

Resolución

Análisis Matemático I – Química General

Razón de Cambio – Cinética Química

Contexto

Carolina y Alejo son dos alumnos de primer año de ingeniería y están estudiando el contenido “Cinética Química”. Luego de la clase en la que Raquel, su profesora de Química, les explica la definición de cinética química (ciencia que estudia las velocidades de las reacciones químicas y los mecanismos mediante los que tienen lugar), ellos se preguntaron si este tema tenía alguna relación con las derivadas que estaban estudiando en otra asignatura. Haciendo memoria recordaron una definición que les había dado Marcelo, su profesor de Análisis Matemático I. Marcelo algunas clases atrás había dicho: “siempre que una función $y=f(x)$ tenga una interpretación específica en una de las ciencias, su derivada tendrá una interpretación específica como la razón o el ritmo de cambio (velocidades) de una variable respecto a otra.”

¿Tendrán alguna relación los contenidos Cinética Química y Razón de Cambio? Analicemos junto a Carolina y Alejo las dos experiencias que Raquel les propuso.

Experiencias

Experiencia I

Un reactor se llena y/o vacía de reactivo (A). En este caso no hay reacción química, el fenómeno es netamente físico.

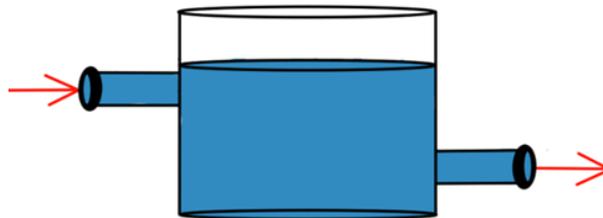


Figura 1. Representación de la Experiencia I

Experiencia II

En un reactor hay reactivo (A) y se produce una reacción química $A \rightarrow B$; es decir, los reactivos se transforman en productos (B) (¡ahora sí hay fenómeno químico!). No se consideran flujos de entrada y/o salida en el recipiente.

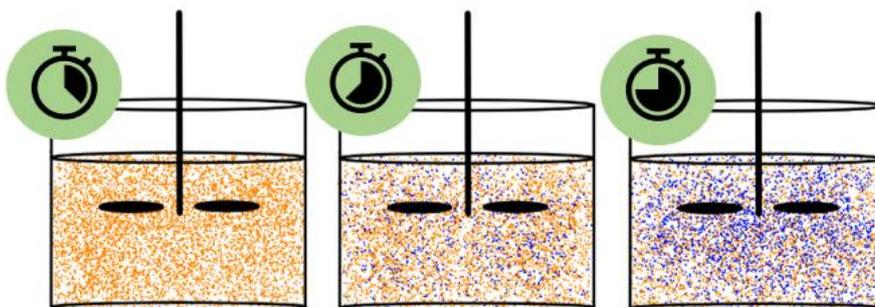


Figura 2. Representación de la Experiencia II

Incógnitas

A continuación, se responden las preguntas propuestas en la MUA.

Pregunta 1

Responde a lo que preguntan los siguientes incisos con tus palabras y también matemáticamente para cada una de las experiencias.

- a. ¿Varía el volumen del líquido dentro del recipiente en función del tiempo?

Experiencia I

Como se observa en la Figura 1, en esta experiencia hay flujos de entrada y de salida de reactivo. Esto indica que se produce una variación de volumen dentro del recipiente con el paso del tiempo.

Como se ha estudiado en Análisis Matemático I, la variación entre dos variables, en este caso volumen vs. tiempo, se puede interpretar como la razón de cambio entre ellas. Bajo la nomenclatura matemática correspondiente, se refiere a $\frac{dV}{dt}$, velocidad que para la Experiencia I es distinta de 0 ($\frac{dV}{dt} \neq 0$).

Experiencia II

En este caso no existen flujos de entrada y salida del reactor, por lo que la derivada del volumen con respecto al tiempo es cero; es decir, el volumen es siempre el mismo, no varía. Matemáticamente: $\frac{dV}{dt} = 0$.

- b. ¿Varían las concentraciones del reactivo A y del producto B en función del tiempo?

Experiencia I

En este caso la concentración del reactivo no varía debido a que no se produce reacción química.

La razón de cambio de la concentración del reactivo en función del tiempo matemáticamente es: $\frac{d[A]}{dt} = 0$.

Experiencia II

En esta experiencia sí existe variación de las concentraciones del reactivo (A) y del producto (B) en función del tiempo, debido a que hay un proceso químico. Matemáticamente $\frac{d[A]}{dt} \neq 0$, $\frac{d[B]}{dt} \neq 0$.

Pregunta 2

Suponiendo que el recipiente tiene forma cilíndrica:

- a. Escribe la fórmula del volumen del líquido dentro del recipiente.

La problemática indica que el reactor tiene forma cilíndrica, por lo que el volumen del contenido dentro del recipiente se calcula mediante la fórmula (1), donde V es el volumen, d es el diámetro del recipiente y h es la altura del fluido (véase Figura 3).

$$V(d, h) = \frac{\pi}{4} \cdot d^2 \cdot h \quad (1)$$

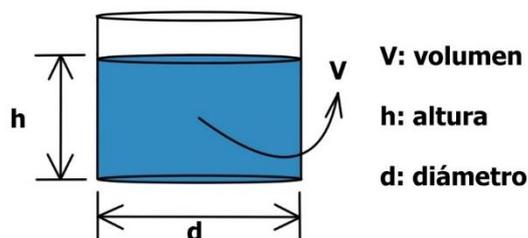


Figura 3. Variables involucradas en el cálculo del volumen de un cilindro.

- b. Halla la fórmula que muestra la razón de cambio del volumen del líquido en función del tiempo.

Puede observarse que volumen del fluido ya no será una función dependiente del diámetro del recipiente ($V(d, h)$), sino que sólo depende de la altura del fluido, debido a que el diámetro del reactor no varía (es constante), esto es: $V(h)$.

Para conocer la razón de cambio del volumen del fluido en función del tiempo ($\frac{dV}{dt}$), se derivará la fórmula (1). El término $\frac{\pi}{4} \cdot d^2$ es tratado como una constante, de esta forma se deriva la variable h , obteniéndose la ecuación (2).

$$\frac{dV}{dt} = \left(\frac{\pi}{4} \cdot d^2\right) \frac{d}{dt}(h) \quad (2)$$

Finalmente, la ecuación (3) representa la razón de cambio del volumen del fluido en función del tiempo.

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi}{4} d^2 \frac{dh}{dt} \quad (3)$$

Pregunta 3

Para un sistema $A \rightarrow B$:

- a. Escribe la expresión que representa la velocidad de reacción instantánea en función de la razón de cambio de la concentración del reactivo A y del producto B. Asuma un orden de reacción genérico n .

Para el caso de un sistema $A \rightarrow B$, la velocidad de reacción instantánea escrita en función de la razón de cambio de la concentración del reactivo ($\frac{d[A]}{dt}$) y del producto ($\frac{d[B]}{dt}$) en función del tiempo está dada por la ecuación (4), donde k es la constante de velocidad de una reacción, n es el orden de reacción con respecto al reactivo A, $[A]$ y $[B]$ son las concentraciones del reactivo A y del producto B, respectivamente.

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k[A]^n \quad (4)$$

Al comienzo de la reacción ($t=0$ minutos), la concentración del reactivo es máxima y la concentración del producto se asume que es nula. Al pasar el tiempo, la concentración del reactivo empieza a disminuir y la concentración del producto empieza a aumentar. Por este motivo, en la ecuación (4) la razón de cambio del reactivo $\frac{d[A]}{dt}$, que disminuye a través del tiempo, requiere una corrección de signo cuando se trata de calcular la velocidad de reacción, interpretada como una magnitud positiva.

b. Describe la ecuación que define la funcionalidad de k con la temperatura (ley de Arrhenius).

La ecuación (5) representa la ley de Arrhenius, donde E_a es la energía de activación de la reacción (en J/mol), R es la constante de los gases ideales (8,31 J/mol.K), T es la temperatura absoluta (K) y A es el factor constante que depende de la frecuencia de colisión.

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (5)$$

c. Asumiendo que la reacción es endotérmica, representa gráficamente el efecto del catalizador en la energía de activación del sistema.

Una reacción endotérmica indica que la diferencia entre la energía del producto y la energía del reactivo es igual al calor suministrado por los alrededores al sistema. En otras palabras, esto quiere decir que el sistema absorbe calor de los alrededores. A continuación, en la Figura 4 se representa el efecto del uso de catalizadores en la energía de activación del sistema para la **Experiencia II** ya que es en la que ocurre la reacción química. Puede observarse que en una reacción endotérmica se requiere cierta cantidad de energía de activación (E_a) para que ocurra la reacción, cantidad de energía que, si se utiliza un catalizador, disminuye a un valor de E_a' ($E_a' < E_a$).

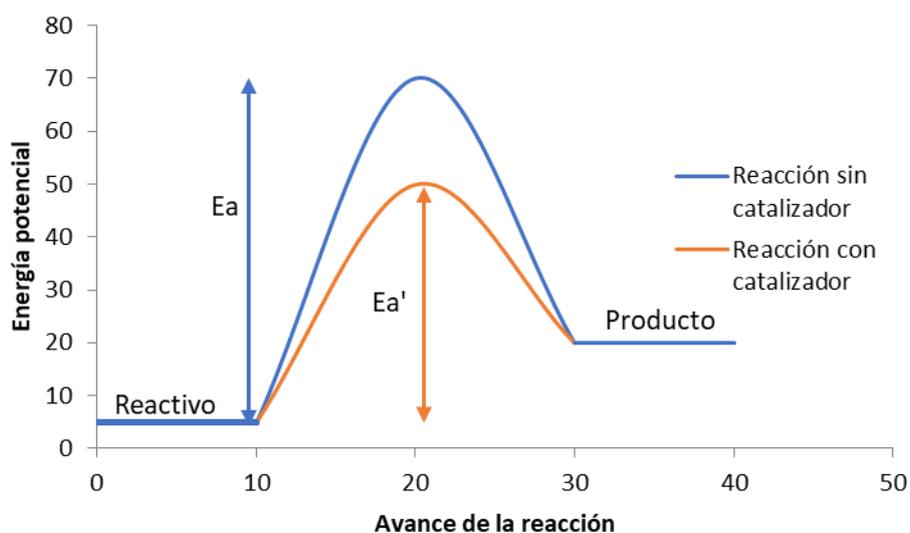


Figura 4. Efecto del uso de catalizadores en una reacción endotérmica

Pregunta 4

Considerando los siguientes datos experimentales:

Tiempo, t (min)	Concentración de A, $[A]$ (mol/l)	Concentración de B, $[B]$ (mol/l)
0	1	0
10	0,73	0,27
20	0,65	0,35
30	0,42	0,58
40	0,37	0,63
50	0,36	0,64
60	0,32	0,68

Tabla 1. Datos experimentales

a. Calcula la razón de cambio promedio y la velocidad media de reacción para el reactivo A y para el producto B por intervalos de 10 minutos. Interpretar los resultados obtenidos.

Para calcular la razón de cambio promedio del reactivo y del producto se hará uso de la ecuación (6) y (7), respectivamente. Esta ecuación es presentada en la página 1 del Complemento Teórico (ecuación denominada *razón de cambio promedio*).

$$\text{razón de cambio promedio}_A = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1} \quad (6)$$

$$\text{razón de cambio promedio}_B = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{[B]_2 - [B]_1}{t_2 - t_1} \quad (7)$$

Razón de cambio promedio del reactivo (A) $\left[\frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{min}}\right]$	Razón de cambio promedio del producto (B) $\left[\frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{min}}\right]$
$\frac{(1 - 0,73)[\text{mol/l}]}{(0 - 10)[\text{min}]} = -2,67 \times 10^{-2}$	$\frac{(0,27 - 0,00)[\text{mol/l}]}{(0 - 10)[\text{min}]} = 2,67 \times 10^{-2}$
$\frac{(0,65 - 0,73)[\text{mol/l}]}{(20 - 10)[\text{min}]} = -7,89 \times 10^{-2}$	$\frac{(0,35 - 0,27)[\text{mol/l}]}{(20 - 10)[\text{min}]} = 7,89 \times 10^{-2}$
$\frac{(0,42 - 0,65)[\text{mol/l}]}{(30 - 20)[\text{min}]} = -2,31 \times 10^{-2}$	$\frac{(0,58 - 0,35)[\text{mol/l}]}{(30 - 20)[\text{min}]} = 2,31 \times 10^{-2}$
$\frac{(0,37 - 0,42)[\text{mol/l}]}{(40 - 30)[\text{min}]} = -4,99 \times 10^{-3}$	$\frac{(0,63 - 0,58)[\text{mol/l}]}{(40 - 30)[\text{min}]} = 4,99 \times 10^{-3}$
$\frac{(0,36 - 0,37)[\text{mol/l}]}{(50 - 40)[\text{min}]} = -1,12 \times 10^{-3}$	$\frac{(0,64 - 0,63)[\text{mol/l}]}{(50 - 40)[\text{min}]} = 1,12 \times 10^{-3}$
$\frac{(0,32 - 0,36)[\text{mol/l}]}{(60 - 50)[\text{min}]} = -3,91 \times 10^{-3}$	$\frac{(0,68 - 0,63)[\text{mol/l}]}{(60 - 50)[\text{min}]} = 3,91 \times 10^{-3}$

Tabla 2. Resultados del cálculo de la razón de cambio promedio

Tanto la razón de cambio promedio del reactivo (A) como del producto (B) son iguales en valor absoluto. Esto se debe a que en la medida en que disminuye la concentración del reactivo A, incrementa la concentración del producto B.

La velocidad con la que ocurre la reacción es una magnitud positiva, que está relacionada con el cambio de la concentración con respecto al tiempo (véase página 4 del Complemento Teórico). Las ecuaciones utilizadas para calcular la velocidad media de reacción son las ecuaciones (8) y (9).

$$velocidad\ media = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1} \quad (8)$$

$$velocidad\ media = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{[B]_2 - [B]_1}{t_2 - t_1} \quad (9)$$

Velocidad media en función del reactivo (A) $\left[\frac{mol}{l \cdot min}\right]$	Velocidad media en función del producto (B) $\left[\frac{mol}{l \cdot min}\right]$
$-\frac{(1 - 0,73)[mol/l]}{(0 - 10)[min]} = 2,67 \times 10^{-2}$	$\frac{(0,27 - 0,00)[mol/l]}{(0 - 10)[min]} = 2,67 \times 10^{-2}$
$-\frac{(0,65 - 0,73)[mol/l]}{(20 - 10)[min]} = 7,89 \times 10^{-2}$	$\frac{(0,35 - 0,27)[mol/l]}{(20 - 10)[min]} = 7,89 \times 10^{-2}$
$-\frac{(0,42 - 0,65)[mol/l]}{(30 - 20)[min]} = 2,31 \times 10^{-2}$	$\frac{(0,58 - 0,35)[mol/l]}{(30 - 20)[min]} = 2,31 \times 10^{-2}$
$-\frac{(0,37 - 0,42)[mol/l]}{(40 - 30)[min]} = 4,99 \times 10^{-3}$	$\frac{(0,63 - 0,58)[mol/l]}{(40 - 30)[min]} = 4,99 \times 10^{-3}$
$-\frac{(0,36 - 0,37)[mol/l]}{(50 - 40)[min]} = 1,12 \times 10^{-3}$	$\frac{(0,64 - 0,63)[mol/l]}{(50 - 40)[min]} = 1,12 \times 10^{-3}$
$-\frac{(0,32 - 0,36)[mol/l]}{(60 - 50)[min]} = 3,91 \times 10^{-3}$	$\frac{(0,68 - 0,63)[mol/l]}{(60 - 50)[min]} = 3,91 \times 10^{-3}$

Tabla 3. Resultados del cálculo de la velocidad media

Interpretación: la razón de cambio promedio es la pendiente de la recta secante que pasa por dos puntos. Para el reactivo las pendientes son negativas lo que también se puede interpretar como que la concentración del reactivo está disminuyendo al paso del tiempo. Para el producto las pendientes son positivas lo que también se puede interpretar como que la concentración del producto está aumentando al paso del tiempo. En cambio, la velocidad media representa una magnitud física, la cual siempre es positiva.

b. ¿Cuál es la diferencia entre la razón de cambio promedio calculada en el inciso 4.a y la razón de cambio instantánea definida en el ejercicio 3.a?

La velocidad media es el desplazamiento dividido por el tiempo empleado, en cambio, la velocidad instantánea es el límite de la velocidad media entre un intervalo de tiempo muy pequeño. Por ejemplo: si la velocidad instantánea no varía de un instante a otro será igual a la velocidad media. La interpretación es que la razón de cambio promedio es la pendiente de la recta secante que pasa por puntos de la curva concentración vs tiempo, mientras que la razón de cambio instantánea es la pendiente de la recta tangente a un punto de la mencionada curva.

Pregunta 5

a. Representa en una gráfica los datos de concentración de reactivo y producto versus tiempo reportados en la Tabla 1.

En la Figura 5 se representan los pares concentración de reactivo (color azul), y producto (color naranja), versus tiempo, en un sistema de ejes coordenados donde el eje de abscisas representa el tiempo (min), y el eje de ordenadas representa la concentración (mol/l).

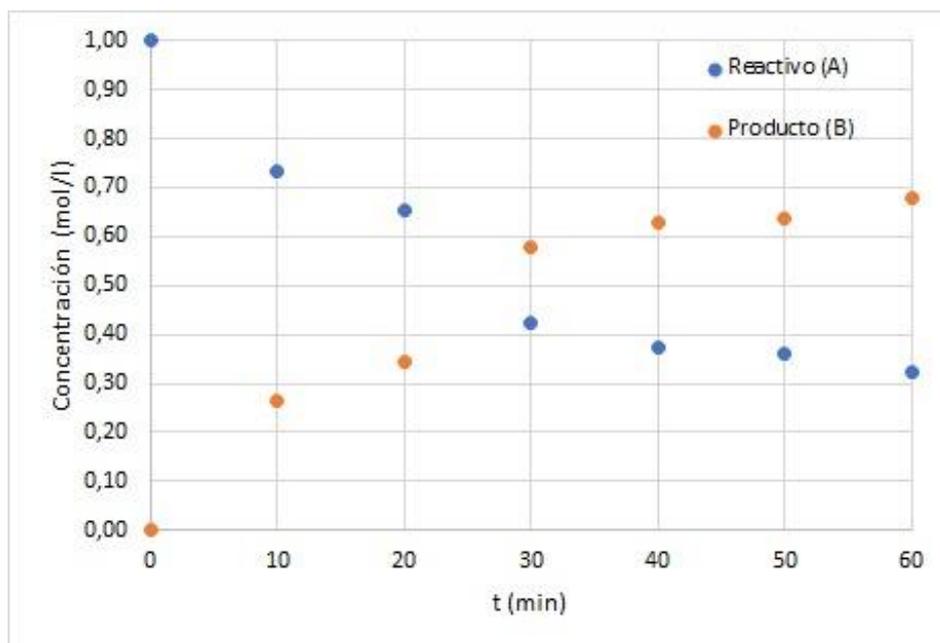


Figura 5. Gráficas de tiempo vs concentración de reactivo y producto

b. En la gráfica anterior, representa las funciones integradas de la ley de velocidad para órdenes de reacción cero, uno y dos, considerando el dato de concentración inicial del reactivo A ($[A]_0$) reportado en la Tabla 1 y un valor de la constante de velocidad (k) igual a $4,02 \times 10^{-2}$ [unidades: mol/l.min, para orden $n=0$; 1/min, para orden $n=1$; l/mol.min, para orden $n=2$].

Para calcular en forma teórica la velocidad de reacción para los órdenes cero, uno y dos, se hará uso de las ecuaciones (10), (11) y (12), respectivamente. Estas funciones integradas fueron desarrolladas en las páginas 6-10 del Complemento Teórico.

$$\text{Fórmula reacción de orden cero (n=0)} \quad [A]_t = -kt + [A]_0 \quad (10)$$

$$\text{Fórmula reacción de primer orden (n=1)} \quad [A]_t = \frac{[A]_0}{e^{kt}} \quad (11)$$

$$\text{Fórmula reacción de segundo orden (n=2)} \quad [A]_t = \frac{[A]_0}{kt[A]_0 + 1} \quad (12)$$

A continuación, en la Tabla 4 se presentan los valores de concentración del reactivo A de forma teórica para los órdenes de reacción cero, uno y dos, asumiendo un valor de la constante de velocidad (k) igual a $4,02 \times 10^{-2}$ [unidades: mol/l.min, para orden $n=0$; 1/min, para orden $n=1$; l/mol.min, para orden $n=2$].

Tiempo t (min)	Datos experimentales		Datos teóricos		
	Concentración de A $[A]_t$ (mol/l)	Concentración de A $n=0$	Concentración de A $n=1$	Concentración de A $n=2$	Concentración de A $n=2$
0	1	1	1	1	1
10	0,73	0,60	0,67	0,71	0,71
20	0,65	0,20	0,45	0,55	0,55
30	0,42	-0,21	0,30	0,45	0,45
40	0,37	-0,61	0,20	0,38	0,38
50	0,36	-1,01	0,13	0,33	0,33
60	0,32	-1,41	0,09	0,29	0,29

Tabla 4. Cálculo de la concentración del reactivo en forma teórica para distintos órdenes de reacción

c. ¿Cuál de estas funciones (orden de reacción) representa en mejor medida los datos experimentales?

Analizando los valores teóricos reportados en la Tabla 4, se evidencia un mejor ajuste a partir de los resultados obtenidos usando la ecuación (12) para reacciones de orden dos ($n=2$). En la Figura 6 se comparan las curvas obtenidas. Puede observarse que la curva amarilla (reacción de orden dos) es la que mejor ajusta los datos obtenidos de manera experimental (puntos de color azul).

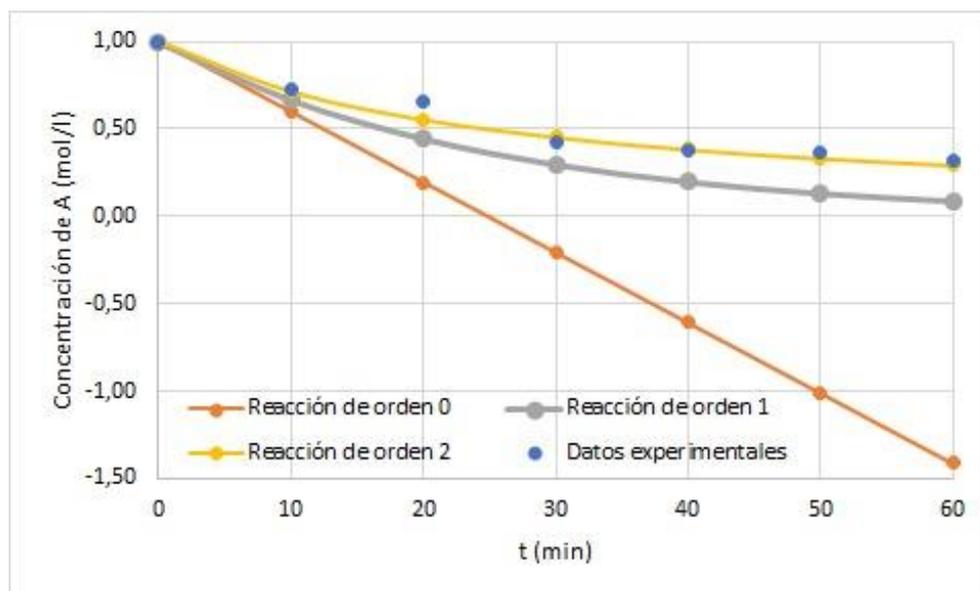


Figura 6. Curvas de concentración teórica del reactivo A para diferentes órdenes de reacción