

Ejercicio Numérico 1

Germán

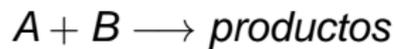
14 de mayo 2012

Cinética química

- Reacciones bimoleculares

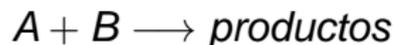
Cinética química

- Reacciones bimoleculares



Cinética química

- Reacciones bimoleculares

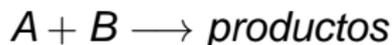


Tasa y coeficiente de reacción:

$$R_A = -\frac{\partial[A]}{\partial t} = -\frac{\partial[B]}{\partial t} \equiv k_{AB}[A][B]$$

Cinética química

- Reacciones bimoleculares



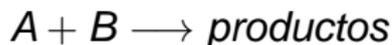
Tasa y coeficiente de reacción:

$$R_A = -\frac{\partial[A]}{\partial t} = -\frac{\partial[B]}{\partial t} \equiv k_{AB}[A][B]$$

- Reacciones trimoleculares

Cinética química

- Reacciones bimoleculares



Tasa y coeficiente de reacción:

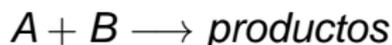
$$R_A = -\frac{\partial[A]}{\partial t} = -\frac{\partial[B]}{\partial t} \equiv k_{AB}[A][B]$$

- Reacciones trimoleculares



Cinética química

- Reacciones bimoleculares



Tasa y coeficiente de reacción:

$$R_A = -\frac{\partial[A]}{\partial t} = -\frac{\partial[B]}{\partial t} \equiv k_{AB}[A][B]$$

- Reacciones trimoleculares



Tasa y coeficiente de reacción:

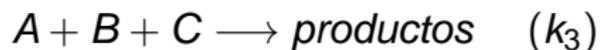
$$R_A = -\frac{\partial[A]}{\partial t} = -\frac{\partial[B]}{\partial t} = -\frac{\partial[C]}{\partial t} \equiv k_{ABC}[A][B][C]$$

Cinética Química

- Reacciones simultáneas

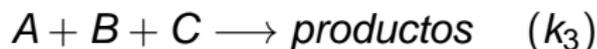
Cinética Química

- Reacciones simultáneas



Cinética Química

- Reacciones simultáneas

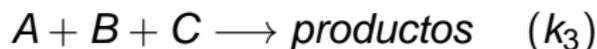


Tasa de reacción:

$$R_A = -\frac{\partial[A]}{\partial t} = k_2[A][B] + k_3[A][B][C]$$

Cinética Química

- Reacciones simultáneas



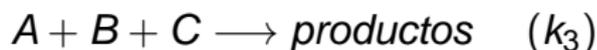
Tasa de reacción:

$$R_A = -\frac{\partial[A]}{\partial t} = k_2[A][B] + k_3[A][B][C]$$

- Un proceso que da producción de A

Cinética Química

- Reacciones simultáneas



Tasa de reacción:

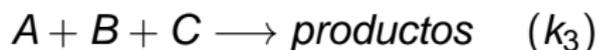
$$R_A = -\frac{\partial[A]}{\partial t} = k_2[A][B] + k_3[A][B][C]$$

- Un proceso que da producción de A



Cinética Química

- Reacciones simultáneas



Tasa de reacción:

$$R_A = -\frac{\partial[A]}{\partial t} = k_2[A][B] + k_3[A][B][C]$$

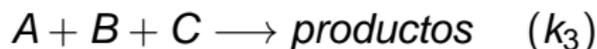
- Un proceso que da producción de A



$$R_A = -\frac{\partial[A]}{\partial t} = k_2[A][B] + k_3[A][B][C] - k_4[E][F]$$

Cinética Química

- Reacciones simultáneas



Tasa de reacción:

$$R_A = -\frac{\partial[A]}{\partial t} = k_2[A][B] + k_3[A][B][C]$$

- Un proceso que da producción de A

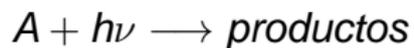


$$R_A = -\frac{\partial[A]}{\partial t} = k_2[A][B] + k_3[A][B][C] - k_4[E][F]$$

$$[A] = \frac{k_4[E][F]}{k_2[B] + k_3[C][D]}$$

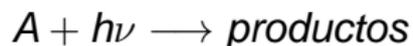
Fotodisociación

Energía aportada por fotones solares



Fotodisociación

Energía aportada por fotones solares

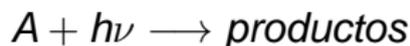


Evolución de la densidad de A :

$$\frac{\partial[A]}{\partial t} = -j_A[A] \longrightarrow [A] \propto \exp(-j_A t)$$

Fotodisociación

Energía aportada por fotones solares



Evolución de la densidad de A :

$$\frac{\partial[A]}{\partial t} = -j_A[A] \longrightarrow [A] \propto \exp(-j_A t)$$

$$j_A = \int_0^{\infty} \frac{\sigma_{A\nu} F_{\nu}^{\downarrow}}{h\nu} d\nu$$

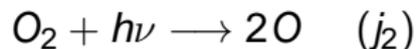
Esquema de Chapman

Chapman (1930) propone un esquema de producción de O_3 que sólo involucra reacciones de diferentes moléculas de oxígeno:

Esquema de Chapman

Chapman (1930) propone un esquema de producción de O_3 que sólo involucra reacciones de diferentes moléculas de oxígeno:

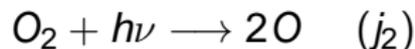
Fotodisociación de O_2 :



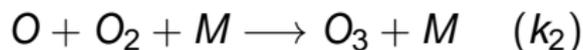
Esquema de Chapman

Chapman (1930) propone un esquema de producción de O_3 que sólo involucra reacciones de diferentes moléculas de oxígeno:

Fotodisociación de O_2 :



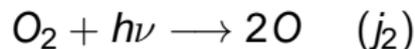
Reacción trimolecular:



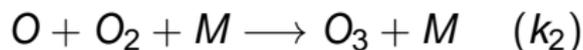
Esquema de Chapman

Chapman (1930) propone un esquema de producción de O_3 que sólo involucra reacciones de diferentes moléculas de oxígeno:

Fotodisociación de O_2 :



Reacción trimolecular:



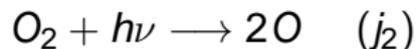
Fotodisociación de O_3 :



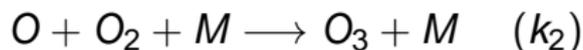
Esquema de Chapman

Chapman (1930) propone un esquema de producción de O_3 que sólo involucra reacciones de diferentes moléculas de oxígeno:

Fotodisociación de O_2 :



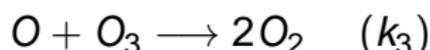
Reacción trimolecular:



Fotodisociación de O_3 :



Reacción bimolecular (lenta):



Esquema de Chapman

Evolución del ozono:

$$\frac{\partial[\text{O}_3]}{\partial t} = k_2[\text{O}][\text{O}_2][M] - j_3[\text{O}_3] - k_3[\text{O}][\text{O}_3]$$

Esquema de Chapman

Evolución del ozono:

$$\frac{\partial[\text{O}_3]}{\partial t} = k_2[\text{O}][\text{O}_2][M] - j_3[\text{O}_3] - k_3[\text{O}][\text{O}_3]$$

Evolución del oxígeno atómico:

$$\frac{\partial[\text{O}]}{\partial t} = 2j_2[\text{O}_2] + j_3[\text{O}_3] - k_2[\text{O}][\text{O}_2][M] - k_3[\text{O}][\text{O}_3]$$

Esquema de Chapman

Evolución del ozono:

$$\frac{\partial[\text{O}_3]}{\partial t} = k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] - j_3[\text{O}_3] - k_3[\text{O}][\text{O}_3]$$

Evolución del oxígeno atómico:

$$\frac{\partial[\text{O}]}{\partial t} = 2j_2[\text{O}_2] + j_3[\text{O}_3] - k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] - k_3[\text{O}][\text{O}_3]$$

Evolución del oxígeno molecular O_2 :

$$3[\text{O}_3] + 2[\text{O}_2] + [\text{O}] = \text{constante}$$

Esquema de Chapman

Proporciones de equilibrio:

$$j_3 \gg k_3[O] \implies \frac{[O]}{[O_3]} = \frac{j_3}{k_2[O_2][M]}$$

$$\frac{[O_3]}{[O_2]} = \left(\frac{j_2 k_2 [M]}{j_3 k_3} \right)^{1/2}$$

Esquema de Chapman

Proporciones de equilibrio:

$$j_3 \gg k_3[O] \implies \frac{[O]}{[O_3]} = \frac{j_3}{k_2[O_2][M]}$$

$$\frac{[O_3]}{[O_2]} = \left(\frac{j_2 k_2 [M]}{j_3 k_3} \right)^{1/2}$$

Tiempos característicos:

$$\frac{[O]}{[O_3]} \sim 10^2 \text{ s} \qquad \frac{[O_3]}{[O_2]} \sim 10^6 - 10^7 \text{ s}$$

Ciclos catalíticos

Son ciclos que provocan la destrucción de O_3

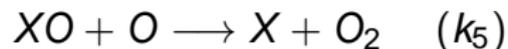
Ciclos catalíticos

Son ciclos que provocan la destrucción de O_3



Ciclos catalíticos

Son ciclos que provocan la destrucción de O_3



Catalizadores estratosféricos:



Resolución numérica de ODEs

Sistema a resolver

$$\frac{\partial y_1}{\partial t} = f_1(t, y_1, \dots, y_n)$$

$$\frac{\partial y_2}{\partial t} = f_2(t, y_1, \dots, y_n)$$

\vdots

$$\frac{\partial y_n}{\partial t} = f_n(t, y_1, \dots, y_n)$$

Con las condiciones iniciales

$$y_1(t=0) = y_1^0, \quad y_2(t=0) = y_2^0, \quad \dots \quad y_n(t=0) = y_n^0$$

Método de Euler

Supongamos que $[t_a, t_b]$ es el intervalo para el que buscamos las soluciones, dividimos el intervalo en M subintervalos

$$t_k = t_a + kh \quad k = 0, 1, \dots, M \quad h = \frac{t_b - t_a}{M}$$

Método de Euler

Supongamos que $[t_a, t_b]$ es el intervalo para el que buscamos las soluciones, dividimos el intervalo en M subintervalos

$$t_k = t_a + kh \quad k = 0, 1, \dots, M \quad h = \frac{t_b - t_a}{M}$$

Para un dado t_i , tendremos de acuerdo al teorema de Taylor un $c \in (t_i, t_{i+1})$ que satisface

$$y(t_{i+1}) = y(t_i) + y'(t_i)h + y''(c)\frac{h^2}{2}$$

Método de Euler

Supongamos que $[t_a, t_b]$ es el intervalo para el que buscamos las soluciones, dividimos el intervalo en M subintervalos

$$t_k = t_a + kh \quad k = 0, 1, \dots, M \quad h = \frac{t_b - t_a}{M}$$

Para un dado t_i , tendremos de acuerdo al teorema de Taylor un $c \in (t_i, t_{i+1})$ que satisface

$$y(t_{i+1}) = y(t_i) + y'(t_i)h + y''(c)\frac{h^2}{2}$$

Si el paso h es lo suficientemente pequeño puede despreciarse el término cuadrático

$$y(t_{i+1}) \approx y(t_i) + hf(t_i, y(t_i))$$

Método de Euler

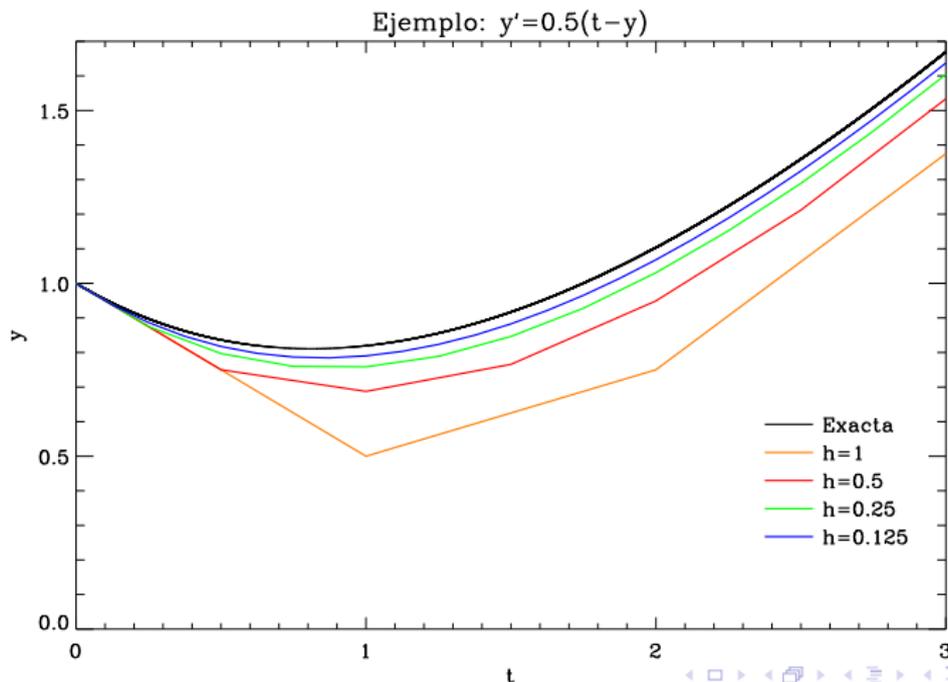
Para el caso del sistema de n ecuaciones tenemos

$$y_k(t_{i+1}) \approx y_k(t_i) + hf_k(t_i, y_1(t_i), \dots, y_n(t_i))$$

Método de Euler

Para el caso del sistema de n ecuaciones tenemos

$$y_k(t_{i+1}) \approx y_k(t_i) + hf_k(t_i, y_1(t_i), \dots, y_n(t_i))$$



Método de Euler

En este método en cada paso se desprecia un término

$$y''(c_k) \frac{h^2}{2}$$

Método de Euler

En este método en cada paso se desprecia un término

$$y''(c_k) \frac{h^2}{2}$$

El error acumulado después de M pasos sería

$$\sum_{k=1}^M y''(c_k) \frac{h^2}{2} \approx \frac{hM}{2} y''(c) h = \frac{(b-a)}{2} y''(c) h = \mathcal{O}(h)$$

Método de Euler

En este método en cada paso se desprecia un término

$$y''(c_k) \frac{h^2}{2}$$

El error acumulado después de M pasos sería

$$\sum_{k=1}^M y''(c_k) \frac{h^2}{2} \approx \frac{hM}{2} y''(c) h = \frac{(b-a)}{2} y''(c) h = \mathcal{O}(h)$$

El error global

$$E(y(b), h) = |y(b) - y_M| = \mathcal{O}(h)$$

Si queremos reducir los errores a la mitad debemos tomar un paso de la mitad del tamaño, $\frac{h}{2}$.

Métodos de Runge–Kutta

Son métodos para los cuales en el cálculo de y_{k+1} se usa $f(t, y)$ evaluada en un promedio de puntos intermedios en el intervalo $[t_k, t_{k+1}]$ y en el intervalo $[y_k, y_{k+1}]$

Métodos de Runge–Kutta

Son métodos para los cuales en el cálculo de y_{k+1} se usa $f(t, y)$ evaluada en un promedio de puntos intermedios en el intervalo $[t_k, t_{k+1}]$ y en el intervalo $[y_k, y_{k+1}]$

En general son de la forma

$$\begin{cases} \text{dado } y_0 \\ y_{k+1} = y_k + h \left(\sum_{i=1}^r \omega_i k_i \right) \end{cases}$$

$$\text{donde } k_i = f(t_k + c_i h, y_k + h \sum_{j=1}^{i-1} a_{ij} k_j), \quad c_1 = 0, \quad c_i \in [0, 1]$$

Runge–Kutta de cuarto orden

$$y_{k+1} = y_k + \frac{h}{6}(f_1 + 2f_2 + 2f_3 + f_4)$$

Runge–Kutta de cuarto orden

$$y_{k+1} = y_k + \frac{h}{6}(f_1 + 2f_2 + 2f_3 + f_4)$$

donde

$$\left\{ \begin{array}{l} f_1 = f(t_k, y_k) \\ f_2 = f(t_k + \frac{h}{2}, y_k + \frac{h}{2}f_1) \\ f_3 = f(t_k + \frac{h}{2}, y_k + \frac{h}{2}f_2) \\ f_4 = f(t_k + h, y_k + hf_3) \end{array} \right.$$

Runge–Kutta de cuarto orden

$$y_{k+1} = y_k + \frac{h}{6}(f_1 + 2f_2 + 2f_3 + f_4)$$

donde

$$\begin{cases} f_1 = f(t_k, y_k) \\ f_2 = f(t_k + \frac{h}{2}, y_k + \frac{h}{2}f_1) \\ f_3 = f(t_k + \frac{h}{2}, y_k + \frac{h}{2}f_2) \\ f_4 = f(t_k + h, y_k + hf_3) \end{cases}$$

El error global

$$E(y(b), h) = |y(b) - y_M| = \mathcal{O}(h^4)$$

Si el tamaño del paso se reduce a la mitad $\frac{h}{2}$ el error global disminuye un factor $\frac{1}{16}$.

Runge–Kutta de cuarto orden

Ejemplo en Matlab: Atractor de Lorenz

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \sigma(y - x)$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} = x(\rho - z) - y$$

$$\frac{\partial z}{\partial t} = xy - \beta z$$

Runge–Kutta de cuarto orden

Ejemplo en Matlab: Atractor de Lorenz

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \sigma(y - x)$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} = x(\rho - z) - y$$

$$\frac{\partial z}{\partial t} = xy - \beta z$$

Valores típicos de los parámetros

$$\beta = \frac{8}{3} \quad \sigma = 10 \quad \rho = 28$$

Runge–Kutta de cuarto orden

Ejemplo en Matlab: Atractor de Lorenz

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \sigma(y - x)$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} = x(\rho - z) - y$$

$$\frac{\partial z}{\partial t} = xy - \beta z$$

Valores típicos de los parámetros

$$\beta = \frac{8}{3} \quad \sigma = 10 \quad \rho = 28$$

<http://www.iafe.uba.ar/u/gcristiani/lorenz.zip>

Esquema de Chapman – Resultados

