k_4} + \frac{k_3[M]}{k_4 k_2[\text{CO}]}$$

2.- En una reacción fotoquímica cuya estequiometría es  $A \rightarrow 2B + C$ , el rendimiento cuántico para radiación de 500 nm es  $2.1 \times 10^2$  mol/einstein. (un mol de fotones se denomina *einstein*). Tras la exposición a la luz de 3.00 mmol de A, se formaron 2.28 mmol de B. ¿Cuántos fotones absorbió A?

(A29.5 Problemas Introdutorios. Capítulo 29. Atkins, Físicoquímica. 3ª ed.)

RESPUESTA

A través del rendimiento cuántico, se puede calcular cuántos fotones absorbió A:

$$\begin{aligned} \frac{2.28 \text{ mmol}}{6} \cdot \frac{3}{1000 \text{ mmol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{6.023 \times 10^{23} \text{ moléculas}}{1 \text{ mol}} &= 6.866 \times 10^{20} \text{ moléculas} \\ &= \frac{6.866 \times 10^{20} \text{ moléculas}}{2.1 \times 10^2 \text{ / mol de fotones}} \end{aligned}$$

$$= 3.26 \times 10^{28} \text{ fotones/molécula (fotones absorbidos)}$$

Las reacciones fotoinducidas también se utilizan para estudiar la transferencia de electrones en el ADN, así como el impacto de la ribozima en el ARN catalítico. (Ramamurthy, Organic and Inorganic Photochemistry. 1998. p. 56).

**3.- En un experimento para determinar el rendimiento cuántico de una reacción fotoquímica, la sustancia absorbente se expuso durante 45 minutos a luz de 490 nm procedente de una fuente de 100 watts. La intensidad de la luz transmitida fue del 40% de la intensidad incidente. Como resultado de la irradiación se descompusieron 0.344 moles de la sustancia absorbente. Hallar el rendimiento cuántico.**

(A29.6 Problemas Introdutorios. Capítulo 29. Atkins, Físicoquímica. 3ª ed.)

#### RESPUESTA

La energía de un fotón está dada por:

$$E = \frac{h\nu}{\lambda} = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(3 \times 10^8 \text{ m/s})}{4.9 \times 10^{-7}} = 4.06 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Esta energía expresada como trabajo, genera fotones a una velocidad de:

$$\frac{1}{t} = \frac{60 \text{ J/s}}{4.06 \times 10^{-19} \text{ J/fotón}} = 1.478 \times 10^{20} \text{ fotón/s}$$

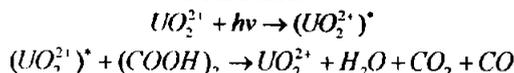
$$1.478 \times 10^{20} \text{ fotón/s} \times 2700 \text{ s} = 3.99 \times 10^{23} \text{ fotones}$$

$$0.344(\text{mol}) \times \frac{6.023 \times 10^{23} \text{ moléculas}}{1 \text{ mol}} = 2.072 \times 10^{23} \text{ moléculas destruidas}$$

$$\Phi = \frac{2.072 \times 10^{23} \text{ moléculas}}{3.99 \times 10^{23} \text{ fotones}} \quad \Phi = 0.519$$

Observar que el rendimiento cuántico depende de la longitud de onda utilizada.

**4.- El número de fotones que inciden sobre una muestra se puede determinar por varios métodos, de los cuales el más clásico es la actinometría química. La descomposición del ácido oxálico (COOH)<sub>2</sub> en presencia de sulfato de uranilo, (UO<sub>2</sub>)SO<sub>4</sub>, procede de acuerdo con la secuencia:**



con un rendimiento cuántico de 0.53 a la longitud de onda utilizada. La cantidad de ácido oxálico existente después de la exposición se puede determinar por titulación (con KMnO<sub>4</sub>) y la extensión de la descomposición se puede utilizar para obtener el número de fotones incidentes.

En una experiencia concreta, una disolución actinométrica estaba formada por 5.232 g de ácido oxálico anhidro en 25.0 cm<sup>3</sup> de agua (junto con la sal de uranilo). Después

de una exposición de 300 s, la disolución restante se tituló con  $\text{KMnO}_4$  0.212 M y se necesitaron 17 ml para la oxidación completa del ácido oxálico restante.

¿Cuál es la velocidad de incidencia de los fotones a la longitud de onda del experimento?

Expresar el resultado en fotones/segundo y en einstein/segundo (1 einstein = 1 mol de fotones).

(29.15 Problemas. Capítulo 29. Atkins. Fisicoquímica. 3ª ed.)

**RESPUESTA**

El rendimiento cuántico  $\Phi$  fue de 0.53. Por lo que los moles del HOx (ácido oxálico) iniciales y finales son

$$\text{HOx}_{\text{in}} = 5.232 \text{ g} \times 1 \text{ mol}/90 \text{ g} = 0.0581 \text{ mol}$$

$$\text{HOx}_{\text{final}} = (0.212 \text{ mol/l}) \times 0.017 \text{ l} = 0.003604 \text{ mol}$$

$$0.0581 - 0.0036 = 0.0545 \text{ moles de HOx gastados}$$

$$0.0545 \text{ mol} \times 6.02 \text{ moléculas/mol} = 3.28 \times 10^{23} \text{ moléculas}$$

$$\text{No. de fotones} = \frac{\# \text{ moléculas destruidas}}{\Phi} = \frac{3.28 \times 10^{22}}{0.53} = 6.19 \times 10^{22} \text{ fotones}$$

Con lo que la velocidad de incidencia de los fotones a esa longitud de onda es:

$$\frac{6.19 \times 10^{22} \text{ fotones}}{3 \times 10^7 \text{ seg}} = 2.063 \times 10^{20} \text{ fot/seg}$$

y para calcularlo en einstein:

$$\text{einstein} = \frac{2 \times 10^{20} \text{ fotones/seg}}{6.023 \times 10^{23} \text{ fotones/mol}} = 3.3 \times 10^{-4} \text{ einstein/seg}$$

5.- La intensidad de fluorescencia o fosforescencia procedente de una molécula excitada M dependerá del rendimiento de cualquier proceso químico competitivo que tenga un efecto de extinción. Considerar la fluorescencia en fase gas de cierta molécula excitada  $M^*$  formada en el proceso  $M + h\nu_i \rightarrow M^*$ , siendo  $I_a$  la intensidad de la luz absorbida. A esta absorción le sigue una reacción de extinción de segundo orden  $M^* + Q \rightarrow M + Q$  con un coeficiente de velocidad  $k_q$ , en competición con la intensidad de fluorescencia  $I_f$  originada en el proceso  $M^* \rightarrow M + h\nu_f$  con coeficiente de velocidad  $k_f$ . Demostrar que este esquema conduce a la relación de Stern Volmer

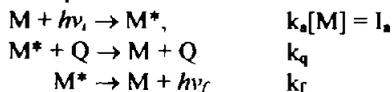
$$\frac{1}{I_f} = \frac{1}{I_a} \left\{ 1 + \frac{k_q [Q]}{k_f} \right\}$$

entre la intensidad y la concentración del agente que produce la extinción. Así se puede determinar la relación  $k_q/k_f$  representando  $1/I_f$  en función de la concentración de agente que produce la extinción. Demostrar además que si se mide la velocidad de desaparición de la fluorescencia se puede obtener  $k_q$ .

(29.16 Problemas. Capítulo 29. Atkins. Fisicoquímica. 3ª ed.)

**RESPUESTA**

El esquema está determinado por:



la velocidad de desaparición de  $[M^*]$  es:

$$d[M^*]/dt = k_a[M] - k_q[M^*][Q] - k_f[M^*] = 0$$

despejando:  $k_a[M] = [M^*](k_q[Q] + k_f) = 0$

sustituyendo por  $I_a$  e  $I_f$ :  $I_a = I_f(k_q[Q] + k_f)$

y reordenando en la forma:

$$\frac{1}{I_f} = \frac{1}{I_a} \left\{ 1 + \frac{k_q[Q]}{k_f} \right\}$$

La representación de  $1/I_f$  en función de la concentración del agente que produce la extinción  $[Q]$ , da una línea recta de cuya pendiente se puede obtener  $k_q$ , si se dispone de los valores de  $k_f + k_c$ , hallados por otros métodos.

Estudios recientes se han enfocado a la detección de nitroaromáticos como señal potencial de explosivos, especialmente en la búsqueda de tierras minadas. Esto se hace por medio de polielectrolitos que son sensibles a los vapores de nitrobenzono, dinitrotolueno y trinitrotolueno con la técnica de desactivación fluorescente.

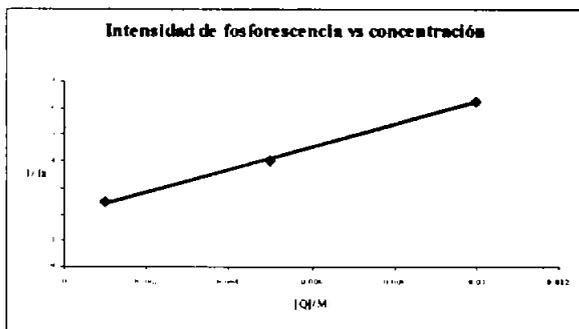
6.- Cuando se ilumina benzofenona con luz ultravioleta, se excita a un estado de singulete. Este singulete cambia rápidamente a un triplete que emite fosforescencia. La trietilamina ejerce un efecto de extinción sobre el triplete. En un experimento realizado en metanol como disolvente, la intensidad de fosforescencia varió con la concentración de amina como se indica más adelante. Un experimento de fotólisis de destello mostró también que el tiempo de vida media de la fluorescencia en ausencia de extinción fue de  $2.9 \times 10^{-7}$  s. Cual es el valor de  $k_q$ ?

$[Q]/M$	$I_f$ (u. arbitr)
0.001	0.41
0.005	0.25
0.010	0.16

(29.17 Problemas. Capítulo 29. Atkins. Físicoquímica. 3ª ed.)

#### RESPUESTA

Es necesario realizar regresión lineal de la gráfica  $1/I_f$  vs  $[Q]$  para encontrar la relación con la ecuación Stern Volmer.



Al graficar  $1/I_r$  vs  $[Q]$  obtenemos una línea recta, cuya regresión lineal proporciona la ecuación:

$$y = 425.49x + 1.95$$

si la comparamos con la ecuación Stern-Volmer:

$$\frac{1}{I_r} = \frac{k_q [Q]}{k_f I_a} + \frac{1}{I_a}$$

se obtiene  $I_a = 0.5128$  y  $\frac{k_q}{k_f} = 218.17$

tomando en cuenta que la ecuación cinética de primer orden es

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad \text{al integrarla y hacerla logarítmica resulta} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K}$$

por lo que podemos obtener K:

$$K = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.6931}{2.9 \times 10^{-7} \text{ s}} = 2.39 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

$$k_q = k_f 218.174$$

$k_q$  (218.174)(2.39x10<sup>6</sup>) consecuentemente

$$k_q = 5.21 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Mediante la fotólisis de destello es posible observar directamente los intermediarios formados por una reacción fotoquímica y estudiar sus reacciones.

**7.- Obtener una expresión para la velocidad de desaparición de una especie A en una reacción fotoquímica cuyo mecanismo es:**

- a) iniciación  $A \rightarrow 2R^\cdot$  luz de intensidad  $I$  ( $k_i$ )  
 b) propagación  $A + R^\cdot \rightarrow R^\cdot + B$  coeficiente de velocidad  $k_p$   
 c) terminación  $R^\cdot + R^\cdot \rightarrow R_2$  coeficiente de velocidad  $k_t$ .

A partir de aquí demostrar que las medidas de velocidad sólo pueden dar una combinación de  $k_p$  y  $k_t$  si se alcanza un estado estacionario. La última posibilidad es el fundamento del método del sector rotatorio para el estudio de reacciones fotoquímicas.

(29.18 Problemas. Capítulo 29. Atkins. Físicoquímica. 3ª ed.)

**RESPUESTA**

Las ecuaciones de velocidad son.

$$\frac{d[A]}{dt} = -I_a + k_p [R^\cdot][A] \quad \text{y} \quad \frac{d[R^\cdot]}{dt} = I_a - k_t [R^\cdot]^2$$

en el estado estacionario:

$$[R^\cdot] = \left\{ \frac{I_a}{k_t} \right\}^{1/2} \quad \text{sustituyendo}$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = I_a + \left\{ \frac{k_p^2 I_a}{k_t} \right\}^{1/2} [A]$$

Por tanto, la relación de constantes de velocidad,  $\frac{k_p}{k_t}$ , se puede determinar midiendo el rendimiento cuántico y la velocidad de formación.

**8.-** El yoduro de hidrógeno experimenta descomposición formando  $H_2 + I_2$  cuando se irradia con una longitud de onda igual a 207 nm. Se observa que cuando absorbe 1 J de energía se descomponen 440  $\mu g$  de HI. ¿Cuántas moléculas son descompuestas por 1 fotón de radiación de esta longitud de onda?

(10.17 Problemas. Capítulo 10. Laidler. Físicoquímica. 2ª ed.)

RESPUESTA

$$440 \mu g \text{ HI} = 3.44 \times 10^{-6} \text{ mol HI} = 2.07 \times 10^{18} \text{ moléculas}$$

$$\frac{2.07 \times 10^{18} \text{ moléculas}}{(6.623 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})} = 1.0407 \times 10^{18} \text{ fotones}$$

$$\Phi = \frac{2.07 \times 10^{18} \text{ moléculas}}{1.407 \times 10^{18} \text{ fotones}} = 1.99 \approx 2$$

Durante muchos años se ha considerado que esta reacción y su inversa eran reacciones elementales bimoleculares. Ahora se sabe que la reacción ocurre en varios pasos y se han propuesto mecanismos que concuerdan con la ley de velocidad.

**9.-** La radiación ultravioleta fotoliza el  $O_3$  en  $O_2$  y  $O$ . Determinar la velocidad a la que se consume el ozono por una radiación de 305 nm en una capa de la estratosfera de 1 km de grosor. El rendimiento cuántico es de 0.94 a 220 K, la concentración alrededor de  $8 \times 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$ , el coeficiente de absorción molar de  $260 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  y el flujo de la radiación de 305 nm es de alrededor de  $1 \times 10^{14} \text{ fotones cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

(26.20 Problemas adicionales. Capítulo 26. Atkins. Química Física. 6ª ed.)

RESPUESTA

El rendimiento cuántico está dado por:

$$\Phi = \frac{\text{moléculas destruidas}}{\text{fotones absorbidos}} = 1.99 \approx 2$$

$$\text{por lo que; \# moléculas destruidas} = (0.94) (1 \times 10^{14} \text{ fotones cm}^{-2} \text{ s}^{-1})$$

$$= 9.4 \times 10^{13} \text{ moléculas cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

que equivale a  $1.56 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , según el número de Avogadro.

La velocidad a la que se descompone es

$$1.56 \times 10^{10} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \times \frac{260 \text{ l}}{\text{mol cm}} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ l}} \times \frac{8 \times 10^{-9} \text{ mol}}{\text{l}} = 3.24 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

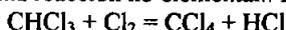
El ozono absorbe radiación ultravioleta en una zona del espectro electromagnético que es lo suficientemente energética como para romper el ADN en organismos biológicos y que no es absorbida por ningún otro constituyente atmosférico abundante. (Atkins, Físicoquímica, 6ª ed. 1999. p. 528).

**10.- Se encontró que la cloración fotoquímica del cloroformo en fase gas seguía la ley de velocidad  $d[\text{CCl}_4]/dt = k_{1/2}[\text{Cl}_2]^{1/2}I_a^{1/2}$ . Diseñar un mecanismo que conduzca a esta ley de velocidad cuando la presión del cloro es muy elevada.**

(29.19 Problemas. Capítulo 29. Atkins, Físicoquímica. 3ª ed.)

### RESPUESTA

El orden indica que se trata de una reacción no elemental. La reacción total es



Es recomendable comenzar diseñando mecanismos con pocos pasos, si es posible de dos, si la ecuación de velocidad no es satisfactoria, se consideran modelos de más etapas.

También es importante tener en cuenta los tipos de radicales libres que se forman; que en este caso son:



pues se ha probado experimentalmente su existencia.

### MECANISMO 1:

Probando con un intermediario solamente, que forme dos etapas. Por ser una reacción fotoquímica, la primer etapa será la fotólisis del cloro:



siendo  $I_a$  la velocidad de la primer reacción. Las ecuaciones de velocidad son:

$$\frac{d[\text{CCl}_4]}{dt} = k_2[\text{Cl}\cdot]^2[\text{CHCl}_3] \quad \text{y} \quad \frac{d[\text{Cl}\cdot]}{dt} = I_a - k_2[\text{Cl}\cdot]^2[\text{CHCl}_3]$$

despejando y sustituyendo se obtiene

$$\frac{d[\text{CCl}_4]}{dt} = I_a$$

Se observa que el mecanismo propuesto no es correcto, ya que aquí no depende de la concentración de  $\text{Cl}_2$ . Es necesario introducir  $[\text{Cl}_2]$  en algún paso, por lo que en el siguiente mecanismo se realizará esto, además de agregar el paso de terminación de radicales:

### MECANISMO 2:



con las velocidades

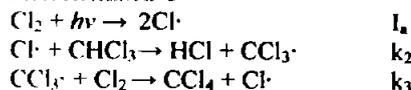
$$\frac{d[\text{CCl}_4]}{dt} = k_2[\text{Cl}\cdot]^2[\text{CHCl}_3] \quad \text{y} \quad \frac{d[\text{Cl}\cdot]}{dt} = -I_a + k_3[\text{Cl}\cdot]^2[\text{CHCl}_3] + k_3[\text{Cl}\cdot]^2$$

despejando y sustituyendo :

$$\frac{d[CCl_3]}{dt} = k_2 \left\{ \frac{I_a}{k_2[CHCl_3] + k_3} \right\}^{1/2} [CHCl_3] \text{ desde este momento se nota que el mecanismo}$$

no es correcto, ya que tampoco aparece  $[Cl_2]$  en la velocidad. Será necesario introducir el radical  $CCl_3\cdot$  en un paso:

#### MECANISMO 3



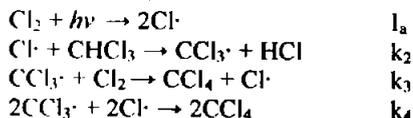
$$\begin{aligned} \frac{d[CCl_4]}{dt} &= k_2 [CCl_3\cdot] [Cl_2] \\ \frac{d[CCl_3\cdot]}{dt} &= k_2 [Cl\cdot] [CHCl_3] - k_3 [CCl_3\cdot] [Cl_2] \\ \frac{d[Cl\cdot]}{dt} &= I_a - k_2 [Cl\cdot] [CHCl_3] + k_3 [CCl_3\cdot] [Cl_2] - k_4 [Cl\cdot]^2 \end{aligned}$$

despejando y sustituyendo:

$$\frac{d[CCl_4]}{dt} = k_2 \left( \frac{I_a}{k_4} \right)^{1/2} [CHCl_3]$$

Este mecanismo tampoco corresponde a la cinética.

#### MECANISMO 4



$$\begin{aligned} \frac{d[CCl_4]}{dt} &= k_3 [CCl_3\cdot] [Cl_2] + k_4 [CCl_3\cdot]^2 [Cl\cdot]^2 \\ \frac{d[CCl_3\cdot]}{dt} &= k_2 [Cl\cdot] [CHCl_3] - k_3 [CCl_3\cdot] [Cl_2] - k_4 [CCl_3\cdot]^2 [Cl\cdot]^2 \\ \frac{d[Cl\cdot]}{dt} &= I_a - k_2 [Cl\cdot] [CHCl_3] + k_3 [CCl_3\cdot] [Cl_2] - k_4 [CCl_3\cdot]^2 [Cl\cdot]^2 \end{aligned}$$

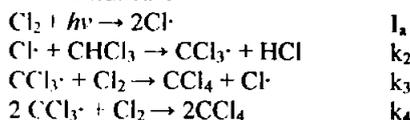
Se obtiene una ecuación cuadrática, que al resolverla da como resultado

$$[CCl_3\cdot] = \frac{I_a}{4k_3[Cl_2]} + \sqrt{\left( \frac{I_a}{4k_3[Cl_2]} \right)^2 + \frac{k_2[CHCl_3]}{k_3[Cl_2]} \left( \frac{I_a}{2k_4} \right)^{1/2}}$$

$$\text{si } [Cl_2] \gg k_2 \quad [CCl_3\cdot] = \frac{I_a}{2k_3[Cl_2]}; \quad \frac{d[CCl_4]}{dt} = \frac{I_a}{2} + \frac{k_4 I_a^2}{4k_3}$$

Este mecanismo no corresponde a la ecuación de velocidad dada.

## MECANISMO 5



$$\frac{d[\text{CCl}_4]}{dt} = k_3[\text{CCl}_3\cdot][\text{Cl}_2] + k_4[\text{CCl}_3\cdot]^2[\text{Cl}_2]$$

$$\frac{d[\text{CCl}_3\cdot]}{dt} = k_2[\text{Cl}\cdot][\text{CHCl}_3] - k_3[\text{CCl}_3\cdot][\text{Cl}_2] - k_4[\text{CCl}_3\cdot]^2[\text{Cl}_2]$$

$$\frac{d[\text{Cl}\cdot]}{dt} = I_a - k_2[\text{Cl}\cdot][\text{CHCl}_3] + k_3[\text{CCl}_3\cdot][\text{Cl}_2]$$

despejando y sustituyendo

$$\frac{d[\text{CCl}_4]}{dt} = k_3 \left( \frac{I_a}{k_4} \right)^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} + I_a \quad \text{si } [\text{Cl}_2] \gg I_a$$

$$\frac{d[\text{CCl}_4]}{dt} = k_3 \left( \frac{I_a}{k_4} \right)^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

Que es la cinética que estábamos buscando. Sin embargo, pueden existir otros mecanismos que concuerden con la misma ecuación de velocidad, como ocurre en muchos casos. Cuando esto sucede, se estudian otros parámetros con métodos experimentales más específicos.

**II.-** Cuando una reacción está siendo conducida por absorción de luz no son aplicables las consideraciones de equilibrio convencionales. Entonces, las concentraciones de estado estacionario de productos y reactivos puede diferir significativamente de los valores de equilibrio; este estado se conoce como estado fotoestacionario.

Por ejemplo, supóngase que la reacción  $A \rightarrow B$  es conducida por absorción de luz y que su velocidad es  $I_a$ , pero la reacción inversa  $B \rightarrow A$  es de segundo orden bimolecular con una velocidad  $k[B]^2$ .

¿Cuál es la concentración de B en estado fotoestacionario? ¿Porqué difiere el estado fotoestacionario del estado de equilibrio?

(29.30 Problemas. Capítulo 29. Atkins, Físicoquímica. 3ª ed.)

## RESPUESTA

La velocidad de [B] es:  $\frac{d[B]}{dt} = I_a - k_2[B]^2 = 0$

y la concentración de B está dada por:  $[B] = \left\{ \frac{I_a}{k_2} \right\}^{1/2}$

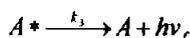
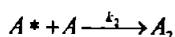
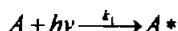
Que es la ecuación de estado fotoestacionario, si la comparamos con la expresión que comúnmente se usa para el equilibrio;

$$[B] = k_1[A],$$

observamos que en el estado fotoestacionario,  $[B]$  es independiente de  $[A]$ , lo que no sucede en el estado de equilibrio.

Esto se debe a que la absorción de la luz mediante un reactivo, puede aumentar la velocidad de la reacción directa, sin influir directamente sobre la reacción inversa y esto perturba al equilibrio.

**12.-** Cuando se disuelve antraceno en benceno y se expone a luz ultravioleta, el antraceno se dimeriza. En disoluciones concentradas, la dimerización ocurre con un elevado rendimiento cuántico (y poca fluorescencia) pero en disoluciones diluidas, la fluorescencia desactiva las moléculas excitadas y la dimerización transcurre con un bajo rendimiento cuántico. Calcular el rendimiento cuántico como una función de la concentración, basando la deducción en la secuencia:



y justificar las observaciones.

(29.21 Problemas. Capítulo 29. Atkins. Físicoquímica. 3ª ed.)

RESPUESTA

La velocidad de formación del dímero es  $\frac{d[A_2]}{dt} = k_2[A^*][A]$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = I_a - k_2[A^*][A] - k_f[A^*] = 0$$

$$[A^*] = \frac{I_a}{k_2[A] + k_f} \quad \text{sustituyendo:} \quad \frac{d[A_2]}{dt} = \frac{k_2[A]I_a}{k_2[A] + k_f}$$

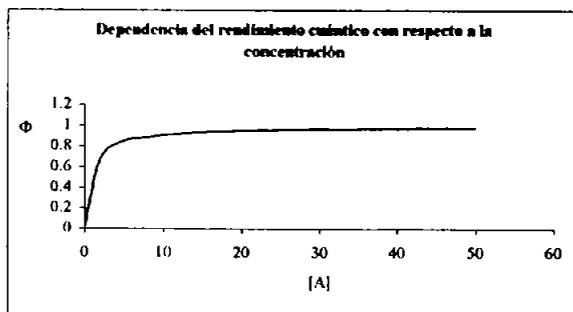
y tenemos que el rendimiento cuántico es

$$\Phi = \frac{\text{Número de moles formados}}{\text{Número de fotones absorbidos}}$$

Por lo que podemos expresar el rendimiento cuántico como una función de la concentración;

$$\Phi = \frac{dx/dt}{I_a} = \frac{k_2[A]I_a}{I_a(k_2[A] + k_f)} \quad \text{y que queda} \quad \Phi = \frac{k_2[A]}{k_2[A] + k_f}$$

Lo que gráficamente proporciona la forma



En la gráfica es posible observar que las altas concentraciones de A producen el máximo rendimiento cuántico, mientras que las concentraciones pequeñas lo hacen dependiente de forma proporcional a la concentración de A.

13.- Cuando se irradia vapor de agua con un haz de electrones de alta energía, aparecen varios iones como  $H^+$  y  $O^-$ . Calcular las energías mínimas necesarias para la formación de estos iones, empleando los siguientes datos termoquímicos:



¿Son consistentes los resultados obtenidos con los potenciales experimentales de 19.5 e para  $H^+$  y 7.5 eV para  $O^-$ ?

(10.22 Problemas. Capítulo 10. Laidler, Fisicoquímica. 2ª ed.)

RESPUESTA

Para  $H^+$ :



Para  $OH^-$ :



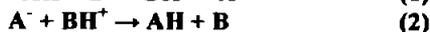
Puesto que  $1 \text{ eV} = 96.48 \text{ kJ/mol}$ , los potenciales son

$$H^+ = 18.76 \text{ eV} \quad O^- = 7.39 \text{ eV}$$

Si son consistentes los resultados.

## 4.3 REACCIONES CATALIZADAS

1.- La reacción de condensación de la acetona,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , en disolución acuosa es catalizada por bases, B, que reaccionan reversiblemente con la acetona para formar el carbanión  $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^-$ . Luego, el carbanión reacciona con una molécula de acetona para formar el producto. Una versión simplificada del mecanismo se puede escribir



donde AH es la acetona, y  $\text{A}^-$ , el carbanión. Utilizar el método de estado estacionario para obtener la concentración de carbanión y deducir la ecuación de velocidad para la formación de producto.

(A29.7 Problemas Introdutorios. Capítulo 29. Atkins, Fisicoquímica. 3ª ed.)

RESPUESTA

Representando al producto como P;  $\frac{d[P]}{dt} = k_3[A^-][A]$

y la velocidad de formación de  $\text{A}^-$  es:

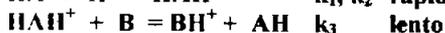
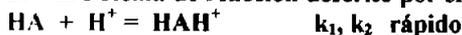
$$\frac{d[A^-]}{dt} = -k_3[A^-][A] - k_2[A^-][\text{BH}^+] + k_1[\text{AH}][\text{B}] = 0$$

de donde se obtiene

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [A][\text{AH}][\text{B}]}{k_3 [A^-] + k_2 [\text{BH}^+]}$$

El producto de esta reacción es la alcohol dicetona. Muchas condensaciones similares en Química Orgánica se llevan a cabo de esta manera, como la de Claisen, Michael y aldólicas. Laidler, Kinetics..., p. 217).

2.- El sistema de reacción descrito por el siguiente mecanismo:



Indica una catálisis ácida general. Obtener la ecuación de velocidad y demostrar que se puede hacer independiente del término específico  $[\text{H}^+]$  (pH)

(A29.8 Problemas Introdutorios. Capítulo 29. Atkins, Fisicoquímica. 3ª ed.)

RESPUESTA

Dado que la primer reacción es rápida, la velocidad queda expresada sólo por la segunda reacción:

$$\frac{d[\text{AH}]}{dt} = k_3[\text{HAH}^+][\text{B}] \quad \text{y sabemos que } K_{\text{eq}} = \frac{[\text{HAH}^+]}{[\text{HA}][\text{H}^+]}$$

$$\text{de donde } [\text{HAH}^+] = K_{\text{eq}}[\text{HA}][\text{H}^+]$$

$$\text{sustituyendo } \frac{d[AH]}{dt} = k_3 K_{eq} [HA][H^+][B]$$

El producto  $BH^+$  es un ácido; cuya concentración de acidez es:

$$K_A = \frac{[BH^+]}{[B][H^+]} \quad \text{de donde } [H^+] = \frac{k_A [BH^+]}{[B]}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad se obtiene la ecuación:

$$\frac{d[AH]}{dt} = K_{eq} k_A k_3 [HA][BH^+]$$

la cual es independiente del pH.

Los ejemplos para este caso son las reacciones de adición del grupo carbonilo (aldehidos y cetonas) con reactivos como la hidracina, hidroxilamina y semicarbazida, aunque existen otros pasos intermedios. (Ibidem).

**3.-** El pKa del  $NH_3$  es 4.74 a 25°C. A 25°C, la constante de velocidad para la reacción entre  $NH_4^+$  y  $OH^-$  para formar  $NH_3$  acuoso es  $4.0 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$ . Calcular la constante de velocidad para la ionización del  $NH_3$  acuoso. ¿Qué tiempo de relajación se observaría si se aplicase un salto de temperatura a una disolución de 0.15 M de  $NH_3(ac)$  a 25°C?

(A29.9 Problemas Introdutorios. Capítulo 29. Atkins, Físicoquímica. 3ª ed.)

**RESPUESTA**

La reacción de equilibrio está dada por:



si el pKa es 4.74, entonces  $k_1 = 10^{-4.74} M$

$$\begin{aligned} \text{si } K_{eq} &= k_2/k_1, \\ k_2 &= 7.27 \times 10^5 s^{-1} \end{aligned}$$

$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_2} \quad \text{para el caso de este equilibrio: } \tau = \frac{1}{k_1 + k_2 \{ [NH_3] + [H_2O] \}}$$

sustituyendo:

$$\tau = \frac{1}{10^{-4.74} M + 7.27 \times 10^5 s^{-1} \{ 0.15 M \} + [55.5 M]} = 2.469 \times 10^{-8} s$$

$$\tau = 24.69 \text{ ns}$$

**4.-** Una reacción autocatalítica  $A \rightarrow P$  tiene una ley de velocidad  $d[P]/dt = k[A]^2[P]$ .

Resolver la ley de velocidad para las concentraciones iniciales  $[A]_0$  y  $[P]_0$ .

(29.22 Problemas. Capítulo 29. Atkins. Físicoquímica. 3ª ed.)

**RESPUESTA**

Las concentraciones se pueden expresar como

$$[A] = [A]_0 - x$$

$$[P] = [P]_0 + x$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k([A]_0 - x)^2([P]_0 + x)$$

$$\int \frac{dx}{([A]_0 - x)^2([P]_0 + x)} = \int k dt$$

resolviendo por fracciones parciales se obtiene

$$\int \frac{dx}{([A]_0 + [P]_0)([A]_0 - x)^2} + \frac{dx}{([A]_0 + [P]_0)^2([A]_0 - x)} + \frac{dx}{([A]_0 + [P]_0)^2([P]_0 + x)} = \int k dt$$

Al integrar el resultado es:

$$-\frac{1}{([A]_0 + [P]_0)([A]_0 - x)} + \frac{1}{([A]_0 + [P]_0)^2} \ln c \frac{([P]_0 + x)}{([A]_0 - x)} = kt$$

Ahora es preciso calcular la constante  $c$  haciendo  $x = 0$ ,  $t = 0$ .

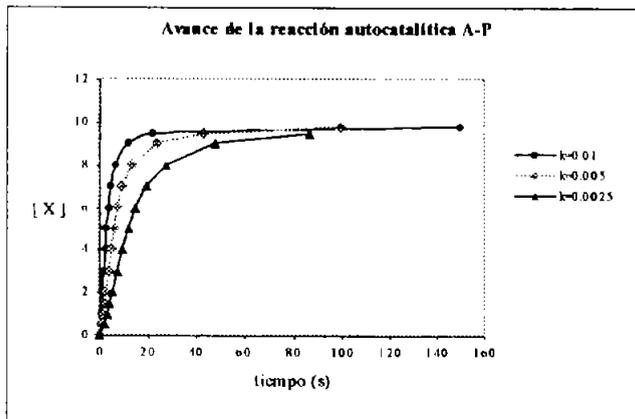
$$c = \frac{[A]_0}{[P]_0} e^{\frac{[A]_0[P]_0}{[A]_0}}, \text{ sustituyendo y reordenando}$$

$$-\frac{x}{[A]_0([A]_0 + [P]_0)([A]_0 - x)} + \frac{1}{([A]_0 + [P]_0)^2} \ln \frac{[A]_0([P]_0 + x)}{[P]_0([A]_0 - x)} = kt$$

Lo siguiente es graficar  $x$  contra  $t$ , es decir, la fracción de concentración en función del tiempo.

Se le asignan valores para  $A_0 = 10$  y  $P_0 = 1$ , que se refieren a la concentración inicial, en proporción.

Variando los valores de las constantes  $k$  como se indica en la figura.



## Problema 4

Al inicio hay poca cantidad de  $[P]$ , y una gran cantidad de  $[A]$ . Puesto que la velocidad depende de  $[A]^2$  es lógico que desde el inicio la reacción sea rápida y sólo al final, cuando ya ha desaparecido  $[A]$  y se ha formado la mayor parte de  $[P]$ , la reacción es lenta.

**5.- Otra reacción con la misma estequiometría tiene la ley de velocidad  $d[P]/dt = k[A][P]^2$ . Integrar la ley de velocidad para las concentraciones iniciales  $[A]_0$  y  $[P]_0$ .**

(29.23 Problemas. Capítulo 29. Atkins, Físicoquímica. 3ª ed.)

## RESPUESTA

Las concentraciones se pueden expresar como

$$[A] = [A]_0 - x$$

$$[P] = [P]_0 + x$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k([A]_0 - x)([P]_0 + x)^2$$

$$\int \frac{dx}{([A]_0 - x)([P]_0 + x)^2} = \int k dt$$

resolviendo por fracciones parciales y sustituyendo en la integral

$$\int \frac{dx}{([A]_0 + [P]_0)([A]_0 - x)} + \frac{dx}{([A]_0 + [P]_0)([P]_0 + x)^2} + \frac{dx}{([A]_0 + [P]_0)^2([P]_0 + x)} = \int k dt$$

Al integrar el resultado es:

$$\frac{1}{([A]_0 + [P]_0)([P]_0 + x)} + \frac{1}{([A]_0 + [P]_0)^2} \ln c \frac{([P]_0 + x)}{([A]_0 - x)} = kt$$

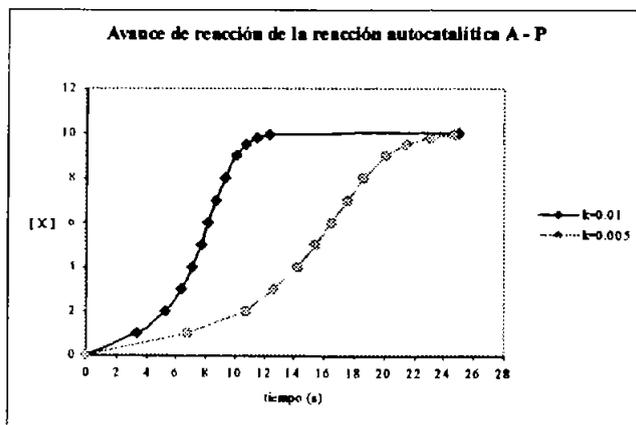
Haciendo  $x = 0, t = 0$ , se calcula la constante  $c$ :

$$c = \frac{[A]_0}{[P]_0} e^{\frac{[A]_0([P]_0)}{[P]_0^2}}, \text{ sustituyendo y reordenando}$$

$$\frac{1}{([A]_0 + [P]_0)([A]_0 - x)} + \frac{1}{([A]_0 + [P]_0)^2} \ln \frac{[A]_0([P]_0 + x)}{[P]_0([A]_0 - x)} = kt$$

Lo siguiente es graficar  $x$  contra  $t$ , es decir, la fracción de concentración en función del tiempo. Se le asignan valores para  $A_0 = 10$  y  $P_0 = 1$ , que se refieren a la concentración inicial, (proporción).

Variando los valores de las constantes  $k$  como se indica:



Problema 5

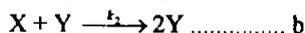
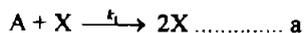
Puesto que la velocidad depende de  $[P]^2$  al inicio la reacción es lenta, pero en cuanto existe una cantidad mayor de  $[P]$ , la velocidad aumenta, y al final de la reacción la velocidad disminuye, hasta que ya ha desaparecido  $[A]$  y se ha formado casi todo  $[P]$ .

**6.- Escribir un programa para la integración de las ecuaciones de Lotka-Volterra y prepararlas para representar la concentración de Y en función de la de X. Estudiar las consecuencias de variar las concentraciones de partida para la integración.**

(29.25 Problemas. Capítulo 29. Atkins, Físicoquímica. 3ª ed.)

### RESPUESTA

El mecanismo de Lotka Volterra



Conduce a las ecuaciones de velocidad

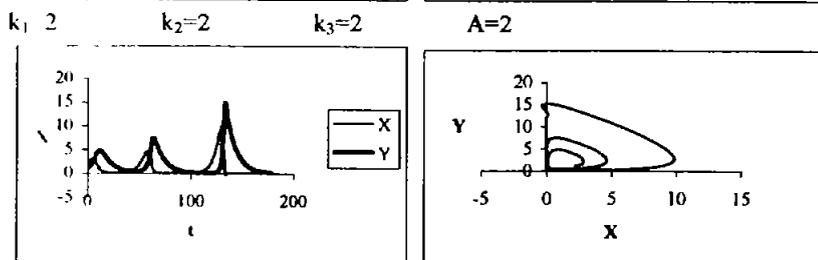
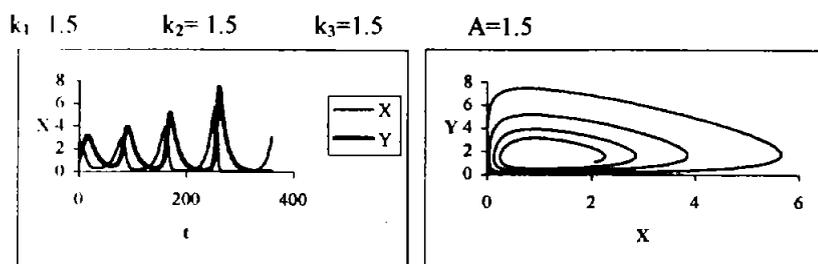
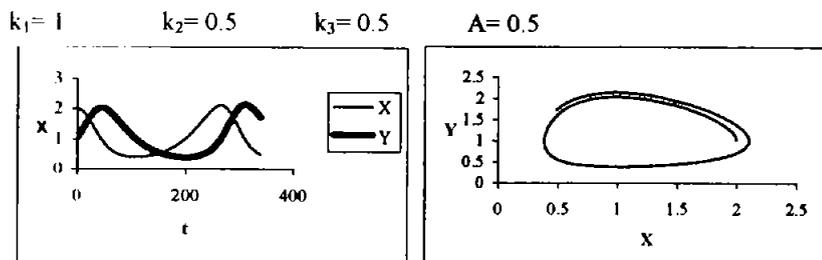
$$\frac{dX}{dt} = k_1 AX - k_2 XY$$

$$\frac{dY}{dt} = k_2 XY - k_3 Y$$

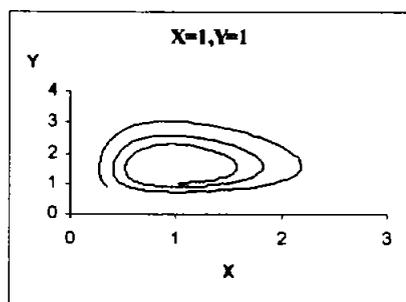
En este sistema del tipo depredador presa, A y Y compiten por X en las etapas autocatalíticas 1 y 2. Las ecuaciones se resuelven numéricamente por medio del programa LOTKA VOLTERRA (ver Anexo), el cual es similar al programa empleado para la resolución del Fosgeno. En este sistema además de las constantes y la concentración de A, se utilizan concentraciones iniciales para X y Y, debido a que son reactivos y productos al mismo tiempo.

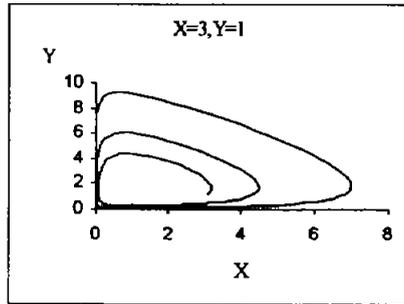
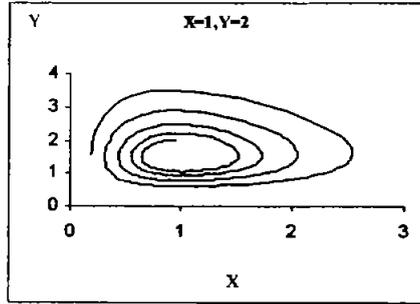
Para diversos valores de  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  y A. Se representa X e Y en función del tiempo así como Y en función de X. Al obtener los resultados, se grafican y se obtienen lo siguiente:

Para  $X = 2$  y  $Y = 1$



Para otros valores de  $X$  e  $Y$  iniciales, el comportamiento es similar, y estas coordenadas son el punto de partida de la oscilación:





7.- Identificar las condiciones (las concentraciones de X e Y) correspondientes al estado estacionario de las ecuaciones de Lotka-Volterra (el punto correspondiente al centro de las órbitas dibujadas en el problema 6).  
(29.26 Problemas. Capítulo 29. Atkins. Físicoquímica. 3ª ed.)

RESPUESTA

En el estado estacionario  $\frac{dX}{dt} = k_1AX - k_2XY = 0$

$$X(k_1A - k_2Y) = 0 \quad \text{aquí } X = 0; \quad Y = \frac{k_1A}{k_2}$$

de manera semejante,

$$\frac{dY}{dt} = k_2XY - k_3Y = 0$$

$$Y(k_2X - k_3) = 0 \quad \text{aquí } Y = 0; \quad X = \frac{k_3}{k_2}$$

Por lo que el punto correspondiente al centro de las órbitas o del ciclo límite es  $\left(\frac{k_3}{k_2}, \frac{k_1A}{k_2}\right)$

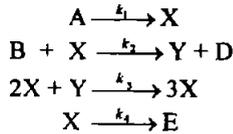
lo cual podemos corroborar de forma numérica en las gráficas del problema 6, al sustituir los valores de  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  y A. El resultado es precisamente el centro para cada caso.

8.- Integrar numéricamente las ecuaciones del bruselador con una adaptación del programa de computadora diseñada para el problema 6 y representar [Y] en función de [X] para una selección de concentraciones iniciales de X e Y. La solución debe demostrar la existencia de un ciclo límite.

(29.27 Problemas. Capítulo 29. Atkins. Fisicoquímica. 3ª ed.)

**RESPUESTA**

Las reacciones del bruselador son las siguientes:



Lo cual proporciona las ecuaciones de velocidad:

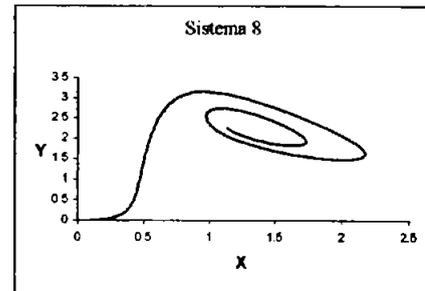
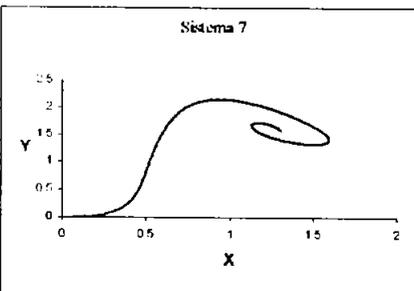
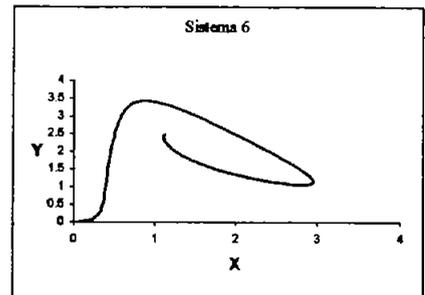
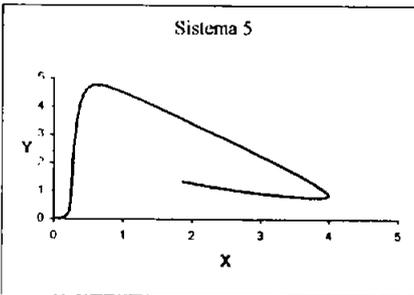
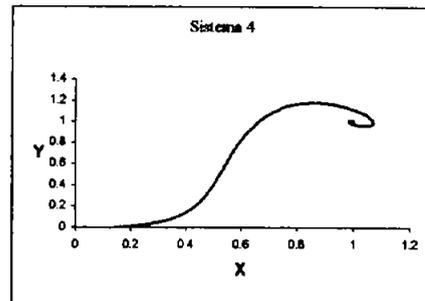
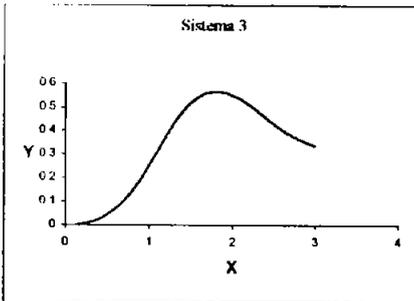
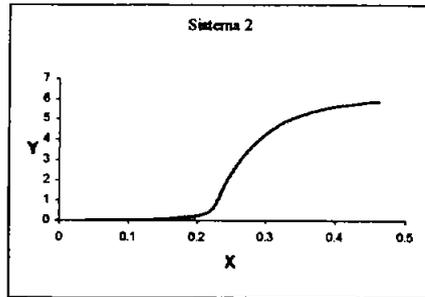
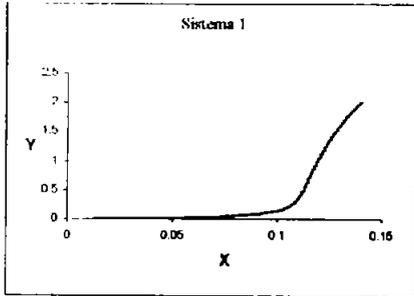
$$\frac{dX}{dt} = k_1 A - k_2 B X + k_3 X^2 Y - k_4 X$$

$$\frac{dY}{dt} = k_2 B X - k_3 X^2 Y$$

Se logró la integración por medio del programa "BRUSELADOR" (Ver el Anexo). Se hicieron combinaciones de valores para las constantes y las concentraciones iniciales, como sigue:

SISTEMA 1	SISTEMA 2	SISTEMA 3	SISTEMA 4	SISTEMA 5
$k_1 = 0.5$	$k_1 = 0.5$	$k_1 = 1$	$k_1 = 3$	$k_1 = 1$
$k_2 = 1$	$k_2 = 1$	$k_2 = 1$	$k_2 = 3$	$k_2 = 1$
$k_3 = 2$	$k_3 = 2$	$k_3 = 1$	$k_3 = 3$	$k_3 = 1$
$k_4 = 0.3$	$k_4 = 0.3$	$k_4 = 1$	$k_4 = 3$	$k_4 = 1$
$a = 0.5$	$a = 1$	$a = 3$	$a = 1$	$a = 1$
$b = 2$	$b = 0.5$	$b = 1$	$b = 1$	$b = 3$
	SISTEMA 6	SISTEMA 7	SISTEMA 8	
	$k_1 = 1.5$	$k_1 = 1.5$	$k_1 = 2$	
	$k_2 = 1$	$k_2 = 1$	$k_2 = 2$	
	$k_3 = 1$	$k_3 = 1$	$k_3 = 1$	
	$k_4 = 1$	$k_4 = 1.2$	$k_4 = 1.5$	
	$a = 1$	$a = 1$	$a = 1$	
	$b = 3$	$b = 1$	$b = 3$	

Las gráficas se muestran a continuación:



Para las gráficas 1, 2 y 3, 4 las concentraciones de X y Y permanecen constantes a un tiempo determinado (ahí se quedan).

En las gráficas 5, 6, 7 y 8, la concentración se aproxima a una trayectoria cerrada, produciéndose un ciclo límite.

Es posible observar que pequeños cambios en los valores iniciales provocan comportamientos muy diferentes.

9.- Muchos procesos biológicos y bioquímicos incluyen etapas autocatalíticas. En el modelo SIR para la propagación y descenso de las enfermedades infecciosas, la población se divide en tres clases; los susceptibles, S, que pueden enfermar, los infecciosos I, que están enfermos y pueden contagiar y la clase eliminada, R, que han enfermado y se han recuperado, los que han muerto y los que son inmunes o están aislados, el mecanismo para este modelo implica las siguientes ecuaciones de velocidad:

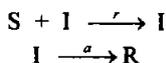
$$\frac{dS}{dt} = -rSI \quad \frac{dI}{dt} = rSI - aI \quad \frac{dR}{dt} = aI$$

¿Cuáles son las etapas autocatalíticas de este mecanismo? Hallar las condiciones para las que la relación  $a/r$  implica que la enfermedad se va a extender (una epidemia) o va a desaparecer. Demostrar que este sistema implica una población constante,  $N = S + I + R$ , lo que significa que las escalas de tiempo de nacimientos, muertes por otras causas o migración se suponen grandes comparadas con la de la propagación de la enfermedad.

(26.18 Problemas numéricos. Capítulo 26. Atkins, Química Física. 6ª ed.)

#### RESPUESTA

En este sistema  $a$  y  $r$  representan las constantes de velocidad. El mecanismo propuesto es:



Este concuerda con las ecuaciones de velocidad y se observa que la primer etapa es autocatalítica, si los infectados I aparece y desaparecen rápidamente:

En un momento dado, el sistema se compone de  $S(t)$  personas susceptibles.

Si  $N = S(t) + I(t) + R(t)$  y  $N$  es constante, por lo que al inicio  $S_0 = N$  y  $R_0 = 0$ .

La velocidad de cambio del número de individuos infectados está determinada por una ecuación de conservación:

$$\frac{dI}{dt} = \frac{\text{Velocidad a la que se infectan}}{\text{individuos susceptibles}} = \frac{\text{Velocidad a la que se eliminan los individuos}}{\text{susceptibles}}$$

La ecuación diferencial que define las trayectorias en el plano fase SI es:

$$\frac{dI}{dS} = \frac{rSI - aI}{-rSI} = -1 + \frac{a}{r} \frac{1}{S}$$

que al integrar se obtiene

$$I(t) = -S(t) + \frac{a}{r} \ln S(t) \Bigg]_{S_0}^S$$

la cual proporciona órbitas en el plano de  $S$ . A partir de esta ecuación,  $I(t)$  tiene un máximo que se presenta en  $S = \frac{a}{r}$ , por lo que si  $S < \frac{a}{r}$ , el número de infecciones disminuye a cero y la enfermedad se extingue. Si  $S > \frac{a}{r}$ , el número de infecciones se incrementa a un máximo, produciendo una epidemia.

**10.- Las siguientes velocidades se obtuvieron para una reacción catalizada por enzimas a diversas concentraciones de sustrato.**

$10^3 [S]/\text{mol dm}^3$	Velocidad $v$ unidades arbitrarias
0.4	2.41
0.6	3.33
1.0	4.78
1.5	6.17
2.0	7.41
3.0	8.70
4.0	9.52
5.0	10.5
10.0	12.5

**Graficar**

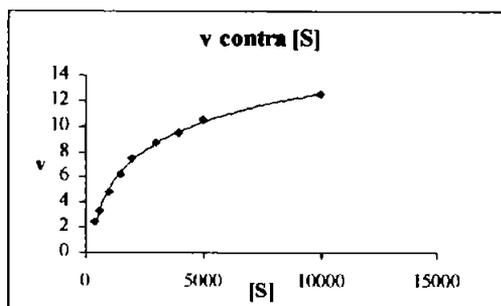
**a)  $v$  contra  $[S]$ ; b)  $1/v$  contra  $1/[S]$  y c)  $v/[S]$  contra  $v$ , y a partir de cada gráfica estimar la constante de Michaelis Menten.**

**¿Qué gráfica parece dar el valor más confiable?**

(10.34 Problemas. Capítulo 10. Laidler. Físicoquímica. 2ª ed.)

**RESPUESTA**

a)

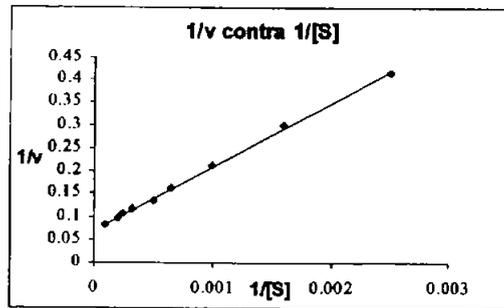


Problema 10 a)

Según la ecuación original de Michaelis Menten  $v = \frac{V_m[S]}{K_m + [S]}$ , aproximando en la curva se tiene:

$V_m = 13.5$   $v = 6.75$ ; y de aquí que  $[S] = K_m = 1.8 \text{ mmol dm}^{-3}$

b)



Problema 10 b)

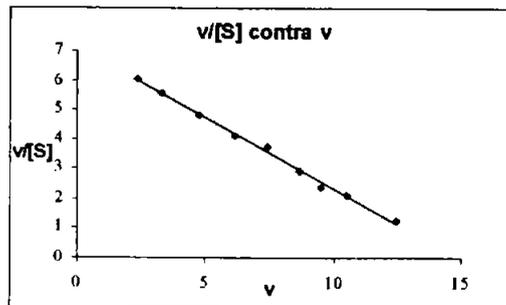
Se realiza regresión lineal, obteniéndose una recta con ecuación

$$\frac{1}{v} = 0.067946 + 140.56 \frac{1}{[S]} \quad (r = 0.9995)$$

de acuerdo a la ecuación  $\frac{1}{v} = \frac{1}{V_m} + \frac{K_m}{V_m} \frac{1}{[S]}$  es posible calcular

$V_m = 14.71$  y  $K_m = 2.067 \text{ mmol dm}^{-3}$

c)



Problema 10 c)

de cuya regresión lineal resulta la línea recta

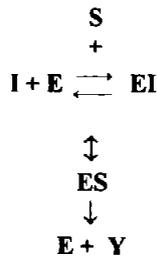
$$\frac{v}{[S]} = 7.039 \times 10^{-3} - 4.781 \times 10^{-4} v \quad (r = 0.9939)$$

y a partir de la ecuación  $\frac{v}{[S]} = \frac{V_m}{K_m} - \frac{1}{K_m} v$  se obtiene

$V_m = 14.8632$ ,  $[S] = K_m = 2.08 \text{ mmol dm}^{-3}$

La primer gráfica no es muy confiable porque es insuficiente la cantidad de puntos y con ellos se obtiene una  $K_m$  aproximada. Las gráficas 2 y 3 tienen mejores resultados ya que la  $V_m$  y  $K_m$  se obtienen de forma cuantitativa, siendo la gráfica c) la que arroja un mejor índice de correlación, y se consigue una  $K_m = 2.07 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Además se debe agregar que ésta gráfica (Lineaver Burkner) es la más utilizada por graficar las variables de forma independiente en cada abscisa. (Price, Principios y Problemas.... p. 186).

**11.- Cuando se agrega el inhibidor I a un sistema enzimático de un solo sustrato, en ocasiones se produce el siguiente mecanismo:**



Éste recibe el nombre de mecanismo competitivo, ya que S e I compiten por los sitios de la enzima.

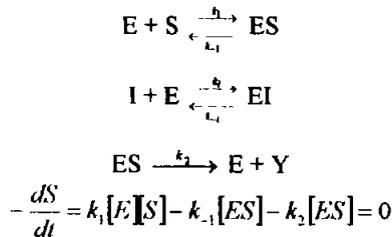
- Suponer que el sustrato y el inhibidor están presentes con un considerable exceso respecto a la enzima, aplicar el tratamiento de estado estable y obtener la ecuación de velocidad.
- Obtener una expresión para el grado de inhibición definido como:

$$\varepsilon = \frac{v_0 - v}{v_0}$$

donde  $v$  es la velocidad en presencia del inhibidor y  $v_0$  es la velocidad en su ausencia. (10-40 Problemas. Capítulo 10. Laidler, Físicoquímica. 2ª ed.)

**RESPUESTA**

Rescribiendo:



despejando  $[E]$ ;

$$[E] = \frac{[ES](k_{-1} + k_2)}{k_1[S]} \quad \text{por definición } K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad \therefore$$

$$[E] = \frac{[ES]K_m}{[S]} \dots \dots \dots (1)$$

Si  $E_0 = E + ES + EI$

Introduciendo  $K_{EI}$ :

$$E_0 = [ES] + [E] \left\{ 1 + \frac{[I]}{K_{EI}} \right\}$$

Sustituyendo la ecuación (1) en esta expresión y despejando ES:

$$[ES] = \frac{E_0}{1 + \frac{K_m}{[S]} \left\{ 1 + \frac{I}{K_{EI}} \right\}}$$

Sabiendo que  $v = k_2[ES]$  y la velocidad limitante es  $V = k_2[E_0]$ :

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{V} + \frac{K_m}{V[S]} \left\{ 1 + \frac{I}{K_{EI}} \right\}$$

Aquí podemos observar que la ordenada al origen es la misma que la de una reacción no inhibida (Velocidad limitante).

b) De los inversos se tiene que

$$\frac{1}{v_0} = \frac{V[S]}{[S] + K_m \left\{ 1 + \frac{I}{K_{EI}} \right\}} \quad \text{y} \quad v = \frac{V[S]}{[S] + K_m}$$

sustituyendo en la ecuación de  $\epsilon$  y desarrollando la ecuación se obtiene

$$\epsilon = -\frac{K_m I}{K_{EI} \left\{ [S] + K_m \right\}}$$

por lo que el grado de inhibición depende de  $K_{EI}$ .

Una sustancia extraña puede interaccionar fuertemente con una enzima, formando un enlace covalente próximo al centro activo y destruyendo la actividad de la enzima. Por ejemplo, el fluorofosfato de diisopropilo (insecticida de alto poder) ataca la acetilcolinesterasa y la inactiva. Dado que la acetilcolina es un importante neurotransmisor, la eliminación de esta enzima causa una seria disfunción en los mamíferos.

## 4.4 TÉCNICAS DE MEDICIÓN

1.- El sistema en equilibrio  $A = B + C$  a  $25^\circ\text{C}$  se somete a un salto de temperatura que aumenta ligeramente las concentraciones de B y C. El tiempo de relajación medido es de  $3.0 \mu\text{s}$ . La constante de equilibrio para el sistema a  $25^\circ\text{C}$  es  $2.0 \times 10^{-16}$  y las concentraciones de equilibrio de B y C a  $25^\circ\text{C}$  son ambas de  $2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ . Calcular los valores numéricos de las constantes de velocidad para las etapas directa e inversa.

(A29.10 Problemas Introdutorios. Capítulo 29. Atkins, Físicoquímica. 3ª ed.)

RESPUESTA

$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_2 \{ [B] + [C] \}} \quad \text{sustituyendo; } 3 \times 10^{-6} \text{ s} = \frac{1}{k_1 + k_2 \{ 2 \times 10^{-4} \text{ M} + [2 \times 10^{-4} \text{ M}] \}}$$

$$\text{despejando; } k_1 + k_2(4 \times 10^{-4}) = 3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{sabemos que } K_{\text{eq}} = \frac{k_1}{k_2} = 2 \times 10^{-16}, \quad k_2 = \frac{k_1}{2 \times 10^{-16}}$$

sustituyendo

$$k_1 + \frac{k_1}{2 \times 10^{-16} \text{ M}} (4 \times 10^{-4} \text{ M}) = 3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{despejando se obtiene: } k_1 = 1.66 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{y despejando } k_2: \quad k_2 = \frac{1.66 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}}{2 \times 10^{-16} \text{ M}}$$

$$k_2 = 8.33 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

2.- Los estudios de reacciones de combustión dependen del conocimiento de las concentraciones de átomos de hidrógeno y de radicales hidroxilo. Las mediciones hechas sobre un sistema de flujo utilizando REE para la detección de radicales proporcionaron información sobre las reacciones.



Calcular y representar las curvas que dan las concentraciones de O, O<sub>2</sub> y OH en función del tiempo en el intervalo de 0 a 10 ns, utilizando concentraciones iniciales de hidrógeno atómico y NO<sub>2</sub> de  $4.5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3}$  y  $5.6 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3}$ , respectivamente.

(29.29 Problemas. Capítulo 29. Atkins. Físicoquímica. 3ª ed.)

RESPUESTA

Las reacciones proporcionan las siguientes leyes de velocidad:

$$\frac{d[OH\cdot]}{dt} = k[H][NO_2] - k'[OH\cdot]^2 - k''[O\cdot][OH\cdot] = 0$$

$$\frac{d[O\cdot]}{dt} = k'[OH\cdot]^2 - k''[O\cdot][OH\cdot] = 0$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k''[O\cdot][OH\cdot] = 0$$

Las constantes se homogeneizan en las siguientes unidades:

$$[H] = .45 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[NO_2] = .56 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$k = 2.9 \times 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ ns}^{-1}$$

$$k' = .155 \times 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ ns}^{-1}$$

$$k'' = 1.1 \times 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ ns}^{-1}$$

Se resolvió el sistema de ecuaciones por medio del programa COMBUSTIÓN (Ver en Anexo). Se utilizó la nomenclatura:

$$[OH\cdot] = X$$

$$k = k_1$$

$$[H] = A$$

$$[O\cdot] = Y$$

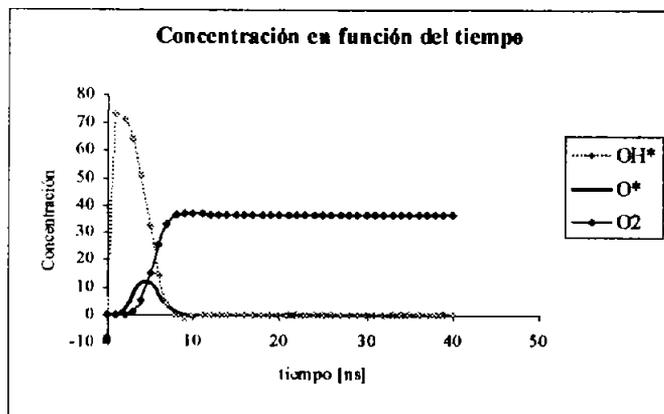
$$k' = k_2$$

$$[NO_2] = B$$

$$[O_2] = Z$$

$$k'' = k_3$$

Con las constantes que se nos proporcionaron se obtuvo la siguiente gráfica:



Problema 2

En donde se observa que en el intervalo de 0 a 10 nanosegundos ha ocurrido ya lo más importante: los intermediarios  $O\cdot$  y  $OH\cdot$  se formaron y desaparecieron rápidamente y el producto  $O_2$  se ha formado en su totalidad.

Los radicales hidrógeno son importantes para sostener las reacciones de combustión. Por ello, si se introducen compuestos químicos capaces de capturar radicales

hidrógeno, una flama puede extinguirse, como en el caso de los retardantes de flamas. (Scott. Op cit. p. 410).

3.- En un estudio de flujo de reacción entre átomos de oxígeno y cloro, a elevadas presiones de cloro, las representaciones de  $\ln [O]_0/[O]$  en función de distancias a lo largo del tubo de flujo, donde  $[O]_0$  es la concentración de oxígeno a presión de cloro cero, dieron líneas rectas. Tomando la velocidad de flujo como  $6.6 \text{ m s}^{-1}$  y los datos que se dan a continuación, obtener el coeficiente de velocidad para la reacción  $O + Cl_2 \rightarrow ClO + Cl$ .

Distancia (cm)	$\ln [O]_0/[O]$
0	0.27
2	0.31
4	0.34
6	0.38
8	0.45
10	0.46
12	0.5
14	0.55
16	0.56
18	0.6

$$[O]_0 = 3.3 \times 10^{-8} \text{ M},$$

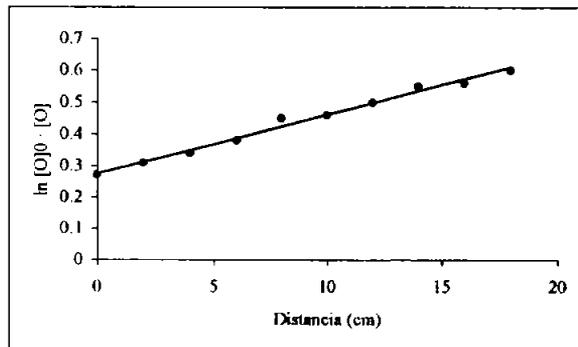
$$[Cl_2] = 2.54 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$p = 1.7 \text{ Torr}$$

(29-30 Problemas. Capítulo 29. Atkins. Físicoquímica. 3ª ed.)

**RESPUESTA**

Al graficar se obtiene



Problema 3

Al realizar regresión lineal se obtiene la ecuación de una línea recta:

$$Y = 0.2745 + 0.0186X$$

La pendiente proporciona la relación  $m = k/v$ , se obtiene  $k$ ;

$$k = (0.0186 \text{ cm}^{-1})(660 \text{ cm s}^{-1})$$

$$k = 12.276 \text{ s}^{-1}$$

Ahora bien, sabemos que

$$K = k/[Cl_2]$$

Sustituyendo:

$$K = 12.276 \text{ s}^{-1}/2.54 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$K = 4.83 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

**4.- Demostrar que la reacción  $A = B + C$ , directa de primer orden, inversa de segundo orden, se relaja exponencialmente para pequeños desplazamientos con respecto al equilibrio. Obtener una expresión para el tiempo de relajación en función de  $k_1$  y  $k_2$ .**  
(29.31 Problemas. Capítulo 29. Atkins. Fisicoquímica. 3ª ed.)

**RESPUESTA**

La velocidad de cambio está dada por:

$$v_f = k_1 [A]$$

$$v_r = k_2 [B][C]$$

y la velocidad de la reacción :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 [A] + k_2 [B][C]$$

en el equilibrio,  $d[A]/dt$  sigue siendo cero, por lo que la relación es

$$k_1 [A]_{eq} = k_2 [B]_{eq} [C]_{eq}$$

Sustituyendo las concentraciones de cambio en la velocidad de A:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 \{ [A]_{eq} + x \} + k_2 \{ [B]_{eq} - x \} \{ [C]_{eq} - x \}$$

al desarrollar y sustituir la igualdad de equilibrio:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 x - k_2 x^2 + k_2 x [B]_{eq} + k_2 x [C]_{eq}$$

puesto que  $\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt}$ , la solución de la ecuación diferencial es:

$$\frac{1}{\tau} = k_1 + k_2 \{ [B]_{eq} + [C]_{eq} \}$$

**5.- En un experimento de fotólisis de destello o flash se produjo un radical  $R$  durante la irradiación que duró  $3 \mu\text{s}$  y la subsiguiente recombinación de dicho radical  $2R \rightarrow R_2$ , fue seguida observando el descenso de la absorbancia del radical con el tiempo:**

t (s)	A
0	0.75
10	0.58
15	0.51
20	0.47
25	0.41

30	0.38
40	0.32
50	0.28
75	0.20
100	0.17

El camino óptico a través de la célula fue de 50 cm y el coeficiente de absorción para el radical es  $5 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$ . Determinar la constante de velocidad para la reacción de recombinación de radicales.

(2.2 Problemas. Capítulo 2. Ureña, Cinética Química)

RESPUESTA

Suponiendo que la reacción es de segundo orden, la ecuación de velocidad es

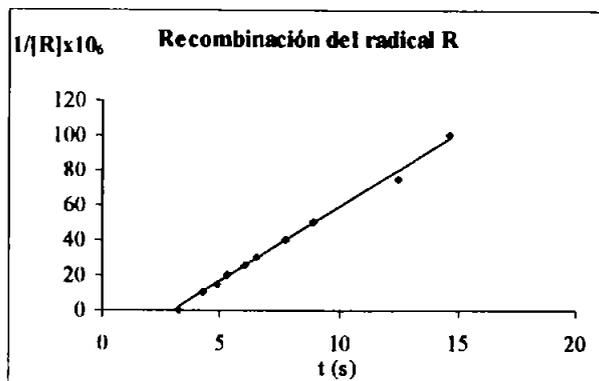
$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = k[R\cdot]^2 \quad \text{y cuya forma integrada es:} \quad \frac{1}{[R\cdot]} = \frac{1}{[R\cdot]_0} + 2kt$$

Sabemos que la absorbancia viene dada por  $A = \epsilon lc$ , en donde  $c = [R\cdot]$ , por lo que

$$[R\cdot] = \frac{A}{(50\text{cm})(5 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1})} = \frac{A}{2.5 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ l}}$$

Se obtiene de esta manera cada  $[R\cdot]$  para cada  $A$ , y se grafica  $t$  vs  $1/[R\cdot]$ :

T (s)	$1/[R\cdot] \times 10^6$
0	3.33
10	4.31
15	4.9
20	5.32
25	6.1
30	6.57
40	7.81
50	8.9
75	12.5
100	14.7



Problema 5

De aquí, se obtiene por regresión lineal  $k = 5.89 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$  (la pendiente), según la ecuación integrada.

6.- Deducir para la reacción  $A + B = X$  (constantes  $k_1$  y  $k_2$ ) la ecuación de relajación y la expresión del tiempo de relajación en función de las constantes de velocidad directa e inversa y de las concentraciones en equilibrio de A y B. Aplicar a los siguientes datos experimentales:

$10^3 \tau$ (s)	$(A)_e \cdot 10^6$ (mol cm <sup>-3</sup> )	$(B)_e \cdot 10^6$ (mol cm <sup>-3</sup> )
7.06	10.5	15.46
5.77	20.4	15.65
4.49	35.7	15.88
6.36	16.4	14.6
5.25	15.8	25.6

(2.3 Problemas. Capítulo 2. Urefia. Cinética Química)

RESPUESTA

La ecuación de velocidad es  $-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[X]$

$\int \frac{d[A]}{k_1[A][B] - k_2[X]} = \int dt$  que al integrar, se obtiene:

$$\frac{1}{\tau} = -k_1[A] + [B] + k_2[X]$$

de aquí que necesitamos los valores siguientes

$[A] + [B] \text{ mol cm}^{-3}$	$1/\tau \text{ s}^{-1}$
$25.96 \times 10^7$	$1.416 \times 10^{-4}$
$36.05 \times 10^7$	$1.733 \times 10^{-4}$
$51.58 \times 10^7$	$2.227 \times 10^{-4}$
$31.00 \times 10^7$	$1.572 \times 10^{-4}$
$41.40 \times 10^7$	$1.904 \times 10^{-4}$

Por regresión lineal se obtiene la ecuación de línea recta

$$1/\tau = 3.171 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \{[A]+[B]\} + 5.908 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

7.- La reacción  $A \rightarrow B$  sigue una cinética de primer orden. Cuando se estudia en un reactor de flujo lineal de longitud 30 cm a un velocidad lineal de flujo de  $10 \text{ cm s}^{-1}$  el rendimiento del producto muestra que se ha producido una descomposición del 1%. Determinar la constante de reacción.

(2.5 Problemas. Capítulo 2. Ureña. Cinética Química)

*RESPUESTA*

Para el estado estacionario, la velocidad es  $v = d/t$ , por lo que  $t = 30 \text{ cm}/10 \text{ cm s}^{-1}$ ,

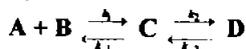
$$t = 3 \text{ s}$$

la concentración de A es  $[A] = [A]_0 e^{-kt}$  para una reacción de primer orden. Despejando k:

$$k = -\frac{1}{t} \ln \frac{[A]}{[A]_0} \text{ y sustituyendo } k = -\frac{1}{3} \ln \frac{99}{100}$$

$$k = 3.35 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

8.- En la secuencia de reacciones,



Es posible que las etapas 2 y -2 sean tan rápidas que las especies C y D se encuentren en un equilibrio efectivo. Deducir la expresión del tiempo de relajación en función de las constantes  $k_1$  y  $k_{-1}$ , la constante de equilibrio  $K_2$  y las concentraciones de equilibrio de A y B.

(10.3 Problemas. Capítulo 10. Logan. Fundamentos ...)

*RESPUESTA*

Para el primer equilibrio:  $\frac{1}{\tau_1} = k_1(a+b) + k_{-1}$  con  $K_1 = k_1/k_{-1}$

Para el segundo equilibrio:  $\frac{1}{\tau_2} = k_2 + k_{-2}$  con  $K_2 = k_2/k_{-2}$

La relajación rápida modifica los valores de [C] y [D] cuando se satisface la constante  $K_2$ . Si las concentraciones de equilibrio son a, b, c y d, respectivamente, después de la etapa de relajación 2, las concentraciones reales son: (a-x), (b-x), (c-y) y (d+z). Cuando se ha alcanzado el segundo equilibrio tenemos que:

$$K_1 \frac{(d+z)}{(c-y)} = \frac{d}{c}; \quad K_2 = 1 + \frac{z}{d} = 1 - \frac{y}{c}; \quad z = -K_2 y$$

Por estequiometría:  $z = x + y$ , y al igualar  $z$  se obtiene  $x + y = -K_2 y$ , resultando

$$x = -y(K_2 + 1)$$

En el proceso de relajación lento están las especies A y B, por lo que se deriva con respecto a x.

$$-\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-x) - k_{-1}(c-y)$$

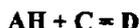
Se desarrolla la ecuación. El término  $x^2$  se hace despreciable y  $k_1 ab = k_{-1}c$ , por lo que

$$\frac{dx}{dt} = x \left\{ k_1(a+b) + \frac{k_{-1}}{K_2+1} \right\}$$

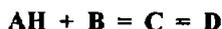
esto proporciona el tiempo de relajación:

$$\frac{1}{\tau_1} = k_1(K_2+1)(a+b) + k_{-1}$$

9.- Cuando se añade el éster etílico de la fenoltetrabromofenofaleína a una disolución de una piridina sustituida en clorobenceno aparece una banda de absorción a 560 nm, atribuible al producto de la reacción de transferencia protónica. Determinaciones cuidadosas pusieron de manifiesto que el sistema no se ajusta al esquema simple,



Sino al esquema



Donde C representa un complejo por enlace de hidrógeno entre el fenol y la base.

Los estudios cinéticos, realizados utilizando un aparato de salto de temperatura con microondas, demostraron que este sistema tiene solamente un único tiempo de relajación y que el inverso de  $\tau$  varía linealmente con la suma de las concentraciones de equilibrio de AH y B. Suponiendo que una de las dos etapas, o bien la etapa 1 o la etapa 2, es demasiado rápida para ser detectada en los experimentos, razonar el posible significado de la pendiente y la ordenada en el origen de estos gráficos.

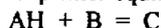
(10.4 Problemas. Capítulo 10. Logan. Fundamentos ...)

RESPUESTA

Si  $\tau^{-1}$  varía linealmente con respecto a la suma de AH y B, esta línea corresponde al tiempo de relajación para una reacción de segundo orden:

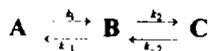
$$\tau^{-1} = k_1(a+b) + k_{-1}$$

que en este caso estaríamos hablando del primer equilibrio:



El segundo equilibrio es el que no se alcanza a medir por ser demasiado rápido. La pendiente corresponde por lo tanto a  $k_1$  y la ordenada al origen a  $k_{-1}$ .

10.- Sabiendo que la etapa 1 es mucho más rápida que la 2, obtener los dos tiempos de relajación del sistema,



En función de las constantes de velocidad y las concentraciones de equilibrio de A, B y C.

$$\text{Etapa 1} = \frac{1}{\tau_1} = k_1 + k_{-1} \quad \text{Etapa 2} = \frac{1}{\tau_2} = k_2 + k_{-2}$$

(10.6 Problemas. Capítulo 10. Logan. Fundamentos ...)

## RESPUESTA

En el equilibrio las concentraciones son:  $(a-x)$ ,  $(b-y)$  y  $(c+z)$ . Si la etapa 1 es más rápida que la 2:

$$K_1 = \frac{(b-y)}{(a-x)} = \frac{b}{a}; \quad y = K_1 x \quad \text{si } z = x + y; \quad y = \frac{zK_1}{1+K_1}$$

El proceso de relajación lento implica a  $c$ , por lo que se derivará con respecto a  $z$ ;

$$\frac{dz}{dt} = k_2(b-y) - k_{-2}(c+z) \quad \text{haciendo } k_2 b = k_{-2} c \text{ y desarrollando la ecuación se obtiene}$$

el tiempo de relajación:

$$\frac{1}{\tau} = k_2 K_1 + k_{-2}(1 + K_1)$$

Por lo que en este caso,  $\tau$  no depende de las concentraciones de las especies, pues ambos equilibrios son de primer orden.

## CONCLUSIONES

El estudio de la cinética de las reacciones químicas desde el punto de vista fenomenológico, basado en el modelo de Arrhenius para reacciones elementales, es útil para caracterizar la evolución de la concentración de reactivos y productos en reacciones que proceden en una sola etapa. Sin embargo, en sistemas reaccionantes en los que el mecanismo de reacción corresponde a varios pasos en serie o paralelo, el análisis resulta más complejo. Nuevamente, se parte del modelo de Arrhenius y se escriben las ecuaciones diferenciales que definen la ley de velocidad de cada etapa, obteniéndose en la mayoría de los casos, sistemas de ecuaciones diferenciales acopladas no lineales. Es en este punto en donde se utiliza la "aproximación del estado estacionario", una suposición que evita dificultades matemáticas al resolver las ecuaciones. Existe sin embargo, la posibilidad de resolver dichos sistemas de ecuaciones a través de un programa computacional que utilice un método numérico.

Es importante destacar la importancia de las reacciones complejas, ya que la mayoría de las reacciones químicas que se llevan a cabo tanto en la industria como en la naturaleza, ocurren en varias etapas, dando lugar a los sistemas reaccionantes que hemos mencionado.

La fenomenología puede dar lugar a una gran cantidad de tipos de reacciones complejas que por convención se han clasificado como: reacciones en cadena, reacciones fotoquímicas, reacciones catalíticas, reacciones oscilatorias y reacciones rápidas. Algunas reacciones pueden estar inmersas en más de una clasificación, siendo esto un factor para conocer la cinética de las reacciones compuestas.

La resolución numérica de los sistemas de ecuaciones es importante por dos razones:

Una de ellas es evidentemente una información detallada de la evolución de la concentración de los intermediarios con respecto al tiempo, validando así la aproximación del estado estacionario. Esto facilita el estudio de las leyes de velocidad, su relación con los intermediarios y con el mecanismo de reacción.

Otra razón es que permite analizar reacciones oscilantes o sucesos que tienen un comportamiento lejano al equilibrio y que pueden tratarse de forma similar en el aspecto matemático.

Los comentarios al final de algunos problemas ejemplifican que la investigación en el campo de la cinética química tiene muchas aplicaciones, y pone de manifiesto que son tan diversas como las propias reacciones compuestas.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Atkins, P.W. **Fisicoquímica**. 3a ed. Addison Wesley; USA, 1991, 1001 pp.
2. Atkins, P.W. **Química Física**. 6ª ed. Ediciones Omega. S.A.; España, 1999. 102 pp.
3. Berry R.S., et al. **Physical and Chemical Kinetics**. 2a ed. Oxford University Press; USA, 2002. 1064 pp.
4. Castellan, G.W. **Fisicoquímica**. 2ª ed. Addison Wesley; México, 1990. 1057 pp.
5. Edwards C.H., Penney D.E. **Ecuaciones diferenciales elementales**. Prentice Hall ; México, 1993. 774 pp.
6. Espenson James H. **Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms**. 2a ed. Mc Graw Hill ; USA, 1995.
7. Frost Arthur A. Pearson Ralph G. **Kinetics and Mechanism**. 2a ed. Jhon Wiley and Sons; USA, 1961.
8. González de Buitrago, et. al. **Conceptos, técnicas y problemas de Bioquímica Básica**. Alhambra; España, 1982. 432 pp.
9. Gray Peter, Scott Stephen. **Chemical Oscillations and Instabilities**. Clarendon Press Oxford. Great Britain, 1994. 453 pp.
10. Laidler Keith. **Chemical Kinetics**. Mc. Graw Hill; USA, 1965. 566 pp.
11. Laidler Keith, Meiser John. **Fisicoquímica**. 2a ed. CECSA; México, 1998, 987 pp.
12. Latham J.L., Burgess A.E. **Elementos de Cinética de Reacciones**. El Manual Moderno; México, 1980. 196 pp.
13. Levenspiel, Octave. "Ingeniería de las Reacciones Químicas", Ed. Reverté. España, 1986. 638 pp.
14. Levine, Ira. **Fisicoquímica**. 4a ed. Vol. 2, Mc Graw Hill; España, 1996. 1002 pp.
15. Logan S.R. **Fundamentos de Cinética Química**. Addison Wesley; España, 1996. 260 pp.
16. Price N.C., Dwek R.A. **Principios y Problemas de Química Física para Bioquímicos**. Acribia; España, 1981. 269 pp.
17. Ramamurthy Y., Kirk Shanze. **Organic and Inorganic Photochemistry**. Ed. Marcel Dekker, Inc; USA, 1998. 355 pp.
18. Scott Fogle H. **Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas**. Pearson Educación. México, 2001. 968 pp.
19. Seymour R., Carraher Ch. **Química de los Polímeros**. Reverté; España, 1998.
20. Steinfeld Jeffrey. et al **Chemical Kinetics and Dynamics**. Prentice Hall; USA, 1989. 548 pp.
21. Ureña Angel González. **Cinética Química**. E. Síntesis; España. 268 pp.
22. Warneck Peter. **Chemistry of the Natural Atmosphere**. 2<sup>nd</sup> ed. Academic Press; USA, 1999. 927 pp.
23. Weston R.E., Schwarz H. **Cinética Química**. Prentice Hall; España, 1976. 340 pp.
24. Woodbury George. **Physical Chemistry**. Brooks/Cole Publishing Co; USA, 1997. 940 pp.
25. Talanquer, V., Irazoque, G. ¿Qué es auto-organización? II.- Reacciones Oscilantes, *Educación Química*, 2 (4) 166 (1991).
26. Murdoch, I.R. *J. Chem. Edu c.* What is the rating limiting step of a multistep reaction? 1981, 58 (1), 32-36.

## ANEXO

Para resolver los sistemas de ecuaciones acopladas se utilizó el programa presentado en *Talanquer e Irazoque. ¿Qué es auto-organización?...* el cual emplea el método de Euler para la resolución numérica del sistema bruselador. Con ligeras modificaciones y la traducción a otro lenguaje, fue posible resolver dichos sistemas de ecuaciones y presentar gráficamente el comportamiento de las especies. Los casos son:

FOSGENO. Problema 8 de Reacciones en Cadena  
LOTKA VOLTERRA. Problema 6 de Reacciones Catalizadas  
BRUSELADOR. Problema 8 de Reacciones Catalizadas  
COMBUSTIÓN. Problema 2 de Técnicas de Medición.

A continuación se presentan los diagramas de bloques para cada uno de ellos.

## Diagrama de bloques del Algoritmo para la subrutina "FOSGENO"

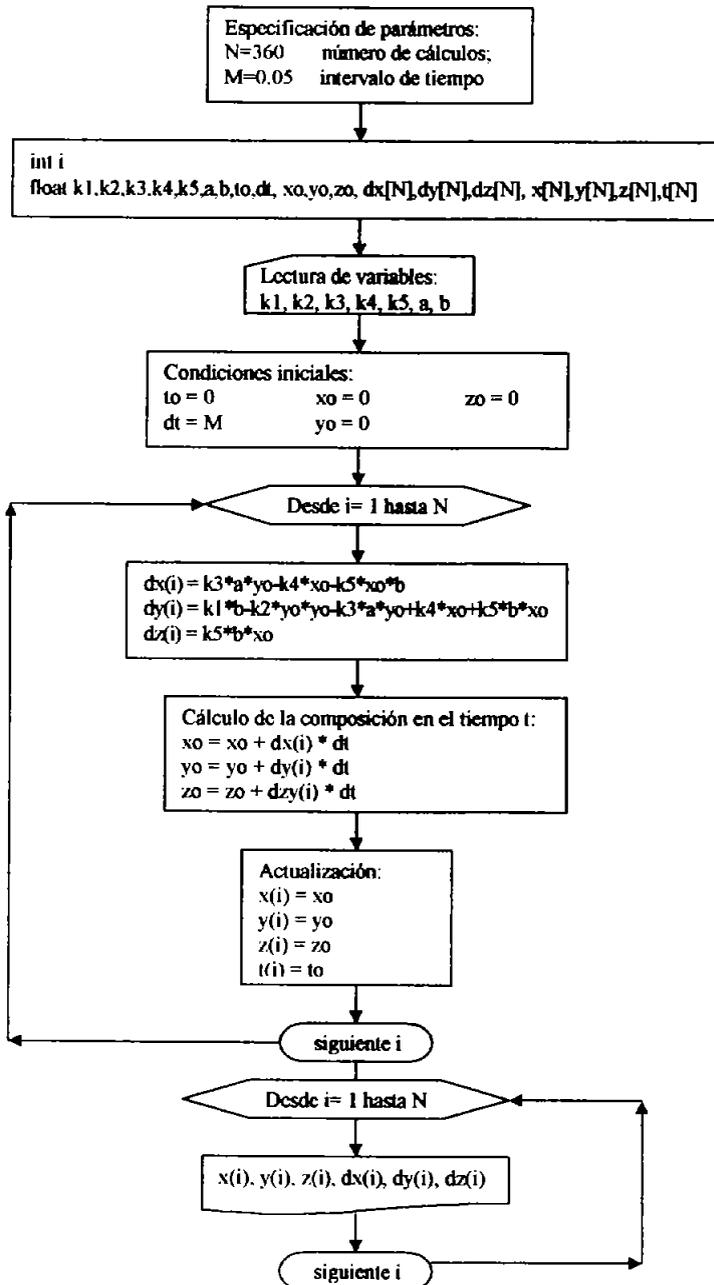


Diagrama de bloques del Algoritmo para la subrutina "LOTKA VOLTERRA"

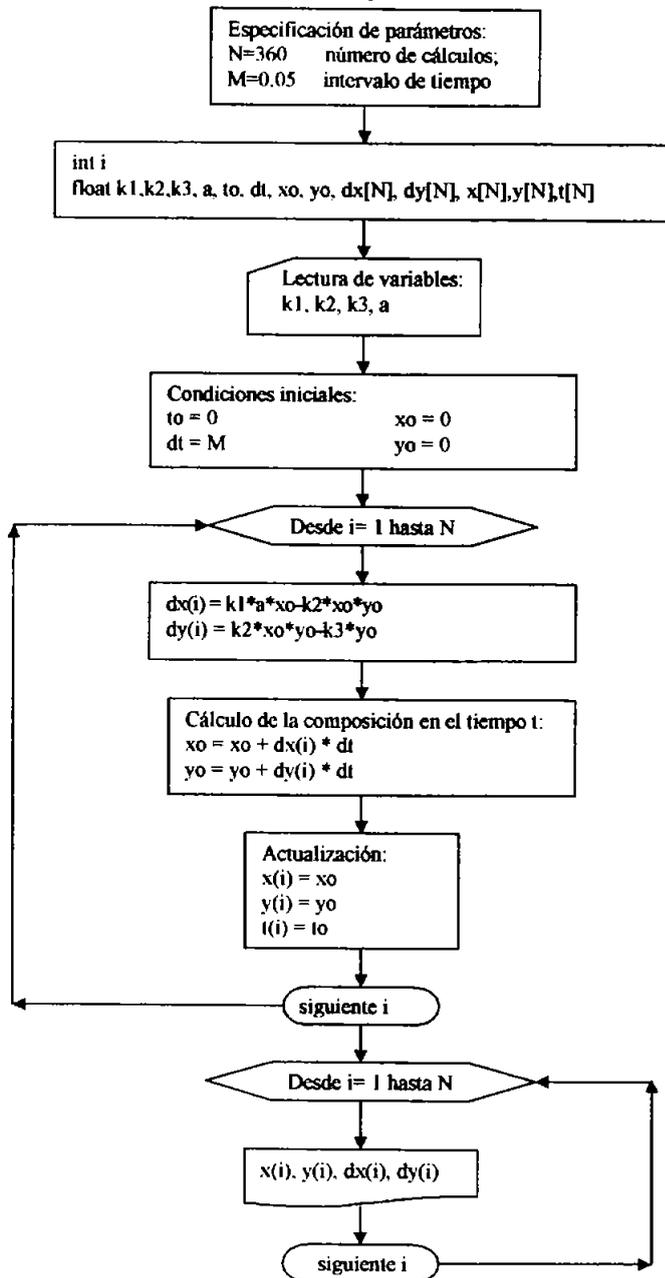


Diagrama de bloques del Algoritmo para la subrutina "BRUSELADOR"

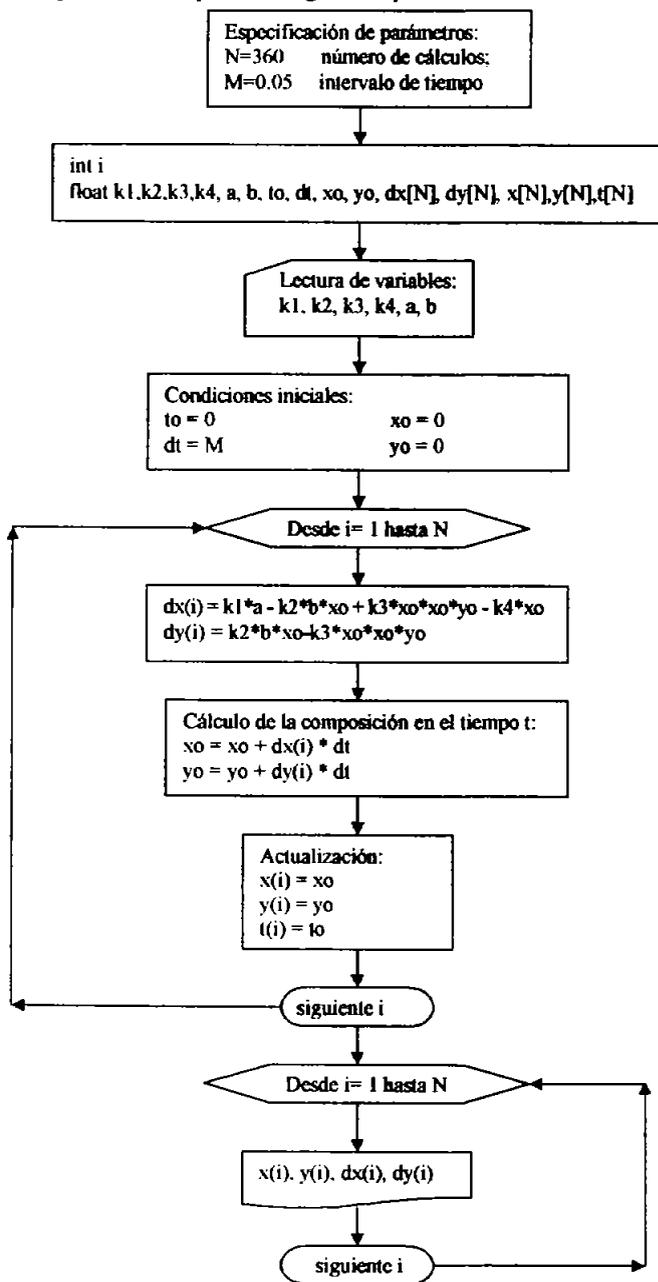


Diagrama de bloques del Algoritmo para la subrutina "COMBUSTION"

