

Capítulo

17

**Cinética de
reacciones
complejas**

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

17.15 Solución: $t_{1/2} = \left(\frac{1}{k}\right) \ln 2$, con $k = \sum_i k_i$.

17.16 Solución: Obteniendo la relación entre las concentraciones de los diferentes productos dadas por el cociente de las constantes de velocidad de las reacciones.

17.17 Solución: $-\frac{d[R_1]}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3)[R_1]^\alpha [R_2]^\beta$, y $\frac{d[P_i]}{dt} = k_i [R_1]^\alpha [R_2]^\beta$ de forma que si $[P_i]_0 = [P_j]_0 = 0$, entonces $\frac{[P_i]}{[P_j]} = \frac{k_i}{k_j}$.

17.18 Solución: Como $-\frac{d[R_1]}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3)[R_1]^\alpha [R_2]^\beta$, y $\frac{d[P_i]}{dt} = k_i [R_1]^\alpha [R_2]^\beta$, tenemos $\Phi_i = \frac{k_i}{\sum_j k_j}$. Para el caso de dos reacciones tenemos: $\Phi_1 = \frac{k_1}{k_1 + k_2} = \frac{k_1}{k_1 + \frac{k_1}{2}} = \frac{k_1}{\frac{3k_1}{2}} = \frac{2}{3}$. De igual modo $\Phi_2 = \frac{k_2}{2k_2 + k_2} = \frac{1}{3}$.

17.19 Solución: Véase la Figura 17.5.

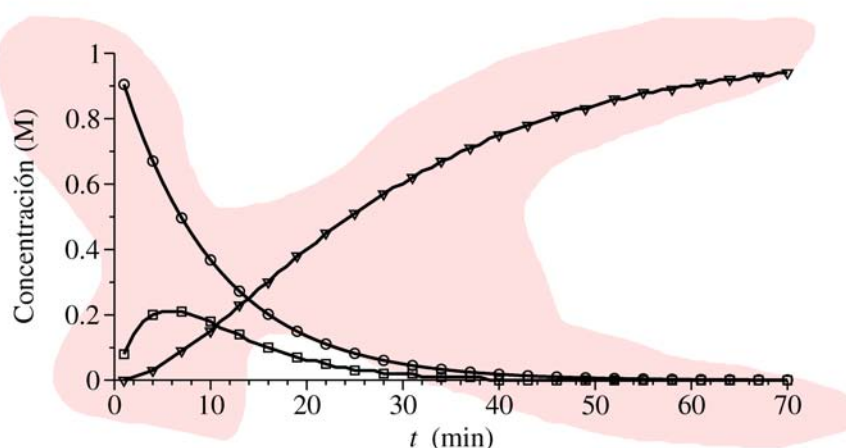


Figura 17.5 Curvas concentración-tiempo, $k_1 = 0.1 \text{ min}^{-1}$ y $k_2 = 0.05 \text{ min}^{-1}$.

17.20 Solución: El punto de inflexión se obtiene cuando $\frac{d^2[P_1]}{dt^2} = 0 \Rightarrow k_1 e^{-k_1 t} = k_2 e^{-k_2 t} \Rightarrow t_i = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$. Dado que la concentración del intermedio viene dada por

$$[I_1] = \frac{k_1 [R_1]_0}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]$$

si determinamos el máximo, tenemos

$$\frac{d[I_1]}{dt} = \frac{k_1 [R_1]_0}{k_2 - k_1} [-k_1 e^{-k_1 t_m} + k_2 e^{-k_2 t_m}]$$

por tanto,

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = (k_1 - k_2) t_m$$

y $t_m = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$, con lo que el tiempo de inflexión coincide con el correspondiente al valor

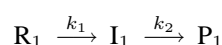
máximo de la concentración del intermedio de la reacción.

El tiempo de inflexión, por tanto, vale

$$t = \frac{1}{(0.1 - 0.05)} \ln \frac{0.1}{0.05} = 13.86 \text{ min}$$

17.21 Solución: Si definimos la concentración del intermedio relativa al reactante e introducimos la definición $\kappa = \frac{k_2}{k_1}$ y determinamos el máximo, obtenemos la misma expresión $\frac{[I_1]}{[R_1]_0} = \kappa^{\kappa(1-\kappa)}$ que la obtenida para el cociente de temperaturas.

17.22 Solución: Las ecuaciones diferenciales de velocidad para dos reacciones consecutivas de primer orden descritas en el esquema



vienen dadas por

$$\begin{aligned} \frac{d[R_1]}{dt} &= -k_1[R_1] \\ \frac{d[I_1]}{dt} &= k_1[R_1] - k_2[I_1] \\ \frac{d[P_1]}{dt} &= k_2[I_1] \end{aligned}$$

La primera de ellas se integra directamente

$$[R_1] = [R_1]_0 e^{-k_1 t}$$

y de la anulación de la velocidad del intermedio tenemos

$$\frac{d[I_1]}{dt} = 0 = k_1[R_1] - k_2[I_1]$$

con lo que se cumple la condición

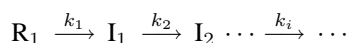
$$\frac{[R_1]}{[I_1]} = \frac{k_2}{k_1}$$

y la ecuación integrada del intermedio es

$$[I_1] = [R_1]_0 \frac{k_1}{k_2} e^{-k_1 t}$$

que como vemos disminuye con el tiempo, con lo que se puede suponer cero siempre que el valor sea muy bajo, lo que viene condicionado por los valores relativos de k_1 y k_2 .

17.23 Solución: El esquema de reacción responde a



La aplicación de la aproximación del estado estacionario supone

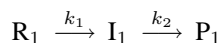
$$\frac{d[I_1]}{dt} = 0 = k_1[R_1] - k_2[I_1], \frac{d[I_2]}{dt} = 0 = k_2[I_1] - k_3[I_2] \cdots \cdot [I_1] = \frac{k_1}{k_2}[R_1], [I_2] = \frac{k_2}{k_3}[I_1] = \frac{k_1}{k_3}[R_1] \cdots$$

17.24 Solución: $k_1 \gg k_2 \implies e^{-k_1 t} \ll e^{-k_2 t}$. $[P_1] = [R_1]_0 \left[1 + \frac{1}{k_1 - k_2} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right]$.
 $\lim_{k_1 \rightarrow \infty} [P_1] = [R_1]_0 \left[1 + \frac{1}{k_1} (-k_1 e^{-k_2 t}) \right] = [R_1]_0 [1 - e^{-k_2 t}]$.

17.25 Solución: $k_2 \gg k_1 \implies e^{-k_2 t} \ll e^{-k_1 t}$. $[P_1] = [R_1]_0 \left[1 + \frac{1}{k_1 - k_2} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right]$

$$\lim_{k_2 \rightarrow \infty} [P_1] = [R_1]_0 \left[1 + \frac{1}{-k_2} (k_2 e^{-k_1 t}) \right] = [R_1]_0 [1 - e^{-k_1 t}].$$

17.26 Solución: El esquema de reacción viene dado por



La concentración del producto descrita por la solución exacta responde a

$$[P_1] = [R_1]_0 \left[1 + \frac{1}{k_1 - k_2} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right]$$

y la solución aproximada para $k_2 \gg k_1$ viene dada por

$$[P_1] = [R_1]_0 [1 - e^{-k_1 t}]$$

En la Figura 17.6 se efectúa una representación gráfica de las dos soluciones para las constantes $k_1 = 10k_2$. Los círculos corresponden a la solución exacta y los triángulos a la aproximada. La coincidencia es elevada. Concluimos que es suficiente un orden de magnitud de diferencia entre las constantes para que la etapa limitante sea la descomposición del reactante original y, por tanto, para poder aplicar la aproximación derivada de considerar $k_2 \gg k_1$.

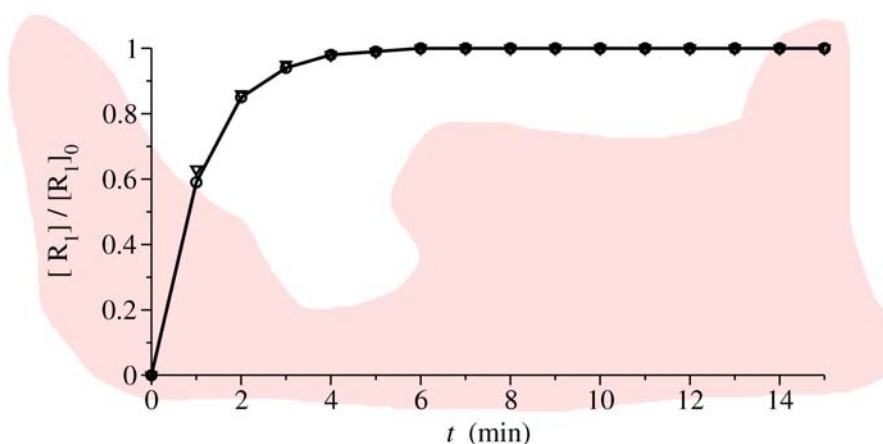


Figura 17.6 Curvas concentración-tiempo, $k_1 = 10k_2$.

17.27 Solución: R_1 es el ión hidroxilo, R_2 el diéster y C el monoéster consecuencia de la semi saponificación. Las reacciones son consecutivas con respecto a R_2 (diéster) y paralelas con respecto al radical hidroxilo, R_1 . Las ecuaciones diferenciales de velocidad vienen dadas por

$$\frac{d[R_1]}{dt} = -k_1[R_1][R_2] - k_2[R_1][I_1]$$

$$\frac{d[R_2]}{dt} = -k_1[R_1][R_2]$$

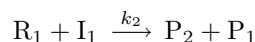
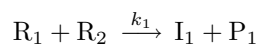
$$\frac{d[I_1]}{dt} = k_1[R_1][R_2] - k_2[R_1][I_1]$$

$$\frac{d[P_2]}{dt} = k_2[R_1][I_1]$$

Suponiendo que al inicio solamente están presentes R_1 y R_2 , como $[R_1]_0$ y $[R_2]_0$, respectiva-

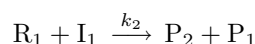
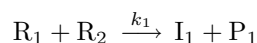
mente, se satisfacen los balances de materia siguientes $[R_1] - 2[R_2] - [I_1] = [R_1]_0 - 2[R_2]_0$ y $[R_2] + [I_1] + [P_1] = [R_1]_0$.

17.28 Solución: La saponificación de los ésteres del ácido oxálico obedecen a dos reacciones consecutivas y paralelas, representadas en el esquema



Al ser la primera mucho más rápida que la segunda, $k_1 \gg k_2$, la primera de las reacciones se completa antes de que la segunda comience, de forma que podemos tratar ambas fases por separado como reacciones simples de segundo orden.

17.29 Solución: El esquema de reacción responde a



El hecho de que el hemiacetal sea más reactivo implica que la segunda de las reacciones en serie es más rápida que la primera hemihidrólisis, es decir, $k_2 \gg k_1$. Esto haría que la reacción fuera de segundo orden. Pero si el agua está en exceso, $[R_1] \gg [R_2]$ la concentración de agua se puede incluir en la constante de velocidad $k'_1 = k_1[R_1]$, con lo que se convierte en una reacción de pseudo primero orden.

17.30 Solución: Las ecuaciones integradas son $[R_1] = [R_1]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$, $[P_1] = \frac{k_1}{k_1+k_2} [R_1]_0 (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$ y $[P_2] = \frac{k_2}{k_1+k_2} [R_1]_0 (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$ que se representan en la Figura 17.7 y se indican con asteriscos, diamantes y triángulos, respectivamente.

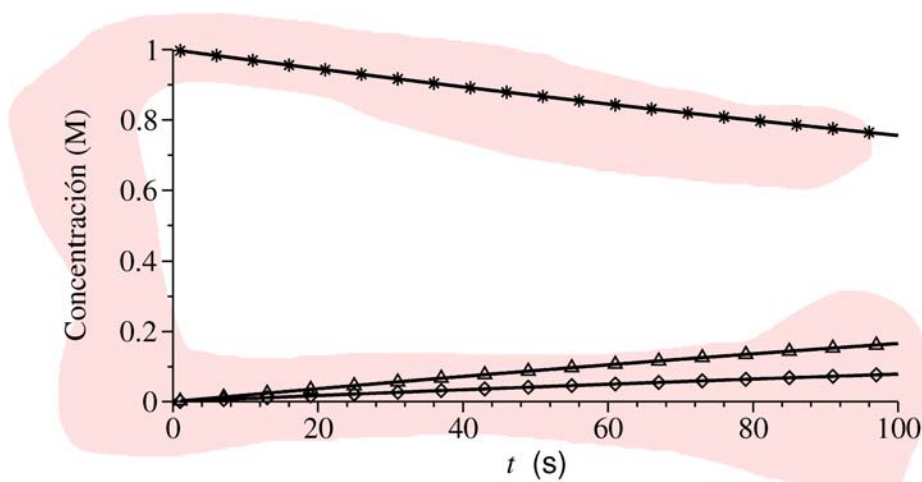


Figura 17.7 Solución exacta.

17.31 Solución: Empleando la integración de Euler, las ecuaciones integradas son $[R_1]_{t+\Delta t} = [R_1]_t - (k_1 +$

$k_2) * [R_1]_t * \Delta t$, $[I_1]_{t+\Delta t} = [I_1]_t + k_1 * [R_1]_t * \Delta t$ y $[P_1]_{t+\Delta t} = [P_1]_t + k_2 * [R_1]_t * \Delta t$. En la Tabla 17.5 incluimos los valores exactos (las tres primeras columnas) junto a los obtenidos con la integración de Euler (indicados con un subíndice t), concluyendo que la aproximación es excelente por el grado de coincidencia de ambos conjuntos de valores.

Tabla 17.5 Evolución de las concentraciones para la integración exacta y para la integración de Euler.

Tiempo (min)	$[R_1]$	$[I_1]$	$[P_1]$	$[R_1]_t$	$[I_1]_t$	$[P_1]_t$
1	0.99720	0.00090	0.00190	0.99720	0.00090	0.00189
10	0.97239	0.00888	0.01874	0.97235	0.00886	0.01871
20	0.94554	0.01751	0.03696	0.94546	0.01748	0.03690
30	0.91943	0.02590	0.05467	0.91932	0.02586	0.05460
40	0.89404	0.03406	0.07190	0.89390	0.03401	0.07180
50	0.86936	0.04199	0.08865	0.86919	0.04193	0.08853
60	0.84535	0.04971	0.10494	0.84515	0.04964	0.10479
70	0.82201	0.05721	0.12078	0.82179	0.05713	0.12061
80	0.79932	0.06451	0.13618	0.79906	0.06442	0.13599
90	0.77724	0.07160	0.15116	0.77697	0.07150	0.15094
100	0.75578	0.07850	0.16572	0.75549	0.07839	0.16549

17.32 Solución: La concentración de los reactantes de la reacción directa e inversa vienen dados por

$$[R_1] = [R_1]_0 \frac{k_2 + k_1 e^{-(k_1+k_2)t}}{k_1 + k_2}$$

$$[R_2] = [R_1]_0 \left(1 - \frac{k_2 + k_1 e^{-(k_1+k_2)t}}{k_1 + k_2} \right)$$

El límite, cuando el tiempo tiende a infinito, es

$$[R_1]_e = [R_1]_0 \frac{k_2}{k_1 + k_2}$$

$$[R_2]_e = [R_1]_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_1 + k_2} \right)$$

con lo que

$$[R_1]_e = 0.34 \text{ M}$$

$$[R_2]_e = 0.66 \text{ M}$$

17.33 Solución: Partimos de la concentración de los reactantes de las reacciones directa e inversa en función del tiempo $[R_1] = [R_1]_0 \frac{k_2 + k_1 e^{-(k_1+k_2)t}}{k_1 + k_2}$ y $[R_2] = [R_1]_0 \left(1 - \frac{k_2 + k_1 e^{-(k_1+k_2)t}}{k_1 + k_2} \right)$ y utilizamos una hoja de cálculo para construir una tabla con los valores de la concentración para los diferentes tiempos, con la definición de las siguientes columnas: $A = A1 + 1$, $B = 1 * (0.02 + 0.04 * EXP(-(0.02 + 0.04) * A2)) / (0.02 + 0.04)$ y $C = 1 * (1 - (0.02 + 0.04 * EXP(-(0.02 + 0.04) * A2)) / (0.02 + 0.04))$. En la Tabla 17.6 se recogen los datos que se generan y en el tiempo $t = 68 \text{ s}$ se alcanza el valor que se mantiene constante con $[R_1]_e = 0.34 \text{ M}$ y $[R_2]_e = 0.66 \text{ M}$.

Tabla 17.6 Evolución de las concentraciones con el tiempo.

Tiempo (s)	[R ₁]	[R ₂]	Tiempo (s)	[R ₁]	[R ₂]
0	1	0	60	0.35	0.65
10	0.72	0.28	68	0.34	0.66
20	0.55	0.45	80	0.34	0.66
30	0.45	0.55	90	0.34	0.66
40	0.37	0.63	100	0.34	0.66
50	0.37	0.63	110	0.34	0.66

- 17.34** Solución: Una forma de determinarla es calcular las concentraciones de equilibrio de los reactantes de las reacciones directa e inversa y dividirlos según la definición de constante de equilibrio. Según el Problema 17.33 la constante de equilibrio sería $K = \frac{[R_2]_e}{[R_1]_e} = \frac{0.66}{0.34} = 1.94 \approx 2$. Otra alternativa es partir de la ecuación diferencial de la velocidad e igualarla a cero,

$$\frac{d[R_1]_e}{dt} = \frac{d[R_2]_e}{dt} = 0 = -k_1[R_1]_e + k_2[R_2]_e \Rightarrow \frac{[R_2]_e}{[R_1]_e} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{0.04}{0.02} = 2 = K$$

- 17.35** Solución: La ecuación de velocidad es

$$-\frac{d[R_1]}{dt} = k_1[R_1] - k_2[R_2][R_3]$$

Si inicialmente solo hay reactivo de la reacción directa, $[R_2]_0 = [R_3]_0 = 0$. Introduciendo la concentración de equilibrio $[R_1]_e$ tenemos

$$k_2 = k_1 \frac{[R_1]_e}{([R_1]_0 - [R_1]_e)^2}$$

La ecuación a integrar viene dada por

$$-\frac{d[R_1]}{dt} = k_1 \left[[R_1] - \frac{[R_1]_e}{([R_1]_0 - [R_1]_e)^2} ([R_1]_0 - [R_1])^2 \right]$$

y la ecuación integrada es

$$\ln \frac{[R_1]_0^2 - [R_1]_e[R_1]}{([R_1] - [R_1]_e)[R_1]_0} = k_1 \left(\frac{[R_1]_0 + [R_1]_e}{[R_1]_0 - [R_1]_e} \right) t$$

- 17.36** Solución: La ecuación diferencial de la velocidad viene dada por

$$-\frac{d[R_1]}{dt} = k_1[R_1][R_2] - k_2[R_3][R_4]$$

Suponiendo que inicialmente solo están presentes los reactantes del primer miembro, tenemos

$$-\frac{d[R_1]}{dt} = k_1[R_1]([R_2]_0 - [R_1]_0 + [R_1]) - k_2([R_1]_0 - [R_1])^2$$

Usando el método de descomposición en fracciones simples obtenemos la ecuación integrada

$$\ln \frac{([R_1]_0 - [R_1]_e)([R_1] - [R_1]_e + A)}{([R_1] - [R_1]_e)([R_1]_0 - [R_1]_e + A)} = (k_1 - k_2)At$$

siendo

$$A = \left[\frac{1}{K - 1} \right] \sqrt{K^2([R_2]_0 - [R_1]_0)^2 + 4[R_1]_0[R_2]_0K}$$

K es la constante de equilibrio definida como $K = \frac{k_1}{k_2}$ y la concentración de equilibrio es

$$[R_1]_e = \frac{-[K([R_2]_0 - [R_1]_0) + 2[R_1]_0] + A(K - 1)}{2(K - 1)}$$

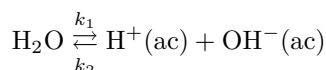
17.37 Solución: De la tabla deducimos que $[R_1]_e = 0.13600$, $\xi_0 = 0.34000 - 0.13600 = 0.20400$. Construimos la Tabla 17.7 con $\xi = [R_1] - [R_1]_e = [R_1] - 0.13600$ y observamos que para $t = 10$ s el valor de ξ se ha reducido en $1/e$, por lo que $\tau = 10$ s. Como $\tau = (k_1 + k_2)^{-1} = 10$ s y $K = k_1/k_2 = 1.5$, deducimos que $k_1 = 0.06 \text{ s}^{-1}$ y $k_2 = 0.04 \text{ s}^{-1}$.

Tabla 17.7 Evolución del desplazamiento tras el salto de temperatura $\xi = \xi_0 e^{-t/\tau}$.

t (s)	ξ	t (s)	ξ
0	0.2040	10	0.07505
1	0.18459	11	0.06791
2	0.16702	12	0.06144
3	0.15113	13	0.05560
4	0.13675	14	0.05031
5	0.12373	15	0.04552
6	0.11196	16	0.04119
7	0.10130	17	0.03727
8	0.09166	18	0.03372
9	0.08294	19	0.03051

17.38 Solución: En el primer caso $\frac{k}{K^2} [R_2]^2$. En el segundo caso $\frac{k}{K} [R_1][R_2]$.

17.39 Solución: El equilibrio para la autoionización del H_2O es



Las expresiones diferenciales de las velocidades de reacción directa e inversa vienen dadas por

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = -k_1[H_2O] + k_2[H^+][OH^-]$$

$$\frac{d[H^+]}{dt} = k_1[H_2O] - k_2[H^+][OH^-]$$

La constante de equilibrio es

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[H^+]_e[OH^-]_e}{[H_2O]_e}$$

La extensión del desplazamiento de la reacción viene dada por

$$[H_2O] = \xi + [H_2O]_e$$

$$[H^+] = \xi + [H^+]_e$$

$$[OH^-] = \xi + [OH^-]_e$$

La ecuación diferencial del desplazamiento con respecto al equilibrio es

$$\frac{d\xi}{dt} = -\xi \left(k_1^\ddagger + k_2^\ddagger \{ [\text{H}^+]_e + [\text{OH}^-]_e \} \right)$$

El tiempo de relajación viene dado por $\tau = \left(k_1^\ddagger + k_2^\ddagger \{ [\text{H}^+]_e + [\text{OH}^-]_e \} \right)^{-1}$. Conocemos las concentraciones $[\text{H}^+]_e = [\text{OH}^-]_e = 10^{-7}$ y $[\text{H}_2\text{O}]_e = 55.4$ M. De modo que $\frac{k_1}{k_2} = K = 1.81 \times 10^{-16}$ M y, finalmente $k_1 = 2.47 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y $k_2 = 1.35 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$.

17.40 Solución: Es aplicable la aproximación del estado estacionario.

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{I}_1]}{dt} &= k_1[\text{R}_1] - k_2[\text{I}_1] - k_3[\text{I}_1] = 0. \\ [\text{I}_1] &= \frac{k_1[\text{R}_1]}{(k_2 + k_3)} \\ -\frac{d[\text{R}_1]}{dt} &= \frac{d[\text{P}_1]}{dt} = \left[\frac{k_3 k_1}{(k_2 + k_3)} \right] [\text{R}_1] \end{aligned}$$

17.41 Solución: La velocidad de formación de producto responde a

$$\frac{d[\text{P}_1]}{dt} = k_3[\text{I}_1]$$

Si K es la constante de equilibrio de la primera reacción, entonces

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{I}_1]}{[\text{R}_1]}$$

siempre que la segunda reacción no incida en la primera, para lo cual se requiere que $k_3 \ll k_2$ y $k_3 \ll k_1$. En tal caso podemos escribir

$$\frac{d[\text{P}_1]}{dt} = k_3 K [\text{R}_1]$$

con lo que, finalmente

$$\frac{d[\text{P}_1]}{dt} = -\frac{d[\text{R}_1]}{dt} = k_3 K [\text{R}_1] \quad (17.9)$$

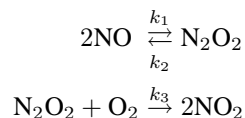
Así pues, la reacción será aparentemente de primer orden, con una constante de velocidad $k_3 K$. Coincidirá con la expresión obtenida aplicando la aproximación del estado estacionario si se cumple que $k_3 \ll k_2$ y ya que, como se puede ver en el Problema 17.40, la expresión diferencial de la velocidad para esta reacción viene dado por

$$-\frac{d[\text{R}_1]}{dt} = \frac{d[\text{P}_1]}{dt} = \left(\frac{k_3 k_1}{k_2 + k_3} \right) [\text{R}_1]$$

y se reduce a la Ecuación (17.9) al aplicar la condición $k_3 \ll k_2$. El significado es que si hay un proceso en el que hay un equilibrio incluido, no solo se deben cumplir las condiciones de la aproximación del estado estacionario, sino que además la velocidad de la reacción inversa del equilibrio debe ser mucho menor que la de la segunda reacción.

17.42 Solución: El mecanismo debe ser complejo. Si incluye un equilibrio, es posible una dependencia negativa de la constante de equilibrio con la temperatura, que compense el aumento de la constante de

velocidad. Así, por ejemplo



Para este mecanismo de reacción, de acuerdo con los problemas anteriores, tenemos

$$-\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_3 K [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

que supone un comportamiento aparentemente de tercer orden, pero la constante de velocidad incluye a la constante de equilibrio y la dependencia con la temperatura se puede justificar porque el aumento con la temperatura de k_3 no compensa la disminución con la temperatura de K .

17.43 Solución: El determinante secular es

$$\begin{vmatrix} k_{12} - \lambda & -k_{21} & 0 \\ -k_{12} & k_{21} + k_{23} - \lambda & -k_{32} \\ 0 & -k_{23} & k_{32} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

Las soluciones de esta ecuación de tercer grado son: $\lambda_1 = 0$, $\lambda_2 = \frac{1}{2}(s + t)$ y $\lambda_3 = \frac{1}{2}(s - t)$, siendo $s = k_{12} + k_{21} + k_{23} + k_{32}$ y $t = [s^2 - 4(k_{12}k_{23} + k_{21}k_{32} + k_{12}k_{32})]^{1/2}$. Las constantes obtenidas a partir del sistema homogéneo vienen dadas por: $C_{1\lambda_j} = 1$, $C_{2\lambda_j} = \frac{k_{12} - \lambda_j}{k_{21}}$ y $C_{3\lambda_j} = \frac{k_{23}(k_{12} - \lambda_j)}{k_{21}(k_{32} - \lambda_j)}$. La solución general es

$$[\text{R}_1] = \sum_{j=1}^3 D_j e^{-\lambda_j t}$$

$$[\text{R}_2] = \sum_{j=1}^3 D_j \frac{(k_{12} - \lambda_j)}{k_{21}} e^{-\lambda_j t}$$

$$[\text{R}_3] = \sum_{j=1}^3 D_j \frac{k_{23}(k_{12} - \lambda_j)}{k_{21}(k_{32} - \lambda_j)} e^{-\lambda_j t}$$

Como a $t = 0$ solo está presente el reactante R_1 , $[\text{R}_1] = [\text{R}_1]_0$, y el sistema queda reducido a $[\text{R}_1]_0 = \sum_{j=1}^3 D_j$, $\sum_{j=1}^3 D_j \frac{(k_{12} - \lambda_j)}{k_{21}} e^{-\lambda_j t} = 0$ y $\sum_{j=1}^3 D_j \frac{k_{23}(k_{12} - \lambda_j)}{k_{21}(k_{32} - \lambda_j)} e^{-\lambda_j t} = 0$, de donde tenemos

$$D_1 = [\text{R}_1]_0 \frac{k_{21}k_{32}}{\lambda_2\lambda_3}$$

$$D_2 = [\text{R}_1]_0 \frac{k_{12}(\lambda_2 - k_{23} - k_{32})}{\lambda_2(\lambda_2 - \lambda_3)}$$

$$D_3 = [\text{R}_1]_0 \frac{k_{12}(k_{23} - k_{32} - \lambda_3)}{\lambda_3(\lambda_2 - \lambda_3)}$$

Finalmente

$$\begin{aligned} [R_1] &= [R_1]_0 \left[\frac{k_{21}k_{32}}{\lambda_2\lambda_3} + \frac{k_{12}(\lambda_2 - k_{23} - k_{32})}{\lambda_2(\lambda_2 - \lambda_3)} e^{-\lambda_2 t} + \frac{k_{12}(k_{23} + k_{32} - \lambda_3)}{\lambda_3(\lambda_2 - \lambda_3)} e^{-\lambda_3 t} \right] \\ [R_2] &= [R_1]_0 \left[\frac{k_{12}k_{32}}{\lambda_2\lambda_3} + \frac{k_{12}(k_{32} - \lambda_2)}{\lambda_2(\lambda_2 - \lambda_3)} e^{-\lambda_2 t} + \frac{k_{12}(\lambda_3 - k_{32})}{\lambda_3(\lambda_2 - \lambda_3)} e^{-\lambda_3 t} \right] \\ [R_3] &= [R_1]_0 \left[\frac{k_{12}k_{32}}{\lambda_2\lambda_3} + \frac{k_{12}k_{23}}{\lambda_2(\lambda_2 - \lambda_3)} e^{-\lambda_2 t} + \frac{k_{12}k_{23}}{\lambda_3(\lambda_2 - \lambda_3)} e^{-\lambda_3 t} \right] \end{aligned}$$

17.44 Solución: En la aproximación del estado estacionario:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_1[ES] - k_2[ES] = 0$$

de donde obtenemos

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_1 + k_2}$$

con lo que la velocidad de formación de producto es

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_2k_1[E][S]}{k_1 + k_2}$$

17.45 Solución: En la Figura 17.8 se incluyen las representaciones gráficas sucesivas incorporando cada vez un mayor número de datos. En la Tabla 17.8 se dan las ecuaciones de los ajustes realizados. En la Figura 17.9 se incluyen los dos ajustes, de los cuatro primeros datos que presentan una pendiente aproximadamente 1 ($\log k_{\text{rel}} = -7.6676 + 1.0076 \text{ pH}$) y de los cuatro últimos datos que corresponden al comportamiento límite en que $k = k_0$ ($\log k_{\text{rel}} = 0.95944 + 0.092106 \text{ pH}$). A partir de estos últimos podemos encontrar la intersección entre las dos rectas para obtener el valor de pK_a . Así $-7.6676 + 1.0076 \text{ pH} = 0.9544 + 0.092106 \text{ pH}$ de donde obtenemos $\text{pH} = 9.42$ y, por tanto, $pK_a = 9.42$.

Tabla 17.8 Constante de velocidad y pH para la reacción de un amino ácido y trinitrobenceno sulfonato en disoluciones tamponadas.

Número de datos	pH	Ecuación ajustada
4	8	$\log_{10} k_{\text{rel}} = -7.6676 + 1.00760 \text{ pH}$
5	8.5	$\log_{10} k_{\text{rel}} = -7.6058 + 0.99879 \text{ pH}$
6	9	$\log_{10} k_{\text{rel}} = -7.4374 + 0.97528 \text{ pH}$
7	9.5	$\log_{10} k_{\text{rel}} = -7.3195 + 0.95921 \text{ pH}$
8	10	$\log_{10} k_{\text{rel}} = -6.8004 + 0.88999 \text{ pH}$
9	10.5	$\log_{10} k_{\text{rel}} = -6.1969 + 0.81128 \text{ pH}$
10	11	$\log_{10} k_{\text{rel}} = -5.5647 + 0.73051 \text{ pH}$
11	11.5	$\log_{10} k_{\text{rel}} = -4.9557 + 0.65445 \text{ pH}$

17.46 Solución: En la Figura 17.10 incluimos una representación de $\log_{10} \left(\frac{k}{k_0} \right)$ frente a \sqrt{I} en la que vemos que se ajusta a una recta de pendiente -3 , como corresponde a la ley de Debye-Hückel. Si consideramos la reacción inversa, dado que la carga de una de las especies, H_2O es nula, según la ley de Debye Hückel la constante de velocidad no se ve afectada por la fuerza iónica y sería

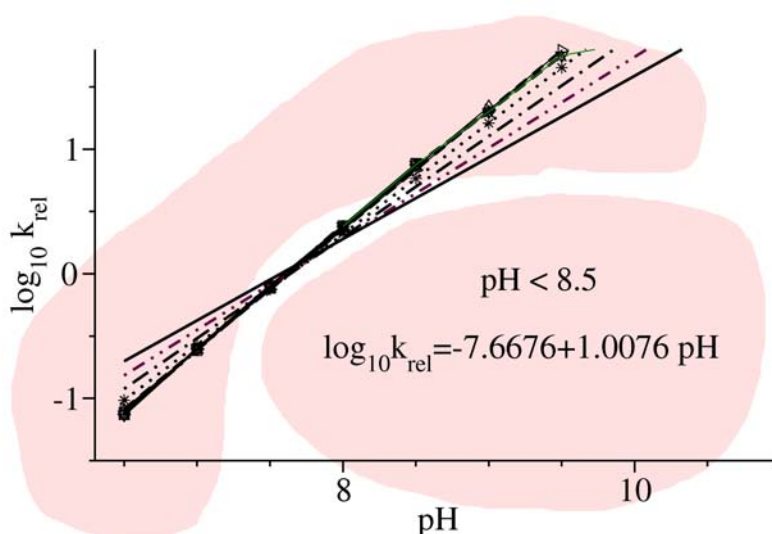


Figura 17.8 Representación gráfica de $\log_{10} k_{\text{rel}}$ frente a pH.

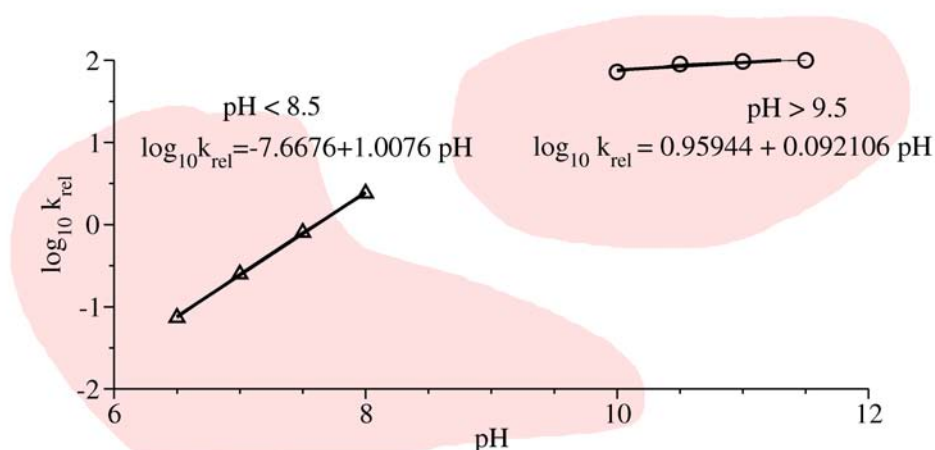


Figura 17.9 Representación gráfica de $\log_{10} k_{\text{rel}}$ frente a pH, para los dos conjuntos de datos límite, con pendiente aproximadamente 1 y $k = k_0$.

la misma que la de referencia a fuerza iónica nula.

- 17.47 Solución:** En la aproximación de Born-Oppenheimer los potenciales correspondientes a los sistemas C–H y C–D son iguales puesto que la masa nuclear no interviene en la ecuación de Schrödinger electrónica. Pero la masa de ambos isótopos no es la misma, con lo que la energía en el punto cero correspondiente a C–D es menor que la del C–H. Eso quiere decir que la energía precisa para disociar el enlace C–D es mayor, aproximadamente en $1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$. En la Figura 17.11 se puede ver esquemáticamente la posición relativa de las energías del punto cero en

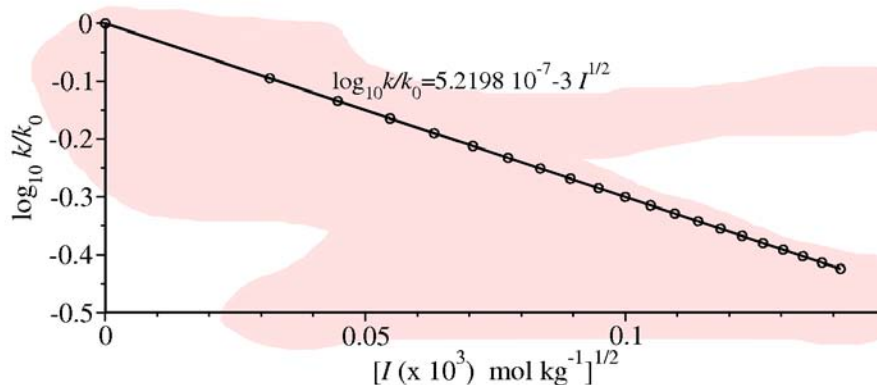


Figura 17.10 Representación gráfica de $\log_{10} \left(\frac{k}{k_0} \right)$ frente a \sqrt{I} .

ambos casos. El factor exponencial de la ecuación de Arrhenius, $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ indica que al aumentar la energía de activación en $1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ la velocidad decrece en un factor

$$e^{-\frac{E'_a}{RT}} = e^{-\frac{E_a}{RT}} \underbrace{e^{-\frac{1.2 \text{ kcal mol}^{-1}}{RT}}}_f$$

de forma que $f = e^{-\frac{1.2 \cdot 4184 \text{ J mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273.15 \text{ K}}} = 0.1096$ correspondiente a temperatura ambiente.

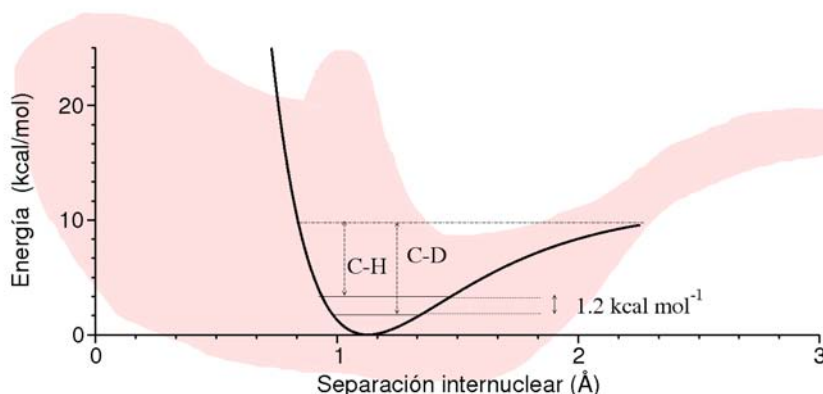
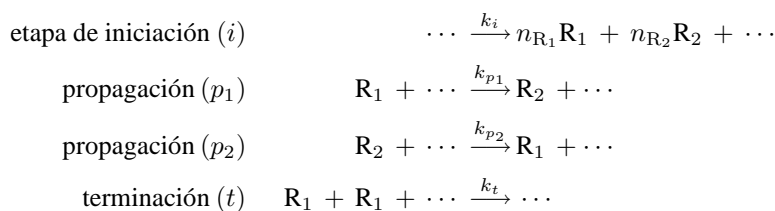


Figura 17.11 Representación gráfica de la energía frente a la separación internuclear para los enlaces C-D y C-H.

17.48 Solución: La etapa de ruptura viene dada por $R + M \longrightarrow \dots$. La aproximación del estado estacionario es $k_i - k_t[R] = 0$, con lo que $[R] = \frac{k_i}{k_t}$. La velocidad de propagación vendrá dada por $v_p = k_p[R] = \frac{k_i k_p}{k_t}$.

17.49 Solución: Si designamos por R_1 y R_2 a los dos propagadores, la secuencia de etapas a través de las que

desarrolla la reacción viene dada por



La aplicación de la aproximación del estado estacionario a R_1 y R_2 proporciona el sistema

$$\begin{aligned} n_{R_1} k_i - k_{p1} [R_1] + k_{p2} [R_2] - 2k_t [R_1]^2 &= 0 \\ n_{R_2} k_i + k_{p1} [R_1] - k_{p2} [R_2] &= 0 \end{aligned}$$

de donde sumando obtenemos $[R_1]$ y despejando de la segunda de las ecuaciones obtenemos $[R_2]$

$$\begin{aligned} [R_1] &= \left((n_{R_1} + n_{R_2}) \frac{k_i}{2k_t} \right)^{1/2} \\ [R_2] &= \frac{n_{R_1} k_i + k_{p1} \left((n_{R_1} + n_{R_2}) \frac{k_i}{2k_t} \right)^{1/2}}{k_{p2}} \end{aligned}$$

Las dos velocidades de propagación vienen dadas por

$$\begin{aligned} v_{p1} &= k_{p1} [R_1] = k_{p1} \left((n_{R_1} + n_{R_2}) \frac{k_i}{2k_t} \right)^{1/2} \\ v_{p2} &= k_{p2} [R_2] = n_{R_2} k_i + k_{p1} \left((n_{R_1} + n_{R_2}) \frac{k_i}{2k_t} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

donde vemos que si no se produjera R_2 en la etapa de iniciación, las dos velocidades de propagación serían iguales.

17.50 Solución: La reacción corresponde al modelo de dos propagadores de la cadena con ruptura de segundo orden, al igual que el Problema 17.49, de modo que tenemos

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_{p2} [\text{Cl}^\bullet][\text{CH}_4]$$

La aplicación de la aproximación del estado estacionario a los radicales Cl^\bullet y CH_3^\bullet nos proporciona

$$\begin{aligned} 2k_i [\text{Cl}_2] - k_{p1} [\text{Cl}^\bullet][\text{CH}_4] + k_{p2} [\text{CH}_3^\bullet][\text{Cl}_2] - 2k_t [\text{Cl}^\bullet]^2 &= 0 \\ k_{p1} [\text{Cl}^\bullet][\text{CH}_4] - k_{p2} [\text{CH}_3^\bullet][\text{Cl}_2] &= 0 \end{aligned}$$

Por tanto tenemos $[\text{Cl}^\bullet] = \left(\frac{k_i}{k_t} [\text{Cl}_2] \right)^{1/2}$. Finalmente

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_{p2} \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{CH}_4]$$

lo que evidencia el orden 1/2 con respecto a la concentración de Cl_2 .

17.51 Solución: Al igual que en el Problema 17.49, la velocidad de formación de HBr es

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_{p1} [\text{Br}^\bullet][\text{H}_2] + [\text{H}^\bullet] (k_{p2} [\text{Br}_2] - k_{p3} [\text{HBr}])$$

La aplicación de la aproximación del estado estacionario a los radicales Br^\bullet y H^\bullet nos propor-

ción las ecuaciones

$$\begin{aligned} 2k_i[\text{Br}_2] - k_{p1}[\text{Br}^\bullet][\text{H}_2] + k_{p2}[\text{H}^\bullet][\text{Br}_2] + k_{p3}[\text{H}^\bullet][\text{HBr}] - 2k_t[\text{Br}^\bullet]^2 &= 0 \\ k_{p1}[\text{Br}^\bullet][\text{H}_2] - k_{p2}[\text{H}^\bullet][\text{Br}_2] - k_{p3}[\text{H}^\bullet][\text{HBr}] &= 0 \end{aligned}$$

Por tanto tenemos

$$\begin{aligned} [\text{Br}^\bullet] &= \left(\frac{k_i}{k_t} [\text{Br}_2] \right)^{1/2} \\ [\text{H}^\bullet] &= k_{p1} \left(\frac{k_i}{k_t} [\text{Br}_2] \right)^{1/2} [\text{H}_2] \frac{1}{k_{p2}[\text{Br}_2] + k_{p3}[\text{HBr}]} \end{aligned}$$

Dado que las reacciones 3 y 4 producen y consumen H^\bullet , será efectiva solamente la fracción

$$\frac{k_{p2}[\text{Br}_2] - k_{p3}[\text{HBr}]}{k_{p2}[\text{Br}_2] + k_{p3}[\text{HBr}]}. \text{ Finalmente}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} &= k_{p1} \left(\frac{k_i}{k_t} [\text{Br}_2] \right)^{1/2} [\text{H}_2] + \left(\frac{k_{p2}[\text{Br}_2] - k_{p3}[\text{HBr}]}{k_{p2}[\text{Br}_2] + k_{p3}[\text{HBr}]} \right) \\ &\quad \cdot k_{p1}[\text{H}_2] ([\text{Br}_2] + k_{p3}[\text{HBr}]) \left(\frac{k_i}{k_t} [\text{Br}_2] \right)^{1/2} \frac{1}{k_{p2}[\text{Br}_2] + k_{p3}[\text{HBr}]} \\ &= \frac{2k_{p1} \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} [\text{H}_2][\text{HBr}]^{1/2}}{1 + \left(\frac{k_{p3}[\text{HBr}]}{k_{p2}[\text{Br}_2]} \right)} \end{aligned}$$

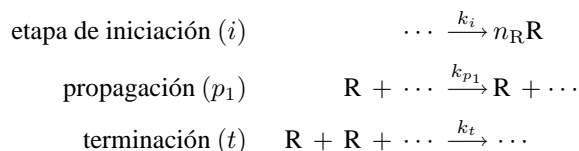
que coincide con la propuesta por Bodenstein y Lind sin más que agrupar varias de las constantes, $k = 2k_{p1} \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2}$ y $k' = \frac{k_{p3}}{k_{p2}}$.

17.52 Solución: Si cada etapa del mecanismo satisface la ecuación de Arrhenius, las distintas constantes de velocidad satisfarán

$$\begin{aligned} k_i &\propto e^{-\frac{E_i}{RT}} \\ k_p &\propto e^{-\frac{E_p}{RT}} \\ k_t &\propto e^{-\frac{E_t}{RT}} \end{aligned}$$

con lo que $v_p \propto e^{\frac{E_p + \frac{1}{n}(E_i - E_t)}{RT}}$, y la energía de activación aparente vendrá dada por $E_a = E_p + \frac{1}{n}(E_i - E_t)$. Del examen de la expresión para la energía de activación vemos que tanto el orden de la reacción de finalización como la propia energía de activación de esta etapa reducen la energía de activación con respecto a la de iniciación.

17.53 Solución: El esquema de reacción responde a



de forma que la velocidad de propagación es

$$v_p = k_p \left(\frac{n_R k_i}{2k_t} \right)^{1/2}$$

y la velocidad de formación del propagador es $v_i = k_i$, con lo que la longitud de la cadena es

$$\nu = \frac{k_p \left(\frac{n_R k_i}{2k_t} \right)^{1/2}}{k_i} = k_p \left(\frac{n_R}{2k_t k_i} \right)^{1/2}$$