

Capítulo 10.

Cinética formal de las reacciones químicas

La cinética química se ocupa del modo en que las reacciones químicas transcurren en el tiempo. En su forma más simple deseamos conocer cómo cambian con el tiempo las concentraciones de los reactantes y cómo influyen las condiciones termodinámicas en la velocidad de reacción. El adjetivo *formal* alude a que nuestro punto de vista en esta lección es fundamentalmente empírico: la ecuación cinética y sus propiedades son el fruto directo de la observación experimental. Prescindiremos, por lo tanto, de cualquier consideración acerca de la naturaleza microscópica de la reacción química, que será objeto de estudio en las lecciones posteriores.

De modo general, la mayor parte de las reacciones que examinaremos transcurren en una única fase homogénea, bien una mezcla de gases o una disolución. Las reacciones heterogéneas en las que están implicadas dos o más fases están dominadas por fenómenos de superficie, que escapan a los temas tratados en nuestro curso.

Velocidad de reacción: Sea una reacción química



donde los coeficientes estequiométricos, ν_i , son positivos para los *productos* y negativos para los *reactivos*. La variación de concentración de cada reactante no es independiente. Al contrario, cada reacción cuenta, en principio, con un único grado de libertad y la variación del número de moles de cada sustancia, n_i , está ligada por

$$\frac{dn_i}{\nu_i} = d\xi \quad \text{para todo } i = 1, 2, \dots, \quad (2)$$

donde ξ es el **grado de avance de la reacción**.

La **velocidad de la reacción** química se define por

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}. \quad (3)$$

Si el volumen V se mide en dm^3 y ξ en mol, las unidades de v son $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$. La velocidad de reacción puede expresarse también en función de la variación de concentración de los reactantes:

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[X_i]}{dt}, \quad (4)$$

donde $[X_i] = n_i/V [=] \text{mol dm}^{-3}$ es la concentración molar.

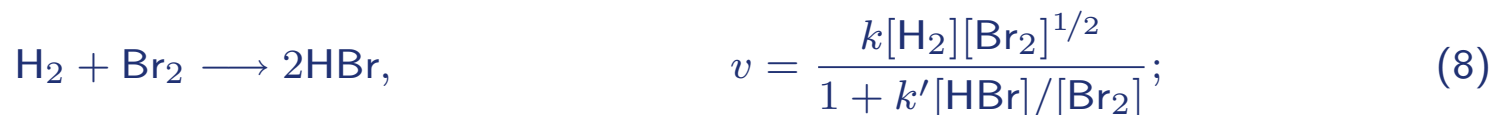
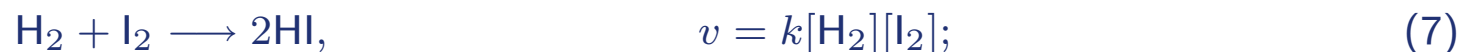
Ecuaciones cinéticas: La experimentación demuestra que la velocidad de muchas reacciones químicas, pero no todas, se puede expresar como una ecuación algebraica en la concentración de alguno o todos sus reactantes:

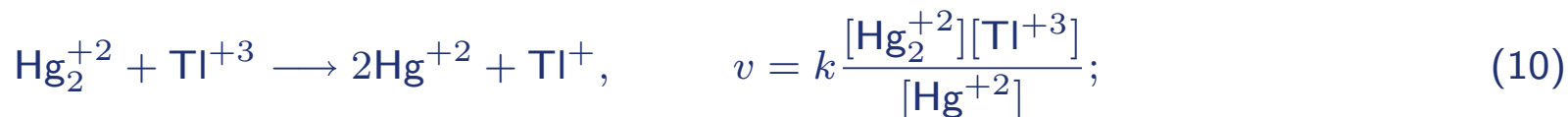
$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta \dots [L]^\lambda = k \prod_i [X_i]^{m_i}, \quad (5)$$

donde

- k es la **constante de velocidad** o constante cinética, dependiente de la temperatura y la presión.
- los m_i (α, β, \dots) son los **órdenes parciales** de la reacción, normalmente números enteros o fraccionarios, que se determinan experimentalmente y que *no tienen por qué mantener relación alguna con los coeficientes estequiométricos*. Se dice que la reacción es de orden α en el componente A , de orden β en B , y así sucesivamente.
- $n = \sum_i m_i = \alpha + \beta + \dots$ es el **orden global** de la reacción. Si $n = 1, 2, \dots$ se habla de reacciones de primer orden, segundo orden, etc.

Veamos algunos ejemplos de cinéticas determinadas experimentalmente:

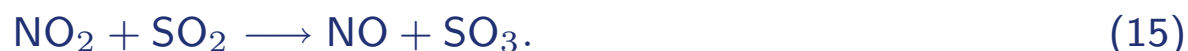




La oxidación del NO (ec. 6) es un ejemplo muy simple, donde la ecuación cinética depende de todos y cada uno de los reactivos, y los órdenes de reacción parciales coinciden con los coeficientes estequiométricos de éstos. La hidrogenación de Br₂ (ec. 8) e I₂ (ec. 7) demuestra que dos reacciones aparentemente muy similares pueden tener ecuaciones cinéticas completamente diferentes. Además, vemos que la ec. 8 no se ajusta a la forma general definida por la ec. 5. Tampoco lo hacen las cinéticas de las reacciones 9 o 10. Las descomposiciones de N₂O₅ (ec. 11) y CH₃CHO (ec. 12) muestran la diferencia entre los órdenes de reacción y los coeficientes estequiométricos, incluso en reacciones de aspecto simple. Finalmente, la oxidación de SO₂ muestra que la ecuación cinética puede depender de la concentración de una sustancia que aparentemente no interviene en la reacción, aunque sí es un catalizador presente.

Como veremos, en las **reacciones elementales** sí hay coincidencia entre estequiometría y exponentes de la ecuación cinética. Se habla entonces de **molecularidad** y no de orden de la reacción.

Mecanismos de reacción: El motivo por el que la ecuación cinética no se ajusta normalmente a la estequiometría de la reacción es que la mayoría de procesos químicos ocurren realmente a través de una sucesión compleja de etapas que no quedan realmente reflejadas en la ecuación química global. Por ejemplo, la oxidación del SO_2 (ec. 13) transcurre en dos etapas:



Cada una de estas dos etapas elementales tiene su ecuación cinética, y la etapa más lenta (14 en este caso) domina la cinética global. La especie NO_2 actúa en este proceso como un **intermedio de reacción**, que desaparece en el balance global de la reacción pero forma parte de una etapa imprescindible de la misma. En ocasiones estos intermedios constituyen sustancias estables o metaestables que se pueden llegar a aislar o, al menos, detectar por métodos químicos convencionales. En otras ocasiones se trata de compuestos altamente inestables que existen durante un período muy breve.

El desarrollo de las espectroscopías con láser en la escala del femtosegundo, que motivaron la concesión en 1999 del **Premio Nobel de Química** a **Ahmed H. Zewail**, están cambiando dramáticamente el escenario de los estudios cinéticos. Estas técnicas están permitiendo examinar en el laboratorio el transcurso de una reacción química con un nivel de detalle similar al de las mejores simulaciones teóricas por ordenador.

La hidrólisis de la sacarosa ilustra un importante problema a la hora de establecer la ecuación de

velocidad de una reacción. La reacción básica es



y muestra como aparente cinética $v = k[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$. Sin embargo, la velocidad de reacción *debe* ser sensible a la concentración de agua. El problema es que la concentración del disolvente, componente mayoritario de la disolución, es casi constante, y su participación en la ecuación de velocidad sólo se comprueba tras repetir la reacción para un conjunto de disoluciones iniciales de diferente concentración. Un segundo problema es que la reacción está catalizada por el ácido y, como el pH permanece inalterado durante la reacción, su efecto en la ecuación de velocidad resulta difícil de establecer. Tras cuidadosos experimentos, parece que la verdadera cinética es $v = k'[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}][\text{H}_2\text{O}]^6[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Estas dificultades intrínsecas se suman a la propia tarea de establecer la concentración de los reactantes durante el transcurso de la reacción. Tradicionalmente se han empleado métodos químicos de análisis sobre muestras extraídas del reactor. Progresivamente se van imponiendo técnicas físicas como la espectroscopía, capaces de monitorizar en tiempo real el avance de la reacción. En cualquier caso, la literatura está plagada de ecuaciones de velocidad inciertas y muy imprecisas.

Paul J. Crutzen, Mario J. Molina y F. Sherwood Rowland ilustran en sus lecciones por la concesión del Premio Nobel de Química de 1995, las dificultades que entraña establecer el mecanismo real o dominante de un proceso químico natural.

Integración de las ecuaciones cinéticas: La integración de las ecuaciones de velocidad es, en general, un problema complejo, y no siempre se dispone de una solución analítica. Vamos a examinar las ecuaciones integradas de algunos de los procesos simples más habituales. La tabla 322 resume el resultado de estos y otras casos.

Cinética de orden 1: La ecuación de velocidad

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (17)$$

es común a muchos procesos químicos y físicos. La desintegración radiactiva de núclidos inestables por emisión de partículas α o β es un ejemplo bien conocido. También proceden de este modo los procesos de emisión radiativa, es decir, con emisión de un fotón, mediante los cuales un átomo o molécula decae desde un estado excitado en otro de menor energía.

Para integrar la ecuación de velocidad escribimos

$$\int_0^1 \frac{d[A]}{[A]} = -ka \int_0^1 dt \implies \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kat \implies [A] = [A]_0 e^{-akt}, \quad (18)$$

donde $[A]_0$ es la concentración en el instante inicial $t_0 = 0$, y $[A]$ es la correspondiente a un instante arbitrario t . En ocasiones encontraremos la notación $k_A = ak$.

Un parámetro importante es el **tiempo de semirreacción**, $t_{1/2}$, definido como el período necesario para que la población inicial se reduzca a la mitad. En este caso $t_{1/2} = \ln 2/ak$ es independiente de $[A]_0$.

El concepto de semiperíodo se puede generalizar a t_α , el tiempo necesario para que $[A]/[A]_0 = \alpha$. En particular, si $\alpha = 1/e$ tenemos $\tau = t_{1/e} = 1/ak$, comúnmente llamado **tiempo de vida media**.

Cinética de orden n : Si

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad (19)$$

y $n \neq 1$, podemos integrar inmediatamente la ecuación como

$$\int_0^1 [A]^{-n} d[A] = -ka \int_0^1 dt \quad \Rightarrow \quad [A]^{1-n} = [A]_0^{1-n} + ka(n-1)t \quad (20)$$

de donde

$$\left(\frac{[A]}{[A]_0} \right)^{1-n} = 1 + [A]_0^{n-1} ka(n-1)t \quad \Rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{[A]_0^{n-1} ka(n-1)}. \quad (21)$$

Estas ecuaciones son válidas para órdenes n fraccionarios, pero no para $n = 1$.

Cinética de orden $1 + 1$: La ecuación cinética

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (22)$$

es característica de todos los procesos elementales bimoleculares. Se trata, por lo tanto, de una de las ecuaciones cinéticas básicas. Lo primero que necesitamos para integrar la ecuación es relacionar entre sí las concentraciones de ambos componentes haciendo uso de la estequiometría de la reacción:



Esto permite escribir la ecuación cinética en términos de x y t :

$$\int_0^1 \frac{dx}{([A]_0 - ax)([B]_0 - bx)} = k \int_0^1 dt = kt. \quad (24)$$

Para integrar el miembro de la izquierda recurrimos al método de las fracciones indeterminadas:

$$\frac{1}{([A]_0 - ax)([B]_0 - bx)} = \frac{P}{[A]_0 - ax} + \frac{Q}{[B]_0 - bx} = \frac{P([B]_0 - bx) + Q([A]_0 - ax)}{([A]_0 - ax)([B]_0 - bx)} \quad (25)$$

$$\implies Pb + Qa = 0 \quad y \quad P[B]_0 + Q[A]_0 = 1 \quad \implies \quad P = -\frac{a}{b}Q = \frac{a}{a[B]_0 - b[A]_0} = \frac{a}{\delta_{ab}}, \quad (26)$$

donde hemos definido el término $\delta_{ab} = a[B]_0 - b[A]_0$ para simplificar el resultado. Con esto podemos integrar

$$kt = \int_0^1 \frac{a dx}{\delta_{ab}([A]_0 - ax)} - \int_0^1 \frac{b dx}{\delta_{ab}([B]_0 - bx)} = \frac{1}{\delta_{ab}} \left[-\underbrace{\ln([A]_0 - ax)}_{= \ln[A]} + \underbrace{\ln([B]_0 - bx)}_{= \ln[B]} \right]_0^1 \quad (27)$$

de donde

$$\ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = kt\delta_{ab} \quad \text{ó} \quad \ln \frac{[B]_0 - bx}{[A]_0 - ax} = \ln \frac{[B]_0}{[A]_0} + kt\delta_{ab}. \quad (28)$$

Ecuaciones integradas de algunas cinéticas simples habituales.

Cinética	Ec. de velocidad	Ec. Integrada	
Orden 0	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k$	$[A] = [A]_0 - akt$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$
Orden 1	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$	$[A] = [A]_0 e^{-akt}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak}$
Orden 2	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$[A]^{-1} = [A]_0^{-1} + akt$	$t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}$
Orden n	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$	$[A]^{1-n} = [A]_0^{1-n} + ak(n-1)t$	$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{ak(n-1)[A]_0^{n-1}}$
Orden 2	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$	$\ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = kt\delta_{ab}, \quad \delta_{ab} = a[B]_0 - b[A]_0$	
Orden 3	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2[B]$	$\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]} + \frac{b}{\delta_{ab}} \ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = -kt\delta_{ab}$	
Orden 3	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A][B][C]$	$\frac{a}{\delta_{ab}\delta_{ac}} \ln \frac{[A]}{[A]_0} + \frac{b}{\delta_{ba}\delta_{bc}} \ln \frac{[B]}{[B]_0} + \frac{c}{\delta_{ca}\delta_{cb}} \ln \frac{[C]}{[C]_0} = -kt$	
...

Tratamiento de los datos cinéticos: Vamos a examinar cómo, a partir de las mediciones de concentración en función del tiempo, es posible determinar el orden de la reacción y, una vez conocido éste, el valor de la constante de velocidad. Los métodos que se describen a continuación son **robustos**, es decir, sus resultados no son muy sensibles a los errores experimentales.

Método de los tiempos de vida media: Se aplica a las cinéticas de la forma $v = k[A]^n$. De las ecuaciones que obtuvimos para $t_{1/2}$ podemos ver que una representación gráfica de $\log t_{1/2}$ frente a $\log [A]_0$ debería dar una recta de pendiente $(n-1)$:

$$\log t_{1/2} = \log \frac{\ln 2}{ak} \quad \text{para } n = 1, \quad (29)$$

$$\log t_{1/2} = \log \frac{2^{n-1} - 1}{ak(n-1)} - (n-1) \log [A]_0 \quad \text{para } n \neq 1. \quad (30)$$

En la práctica se parte de un conjunto único de medidas de concentración frente al tiempo y se buscan, bien por medida directa o bien mediante interpolación, parejas de concentraciones que estén en relación 1:2. La primera de ambas medidas se toma como $[A]_0$, y el período transcurrido entre ambas como valor de $t_{1/2}$. De este modo, de un experimento único se obtienen varios conjuntos de valores de $t_{1/2}$ frente a $[A]_0$.

Este método se puede generalizar para adaptarlo a cualquier otro período fraccionario t_α . De hecho, el valor de α se puede acomodar a los tiempos de medición realmente disponibles.

Ej: Para la reacción ($A = p$ -tolueno)



realizada en solución de ácido acético a 70°C se han medido las siguientes concentraciones y tiempos de reacción:

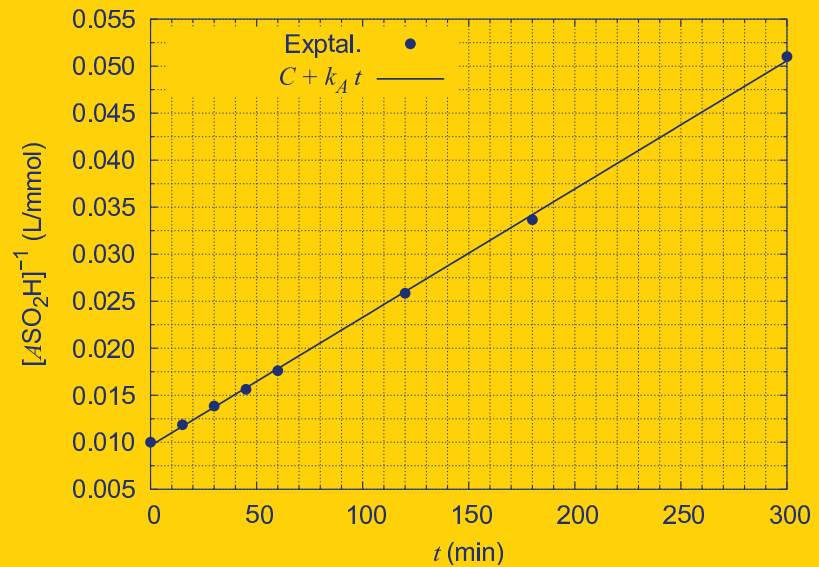
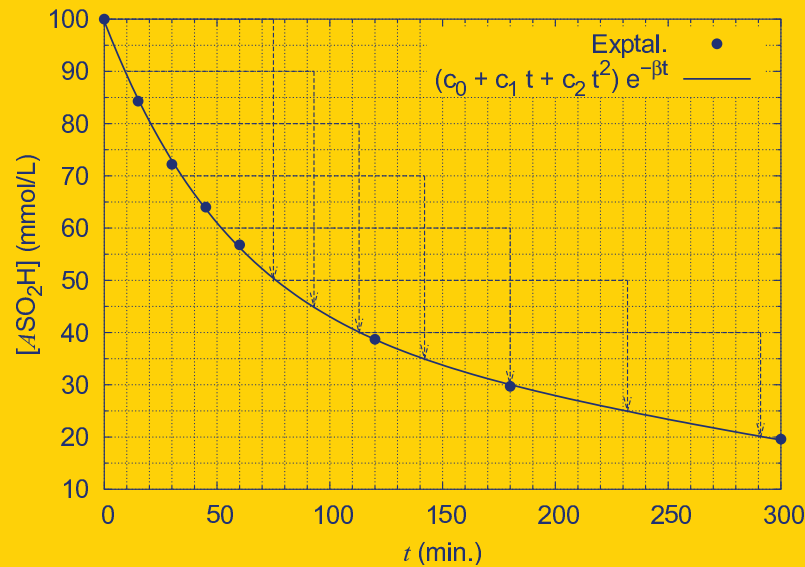
$[\text{ASO}_2\text{H}]$ (mmol/L)	100	84.3	72.2	64.0	56.8	38.7	29.7	19.6
t (min)	0	15	30	45	60	120	180	300

La representación gráfica de estos datos (Pag. 333) nos ha permitido componer la siguiente tabla de valores de $t_{1/2}$

$[\text{ASO}_2\text{H}]$ (mmol/L)	100 \rightarrow 50	90 \rightarrow 45	80 \rightarrow 40	70 \rightarrow 35	60 \rightarrow 30	50 \rightarrow 25	40 \rightarrow 20
$t_{1/2}$ (min)	76	83	93	108	128	157	178

Los valores de $\log(t_{1/2}/\text{min})$ frente a $\log([\text{ASO}_2\text{H}]/\text{mmol L}^{-1})$ se ajustan razonablemente a una recta, de donde obtenemos $n = 1.97 \pm 0.04$, es decir, una cinética de segundo orden. Una vez identificado el orden 2, una representación de $[A]^{-1}$ frente a t debería dar una recta de pendiente $k_A = ak$. En este caso, un ajuste de mínimos cuadrados proporciona $k_A = 0.0001365(13) \text{ mmol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$.

Fig. (Izda.) Interpolación de los datos experimentales y obtención de los tiempos de semirreacción.
(Dcha.) Ajuste para la obtención de $k_A = ak$.



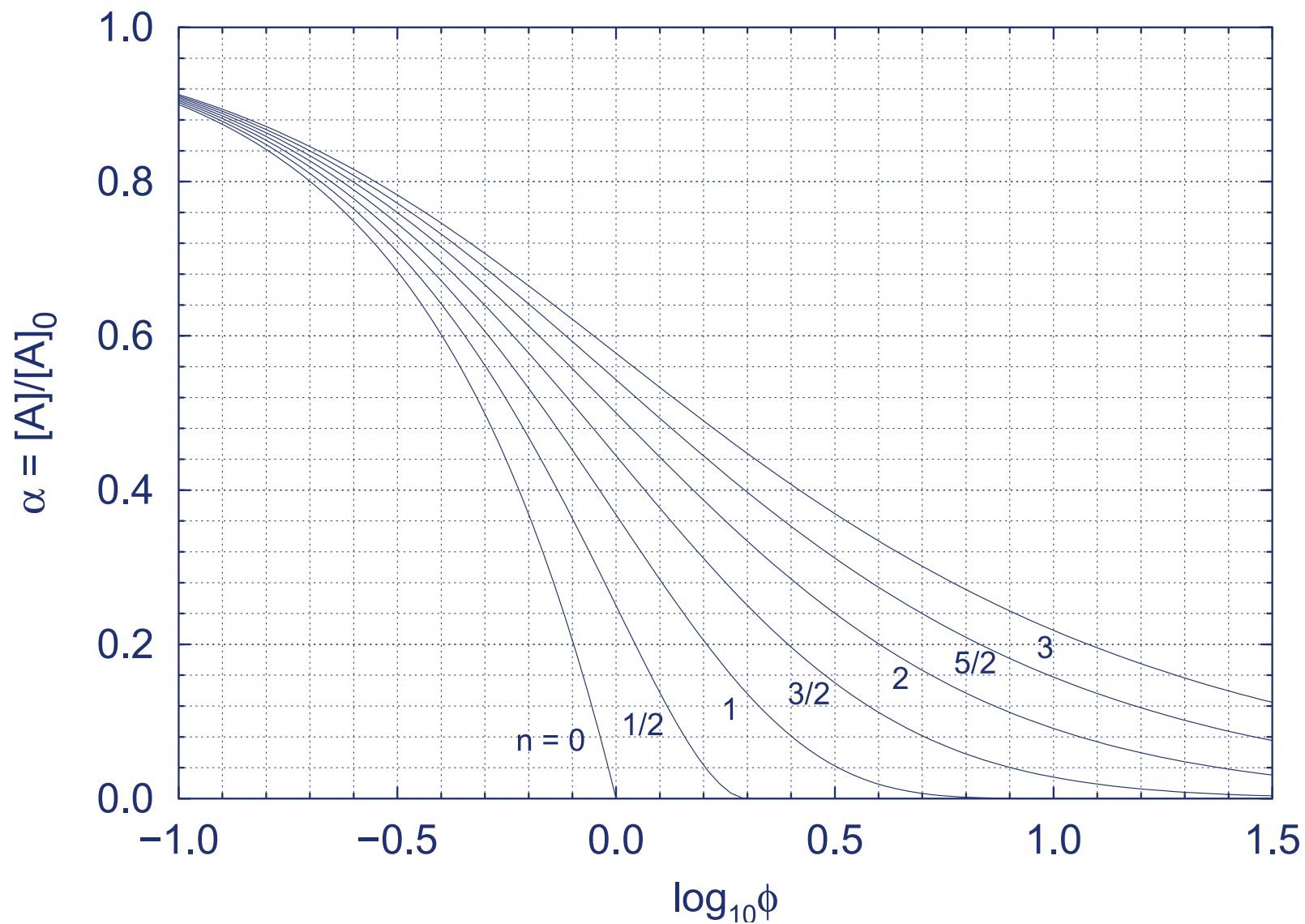
Método de Powell: También es específico de las cinéticas de la forma $v = k[A]^n$. Se definen los parámetros adimensionales α y ϕ como

$$\alpha = [A]/[A]_0, \quad \text{y} \quad \phi = akt[A]_0^{n-1}. \quad (32)$$

Esto permite construir unas representaciones gráficas universales de α frente a $\log_{10} \phi$ para diferentes órdenes (véase la figura en la pag. 334), de acuerdo con las ecuaciones:

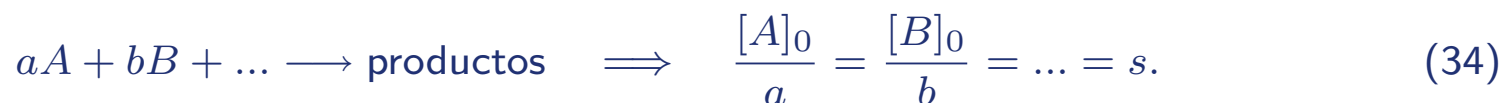
$$(\text{para } n=1) : \alpha = e^{-\phi}, \quad (\text{para } n \neq 1) : \alpha^{1-n} - 1 = (n-1)\phi. \quad (33)$$

Fig. Curvas universales de Powell.



Los datos de un experimento cualquiera permiten obtener fácilmente α , pero no ϕ . Sin embargo, $\log_{10} \phi$ y $\log_{10} t$ difieren solamente en un desplazamiento constante $C = \log_{10}(ak[A]_0^{n-1})$. Por lo tanto, si representamos los datos medidos de α frente a $\log_{10} t$ empleando la misma escala que las gráficas universales (Pag. 334), no tenemos más que desplazar horizontalmente la gráfica experimental hasta identificar el orden de la curva de Powell a la que más se parece.

Obtención del orden total: Los métodos anteriores, válidos para las cinéticas de la forma $k[A]^n$, pueden utilizarse para determinar el orden global de una reacción general del tipo $k[A]^\alpha[B]^\beta \dots$. Para ello, necesitamos realizar un experimento en el que las concentraciones iniciales de los reactivos estén en proporción a sus coeficientes estequiométricos:



De este modo, a lo largo de la reacción se mantiene

$$\frac{\xi}{V} = \frac{\Delta[A]}{-a} = \frac{\Delta[B]}{-b} = \dots \Longrightarrow [A] = [A]_0 - a \frac{\xi}{V} = a \left(s - \frac{\xi}{V} \right), \quad [B] = b \left(s - \frac{\xi}{V} \right), \dots \quad (35)$$

y, en la ecuación cinética tendremos

$$\begin{aligned} v &= k[A]^\alpha[B]^\beta \dots = k \left\{ a \left(s - \frac{\xi}{V} \right) \right\}^\alpha \left\{ b \left(s - \frac{\xi}{V} \right) \right\}^\beta \dots = ka^\alpha b^\beta \dots \left(s - \frac{\xi}{V} \right)^{\alpha+\beta+\dots} \\ &= ka^\alpha b^\beta \dots \left(\frac{[A]}{a} \right)^n = k'[A]^n, \end{aligned} \quad (36)$$

de modo que la cinética de éste experimento en particular será de *pseudo* orden n en A .

Método de la velocidad inicial: El método se basa en la realización de varios experimentos en los que se mide la velocidad inicial de la reacción para diferentes concentraciones iniciales de todos los reactivos. Si v_0 es la velocidad inicial tendremos que

$$\log v_0 = \log k + \alpha \log [A]_0 + \beta \log [B]_0 + \dots \quad (37)$$

de modo que α se puede determinar fácilmente a partir de dos o más mediciones en las que se varíe $[A]_0$ manteniendo constantes las concentraciones iniciales de los restantes reactivos. Lo mismo β , etc. La determinación de la velocidad inicial es uno de los pasos delicados, pero se puede realizar midiendo $v(t)$ en los instante iniciales y extrapolando a $t = 0$ (ver J. P. Birk, *J. Chem. Educ.* **53** (1976) 704).

Método del aislamiento: Este método también se basa en realizar una secuencia controlada de experimentos. En este caso, para determinar α se parte de concentraciones iniciales $[A]_0 \lll [B]_0, [C]_0, \dots$, de manera que la concentración de todos los reactivos excepto A permanece casi constante. En ese caso:

$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta \dots \implies v = k'[A]^\alpha, \quad (38)$$

de modo que la cinética es de pseudo orden α en el componente elegido.

Variación de la constante de velocidad con la temperatura. La ecuación de Arrhenius:

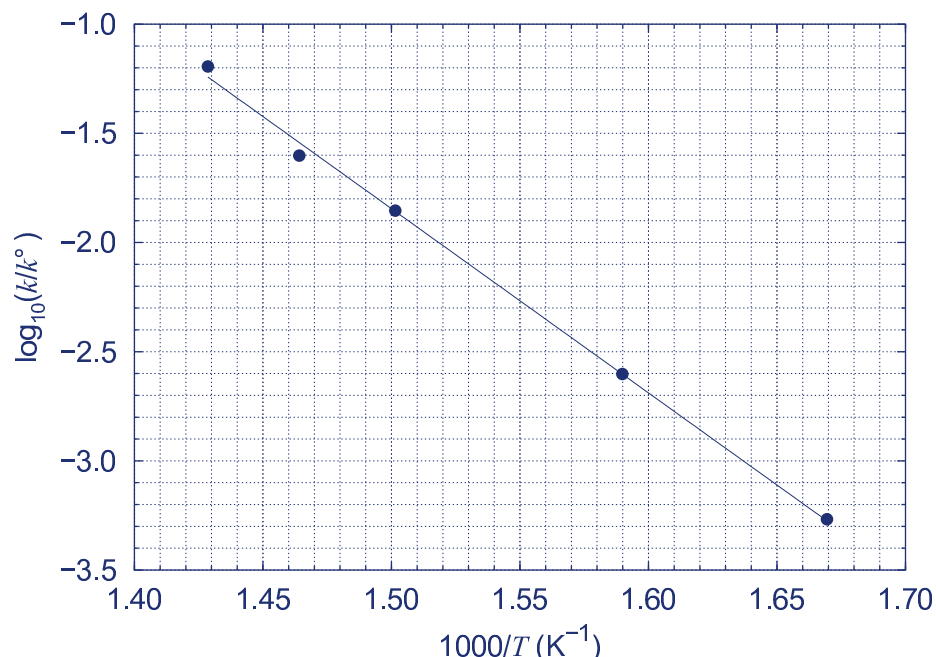


Fig. Representación de la ley de Arrhenius para la reacción $\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{HI}$. El ajuste de mínimos cuadrados proporciona $\log_{10}(A/A^\circ) = 10.81 \pm 0.35$ y $E_a = 70.2 \pm 1.9 \text{ kJ/mol}$.

Nota: Con independencia de los modelos desarrollados para explicar la ec. 39, nosotros hablaremos de la ecuación empírica que se obtiene por ajuste a los datos experimentales.

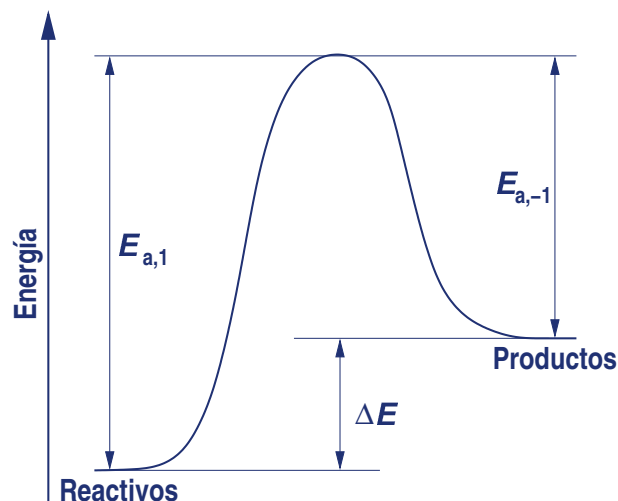
La constante de velocidad depende fuertemente de la temperatura. De manera general, a medida que T aumenta también lo hace k , siguiendo la ley exponencial

$$k(T) = A(T)e^{-E_a/RT} \quad (39)$$

conocida como **ecuación de Arrhenius**. El **factor preexponencial** A depende suavemente de la temperatura, normalmente como una potencia T^m de grado bajo. La **energía de activación** E_a toma valores del orden de las decenas de kJ/mol para los procesos químicos habituales.

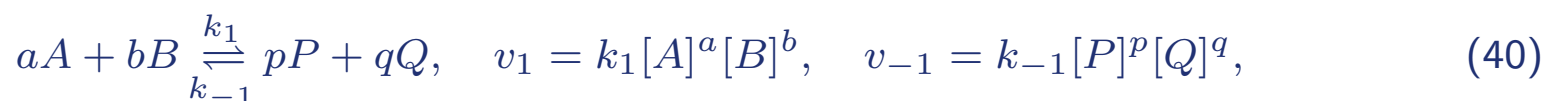
En principio, la ecuación de Arrhenius parecería ser una característica de las reacciones elementales. Sin embargo, incluso en conjuntos complejos de reacciones suele haber, aunque no siempre, una reacción limitante que determina el comportamiento global. Así, la impronta de la ecuación de Arrhenius se deja ver en numerosos procesos biológicos, como la frecuencia del chirrido de los grillos ($E_a \approx 12.2$ kcal/mol), la frecuencia del latido de una liebre en reposo ($E_a \approx 18.3$ kcal/mol entre 18 y 34°C), o la velocidad subjetiva del paso del tiempo para un grupo de voluntarios humanos ($E_a \approx 24.0$ kcal/mol en el rango 35–40°C) (ver K. J. Laidler, *J. Chem. Educ.* **49** (1972) 343). Una evidencia clara de que estamos ante un conjunto de reacciones ocurre cuando la ecuación de Arrhenius se cumple en diferentes rangos de temperatura pero con diferentes valores de la energía de activación.

La ecuación de Arrhenius fué propuesta originalmente por J. H. van't Hoff en 1884, aunque fué Svante Arrhenius quien publicó en 1889 la primera interpretación microscópica de la misma. Dicha interpretación partía de la hipótesis de que la reacción química se produce mediante la colisión de las moléculas de los reactivos. La distribución de Maxwell proporciona las velocidades moleculares. La energía de activación se explica suponiendo que las moléculas deben alcanzar una energía mínima en la colisión para lograr que la reacción se produzca. Los detalles de este modelo han progresado significativamente con el tiempo, y la mecánica cuántica ha proporcionado una minuciosa descripción de los complicados procesos que tienen lugar durante la colisión y reorganización molecular implicadas en una reacción química. Pero, aún así, la idea seminal de Arrhenius permanece en el corazón de las modernas teorías cinéticas.



De una de esas teorías, la **teoría del estado de transición (TET)** también llamada **teoría del complejo activado (TCA)**, proviene la metáfora dominante sobre la ecuación de Arrhenius en el paradigma químico actual. En el paso desde los reactivos hasta los productos se supone que la reacción transcurre a lo largo de una secuencia de pasos que siguen una determinada **coordenada de reacción**, y se supone que el sistema reactivo tiene una energía mecanocuántica bien definida en cada paso. El estado de transición (\ddagger) es la etapa de mayor energía a lo largo del camino, y la energía de activación está relacionada con la diferencia de energía entre el estado de transición y los reactivos.

Esta imagen permite explicar que, para una reacción elemental y para su reacción inversa existan diferentes constantes de velocidad y diferentes energías de activación:



con $E_{a1} = E_{\ddagger} - E(\text{reactivos})$ y $E_{a,-1} = E_{\ddagger} - E(\text{productos})$. Cuando la reacción alcanza el equilibrio, las velocidades de las reacciones directa e inversa se igualan y, por lo tanto,

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{A_1}{A_{-1}} e^{-\Delta E/RT} = \frac{[P]^p[Q]^q}{[A]^a[B]^b} = K_c(T), \quad (41)$$

donde $\Delta E = E(\text{productos}) - E(\text{reactivos})$ y K_c es la constante de equilibrio. Tomando neperianos obtenemos

$$\ln \frac{K_c(T)}{K_c(\infty)} = -\frac{\Delta E}{RT}, \quad (42)$$

que muestra la misma forma de la ecuación de van't Hoff para la constante de equilibrio. De hecho, van't Hoff se sirvió de estos argumentos para proponer en 1884 la ecuación original de la velocidad de reacción.

Finalmente, dado el elevado número de teorías cinéticas que dan lugar a una ecuación similar a la ecuación de Arrhenius, es muy fácil hallar una cierta confusión entre las diferentes formas que pueden tomar A y E_a en todos estos modelos. Puesto que las teorías cinéticas no forman parte del programa de esta asignatura, la ecuación de Arrhenius es, para nosotros, puramente empírica, y los datos experimentales deben establecer el valor y la dependencia de A y E_a .

Sistemas no ideales: Hemos establecido al comenzar la lección que estábamos examinando sistemas ideales. De acuerdo con la termodinámica clásica, la forma funcional del potencial químico, las constantes de equilibrio, etc, se mantienen al pasar de sistemas ideales a no ideales si la concentración se sustituye por la actividad. O, si se prefiere, la presión parcial por la fugacidad en el caso de los gases.

¿Cómo afecta ésto a la ecuación cinética? La ecuación de velocidad en sistemas no ideales adopta la forma siguiente:

$$v = kY a_A^\alpha a_B^\beta \dots \quad (43)$$

donde Y es una función que puede depender de la temperatura, presión e incluso concentraciones, y a_i es la actividad de la especie X_i . Haciendo uso de los coeficientes de actividad podemos escribir también

$$v = kY \gamma_A^\alpha \gamma_B^\beta \dots [A]^\alpha [B]^\beta \dots = k_{\text{ap}} [A]^\alpha [B]^\beta \dots \quad (44)$$

donde k_{ap} es una constante de velocidad aparente que, a diferencia de la constante de velocidad de los sistemas ideales, depende de T , p y las concentraciones de los componentes de la reacción.

Ejercicios

- **Nota:** El programa gnuplot (que se distribuye gratuitamente en <http://www.gnuplot.info/>) puede resultar de gran ayuda en la realización de los problemas, merced a su capacidad para realizar gráficos y hacer ajustes de mínimos cuadrados con funciones de todo tipo.
1. En cinética en fase gaseosa algunas veces se usa la presión en lugar de la concentración en las ecuaciones cinéticas. Supongamos que para la reacción $aA \rightarrow \text{productos}$ se encuentra que $-a^{-1} dp_A/dt = k_p p_A^n$, siendo k_p una constante y p_A la presión parcial de A . (a) Demuestra que $k_p = k(RT)^{1-n}$, siendo k la constante cinética en términos de concentraciones. (b) ¿Es válida esta relación para cualquier reacción de orden n ? (c) Calcula k_p para una reacción en fase gaseosa con $k = 2.00 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, a 400 K.
 2. La constante de velocidad de la reacción en fase gaseosa $2\text{NO}_2 + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2\text{F}$ vale $k = 38 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, a 27°C . La reacción es de primer orden en NO_2 y F_2 . Calcula el número de moles de NO_2 , F_2 y NO_2F presentes después de 10.0 s, si se mezclan 2.00 mol de NO_2 con 3.00 mol de F_2 en un recipiente de 400 dm^3 a 27°C .

3. Sea una reacción $A + B \rightarrow C$ que transcurre de acuerdo con una cinética $1 + 1$. En el curso de un experimento realizado con unas concentraciones iniciales de reactantes $[A]_0 = 31,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[B]_0 = 21,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ y $[C]_0 = 0$, se han medido las siguientes concentraciones de producto como función del tiempo. Determina la constante cinética del proceso.
4. En la descomposición de $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ (especie A) a 777 K, el tiempo necesario para que $[A]_0$ se reduzca a $0.69 [A]_0$, en función de $[A]_0$, es:

$[A]_0$ (10^{-3} mol/dm^3)	8.13	6.44	3.10	1.88
$t_{0.69}$ (s)	590	665	900	1140

Calcula el orden de la reacción y $k_A = ak$, suponiendo que $d[A]/dt = -k_A[A]^n$.

5. En el instante $t = 0$, se introdujo butadieno en un recipiente vacío a 326°C , siguiéndose a continuación la reacción de dimerización $2\text{C}_4\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{12}$ por medidas de presión. Se obtuvieron los datos recogidos en la tabla siguiente. Calcula el orden de reacción, usando el método del tiempo fraccionario, y evalúa la constante de velocidad, suponiendo que $v = k[\text{C}_4\text{H}_6]^n$.

t (s)	0	367	731	1038	1751	2550	3652	5403	7140	10600
P (torr)	632.0	606.6	584.2	567.3	535.4	509.3	482.8	453.3	432.8	405.3

6. En la reacción $A + B \rightarrow C + D$, cuya ecuación cinética es de la forma $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$, un experimento con $[A]_0 = 400 \text{ mmol dm}^{-3}$ y $[B]_0 = 0.400 \text{ mmol dm}^{-3}$ dio los resultados siguientes:

t/s	0	120	240	360	∞
$[C]/(\text{mmol dm}^{-3})$	0	0.200	0.300	0.350	0.400

y un experimento con $[A]_0 = 0.400 \text{ mmol dm}^{-3}$ y $[B]_0 = 1000 \text{ mmol dm}^{-3}$, los siguientes:

$10^{-3}t/s$	0	69	208	485	∞
$[C]/(\text{mmol dm}^{-3})$	0	0.200	0.300	0.350	0.400

Determinar la ecuación cinética y la constante de velocidad.

- La constante de velocidad de una reacción resulta ser el doble a 30°C que a 20°C . Calcula la energía de activación.
- El corazón de la pulga de agua *Daphnia longispina* realiza un número fijo de latidos antes de que la pulga fallezca de muerte natural. La vida de la pulga es el doble a 15°C que a 25°C . Determina la energía de activación de la reacción que controla el ritmo de latido cardíaco de la pulga.
- El valor de la constante cinética para la reacción en fase gaseosa $\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{HI}$ se ha medido a varias temperaturas obteniéndose los valores de la tabla siguiente. Determina A y E_a .



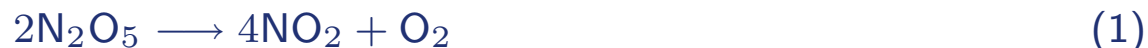
$k (10^{-3} \text{ L/mol/s})$	0.54	2.5	14	25	64
$T (\text{K})$	599	629	666	683	700

Capítulo 11.

Reacciones complejas y mecanismos de las reacciones químicas

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

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



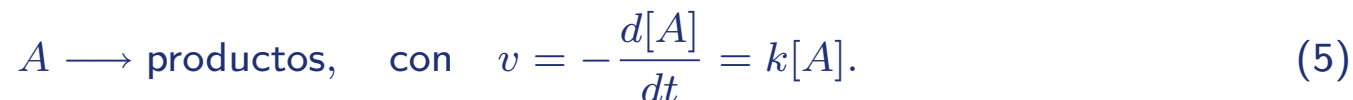
se ha comprobado que se producen las siguientes etapas:



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

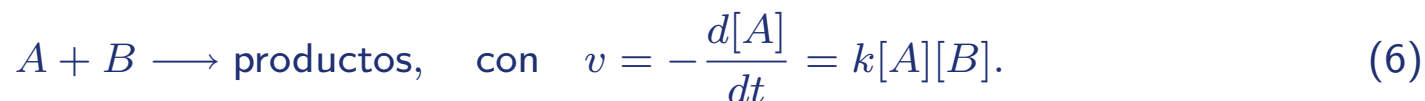
Por el contrario, una **reacción elemental** es aquella que no se puede descomponer en etapas más sencillas. Pero, aparte de esta definición de perogrullo, ¿existe alguna característica que permita distinguir una reacción elemental de otra que no lo sea? **La ecuación cinética de una reacción elemental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

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



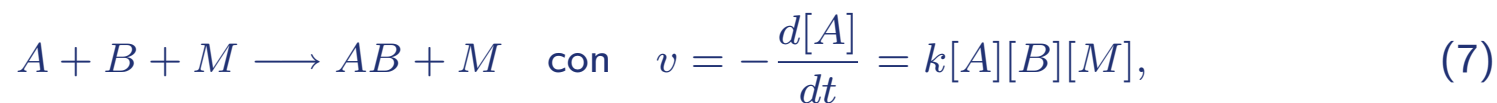
Un ejemplo es la descomposición $\text{N}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$, aunque no hay muchas reacciones químicas que sigan este patrón. La mayoría de las reacciones de orden 1 son realmente reacciones complejas.

Una reacción **bimolecular** prototipo es



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

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



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

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

Al describir y analizar reacciones complejas distinguiremos entre:

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

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

Integración de sistemas cinéticos modelo.

Reacciones reversibles de primer orden: El sistema



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

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

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

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

de donde

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

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

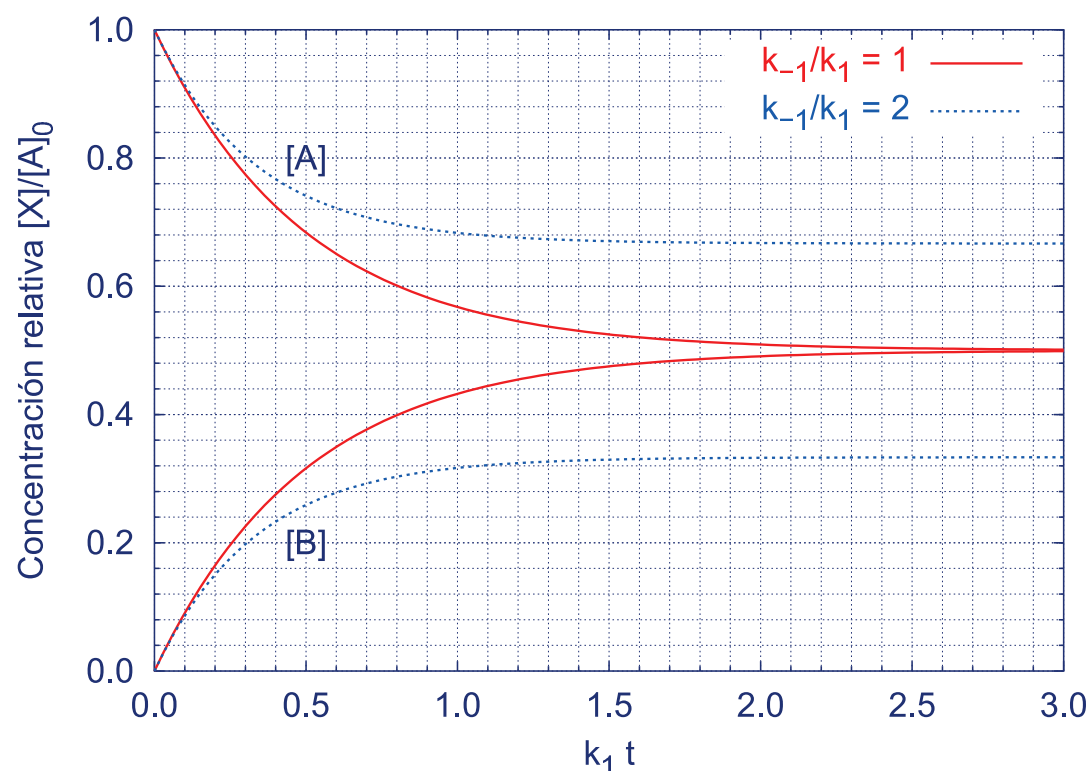
$$\frac{dx}{dt} = \underbrace{(k_1[A]_0 - k_{-1}[B]_0)}_{\alpha} - \underbrace{(k_1 + k_{-1})}_{\beta} x = \alpha + \beta x, \quad (12)$$

que tiene una integral inmediata

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

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

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



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

Reacciones consecutivas de primer orden: En el sistema



la concentración de $[A]$ varía como

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

Para el componente intermedio tenemos

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

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

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

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

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

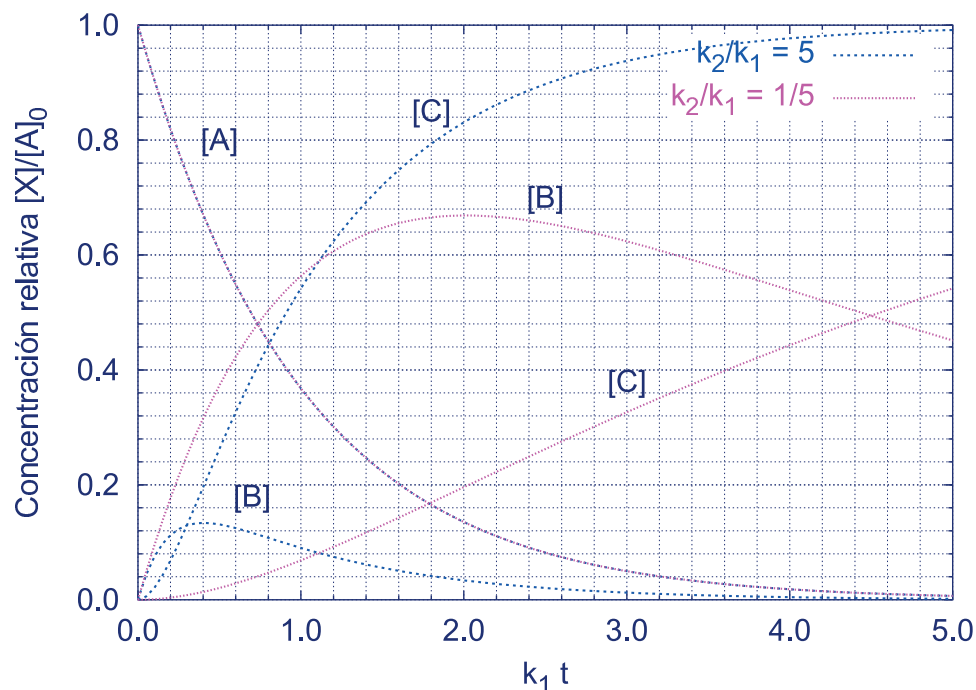
Podemos evaluar la constante de integración a partir de las condiciones iniciales. Si en $t = 0$ teníamos una concentración $[B]_0$ del componente intermedio,

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

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

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

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



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

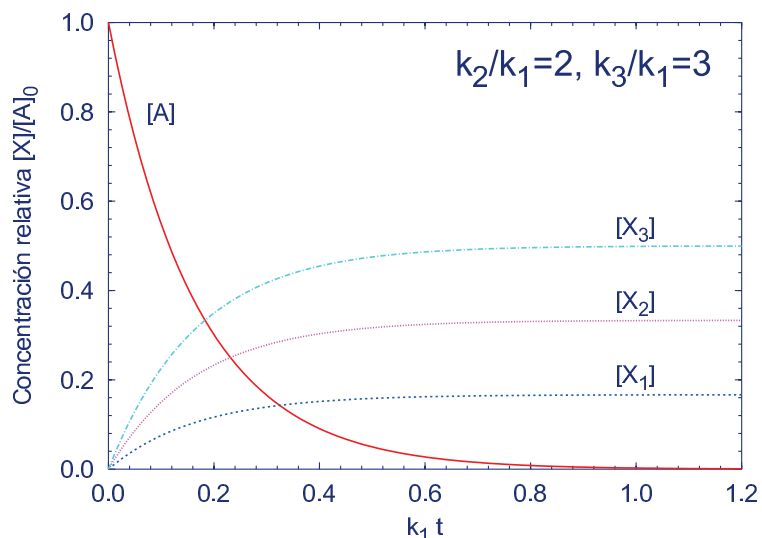


en el que varias reacciones de descomposición de un mismo compuesto compiten entre sí. La concentración del reactivo común responde a

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

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

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



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

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

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

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

Para el componente intermedio emplearíamos la aproximación:

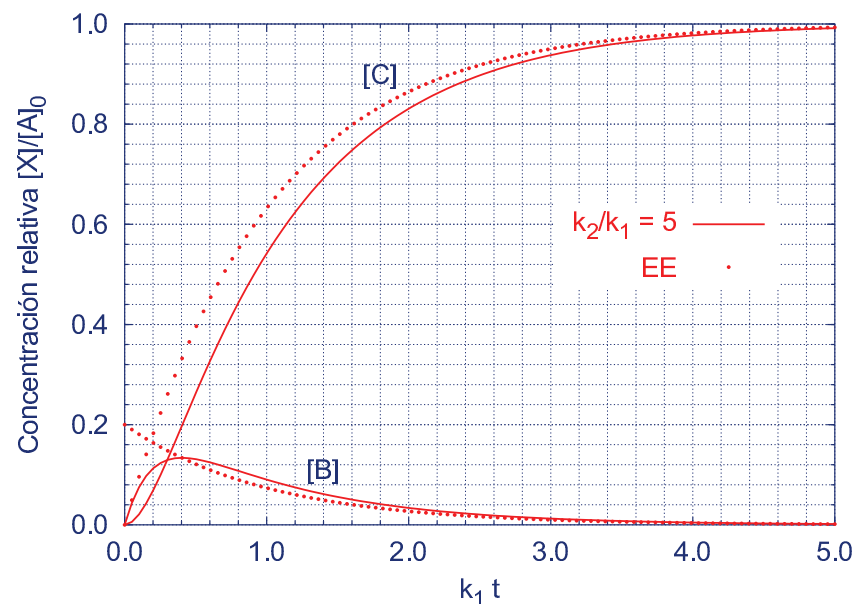
$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \stackrel{\text{EE}}{\approx} 0 \implies [B]_{\text{EE}} = \frac{k_1}{k_2}[A] = \frac{k_1}{k_2}[A]_0 e^{-k_1 t}. \quad (26)$$

De modo que, para el tercer componente:

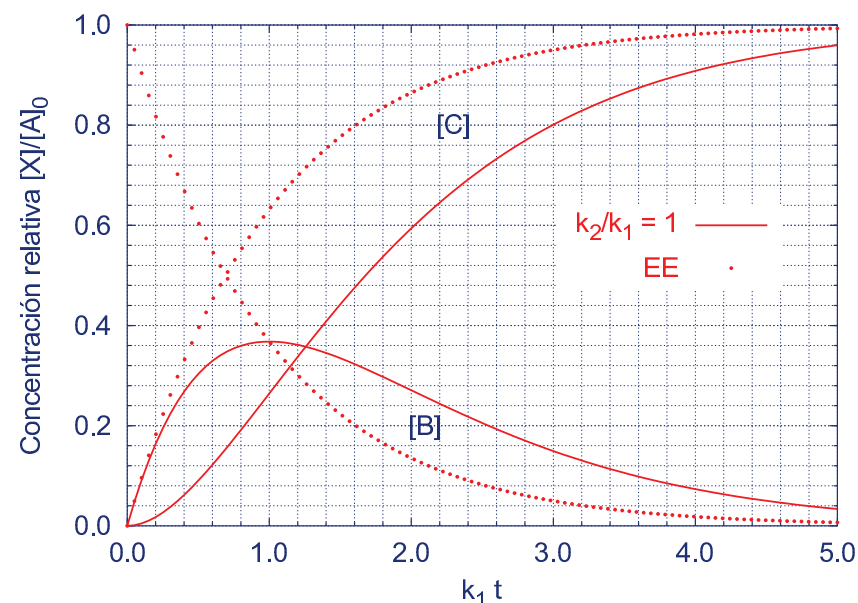
$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \approx k_1[A]_0 e^{-k_1 t} \implies [C]_{\text{EE}} = [C]_0 + [A]_0(1 - e^{-k_1 t}). \quad (27)$$

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

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



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



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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Las ecuaciones del método son:

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

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

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

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

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

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

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

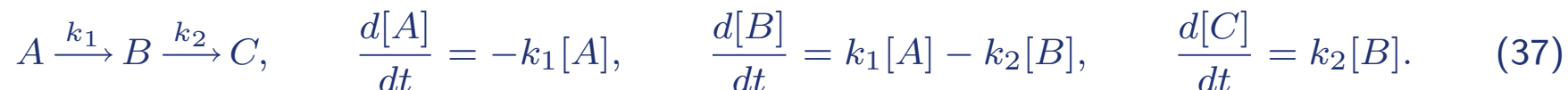
Paquetes informáticos aplicados a la cinética: Existe una colección amplia de códigos informáticos especializados en modelizar y resolver sistemas cinéticos. Algunos proporcionan un lenguaje especializado en el que se programan los sistemas. Otros se manejan a través de un pintoresco sistema de ventanas,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

- ASAD (G. D. Carver, P. D. Brown, O. Wild *Comp. Phys. Comm.* **105** (1997) 197, ver <http://www.atm.ch.cam.ac.uk/acmsu/asad/>): se distribuye el código fuente bajo licencia.
- CKS (Chemical Kinetics Simulation, de IBM San José, https://www.almaden.ibm.com/st/computational_science/ck/msim/): versiones para DOS/W-9x, OS/2, MacOS.
- DBSolve (I. Goryanin, en *Biothermokinetics of the living cell*, H. V. Westerhoff *et al.*, eds. (BioThermoKinetics Press, Amsterdam, 1996), disponible en <http://homepage.ntlworld.com/igor.goryanin/>): exclusivamente W9x.
- Gepasi (Pedro Mendes, *Trends Biochem. Sci.* **22** (1997) 361–363, disponible en <http://www.gepasi.org/>): exclusivamente para W9x/W2k, aunque funciona también bajo emuladores como wine.
- SCAMP (H. M. Sauro, *Comput. Appl. Biosci.* **9** (1993) 441–450, disponible en <http://members.lycos.co.uk/sauro/biotech.htm>): exclusivamente para W9x.
- STOCKS (STOChastic Kinetic Simulation, A.M. Kierzek, J. Zaim and P. Zielenkiewicz, *J.*

Biol. Chem. **276** (2001) 8165–8172, disponible en <http://poczta.ibb.waw.pl/stocks/>): se distribuye el código fuente con licencia libre (GNU GPL).

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

```
gset xlabel "tiempo, t";
gset ylabel "concentraciones";
plot (t,conc);
```

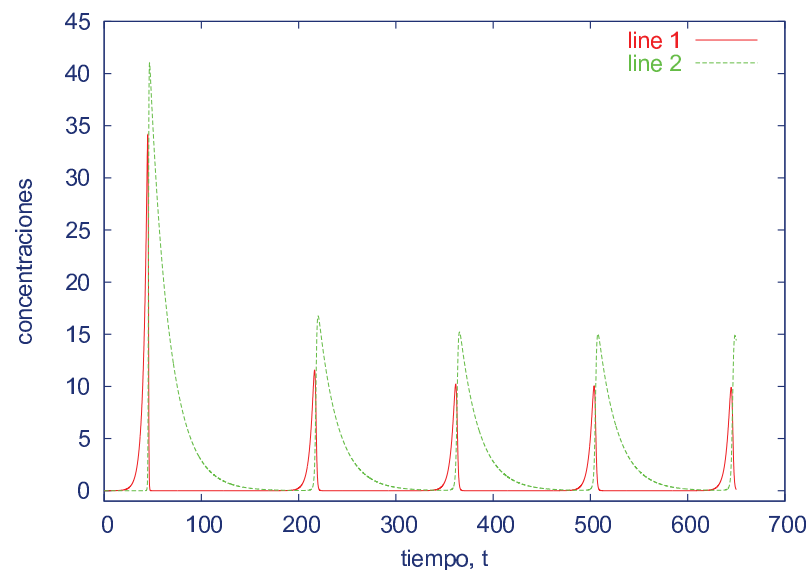
Se necesitan muy pocos cambios para adaptar este código a otros sistemas cinéticos:

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

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

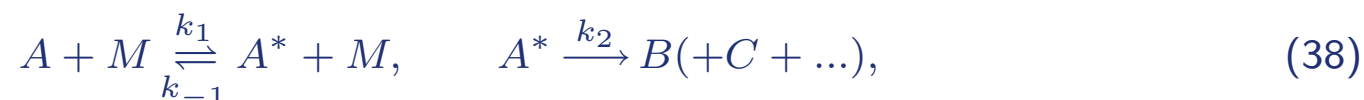


de modo que la reacción global es $A \longrightarrow B$. La oscilación química se consigue añadiendo constantemente A a la reacción de modo que su concentración sea constante.



Algunos mecanismos importantes.

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



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

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A][M] - k_{-1}[A^*][M] - k_2[A^*] \approx 0 \quad \Rightarrow \quad [A^*] = \frac{k_1[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2}, \quad (39)$$

y la velocidad global de la reacción será

$$v = \frac{d[B]}{dt} = k_2[A^*] = \frac{k_1 k_2 [A][M]}{k_{-1}[M] + k_2} = k_{\text{uni}}[A], \quad (40)$$

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

- Límite de altas presiones ($k_{-1}[M] \gg k_2$), que suele corresponder a condiciones de elevada

concentración de M (alta presión en una reacción entre gases). En estas circunstancias

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A] = k_\infty [A]. \quad (41)$$

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

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A][M] \quad (42)$$

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

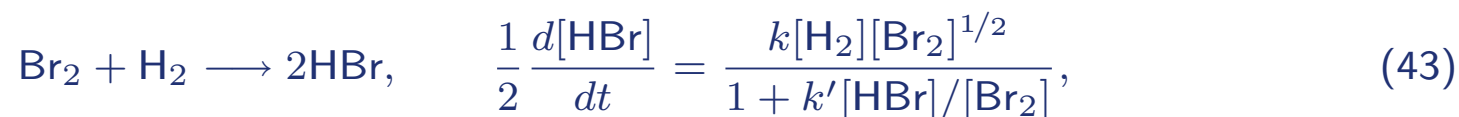
El comportamiento descrito reproduce cualitativamente la cinética de numerosas reacciones. La calidad del ajuste puede examinarse, por ejemplo, comprobando que $1/k_{\text{uni}} = 1/k_\infty + 1/k_1[M]$. En la práctica, el ajuste cuantitativo a los datos de una reacción suele requerir un mecanismo más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

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

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

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

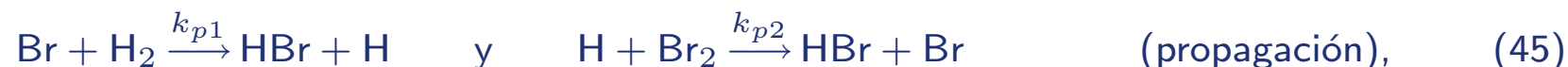
Un ejemplo muy bien estudiado es la reacción de hidrogenación de Br_2 , cuya cinética empírica entre 500 y 1500 K responde a:



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

reacción se vaya ralentizando a medida que progresa.

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



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

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_{p1}[\text{Br}][\text{H}_2] + k_{p2}[\text{H}][\text{Br}_2] - k_r[\text{H}][\text{HBr}]. \quad (48)$$

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

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 0 = k_{p1}[\text{Br}][\text{H}_2] - k_{p2}[\text{H}][\text{Br}_2] - k_r[\text{H}][\text{HBr}], \quad (49)$$

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 0 = 2k_i[\text{Br}_2] - \underbrace{k_{p1}[\text{Br}][\text{H}_2] + k_{p2}[\text{H}][\text{Br}_2] + k_r[\text{H}][\text{HBr}]}_{= 0 \text{ por (49)}} - 2k_t[\text{Br}]^2. \quad (50)$$

De modo que (49) y (50) proporcionan

$$[\text{Br}]_{\text{EE}} = \sqrt{\frac{k_i}{k_t}} [\text{Br}_2]^{1/2} \quad \text{y} \quad [\text{H}]_{\text{EE}} = \frac{k_{p1} [\text{Br}] [\text{H}_2]}{k_{p2} [\text{Br}_2] + k_r [\text{HBr}]} \quad (51)$$

La ec. (49) también se puede usar en (48) para escribir

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = 2k_{p2} [\text{H}] [\text{Br}_2] = 2 \frac{k_{p1} (k_i/k_t)^{1/2} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + (k_r/k_{p2}) [\text{HBr}] / [\text{Br}_2]} \quad (52)$$

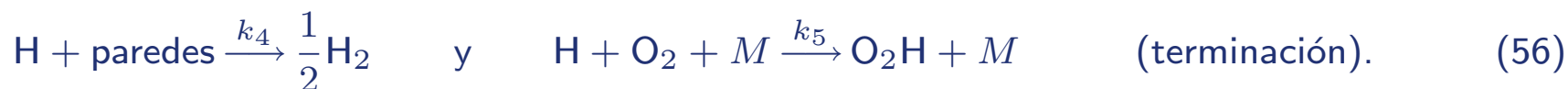
que reproduce la ecuación empírica y predice que $k = k_{p1} (k_i/k_t)^{1/2}$ y $k' = k_r/k_{p2}$. Podemos examinar el comportamiento de estas ecuaciones empleando las constantes cinéticas, $k = A(T/298\text{K})^m e^{-E_a/RT}$, recopiladas en la base de datos del NIST (<http://kinetics.nist.gov>):

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

También es útil conocer las energías de disociación (D_0) de las tres moléculas diatómicas: 430 (H₂), 360 (HBr) y 190 kJ/mol (Br₂).

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

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



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

$$\frac{dn}{dt} = \frac{d[\text{H}]}{dt} = \omega_0 - k_2[\text{H}][\text{O}_2] + k_3[\text{O}][\text{H}_2] + k_1[\text{OH}][\text{H}_2] - k_4[\text{H}] - k_5[\text{H}][\text{O}_2][\text{M}]. \quad (57)$$

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

radicales de menor concentración:

$$0 \approx \frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_2[\text{H}][\text{O}_2] + k_3[\text{O}][\text{H}_2] - k_1[\text{OH}][\text{H}_2], \quad 0 \approx \frac{d[\text{O}]}{dt} = k_2[\text{H}][\text{O}_2] - k_3[\text{O}][\text{H}_2]. \quad (58)$$

De aquí obtenemos

$$[\text{O}]_{\text{EE}} = \frac{k_2[\text{H}][\text{O}_2]}{k_3[\text{H}_2]}, \quad [\text{OH}]_{\text{EE}} = \frac{2k_2[\text{H}][\text{O}_2]}{k_1[\text{H}_2]}. \quad (59)$$

Sustituyendo en la ecuación cinética principal obtenemos

$$\frac{dn}{dt} = \omega_0 + \underbrace{(2k_2[\text{O}_2])}_f \underbrace{(-k_4 - k_5[\text{O}_2][M])}_{-g} n = \omega_0 + (f - g)n. \quad (60)$$

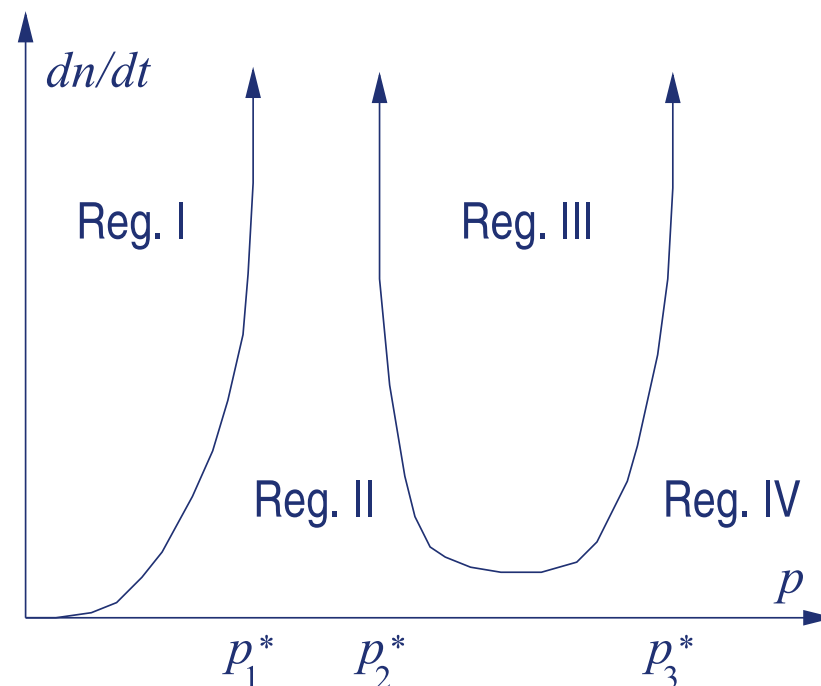
Si tenemos en cuenta que la producción de H apenas afecta a la concentración de O_2 , podemos integrar esta ecuación diferencial suponiendo que ω_0 , f y g son esencialmente constantes, y

$$n(t) = \frac{\omega_0}{f - g} \left\{ e^{(f-g)t} - 1 \right\}. \quad (61)$$

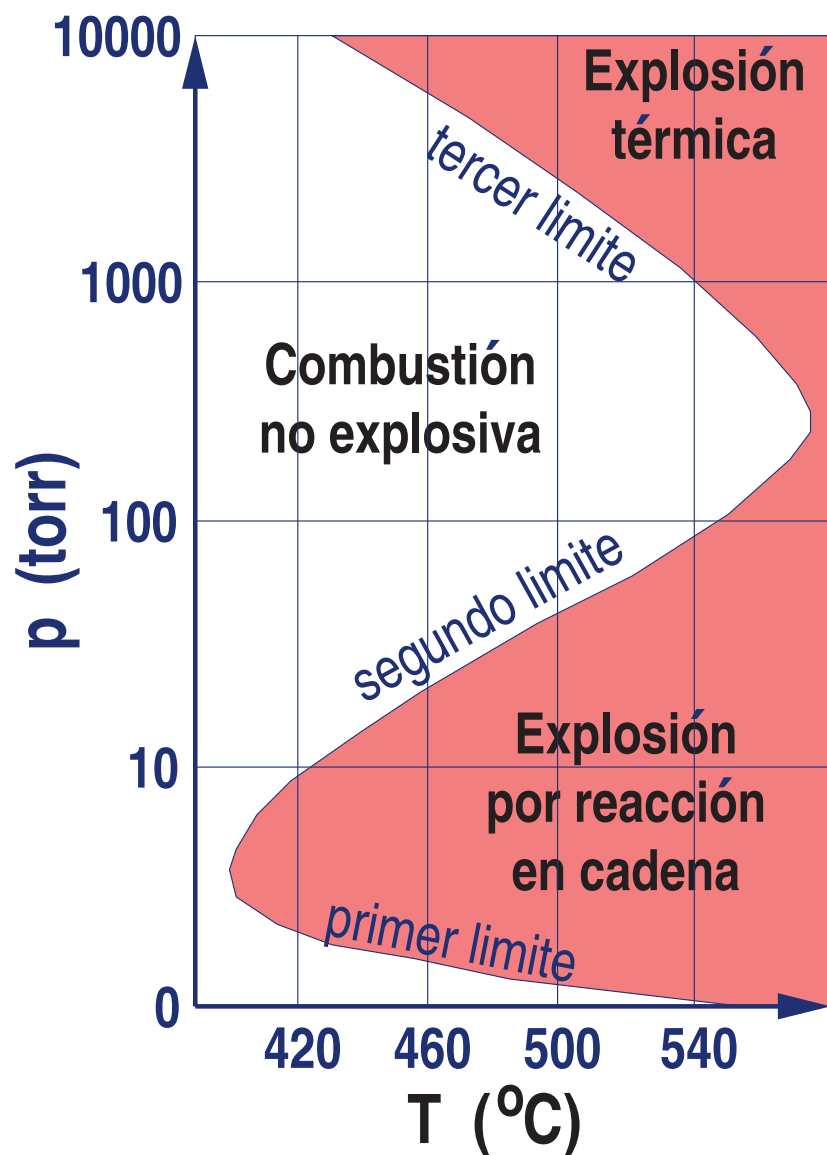
Esta ecuación muestra claramente los dos extremos principales de la reacción si tenemos en cuenta que $(f - g)$ puede ser positivo o negativo. Si $g > f$, las etapas de terminación dominan sobre las de ramificación, de manera que el aumento de $n = [\text{H}]$ con t se va haciendo progresivamente más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

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

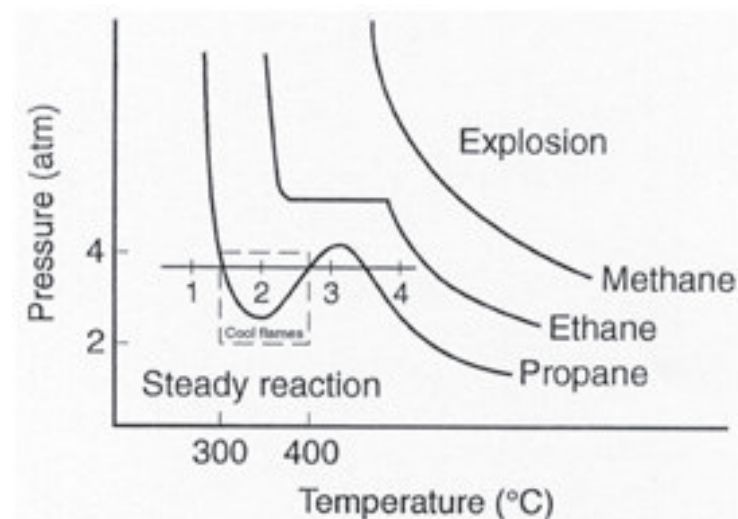
El comportamiento de la mezcla H_2/O_2 varía mucho con la temperatura y la presión. Para una temperatura dada existen hasta cuatro regiones de diferente comportamiento. Por debajo de la primera presión crítica, p_1^* , se produce una reacción lenta. Entre p_1^* y p_2^* se produce una explosión debida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



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



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



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

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

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



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

Podemos usar la aproximación del estado estacionario sobre ES :

$$0 \approx \frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES]. \quad (63)$$

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

$$[ES]_{EE} = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_1[S] + k_{-1} + k_2}. \quad (64)$$

Esto nos permite escribir la cinética global de la reacción como

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0[S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_m + [S]}, \quad (65)$$

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

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

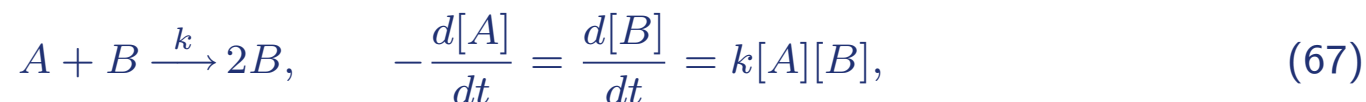
La forma anterior de la ecuación de velocidad se puede transformar en ecuaciones más sencillas de ajustar a los datos experimentales. Destacan las expresiones de Lineweaver-Burk y de Eadie-Hofstee:

$$\text{(LB): } \frac{1}{v} = \frac{1}{v_\infty} + \frac{K_m}{v_\infty[S]}, \quad \text{(EH): } v = v_\infty - K_m \frac{v}{[S]}. \quad (66)$$

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

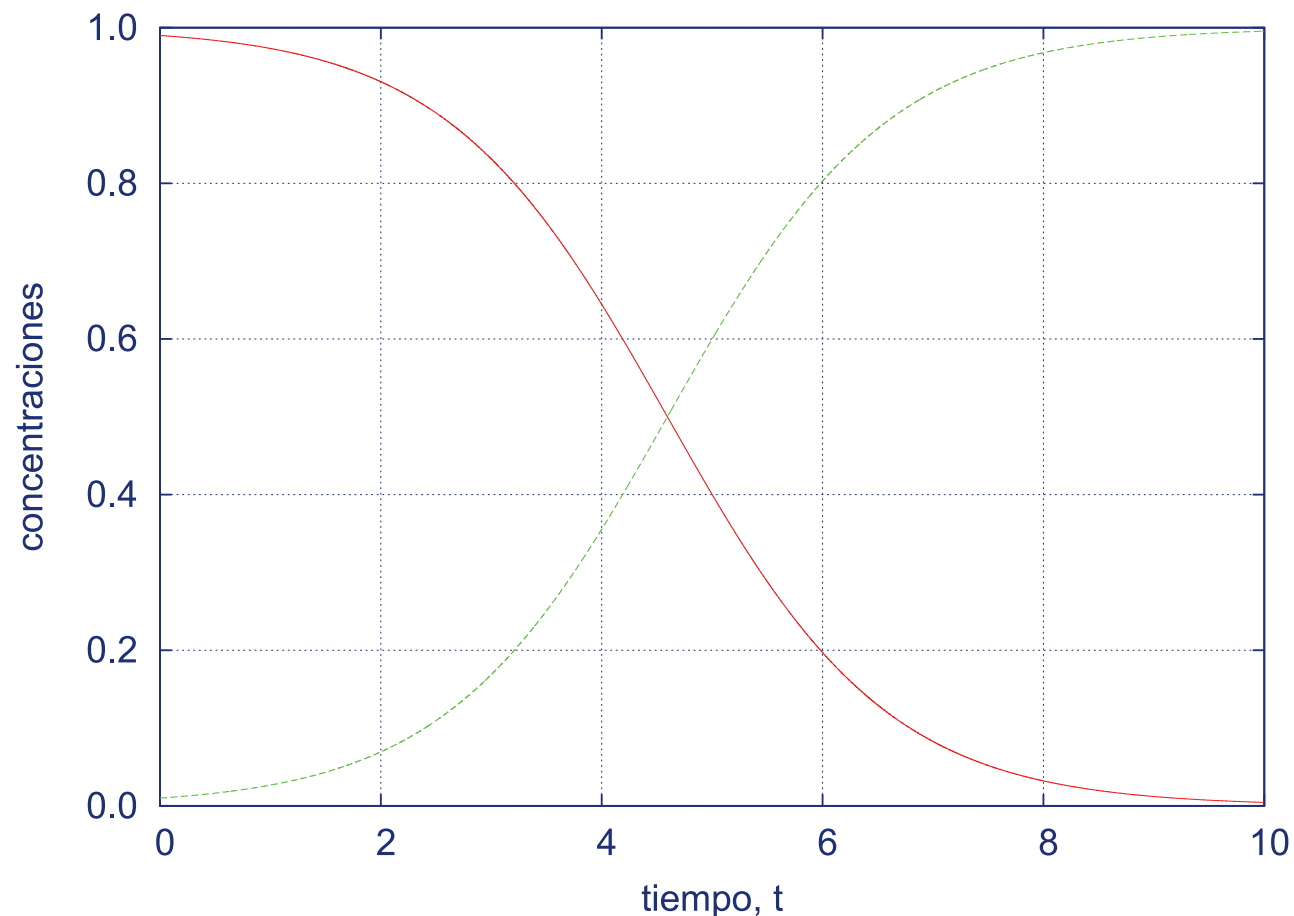
En la práctica, muchos procesos biológicos se aproximan a la ecuación de Michaelis-Menten, por lo menos cualitativamente.

Mecanismo de autocatálisis: La reacción



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

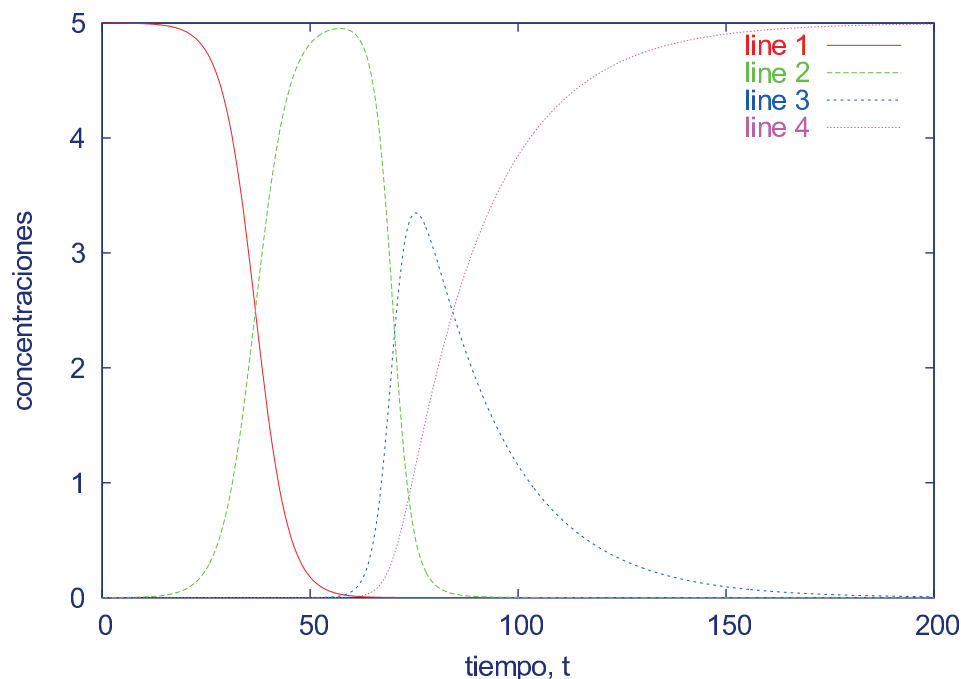
$$\frac{1}{[A]_0 + [B]_0} \ln \frac{[A]_0[B]}{[B]_0[A]} = kt. \quad (68)$$



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

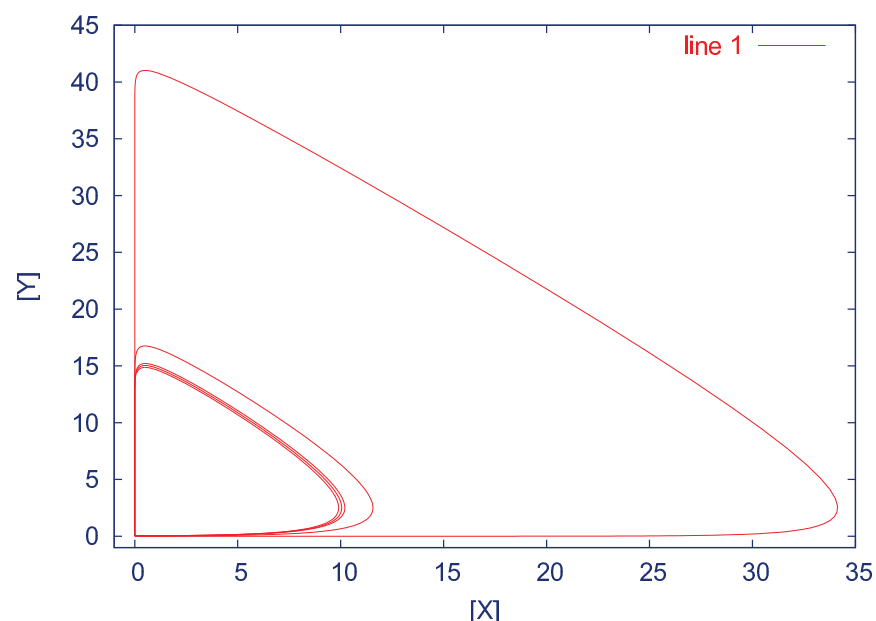
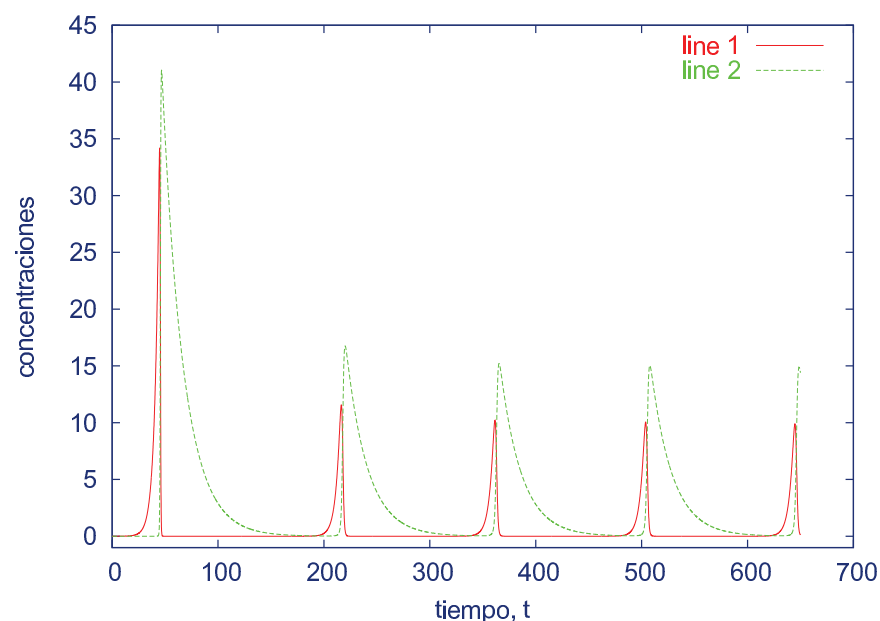
Uno de los aspectos interesantes del comportamiento sigmoide es la presencia de un punto de inflexión, en el que el crecimiento acelerado se detiene y la velocidad de reacción comienza a disminuir. La predicción de este punto tiene, por ejemplo, una excepcional importancia sanitaria.

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



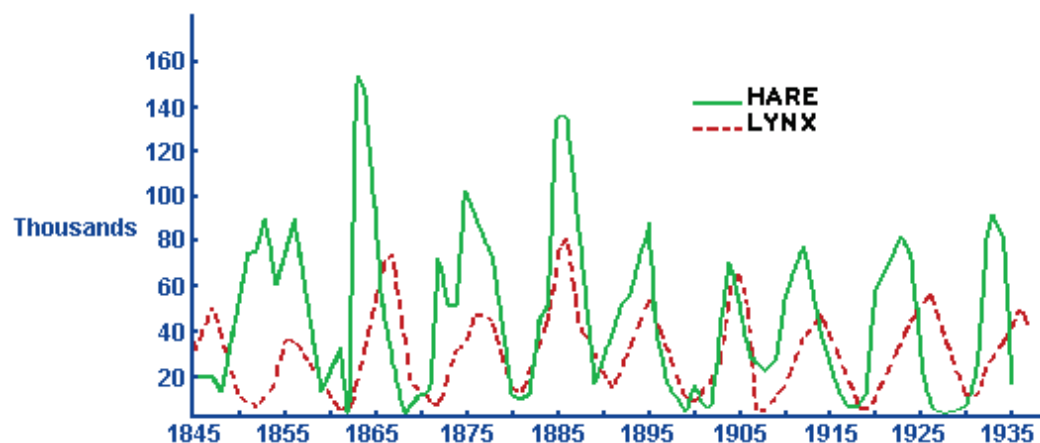
Las etapas 1 y 2 muestran autocatálisis en los componentes X e Y , respectivamente. Sin embargo, esto no es suficiente para producir la oscilación, como podemos comprobar en la figura adjunta, correspondiente al caso $k_1 = k_2 = 2k_3 = 0.1$, $[A]_0 = 5$, $[X]_0 = 5 \times 10^{-4}$, $[Y]_0 = 10^{-5}$,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

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



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

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



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

causas.

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



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

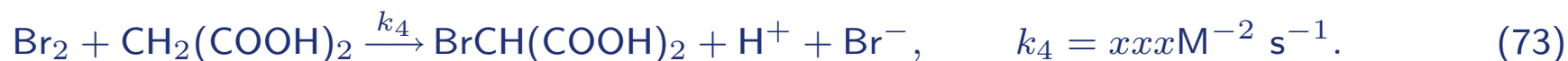
(http://www.chem.leeds.ac.uk/People/SKS/sks_research/sks_group_page.htm).

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

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

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

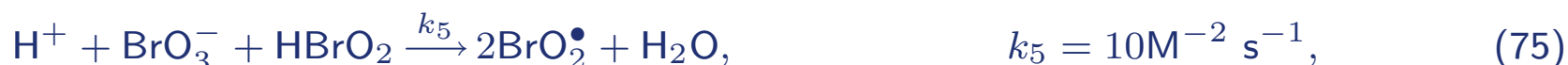
En general, la reacción BZ se puede describir como la oxidación con bromato del ácido malónico, catalizada por sales de Ce^{+3} . El mecanismo detallado se debe a R. J. Fields, E. Körös y R. M. Noyes [*J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 8649], consta de 18 etapas elementales e involucra 21 especies químicas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



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



En segundo lugar:



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



Finalmente, la oxidación del ácido bromomalónico consta de



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



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



El análisis de la reacción BZ es complicado, pero podemos utilizar la aproximación del estado estacionario para comprender el origen de las oscilaciones. Las especies HBrO_2 y BrO_2^\bullet son intermedios muy reactivos, y cabe esperar que su concentración permanezca muy baja. Por lo tanto,

$$0 \approx \frac{d[\text{HBrO}_2]}{dt} = k_1[\text{H}^+]^2[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-] - k_2[\text{H}^+][\text{HBrO}_2][\text{Br}^-] - k_5[\text{H}^+][\text{BrO}_3^-][\text{HBrO}_2] + k_6[\text{H}^+][\text{BrO}_2^\bullet][\text{Ce(III)}] - 2k_7[\text{HBrO}_2]^2, \quad (83)$$

$$0 \approx \frac{d[\text{BrO}_2^\bullet]}{dt} = 2k_5[\text{H}^+][\text{BrO}_3^-][\text{HBrO}_2] - k_6[\text{H}^+][\text{BrO}_2^\bullet][\text{Ce(III)}]. \quad (84)$$

Sumando ambas ecuaciones obtenemos

$$k_1[\text{H}^+]^2[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-] - k_2[\text{H}^+][\text{HBrO}_2]_{EE}[\text{Br}^-] + k_5[\text{H}^+][\text{BrO}_3^-][\text{HBrO}_2]_{EE} - 2k_7[\text{HBrO}_2]_{EE}^2 = 0. \quad (85)$$

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

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

$$[\text{HBrO}_2]_{EE} = \frac{k_1[\text{H}^+][\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-]}{k_2[\text{Br}^-] - k_4[\text{BrO}_3^-]}. \quad (86)$$

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

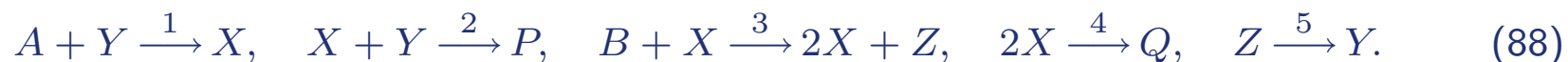
$$[\text{HBrO}_2]_{EE} = \frac{k_4}{2k_7}[\text{H}^+][\text{BrO}_3^-]. \quad (87)$$

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

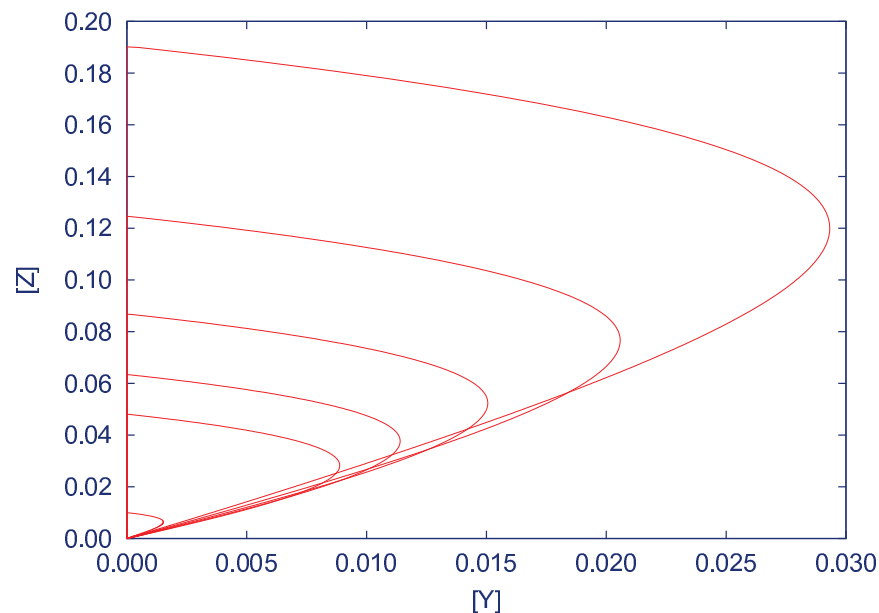
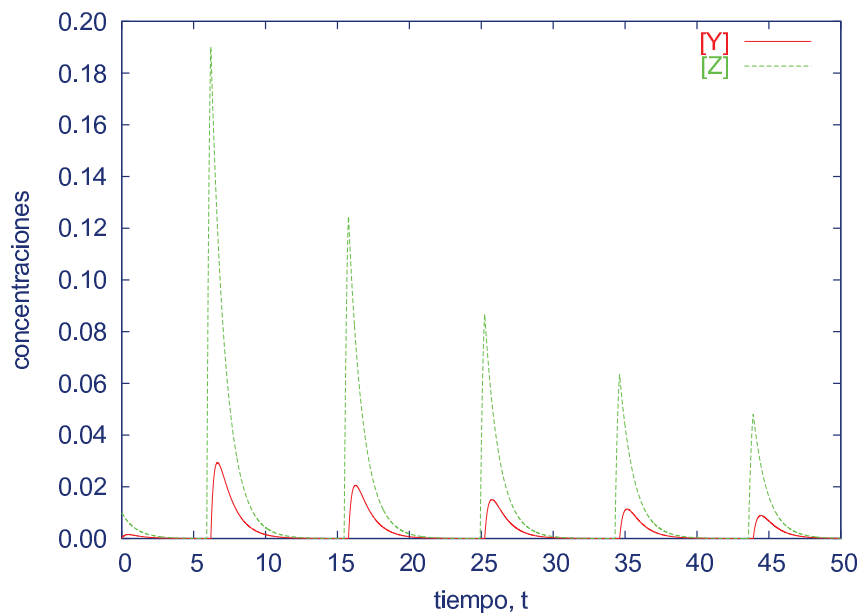
La existencia de dos situaciones estacionarias muy diferentes entre las que un sistema cinético puede oscilar recibe el nombre de **biestabilidad**. La aparición de un oscilador químico parece requerir tres condiciones esenciales: (1) una situación biestable, (2) etapas autocatalíticas, y (3) condiciones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

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

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



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



El problema estequiométrico

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

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



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

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

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

$$\text{Grados de libertad} = L = \text{compuestos} - \text{Rango}(\underline{\underline{A}}) - \text{otras ligaduras.} \quad (90)$$

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

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

$$\text{Equivale a: } \begin{cases} \nu_1 &= -\nu_3 + \nu_4 - 2\nu_5, \\ \nu_2 &= \nu_3 - 3\nu_4 + 4\nu_5. \end{cases} \quad (91)$$

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

$$\underline{\nu} = [-2, 4, 0, 0, 1] \Rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2. \quad (92)$$

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

$$\text{N}_2\text{O}_5 : -2 = -c_1; \quad \text{NO}_2 : 4 = c_1 + 2c_3; \quad \text{NO}_3 : 0 = c_1 - c_2 - c_3; \dots \Rightarrow \underline{c} = [2, 1, 1]. \quad (93)$$

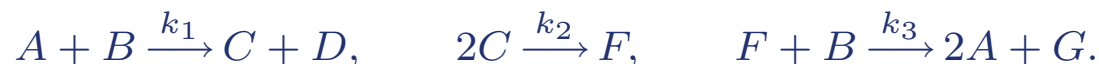
Ejercicios

1. Escribe la velocidad global de la reacción en términos de todos los reactantes si la reacción global responde a la ecuación

$$\sum_i \nu_i X_i = 0.$$

Repita este mismo trabajo para las siguientes reacciones globales: (a) $\text{O}_3 + \text{O} \longrightarrow 2\text{O}_2$; (b) $2\text{C}_4\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_{12}$; (c) $2\text{NO}_2 + \text{O}_3 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$.

2. Una reacción transcurre siguiendo un mecanismo basado en tres etapas



- (a) Determina el número estequiométrico para cada etapa y deduce la reacción global.
 - (b) Clasifica cada sustancia en reactivos, productos, intermedios o catalizadores.
 - (c) Escribe la velocidad de reacción en términos de todos los reactantes que participen en la reacción global.
 - (d) Escribe la ecuación de velocidad para cada uno de los reactantes, participen o no de la reacción global.
3. Está comprobado que la descomposición en fase gaseosa del N_2O_5 según la reacción global

$2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ ocurre por el siguiente mecanismo:



- (a) Aplica la aproximación del estado estacionario a los dos intermedios de la descomposición de N_2O_5 y demuestra que $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$, donde $k = k_1k_2/(k_{-1} + 2k_2)$.
- (b) Aplica la aproximación de la etapa limitante a este mecanismo, suponiendo que la etapa 2 es la limitante de la velocidad y que la etapa 1 está en equilibrio.
- (c) ¿En qué condiciones la ecuación cinética en (a) se reduce a la de (b)?
4. La descomposición en fase gaseosa del ozono, $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$, se cree que sigue el mecanismo:



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

$$v = \frac{k_1k_2[\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]/[M]} \quad (98)$$

5. En el mecanismo



la segunda etapa es limitante y la primera etapa está en equilibrio. Dadas las energías de

activación $E_{a,1} = 30$ kcal/mol, $E_{a,-1} = 24$ kcal/mol para las reacciones directa e inversa de la primera etapa, y $E_{a,2} = 49$ kcal/mol para la segunda etapa, calcula E_a para la reacción global.

6. Integra la ecuación del sistema autocatalítico $A + B \xrightarrow{k} 2B$ y encuentra una ecuación explícita para $[B]$. Muestra que si $[A]_0 > [B]_0$ la curva $[B](t)$ es una sigmoide. Dibuja $[B]$ y $[\dot{B}]$ frente a t en estas condiciones. Determina el punto de inflexión, t_* , de la sigmoide utilizando la condición $[\ddot{B}](t_*) = 0$.
7. En 1906, M. Bodenstein y S. C. Lind estudiaron la cinética de la reacción $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$, proponiendo el siguiente mecanismo de reacción en cadena:



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



Encuentra la reacción global y los coeficientes estequiométricos de cada etapa. Integra el sistema con ayuda de octave en el caso $\vec{k} = \{1, 1, 1, 1\}$, $\{[A]_0, [B]_0, [X]_0, [Y]_0, [D]_0, [E]_0\} =$

$\{1, 3, 1, 1, 0, 0\}$ si el sistema se considera abierto y la concentración de A y B se mantiene constante. Determina el período de oscilación y examina cómo influyen los cambios en las constantes de velocidad en el mismo. Utiliza la aproximación del estado estacionario y determina si el sistema es o no biestable.

Apéndice A. GNUplot y octave

GNUPlot es un programa de dibujo 2D y 3D distribuido gratuitamente como código libre. Produce de modo muy sencillo gráficas de funciones y datos experimentales. El usuario dispone de un control preciso del aspecto del dibujo y de un enorme número de formatos de salida. Proporciona además una herramienta simple y eficiente para realizar un ajuste de mínimos cuadrados de una función no lineal a una colección de datos experimentales. En conjunto se trata de una poderosa herramienta que merece la pena conocer y dominar.

Octave es un lenguaje de programación diseñado para facilitar el acceso a técnicas muy avanzadas de tratamiento de matrices y vectores con un esfuerzo mínimo. Preparado para ser usado interactivamente como si se tratara de una calculadora muy sofisticada, el lenguaje incorpora rutinas para hacer integrales definidas, resolver sistemas lineales, encontrar valores y vectores propios, resolver ecuaciones diferenciales, etc. Con muy poco esfuerzo de aprendizaje el alumno estará rápidamente capacitado para abordar problemas del curso que serían esencialmente intratables sin el uso de un ordenador.

GNUPlot: instalación y primeros dibujos.

Fuente y ejecutables están disponibles en <http://www.gnuplot.info>.

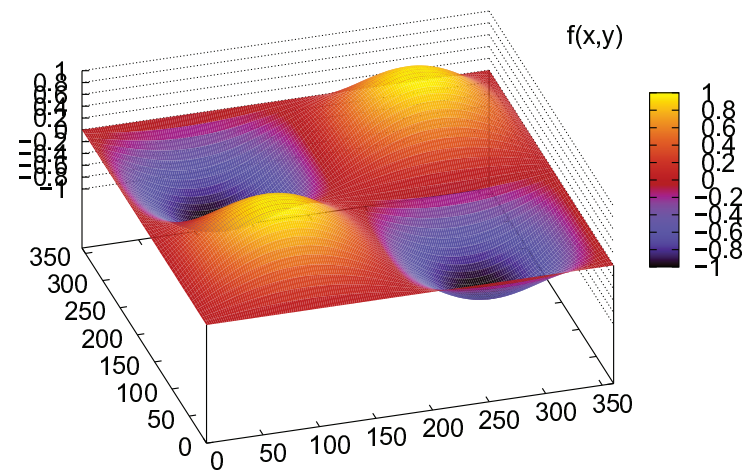
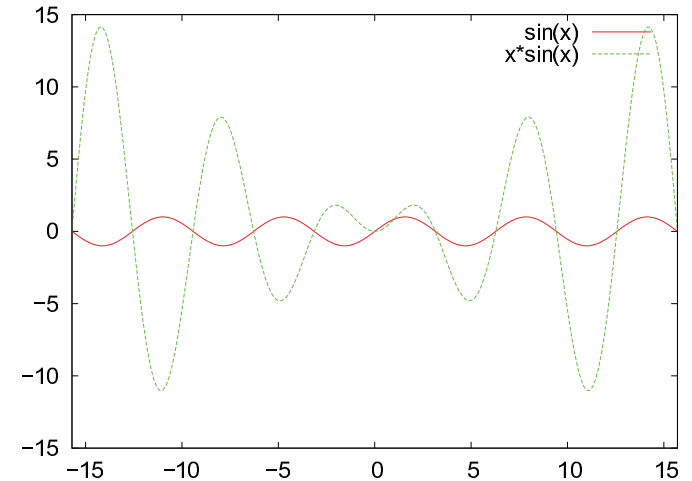
Uso interactivo y no interactivo:

- Un dibujo sencillo se puede crear interactivamente.
- Las órdenes de dibujo de la sesión interactiva se pueden recuperar y modificar con los cursores.
- Una vez tengamos un dibujo listo, podemos archivar el conjunto completo de instrucciones necesarias para repetirlo con: `save "dibujo.gnu"`.
- Podemos recuperar un archivo anterior en una nueva sesión interactiva: `load "dibujo.gnu"`.
- También podemos hacer que gnuplot *ejecute* el dibujo definido en un archivo:
 - `gnuplot dibujo.gnu` desde una terminal.
 - *abriendo* `dibujo.gnu` con gnuplot en un entorno de escritorio.
- Con un poco de práctica, el archivo de órdenes se crea a mano, y éste llega a ser el modo más eficiente de trabajar cuando se domina el programa o cuando se quiere controlar con gran detalle el aspecto del dibujo.
- El programa permite consultar interactivamente la documentación: `help orden`.
- Hay un extenso manual y un gran número de dibujos de ejemplo en <http://www.gnuplot.info>.
- La libreta de problemas de química física cuenta con un buen número de gráficos explicados detalladamente: <http://www.uniovi.es/qcg/d-qb2/Problemas.pdf>.


```

1  plot sin(x), x * sin(x)
2  plot [0:2*pi] sin(x), x*sin(x)
3  set samples 201
4  set xrange [-5*pi : 5*pi]
5  plot sin(x), x*sin(x)
6  set isosamples 51,51
7  set grid xtics ytics ztics
8  set view 41,343
9  set xrange [0:360]
10 set yrange [0:360]
11 radian(x) = x * pi / 180
12 f(x,y) = sin(radian(x))*sin(radian(y))
13 splot f(x,y) with pm3d

```



Dibujos de curvas y superficies:

Tipo	orden	dibujo
1D	<code>plot f(x), ...</code>	$y = f(x)$
2D	<code>splot f(x,y), ...</code>	$z = f(x,y)$

Dibujos paramétricos (se activan con `set parametric` y se desactivan con `unset parametric`):

Tipo	orden	dibujo
1D	<code>plot x(t),y(t), ...</code>	$\vec{r}(t) = [x(t), y(t)]$
2D	<code>splot x(u,v),y(u,v),z(u,v) ...</code>	$\vec{r}(u, v) = [x(u, v), y(u, v), z(u, v)]$

Una orden `plot` más completa:

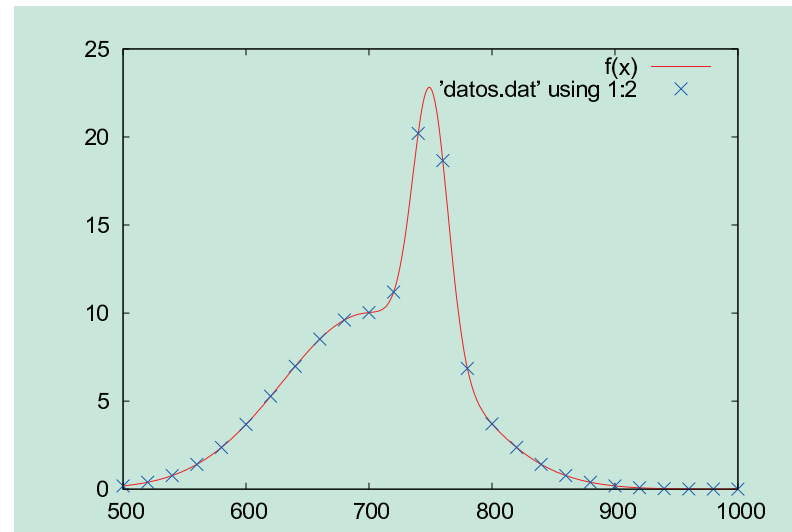
```
plot [<definiciones>,] [<rango>] [<iteracion>]
    {<funcion> | "<archivo.dat>" [modificadores]}
    [axes <ejes>] [<titulo>] [with <estilo>]
    [, ...]
```

[opcional]
{obligatorio}
uno | u otro

Ajustes de mínimos cuadrados empleando gnuplot:

Archivo datos.dat:

500	0.1831564
520	0.3916390
...	...
1000	0.0012341



```

1 # Funcion de ajuste: suma de dos gaussianas
2 f(x) = A1 * exp(-((x-m1)/s1)**2) + A2 * exp(-((x-m2)/s2)**2)
3 # Ajuste no lineal de minimos cuadrados
4 m1 = 650; m2 = 750; s1 = 20; s2 = 5; A1 = 10; A2 = 20;
5 fit f(x) 'datos.dat' using 1:2 via m1,s1,A1,m2,s2,A2
6 # Dibujo de los datos y la funcion, para comprobar
7 set style line 2 lt 3 lw 1 pt 2 ps 2.0
8 plot f(x), 'datos.dat' using 1:2 ls 2

```

Octave: instalación y primeros pasos.

Fuente y ejecutables están disponibles en <http://www.octave.org>. Un extenso número de librerías adicionales están disponibles en <http://octave.sourceforge.net>.

Octave sirve como una calculadora científica avanzada que sabe trabajar con vectores, matrices, números complejos, resolver sistemas lineales, ecuaciones diferenciales, etc. En los cálculos más sencillos usaremos octave interactivamente, escribiendo órdenes y viendo inmediatamente los resultados. Para tareas más complicadas es mejor programar previamente el trabajo y editar un archivo con las órdenes para octave. Los archivos con programas octave llevan el apellido `.m`.

- **Ayuda integrada:** Octave incorpora su propia documentación: `help orden`.

- **La asignación** es la instrucción básica de octave:

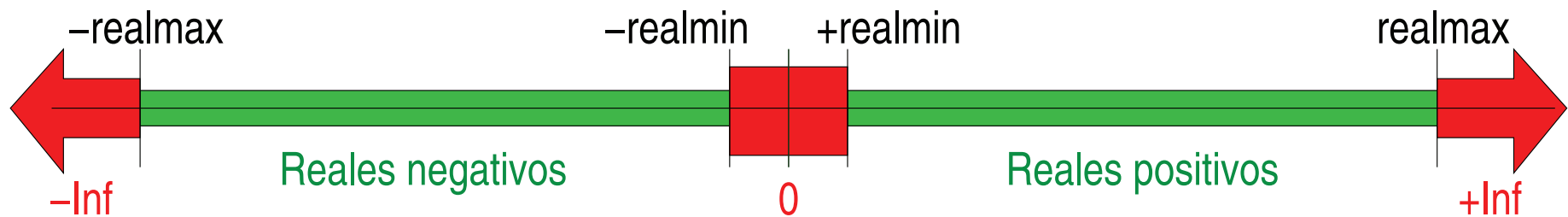
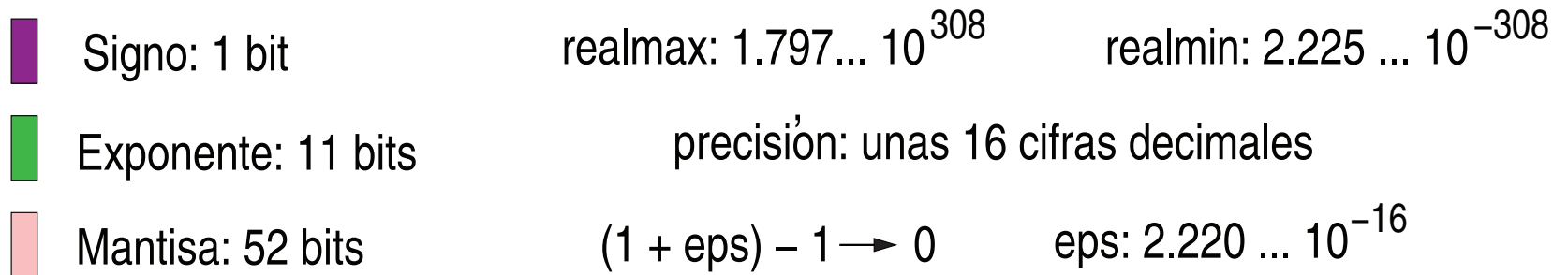
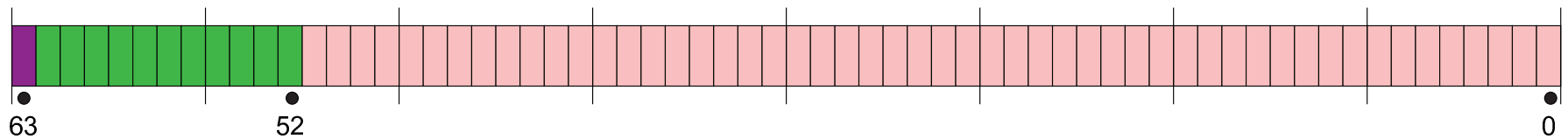
```
1 variable = operacion
```

- Se realiza la operación y el resultado se almacena en la variable para poder ser usado posteriormente. No debe entenderse como una igualdad matemática. La asignación `x = x+1` es perfectamente válida (aumenta en 1 el valor anterior de x).
- Los nombres de variable comienzan por una letra, seguida de letras, dígitos decimales, y algunos símbolos como '_'. Ej.: pepe, x_123. Mayúsculas y minúsculas son símbolos diferentes.
- Una operación puede contener: números, variables, operaciones aritméticas, funciones, ...

- Números en formato de coma flotante:

Ejemplo:	+1.234e-73	123	123.	-.12	1e10	.14d+23
Equivale:	$+1,234 \cdot 10^{-73}$	123	123,0	-0,12	$1 \cdot 10^{10}$	$0,14 \cdot 10^{+23}$

IEEE 754 Doble precisión (64 bits)



• Operaciones aritméticas (escalares):

Operaciones: `+` (suma), `-` (resta), `*` (multiplicación), `/` (división), `**` ó `^` (potencia).

No hay producto implícito: es `2*x`, no `2x`. Ejemplos: `2*pi/3`, `3/2 + 12 * sin(pi/3/2) + 5`.

Precedencia:

- (de mayor a menor) `()` → signo → `**` → `*` y `/` → `+` y `-`.
- De izquierda a derecha (\rightarrow) en caso de igual precedencia.
- En caso de duda, usar paréntesis: `()`.

Ejemplos: `2**3**4` $((2^3)^4)$, `pi/2/3` $(\pi/6)$, `pi/(2/3)` $(3\pi/2)$.

• Algunas funciones intrínsecas:

<code>sin(x), cos(x), tan(x)</code>	x en radianes	<code>ceil(z)</code>	menor entero no inferior
<code>asin(x), ...</code>		<code>floor(z)</code>	mayor entero no superior
<code>atan2(x,y)</code>	$\arctan(x/y)$	<code>fix(z)</code>	parte entera
<code>log(x), log10(x)</code>	Ojo: $\ln x$ y $\log_{10}x$	<code>round(z)</code>	entero más próximo
<code>abs(x), exp(x), sqrt(x)</code>	$ x , e^x, \sqrt{x}$	<code>rem(x,y)</code>	resto de la división entera

• Definir vectores y matrices:

- **Rango:** `inicio:fin` (de 1 en 1) ó `inicio:salto:fin`.

Ejemplo: `1:10`, `0:pi/10:pi`, `3:-0.1:0`.

También: `linspace(inicio, fin, num)`, `logspace(inicio, fin, num)`.

- **Vector fila:** `[e1, e2, e3, ...]`.

Ejemplo: `[12.3, pi/3, 12**2, sin(pi/6)]`.

- **Vector columna:** `[e1; e2; e3; ...]`.

Ejemplo: `[1; 2; 3]`.

- **Matriz:** `[e11, e12, e13, ...; e21, e22, e23, ...; ...]`.

Ejemplo: `[1, 2, 3; 4, 5, 6; 7, 8, 9]` produce $\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 4 & 5 & 6 \\ 7 & 8 & 9 \end{pmatrix}$.

- Las funciones intrínsecas (`sin`, `cos`, `exp`, ...) pueden recibir un vector o matriz como argumento y devolver un vector o matriz como resultado. Ejemplo: `y = sin(0 : pi/12 : 2*pi)`.
- Transponer filas en columnas: `x'` ó `transpose(x)`.
- Podemos componer una matriz juntando vectores fila o columna: Si `c1=[1;2;3]` y `c2=[4;5;6]` examina `[c1,c2]` y `[c1';c2']` (prueba otras posibilidades).

● Controlar el resultado de una operación:

- Si una operación finaliza con punto y coma (`operacion;`) no se imprime su resultado.
- Varias asignaciones pueden escribirse como una sola orden separados por punto y coma.
Ejemplo: `x = 0:pi/6:2*pi; y = sin(x); z = log(y);`
- `format <formato>` permite controlar el aspecto de los resultados de una operación. *Esto no afecta a la precisión interna de los cálculos.*
`format short; pi` produce 3.1416.
`format long; pi` produce 3.14159265358979.
Consultar otras opciones: `help format`.
- El resultado más reciente de una operación que no haya sido asignado explícitamente a una variable se puede recuperar de la variable por defecto `ans`.
Ejemplo: `pi/3; pi/6; pi/8` produce `ans = 0.39270`.
- `diary on` comienza a guardar las órdenes y resultados que se produzcan en un fichero llamado "diary" en el directorio de trabajo.
`diary off` finaliza el archivo de órdenes y resultados.
`diary 'fichero'` establece 'fichero' como cuaderno de bitácora y lo activa.
- `disp(X)` imprime en la pantalla el valor de X.

• Tablas de valores de una o varias funciones:

1. Rejilla de valores de la variable independiente:

- A mano: `x = [0, pi/6, pi/4, pi/3, pi];`
- Un rango: `x = xini : dx : xfin;`
- `x = linspace(xini, xfin, n);`

2. Evaluamos las funciones: `y = sin(x); z = cos(x);` ... Pueden ser funciones propias, pero deben estar preparadas para recibir y devolver un vector.

3. `disp([x; y; z])` produce

x_1	x_2	x_3	...
y_1	y_2	y_3	...
z_1	z_2	z_3	...

4. `disp([x', y', z', t'])` produce

x_1	y_1	z_1	t_1
x_2	y_2	z_2	t_2
x_3	y_3	z_3	t_3
	...		

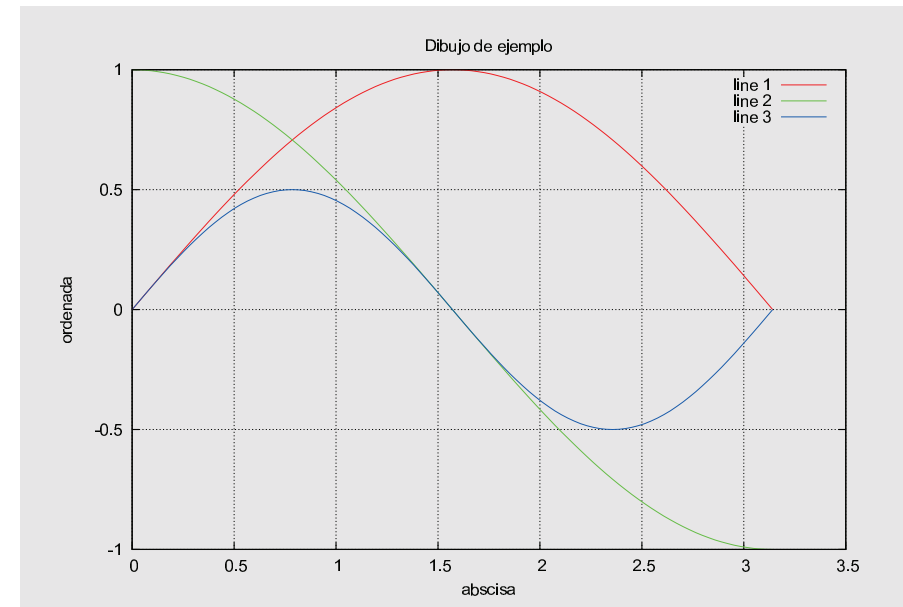
5. `printf('%8.3f %12.6f %12.6f\n', [x; y1; y2])` permite controlar el formato de cada columna.

• Dibujo de una o varias funciones de una variable:

```

1  x = linspace(0, pi, 101);
2  y1 = sin(x);
3  y2 = cos(x);
4  y3 = sin(x) .* cos(x);
5  xlabel('abscisa')
6  ylabel('ordenada')
7  title('Dibujo de ejemplo')
8  grid
9  plot(x,y1, x,y2, x,y3)
10 print('dibujo1.eps', '-depsc2')

```



También produce el mismo dibujo: `plot(x, [y1; y2; y3])`.

Otros estilos de dibujo 2D: `semilogx`, `semilogy`, `loglog`, `polar`, `bar`, `pie`, `hist`, `stem`, `stairs`, ...

Dibujos 3D: `plot3`, `meshgrid`, `contour`, ...

Mirar también: `axis`, `legend`, `text`, `replot`, `subplot`, `figure`.

Agregar dibujos sobre uno previo: `hold on`, `hold off`. Varios dibujos en una página: `subplot(rows,cols,index)`. Volcar un dibujo a un fichero: `print("archivo", "estilo")`.

• Operaciones con complejos:

- Un complejo en forma cartesiana: $z = 2 + 3i$.
 i, j, I, J están inicialmente asociados a $(0+1i)$.
También: $z = x + i * y$, siendo x e y las partes real e imaginaria del número.
- Un complejo en forma polar: $z = r * \exp(i*theta)$.
De la forma cartesiana a la polar: $r = |z| = \sqrt{x^2 + y^2}$, $\theta = \arctan(y/x)$.
De la forma polar a la cartesiana: $x = r \cos \theta$, $y = r \sin \theta$.
- Fórmula de Euler: $e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$.
- Funciones como $\sin()$, $\cos()$, $\sqrt{}$, etc, operan sobre complejos o sobre reales.
- Funciones específicas para manipular complejos:
 - $\text{abs}(z)$: módulo de z .
 - $\text{angle}(z)$ ó $\text{arg}(z)$: ángulo de fase.
 - $\text{conj}(z)$: conjugado complejo (z^*).
 - $\text{real}(z)$: parte real de z .
 - $\text{imag}(z)$: parte imaginaria de z .

• Operaciones con vectores y matrices:

Notación: $\underline{\underline{A}}, \underline{\underline{B}}, \dots$ matrices; $\underline{x}, \underline{y}, \dots$ vectores fila; m, n, \dots dimensiones; i, j, \dots índices.

operación	de matrices	elemento a elemento
suma	$C = A+B$ $C_{ij} = A_{ij} + B_{ij}$	$C = A.+B$ lo mismo
resta	$C = A-B$ $C_{ij} = A_{ij} - B_{ij}$	$C = A.-B$ lo mismo
producto	$C = A*B$ $C_{ij} = \sum_k A_{ik}B_{kj}$	$C = A.*B$ $C_{ij} = A_{ij}B_{ij}$
potencia	$C = A**n$ $\underline{\underline{C}} = \underline{\underline{A}}\underline{\underline{A}}\dots\underline{\underline{A}}$	$C = A.**n$ $C_{ij} = A_{ij}^n$
división por la derecha	$C = A/B$ $\underline{\underline{C}} = [(\underline{\underline{B}}^T)^{-1}\underline{\underline{A}}^T]^T$	$C = A./B$ $C_{ij} = A_{ij}/B_{ij}$
división por la izquierda	$C = A\backslash B$ $\underline{\underline{C}} = \underline{\underline{A}}^{-1}\underline{\underline{B}}$	$C = A.\backslash B$ $C_{ij} = B_{ij}/A_{ij}$
transpuesta conjugada	$C = A'$ $C_{ij} = A_{ji}^*$	
transpuesta	$C = A.'$ $C_{ij} = A_{ji}$	

Producto de vectores:

Escalar	$s = \vec{x} \cdot \vec{y}$	<code>x*y'</code> ó <code>dot(x,y)</code>
Vectorial	$\vec{z} = \vec{x} \times \vec{y}$	<code>cross(x,y)</code>
Directo o cartesiano	$\underline{\underline{A}} = \vec{x} \otimes \vec{y}$	<code>x'*y</code>

Propiedades de vectores y matrices:

<code>det(A)</code>	determinante de una matriz cuadrada
<code>trace(A)</code>	traza de la matriz ($\sum_i A_{ii}$)
<code>rank(A)</code>	rango (dimensión del mayor determinante no nulo)
<code>conj(A)</code>	matriz conjugada
<code>inv(A)</code>	matriz inversa
<code>inverse(A)</code>	matriz inversa
<code>[vec, val] = eig(A)</code>	vectores y valores propios
<code>[R,K] = rref(A)</code>	forma escalonada reducida por filas
<code>sum(A,dim)</code>	suma de elementos según la dimensión <code>dim</code> (1 por defecto)
<code>sum(sum(A))</code>	suma de todos los elementos de la matriz
<code>sumsq(A,dim)</code>	suma de cuadrados
<code>diff(x,k)</code>	diferencias finitas de orden k del vector \vec{x}
<code>[m,n] = size(A)</code>	dimensiones ($m \times n$) de la matriz
<code>length(A)</code>	dimensión máxima de la matriz

• Matrices especiales:

<code>eye(n)</code>	Devuelve la matriz unidad $n \times n$.
<code>ones(m,n)</code>	Matriz $m \times n$ formada por unos. La forma <code>ones(n)</code> equivale a <code>ones(n,n)</code> .
<code>zeros(m,n)</code>	Matriz $m \times n$ formada por ceros. La forma <code>zeros(n)</code> equivale a <code>zeros(n,n)</code> .
<code>repmat(A,m,n)</code>	Matriz $m \times n$ que tiene A en cada bloque.
<code>rand(m,n)</code>	Matriz $m \times n$ formada por números aleatorios uniformemente distribuidos en $[0, 1)$. Es válida la variante <code>rand(n)</code> (matriz $n \times n$) y <code>rand</code> (un sólo número). Con <code>rand("seed")</code> se puede consultar el valor que tiene la semilla inicial del generador, y con <code>rand("seed", valor)</code> se puede establecer una nueva semilla.
<code>randn(m,n)</code>	Matriz de números aleatorios normalmente distribuidos, con centro en 0 y desviación típica unidad. Acepta las mismas variantes que <code>rand()</code> .
<code>rande(m,n)</code>	Matriz de números aleatorios que siguen una distribución exponencial.
<code>randp(m,n)</code>	Matriz de números aleatorios que siguen una distribución de Poisson.
<code>randpemr(n)</code>	Permutación aleatoria de los enteros $1 \dots n$.
<code>diag(v,k)</code>	Crea una matriz con el vector <code>v</code> ocupando la diagonal <code>k</code> .
<code>vander(v)</code>	Crea una matriz de Vandermonde cuya penúltima columna es el vector <code>v</code> .

• Seleccionar elementos y bloques de un vector o matriz:

<code>A</code>	Matriz o vector completo
<code>A(i,j)</code>	Elemento A_{ij}
<code>x(i)</code>	Elemento x_i
<code>A(i,:)</code>	Fila i -ésima de la matriz (vector fila)
<code>A(:,j)</code>	Columna j -ésima de la matriz (vector columna)
<code>A(1:3,:)</code>	Las tres primeras filas de <u>A</u>
<code>A([1,7,5],[2,8])</code>	Bloque 3×2 de la matriz, resultado de la intersección de las filas 1, 7 y 5 y de las columnas 2 y 8
<code>A(:)</code>	Matriz convertida en un vector columna y ordenada por columnas
<code>i = find(A>0.9)</code>	Índice de los elementos que cumplen $A_{ij} > 0.9$
<code>A(i)</code>	Elementos correspondientes al índice i
<code>A(find(A<=0.5))</code>	Elementos que cumplen $A_{ij} \leq 0.5$

- `A(:,[1,2]) = A(:,[2,1]);` # intercambio de dos columnas de una matriz.

- `A = 3*ones(5); A(2:4,2:4) = 2; A(3,3) = 1;` # produce

$$\begin{pmatrix} 3 & 3 & 3 & 3 & 3 \\ 3 & 2 & 2 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 2 & 2 & 3 \\ 3 & 3 & 3 & 3 & 3 \end{pmatrix}$$

• Resolver un sistema lineal de ecuaciones:

Si hay tantas ecuaciones como incógnitas y la matriz de coeficientes no es singular, la solución es única:

$$\left. \begin{array}{l} 2x + 3y - z = 5 \\ 6x - 2y + z = 33 \\ x + y + z = -2 \end{array} \right\} \implies \begin{bmatrix} 2 & 3 & -1 \\ 6 & -2 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 5 \\ 33 \\ -2 \end{bmatrix} \implies \underline{\underline{A}}\underline{\underline{x}} = \underline{\underline{b}} \implies \underline{\underline{x}} = \underline{\underline{A}} \backslash \underline{\underline{b}}.$$

En forma más general:

- M : número de variables. Determina la dimensión del espacio de trabajo (\mathbb{R}^M).
- N : número de ecuaciones. **De momento, sólo examinaremos el caso $M \geq N$.**
- R : rango de la matriz de coeficientes ($R = \text{rank}(A)$). Número de ecuaciones linealmente independientes.
- $L = M - R$: grados de libertad. Número de variables que son independientes entre sí y que no están especificadas por el sistema.
- **La solución del sistema es un subespacio \mathbb{R}^L en el espacio \mathbb{R}^M del problema.**
 - $L = 0$: Solución única (un punto).
 - $L = 1$: la solución es una recta.
 - $L = 2$: la solución es un plano.

Las soluciones de un sistema lineal no se modifican si se somete a los siguientes cambios:

- una ecuación se intercambia por otra.
- una ecuación se multiplica por una constante no nula.
- una ecuación se sustituye por una suma de sí misma y un múltiplo de otra ecuación.
- dos variables se intercambian entre sí en todas las ecuaciones (intercambio de columnas), aunque hay que tener en cuenta el cambio para interpretar la solución final.

Mediante estos cambios, todo sistema lineal se puede convertir a una **forma escalonada por filas**, o forma de **Gauss-Jordan**. Ejemplo:

$$\left. \begin{array}{l} x + y + z + t = 1 \\ 2x + 3y - 5z + t = 2 \\ 3x + 2y + 5z - t = 3 \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{\underline{\underline{A}}\underline{\underline{x}} = \underline{\underline{b}}} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} x + 0 + 0 - 6t = 1 \\ 0 + y + 0 + 6t = 0 \\ 0 + 0 + z + t = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} x = 1 + 6t \\ y = -6t \\ z = -t \end{array} \right.$$

Es muy cómodo trabajar con la matriz de coeficientes ampliada con la columna de términos independientes:

$$\underline{\underline{B}} = (\underline{\underline{A}}|\underline{\underline{b}}). \text{ En el ejemplo: } \left(\begin{array}{cccc|c} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 2 & 3 & -5 & 1 & 2 \\ 3 & 2 & 5 & -1 & 3 \end{array} \right) \Rightarrow \left(\begin{array}{cccc|c} 1 & 0 & 0 & -6 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 6 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 6 & 0 \end{array} \right)$$

Si el rango de la matriz ampliada supera al rango de la matriz de coeficientes, el sistema es imposible.

Usando octave, ingresaríamos la matriz de coeficientes y la de términos independientes del ejemplo mediante:

```
1 A = [1, 1, 1, 1; 2, 3, -5, 1; 3, 2, 5, -1];
2 b = [1; 2; 3];
```

Podemos construir la matriz ampliada y ver los rangos de A y B (3 y 3 en este caso) con

```
1 B = [A, b];
2 rank(A)
3 rank(B)
```

El sistema se puede reducir a la forma escalonada empleando la función `rref(B)`:

```
1 [R, K] = rref(B)
2 R = 1.00000 0.00000 0.00000 -6.00000 1.00000
3 0.00000 1.00000 0.00000 6.00000 0.00000
4 0.00000 0.00000 1.00000 1.00000 0.00000
5 K = 1 2 3
```

En este resultado, R contiene la forma escalonada, y K indica cuáles son las variables que han sido reducidas. La rutina `rref()` forma parte de la librería octave forge.

• Valores y vectores propios de una matriz cuadrada:

Sea $\underline{\underline{A}}$ una matriz $n \times n$, \vec{x}_i un vector propio (columna) asociado al valor propio λ_i . Se cumplen las ecuaciones

$$\underline{\underline{A}}\underline{\underline{x}}_i = \lambda_i\underline{\underline{x}}_i \quad \Leftrightarrow \quad \underline{\underline{A}}\underline{\underline{X}} = \underline{\underline{X}}\underline{\underline{\Lambda}} \quad \Leftrightarrow \quad \underline{\underline{\Lambda}} = \underline{\underline{X}}^{-1}\underline{\underline{A}}\underline{\underline{X}}$$

donde $\underline{\underline{X}}$ es la matriz que tiene a los vectores propios por columnas, es decir $[\underline{x}_1 \underline{x}_2 \cdots \underline{x}_n]$, y $\underline{\underline{\Lambda}}$ es la matriz diagonal de los valores propios. Se dice que $\underline{\underline{X}}$ diagonaliza la matriz $\underline{\underline{A}}$ mediante la transformación de semejanza $\underline{\underline{X}}^{-1}\underline{\underline{A}}\underline{\underline{X}}$.

Otros nombres: autovectores, *eigenvectors*, autovalores, *eigenvalues*.

Dos casos nos interesan particularmente:

Si $\underline{\underline{A}}$ es simétrica ($\underline{\underline{A}}^T = \underline{\underline{A}}$) $\underline{\underline{X}}$ es ortogonal ($\underline{\underline{X}}^T = \underline{\underline{X}}^{-1}$) y los valores propios son números reales.

Si $\underline{\underline{A}}$ es hermítica ($\underline{\underline{A}}^H = \underline{\underline{A}}$) $\underline{\underline{X}}$ es unitaria ($\underline{\underline{X}}^H = \underline{\underline{X}}^{-1}$) y los valores propios son números reales.

(Nota: recuerda que $\underline{\underline{A}}^H = (\underline{\underline{A}}^*)^T$.)

Empleando octave:

```
1 [vectores, valores] = eig(A);
```

• Polinomios:

Un polinomio de grado n se define por su matriz de coeficientes:

$$P_n(x) = c_1x^n + c_2x^{n-1} + \dots + c_nx + c_{n+1}$$

Las principales funciones de octave en el trabajo con polinomios son:

- `y = polyval(c,x)` Evalúa el polinomio de coeficientes c en los puntos que indica el vector x . El resultado es un vector de valores.
- `c = polyfit(x,y,n)` Ajusta, en el sentido de mínimos cuadrados, un polinomio de grado n a los datos contenidos en los vectores x e y . El resultado es el vector de coeficientes.
- `r = roots(c)` Encuentra las raíces del polinomio de coeficientes c .
- `polyout(c, VAR)` Escribe el polinomio de coeficientes c empleando VAR como nombre de la variable (por defecto se llama 's').
- `y = conv(a,b)` Si a y b son los coeficientes de sendos polinomios, `conv(a,b)` devuelve los coeficientes del polinomio producto. En general, devuelve la *convolución* de a y b .
- `[b,r] = deconv(y,a)` Encuentra cociente y resto de la división de polinomios, de modo que $y = \text{conv}(a,b) + r$.

Otras funciones relacionadas con polinomios pero que son de menor utilidad para nuestros fines son: `compan`, `filter`, `poly`, `polyder`, `polyderiv`, `polyinteg`, `polyreduce`, `polyvalm`, `residue`.

- Definir nuevas funciones:

```
1 function argumentos_salida = nombre(argumentos_entrada)
2     instrucciones de la función
3 endfunction
```

Ejemplo:

```
1 function y = mifun(x)
2     y = 3*x**2 + 5*sin(x/2);
3 endfunction
4 mifun(3*pi/8)
5 for x = 0:pi/10:pi
6     disp([x, mifun(x)])
7 endfor
```

Función vectorizada: es una función preparada para recibir un escalar/vector/matriz de datos y devolver, a su vez, un escalar/vector/matriz de resultados. Muchas rutinas de integración, minimización, etc, requieren que se les pasen funciones vectorizadas. Como receta sencilla, las operaciones internas deben ser las variantes *elemento a elemento*: `.*`, `./`, `**` ...

Ejemplo:

```
1 function y = mifun(x)
2     y = 3.*x.**2 .+ 5.*sin(x./2);
3 endfunction
4 x = 0:pi/10:pi; y = mifun(x); plot(x,y)
```

Argumentos de entrada:

- En la definición de la función se trata de una lista de variables separadas por comas. Cada variable puede ser un escalar, vector, matriz, ...
- Al llamar una función, cada argumento puede ser una expresión: *los argumentos se pasan por valor*.
- Los argumentos en la llamada y en la definición se asocian por orden y no por nombre.

Argumentos de salida:

- En la definición de la función se trata de una variable, o de una colección de variables encerradas entre corchetes y separadas por comas. Se supone que los argumentos de salida reciben un valor dentro de la función, y este es el resultado que se devuelve al programa de llamada.

Las funciones constituyen el mecanismo de octave para facilitar la programación en módulos independientes. Cada función es un módulo, con sus propias variables locales. Los argumentos de entrada y salida (o una instrucción `global`) son los únicos mecanismos por los que las funciones se transmiten información.

Características avanzadas:

- El número de argumentos de entrada y salida puede ser variable. Las funciones `nargin()` y `nargout()` permiten conocer el número de argumentos que se han usado en la llamada y que se esperan como resultado de la función, respectivamente.

- Las funciones de octave admiten recursión directa e indirecta.
- Una variable puede ser declarada `global` para ser compartida en varias funciones. Todas las funciones que la necesiten deben declararla. Esto permite una cadena de llamadas: A llama a B, B llama a C, en la que A y C pero no B compartan una variable global.
- Por defecto, cuando acaba una rutina sus variables desaparecen y pierden su valor. Esto puede evitarse declarando una variable como `persistente`.
- La instrucción `return` puede usarse para interrumpir una rutina y devolver, de inmediato, el control al programa de llamada.
- Una función llamada 'func' y almacenada en el fichero 'func.m' será visible para octave siempre que el fichero se encuentre en un directorio definido en el árbol de llamadas (véase `path` y `addpath`). También puede invocarse explícitamente con `source('func.m')`.

- Raíces de ecuaciones $\vec{f}(\vec{x}) = \vec{0}$:

Llamada general: `1 [x, info, msg] = fsolve(fcn, x0)`

fcn: Nombre de la función que calcula las $\vec{f}(\vec{x})$.

x0: Vector que contiene el valor inicial de las variables. Si el sistema tiene múltiples soluciones será necesario realizar una búsqueda cuidadosa comenzando en diferentes puntos.

x: Solución encontrada.

info: Condición de terminación opcional. Puede consultarse su significado con `perror('fsolve', info)`.

msg: Mensaje de terminación opcional.

Ejemplo:¹ `[x, info, msg] = fsolve('(1-2*x)*cos(x)', 0.1)`

Ejemplo: Resolver el siguiente sistema no lineal partiendo del punto inicial $(x, y) = (1, 2)$.

$$f_1(x, y) = -2x^2 + 3xy + 4 \operatorname{sen} y - 6 = 0, \quad f_2(x, y) = 3x^2 - 2xy^2 + 3 \cos x + 4 = 0.$$

```
1 function y = f(x)
2     y(1) = -2*x(1)**2 + 3*x(1)*x(2) + 4*sin(x(2)) - 6;
3     y(2) = 3*x(1)**2 - 2*x(1)*x(2)**2 + 3*cos(x(1)) + 4;
4 endfunction
5 [x, info] = fsolve("f", [1;2])
```



```
6 ==> x: 0.57983 2.54621
7 ==> info: 1
8 perror('fsolve', info)
9 ==> solution converged to requested tolerance
```

En el caso de sistemas multidimensionales, `fsolve`, puede utilizar la información del Jacobiano del sistema, es decir, de las derivadas parciales $J_{ij} = \partial f_i / \partial x_j$. Para ello, debe haber una función que proporcione las componentes de la matriz J_{ij} , y el argumento de llamada `fcn` debe consistir en un vector con los nombres de la función que evalúa $\vec{f}(\vec{x})$ y de la que lo hace con J_{ij} . Es el caso del ejemplo siguiente

```
1 function y = fun(x)
2     y(1) = -2*x(1)**2 + 3*x(1)*x(2) + 4*sin(x(2)) - 6;
3     y(2) = 3*x(1)**2 - 2*x(1)*x(2)**2 + 3*cos(x(1)) + 4;
4 endfunction
5 function J = jac(x)
6     J(1,1) = -4*x(1) + 3*x(2);
7     J(1,2) = +3*x(1) + 4*cos(x(2));
8     J(2,1) = 6*x(1) - 2*x(2)**2 - 3*sin(x(1));
9     J(2,2) = -4*x(1)*x(2);
10 endfunction
11 [x, info] = fsolve(["fun","jac"], [1;2])
```

• Integrales definidas:

Octave dispone de la función `quad()` para evaluar numéricamente integrales definidas. Un ejemplo sencillo sería

```
1 K = quad('sin', 0, pi/3)
```

$$K = \int_0^{\pi/3} \sin x \, dx$$

Una forma más completa de la orden es:

```
1 [valor, ier, nfun, err] = quad(f, a, b, TOL, SING)
```

Los argumentos de entrada son:

- `f`: nombre de la función que calcula en integrando. Normalmente será una función de usuario, y debe estar preparada para que `quad()` la llame como `y=f(x)`.
- `a` y `b`: límites de integración. Pueden ser `+Inf` y `-Inf`.
- `TOL`: tolerancia o precisión requerida de la integral. Si se trata de un vector, el primer elemento indica una tolerancia absoluta y el segundo elemento una relativa.
- `SING`: si el integrando presenta singularidades, la rutina de integración tratará con particular cuidado los puntos que se indiquen en el vector `SING`.

Los argumentos de salida son:

- `valor`: resultado de la integración.
- `ier`: posible condición de error. El valor de `ier` será no nulo en el caso de que haya habido algún problema o no se haya alcanzado la precisión requerida.
- `nfun`: número de evaluaciones del integrando que se han realizado.
- `err`: estimación del error de la solución.

Un ejemplo más complicado: $K = \int_0^3 x \operatorname{sen}(1/x) \sqrt{|1-x|} dx.$

```
1 function y = integrando(x)
2     y = x .* sin(1./x) .* sqrt(abs(1.-x));
3 endfunction
4 [K, ier, nfun, err] = quad("integrando", 0, 3)
5     => 1.9819
6     => 1
7     => 5061
8     => 1.1522e-07
```

Una representación del integrando permite apreciar las complejidades de esta integral. Pese a la bandera de error (`ier=1`) el resultado es bastante preciso.

El paquete `integration` del conjunto de Octave-forge incluye rutinas de integración en dos o más dimensiones. Pueden consultarse: `gquadnd`, `gquad2dgen`, `quad2dcgen`, `quad2dggen`, `quadndg`, ...

• Ecuaciones diferenciales ordinarias:

La rutina `lsode()` resuelve sistemas de ecuaciones diferenciales de primer orden, $\dot{\vec{r}} = \vec{f}(\vec{r}, t)$, con condiciones iniciales $\vec{r}(t_0) = \vec{r}_0$:

```
1 [x, info, msg] = lsode(fcn, x0, t, tcrit)
```

fcn: Nombre de la función que calcula las $\vec{f}(\vec{r}, t)$. En algunos problemas es útil crear una segunda rutina que calcule la matriz jacobiana, $J_{ij} = \partial f_i / \partial x_j$. En ese caso `fcn` es `['fun'; 'jac']` (string array) ó `{'fun'; 'jac'}` (cell array). Las llamadas a estas rutinas serán `fun(x,t)` y `jac(x,t)`, donde `x` es un vector y `t` un escalar.

x0: Condiciones iniciales $\vec{r}(t_0) = \vec{r}_0$.

t: Vector con los valores de t en los que debe evaluarse la función integrada. Generalmente se crea superponiendo una o varias llamadas a `linspace()` o `logspace()`.

tcrit: Puntos singulares que deben ser evitados (opcional).

x: Matriz de resultados.

info: Condición de terminación opcional (2 si todo ha ido bien).

msg: Mensaje de terminación opcional.

La rutina `lsode_options()` puede utilizarse para modificar el funcionamiento de `lsode()`.

Ejemplo: Integrar $\dot{x} = x \cos t$ con $x(0) = 1$ en $t \in [0, 2\pi]$ (Solución exacta: $x = e^{\sin t}$).

```

1  t = 0:pi/51:2*pi;
2  [x,info,msg] = lsode('x*cos(t)', 1, t);
3  plot(t,x)

```

Una ecuación diferencial de orden n puede convertirse en n ecuaciones acopladas de primer orden y resuelta mediante `lsode()`.

Ejemplo: Integrar $\ddot{y} + \dot{y} + 2y = 0$ con $y(0) = 0$ y $\dot{y}(0) = 1$ en $t \in [0, 1]$ (Solución exacta: $y(t) = e^{-t} - e^{-2t}$). Definimos: $x_1 = y$, $x_2 = \dot{y}$, de modo que $\dot{x}_1 = x_2$ y $\dot{x}_2 = -3x_2 - 2x_1$ con $[x_1(0), x_2(0)] = [0, 1]$. De aquí:

```

1  function xdot = fcn(x,t)
2      xdot(1) = x(2);
3      xdot(2) = -3*x(2) - 2*x(1);
4  endfunction
5  t = linspace(0,1,101); x0 = [0,1];
6  [x,info,msg] = lsode('fcn', x0, t);
7  plot(t,x)

```

Existen otras rutinas para el problema similar de resolver el sistema $\vec{f}(\vec{r}, \dot{\vec{r}}, t) = 0$ con las condiciones $\vec{r}(t_0) = \vec{r}_0$ y $\dot{\vec{r}}(t_0) = \dot{\vec{r}}_0$. Son: `daspk`, `dassl`, y `dasrt`.

• Programación y estructuras de control

Un programa es una colección estructurada de instrucciones, *algoritmos*, que actúan sobre una colección de datos organizados:

Algoritmos + Estructuras de datos = Programas

Teorema de la estructura: Cualquier programa se puede construir utilizando tan sólo tres tipos de estructuras de control:

Secuencial. Por defecto, las instrucciones de un programa se ejecutan secuencialmente, siguiendo el orden en el que se han escrito o ingresado.

Condicional. Permite bifurcar la marcha del programa en dos o más rutas diferentes dependiendo de alguna condición que cumplan los datos.

Iterativa o bucle. Repite un fragmento del programa. Puede tratarse de:

- **Bucle con contador:** El fragmento se repite un número predeterminado de veces.
- **Bucle con condición inicial:** El fragmento se repite mientras se cumpla una cierta condición. Posiblemente nunca llegue a realizarse si la condición es falsa desde el principio.
- **Bucle con condición final:** El fragmento se repite hasta que se cumpla una cierta condición. En cualquier caso, el bucle se realiza al menos en una ocasión.

Una estructura puede contener otra, siempre y cuando la segunda se encuentre totalmente contenida dentro de la primera: *estructuras anidadas*.

• Estructura condicional: bloques if

```
if (condición)
    bloque-sí
else
    bloque-no
endif
```

```
if (condición)
    bloque-sí
endif
```

```
if (condición-1)
    bloque-sí-1
elseif (condición-2)
    bloque-sí-2
else
    bloque-no
endif
```

El bloque if puede tener tantas partes elseif como sea necesario.

Cuidado: elseif no debe tener espacios. La aparición de `else if` se interpreta como un segundo bloque if dentro de la parte else del primer bloque.

Ejemplo elemental:

```
1 n = input('Ingresa un numero natural');
2 if (rem(n,2) == 0)
3     disp([str2num(n), ' es par'])
4 else if (rem(n,2) == 1)
5     disp([str2num(n), ' es impar'])
6 else
7     disp('No juego con tramposos!')
8 endif
```

Ejemplo: Programa capaz de resolver cualquier ecuación de segundo grado $ax^2 + bx + c = 0$.

```
1  disp ('Resolviendo a*x**2 + b*x + c = 0')
2  a = input('Ingresa a -> '); b = input('b -> '); c = input('c -> ')
3  if (a == 0)
4      if (b == 0)
5          if (c == 0)
6              disp('Sistema indeterminado')
7          else
8              disp('Sistema imposible')
9          endif
10     else
11         disp(['Raiz unica: ', num2str(-c/b)])
12     endif
13 else
14     d2 = b*b - 4*a*c;
15     if (d2 == 0)
16         disp(['Raiz doble: ', num2str(-b/2/a)])
17     else
18         m = 'Dos raices ';
19         if (d2>0) disp([m,'reales:']) else disp([m,'complejas:']) endif
20         disp((-b+sqrt(d2))/(2*a)); disp((-b-sqrt(d2))/(2*a))
21     endif
22 endif
```

Prueba con (a, b, c) : $(1, 1, 1)$, $(1, 2, 1)$, $(0, 0, 0)$, $(1, 0, 0)$, $(0, 0, 1)$, $(1, 0, 2)$, $(1+3i, 3i, -7+2i)$.

• Estructuras iterativas: bucles for, while y do until

for índice = rango
 interior-del-bucle
endfor

while (condición)
 interior-del-bucle
endwhile

do
 interior-del-bucle
until (condición)

Ejemplo 1: Construye los primeros 20 términos de la sucesión de Fibonacci ($F_1 = 1$, $F_2 = 1$, $F_3 = 2$, ..., $F_k = F_{k-2} + F_{k-1}$).

```
1 fib(1) = 1; fib(2) = 1;
2 for k = 3 : 20
3     fib(k) = fib(k-1) + fib(k-2);
4 endfor
5 disp(fib)
```

Ejemplo 2: Encuentra el menor número $F_n > 10^4$.

```
1 fib(1) = 1; fib(2) = 1;
2 n = 2;
3 do
4     n = n + 1;
5     fib(n) = fib(n-1) + fib(n-2);
6 until (fib(n) > 10000)
7 disp(['fib(', num2str(n), ') = ', num2str(fib(n))])
```

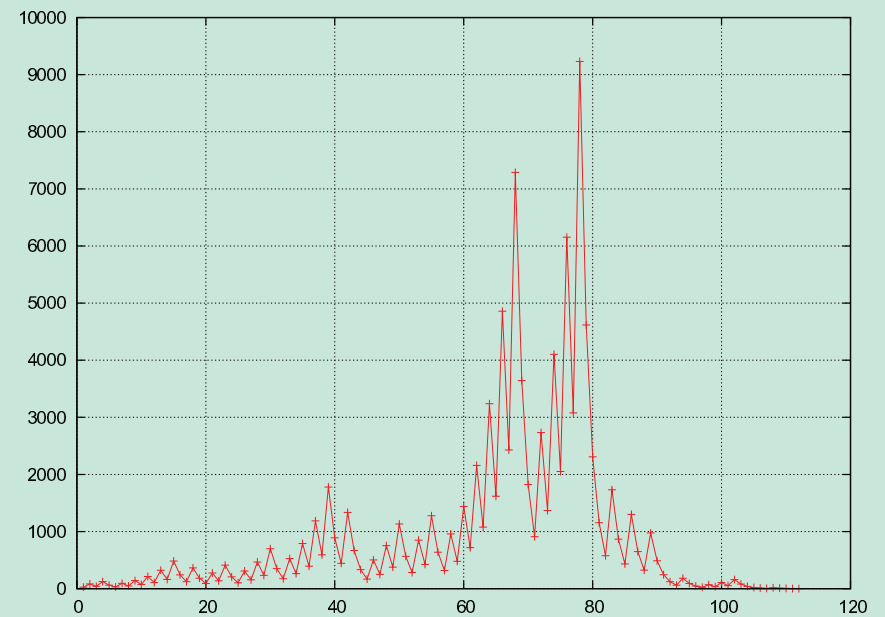
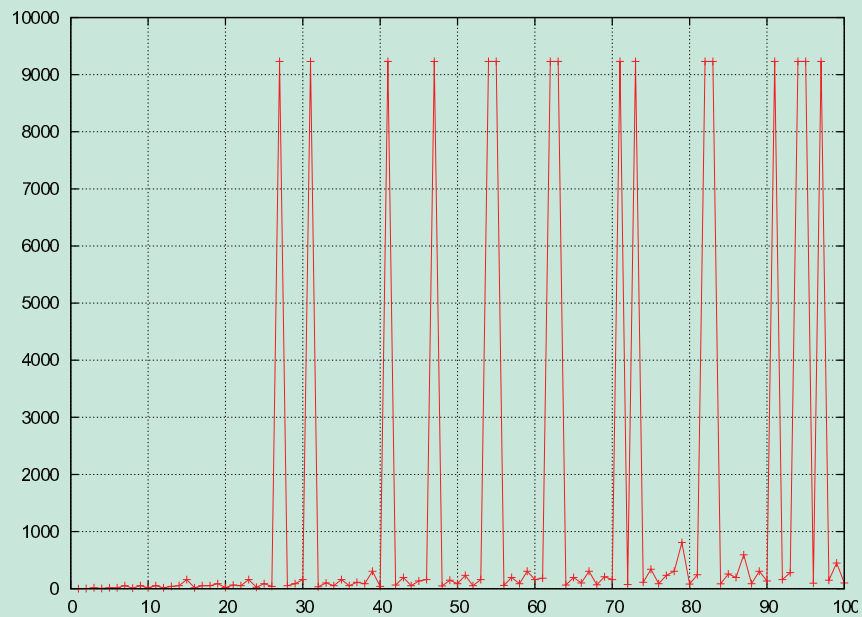
Ejemplo: (http://en.wikipedia.org/Collatz_conjecture) Sea la función entera

$$F(n) = \begin{cases} 3n + 1 & \text{si } n \text{ es impar,} \\ n/2 & \text{si } n \text{ es par.} \end{cases}$$

La sucesión S_n está formada por los números naturales $x_0 = n, x_1 = F(x_0), \dots, x_n = F(x_{n-1}), \dots$, hasta que se alcance un término de valor unidad, en cuyo momento la serie se considera terminada. El cardinal de S_n es el número de términos de la serie, y su cota es el valor más alto que alcanza un término cualquiera. Dibuja los términos de S_{27} . Calcula y dibuja las cotas y cardinales de las series $S_1 \dots S_{50}$.

```
1 function Sn = Serie3n1(n)
2 # Calcula la sucesion 3n+1 que comienza en n.
3   k = 1; Sn(k) = n;
4   while (Sn(k) > 1)
5     s = Sn(k);
6     if (rem(s,2) == 0)
7       s = s/2;
8     else
9       s = 3*s+1;
10    endif
11    k = k+1; Sn(k) = s;
12  endwhile
13 endfunction
14
```

```
15 plot(Serie3n1(27));
16 for n = 1 : 100
17     s = Serie3n1(n);
18     cota(n) = max(s);
19     cardinal(n) = length(s);
20 endfor
21 plot(cota);
22 plot(cardinal);
```



• Comparaciones y álgebra lógica:

Operadores de comparación:

==	igualdad	~= ó !=	desigualdad
>	mayor que	<	menor que
>=	mayor o igual que	<=	menor o igual que

Valores lógicos:

false ó 0	falso
true ó 1	cierto

Cualquier número no nulo equivale a cierto.

Operadores lógicos:

! ó ~	Negación (\neg)		Disyunción (o inclusivo, \cup , \vee)
&	Conjunción (y , \cap , \wedge)	xor (x,y)	O exclusivo

x&&y y **x||y** detienen la evaluación tan pronto como se puede establecer su valor.

Orden de precedencia:

() \longrightarrow ! ó ~ \longrightarrow & \longrightarrow |

Tablas de verdad:

x	y	~x	x y	x&y	xor (x,y)
t	t	f	t	t	f
t	f	f	t	f	t
f	t	t	t	f	t
f	f	t	f	f	f

- **Sólo ejemplos:** ¿Es un número primo o es divisible?

```
1  do
2      n = input('Ingresa un numero natural -> ');
3      ok = (n > 0) && (n == fix(n));
4      if (!ok)
5          disp('Sin trampas, por favor!')
6          disp(['El numero debe estar en el rango 1:', num2str(intmax)])
7      endif
8  until (ok)
9  maxdivisor = fix(sqrt(n));
10 ParecePrimo = true;
11 k = 1
12 while (k < maxdivisor & ParecePrimo)
13     k = k + 1;
14     ParecePrimo = (rem(n,k) != 0);
15 endwhile
16 if (ParecePrimo)
17     disp([num2str(n), ' es primo'])
18 else
19     disp([num2str(n), ' es divisible por ', num2str(k)])
20 endif
```

Sumamos una serie: $S = \sum_{k=1}^{20} \frac{3k^2 + 2k}{56 - k}$

Otra forma de sumar la misma serie:

```

1 S = 0
2 for k = 1:20
3     S = S + (3*k**2+2*k)/(56-k);
4 endfor
5 disp(S)

```

```

1 k = 1:20;
2 sk = (3.*k.**2.+2.*k)./(56.-k);
3 S = sum(sk)

```

La serie de McLaurin: $e^x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!} = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} + \dots$

```

1 function y = mclaurin(x, TOL)
2     if (nargin < 2) tol = 2*eps; else tol = TOL; endif
3     y = 1 + x; term = x; k = 1;
4     do
5         k = k + 1;
6         term = term .* x / k;
7         y = y + term;
8         until (max(max(abs(term))) <= tol)
9     endfunction
10 x = -3:0.1:3;
11 y = mclaurin(x);
12 plot(x,y)

```

Adivina mi número:

```
1 m = 100;
2 disp(["Piensa un entero entre 1 y ", num2str(m)])
3 menor = 1; mayor = 100; intento = 0;
4 do
5     intento = intento + 1;
6     p = fix((mayor+menor)/2);
7     do
8         s=input(["Dime si ", num2str(p), " es > < = que tu numero: "], "s");
9     until (s == ">" | s == "<" | s == "=")
10    if (s == "=")
11        disp(["Lo he adivinado en el intento ", num2str(intento)]);
12        exit()
13    elseif (s == ">")
14        mayor = p;
15    elseif (s == "<")
16        menor = p;
17    endif
18 until ((mayor-menor) <= 0)
19 disp("Has hecho trampa!")
```