

QUÍMICA FÍSICA II. CURSO 2009-2010. SERIE L11EXTRA.

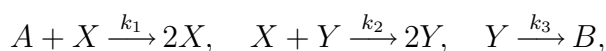
CINÉTICA QUÍMICA Y MECANISMOS DE REACCIÓN

Ejercicios de simulación numérica

Los siguientes ejercicios se ofrecen como alternativas para la realización de un trabajo voluntario que puede representar 0–1 puntos añadidos a la nota del primer parcial. Quien desee participar debe elaborar un breve informe sobre su trabajo y entregarlo antes del examen final de la asignatura. Pautas importantes a seguir son:

- Los informes deben ser individuales. Se permite la colaboración para la elaboración de los programas y/o gráficas, pero el informe, en el que debe constar con quién y en qué se ha colaborado, debe ser personal y, por lo tanto, diferente para cada alumno.
- Un informe prototípico consta de: título, autor, fecha, introducción, método, resultados, discusión de los resultados, conclusiones y referencias bibliográficas.
- Una extensión razonable ronda las 4000 palabras, es decir unas 5 páginas de 40 líneas/pág. y 20 palabras/línea. Esta extensión se refiere al texto, excluyendo listados, tablas y figuras extensas. No queremos una enciclopedia ni tampoco un telegrama.
- Valoraremos la corrección de los resultados, la calidad de la discusión, la redacción del informe, la ilustración de los resultados, la originalidad de vuestras ideas, y la bondad de la presentación.
- Vuestro informe debe ser original. Es admisible incluir un fragmento de texto ajeno siempre que sea breve, pertinente a vuestra discusión, y se cite la fuente. En cambio, construir el informe empleando un simple copia y pega de otras fuentes, aunque se citen, está expresamente prohibido. **El plagio no es tolerable.**

1. Considera el mecanismo de Lotka:



cuya reacción global es $A \rightarrow B$. Queremos averiguar qué es lo que controla el comportamiento de este mecanismo, tanto cuando funciona como un sistema cerrado como cuando lo hace como un sistema abierto y potencialmente oscilante.

- Reproduce los resultados de las notas de clase suponiendo que se trata de un sistema cerrado y $2k_1 = k_2 = 2k_3 = 0,1$, $[A]_0 = 5$, $[X]_0 = 5 \times 10^{-4}$, $[Y]_0 = 10^{-5}$, y $[B]_0 = 0$ (unidades apropiadas).
- Lo mismo si se trata de un sistema abierto en el que la concentración de A se mantiene constante.
- Examina el efecto que tienen las diferentes constantes cinéticas y concentraciones iniciales en el sistema cerrado. ¿Cómo se consigue que Y alcance una concentración más alta? ¿Qué condiciones favorecen que el período de existencia de X o de Y se alargue o acorte?
- Si el sistema es abierto, ¿qué determina el ciclo estacionario al que converge el sistema en el espacio de fases $[X]$ - $[Y]$? Prueba diferentes situaciones y trata de establecer si el sistema siempre converge a un ciclo estacionario. ¿Se puede variar la forma de los dientes de concentración que exhiben X e Y frente al tiempo? ¿Cómo se puede influir en el tiempo de duración de cada ciclo?

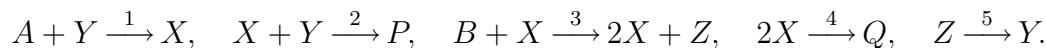
2. I. Prigogine y cols.¹ han diseñado un sistema cinético oscilatorio denominado *brusselator*, que consiste en las cuatro etapas siguientes:



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

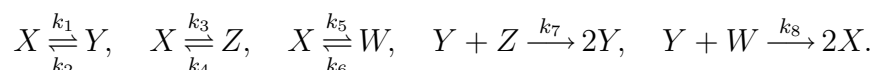
Encuentra la reacción global y los coeficientes estequiométricos de cada etapa. Integra el sistema con ayuda de OCTAVE en el caso $\vec{k} = \{1, 1, 1, 1\}$, $\{[A]_0, [B]_0, [X]_0, [Y]_0, [D]_0, [E]_0\} = \{1, 3, 1, 1, 0, 0\}$ si el sistema se considera abierto y la concentración de A y B se mantiene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

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



para dar una reacción global $A + 2B \rightarrow P + Q$. Utiliza las constantes de velocidad y las concentraciones iniciales siguientes: $\vec{k} = \{2, 1, 2 \times 10^9, 10^4, 4 \times 10^7, 1\}$ y $\{A_0, B_0, X_0, Y_0, Z_0, P_0, Q_0\} = \{1, 1, 0, 0, 0, 0, 0\}$. Examina como cambia el comportamiento del sistema al variar las las concentraciones iniciales. Modifica el mecanismo variando las constantes de velocidad y describe los cambios que observas.

- Turcsányi y Kelen [*Z. Phys. Chem.* **14** (1978) 17] han investigado el comportamiento oscilatorio, basado en *cambios catastróficos de estado*, del sistema reactivo



- Escribe las ecuaciones dinámicas del sistema.
- Supón que se alcanza una situación estacionaria, en la que las concentraciones de todos los reactantes permanecen constantes. Plantea el sistema de ecuaciones que describen esta situación y analiza el número de grados de libertad del mismo.
- Sea $b = x_s + y_s + z_s + w_s$, donde x_s es la concentración estacionaria de X . Para calcular y_s , obtén una ecuación de la forma $F(y_s, b, k_1 \dots k_8) = 0$.
- Si los valores de las constantes cinéticas $k_1 \dots k_8$ son $(1, 8; 1; 8; 8; 5; 3; 8; 20)$, dibuja las raíces de la ecuación $F = 0$ del apartado anterior en el rango de concentraciones $1,5 \leq b \leq 3$. ¿Hay algún rango de concentraciones para el que exista más de una raíz positiva?

Ejercicio de investigación bibliográfica

Los ejercicios anteriores son de carácter esencialmente computacional. En esta ocasión vamos a cambiar radicalmente la naturaleza de la tarea. El objetivo que tratamos de conseguir es que: (1) hagáis una investigación académica buscando, leyendo y comprendiendo bibliografía; (2) completéis un breve informe acerca del tema asignado.

La lista de tareas candidatas aparece a continuación. No se trata de una lista cerrada, de modo que podéis *negociar* vuestras propias propuestas. Para evitar repeticiones, los temas se asignarán a quien primero lo solicite. Se admite el trabajo en equipo, si la complejidad del tema lo justifica, y en tal caso el equipo recibirá instrucciones adicionales.

- Busca los investigadores que han recibido un premio Nobel por sus trabajos relacionados con la cinética química y describe sus principales hallazgos.
- Busca un tema relacionado con la asignatura en cualquiera de estas dos revistas: *Journal of Chemical Education* y *American Journal of Physics*. Discute con tu profesor la conveniencia del artículo o artículos que elijas, o solicita sugerencias y recomendaciones adicionales si no encuentras nada apropiado.

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