

Capítulo 11.

Reacciones complejas y mecanismos de las reacciones químicas

La presencia de varios agentes reactivos conduce, casi inevitablemente, a que tengan lugar varias reacciones químicas de manera simultánea. En esta lección examinaremos el comportamiento cinético de algunos prototipos muy sencillos de reacciones complejas. De antemano debe quedar claro que son raros los casos en los que se conoce una solución analítica para el conjunto de ecuaciones diferenciales de una colección de reacciones. En la práctica esto no causa un grave problema. Las ecuaciones diferenciales ordinarias de la cinética química pueden resolverse numéricamente mediante métodos robustos, y existen códigos especializados capaces de resolver miles de etapas elementales simultáneas. Además, las aproximaciones del estado estacionario y de la etapa limitante permiten encontrar ecuaciones cinéticas simplificadas de muchos sistemas complejos. Al final, los problemas verdaderamente difíciles consisten en determinar qué procesos tienen lugar y obtener los datos cinéticos precisos de las etapas relevantes. La discusión de algunos ejemplos bien estudiados servirá para ilustrar estas dificultades.

Reacciones elementales y reacciones complejas. Molecularidad. Una **reacción compleja**, o compuesta, ocurre como resultado de la superposición de dos o más etapas más simples. Por ejemplo, en la descomposición de N_2O_5 según la reacción global



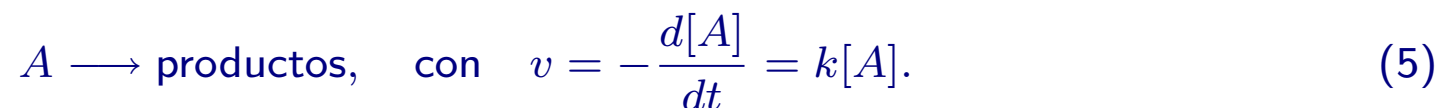
se ha comprobado que se producen las siguientes etapas:



La presencia de los intermedios NO_3 y NO , que no aparecen implicados en la reacción global, es una clara demostración de que estamos ante una reacción compleja. En este caso $(1) = 2(2) + (3) + (4)$, y se dice que los **números estequiométricos** de las etapas 2, 3 y 4 son 2, 1 y 1, respectivamente.

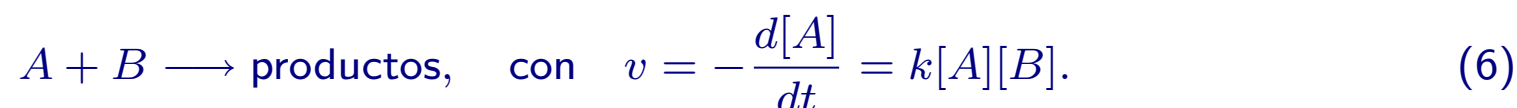
Por el contrario, una **reacción elemental** es aquella que no se puede descomponer en etapas más sencillas. Pero, aparte de esta definición de perogrullo, ¿existe alguna característica que permita distinguir una reacción elemental de otra que no lo sea? La ecuación cinética de una reacción elemental depende de la concentración de todos y cada uno de sus reactivos, y sólo de ellos, y los órdenes parciales coinciden con los coeficientes estequiométricos de cada componente. De hecho, en el caso de reacciones elementales se habla de **molecularidad** y no de orden de la reacción.

Así, una reacción **unimolecular** es de la forma



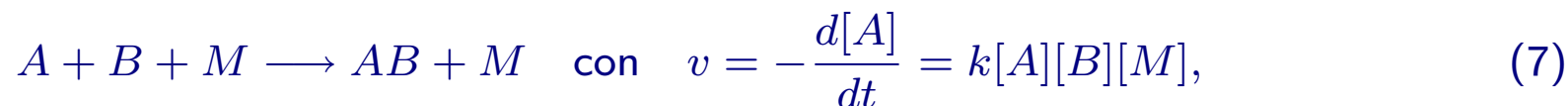
Un ejemplo es la descomposición $\text{N}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$, aunque no hay muchas reacciones químicas que sigan este patrón. La mayoría de las reacciones de orden 1 son realmente reacciones complejas.

Una reacción **bimolecular** prototipo es



Las reacciones bimoleculares son las más comunes de todas las reacciones químicas elementales, debido a que la colisión entre dos moléculas A y B son los sucesos microscópicos dominantes en los procesos reactivos. Un ejemplo de los muchos que podríamos poner es $\text{O} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{OH} + \text{H}$.

La colisión entre tres, cuatro, cinco, etc. moléculas podría dar lugar a reacciones **termoleculares**, **tetramoleculares**, etc. Sin embargo, una colisión que implique la reunión simultánea de más de dos cuerpos es un suceso progresivamente más raro, hasta el punto de que no se conocen reacciones de molecularidad > 3 . Sí que se conocen, en cambio, procesos **termoleculares** del tipo



donde M es un agente que actúa como intermediario en el encuentro y reacción de los reactivos A y B .

La molecularidad es, pues, una característica de las reacciones elementales, pero no una característica única. Algunas reacciones complejas cuentan también con órdenes de reacción que coinciden con los coeficientes estequiométricos de sus reactivos. De hecho, la elementalidad de una reacción no puede demostrarse, sólo puede establecerse que, tras un cuidadoso estudio de su comportamiento, no existe evidencia en contra de su carácter elemental. Además del hecho obvio de que órdenes de reacción y coeficientes estequiométricos difieran, otras evidencias de un mecanismo complejo son la detección de productos intermedios y la influencia de la concentración del disolvente u otros componentes mayoritarios que supuestamente no deberían intervenir.

Al describir y analizar reacciones complejas distinguiremos entre:

- **Reacciones reversibles.** Por ej. $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$.
- **Reacciones consecutivas.** P. ej. $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$.
- **Reacciones paralelas.** P. ej. $A \xrightarrow{k_1} B$ y $A \xrightarrow{k_2} C$.

En la sección siguiente veremos el modo de integrar algunos de los sistemas cinéticos más simples. Nuestro objetivo es examinar los rasgos característicos de los diferentes tipos de situaciones. Veremos también que algunas aproximaciones razonables pueden ayudar en el análisis de los casos más complejos.

Integración de sistemas cinéticos modelo.

Reacciones reversibles de primer orden: El sistema



muestra que A desaparece por la reacción directa, pero se crea en la reacción inversa. Por lo tanto, la ecuación cinética global es

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B]. \quad (9)$$

La variación de concentración de A y B no es independiente, sino que ambas están relacionadas con el grado de avance:

$$\frac{\Delta[A]}{-1} = \frac{\Delta[B]}{+1} = \frac{\xi}{V} = x, \quad (10)$$

de donde

$$[A] = [A]_0 - x, \quad [B] = [B]_0 + x, \quad \frac{d[A]}{dt} = -\frac{dx}{dt}. \quad (11)$$

La ecuación cinética se puede escribir, por lo tanto, en términos de la función $x(t)$:

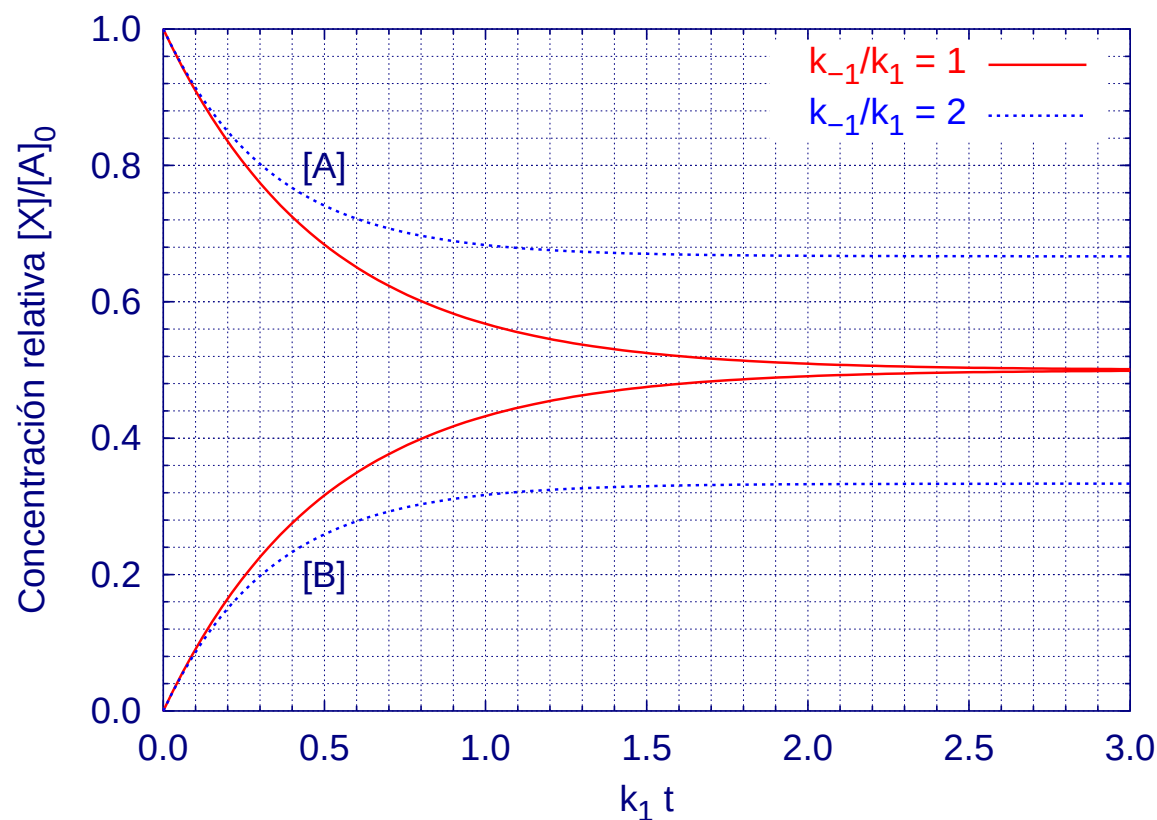
$$\frac{dx}{dt} = \underbrace{(k_1[A]_0 - k_{-1}[B]_0)}_{\alpha} - \underbrace{(k_1 + k_{-1})}_{\beta} x = \alpha + \beta x, \quad (12)$$

que tiene una integral inmediata

$$\frac{1}{\beta} \ln \frac{\alpha + \beta x(t)}{\alpha + \beta x(0)} = t. \quad (13)$$

Pero $x(t = 0) = 0$, y deshaciendo los cambios de variables obtenemos

$$\ln \frac{k_1[A] - k_{-1}[B]}{k_1[A]_0 - k_{-1}[B]_0} = -(k_1 + k_{-1})t. \quad (14)$$



Esta reacción alcanza eventualmente una situación de equilibrio en la que las velocidades las reacciones directa e inversa se igualan y, por lo tanto, las concentraciones de ambos componentes permanecen estables. El cociente k_1/k_{-1} proporciona entonces el valor de la constante de equilibrio $K_c = [B]_{eq}/[A]_{eq}$.

Reacciones consecutivas de primer orden: En el sistema



la concentración de $[A]$ varía como

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \implies [A] = [A]_0 e^{-k_1 t}. \quad (16)$$

Para el componente intermedio tenemos

$$\frac{d[B]}{dt} = +k_1[A] - k_2[B] = \underbrace{k_1[A]_0 e^{-k_1 t}}_{= f(t)} \underbrace{- k_2}_{= g(t)} [B]. \quad (17)$$

Esta es una ecuación diferencial lineal de primer orden, cuya solución general es de la forma siguiente:

$$\frac{dy}{dt} = f(t) + yg(t) \implies y = e^{w(t)} \left(\int e^{-w(t)} f(t) dt + C \right), \quad \text{con } w(t) = \int g(t) dt. \quad (18)$$

En nuestro caso $w(t) = -k_2 t$, y

$$[B] = e^{-k_2 t} \left(k_1 [A]_0 \int e^{(k_2 - k_1)t} dt + C \right) = \begin{cases} \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + C e^{-k_2 t} & \text{si } k_1 \neq k_2, \\ e^{-k_2 t} ([A]_0 k_1 t + C) & \text{si } k_1 = k_2. \end{cases} \quad (19)$$

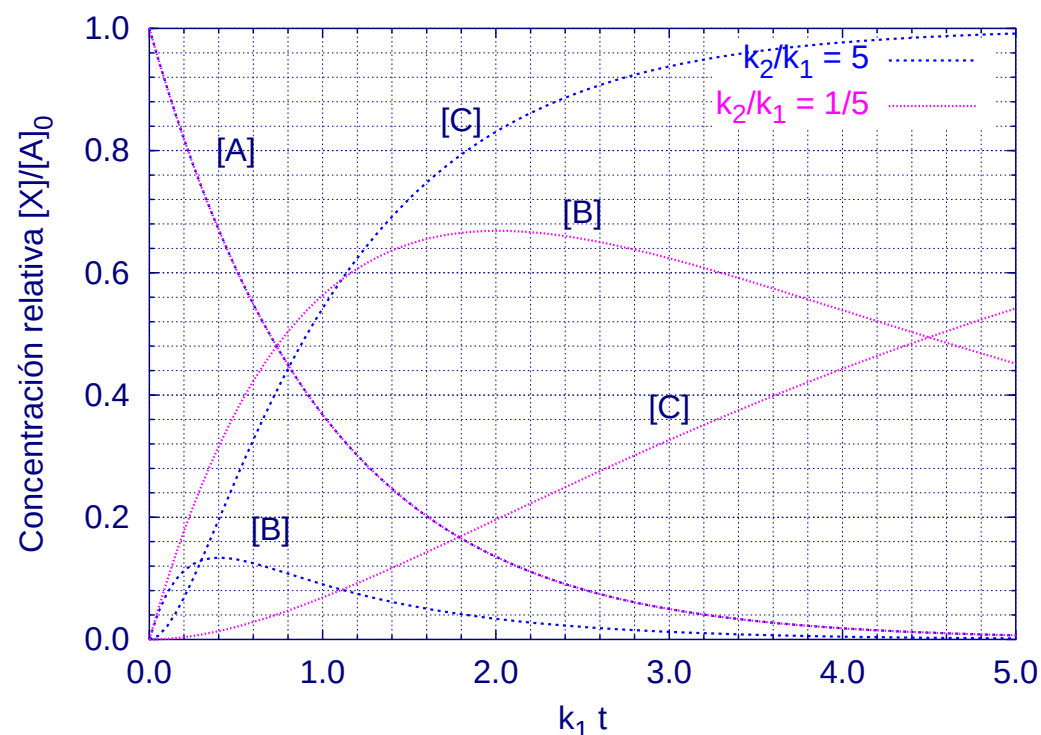
Podemos evaluar la constante de integración a partir de las condiciones iniciales. Si en $t = 0$ teníamos una concentración $[B]_0$ del componente intermedio,

$$(\text{si } k_1 \neq k_2): [B]_0 = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} + C \quad \Rightarrow [B] = k_1[A]_0 \frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} + [B]_0 e^{-k_2 t}, \quad (20)$$

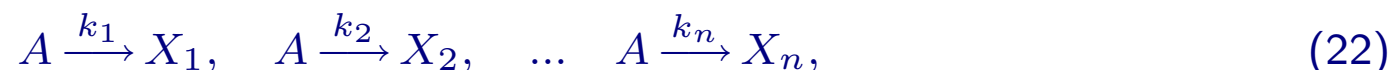
$$(\text{si } k_1 = k_2): [B]_0 = C \quad \Rightarrow [B] = ([B]_0 + [A]_0 k_1 t) e^{-k_2 t}. \quad (21)$$

Finalmente, la concentración del tercer compuesto se obtiene fácilmente empleando la **ley de conservación de masa**: $[A] + [B] + [C] = \text{const.}$.

La concentración de $[A]$ siempre decae y la de $[C]$ siempre aumenta a medida que la reacción progresa. El comportamiento más interesante es el del compuesto intermedio. $[B]$ comienza creciendo linealmente con t , pasa por un máximo y comienza a decaer exponencialmente. Si $k_2/k_1 \gg 1$, el componente intermedio alcanza sólo una concentración muy baja, dado que desaparece más rápido de lo que se crea. Por el contrario, si la etapa rápida es la primera, $k_2/k_1 \ll 1$, $[B]$ llega a ser alta y su desaparición lenta.



Reacciones paralelas (o competitivas) de primer orden: Sea el sistema

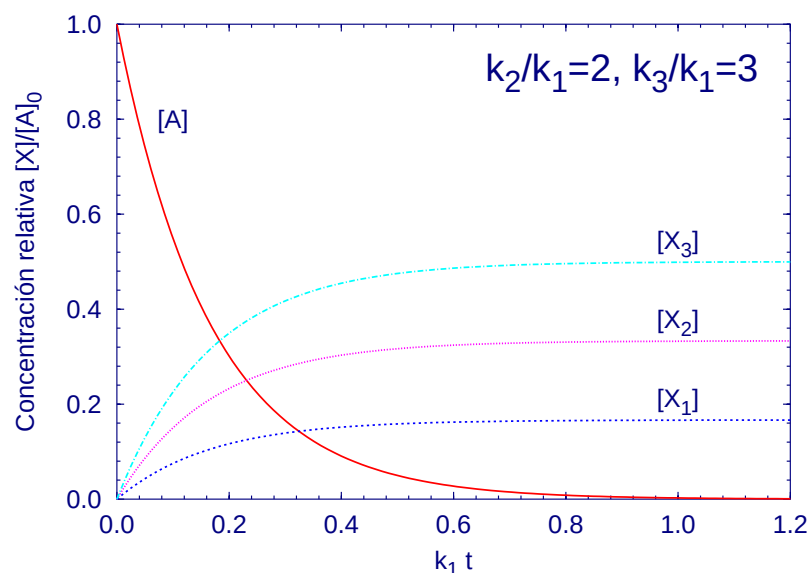


en el que varias reacciones de descomposición de un mismo compuesto compiten entre sí. La concentración del reactivo común responde a

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2 + \dots + k_n)[A] = -k_T[A] \implies [A] = [A]_0 e^{-k_T t}, \quad (23)$$

donde $k_T = \sum_i k_i$. Para los productos, tendremos

$$\frac{d[X_i]}{dt} = k_i[A] = k_i[A]_0 e^{-k_T t} \implies [X_i] = [X_i]_0 + \frac{k_i}{k_T} [A]_0 (1 - e^{-k_T t}) \quad (i = 1, \dots, n). \quad (24)$$



La concentración que alcanzan dos cualesquiera de los productos está en razón de las constantes de velocidad de las reacciones que los originan: $[X_i]_\infty/[X_j]_\infty = k_i/k_j$. La reacción más rápida domina la descomposición de A .

Aproximación del estado estacionario (EE): Esta aproximación, propuesta por Bodenstein en 1913, se basa en suponer que la concentración de los compuestos intermedios de la reacción permanece constante. Esto permite simplificar notablemente las ecuaciones de muchos sistemas cinéticos hasta el punto de permitir su resolución analítica. A cambio, la aproximación puede introducir errores muy importantes que pueden llegar a hacer inútil la solución. En general, sólo debemos aplicarla en el caso de aquellos intermedios cuya concentración permanece siempre muy baja, o casi constante, comparada con la del resto de reactantes.

Veamos como se usa la aproximación del estado estacionario aplicada al caso de dos reacciones consecutivas de primer orden. Para el reactivo inicial empleamos la solución exacta:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C, \quad \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \implies [A] = [A]_0 e^{-k_1 t}. \quad (25)$$

Para el componente intermedio emplearíamos la aproximación:

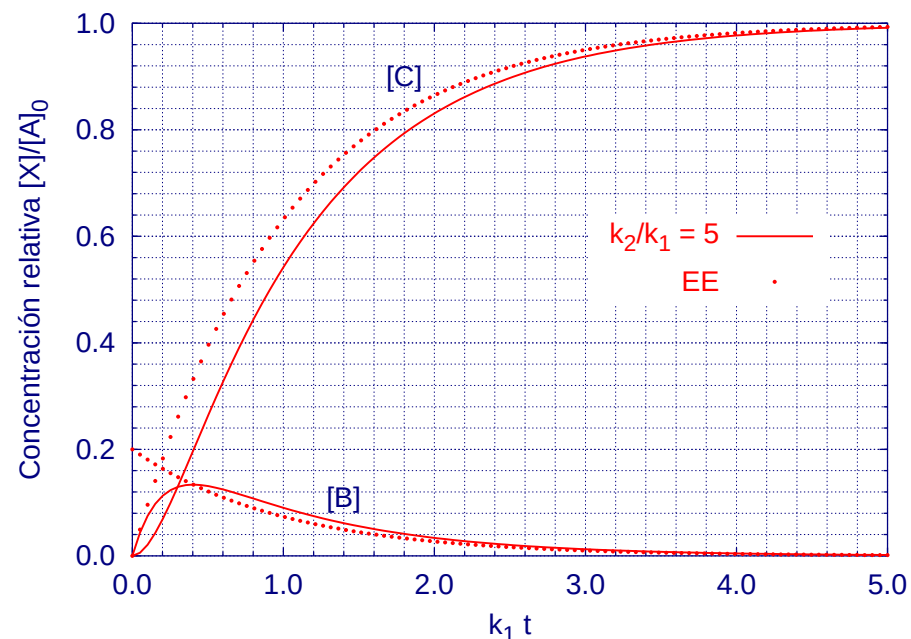
$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \stackrel{\text{EE}}{\approx} 0 \implies [B]_{\text{EE}} = \frac{k_1}{k_2}[A] = \frac{k_1}{k_2}[A]_0 e^{-k_1 t}. \quad (26)$$

De modo que, para el tercer componente:

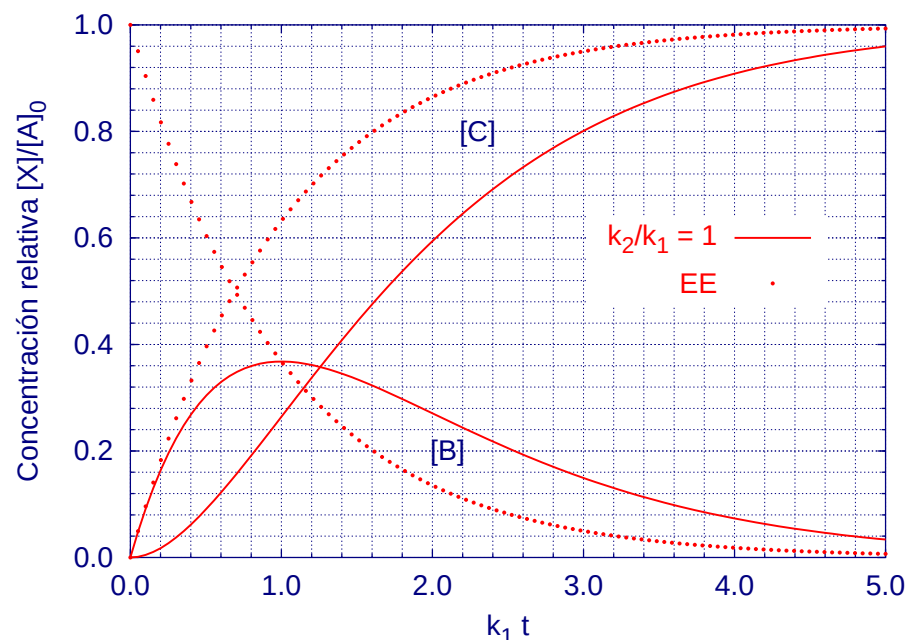
$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \approx k_1[A]_0 e^{-k_1 t} \implies [C]_{\text{EE}} = [C]_0 + [A]_0(1 - e^{-k_1 t}). \quad (27)$$

La comparación de esta solución con la exacta obtenida anteriormente muestra que la aproximación EE da resultados razonables para este sistema cinético sólo si $k_2 \gg k_1$.

Comparación entre la solución exacta (líneas continuas) y la obtenida con la aproximación del estado estacionario (líneas punteadas).



La aproximación del estado estacionario puede dar buenos resultados si $k_2 \gg k_1$. Los principales errores corresponden a la concentración del compuesto intermedio en los primeros instantes.



A cambio, la aproximación del estado estacionario puede dar lugar a resultados tremendamente erróneos si sus condiciones de aplicación no se cumplen.

Aproximación de la etapa limitante: En un sistema cinético es muy frecuente que exista una etapa más lenta que el resto, que se convierte en la que domina la velocidad global del proceso. Veámoslo, por ejemplo, en el sistema



Si $k_2 \gg k_1$, la primera reacción, de formación del intermedio X , actúa como factor limitante, ya que X se descompone en Z mucho más rápidamente de lo que se forma. Por lo tanto, la velocidad global está determinada por la concentración de los reactivos iniciales:

$$v = \frac{d[Z]}{dt} = k_1[A][B]. \quad (29)$$

Por el contrario, si $k_2 \ll k_{-1}$ la primera reacción alcanza el equilibrio, $K_c = k_1/k_{-1} = [X]/[A][B]$, y la reacción limitante es la conversión del intermedio en el producto final. Por lo tanto, la velocidad global se puede escribir como

$$v = \frac{d[Z]}{dt} = k_2[X] = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [A][B]. \quad (30)$$

Aunque ambas ecuaciones se parecen, la constante cinética es $\ll k_1$ con la segunda hipótesis.

La aproximación de la etapa limitante es particularmente útil en los sistemas cinéticos que consisten en una colección de reacciones en equilibrio más una etapa lenta no reversible.

Integración numérica de los sistemas cinéticos: Consideremos una ecuación diferencial ordinaria de primer orden

$$\frac{dy}{dt} = y' = f(t, y), \quad (31)$$

donde $y(t)$ es la función que deseamos encontrar y $f(t, y)$ es su derivada, que podemos evaluar en los puntos que el algoritmo determine. También supondremos conocidos un número de puntos iniciales (t_0, y_0) , (t_1, y_1) , ..., con los que comienza el proceso. Los métodos de integración parten del desarrollo en serie de Taylor de la función objetivo:

$$y(t_0 + \delta t) = y(t_0) + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\delta t^i}{i!} \left(\frac{d^i y}{dt^i} \right)_{t_0} + \mathcal{O}(\delta t^n), \quad (32)$$

donde $\mathcal{O}(\delta t^n)$ es el orden de error que se produce al truncar la serie de Taylor en el orden n .

(a) Método de Euler: Si truncamos la serie de Taylor en $n = 2$:

$$y(t_i + h) = y(t_{i+1}) = y(t_i) + hf(t_i, y_i) + \mathcal{O}(h^2). \quad (33)$$

De modo que el método de integración se basa en los siguientes pasos:

1. Comenzamos en un punto (t_0, y_0) en el que calculamos $f(t_0, y_0)$.
2. Obtenemos el punto siguiente y_1 para $t_1 = t_0 + h$ como $y_1 = y_0 + hf(t_0, y_0)$. El punto (t_1, y_1) se toma como nuevo punto inicial y volvemos al paso anterior.

El rendimiento de este procedimiento depende del tamaño de paso h . El error por truncamiento

de la serie de Taylor tiende a cero si $h \rightarrow 0$, pero un h demasiado pequeño significa muchas operaciones, realizadas con precisión finita, en las que se tienden a acumular errores por redondeo.

En la práctica, el método de Euler tiende a ser inestable (los errores en la ordenada se acumulan rápidamente) y es muy sensible a los errores en la determinación de la pendiente (es decir, en la evaluación de $f(t, y)$). Con todo, el método es interesante como punto de partida de las técnicas de integración numérica.

(b) Método del punto medio: Una sencilla modificación del método de Euler lo hace más eficaz y estable. La idea es emplear los datos del punto inicial para estimar la pendiente en el punto medio del intervalo, y emplear esta pendiente para realizar el paso de Euler completo. En ecuaciones:

$$y_{i+1/2} = y_i + \frac{h}{2} f(t_i, y_i), \quad y_{i+1} = y_i + h f\left(t_i + \frac{h}{2}, y_{i+1/2}\right) + \mathcal{O}(h^3). \quad (34)$$

El error de truncamiento es $\mathcal{O}(h^3)$ y no $\mathcal{O}(h^2)$ como en el método de Euler. Esta mejora, sin embargo, se consigue a costa de duplicar el número de evaluaciones de la pendiente para cada incremento de t .

(c) Método de Runge-Kutta de orden 4: La idea de obtener una mejor estimación de la pendiente promedio en el intervalo da lugar a los métodos de Runge-Kutta. De entre ellos destaca el método RK4, uno de los más utilizados en la integración de las ecuaciones diferenciales ordinarias.

Las ecuaciones del método son:

$$k_1 = hf(t_i, y_i), \quad k_2 = hf(t_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_1}{2}), \quad k_3 = hf(t_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_2}{2}), \quad (35)$$

$$k_4 = hf(t_i + h, y_i + k_3), \quad y_{i-1} = y_i + (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)/6 + \mathcal{O}(h^5), \quad (36)$$

de modo que cada etapa h requiere cuatro evaluaciones diferentes de la pendiente en puntos cuidadosamente elegidos.

(d) Método estocástico de Gillespie: Los métodos anteriores se pueden considerar clásicos, en el sentido de que tratan de resolver cada una de las ecuaciones diferenciales, aunque empleando técnicas numéricas. En los métodos estocásticos, por el contrario, se trata de simular el resultado de las ecuaciones diferenciales siguiendo la evolución de un número elevado de moléculas que experimentan los cambios químicos con una probabilidad dictada por las ecuaciones cinéticas (D. T. Gillespie, *J. Phys. Chem.* **81** (1977) 2340–2361).

Estos métodos estocásticos pueden aplicarse a sistemas cinéticos extremadamente complejos, ya que su coste no crece tanto con el número de reacciones implicadas, sino con el número de moléculas simuladas. Son, por ello, la elección preferida en la simulación de los sistemas bioquímicos. Además, cuando el número de moléculas implicadas en el sistema natural es pequeño, la simulación estocástica proporciona información sobre las fluctuaciones naturales de concentración, de gran importancia en estas circunstancias.

Estos esfuerzos incluyen proyectos tan asombrosos como el intento de simular el conjunto de

todas las reacciones que tienen lugar en una célula viva: ECell de M. Tomita *et al.* (<http://ecell.sourceforge.net/> y <http://www.e-cell.org/>).

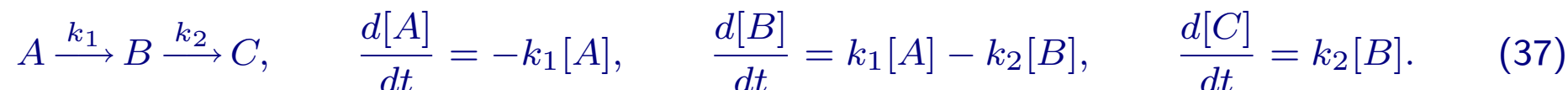
Paquetes informáticos aplicados a la cinética: Existe una colección amplia de códigos informáticos especializados en modelizar y resolver sistemas cinéticos. Algunos proporcionan un lenguaje especializado en el que se programan los sistemas. Otros se manejan a través de un pintoresco sistema de ventanas, cómodo para un uso esporádico. Veamos algunos títulos que se ofrecen gratuitamente, junto con las plataformas para las que se distribuyen:

- AutoChem (David Lary, NASA Goddard Space Flight Center, <http://www.autochem.info/>): se distribuye el fuente para uso no comercial. Determina las reacciones pertinentes para una colección de reactantes.
- ASAD (G. D. Carver, P. D. Brown, O. Wild *Comp. Phys. Comm.* **105** (1997) 197, ver <http://www.atm.ch.cam.ac.uk/acmsu/asad/>): se distribuye el código fuente bajo licencia.
- CKS (Chemical Kinetics Simulation, de IBM San José, https://www.almaden.ibm.com/st/computational_science/ck/msim/): versiones para DOS/W-9x, OS/2, MacOS.
- Gepasi (Pedro Mendes, *Trends Biochem. Sci.* **22** (1997) 361–363, disponible en <http://www.gepasi.org/>): exclusivamente para W9x/W2k, aunque funciona también bajo emuladores como wine.
- STOCKS (STOChastic Kinetic Simulation, A.M. Kierzek, J. Zaim and P. Zielenkiewicz, *J. Biol. Chem.* **276** (2001) 8165–8172, disponible en <http://poczta.ibb.waw.pl/stocks/>): se distribuye el código fuente con licencia libre (GNU GPL).

- CHEMKIN (Diseñado en los Laboratorios Nacionales Sandia y ahora distribuido por **Reaction Design**).

También existe una abundante gama de productos comerciales dedicada, sobre todo, a la simulación de procesos de interés industrial. Estos códigos actúan con frecuencia integrados dentro de un sistema de dinámica de fluidos, y se utilizan en el diseño y control de reactores, cámaras de combustión, etc.

Integración de las ecuaciones cinéticas mediante octave: Es muy sencillo utilizar octave para resolver numéricamente las ecuaciones de un sistema cinético, incluso muy complejo. Vamos a emplear como modelo el sistema formado por dos reacciones consecutivas:



En primer lugar, debemos crear una función que proporcione las velocidades de reacción de los tres componentes para valores arbitrarios de las concentraciones:

```
function xdot = f(x,t)
    global k
    xdot(1) = - k(1) * x(1);
    xdot(2) = k(1) * x(1) - k(2) * x(2);
    xdot(3) = k(2) * x(2);
endfunction
```

x: vector de concentraciones actuales,
t: tiempo actual,
k: vector de constantes de velocidad,
xdot: $d[A]/dt$, $d[B]/dt$ y $d[C]/dt$.

En segundo lugar, damos valor a las constantes de velocidad y concentraciones iniciales:

```
global k; k(1) = 1.0; k(2) = 1.0;  
conc0(1) = 5.0; # [A]_0  
conc0(2) = 0.0; # [B]_0  
conc0(3) = 0.0; # [C]_0
```

El vector **k** se declara como variable **global** para que sea visible dentro de la función anterior.

A continuación creamos un vector con la rejilla de tiempos que usaremos para integrar las ecuaciones:

```
t_inicial = 0.0;  
t_final = 10.0;  
n_pasos = 200;  
t = linspace(t_inicial, t_final, n_pasos);
```

En este caso usamos una rejilla lineal, pero podríamos emplear con igual facilidad una rejilla logarítmica o formada por trozos de distinto tipo.

La integración de la ecuación diferencial se realiza mediante una simple llamada a la rutina `lsode` incluida en octave:

```
conc = lsode("f", conc0, t);
```

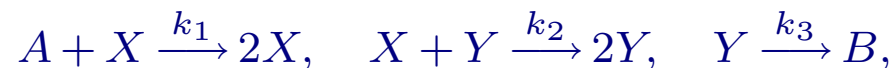
Las concentraciones de todos los componentes forman ahora las columnas de la matriz `conc`. Podríamos imprimirla para formar una tabla, pero vamos a realizar un dibujo de las concentraciones frente al tiempo usando la comunicación entre octave y gnuplot:

```
xlabel("tiempo"); ylabel("conc.");  
plot(t, conc);  
print("dibujo.eps", "-deps");
```

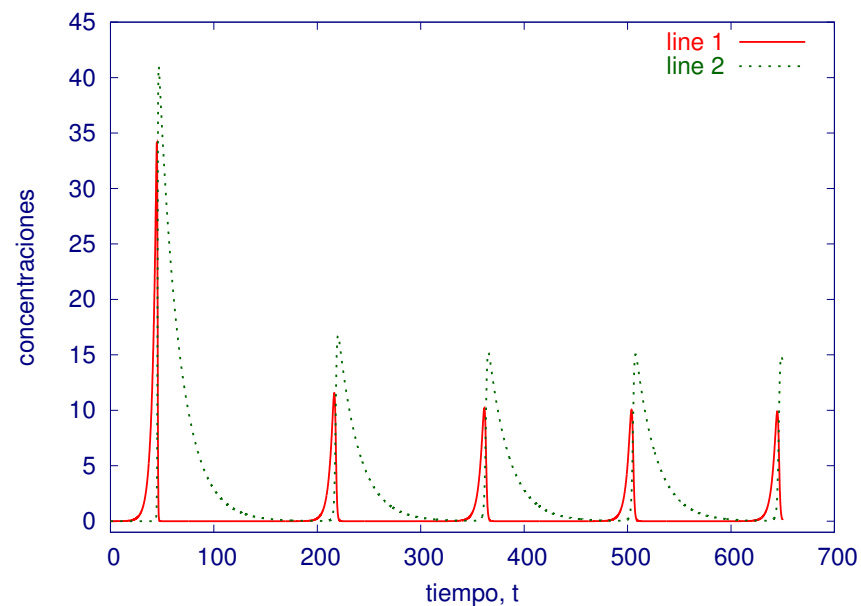
Se necesitan muy pocos cambios para adaptar este código a otros sistemas cinéticos:

```
function xdot = f(x,t)
    global k;
    xdot(1) = 0.0;
    xdot(2) = k(1)*x(1)*x(2)-k(2)*x(2)*x(3);
    xdot(3) = k(2)*x(2)*x(3)-k(3)*x(3);
    xdot(4) = k(3)*x(3);
endfunction
global k
k(1) = 0.05; k(2) = 0.1; k(3) = 0.05;
conc0(1) = 5.0;      # [A]0
conc0(2) = 5.0e-4;   # [X]0
conc0(3) = 1.0e-5;   # [Y]0
conc0(4) = 0.0;      # [B]0
t_inicial = 0.0; t_final = 650.0;
n_pasos = 10000;
t = linspace(t_inicial, t_final, n_pasos);
conc = lsode("f", conc0, t);
plot (t, conc)
```

El **mecanismo de Lotka** [*J. Am. Chem. Soc.* **42** (1920) 1595], modelo simplificado de un **oscilador químico**, consta de tres etapas:



de modo que la reacción global es $A \longrightarrow B$. La oscilación química se consigue añadiendo constantemente A a la reacción de modo que su concentración sea constante.



El problema estequiométrico

- (1) ¿Cómo se combinan los compuestos en una reacción válida? $\sum_i \nu_i X_i = 0$ (i : reactantes).
- (2) ¿Cuántas reacciones independientes hay en un sistema reactivo?
- (3) ¿Cómo se combinan las etapas de un mecanismo para dar una o varias reacciones globales?
 $\sum_e c_e R_e = R_{\text{global}}$ (e : etapas).

Ejemplo: Descomposición del N_2O_5 en O_2 y NO_2 mediante el mecanismo



(2) Número de reacciones independientes: Los elementos químicos no se crean ni destruyen en una reacción química. Toda reacción válida debe cumplir $\underline{\underline{A}} \underline{\nu} = \underline{0}$, donde $\underline{\underline{A}}$ es la *matriz de composición elemental de los reactantes*:

$\underline{\underline{A}}$	N_2O_5	NO_2	NO_3	NO	O_2
N	2	1	1	1	0
O	5	2	3	1	2

Hay una variable por cada compuesto: ν_i . Hay una ecuación de conservación por cada elemento, de las que $\text{Rango}(\underline{\underline{A}})$ son independientes. Puede haber ligaduras adicionales ($\nu_{\text{NO}_3} = \nu_{\text{NO}} = 0$ en el ejemplo).

$$\text{Grados de libertad} = L = \text{compuestos} - \text{Rango}(\underline{\underline{A}}) - \text{otras ligaduras.} \quad (39)$$

Todas las reacciones aceptables forman un subespacio $\mathbb{R}^L$. Es decir, existen L reacciones independientes. Una forma de encontrarlas es combinar linealmente las filas de $\underline{\underline{A}}$ (y las columnas si tenemos en cuenta el cambio de orden de las variables) hasta convertir $\underline{\underline{A}}$ en una matriz escalonada reducida por filas (la función OCTAVE `rref()` hace este trabajo):

	1	2	3	4	5
$\underline{\underline{A}}$	N_2O_5	NO_2	NO_3	NO	O_2
N	1	0	1	-1	2
O	0	1	-1	3	-4

$$\text{Equivale a: } \begin{cases} \nu_1 &= -\nu_3 + \nu_4 - 2\nu_5, \\ \nu_2 &= \nu_3 - 3\nu_4 + 4\nu_5. \end{cases} \quad (40)$$

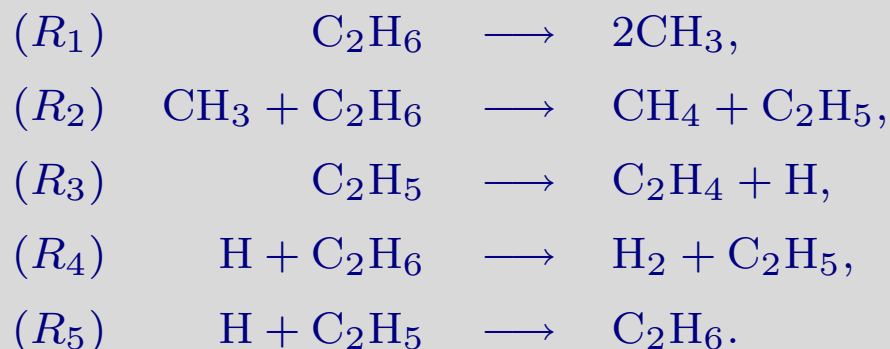
Las ligaduras adicionales fijan $\nu_3 = \nu_4 = 0$. Si elegimos $\nu_5 = 1$ arbitrariamente:

$$\underline{\nu} = [-2, 4, 0, 0, 1] \Rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2. \quad (41)$$

(3) Las etapas se combinan para dar la(s) reacción(es) global(es): $R_g = c_1 R_1 + c_2 R_2 + c_3 R_3$. Esta relación se debe cumplir para cada reactante:

$$\text{N}_2\text{O}_5 : -2 = -c_1; \quad \text{NO}_2 : 4 = c_1 + 2c_3; \quad \text{NO}_3 : 0 = c_1 - c_2 - c_3; \cdots \Rightarrow \underline{c} = [2, 1, 1]. \quad (42)$$

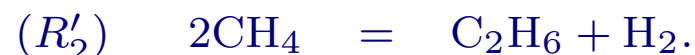
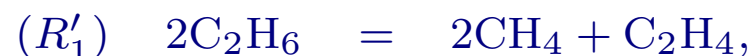
Otro ejemplo: Rice y Herzfeld [J. Am. Chem. Soc. **56** (1934) 284] propusieron el siguiente mecanismo para la descomposición del etano en etileno.



Hay 7 componentes, $\text{Rango}(\underline{\underline{A}}) = 2$, y tres especies radicalarias **que deben estar ausentes en las reacciones finales**. Por lo tanto $L = 2$ y hay dos reacciones independientes.

Fijando $\nu_5 = \nu_6 = \nu_7 = 0$, las ligaduras entre coeficientes estequiométricos que restan son: $\nu_1 + 2\nu_3 - \nu_4 = 0$ y $\nu_2 - 2\nu_3 + 2\nu_4 = 0$. Una forma de elegir las dos reacciones independientes es: $(\nu_3, \nu_4) = (1, 0)$ y $(0, 1)$. De aquí:

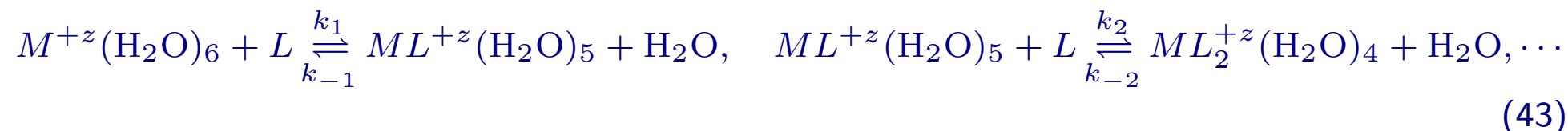
$\underline{\underline{A}}$	C_2H_6	CH_4	C_2H_4	H_2	$\text{CH}_3^\bullet$	$\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$	$\text{H}^\bullet$
C	2	1	2	0	1	2	0
H	6	4	4	2	3	5	1
rref(A)	1	0	2	-1	1/2	3/2	-1/2
	0	1	-2	2	0	-1	1



Métodos de relajación para reacciones rápidas.

(El desarrollo de éstas técnicas experimentales en la década de los 1950s proporcionó a Manfred Eigen, Ronald George Wreyford Norrish y George Porter el **Premio Nobel de Química de 1967**. Los discursos y las interesantes lecciones impartidas por los tres autores pueden consultarse en las páginas web de la fundación Nobel)

Muchas reacciones en disolución responden a un mecanismo que involucra múltiples etapas en equilibrio. Por ejemplo



donde M^{+z} es un catión como Ni^{+2} y L un ligando unidentado como NH_3 . Este tipo de sistemas es muy complejo, ya que todos los equilibrios actúan simultáneamente. Sin embargo, mediante una cuidadosa elección de las condiciones de reacción es, a menudo, posible aislar uno o dos equilibrios como las etapas dominantes del sistema.

Supongamos el caso más simple: el mecanismo está dominado por un único equilibrio



En el método de relajación el equilibrio preliminar se perturba experimentalmente, por ejemplo mediante un súbito suministro de calor o presión (éstas fueron las primeras técnicas, desarrolladas por Eigen y cols.). El experimento mide entonces el tiempo necesario para recuperar una situación

de equilibrio. Si la perturbación inicial es pequeña, la relajación sigue una cinética de primer orden. Sean a , b y c las concentraciones correspondientes al nuevo equilibrio que resulta tras la perturbación del sistema. Tenemos

$$x = a - [A] = b - [B] = [C] - c \quad (45)$$

donde $[A]$, $[B]$ y $[C]$ son las concentraciones instantáneas de los reactantes y x mide el grado de separación respecto del equilibrio final. La velocidad de reacción responde a

$$\begin{aligned} v = \frac{d[C]}{dt} = \frac{dx}{dt} &= k_1[A][B] - k_{-1}[C] = k_1(a - x)(b - x) - k_{-1}(c + x) \\ &= \underbrace{(k_1ab - k_{-1}c)}_{=0} - x[k_1(a + b) + k_{-1}] + \underbrace{k_1x^2}_{\approx 0} = -\frac{x}{\tau}. \end{aligned} \quad (46)$$

El término de orden cero es nulo como consecuencia de la ecuación de equilibrio. El término cuadrático se puede ignorar si $x \gg x^2$ (es decir, la perturbación inicial era pequeña). El resultado es que el equilibrio se recupera siguiendo una cinética de primer orden $x(t) = e^{-t/\tau}$ en la que el tiempo de relajación es $\tau = [k_1(a + b) + k_{-1}]^{-1}$. Si medimos τ para diversos valores de a y b , y medimos la constante de equilibrio $K_{eq} = k_1/k_{-1}$, es posible obtener k_1 y k_{-1} .

Un importante principio subyace en las ecuaciones anteriores: *En condiciones suficientemente cercanas al equilibrio todas las ecuaciones de velocidad se convierten en ecuaciones diferenciales de primer orden, cuya solución es una exponencial simple.*

El tratamiento que hemos realizado al despreciar los términos cuadráticos recibe el nombre de *linearización*.

A menudo la perturbación tiene lugar de manera cíclica, lo que modifica el análisis anterior. En cualquier caso, éstas técnicas de perturbación permitieron, por primera vez, medir tiempos de relajación mucho más corto que nada que se hubiese visto antes (10^{-5} – 10^{-10} s, p. ej.).

Podemos examinar cómo se comporta un sistema más complejo, en el que dos o más equilibrios dominan el comportamiento dinámico. Por ejemplo, sean las etapas dominantes



Tras una pequeña perturbación que separa al sistema de una situación de equilibrio, la evolución de los reactantes se puede describir a partir de los dos grados de avance independientes:

$$x_1 = \frac{\xi_1}{V} = -\Delta[A]_1 = -\Delta[B]_1 = +\Delta[C]_1, \quad x_2 = \frac{\xi_2}{V} = -\Delta[C]_2 = -\Delta[B]_2 = +\Delta[D]_2, \quad (48)$$

de modo que las concentraciones actuales de los reactantes son

$$[A] = a + \Delta[A] = a - x_1, \quad [B] = b - x_1 - x_2, \quad [C] = c + x_1 - x_2, \quad [D] = d + x_2. \quad (49)$$

Las ecuaciones cinéticas independientes del sistema son entonces

$$\dot{x}_1 = k_1[A][B] - k_{-1}[C] = k_1(a - x_1)(b - x_1 - x_2) - k_{-1}(c + x_1 - x_2), \quad (50)$$

$$\dot{x}_2 = k_2[C][B] - k_{-2}[D] = k_2(c + x_1 - x_2)(b - x_1 - x_2) - k_{-2}(d + x_2). \quad (51)$$

Si tenemos en cuenta las condiciones de equilibrio ($k_1ab = k_{-1}c$ y $k_2cb = k_{-2}d$) y despreciamos los términos cuadráticos:

$$\dot{x}_1 = -x_1[k_1(a + b) + k_{-1}] + x_2(-ak_1 + k_{-1}), \quad \dot{x}_2 = +x_1k_2(b - c) - x_2[k_2(b + c) + k_{-2}]. \quad (52)$$

El resultado es un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden, lineales y acopladas. Podemos tratar estas ecuaciones de modo más compacto empleando vectores y matrices:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} \Leftrightarrow \dot{\underline{x}} = \underline{\underline{C}} \underline{x}. \quad (53)$$

Podemos hacer una transformación lineal de las variables $\underline{x}$:

$$\underline{x} = \underline{\underline{P}} \underline{y} \Leftrightarrow \dot{\underline{x}} = \underline{\underline{P}} \dot{\underline{y}} \quad (54)$$

donde $\underline{\underline{P}}$ es una matriz 2×2 de coeficientes constantes e $\underline{y}$ es un nuevo vector que describe el grado de avance de las dos reacciones independientes. En términos de $\underline{y}$ el sistema linearizado queda

$$\underline{\underline{P}} \dot{\underline{y}} = \underline{\underline{C}} \underline{\underline{P}} \underline{y} \Rightarrow \dot{\underline{y}} = \underline{\underline{P}}^{-1} \underline{\underline{C}} \underline{\underline{P}} \underline{y} = \underline{\underline{\Lambda}} \underline{y}. \quad (55)$$

Supongamos que la transformación $\underline{\underline{P}}$ se ha elegido de manera que $\underline{\underline{\Lambda}} = \underline{\underline{P}}^{-1} \underline{\underline{C}} \underline{\underline{P}}$ es una matriz diagonal. En tal caso hemos logrado transformar las ecuaciones cinéticas en un sistema de dos ecuaciones diferenciales independientes (es decir, no acopladas) de primer orden, que se resuelven inmediatamente:

$$\begin{bmatrix} \dot{y}_1 \\ \dot{y}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_1^0 e^{\lambda_1 t} \\ y_2^0 e^{\lambda_2 t} \end{bmatrix}. \quad (56)$$

λ_1 y λ_2 son los *valores propios* de la matriz $\underline{\underline{C}}$, mientras que las columnas de la matriz $\underline{\underline{P}} = [\underline{p}_1 \ \underline{p}_2]$ son los *vectores propios*. La medición de los tiempos de relajación $-\lambda_k^{-1}$ para diferentes concentraciones $a, b, \dots$ proporciona los datos necesarios para determinar las constantes de velocidad dominantes del sistema.

La función `eig()` de octave calcula, si es posible, los valores y vectores propios de una matriz: `[vect, val] = eig(P)`.

El equilibrio en una etapa y en una reacción global.

En una reacción elemental $aA + bB \xrightleftharpoons[-1]{1} cC + dD$ la constante de equilibrio termodinámica y las constantes cinéticas se relacionan por medio del concepto de equilibrio dinámico:

$$v_1 = k_1[A]^a[B]^b \equiv v_{-1} = k_{-1}[C]^c[D]^d \Rightarrow K_{\text{eq}} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = \frac{k_1}{k_{-1}}. \quad (57)$$

En el caso de una reacción global formada por una colección de etapas en equilibrio también hay relación entre equilibrio termodinámico y cinético. Sean dos etapas elementales en equilibrio,

$$aA + bB \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} cC + dD, \quad K_I = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}, \quad pP + qQ \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} rR + sS, \quad K_{II} = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[R]^r[S]^s}{[P]^p[Q]^q}, \quad (58)$$

que se suman con coeficientes m y n , respectivamente, para producir la reacción global

$$maA + mbB + npP + nqQ = mcC + mdD + nrR + nsS. \quad (59)$$

En caso de equilibrio global

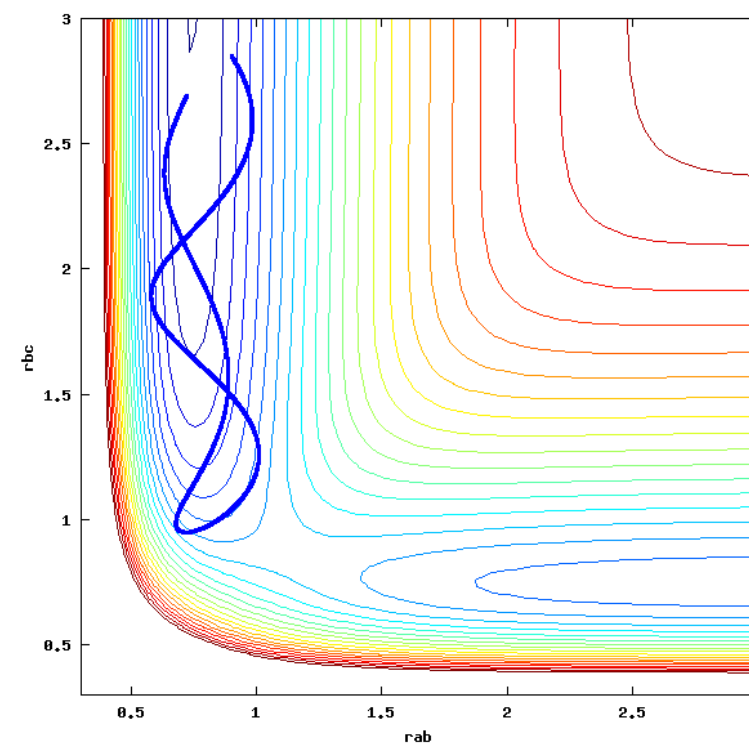
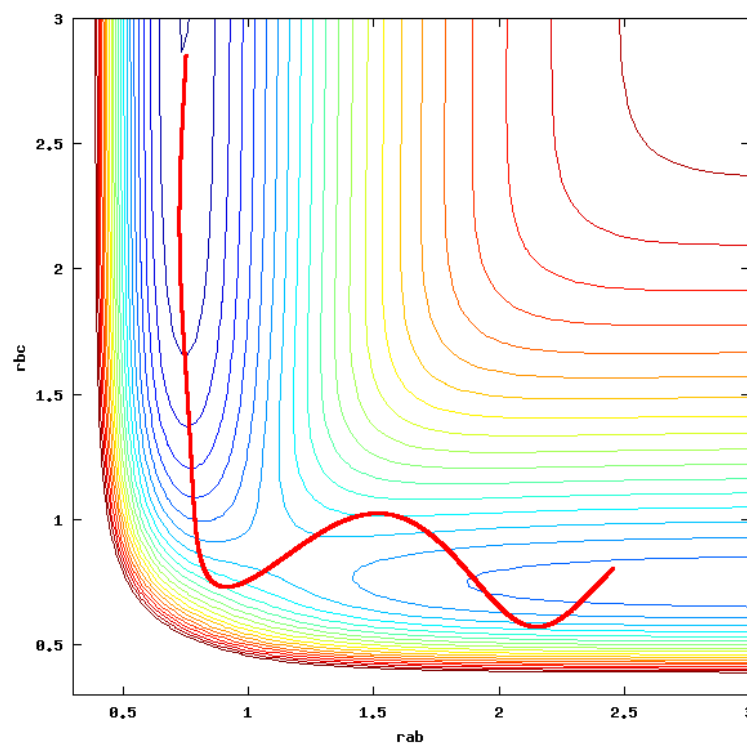
$$K_{\text{eq}} = \frac{[C]^{mc}[D]^{md}[R]^{nr}[S]^{ns}}{[A]^{ma}[B]^{mb}[P]^{np}[Q]^{nq}} = K_I^m K_{II}^n = \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^m \left(\frac{k_2}{k_{-2}} \right)^n \quad (60)$$

Generalizando: $K_{\text{eq}} = \prod_i K_i^{s_i} = \prod_i \left(\frac{k_i}{k_{-i}} \right)^{s_i}$, donde el producto recorre todas las etapas elementales, k_i y k_{-i} son las constantes de velocidad de la etapa i y su inversa, y s_i es el coeficiente estequiométrico con el que la etapa i -ésima participa en la reacción global.

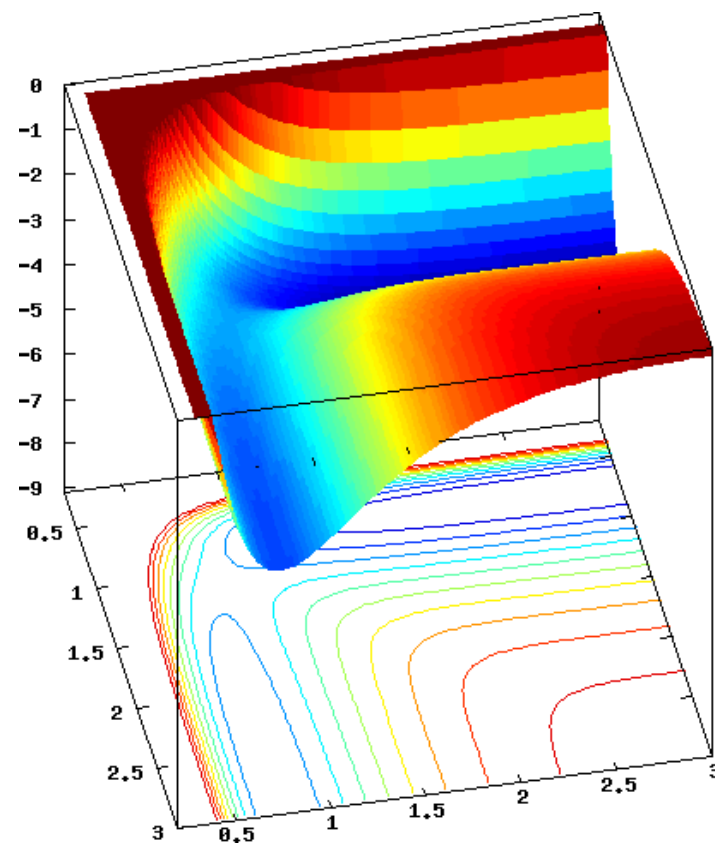
Algunos mecanismos importantes.

Reacciones bimoleculares: La mayoría de procesos elementales en fase gaseosa responden a mecanismos bimoleculares. Microscópicamente interpretamos estas reacciones como resultado de la colisión de las dos moléculas reactivas. La energía cinética de la colisión debe superar un cierto umbral, que relacionamos con la energía de activación, y la geometría de la colisión debe ser apropiada para dar lugar a la reacción, lo que se relaciona con el término preexponencial de la ley de Arrhenius.

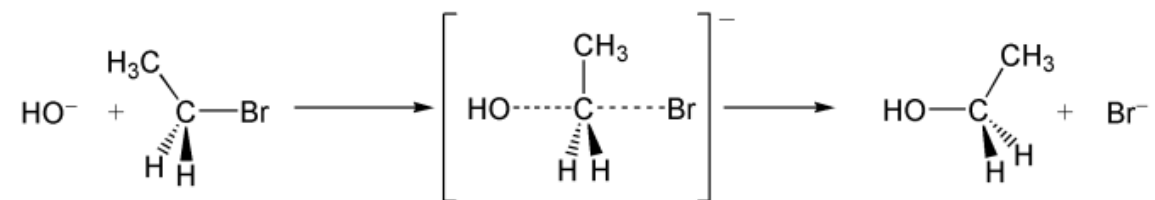
Una colisión reactiva y otra no reactiva para una aproximación colineal de $AB + C = A + BC$.



La imagen adyacente muestra la Superficie de Energía Potencial sobre la que transcurre la reacción $AB + C = A + BC$. El estudio microscópico de los sucesos que dan lugar a la reacción forma la *cinética molecular*, que involucra mecánica cuántica (para generar la SEP), mecánica estadística (para muestrear un conjunto representativo de sucesos) e incluso mecánica clásica (para integrar cada suceso de colisión).

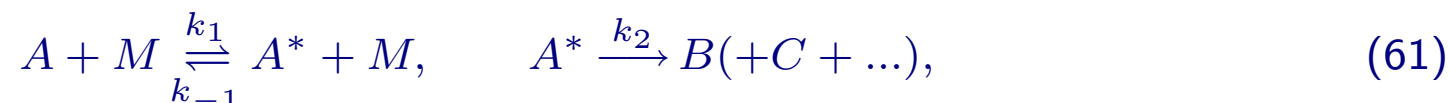


La sustitución nucleofílica S_N2 siguiente es una reacción bimolecular, en la que el carbono pentavalente representa el estado de transición y no un intermedio metaestable.



La velocidad típica de una reacción bimolecular aumenta enormemente si uno o ambos reactivos es una especie radicalaria, es decir, una molécula con un número impar de electrones. El apareamiento covalente de Lewis favorece la reactividad de los radicales libres reduciendo la energía de activación. Si en una reacción típica entre especies estables $E_a \approx 100 \text{ kJ/mol}$, p.ej., un reactivo radicalario puede disminuir E_a a 50 kJ/mol , y una reacción entre dos radicales puede ser de E_a nula o incluso negativa.

Mecanismo de Lindemann de las reacciones unimoleculares: Aunque existen verdaderas reacciones químicas unimoleculares, muchos de los procesos que presentan cinéticas aparentemente de primer orden responden, en realidad, a un mecanismo complejo. F. A. Lindemann propuso en 1922 el siguiente sistema cinético, uno de los más sencillos capaces de producir dicho efecto:



donde A^* representa un *estado excitado* de la molécula A . Si la concentración de A^* permanece baja o constante podemos utilizar la aproximación del estado estacionario:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A][M] - k_{-1}[A^*][M] - k_2[A^*] \approx 0 \quad \Rightarrow \quad [A^*] = \frac{k_1[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2}, \quad (62)$$

y la velocidad global de la reacción será

$$v = \frac{d[B]}{dt} = k_2[A^*] = \frac{k_1 k_2 [A][M]}{k_{-1}[M] + k_2} = k_{\text{uni}}[A], \quad (63)$$

de modo que la cinética no tiene un orden bien definido. Sin embargo, existen dos situaciones límite que conducen a una cinética que parece de primer orden:

- Límite de altas presiones ($k_{-1}[M] \gg k_2$), que suele corresponder a condiciones de elevada concentración de M (alta presión en una reacción entre gases). En estas circunstancias

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A] = k_{\infty} [A]. \quad (64)$$

- Límite de bajas presiones ($k_2 \gg k_{-1}[M]$):

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A][M] \quad (65)$$

y parece que nos encontramos ante una cinética de segundo orden. Sin embargo, dado que M no se crea ni destruye en la reacción global, es fácil que $[M] \approx \text{const.}$ y la cinética aparece de nuevo como si fuera de primer orden.

El comportamiento descrito reproduce cualitativamente la cinética de numerosas reacciones. La calidad del ajuste puede examinarse, por ejemplo, comprobando que $1/k_{\text{uni}} = 1/k_{\infty} + 1/k_1[M]$. En la práctica, el ajuste cuantitativo a los datos de una reacción suele requerir un mecanismo más complejo.

Una energía de activación generalmente elevada y la sensibilidad a la presión suelen caracterizar a las reacciones que se rigen por el mecanismo de Lindemann. Vemos algunos ejemplos en la tabla siguiente:

	$A \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$E_a \text{ (kJ/mol)}$	$T \text{ (K)}$
$\text{CH}_3 - \text{NC} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CN}$	10^{13}	160,5	470–530
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$	10^{14}	254	670–770
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3$	10^{16}	360	820–1 000
$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2^+ + \text{OH}^-$	10^{15}	205	890–1 200

La teoría de Lindemann se corresponde cualitativamente con las observaciones experimentales. Sin embargo, el comportamiento de $1/k_{\text{uni}}$ no es lineal en $1/[M]$ salvo para muy bajas presiones. Una descripción precisa de las reacciones unimoleculares exige una teoría microscópica que tenga en cuenta la distribución de energía vibracional en la molécula.

La ruptura de la molécula excitada A^* es el suceso crucial de esta y otras muchas reacciones. La ruptura requiere que la energía vibracional acumulada se transfiera a un modo de vibración específico, el que da lugar a la coordenada de reacción. Si la aproximación armónica fuera exacta, la energía no pasaría de unos a otros modos normales. Al contrario, son las interacciones anarmónicas las responsables de que este flujo pueda ocurrir.

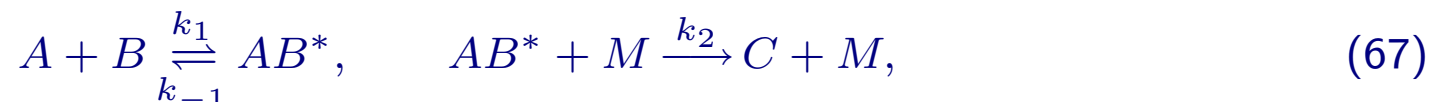
Reacciones termoleculares: Las colisiones de tres cuerpos son sucesos con una probabilidad despreciable respecto de las colisiones bimoleculares. Por ello, es virtualmente imposible que se produzca una etapa colisional termolecular. En cambio, existe una colección de procesos que requieren de un tercer cuerpo para que una colisión bimolecular de lugar a una reacción efectiva.

Un ejemplo son las colisiones entre dos átomos para producir una molécula diatómica. La energía cinética de la colisión queda almacenada en la molécula diatómica en forma de energía rotacional y vibracional. A menos que una buena parte de esta energía sea transferida a un tercer cuerpo, hay una elevada probabilidad de que la molécula diatómica se escinda en los átomos iniciales. El proceso global se describe como



donde M es el tercer cuerpo. En realidad, el verdadero mecanismo es más complejo y, de modo similar a lo que sucede en las reacciones unimoleculares, una evidencia de esta complejidad es que la constante cinética observada, k_{obs} , es sensible a la presión externa, es decir, a la concentración de $[M]$.

Hay diversos mecanismos que explican aproximadamente las observaciones experimentales. Uno de los más simples es



donde AB^* representa un estado activado molecular que, en general, se descompone rápidamente en los reactivos iniciales A y B , a menos que el tercer cuerpo M ayude a disipar la energía de la colisión. La concentración de AB^* es, en cualquier caso, muy baja y podemos usar la aproximación

del estado estacionario:

$$0 \approx \frac{d[AB^*]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[AB^*] - k_2[AB^*][M] \implies [AB^*]_{EE} = \frac{k_1[A][B]}{k_{-1} + k_2[M]}. \quad (68)$$

La velocidad global de la reacción viene dada por

$$v = \frac{d[C]}{dt} = k_2[AB^*][M] = \frac{k_1 k_2 [A][B][M]}{k_{-1} + k_2[M]} = k_{\text{obs}}[A][B][M] \quad (69)$$

Los límites de baja y alta presión de la cinética global son

- **Baja presión** ($[M] \rightarrow 0$, $k_{-1} \gg k_2[M]$): $v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A][B][M] = k_0(T)[A][B][M]$.
- **Alta presión** ($[M] \rightarrow \infty$, $k_{-1} \ll k_2[M]$): $v = k_1[A][B] = k_\infty(T)[A][B]$.

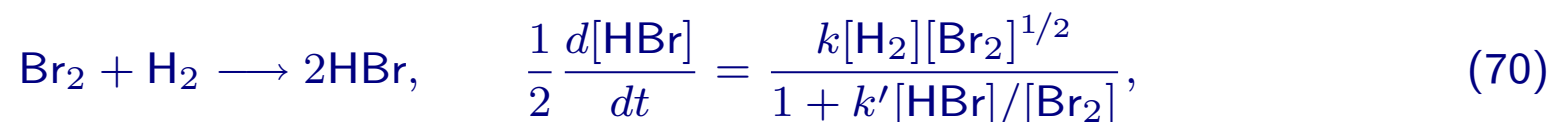
En general la constante cinética observada depende de la concentración de M , además de la temperatura: $k_{\text{obs}}(T, [M])$.

La reacción $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$, además de ser uno de los pocos ejemplos de reacciones gaseosas termomoleculares, plantea un interesante puzle: la constante de velocidad observada *disminuye* al aumentar la temperatura, sugiriendo una energía de activación negativa. Un mecanismo propuesto para explicar este comportamiento se basa en el equilibrio de dimerización rápido, $2\text{NO} \rightleftharpoons (\text{NO})_2$, seguido de la oxidación lenta del dímero, $(\text{NO})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$. A bajas presiones la energía de activación observada sería $E_{a,1} + E_{a,2} - E_{a,-1}$, que podría resultar negativa si la dimerización es fuertemente exotérmica.

Mecanismo de una reacción en cadena lineal: Una reacción en cadena consiste en una colección de etapas en las que consumen y regeneran una colección de compuestos intermedios que son, típicamente, radicales libres, es decir, moléculas con electrones desapareados y muy reactivas. La regeneración de estos agentes permite que la secuencia reactiva se repita una y otra vez hasta que producen las condiciones adecuadas para su desaparición. Estos mecanismos son típicos de muchas reacciones en fase gas y de las polimerizaciones en disolución.

En una reacción en cadena lineal existen, al menos, tres y, habitualmente, cuatro fases diferentes. La fase de **iniciación** está formada por las reacciones que crean los radicales a partir de compuestos que no lo son. En la fase de **propagación** se consumen unos radicales pero se crean otros, de manera que se mantiene la presencia de agentes muy reactivos. Lo mismo sucede si existen las etapas llamadas de **inhibición** o **retardo**. La diferencia estriba en que en las etapas de propagación se crean los productos finales de la reacción, mientras que en las de inhibición se consumen éstos y se retrasa, por lo tanto, el avance global. Por último, las etapas de **terminación** eliminan los radicales.

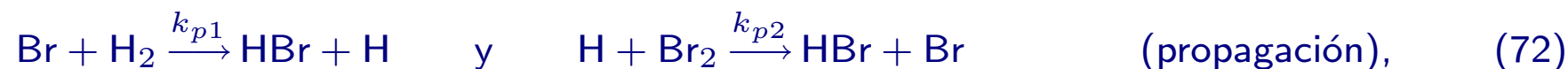
Un ejemplo muy bien estudiado es la reacción de hidrogenación de Br_2 , cuya cinética empírica entre 500 y 1500 K responde a:



donde k y k' son constantes cinéticas. De ellas, k' varía poco con la temperatura. La presencia de $[\text{HBr}]$ en el denominador de la ecuación de velocidad actúa como inhibidor, lo que hace que la

reacción se vaya ralentizando a medida que progresa.

Una explicación de la cinética la proporciona el siguiente mecanismo en cinco etapas:



donde M es cualquier componente cuya concentración permanece esencialmente constante. La velocidad global será

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_{p1}[\text{Br}][\text{H}_2] + k_{p2}[\text{H}][\text{Br}_2] - k_r[\text{H}][\text{HBr}]. \quad (75)$$

Podemos usar la aproximación del estado estacionario sobre los radicales H y Br:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 0 = k_{p1}[\text{Br}][\text{H}_2] - k_{p2}[\text{H}][\text{Br}_2] - k_r[\text{H}][\text{HBr}], \quad (76)$$

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 0 = 2k_i[\text{Br}_2] - \underbrace{k_{p1}[\text{Br}][\text{H}_2] + k_{p2}[\text{H}][\text{Br}_2] + k_r[\text{H}][\text{HBr}]}_{= 0 \text{ por (76)}} - 2k_t[\text{Br}]^2. \quad (77)$$

De modo que (76) y (77) proporcionan

$$[\text{Br}]_{\text{EE}} = \sqrt{\frac{k_i}{k_t}} [\text{Br}_2]^{1/2} \quad \text{y} \quad [\text{H}]_{\text{EE}} = \frac{k_{p1} [\text{Br}] [\text{H}_2]}{k_{p2} [\text{Br}_2] + k_r [\text{HBr}]} \quad (78)$$

La ec. (76) también se puede usar en (75) para escribir

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = 2k_{p2} [\text{H}] [\text{Br}_2] = 2 \frac{k_{p1} (k_i/k_t)^{1/2} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + (k_r/k_{p2}) [\text{HBr}] / [\text{Br}_2]} \quad (79)$$

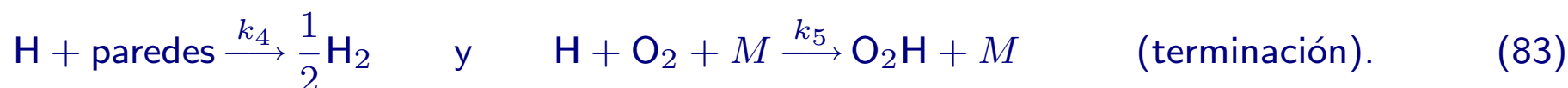
que reproduce la ecuación empírica y predice que $k = k_{p1} (k_i/k_t)^{1/2}$ y $k' = k_r/k_{p2}$. Podemos examinar el comportamiento de estas ecuaciones empleando las constantes cinéticas, $k = A(T/298\text{K})^m e^{-E_a/RT}$, recopiladas en la base de datos del NIST (<http://kinetics.nist.gov>):

	rango(K)	$A(\text{L/mol s})$	m	$E_a(\text{kJ/mol})$	Cita
k_i	300–1800	4.22×10^{12}	–0.40	–185	Campbell & Fristrom, Chem. Rev. 58 (1958) 173.
k_{p1}	214–1700	4.82×10^{10}	0.43	–74.58	Seakins & Pilling, J. Phys. Chem. 95 (1991) 9878.
k_{p2}	300–1700	5.41×10^9	2.05	+7.55	Seakins & Pilling, J. Phys. Chem. 95 (1991) 9878.
k_r	214–1700	5.01×10^9	1.05	–0.68	Seakins & Pilling, J. Phys. Chem. 95 (1991) 9878.
k_t	300–1800	5.06×10^8	0.10	–8.40	Campbell & Fristrom, Chem. Rev. 58 (1958) 173.

También es útil conocer las energías de disociación (D_0) de las tres moléculas diatómicas: 430 (H_2), 360 (HBr) y 190 kJ/mol (Br_2).

Mecanismo de una reacción en cadena ramificada: Existe un segundo tipo de reacciones en cadena que se distingue por la presencia de etapas de **ramificación** en las que una molécula radicalaria da lugar a dos o más moléculas del mismo tipo. Esto produce una aceleración del ritmo de la reacción y, eventualmente, puede dar lugar a una explosión.

Un ejemplo típico de estas reacciones es la combustión de una mezcla H_2/O_2 . De forma simplificada, el mecanismo a baja presión se basa en las reacciones siguientes:



Las etapas de iniciación son extremadamente lentas. En particular $\omega_1 \approx 0$. La presencia de la extraña especie O_2H ha sido confirmada espectroscópicamente. De las tres especies radicalarias, O, H y OH, la más abundante, y con diferencia, es H, y su concentración se utiliza como monitor del grado de avance de la reacción:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{d[\text{H}]}{dt} = \omega_0 - k_2[\text{H}][\text{O}_2] + k_3[\text{O}][\text{H}_2] + k_1[\text{OH}][\text{H}_2] - k_4[\text{H}] - k_5[\text{H}][\text{O}_2][M]. \quad (84)$$

Para resolver el sistema cinético podemos usar la aproximación del estado estacionario sobre los dos

radicales de menor concentración:

$$0 \approx \frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_2[\text{H}][\text{O}_2] + k_3[\text{O}][\text{H}_2] - k_1[\text{OH}][\text{H}_2], \quad 0 \approx \frac{d[\text{O}]}{dt} = k_2[\text{H}][\text{O}_2] - k_3[\text{O}][\text{H}_2]. \quad (85)$$

De aquí obtenemos

$$[\text{O}]_{\text{EE}} = \frac{k_2[\text{H}][\text{O}_2]}{k_3[\text{H}_2]}, \quad [\text{OH}]_{\text{EE}} = \frac{2k_2[\text{H}][\text{O}_2]}{k_1[\text{H}_2]}. \quad (86)$$

Sustituyendo en la ecuación cinética principal obtenemos

$$\frac{dn}{dt} = \omega_0 + \underbrace{(2k_2[\text{O}_2])}_f \underbrace{(-k_4 - k_5[\text{O}_2][M])}_{-g} n = \omega_0 + (f - g)n. \quad (87)$$

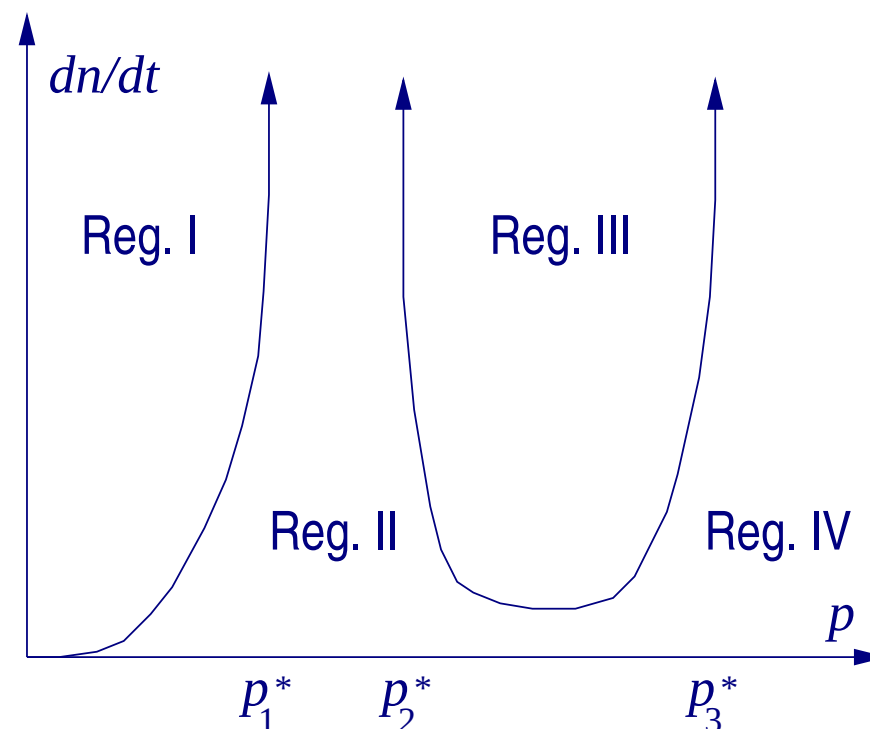
Si tenemos en cuenta que la producción de H apenas afecta a la concentración de O_2 , podemos integrar esta ecuación diferencial suponiendo que ω_0 , f y g son esencialmente constantes, y

$$n(t) = \frac{\omega_0}{f - g} \left\{ e^{(f-g)t} - 1 \right\}. \quad (88)$$

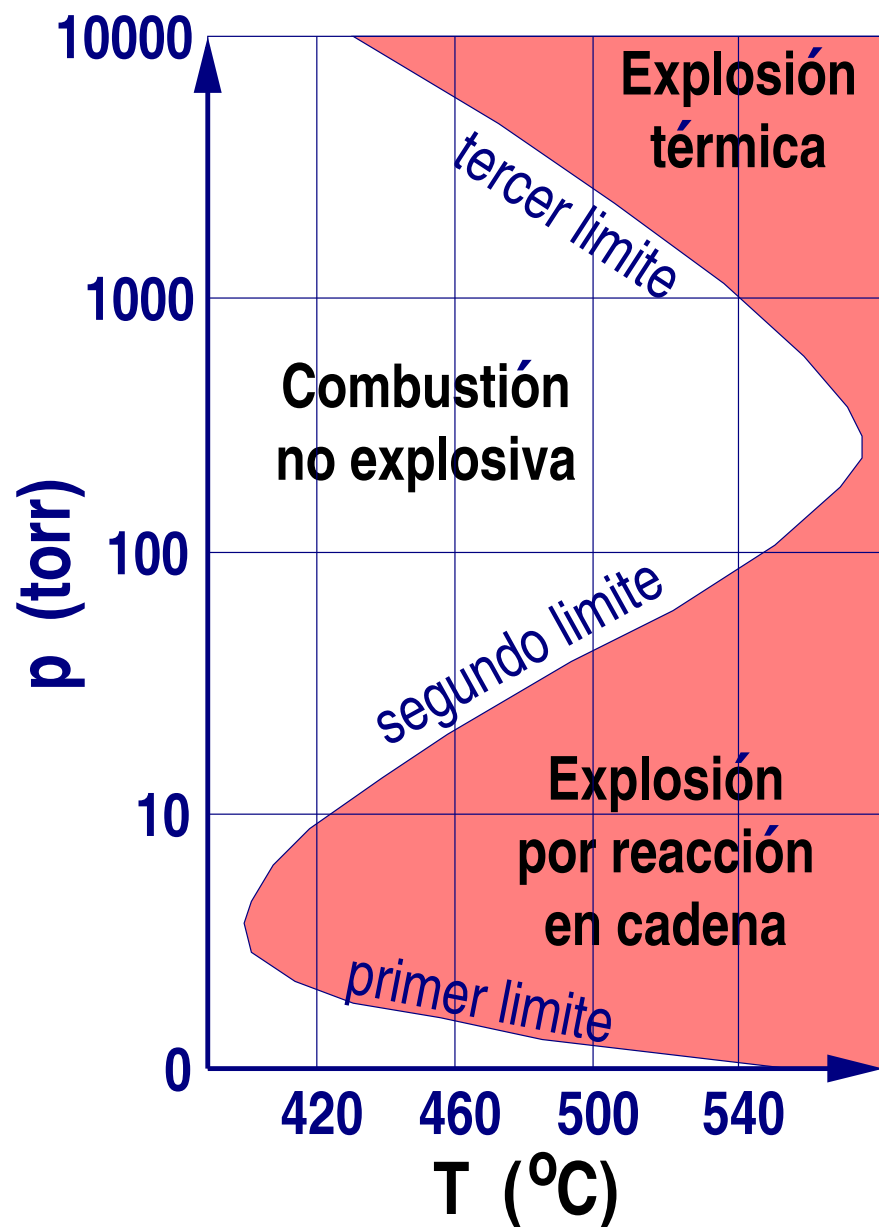
Esta ecuación muestra claramente los dos extremos principales de la reacción si tenemos en cuenta que $(f - g)$ puede ser positivo o negativo. Si $g > f$, las etapas de terminación dominan sobre las de ramificación, de manera que el aumento de $n = [\text{H}]$ con t se va haciendo progresivamente más lento hasta alcanzar una meseta estacionaria en la que $n = \omega_0/(g - f)$. La combustión procede lentamente. Por el contrario, si $f > g$, son las etapas de ramificación las dominantes, de manera que $n = [\text{H}]$ crece exponencialmente con t y se producen las condiciones de una explosión.

No todas las explosiones se deben a reacciones en cadena ramificada. Las **explosiones térmicas** se producen cuando el calor desprendido por una reacción fuertemente exotérmica no puede disiparse con la suficiente rapidez. Se produce entonces el aumento de la temperatura y, por lo tanto, de la constante cinética lo que, a su vez, acelera el ritmo al que la reacción desprende calor.

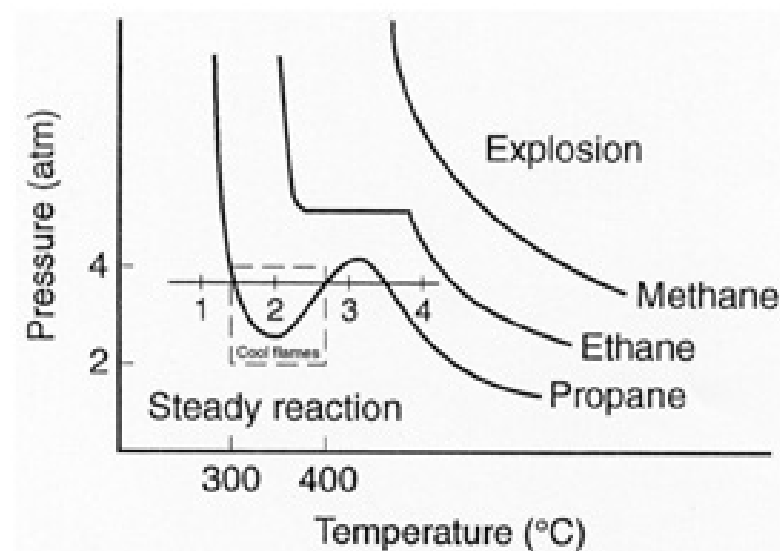
El comportamiento de la mezcla H_2/O_2 varía mucho con la temperatura y la presión. Para una temperatura dada existen hasta cuatro regiones de diferente comportamiento. Por debajo de la primera presión crítica, p_1^* , se produce una reacción lenta. Entre p_1^* y p_2^* se produce una explosión debida a la ramificación de la reacción. Entre p_2^* y p_3^* tiene lugar la llama atmosférica, una reacción vigorosa pero controlada. Y por encima de p_3^* vuelven a producirse las condiciones de una explosión, pero esta vez de carácter térmico.



A presiones elevadas (regiones III y IV) cobran importancia otras reacciones no contempladas en el mecanismo simplificado que hemos discutido. Entre ellas: $2\text{HO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$, $\text{H}_2 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$, $\text{H} + \text{HO}_2 \longrightarrow 2\text{OH}$, $\text{H} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$, $\text{H} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$.



La temperatura modifica la posición de los límites explosivos. El comportamiento de la mezcla H_2/O_2 se produce también en otras mezclas de hidrocarburos con oxígeno, y su estudio resulta esencial para la tecnología de la combustión.



Mecanismo de Michaelis-Menten de la catálisis enzimática: En términos generales, **catálisis** es un fenómeno que modifica la velocidad de la reacción sin alterar los productos y reactivos y, sobre todo, sin modificar la termodinámica de la misma. La catálisis **homogénea** se produce cuando los componentes de la reacción, incluido el **catalizador**, se encuentran en la misma fase. Por el contrario, en la catálisis **heterogénea** el catalizador es, típicamente, un sólido y los reactantes están en fase fluida.

La **catálisis enzimática** es de tipo homogéneo y domina el comportamiento de los sistemas biológicos. Su característica principal es que el agente catalizador o **enzima** actúa de manera muy específica sobre un reactivo (llamado **sustrato**). Es decir, la actividad enzimática es nula sobre compuestos muy similares pero diferentes del sustrato. Además, concentraciones muy pequeñas de enzima suelen ser suficientes para producir una actividad catalítica enorme sobre grandes cantidades de sustrato.

El mecanismo de Michaelis-Menten es uno de los más sencillos que se han propuesto para explicar este comportamiento. Se basa en las reacciones:



donde S es el sustrato, E la enzima, ES el complejo formado por ambos compuestos unidos, típicamente, por interacciones moleculares de van der Waals o puentes de Lewis, y P es el producto final de la reacción. Como se ve, la enzima no se consume en el proceso global: $S \longrightarrow P$.

Podemos usar la aproximación del estado estacionario sobre ES :

$$0 \approx \frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES]. \quad (90)$$

Además $[E]_0 = [E] + [ES]$, de modo que

$$[ES]_{EE} = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_1[S] + k_{-1} + k_2}. \quad (91)$$

Esto nos permite escribir la cinética global de la reacción como

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0[S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_m + [S]}, \quad (92)$$

donde $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$ es la **constante de Michaelis**. Hay dos límites de particular interés en esta ecuación:

- Si $K_m \gg [S]$ tendremos $v = (k_2/K_m)[E]_0[S]$ y la reacción es de primer orden (evidentemente, $[E]_0$ es constante para cada reacción).
- Si $K_m \ll [S]$ la velocidad se convierte en $v = k_2[E]_0 = v_\infty$ y nos encontramos ante una cinética de orden cero. Esta condición de saturación del sustrato determina un límite bien definido para la reacción.

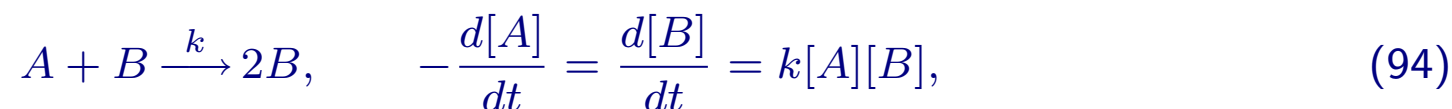
La forma anterior de la ecuación de velocidad se puede transformar en ecuaciones más sencillas de ajustar a los datos experimentales. Destacan las expresiones de Lineweaver-Burk y de Eadie-Hofstee:

$$(\text{LB}): \frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\infty}} + \frac{K_m}{v_{\infty}[S]}, \quad (\text{EH}): v = v_{\infty} - K_m \frac{v}{[S]}. \quad (93)$$

De cumplirse la ecuación de Michaelis-Menten, una representación de $1/v$ frente a $1/[S]$ debe producir una línea recta (ec. de LB), y lo mismo debe suceder si representamos v frente a $v/[S]$ (ec. de EH). Ambas representaciones nos permiten obtener v_{∞} y K_m .

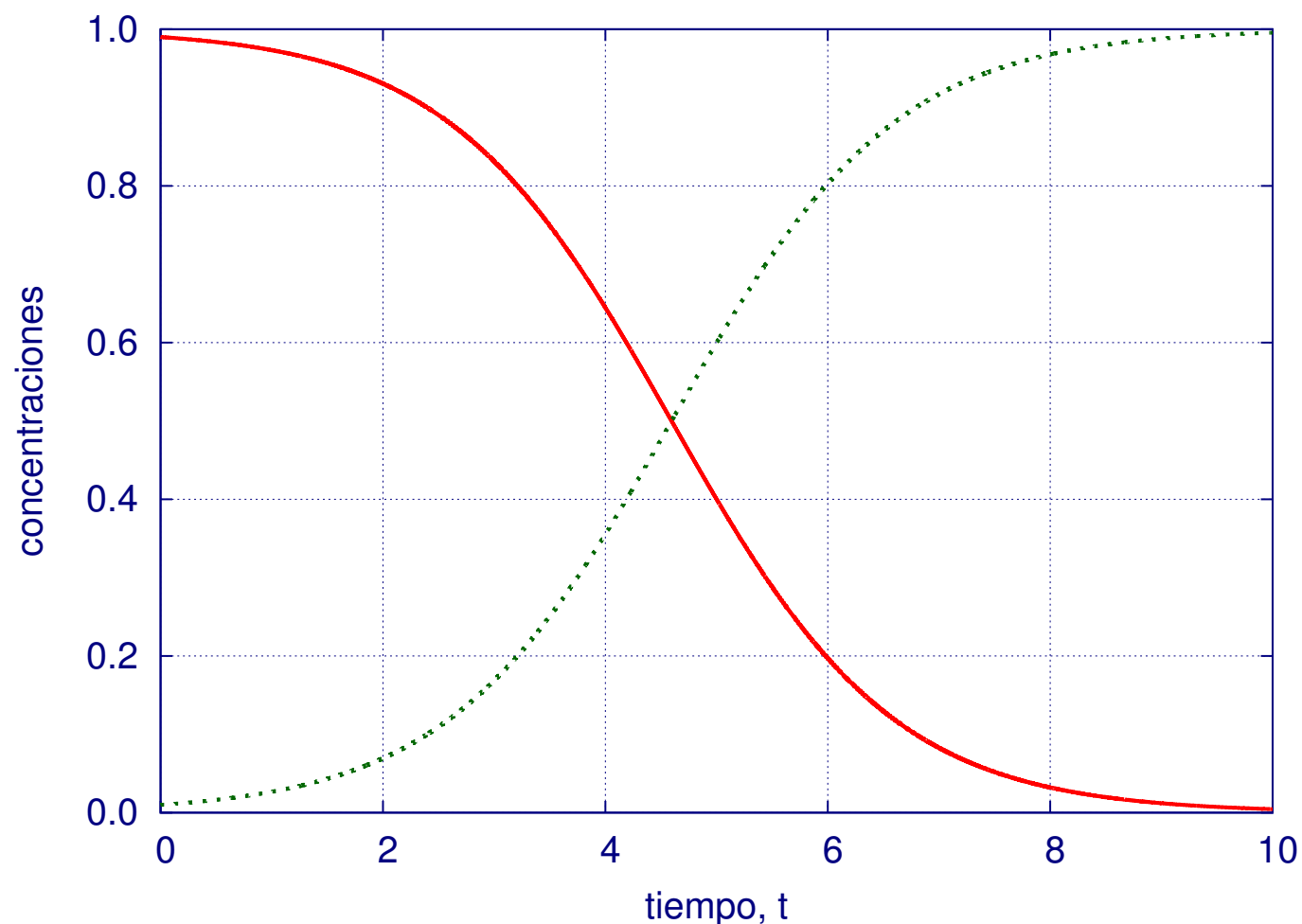
En la práctica, muchos procesos biológicos se aproximan a la ecuación de Michaelis-Menten, por lo menos cualitativamente.

Mecanismo de autocatálisis: La reacción



representa un ejemplo muy sencillo de autocatálisis: el comienzo de la reacción produce un aumento en la concentración de B , lo que aumenta la velocidad de reacción y acelera la producción de este componente que es, a la vez, reactivo y producto. Si el aporte de A fuese continuo —se trataría de un sistema abierto— la producción acelerada de B podría continuar indefinidamente. Sin embargo, en un sistema cerrado el componente A se irá agotando y, con ello, la velocidad de reacción irá disminuyendo, hasta hacerse nula cuando desaparezca este componente. El efecto es una típica curva sigmoide que responde a la ecuación integrada

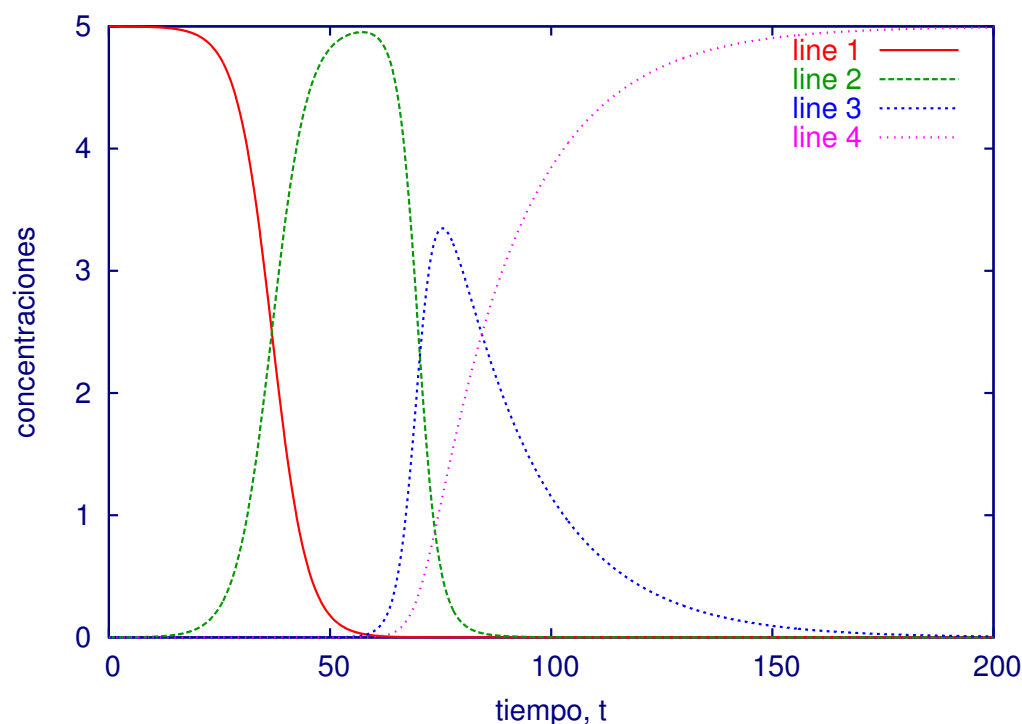
$$\frac{1}{[A]_0 + [B]_0} \ln \frac{[A]_0[B]}{[B]_0[A]} = kt. \quad (95)$$



Porciones autocatalíticas ocurren en la mayoría de sistemas cinéticos oscilantes, como veremos a continuación. Además, el sistema anterior es un modelo simplificado de los mecanismos de infección, propagación de incendios, propagación de rumores, y otros muchos fenómenos naturales.

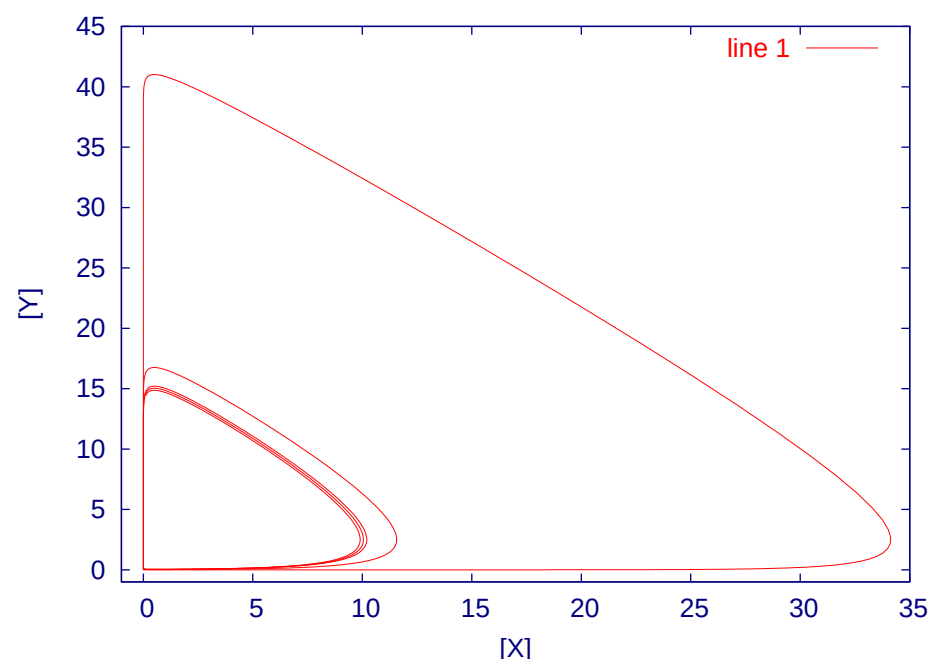
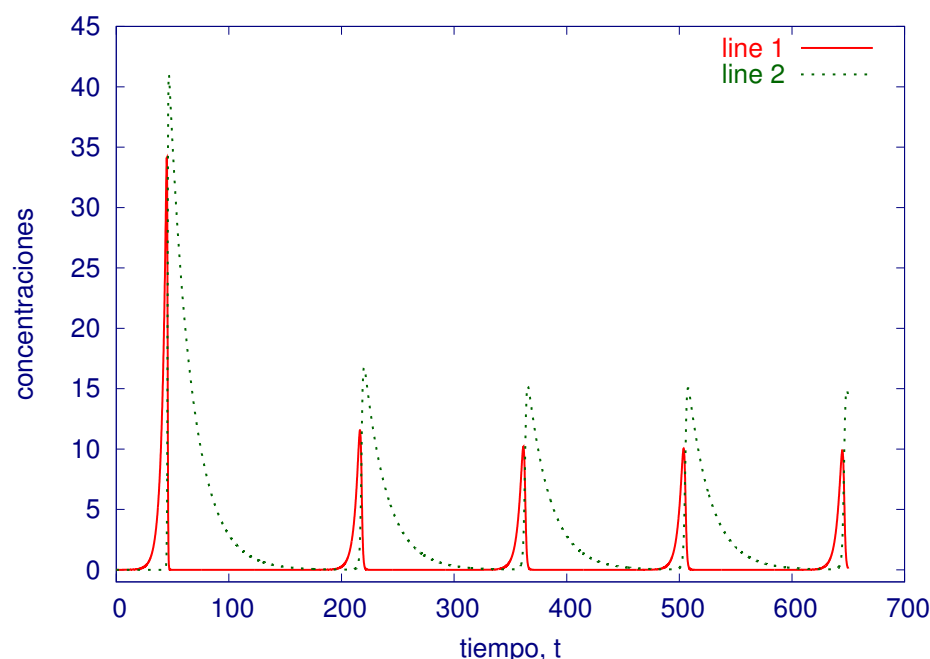
Uno de los aspectos interesantes del comportamiento sigmoide es la presencia de un punto de inflexión, en el que el crecimiento acelerado se detiene y la velocidad de reacción comienza a disminuir. La predicción de este punto tiene, por ejemplo, una excepcional importancia sanitaria.

Osciladores químicos: La presencia de etapas autocatalíticas puede dar lugar a reacciones oscilantes, es decir, reacciones en las que la concentración de un reactante aumenta y disminuye con el tiempo de manera periódica. Uno de los mecanismos más sencillos capaces de exhibir comportamiento cíclico fue formulado por A. J. Lotka [*J. Am. Chem. Soc.* **42** (1920) 1595] y consiste en tres etapas:



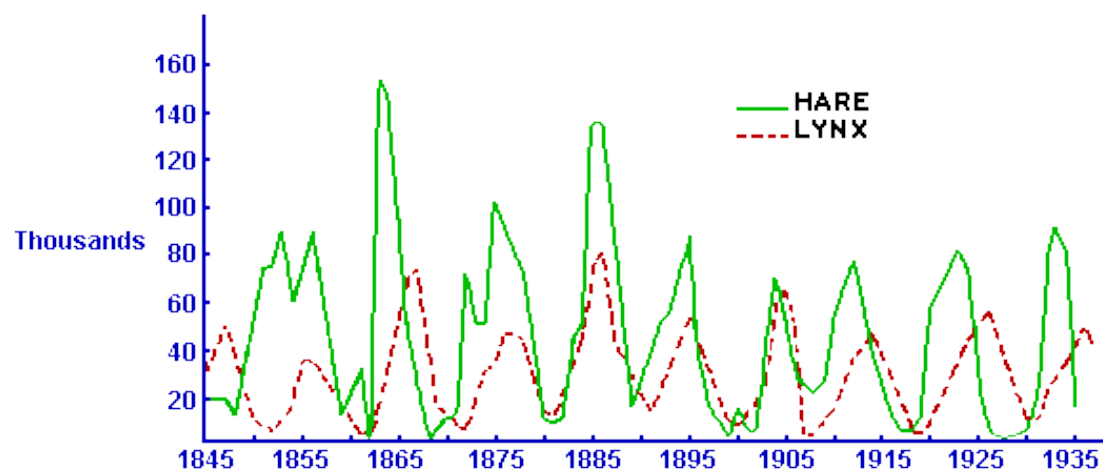
Las etapas 1 y 2 muestran autocatálisis en los componentes X e Y , respectivamente. Sin embargo, esto no es suficiente para producir la oscilación, como podemos comprobar en la figura adjunta, correspondiente al caso $2k_1 = k_2 = 2k_3 = 0.1$, $[A]_0 = 5$, $[X]_0 = 5 \times 10^{-4}$, $[Y]_0 = 10^{-5}$, y $[B]_0 = 0$ (unidades apropiadas). La reacción transcurre consumiendo A para producir el producto final B , de acuerdo con la reacción global $A \rightarrow B$. Los intermedios X e Y dominan la velocidad y la composición de la mezcla reactiva en las fases intermedias, pero acaban por desaparecer.

El comportamiento cíclico se produce si suponemos que la concentración de A permanece constante, lo que puede suceder si el sistema es abierto y añadimos de manera continua el componente A que se gasta en la reacción. De la misma manera, aunque no sea estrictamente necesario, también podemos ir extrayendo el producto final, B , a fin de que no se diluya la mezcla reactiva. Los componentes intermedios, X e Y , sufren entonces una oscilación cíclica, reflejada en las figuras siguientes.



No se conocen reacciones químicas que sigan el mecanismo de Lotka. Sus ecuaciones, sin embargo, han encontrado un cálido acomodo en ecología, donde se conocen como el modelo de presa-depredador de Lotka-Volterra. Básicamente, A es un recurso casi inagotable (vegetación) de la que

se alimenta X (liebre) que sirve, a su vez, de alimento para Y (lince). Los registros de las pieles de linco y liebre ártica obtenidas por la Hudson Bay Company entre 1845 y 1935 reflejan las oscilaciones de población de este modelo, mostrando un período de unos diez años, aproximadamente.



La aceptación por los químicos de los mecanismos cíclicos fué mucho más disputada. En 1921, Bray publicó que la descomposición de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno en presencia de iodatos mostraba una oscilación cíclica en la concentración de I_2 . Esta observación fue despreciada ante la creencia errónea de que este comportamiento está prohibido por el segundo principio de termodinámica, una de cuyas consecuencias es que el grado de avance de la reacción debe progresar siempre con el tiempo. Los trabajos teóricos de Prigogine y los experimentos de Belousov y Zhabotinsky en el período 1950–70 establecieron la existencia de las oscilaciones químicas y sus

causas.

La reacción BZ original fue descubierta por B. P. Belousov a comienzos de los 50, tras observar una mezcla de bromato potásico, sulfato de cerio (IV), ácido cítrico y ácido sulfúrico diluido en su intento de construir un equivalente inorgánico al ciclo de Krebs. La mezcla mostraba oscilaciones de color, que se prolongaban durante minutos, debidas al cambio en la concentración relativa de Ce(IV) (amarillo) y Ce(III) (incoloro). Belousov trató, en un período de seis años, de publicar sus observaciones, pero fué rechazado por los editores de dos importantes revistas científicas debido a lo sorprendente de su hallazgo y a su incapacidad para dar una explicación razonable del mecanismo. Las notas de Belousov llegaron a A. M. Zhabotinsky, a la sazón estudiante graduado de S. E. Schnoll. Zhabotinsky pudo reproducir la reacción, estudiar sistemáticamente su comportamiento y publicar apropiadamente sus resultados.



Imagen ofrecida por el grupo de cinética no lineal de la Universidad de Leeds

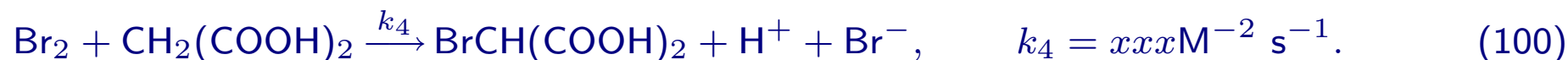
(http://www.chem.leeds.ac.uk/People/SKS/sks_research/sks_group_page.htm).

Actualmente se conocen muchas variaciones de la receta BZ original. Algunas de las más

populares son: sustituir el ácido cítrico por ácido malónico ($\text{CH}_2(\text{COOH})_2$), acoplar la reacción con la interconversión $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ para hacer más dramáticos los cambios de color, y realizar la reacción en la superficie plana de una placa de Petri para observar el desarrollo de ondas químicas que se desplazan e interfieren. Pueden obtenerse muchos detalles interesantes en <http://www.rose-hulman.edu/mathjournal/2002/vol3-n1/paper1/v3n1-1pd.pdf>.

A diferencia del mecanismo de Lotka, la reacción BZ presenta oscilaciones de concentración sin necesidad de una adición continua de reactantes, es decir, *las oscilaciones ocurren en un sistema cerrado*.

En general, la reacción BZ se puede describir como la oxidación con bromato del ácido malónico, catalizada por sales de Ce^{+3} . El mecanismo detallado se debe a R. J. Fields, E. Körös y R. M. Noyes [*J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 8649], consta de 18 etapas elementales e involucra 21 especies químicas distintas. Sin embargo, podemos examinar las 9 etapas esenciales. En primer lugar, tenemos:



Estas cuatro etapas se reúnen, con factores estequiométricos $\{1, 1, 3, 3\}$ para producir la reacción global α , consistente en la bromación del ácido malónico:



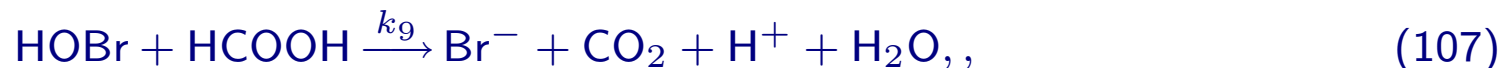
En segundo lugar:



Estas tres etapas, con coeficientes $\{2, 4, 1\}$, producen la oxidación global del Ce^{+3} , o reacción β :



Finalmente, la oxidación del ácido bromomalónico consta de



que, combinadas en proporción $\{1, 1\}$ dan lugar a γ :



Por último, la reacción global es una suma de $\alpha + \beta + \gamma$:



El análisis de la reacción BZ es complicado, pero podemos utilizar la aproximación del estado estacionario para comprender el origen de las oscilaciones. Las especies HBrO_2 y $\text{BrO}_2^\bullet$ son intermedios muy reactivos, y cabe esperar que su concentración permanezca muy baja. Por lo tanto,

$$0 \approx \frac{d[\text{HBrO}_2]}{dt} = k_1[\text{H}^+]^2[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-] - k_2[\text{H}^+][\text{HBrO}_2][\text{Br}^-] - k_5[\text{H}^+][\text{BrO}_3^-][\text{HBrO}_2] \\ + k_6[\text{H}^+][\text{BrO}_2^\bullet][\text{Ce(III)}] - 2k_7[\text{HBrO}_2]^2, \quad (110)$$

$$0 \approx \frac{d[\text{BrO}_2^\bullet]}{dt} = 2k_5[\text{H}^+][\text{BrO}_3^-][\text{HBrO}_2] - k_6[\text{H}^+][\text{BrO}_2^\bullet][\text{Ce(III)}]. \quad (111)$$

Sumando ambas ecuaciones obtenemos

$$k_1[\text{H}^+]^2[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-] - k_2[\text{H}^+][\text{HBrO}_2]_{EE}[\text{Br}^-] \\ + k_5[\text{H}^+][\text{BrO}_3^-][\text{HBrO}_2]_{EE} - 2k_7[\text{HBrO}_2]_{EE}^2 = 0. \quad (112)$$

Esta ecuación nos permite examinar las dos situaciones límite que tienen lugar en la reacción BZ:

- Si $[\text{Br}^-] \gg [\text{HBrO}_2]$ podemos despreciar el término que contiene $[\text{HBrO}_2]^2$ y despejar

$$[\text{HBrO}_2]_{EE} = \frac{k_1 [\text{H}^+][\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-]}{k_2 [\text{Br}^-] - k_4 [\text{BrO}_3^-]}. \quad (113)$$

- Si $[\text{Br}^-] \ll [\text{HBrO}_2]$ podemos despreciar los términos que contienen $[\text{Br}^-]$ y obtener

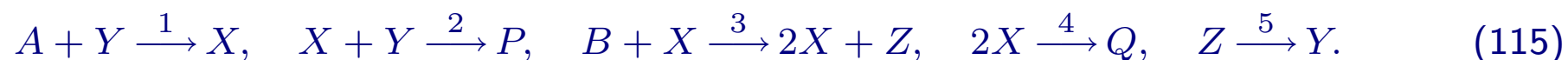
$$[\text{HBrO}_2]_{EE} = \frac{k_4}{2k_7} [\text{H}^+][\text{BrO}_3^-]. \quad (114)$$

En condiciones apropiadas, la reacción BZ oscila entre una y otra situación. Si comenzamos con una concentración baja de Br^- el proceso está dominado por la reacción γ , que consume Ce(IV) y, sobre todo, produce Br^- y aumenta la acidez del medio. Eventualmente, los procesos α y β cobran importancia e invierten el efecto de γ . Los cambios de color reflejan la concentración relativa de los dos estados de oxidación del Ce.

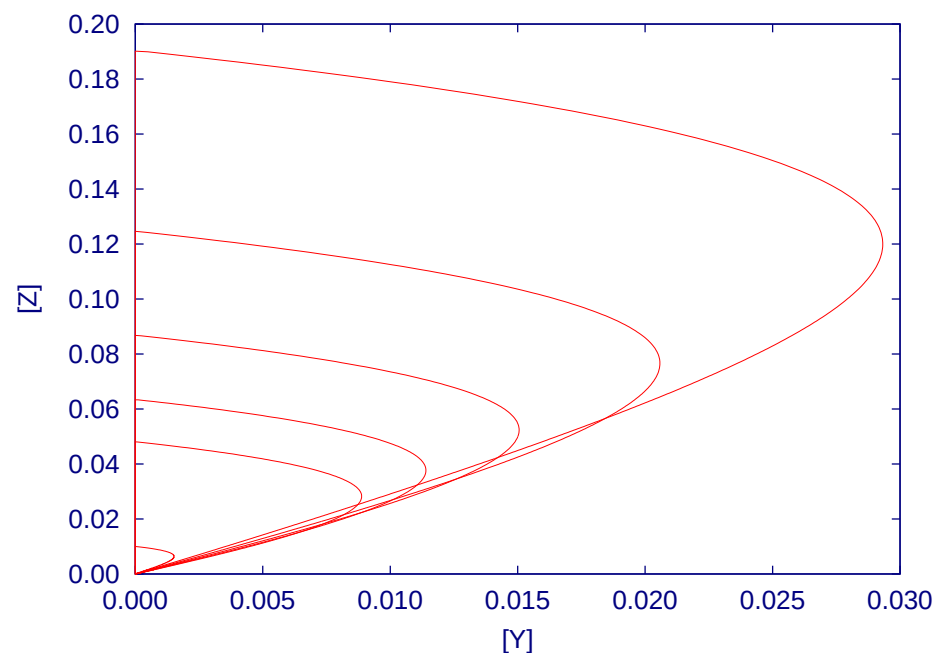
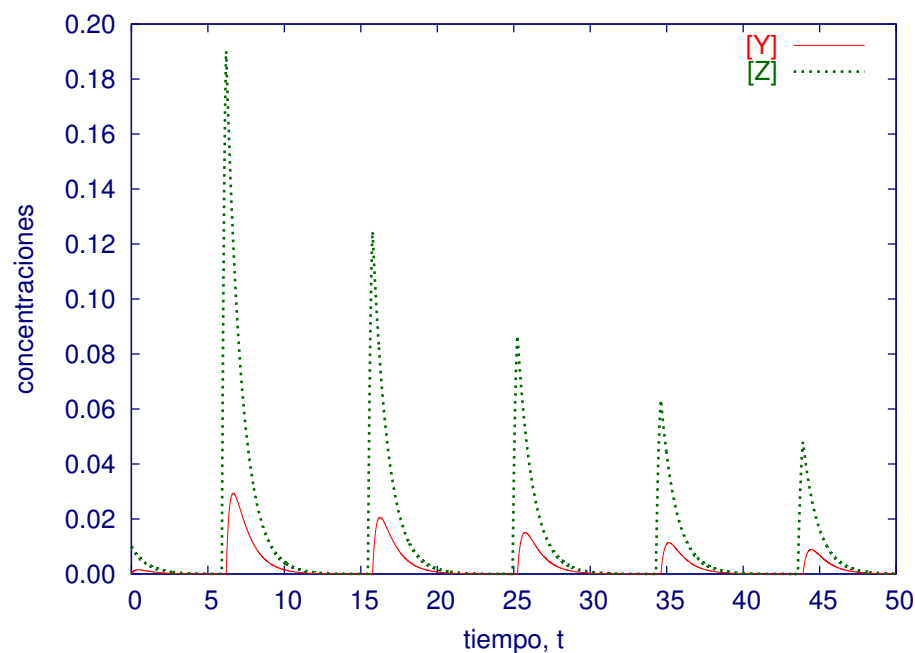
La existencia de dos situaciones estacionarias muy diferentes entre las que un sistema cinético puede oscilar recibe el nombre de **biestabilidad**. La aparición de un oscilador químico parece requerir tres condiciones esenciales: (1) una situación biestable, (2) etapas autocatalíticas, y (3) condiciones alejadas del equilibrio termodinámico.

El análisis detallado de la reacción BZ es complejo debido al elevado número de etapas y reactantes. Por ello, ha sido muy importante el diseño de sistemas artificiales más simples que conservan los rasgos esenciales de la reacción. Uno de los más estudiados es el **oregonator** propuesto por R. J.

Field y R. M. Noyes [*J. Chem. Phys.* **60** (1974) 1877]:



Estas 5 etapas se combinan en la proporción $\{1, 1, 2, 1, 2\}$ para producir la reacción global $A + 2B \rightarrow P + Q$. Este modelo describe la esencia de la reacción BZ si pensamos que A y B corresponden al BrO_3^- , X es el intermedio HBrO_2 , Y es Br^- y Z es Ce(IV) . La integración del Oregonator es sencilla con ayuda de octave. Si usamos las constantes de velocidad $\vec{k} = \{2.1, 2 \times 10^9, 10^4, 4 \times 10^7, 1\}$ y las concentraciones iniciales $\{[A], [B], [X], [Y], [Z], [P], [Q]\} = \{1, 1, 0, 0, 0.01, 0, 0\}$ obtenemos el comportamiento que se indica en las siguientes figuras.



Deducción del mecanismo a partir de la ecuación cinética.

Un mecanismo de reacción determina el sistema de ecuaciones diferenciales y, a través de las simplificaciones apropiadas, la ecuación de velocidad de la reacción global. El proceso inverso **no es unívoco**: *diferentes mecanismos pueden dar lugar a una misma ecuación cinética global*. Aun así, es posible formular algunas reglas sobre el tipo de etapas esperable en ciertos casos:

- Las etapas elementales son generalmente bimoleculares, en menor medida unimoleculares, muy raramente termoleculares, y no se conoce ninguna etapa de mayor orden.
- Cinéticas de la forma $v = k[A]^\alpha[B]^\beta \dots$, con α , β , etc, enteros positivos, son consecuencia de una etapa limitante en la que los reactivos tienen la misma composición estequiométrica que $\alpha A + \beta B + \dots$ son los reactivos.

Ej: En la reacción global $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$, la velocidad $v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$ se explica si los reactivos de la etapa limitante tienen una composición equivalente a N_2O_4 . Posibles mecanismos serían:

- (A) $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$ (eq.), $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ (lenta).
- (B) $\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_3$ (eq.), $\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2$ (lenta).
- (C) $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$.

- Si la participación del disolvente S en la cinética es desconocida, lo que ocurre con frecuencia, la regla anterior se modifica diciendo que la estequiometría de los reactivos en la etapa limitante incorpora una cantidad desconocida de moléculas del disolvente: $\alpha A + \beta B + \dots + xS$.

Ej: En la reacción global $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 3\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{I}_3^- + \text{H}_2\text{O}$, con cinética

$v = k[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{I}^-][\text{H}^+]$ y una participación desconocida x del agua, la composición de los reactivos de la etapa limitante sería equivalente a $\text{H}_{4+2x}\text{AsO}_{4+x}\text{I}$. Además, $x \geq -2$ si queremos evitar que haya un número negativo de hidrógenos.

- Si la cinética observada es $v = k[A]^\alpha \dots [X]^{-\xi}[Y]^{-\eta} \dots$, con $\alpha, \dots, \xi, \eta, \dots$ enteros y positivos, podemos esperar que la composición estequiométrica de reactivos en la etapa limitante sea $\alpha A + \dots - \xi X - \eta Y - \dots$. Además, $\xi X + \eta Y + \dots$ deben aparecer como productos del equilibrio que precede a la etapa limitante.

Ej: La reacción $\text{Hg}_2^{+2} + \text{Tl}^{+3} \rightarrow 2\text{Hg}^{+2} + \text{Tl}^+$ en disolución presenta una cinética $v = k[\text{Hg}_2^{+2}][\text{Tl}^{+3}]/[\text{Hg}^{+2}]$. La regla prescribe que la estequiometría de la etapa limitante sea HgTl^{+3} y que Hg^{+2} aparezca como producto en un equilibrio previo. Puede comprobarse que el siguiente mecanismo cumple estas reglas y conduce a la cinética observada:



- Si la cinética contiene términos de tipo $[B]^{1/n}$, donde n es un entero positivo, cabe esperar que B se descomponga en n moléculas previamente a la etapa limitante.

Ej: Véase la hidrogenación de Br_2 , discutida en la pag. 413.

- Una suma de términos en el denominador de la velocidad global indica un mecanismo con una o más especies intermedias, a las que se puede aplicar la aproximación de estado estacionario.

La detección de compuestos intermedios, la estereoquímica de los productos, el seguimiento de un átomo mediante sustitución isotópica, etc, son técnicas esenciales en el estudio de los mecanismos de reacción.

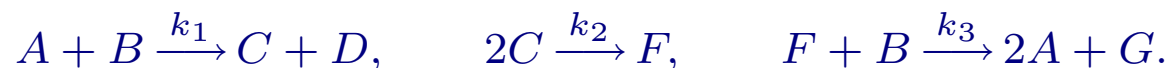
Bases de datos cinéticos.

- <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/download.html>
Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies.
- <http://kinetics.nist.gov/index.php>
NIST Chemical Kinetics Database on the Web.
- <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>
IUPAC Gas Kinetic Data Evaluation.
- <http://www.chem.leeds.ac.uk/Atmospheric/MCM/mcmproj.html>
Master Chemical Mechanism (MCM) at Leeds University.
- <http://www.rsc.org/lap/rsccom/dab/fara006.htm>
Gas Kinetic Group of the Faraday Division of the Royal Society of Chemistry.
- <http://www.chem.rdg.ac.uk/dept/research/atmoskinetics.html>
Atmospheric Chemistry and Kinetics Group, University of Reading.
- www.genome.ad.jp/kegg/pathway.html
Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes: KEGG Pathway database.
- <http://ojps.aip.org/jpcrd/>
Journal of Physical and Chemical Reference Data.

¿Conoces alguna otra bases de datos cinéticos de calidad? Por favor, envíame los detalles.

Ejercicios

1. Escribe la velocidad global de la reacción en términos de todos los reactantes si la reacción global responde a la ecuación $\sum_i \nu_i X_i = 0$. Repite este mismo trabajo para las siguientes reacciones globales: (a) $\text{O}_3 + \text{O} \longrightarrow 2\text{O}_2$; (b) $2\text{C}_4\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_{12}$; (c) $2\text{NO}_2 + \text{O}_3 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$.
2. Una reacción transcurre siguiendo un mecanismo basado en tres etapas



- (a) Determina el número estequiométrico para cada etapa y deduce la reacción global.
 - (b) Clasifica cada sustancia en reactivos, productos, intermedios o catalizadores.
 - (c) Escribe la velocidad de reacción en términos de todos los reactantes que participen en la reacción global.
 - (d) Escribe la ecuación de velocidad para cada uno de los reactantes, participen o no de la reacción global.
3. Está comprobado que la descomposición en fase gaseosa del N_2O_5 según la reacción global $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ ocurre por el siguiente mecanismo:



- (a) Aplica la aproximación del estado estacionario a los dos intermedios de la descomposición

de N_2O_5 y demuestra que $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$, donde $k = k_1 k_2 / (k_{-1} + 2k_2)$.

(b) Aplica la aproximación de la etapa limitante a este mecanismo, suponiendo que la etapa 2 es la limitante de la velocidad y que la etapa 1 está en equilibrio.

(c) ¿En qué condiciones la ecuación cinética en (a) se reduce a la de (b)?

4. La descomposición en fase gaseosa del ozono, $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$, se cree que sigue el mecanismo:



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

$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{O}_3]^2}{k_{-1} [\text{O}_2] + k_2 [\text{O}_3] / [M]} \quad (121)$$

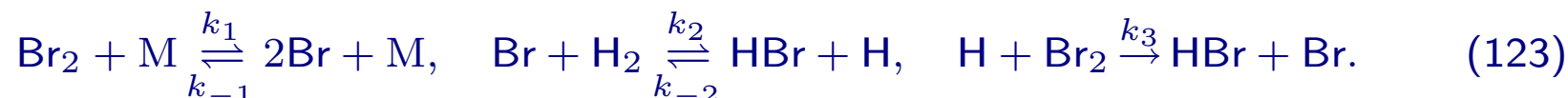
5. En el mecanismo



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

6. Integra la ecuación del sistema autocatalítico $A + B \xrightarrow{k} 2B$ y encuentra una ecuación explícita para $[B]$. Muestra que si $[A]_0 > [B]_0$ la curva $[B](t)$ es una sigmoide. Dibuja $[B]$ y $[\dot{B}]$ frente a t en estas condiciones. Determina el punto de inflexión, t_* , de la sigmoide utilizando la condición $[\ddot{B}](t_*) = 0$.

7. En 1906, M. Bodenstein y S. C. Lind estudiaron la cinética de la reacción $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$, proponiendo el siguiente mecanismo de reacción en cadena:



- (a) Identifica las etapas de iniciación, propagación, terminación e inhibición.
 (b) Aplica la hipótesis de estado estacionario a las concentraciones de los radicales libres H y Br, y encuentra la ecuación cinética para la reacción global.
8. I. Prigogine y cols. han diseñado un sistema cinético oscilatorio denominado *brusselator*, que consiste en las cuatro etapas siguientes:



Encuentra la reacción global y los coeficientes estequiométricos de cada etapa. Integra el sistema con ayuda de octave en el caso $\vec{k} = \{1, 1, 1, 1\}$, $\{[A]_0, [B]_0, [X]_0, [Y]_0, [D]_0, [E]_0\} = \{1, 3, 1, 1, 0, 0\}$ si el sistema se considera abierto y la concentración de A y B se mantiene constante. Determina el período de oscilación y examina cómo influyen los cambios en las constantes de velocidad en el mismo. Utiliza la aproximación del estado estacionario y determina si el sistema es o no biestable.