

**materia**

**Cinética Química**

**unidade didáctica 2**

# **Cinética de reaccións complexas e mecanismos de reacción**

**Mercedes Novo Rodríguez e Wajih Al-Soufi**

Área de Química

Departamento de Química Física

Facultade de Ciencias



VICERREITORÍA DE ESTUDANTES,  
CULTURA E FORMACIÓN CONTINUA





unidade didáctica 2

# **Cinética de reaccións complexas e mecanismos de reacción**

**Mercedes Novo Rodríguez e Wajih Al-Soufi**  
Área de Química  
Departamento de Química Física  
Facultade de Ciencias



© Universidade de Santiago de Compostela, 2013



Esta obra atópase baixo unha licenza Creative Commons BY-NC-SA 3.0. Calquera forma de reprodución, distribución, comunicación pública ou transformación desta obra non incluída na licenza Creative Commons BY-NC-SA 3.0 só pode ser realizada coa autorización expresa dos titulares, salvo excepción prevista pola lei. Pode acceder Vde. ao texto completo da licenza nesta ligazón: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/es/legalcode.g>

**Deseño**  
**Unidixital**  
**Servizo de Edición Dixital**  
**da Universidade de Santiago de Compostela**

**Edita**  
**Vicerreitoría de Estudantes,**  
**Cultura e Formación Continua**  
**da Universidade de Santiago de Compostela**  
**Servizo de Publicacións**  
**da Universidade de Santiago de Compostela**

**Imprime**  
**Unidixital**  
**Dep. Legal: C 278-2013**  
**ISBN 978-84-9887-984-1**

**MATERIA: Cinética Química**

**TITULACIÓN: Grao en Enxeñaría de Procesos Químicos Industriais**

**PROGRAMA XERAL DO CURSO**

Localización da presente unidade didáctica

### **Unidade I. Cinética formal**

Conceptos básicos:

velocidade de reacción, ecuación de velocidade,  
constante de velocidade, orde de reacción.

Determinación da ecuación de velocidade:

método diferencial das velocidades iniciais,  
método de integración, método dos períodos de semirreacción  
e método de illamento.

Leis de velocidade integradas.

Métodos experimentais de estudo da cinética química.

Dependencia da velocidade de reacción coa temperatura:  
enerxía de activación.

### **Unidade II. Cinética de reaccións complexas e mecanismos de reacción**

Mecanismo de reacción. Etapas elementais.

Cinética de reaccións complexas:

reaccións reversibles, paralelas e consecutivas.

Determinación de mecanismos de reacción:

aproximacións de estado estacionario e da etapa limitante.

Influencia da temperatura sobre a velocidade  
de reaccións complexas.

### **Unidade III. Cinética de reaccións en fluxo**

Tipos de reactores. Cinética de reaccións en fase gas  
con volume constante e con volume variable.

Coefficiente de expansión.

### **Unidade IV. Cinética de reaccións en cadea**

Mecanismo das reaccións en cadea. Explosións.

Cinética de reaccións de polimerización:

polimerización en etapas e polimerización en cadea.

Reaccións fotoquímicas

### **Unidade V. Teorías da velocidade de reacción**

Teoría de colisións.

Teoría do estado de transición.

### **Unidade VI. Catálise**

VI.1 Catálise homoxénea:

Catálise: definición e tipos. Mecanismo xeral de catálise.

Catálise homoxénea en disolución e en fase gasosa.

Catálise acedo-base específica e xeral. Autocatálise.

Catálise enzimática

VI.2 Catálise heteroxénea:

Absorción sobre sólidos e catálise.

Etapas da catálise heteroxénea.

Mecanismos de Langmuir Hinshelwood e de Rideal-Eley.

### **Unidade VII. Cinética electroquímica**

Interfases electrizadas:

a dobre capa eléctrica.

Definición de corrente anódica e catódica, sobretensión e polarización.

Mecanismo das reaccións de eléctrodo.

Sobretensión de transferencia: ecuación de Butler-Volmer.

Electrólise. Corrosión.

## ÍNDICE

---

<b>Presentación</b> .....	7
<b>Os obxectivos</b> .....	7
<b>Os principios metodolóxicos</b> .....	8
<b>Os contidos</b> .....	8
1. Mecanismos de reacción (1/2 sesión) .....	9
2. Cinética de reaccións complexas (3 sesións) .....	9
3. Determinación de mecanismos de reacción (1 sesión) .....	12
4. Influencia da temperatura en reaccións complexas (1/2 sesión) ....	13
<b>Actividades propostas</b> .....	14
<b>Avaliación</b> .....	15
<b>Anexos</b> .....	15
1. Resolución analítica de ecuacións diferenciais con <i>Matlab</i> .....	15
1.1. Reacción de orde 1: $A \rightarrow P$ .....	15
1.2. Reacción de orde 2 no reactivo A: $A \rightarrow P$ .....	16
1.3. Reacción de orde 2: $A+B \rightarrow P$ .....	18
1.4. Reaccións reversibles: $A \rightleftharpoons B$ .....	19
1.5. Reaccións consecutivas: $A \rightarrow B \rightarrow C$ .....	21
1.6. Reaccións consecutivas con primeira etapa reversible: $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$ .....	24
1.7. Mutarrotação da Glicosa. $A \rightleftharpoons B$ . Axustes lineal e non lineal	27
1.8. Redución ión Cromato. $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$ . Axuste non lineal con resolución da ecuación de velocidade .....	32
<b>Bibliografía</b> .....	36



## **PRESENTACIÓN**

---

A materia *Cinética Química* do Grao en Enxeñaría de Procesos Químicos Industriais impártese no segundo cuadrimestre do segundo curso da titulación, polo que os alumnos xa dispón de coñecementos básicos de Química, Física e Matemáticas que son de gran utilidade para cursar esta materia. Esta materia aborda os sistemas en cambio debido a reaccións químicas, polo que é complementaria da materia *Termodinámica Aplicada* impartida no primeiro cuadrimestre do mesmo curso, que estuda o comportamento fisicoquímico dos sistemas en equilibrio.

A materia encádrase no módulo 4 do plan de estudos da titulación, denominado *Materias específicas de Enxeñaría de Procesos Químicos Industriais*, e relaciónase con varias materias obrigatorias do módulo 3 (*Tecnoloxía específica - Química Industrial*) e en especial con *Enxeñaría da Reacción Química*, na que se aplican os conceptos de Cinética Química ás reaccións a nivel industrial.

Unha vez estudada a cinética de reaccións simples, esta unidade didáctica dedícase ás reaccións complexas, que están compostas por varias etapas simples cuxo conxunto é o mecanismo de reacción. Xa que logo, con esta segunda unidade didáctica complétase a visión xeral da cinética das reaccións químicas e o seu estudo experimental. As unidades didácticas que se imparten despois abordan aspectos máis específicos como a cinética de certos tipos de reaccións químicas de interese industrial ou a catálise.

Esta unidade didáctica desenvolverase en 7 sesións presenciais de 50 minutos cada unha. Delas, 5 sesións dedicaranse a clases teórico-prácticas nas que se discuten os contidos e resólvense exercicios e problemas relacionados, e as 2 sesións restantes utilizaranse para a realización da actividade complementaria proposta. O alumno deberá dedicar unhas 17 horas adicionais de traballo persoal, fundamentalmente para a realización de exercicios e problemas e a práctica dos métodos de resolución de ecuacións diferenciais dados na actividade complementaria.

## **OS OBXECTIVOS**

---

Tras cursar esta materia o alumno deberá:

- coñecer e comprender os conceptos, métodos e teorías máis importantes da Cinética Química e ser capaz de aplicalos á resolución de problemas cinéticos relacionados coa Enxeñaría Química;
- ser capaz de deseñar e desenvolver o estudo cinético dunha reacción química no laboratorio e presentalo oralmente e por escrito a un público informado;
- alcanzar unha formación básica en Cinética Química que permita a comprensión de materias relacionadas en cursos superiores da titulación.

Os obxectivos específicos desta unidade didáctica son:

- coñecer e saber aplicar os conceptos fundamentais da Cinética Química a reaccións complexas;
- ser capaz de obter as ecuacións cinéticas integrais de sistemas complexos a partir das ecuacións diferenciais utilizando *Matlab*;
- ser capaz de resolver problemas cinéticos de sistemas complexos con datos experimentais, utilizando as ecuacións integradas (xa coñecidas ou obtidas con *Matlab*) e métodos de análise lineal e non lineal;
- ser capaz de obter a ecuación de velocidade dun sistema complexo a partir do mecanismo de reacción do mesmo.

## **OS PRINCIPIOS METODOLÓXICOS**

---

Para esta unidade didáctica recoméndase aplicar un método didáctico de tipo demostrativo, xa que os conceptos teóricos que se imparten requiren a realización de moitos exercicios prácticos. O alumno ten que aprender unha metodoloxía a seguir para abordar as reaccións complexas obxecto de estudo e practicar a devandita metodoloxía para diversos tipos de sistemas. Os contidos requiren un nivel elevado de dominio das Matemáticas no que respecta ás ecuacións diferenciais, polo que é conveniente desenvolver a unidade didáctica xunto co alumno incidindo nos aspectos matemáticos que poidan resultar dubidosos.

Nesta unidade propónse a realización dunha actividade complementaria que ten como obxectivo que o alumno aprenda a resolver ecuacións diferenciais complexas utilizando un software matemático adecuado como é *Matlab*. Con esta actividade preténdese dar prioridade a que o alumno saiba *facer* e domine as ferramentas informáticas dispoñibles na actualidade. A través do aula virtual facilitarase ao alumno o material a usar no aula e o boletín de problemas correspondente, así como referencias bibliográficas específicas para esta unidade. A unidade dividirase en partes e utilizaranse cuestionarios e exercicios prácticos para avaliar a consecución dos obxectivos por parte do alumno.

## **OS CONTIDOS**

---

Os contidos desta unidade dividíranse en varias partes de diferente duración nas que se incluírá teoría e práctica. Ademais, propónse a realización dunha actividade complementaria para que o alumno desenvolva competencias na resolución de ecuacións diferenciais, que tamén son de gran utilidade noutras materias da titulación e para o futuro profesional do alumno.

## 1. Mecanismos de reacción (1/2 sesión)

Antes de iniciar o estudo das reaccións complexas, é necesario introducir conceptos fundamentais como o de reacción elemental e o de mecanismo de reacción. Despois estúdanse os dous tipos de reaccións elementais, unimoleculares ou bimoleculares, o que permite falar do concepto de molecularidade dunha reacción e a súa diferenza coa orde de reacción.

- ✓ A maioría das reaccións son complexas, é dicir, ocorren nunha secuencia de etapas chamadas **reaccións elementais**, cada unha das cales involucra soamente un pequeno número de moléculas ou ións.
- ✓ O conxunto de etapas elementais que dan lugar á reacción global denomínase **mecanismo de reacción**. Coñecido o mecanismo de reacción, pódese obter a ecuación cinética.
- ✓ Unha reacción elemental pode ser:
  - **unimolecular**: cando unha soa molécula transfórmase ou reordena os seus átomos. A súa ecuación de velocidade é de primeira orde respecto ao reactivo;  
$$A \xrightarrow{k} P \quad \frac{d[A]}{dt} = -k [A]$$
  - **bimolecular**: cando dúas moléculas reaccionan intercambiando enerxía ou átomos, ou experimentando outro tipo de cambios. A súa ecuación de velocidade é de segunda orde.  
$$A + B \xrightarrow{k} P \quad \frac{d[A]}{dt} = -k [A][B]$$
- ✓ **IMPORTANTE**: Hai que distinguir entre *molecularidade* (etapa elemental) e *orde de reacción* (ecuación cinética): unha reacción de segunda orde non ten que ser unha reacción bimolecular senón que pode ser unha reacción complexa con varias etapas elementais unimoleculares e bimoleculares.

## 2. Cinética de reaccións complexas (3 sesións)

Estúdanse separadamente os tres tipos de reaccións complexas máis habituais: reversibles, paralelas e consecutivas, aínda que, como se verá posteriormente, a maioría das reaccións químicas presentan mecanismos de reacción que combinan varias destas reaccións.

Para cada tipo de reacción expónse as ecuacións cinéticas diferenciais e obtéñense as ecuacións cinéticas integradas (nalgúns casos a obtención das ecuacións integradas realizarase mediante o software matemático *Matlab* na actividade complementaria proposta, véxase o anexo). Despois analízanse as variacións de concentración de reactivos e produtos co tempo, discutindo o comportamento característico de cada tipo de reacción e as diferenzas entre unhas e outras. No caso das reaccións reversibles, estudaranse os métodos de relaxación como técnicas usadas habitualmente para o estudo cinético destas reaccións.

Para que o alumno acade unha aprendizaxe significativa destes conceptos é necesaria a realización de exercicios e problemas con datos experimentais de reaccións dos tipos estudados. Durante as clases realizarase un

problema para cada tipo de reacción e exploranse outros para que o alumno os resolva como traballo persoal.

✓ **Reaccións reversibles:** nas que a reacción inversa (produtos para dar reactivos) é competitiva coa reacción directa (reactivos para dar produtos).

Consideramos unha reacción reversible na que os dous procesos son de primeira orde:

$$A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B \quad \text{Balance de materia: } [A]_0 = [A] + [B]$$

$t = 0$   $[A]_0$   $0$  Ecuacións diferenciais:  $-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]$ ,  $-\frac{d[B]}{dt} = k_{-1}[B] - k_1[A]$

$t$   $[A]$   $[B]$

Ecuacións de velocidade integradas:

$$[A] = \frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1+k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0$$

$$[B] = [A]_0 - [A] = \frac{k_1 [1 - e^{-(k_1+k_{-1})t}]}{k_1 + k_{-1}} [A]_0$$

Para  $t \rightarrow \infty$  as concentracións alcanzan os seus valores de equilibrio:

$$[A]_{eq} = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0$$

$$[B]_{eq} = [A]_0 - [A]_{eq} = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} [A]_0$$

Relación entre a constante de equilibrio termodinámica  $K$  e as constantes cinéticas

$$K = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

✓ A cinética das reaccións reversibles estúdase mediante **métodos de relaxación**, que consisten en desprazar o sistema do equilibrio químico mediante unha perturbación e observar a volta (relaxación) do sistema ao equilibrio.

✓ A perturbación máis utilizada é un cambio súbito de temperatura (método de salto de temperatura ou *T-jump*), válido para reaccións con  $\Delta H_r \neq 0$ , pero pódense usar outras como cambio de presión, cambio de pH, excitación dun reactivo ou produto,...

A  $\xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1}$  B Inicialmente o sistema está en equilibrio :

$t = 0$   $[A]_{eq}$   $[B]_{eq}$   $K = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \rightarrow k_1[A]_{eq} = k_{-1}[B]_{eq}$

$t$   $[A] = [A]_{eq} + x$   $[B] = [B]_{eq} - x$

Ao aplicar a perturbación, as concentracións de reactivos e produtos reaxústanse para alcanzar as novas concentracións de equilibrio cunha velocidade:

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

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = -(k_1 + k_{-1})x$$

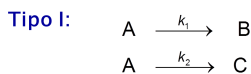
$$x = x_0 e^{-t/\tau}$$

Variación exponencial concentración-tempo

$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}}$$

$\tau$ : tempo de relaxación

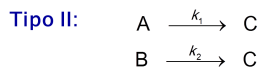
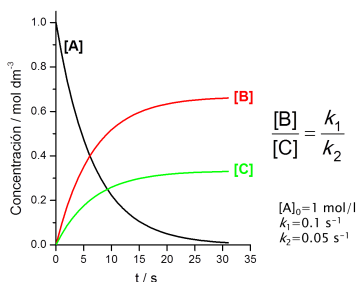
- ✓ **Reacciones paralelas ou competitivas:** nas que dous ou máis procesos compiten na desaparición dun determinado reactivo (tipo I) ou na aparición dun determinado produto (tipo II).



Inicialmente ( $t=0$ ):  $[A]_0 ; [B]_0 = [C]_0 = 0$

Ec. integradas:  $[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$

$$[B] = \frac{k_1}{k_1+k_2} ([A]_0 - [A]) \quad [C] = \frac{k_2}{k_1+k_2} ([A]_0 - [A])$$

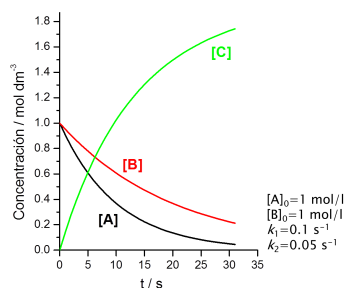


Inicialmente ( $t=0$ ):  $[A]_0 ; [B]_0 ; [C]_0 = 0$

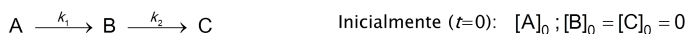
Ec. integradas:  $[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$

$[B] = [B]_0 e^{-k_2 t}$

$$[C] = [A]_0 - [A]_0 e^{-k_1 t} + [B]_0 - [B]_0 e^{-k_2 t}$$



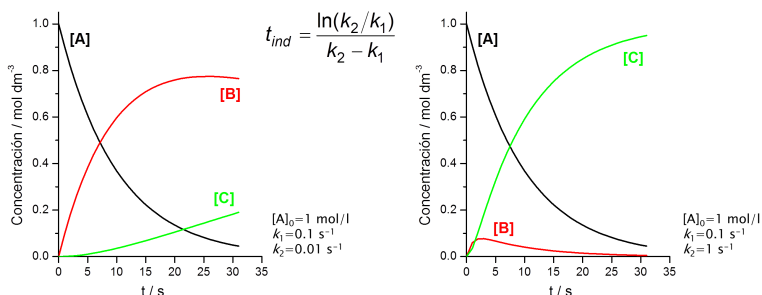
- ✓ **Reacciones consecutivas:** nas que o produto dunha reacción é o reactivo da seguinte. Consideramos unha reacción consecutiva na que os dous procesos son de primeira orde:



Ecuacións de velocidade integradas:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad [B] = [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad [C] = [A]_0 \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$$

As concentracións do intermedio e do produto dependen da relación entre as constantes: si  $k_2 \gg k_1$  a [B] é pequena ao longo da reacción, mentres que si  $k_1 \gg k_2$  a [B] é grande e hai un período de inducción para a aparición de C ( $t_{ind}$ , correspondente ao máximo de [B]).



### 3. Determinación de mecanismos de reacción (1 sesión)

Unha vez determinada experimentalmente a ecuación de velocidade dunha reacción química, o estudo cinético conclúe coa formulación dun mecanismo de reacción que sexa compatible coa devandita ecuación de velocidade. Xeralmente o mecanismo de reacción é unha combinación de varias reaccións complexas dos tipos estudados anteriormente, polo que normalmente non é posible unha resolución analítica das ecuacións cinéticas e hai que recorrer á utilización de aproximacións.

Estúdanse dous tipos de aproximacións, a de estado estacionario e a da etapa limitante, e analízanse as diferenzas entre elas utilizando exemplos. Esta análise permite discutir en que casos é mellor aplicar a aproximación de estado estacionario e cando a aproximación da etapa limitante dá mellores resultados. Para unha aprendizaxe significativa destes conceptos é fundamental a realización de exercicios nos que se analiza o mecanismo proposto para unha reacción química e compárase a ecuación de velocidade derivada do devandito mecanismo coa obtida experimentalmente.

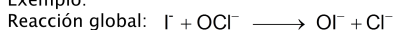
Unha vez determinada a ecuación de velocidade experimental, búscase un mecanismo de reacción que sexa compatible con esta. Se o mecanismo consta de varias etapas pode non ser posible a integración analítica das ecuacións cinéticas diferenciais, polo que se recorre á utilización de aproximacións:

- ✓ **Aproximación de estado estacionario:** considérase que os intermedios de reacción son moi reactivos polo que se consomen tan rapidamente como se forman, o que equivale a considerar que a variación de concentración dos intermedios co tempo é desprezable fronte á das demais especies participantes:

$$\frac{d[X]}{dt} \approx 0 \quad (X: \text{intermedio})$$

- ✓ **Aproximación da etapa limitante:** suponse que unha das etapas do mecanismo é especialmente lenta e, xa que logo, condiciona a velocidade global da reacción.

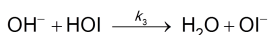
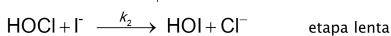
Exemplo:



Ecuación de  
velocidade  
experimental:

$$v = k_{\text{exp}} \frac{[\text{I}^-][\text{OCl}^-]}{[\text{OH}^-]}$$

Mecanismo:



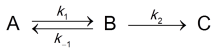
Aproximación de  
preequilibrio :

$$v = k_2 \frac{k_1 [\text{I}^-][\text{OCl}^-]}{k_{-1} [\text{OH}^-]}$$

Aproximación de  
estado estacionario:

$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{I}^-][\text{OCl}^-]}{k_{-1} [\text{OH}^-] + k_2 [\text{I}^-]}$$

Exemplo: consideremos unha reacción en dúas etapas, sendo a primeira reversible:



Ecuacións diferenciais:

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B] \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] - k_2[B] \\ \frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \end{cases}$$

Ecuacións integradas complexas

Aproximación de estado estacionario:

$$\frac{d[B]}{dt} \approx 0 \Rightarrow [B] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A]$$

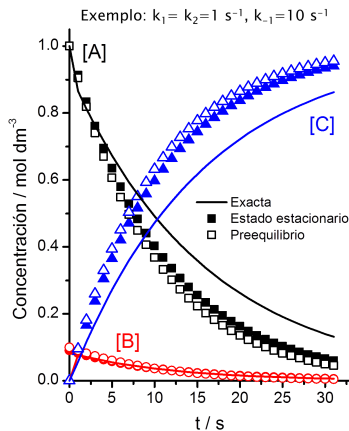
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A]$$

Aproximación da etapa limitante:

a)  $k_2 \gg k_{-1} \Rightarrow v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k_1[A]$

b)  $k_2 \ll k_{-1} \Rightarrow v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A]$

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K \quad \text{Aproximación de preequilibrio}$$



#### 4. Influencia da temperatura en reaccións complexas (1/2 sesión)

Estúdase a influencia da temperatura sobre a velocidade de reaccións complexas, utilizando unha ecuación de Arrhenius na que os parámetros dependen dos factores de frecuencia e das enerxías de activación das reaccións elementais. Estúdase por que a velocidade de reacción pode aumentar ou diminuír co incremento da temperatura, segundo sexan as enerxías de activación dos procesos simples que constitúen a reacción global. Tamén nesta sesión se incluírán exercicios para ilustrar o efecto estudado.

- ✓ A variación coa temperatura da velocidade dunha reacción complexa depende das enerxías de activación de cada unha das etapas elementais que determinan a velocidade da reacción global:

Exemplo: consideremos unha reacción complexa cuxa constante de velocidade determinada experimentalmente é unha combinación de constantes de velocidade de procesos elementais, cada unha das cales cumpre a ecuación de Arrhenius:

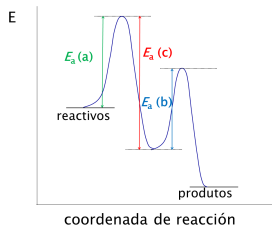
$$k_{\text{exp}} = \frac{k_a k_b}{k_c} = \frac{A(a) e^{-E_a(a)/RT} \times A(b) e^{-E_a(b)/RT}}{A(c) e^{-E_a(c)/RT}} \Rightarrow k_{\text{exp}} = \frac{A(a) A(b)}{A(c)} e^{-[E_a(a)+E_a(b)-E_a(c)]/RT}$$

A constante de velocidade experimental ten un comportamento tipo Arrhenius cunha enerxía de activación  $E_a$  dada por:

$$E_a = E_a(a) + E_a(b) - E_a(c)$$

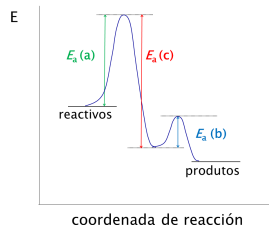
Caso 1: v aumenta con T

$$E_a(a) + E_a(b) > E_a(c) \Rightarrow E_a > 0$$



Caso 2: v diminúe con T

$$E_a(a) + E_a(b) < E_a(c) \Rightarrow E_a < 0$$



## ACTIVIDADES PROPOSTAS

---

A actividade que se propón ten como obxectivo que o alumno coñeza e saiba utilizar un software matemático para a resolución de ecuacións diferenciais e sistemas de ecuacións diferenciais. Aínda que a actividade se centra nas ecuacións diferenciais cinéticas, o alumno adquirirá unha competencia que lle será de utilidade para outras materias e para o seu futuro profesional xa que as ecuacións diferenciais aparecen frecuentemente na Enxeñaría Química. O alumno, no momento de cursar esta materia, xa debe dispor dos coñecementos básicos de Matemáticas para poder abordar o obxectivo que se expón. Ata algúns dos alumnos realizaron prácticas na materia de primeiro curso *Matemáticas II* nas que se resolven ecuacións diferenciais sinxelas con *Matlab*. Xa que logo, as 2 sesións presenciais (impartidas xuntas) iniciaranse repasando os conceptos fundamentais e resolvendo ecuacións diferenciais de diferentes graos de complexidade, algunhas correspondentes aos sistemas estudados en teoría. A continuación presentarase aos alumnos un programa de *Matlab* no que se combina a resolución de ecuacións diferenciais coa realización dunha análise non lineal de datos experimentais utilizando a ecuación integrada obtida. Este programa explicárase cun exemplo para unha reacción complexa e exporanse problemas adicionais para que o alumno practique a utilización desta ferramenta matemática.

No anexo preséntase a resolución das ecuacións diferenciais das seguintes reaccións co programa *Matlab*:

- 1.1. reacción de orde 1:  $A \rightarrow P$ ;
- 1.2. reacción de orde 2 no reactivo A:  $A \rightarrow P$ ;
- 1.3. reacción de orde 2:  $A+B \rightarrow P$ ;
- 1.4. reaccións reversibles:  $A \rightleftharpoons P$ ;
- 1.5. reaccións consecutivas:  $A \rightarrow B \rightarrow C$ ;
- 1.6. reaccións consecutivas con primeira etapa reversible:  $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$ ;
- 1.7. mutarrotación da Glicosa, reacción reversible  $A \rightleftharpoons P$ , axustes lineal e non lineal;
- 1.8. redución do ión Cromato, reaccións consecutivas con primeira etapa reversible:  $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$ : axuste non lineal con resolución da ecuación de velocidade.

A elección do programa *Matlab* discútese na UD1 *Cinética Formal* da materia *Cinética Química*. Nesta UD1 preséntase tamén a función utilizada nos anexos 1.7. e 1.8. para o axuste non lineal: `CinQuiAxusteNonLineal`.

## AVALIACIÓN

---

Ao comezo da unidade didáctica realizarase unha avaliación inicial mediante un cuestionario breve, co fin de avaliar a consecución de obxectivos da unidade didáctica 1, xa que nela sentan as bases para poder abordar os contidos desta unidade.

Ao longo do desenvolvemento da unidade didáctica pedirase ao alumno a resolución dun exercicio ou problema dos propostos no boletín e a súa entrega para ser corrixido e avaliado. Concretamente, os exercicios entregaranse tras a cuarta e a quinta sesións de teoría. Tamén se entregará un exercicio resolto en *Matlab* na data convida logo da realización da actividade complementaria proposta.

Tanto o cuestionario inicial como os exercicios que entregará o alumno durante o desenvolvemento da unidade didáctica teranse en conta na nota final do alumno. Para o conxunto das unidades didácticas estes exercicios e cuestionarios representarán o 15% da nota final.

## ANEXOS

---

### 1. Resolución analítica de ecuacións diferenciais con *Matlab*

Presentamos aquí como obter a solución dunha ecuación diferencial de forma analítica con *Matlab*. Buscamos como solución unha ecuación simbólica que podemos usar en axustes con *Matlab* ou outros programas de análise de datos. Para realizar cálculos simbólicos, *Matlab* dispón dos *toolboxes*: *Symbolic Math* e *Extended Symbolic Math*, baseadas no programa *Maple*. Para visualizar o conxunto de ordes que compoñen este *toolbox* emprégase a orde `help symbolic`.

#### 1.1. Reacción de orde 1: $A \rightarrow P$

Cinética de reacción de orde 1:  $A \rightarrow P$

Condições iniciais:

$$[A](t = 0) = [A]_0 \text{ e } [P](t = 0) = 0$$

Ecuación diferencial:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]$$

## Resolución en *Matlab*:

```
%% Resolución da ecuación diferencial
% Borrarnos o espazo de variables
clear
close all

% Declaramos as variables simbólicas
syms cA t k cA0

%Resolvemos a ecuación diferencial coas condicións iniciais
cA=dsolve('DcA=-k*cA','cA(0)=cA0');

% simplificamos
ca=simplify(cA)

%% Gráfica
% substituímos valores para as constantes k=1, cA0=1
cAs=subs(cA,[k cA0],[1 1])

% representamos cA cos parámetros substituídos entre t=0 e t=5
p1=ezplot(cAs,[0,5]);
hold on
p2=ezplot(1-cAs,[0,5]);
hold off
set(p1,'Color','red','LineStyle','-','LineWidth',2);
set(p2,'Color','blue','LineStyle','--','LineWidth',2);
axis([0 5 0 1])
title('Reacción Orde 1 A->P');
legend('cA','cP');
```

### Resultado:

$$cA = cA0/\exp(k*t)$$

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

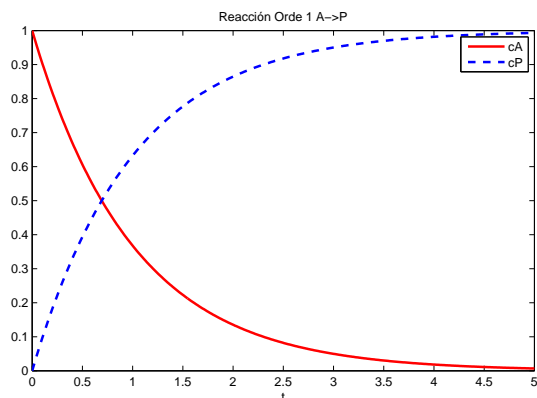


Figura 1: Reacción de orden 1: A → P  
(k=1, cA0=1).

### 1.2. Reacción de orden 2 no reactivo A: A → P

Cinética de reacción de orden 2 no reactivo A: A → P

Condiciones iniciais:

$$[A](t=0) = [A]_0 \quad e \quad [P](t=0) = 0$$

Ecuación diferencial:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2$$

Resolución en *Matlab*:

```
%% Resolución da ecuación diferencial
% Borrarnos o espazo de variables
clear
close all

% Declaramos as variables simbólicas
syms cA t k cA0

%Resolvemos a ecuación diferencial coas condicións iniciais
cA=dsolve('DcA=-k*cA^2','cA(0)=cA0');

% simplificamos
ca=simplify(cA)

%% Gráfica
% substituímos valores para as constantes k=1, cA0=1
cAs=subs(cA,[k cA0],[1 1])

% representamos cA cos parámetros substituídos entre t=0 e t=5
p1=ezplot(cAs,[0,5]);
hold on
p2=ezplot(1-cAs,[0,5]);
hold off
set(p1,'Color','red','LineStyle','-','LineWidth',2);
set(p2,'Color','blue','LineStyle','--','LineWidth',2);
axis([0 5 0 1])
title('Reacción Orde 2 en A: A->P');
legend('cA','cP');
```

Resultado:

$$cA = 1/(k \cdot t + 1/cA0)$$

$$[A] = \frac{1}{k \cdot t + 1/[A]_0}$$

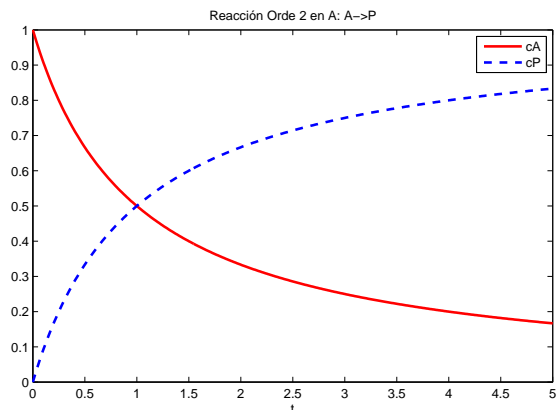


Figura 2: Reacción de orden 2 no reactivo A: A→P (k=1, cA0=1).

### 1.3. Reacción de orde 2: $A+B \rightarrow P$

Cinética de reacción de orde 2 con orde 1 en cada reactivo:  $A+B \rightarrow P$

Condicións iniciais:

$$[A](t=0) = [A]_0, [B](t=0) = [B]_0, [P](t=0) = 0$$

Ecuación diferencial:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B]$$
$$[P] = [A]_0 - [A] = [B]_0 - [B]$$

Para resolver a ecuación diferencial ponse todo en función dunha soa variable, neste caso en función do produto  $[P]$  ( $[P] = x$ ):

$$-\frac{d[P]}{dt} = k \cdot ([A]_0 - [P]) \cdot ([B]_0 - [P])$$

Coidado, a solución que obtemos non é válida cando  $[A]_0 = [B]_0$ .

Resolución en *Matlab*:

```
%% Resolución da ecuación diferencial
% Borramos o espazo de variables
clear
close all

% Declaramos as variables simbólicas
syms cA cB cP t k cA0 cB0 cP0

%Resolvemos a ecuación diferencial coas condicións iniciais
cP=dsolve('DcP=k*(cA0-cP)*(cB0-cP)', 'cP(0)=0');

% simplificamos e escribimos o resultado dunha forma máis lexible
cP=simplify(cP)
pretty(cP)

%% Gráfica
% valores k, cA0, cB0
valor_k=1;
valor_cA0=1;
valor_cB0=3;
% substituímos valores para as constantes
cPs=subs(cP,[k cA0 cB0],[valor_k valor_cA0 valor_cB0]);

% representamos cA cos parámetros substituídos entre t=0 e t=5
p1=ezplot(valor_cA0-cPs,[0,5]);
hold on
p2=ezplot(valor_cB0-cPs,[0,5]);
p3=ezplot(cPs,[0,5]);
set(p1,'Color','red','LineStyle','-','LineWidth',2);
set(p2,'Color','blue','LineStyle','--','LineWidth',2);
set(p3,'Color','green','LineStyle','-.','LineWidth',2);
axis([0 5 0 3])
title('Reacción Orde 2: A+B -> P');
legend('cA','cB','cP');
```

Resultado:

$$c_P = c_{B0} + \frac{(c_{A0} \cdot c_{B0} - c_{B0}^2)}{(c_{B0} - (c_{A0} \cdot \exp(c_{A0} \cdot k \cdot t)) / \exp(c_{B0} \cdot k \cdot t))}$$

$$c_{B0} + \frac{c_{A0} \cdot c_{B0} - c_{B0}^2}{c_{A0} \cdot \exp(c_{A0} \cdot k \cdot t) - c_{B0} \cdot \exp(c_{B0} \cdot k \cdot t)}$$

$$[P] = [B]_0 + \frac{[A]_0 \cdot [B]_0 - [B]_0^2}{[B]_0 - [A]_0 e^{([A]_0 - [B]_0)kt}}$$

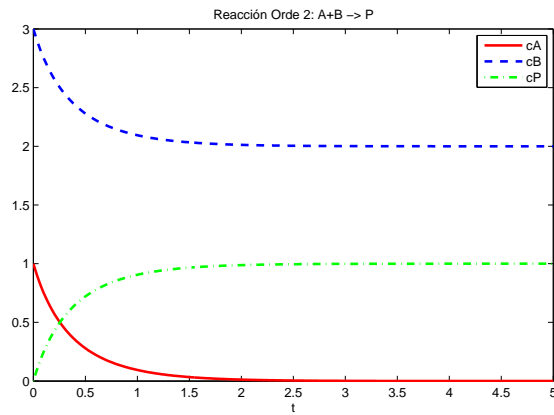
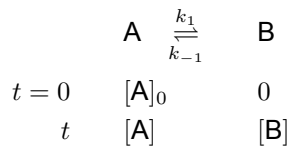


Figura 3: Reacción de orden 2: A+B→P (k=1, cA0=1, CB0=3).

#### 1.4. Reacciones reversibles: A⇌B

Cinética de reacción reversible:



Balance de materia:

$$[A]_0 = [A] + [B]$$

Condiciones iniciales:

$$[A](t = 0) = [A]_0 \quad e \quad [B](t = 0) = 0$$

Ecuación diferencial:

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

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

O balance de materia indica que

$$[A]_0 = [A] + [B]$$

$$\Rightarrow [B] = [A]_0 - [A]$$

$$\Rightarrow \frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt}$$

Entón é suficiente resolver unha das dúas ecuacións diferenciais, substituíndo o balance de materia para eliminar [B]:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 \cdot [A] - k_{-1}([A]_0 - [A])$$

Resolución en *Matlab*:

```
%% Resolución da ecuación diferencial
% Borramos o espazo de variables
clear
close all

% Declaramos as variables simbólicas
syms cA cB t k1 km1 cA0 cB0

% Resolvemos a ecuación diferencial coas condicións iniciais
cA=dsolve('DcA=-(k1*cA-km1*(cA0-cA))','cA(0)=cA0');

% simplificamos e escribimos o resultado dunha forma máis lexible
cA=simplify(cA)
pretty(cA)

%% Gráfica
% substituímos valores para as constantes k1=0.1, km1=0.05 cA0=1, cB0=0
cAs=subs(cA,[k1 km1 cA0],[0.1 0.05 1]);

% representamos cA, cB cos parámetros substituídos
p1=ezplot(cAs,[0,40]);
hold on
p2=ezplot(1-cAs,[0,40]);
set(p1,'Color','red','LineStyle','-', 'LineWidth', 2);
set(p2,'Color','blue','LineStyle','--', 'LineWidth', 2);
axis ([0 40 0 1])
title('Reacción reversible: A <-> B');
legend('cA','cB');
```

Resultado:

$$cA = (cA0*km1 + (cA0*k1)/\exp(t*(k1 + km1)))/(k1 + km1)$$

$$cA_0 \left[ \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} + \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} \exp(-t(k_1 + k_{-1})) \right]$$

$$[A](t) = [A]_0 \frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1 + k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}}$$

e coas concentracións inicial  $[A]_0$  e de equilibrio  $[A]_{eq} = [A](t \rightarrow \infty)$  e o constante de velocidade de relaxación  $R_0$ :

$$[A]_{eq} = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0$$

$$[A]_0 - [A]_{eq} = [B]_{eq} = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} [A]_0$$

$$R_0 = k_1 + k_{-1}$$

$$[A] = [A]_{eq} + ([A]_0 - [A]_{eq}) e^{-R_0 t}$$

No parágrafo 1.7. presentamos un exemplo dun axuste non lineal combinado coa integración da ecuación de velocidade.

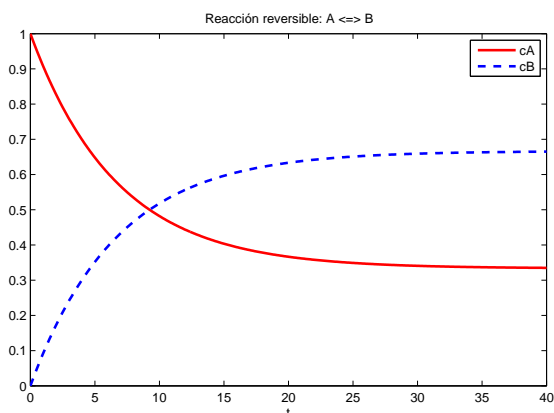


Figura 4: Reaccións reversibles:  $A \rightleftharpoons B$  ( $k_1=0.1$ ,  $k_{-1}=0.05$ ,  $cA_0=1$ ).

### 1.5. Reaccións consecutivas: $A \rightarrow B \rightarrow C$

Cinética de reacción consecutiva:



Balance de materia:

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C]$$

Condições iniciais:

$$[A](t=0) = [A]_0, [B](t=0) = 0 \text{ e } [C](t=0) = 0$$

Ecuación diferencial:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 [A]$$

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

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 [B]$$

O balance de materia indica que

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C]$$

$$\Rightarrow [C] = [A]_0 - [A] - [B]$$

$$\Rightarrow \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} - \frac{d[B]}{dt}$$

Entón é suficiente resolver *dúas* das tres ecuacións diferenciais, substituíndo o balance de materia para eliminar [C]:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 [A]$$

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

Neste caso temos que resolver un *sistema de ecuacións diferenciais*.

Resolución en *Matlab*:

```
%% Resolución da ecuación diferencial
% Borramos o espazo de variables
clear
close all

% Declaramos as variables simbólicas
syms cA cB cC t k1 k2 cA0 cB0 cC0

% Resolvemos o sistema de ecuacións diferenciais coas condicións
    iniciais
[cA, cB]=dsolve('DcA=-k1*cA', 'DcB=k1*cA-k2*cB', 'cA(0)=cA0, cB(0)=0');

% simplificamos
cA=simplify(cA)
cB=simplify(cB)

% definimos a concentración cC en base do balance de materia
cC=simplify(cA0-cA-cB)

%% Gráfica
% definimos as constantes y sus valores en dos variables
constantes = [k1 k2 cA0];
valores = [0.1 0.01 1];
```

```

% sustituimos valores para las constantes
cAs=subs(cA,constantes,valores);
cBs=subs(cB,constantes,valores);
cCs=subs(cC,constantes,valores);

% representamos cA, cB cos parámetros substituídos
p1=ezplot(cAs,[0,40]);
hold on
p2=ezplot(cBs,[0,40]);
p3=ezplot(cCs,[0,40]);
axis ([0 40 0 1])
title('A -> B -> C');
set(p1,'Color','black','LineStyle','-', 'LineWidth', 2);
set(p2,'Color','red','LineStyle','--', 'LineWidth', 2);
set(p3,'Color','green','LineStyle','-.', 'LineWidth', 2);
s='';
for i=1:length(constantes), s=[s ' ' char(constantes(i))]; end;
annotation('textbox',[0.4 0.5 0.1 0.1],'String',['[ ' s ' ] = [ ' num2str(
    valores,'%0.4g ' ) ' ]'],'EdgeColor',[1 1 1]);
% añadimos una leyenda
legend('cA','cB','cC');

```

### Resultado:

```

cA = cA0/exp(k1*t)
cB = -(cA0*k1*(1/exp(k1*t) - 1/exp(k2*t)))/(k1 - k2)
cC = (cA0*(k1 - k2 - k1/exp(k2*t) + k2/exp(k1*t)))/(k1 - k2)

```

$$\begin{aligned}
 [A] &= [A]_0 e^{-k_1 t} \\
 [B] &= [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \\
 [C] &= [A]_0 \frac{k_2(1 - e^{-k_1 t}) - k_1(1 - e^{-k_2 t})}{k_2 - k_1} \\
 &= [A]_0 \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)
 \end{aligned}$$

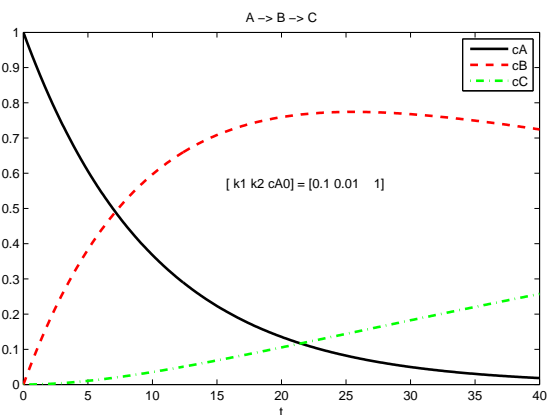


Figura 5: Reacciones consecutivas:  $A \rightarrow B \rightarrow C$  ( $k_1=0.1$ ,  $k_2=0.01$ ,  $c_{A0}=1$ ).

e con outros parámetros:  $k_1=0.1$ ,  $k_2=1$ ,  $c_{A0}=1$ :

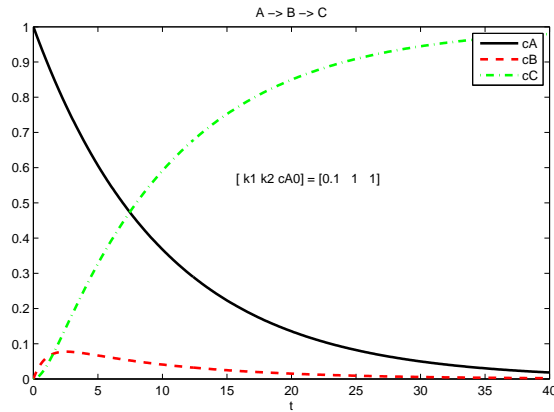
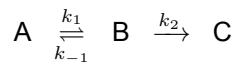


Figura 6: Reacciones consecutivas:  $A \rightarrow B \rightarrow C$  ( $k_1=0.1$ ,  $k_2=1$ ,  $c_{A0}=1$ ).

### 1.6. Reacciones consecutivas con primeira etapa reversible: $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$

Cinética de reacción consecutiva:



Balance de materia:

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C]$$

Condiciones iniciales:

$$[A](t=0) = [A]_0, [B](t=0) = 0 \text{ e } [C](t=0) = 0$$

Ecuaciones diferenciales:

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

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

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 [B]$$

O balance de materia indica que

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C]$$

$$\Rightarrow [C] = [A]_0 - [A] - [B]$$

$$\Rightarrow \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} - \frac{d[B]}{dt}$$

Entón é suficiente resolver *dúas* das tres ecuacións diferenciais, substituíndo o balance de materia para eliminar [C]:

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

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

Neste caso temos que resolver un *sistema de ecuacións diferenciais*.

Resolución en *Matlab*:

```
%% Resolución da ecuación diferencial
% Borrarnos o espazo de variables
clear
close all

% Declaramos as variables simbólicas
syms cA cB cC t k1 km1 k2 cA0 cB0 cC0

% Resolvemos o sistema de ecuacións diferenciais coas condicións
iniciais
[cA,cB]=dsolve('DcA=-k1*cA+km1*cB','DcB=k1*cA-km1*cB-k2*cB','cA(0)=cA0,
cB(0)=0');
% Simplificamos
cA=simplify(cA);
cB=simplify(cB);

% definimos a concentración cC en base do balance de materia
cC=simplify(cA0-cA-cB);

%% Gráfica
% definimos as constantes y sus valores en dos variables
constantes = [k1 km1 k2 cA0];
valores = [0.1 0.001 0.01 1];

% substituímos valores para as constantes
cAs=subs(cA,constantes,valores);
cBs=subs(cB,constantes,valores);
cCs=subs(cC,constantes,valores);

% representamos cA, cB cos parámetros substituídos
p1=ezplot(cAs,[0,40]);
hold on
p2=ezplot(cBs,[0,40]);
p3=ezplot(cCs,[0,40]);
axis ([0 40 0 1])
title('A <=> B -> C');
set(p1,'Color','black','LineStyle','-','LineWidth',2);
set(p2,'Color','red','LineStyle','--','LineWidth',2);
set(p3,'Color','green','LineStyle','-','LineWidth',2);
s='';
for i=1:length(constantes), s=[s ' ' char(constantes(i))]; end;
annotation('textbox',[0.4 0.5 0.1 0.1],'String',[' ' s ' ] = [ ' num2str(
valores,'%0.4g ') ' ]'],'EdgeColor',[1 1 1]);
% añadimos una leyenda
legend('cA','cB','cC');
```

Resultado:

```

cA =
(cA0*((k1^2 - 2*k1*k2 + 2*k1*km1 + k2^2 + 2*k2*km1 + km1^2)^(1/2)/exp((
t*(k1^2 - 2*k1*k2 + 2*k1*km1 + k2^2 + 2*k2*km1 + km1^2)^(1/2))/2)
+ exp((t*(k1^2 - 2*k1*k2 + 2*k1*km1 + k2^2 + 2*k2*km1 + km1^2)
^(1/2))/2)*(k1^2 - 2*k1*k2 + 2*k1*km1 + k2^2 + 2*k2*km1 + km1^2)
^(1/2) + k1/exp((t*(k1^2 - 2*k1*k2 + 2*k1*km1 + k2^2 + 2*k2*km1 +
km1^2)^(1/2))/2) - k1*exp((t*(k1^2 - 2*k1*k2 + 2*k1*km1 + k2^2 +
2*k2*km1 + km1^2)^(1/2))/2) - k2/exp((t*(k1^2 - 2*k1*k2 + 2*k1*km1
+ k2^2 + 2*k2*km1 + km1^2)^(1/2))/2) + k2*exp((t*(k1^2 - 2*k1*k2
+ 2*k1*km1 + k2^2 + 2*k2*km1 + km1^2)^(1/2))/2) - km1/exp((t*(k1^2
- 2*k1*k2 + 2*k1*km1 + k2^2 + 2*k2*km1 + km1^2)^(1/2))/2) + km1*
exp((t*(k1^2 - 2*k1*k2 + 2*k1*km1 + k2^2 + 2*k2*km1 + km1^2)^(1/2)
)/2)))/(2*exp((k1*t)/2)*exp((k2*t)/2)*exp((km1*t)/2)*(k1^2 - 2*k1*
k2 + 2*k1*km1 + k2^2 + 2*k2*km1 + km1^2)^(1/2))

cB =
(2*cA0*k1*sinh((t*(k1^2 - 2*k1*k2 + 2*k1*km1 + k2^2 + 2*k2*km1 + km1^2)
^(1/2))/2))/(exp((k1*t)/2)*exp((k2*t)/2)*exp((km1*t)/2)*(k1^2 - 2*
k1*k2 + 2*k1*km1 + k2^2 + 2*k2*km1 + km1^2)^(1/2))

cC = cA0-cA-cB

```

Ao ser unha solución moi longa tentamos abreviar termos recorrentes. A instrución `subexpr` devolve en `r` un termo recorrente e substitúeo en `cAr` ou `cBr` por `r`. Tentamos con `simple` simplificalo aínda máis. Entón obtemos a seguinte solución algo máis curta:

```

% substituímos en cA o termo recorrente r
[cAB,r] = subexpr([cA cB],'r');
r
cAr=simplify(cAB(1))
cBr=simplify(cAB(2))

r = k1^2 - 2*k1*k2 + 2*k1*km1 + k2^2 + 2*k2*km1 + km1^2

cAr = (cA0*(2*r^(1/2)*cosh((r^(1/2)*t)/2) - 2*k1*sinh((r^(1/2)*t)/2) +
2*k2*sinh((r^(1/2)*t)/2) + 2*km1*sinh((r^(1/2)*t)/2)))/(2*r^(1/2)*
exp((k1*t)/2 + (k2*t)/2 + (km1*t)/2))

cBr = (2*cA0*k1*sinh((r^(1/2)*t)/2))/(r^(1/2)*exp((k1*t)/2)*exp((k2*t)
/2)*exp((km1*t)/2))

```

Coas abreviacións  $p$ ,  $s$  e  $r$  pódese abreviar aínda algo máis:

$$p = k_1 + k_{-1} + k_2$$

$$s = k_1 - k_{-1} - k_2$$

$$r = \sqrt{p^2 - 4k_2k_1}$$

$$[A] = [A]_0 \frac{s + r - (s - r) e^{rt}}{2r} e^{-\frac{(p+r)t}{2}}$$

$$[B] = [A]_0 \frac{k_1}{r} \left( e^{\frac{(r-p)t}{2}} - e^{-\frac{(r+p)t}{2}} \right)$$

$$[C] = [A]_0 - [A] - [B]$$

Esta solución é en todo caso demasiado longa para programala como modelo nun programa de axuste. É máis conveniente resolver a ecuación de velocidade directamente no programa de axuste de *Matlab* e usar a solución para o axuste non lineal. Os *scripts* de *Matlab* do axuste non lineal presentados na Unidade didáctica 1 xa prevén esta variante. No parágrafo 1.8. presentamos un exemplo dun axuste non lineal combinado coa integración da ecuación de velocidade.

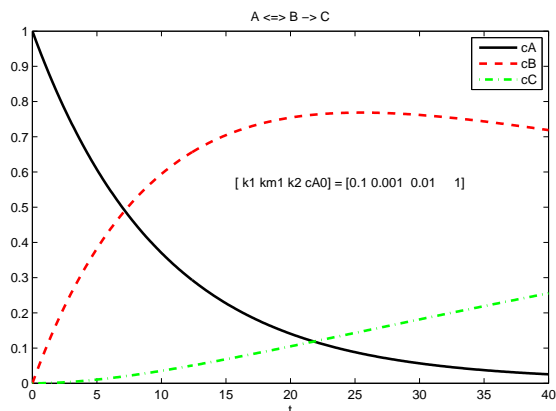


Figura 7: Reaccións consecutivas con primeira etapa reversible:  $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$  ( $k_1=0.1$ ,  $km_1=0.001$ ,  $k_2=0.01$ ,  $c_{A0}=1$ ).

### 1.7. Mutarrotación da Glicosa. $A \rightleftharpoons B$ . Axustes lineal e non lineal

Exemplo dunha reacción reversible:

A reacción de mutarrotación da glicosa é unha reacción reversible que se seguiu cinéticamente utilizando a polarimetría. En medidas a 20 °C nun tubo polarimétrico de 1 dm de lonxitude obtivéronse os datos dados na táboa. Demostra que os procesos directo e inverso son de orde uno e calcula as constantes de velocidade e de equilibrio, así como a concentración de alfa-D-glicosa que había ao comezo do experimento.

Datos:

Actividades ópticas específicas  $[\alpha](20,D)$  da alfa- e beta-D-glicosa=112,2 e 18,7, respectivamente, ambas as dúas en graos  $dm^2 mol^{-1}$ .

Lembra que:

$\alpha = [\alpha]_D^{20} \times d \times c$ , onde  $c$  ( $mol dm^{-3}$ ) é a concentración e  $d$  (dm) é o camiño óptico.

(Datos de Avery, 1982)

t / min	10	20	40	60	80	100	equil.
$\alpha$ /graos	20,26	18,92	16,82	15,22	14,06	13,18	10,60

**Solución:**

A magnitude experimental é o *ángulo de rotación da luz polarizada*  $\alpha(t)$  en función do tempo  $t$ . A tempo  $t = 0$  obsérvase un ángulo de rotación  $\alpha_0$  e a tempo infinito (equilibrio) o ángulo  $\alpha_\infty = \alpha_{eq}$ .

O ángulo de rotación  $\alpha(t)$  é proporcional á concentración de glicosa  $[A]$ :

$$\alpha(t) = [\alpha]_D^{20} \times d \times [A]$$

A concentración de glicosa segue unha *reacción reversible*  $A \rightleftharpoons P$  coa ecuación de velocidade integrada (vea Anexo 1.4):

$$R_0 = k_1 + k_{-1}$$
$$[A] = [A]_{eq} + ([A]_0 - [A]_{eq}) e^{-R_0 t}$$

coa concentración inicial  $[A]_0$  e de equilibrio  $[A]_{eq}$  e o constante de velocidade de relaxación  $R_0$ .

Entón o ángulo de rotación da luz polarizada  $\alpha(t)$  e:

$$\alpha(t) = [\alpha]_D^{20} d [A]_{eq} + [\alpha]_D^{20} d ([A]_0 - [A]_{eq}) e^{-R_0 t}$$
$$= \alpha_{eq} + (\alpha_0 - \alpha_{eq}) e^{-R_0 t}$$

Para o axuste non lineal abreviamos  $\alpha_{max} = (\alpha_0 - \alpha_{eq})$ :

$$\alpha(t) = \alpha_{eq} + \alpha_{max} \cdot e^{-R_0 t}$$

A función linealizada require o valor de  $\alpha_{eq} = \alpha_\infty$ :

$$\ln(\alpha(t) - \alpha_{eq}) = \ln(\alpha_{max}) - R_0 t$$

Neste problema aplicamos o axuste *lineal* e o *non lineal*.

**Programa (script) de Matlab para o axuste lineal.**

ScriptMutarotacionGlucosa\_Reversible\_Lineal\_G.m

```
% ScriptMutarotacionGlucosa_Reversible_Lineal_G.m
% Script para o axuste lineal
% 10/2012 USC Wajih Al-Soufi, Mercedes Novo
%
% V2.0 - Galego

%% Exemplo de reacción reversible
% A reacción de mutarrotación da glicosa é unha reacción reversible
% que se seguiu cinéticamente utilizando a polarimetría. En medidas a
% 20°C nun tubo polarimétrico de 1 dm de lonxitude obtivéronse os datos
% dados na táboa. Demostra que os procesos directo e inverso son de
% orde uno e calcula as constantes de velocidade e de equilibrio, así
% como
% a concentración de alfa-D-glicosa que había ao comezo do experimento.
% Datos:
% Actividades ópticas específicas [alfa](20,D) da alfa- e
% beta-D-glicosa=112,2 e 18,7, respectivamente, ambas as dúas en graos
% dm^-2 mol^-1.
```

```

%
% Lembra que: alfa = [alfa](20,D)*d*c, onde c(mol dm^-3) é a
% concentración e d(dm) é o camiño óptico.

% t/min 10 20 40 60 80 100 equil.
% alfa/graos 20.26 18.92 16.82 15.22 14.06 13.18 10.60

% (Datos de Avery, 1982)

%% Formulación do problema
% Datos: Actividade óptica alfa en función do tempo
%
% Propiedade experimental: lambda(t) = alfa(t)
%
% Ecuación linealizada:
%
% log(alfa(t)-alfaEq) = log(alfaMax) - R0 * t
%
% alfaEq = 10.60 graos
%
%% Inicializar
% Borrar espazo de variables
clear;
close all;

%% Datos
datosTempo=[10 20 40 60 80 100]; % t/min
datosLambda=[20.26 18.92 16.82 15.22 14.06 13.18]; % alfa/graos

% Descrición dos datos para os eixos das gráficas
titulo.Datos='Mutarrotación da Glicosa';
titulo.Tempo='t/min';
titulo.Lambda='alfa/graos';

%% Representación dos datos orixinais (opcional)
plot(datosTempo,datosLambda,'+');
title(['titulo.Datos ' - Datos Experimentais']);
xlabel(titulo.Tempo);ylabel(titulo.Lambda);

%% %% Linealizamos os datos
datosLambdaLin = log(datosLambda - 10.60); % 10.60 é o valor en
equilibrio

%% Executamos a función de axuste lineal
[resString,p,sp,datosLambdaLinFit] = CinQuiAxusteLineal(datosTempo,
datosLambdaLin,titulo);

```

Como resultado obtemos as gráficas da figura 8 e os valores dos parámetros axustados coa súa incerteza:

```

-----
Mutarrotación da Glicosa
RESULTADOS DO AXUSTE LINEAL
e = p(1)*t + p(2)
parámetro = <p> ± s(<p>)
p(1) = -0.01466 ± 2.6e-005
p(2) = 2.413 ± 0.0016
-----

```

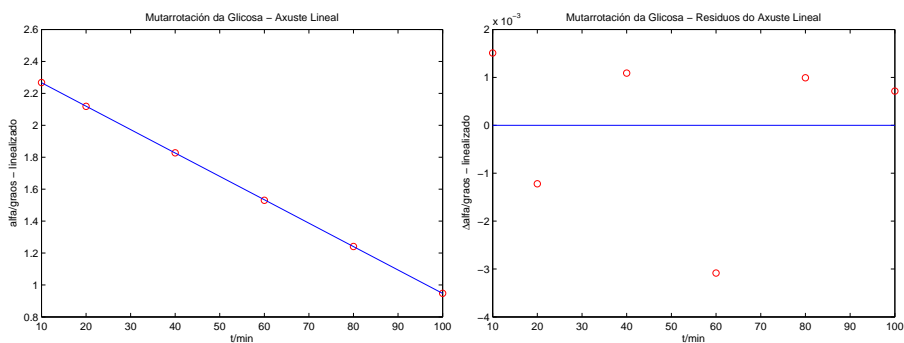


Figura 8: Mutarrotación da Glicosa: Resultado do axuste lineal

### Programa (script) de Matlab para o axuste non lineal.

Neste caso axustamos directamente o ángulo de rotación  $\alpha(t)$  dado no problema.

#### ScriptMutarotacionGlucosa\_Reversible\_NonLineal\_G.m

```
% ScriptMutarotacionGlucosa_Reversible_NonLineal_G.m
% Script para o axuste non lineal
%
% 10/2012 USC Wajih Al-Soufi, Mercedes Novo
%
% V2 - Galego

%% Exemplo de reacción reversible
% A reacción de mutarrotación da glicosa é unha reacción reversible
% que se seguiu cinéticamente utilizando a polarimetría. En medidas a
% 20°C nun tubo polarimétrico de 1 dm de lonxitude obtivéronse os datos
% dados na táboa. Demostra que os procesos directo e inverso son de
% orde uno e calcula as constantes de velocidade e de equilibrio, así
% como
% a concentración de alfa-D-glicosa que había ao comezo do experimento.
% Datos:
% Actividades ópticas específicas [alfa](20,D) da alfa- e
% beta-D-glicosa=112,2 e 18,7, respectivamente, ambas as dúas en graos
% dm2 mol-1.
% Lembra que: alfa = [alfa](20,D)*d*c, onde c(mol dm-3) é a
% concentración e d(dm) é o camiño óptico.

% t/min 10 20 40 60 80 100 equil.
% alfa/graos 20.26 18.92 16.82 15.22 14.06 13.18 10.60

% (Datos de Avery, 1982)

%% Formulación do problema
% Datos: Actividade óptica alfa en función do tempo
%
% Propiedade experimental: lambda(t) = alfa(t)
%
% alfa(t)= alfaEq + alfaMax*exp(-R0*t)
%

%% Inicializar
```

```

% Borrar espazo de variables
clear;
close all;

%% Datos
datosTempo=[10 20 40 60 80 100]; % t/min
datosLambda=[20.26 18.92 16.82 15.22 14.06 13.18]; % alfa/graos

% Descrición dos datos para os eixos das gráficas
titulo.Datos='Mutarrotación da glicosa';
titulo.Tempo='t/min';
titulo.Lambda='alfa/graos';

%% Representamos os datos
plot(datosTempo,datosLambda,'+');
title(['titulo.Datos ' - Datos Experimentais']);
xlabel(titulo.Tempo);ylabel(titulo.Lambda);
hold on % Manter activa a figura para engadir outra curva

%% %% Definimos a función de concentración

%% Alternativa (1): coa solución xa coñecida da ecuación diferencial
% Declaramos as variables simbólicas da función de concentración
syms t alfaEq alfaMax R0 alfa
alfa= alfaEq + alfaMax*exp(-R0*t);

%% Definimos a función simbólica para lambda(t)
syms lambda % Declaramos as variables simbólicas
lambda=alfa; % Definimos a función simbólica

%% definimos os parámetros de axuste (vector columna)
par=[alfaEq;alfaMax;R0];

%% Valores de axuste iniciais
% definimos os valores seguindo a orde de par
par0=[10; 1; -0.01];

%% Substituímos as concentracións iniciais dos reactivos
lambdai=subs(lambda, [], []);

%% Executamos o axuste non lineal
[resString,p,sp,datosLambdaFit] = CinQuiAxusteNonLineal(datosTempo,
    datosLambda,titulo,lambdai,par,par0);

```

Como resultado obtemos as gráficas da figura 9 e os valores dos parámetros axustados coa súa incerteza:

```

-----
Mutarrotación da glicosa
RESULTADOS DO AXUSTE NON LINEAL
parámetro = <p> ± s(<p>) [Intervalos de confianza de 95%]
alfaEq = 10.65 ± 0.061 [10.46 10.84]
alfaMax = 11.14 ± 0.049 [10.98 11.29]
R0 = 0.01482 ± 0.00017 [0.01428 0.01535]
-----

```

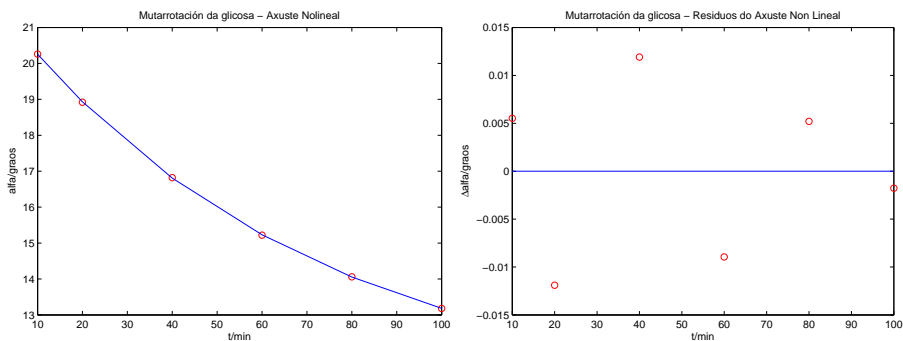
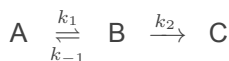


Figura 9: Mutarrotación da Glicosa: Resultado do axuste lineal

### 1.8. Redución ión Cromato. $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$ . Axuste non lineal con resolución da ecuación de velocidade

A reacción de redución do ión cromato polo tripéptido glucatión (GSH) a pH próximo ao neutro é un proceso redox que segue un mecanismo de dúas etapas consecutivas no que a primeira etapa é a formación reversible dunha sustancia intermedia, o tioéster de cromo (IV). En condicións de exceso de GSH, este mecanismo pódese representar mediante o esquema seguinte, no que A é o ión cromato, B é o intermedio e C é o produto da reacción (ión cromo III):



A cinética desta reacción seguíuse medindo a absorbancia a 370 nm, que corresponde á absorción do ión cromato (A), e a 430 nm, que corresponde á absorción do intermedio (B), en función do tempo durante uns 40 min. Os datos danse na táboa adxunta. A concentración inicial de ión cromato foi  $1,0 \times 10^{-4}$  M. Resolve as ecuacións diferenciais para este sistema e determina as constantes de velocidade implicadas no mecanismo. (Datos de Ramachandran e Halpern, 1997)

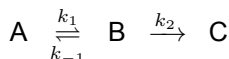
t/s	0	100	200	300	400	500	600	700	900
A(370nm)	0,557	0,383	0,298	0,251	0,218	0,200	0,182	0,172	0,156
A(430nm)	-0,001	0,137	0,197	0,224	0,224	0,226	0,227	0,217	0,208

t/s	1100	1300	1500	1700	1900	2100	2300
abs(370nm)	0,137	0,137	0,119	0,113	0,095	0,085	0,083
abs(430nm)	0,192	0,168	0,160	0,150	0,133	0,128	0,115

**Solución:**

A magnitude experimental é a absorbión do reactivo A (ou B) en función do tempo.

A reacción é consecutiva coa primeira etapa reversible (vexa o parágrafo 1.6),



coas ecuacións de velocidade diferenciais:

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

coas concentracións iniciais:

$$[A](0) = [A]_0, [B](0) = [B]_0, [C](0) = 0$$

Neste caso resolvemos a ecuación diferencial directamente no programa de axuste sen a necesidade de manexar a solución tan complicada.

Para calcular a absorción do reactivo A (ou B) aplicamos a Lei de Lambert-Beer ( $abs = \epsilon \ell$ ) e multiplicamos a concentración de A (ou B) coa súa absorptividade molar (por 1 cm):

$$abs = absMolar \cdot [A]$$

absMolar: absorptividade molar (por 1 cm)

### Programa (script) de Matlab para o axuste lineal.

#### ScriptReduccionCromato\_ConsecutivaRev\_NonLin\_G.m

```
%ScriptReduccionCromato_ConsecutivaRev_NonLin_G.m
% Matlab Script para a resolución dunha ecuación diferencial cinética e
% o axuste non lineal da solución a datos experimentais

% 10/2012 USC Wajih Al-Soufi, Mercedes Novo
%
% V2 - Galego

%% Problema
% (Baseado en Ramachandran e Halpern, 1997, JCE74p975). A reacción de
% redución do ión cromato polo tripéptido glucatión (GSH) a pH próximo
% ao neutro é un proceso redox que segue un mecanismo de dúas etapas
% consecutivas no que a primeira etapa é a formación reversible dunha
% sustancia intermedia, o tioéster de cromo (IV). En condicións de
% exceso
% de GSH, este mecanismo pódese representar mediante o esquema
% seguinte, no que A é o ión cromato, B é o intermedio e C é o
% produto da reacción (ión cromo III):
%
% A <==(k1,km1)==> B --(k2)--> C
%
% A cinética desta reacción seguiuuse medindo a absorbancia a 370 nm,
% que corresponde á absorción do ión cromato (A), e a 430 nm, que
% corresponde á absorción do intermedio (B), en función do tempo
% durante uns 40 min. Os datos danse na táboa adxunta. A
% concentración inicial de ión cromato foi  $1,0 \times 10^{-4}$  M. Resolve as
% ecuacións diferenciais para este sistema e determina as constantes de
% velocidade implicadas no mecanismo. (Datos de Ramachandran e Halpern,
% 1997)
```

```

% t/s = 0 100 200 300 400 500 600 700 900 1100 1300 1500 1700 1900 2100
2300
% abs(370nm) = 0.557 0.383 0.298 0.251 0.218 0.200 0.182 0.172 0.156
0.137 0.137 0.119 0.113 0.095 0.085 0.083
% abs(430nm) = -0.001 0.137 0.197 0.224 0.224 0.226 0.227 0.217 0.208
0.192 0.168 0.160 0.150 0.133 0.128 0.115

%% Formulación do problema
% Datos: absorción do reactivo A en función do tempo
%
% Propiedade experimental: lambda(t) = absorción(t)
%
% *Modelo:*
% Reacción consecutiva con primeira etapa reversible
% A <==(k1,km1)==> B --(k2)--> C
%
% Sistema de dúas ecuacións diferenciais
%
% 'DcA=-k1*cA+km1*cB'
% 'DcB=k1*cA-km1*cB-k2*cB'
%
% 'cA(0)=cA0,cB(0)=0');
%
% absMolar: absorptividade do reactivo A (absorción por mol e 1 cm)
%
% *ecuación de axuste:*
%
% lambda(t)=absMolar*(cA);
%% Inicializar
% Borrar espazo de variables
clear;
close all;

%% Datos
datosTempo=[0 100 200 300 400 500 600 700 900 1100 1300 1500 1700 1900
2100 2300]; % t/s
datosLambda=[0.557 0.383 0.298 0.251 0.218 0.200 0.182 0.172 0.156
0.137 0.137 0.119 0.113 0.095 0.085 0.083]; % Abs A
%datosLambda=[-0.001 0.137 0.197 0.224 0.224 0.226 0.227 0.217 0.208
0.192 0.168 0.160 0.150 0.133 0.128 0.115]; % Abs B

% Descrición dos datos para os eixos das gráficas
titulo.Datos='Redución ión Cromato';
titulo.Tempo='t/s';
titulo.Lambda='Absorción';

% Concentracións iniciais dos reactivos
a0 = 1E-4; % mol/L
b0 = 0; % mol/L
c0 = 0; % mol/L

%% Representa os datos
plot(datosTempo,datosLambda,'+');
title([titulo.Datos ' - Datos Experimentais']);
xlabel(titulo.Tempo);ylabel(titulo.Lambda);
hold on % Manter activa a figura para engadir outra curva

%% %% Definimos a función de concentración

```

```

%% %% Alternativa (1): coa solución xa coñecida da ecuación diferencial
% % Declaramos as variables simbólicas da función de concentración
% syms t k ...
% % Solución da ecuación ... coas condicións iniciais
% %
% cA = ...;

%% %% Alternativa (2): por resolución da ecuación diferencial
% Declaramos as variables simbólicas
syms cA cB cC t k1 km1 k2 cA0 cB0 cC0
% Resolvemos a ecuación A+B->P coas condicións iniciais cP(0)=0
[cA,cB]=dsolve('DcA=-k1*cA+km1*cB','DcB=k1*cA-km1*cB-k2*cB','cA(0)=cA0,
    cB(0)=0');
cA=simplify(cA);
cB=simplify(cB);
% definimos a concentración cC en base do balance de materia
cC=simplify(cA0-cA-cB);

%% Definimos a función simbólica para lambda(t)
% absMolar: absorptividade (absorción por mol e 1 cm)
syms lambda absMolar % Declaramos as variables simbólicas
lambda=absMolar*(cA); % Definimos a función simbólica
%lambda=absMolar*(cB); % Definimos a función simbólica

% definimos os parámetros de axuste:
par=[k1;km1;k2;absMolar];

%% Valores de axuste iniciais
% definimos os valores seguindo a orde de par:
par0=[4E-3;2E-3;7E-4;5000];

%% Substituímos as concentracións iniciais dos reactivos
% xa definidos arriba
lambdai=subs(lambda,[cA0],[a0]);

%% Executamos o axuste non lineal
[ResString,p,sp,datosLambdaFit] = CinQuiAxusteNonLineal(datosTempo,
    datosLambda,titulo,lambdai,par,par0);

```

Como resultado para a absorción do reactivo A a 370 nm obtemos as gráficas da figura 10 e os valores dos parámetros axustados coa súa incerteza:

```

-----
Redución ión Cromato
RESULTADOS DO AXUSTE NON LINEAL
parámetro = <p> ± s(<p>) [Intervalos de confianza de 95%]
k1 = 0.004135 ± 0.00013 [0.003855 0.004415]
km1 = 0.002431 ± 0.00014 [0.002119 0.002744]
k2 = 0.0007738 ± 4.2e-005 [0.0006832 0.0008643]
absMolar = 5558 ± 39 [5473 5644]
-----

```

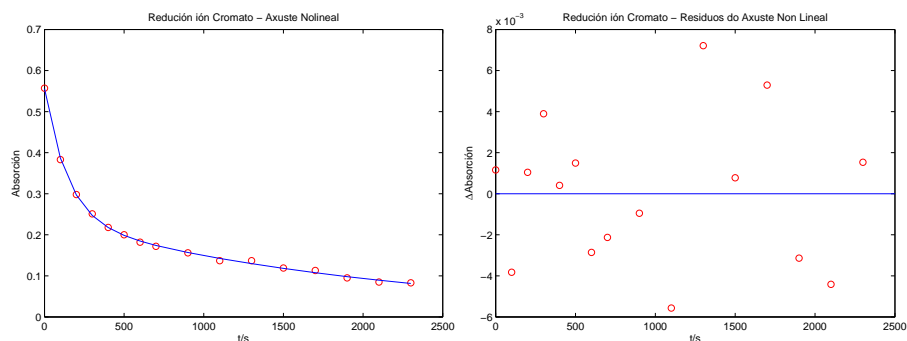


Figura 10: Reducción ión Cromato: Axuste non lineal con resolución da ecuación de velocidade da absorción do reactivo A a 370 nm

## BIBLIOGRAFÍA

---

- ATKINS, P. W.; J. de Paula (2008): *Química Física*, Buenos Aires: Médica Panamericana.
- AVERY, H. E. (1982): *Cinética Química Básica y Mecanismos de Reacción*, Barcelona: Reverte.
- ESQUERDO TORRES, J. F. (2004): *Cinética de las reacciones químicas*, Barcelona: Edicions Universitat de Barcelona.
- LEVENSPIEL, O. (2004): *Ingeniería de las reacciones químicas*, México: LimusaWiley. (traducción ao castelán de G. Toxo Barreiro),
- LEVINE, I. N. (2009): *Physical Chemistry*, Boston: McGraw-Hill. Versión traducida ao castelán: *Fisicoquímica*, McGraw-Hill, Madrid.
- LEVINE, I. N. (2009): *Student solutions manual to accompany Physical Chemistry*, Boston: McGraw-Hill. Versión traducida ao castelán: *Problemas de Fisicoquímica*, Schaum Madrid: McGraw-Hill, 2005.
- RAMACHANDRAN, B. R.; Arthur M. Halpern (1997): *A Novel Experiment in Chemical Kinetics: The  $A \leftrightarrow B \rightarrow C$  Reaction System*, *Journal of Chemical Education* 74 (8), 975.
- TRAPP, C., M. Cady e C. Giunta (2010): *Student's solutions manual to accompany Atkins' Physical Chemistry 9th ed.*, Oxford: Oxford University Press.





Unha colección orientada a editar materiais docentes de calidade e pensada para apoiar o traballo do profesorado e do alumnado de todas as materias e titulacións da universidade



Impreso en papel 100% reciclado e libre de cloro



SERVIZO DE NORMALIZACIÓN LINGÜÍSTICA

