

Cinética de reacciones químicas a través de observables

Fernández Sánchez Lilia^{1*}, Corral López Elpidio², Soto Téllez María de la Luz²,
Hernández Martínez Leonardo², Estrada Guerrero José María Daniel²

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Área de Química Aplicada. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

²Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: lfs@correo.azc.uam.mx

Recibido:

22/Mayo/2016

Aceptado:

31/Julio/2016

Palabras clave

Observables, cinética, estadística

Keywords

Observable, kinetic, statistical

RESUMEN

El concepto de observable en la cinética química es un tema poco abordado en los cursos y textos del tema. Este artículo muestra ejemplos en donde la velocidad de reacción se monitorea a través de métodos indirectos de medir la concentración en el tiempo. Consiste en medir el valor de una propiedad física llamada observable que es proporcional a la concentración de alguno de los reactantes o productos. Esta propiedad puede ser tratada con métodos estadísticos no aplicados en los textos de cinética por lo que será un procedimiento alternativo al tradicional, en donde los datos se aplican directamente al método cinético requerido. El tratamiento cinético con observables y ajustes estadísticos desarrollan competencias para el tratamiento de datos y uso de métodos fisicoquímicos indirectos.

ABSTRACT

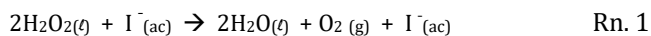
The concept of observable in chemical kinetics is a subject rarely addressed in the courses and texts the subject. This article shows examples where the reaction rate is monitored through indirect methods of measuring the concentration in time. It consists in measuring the value of a physical property called observable which is proportional to the concentration of any of the reactants or products. This property can be treated with statistical methods are not applied kinetic texts so it will be an alternative to the traditional procedure, where data are applied directly to the required rate method. The kinetic treatment with observable and statistical adjustments, develop skills for data processing and use of indirect physicochemical methods.

Introducción

La cinética química estudia la velocidad o rapidez con la que ocurre una reacción (Laidler y Meiser, 1997; Chang, 2002; Brown *et al.*, 1998; Ball, 2004). La velocidad r es la variación de una propiedad del sistema de reacción que cambia con el tiempo $r = \Delta x / \Delta t$, donde x es la propiedad del sistema (concentración, cantidad de moles, presión, conductividad, absorbancia, etc.).

El método químico directo de medir la concentración consiste en realizar titulaciones en reacciones lentas. Los métodos físicos son generalmente más exactos y menos laboriosos que los químicos. En ellos se suele medir una propiedad física del sistema reactivo en función del tiempo que es directamente proporcional a la concentración llamada observable (Harris, 1973) y designada en términos generales como λ . Esto permite seguir la reacción continuamente según se va produciendo.

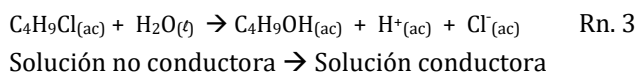
Las reacciones 1 tiene lugar en fase gaseosa con un cambio en el número total de moles puede seguirse midiendo la presión P del gas o el volumen V



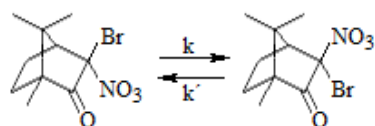
Las reacciones que presentan color en un reactivo o producto pueden seguirse espectrofotométricamente, el observable es la absorbancia A . Reacción 2



Medir la conductividad de una reacción también es un método indirecto para evaluar la concentración, siendo la conductividad el observable. Reacción 3



La rotación óptica α en compuestos ópticamente activos, es un observable, que puede emplearse en la ecuación de velocidad integrada para dar seguimiento a la cinética. Reacción 4



Rn. 4

Mutarrotación del \uparrow -bromonitroalcanfor

El tratamiento matemático considerado en la literatura (Harris, 1973; Barceló & Solís, 2010) tiene la condición de poner las expresiones de concentración en términos

de observables λ en forma de cociente para eliminar los factores de proporcionalidad. En este artículo se derivan las ecuaciones de velocidad en términos de observables relacionando la gráfica de la curva de concentración molar en función del tiempo con la gráfica de observable en función del tiempo Figura 1 y Figura 2.

En la figura 1 por correlación se observa que la concentración inicial de A (CA_0) es proporcional a la diferencia del valor del observable al inicio de la reacción ($\lambda_{A,0}$), y en el tiempo infinito cuando la reacción ya no avanza ($\lambda_{A,\infty}$). En la Ecuación 1 se muestra la equivalencia para el consumo del reactivo A. De la misma Figura se observa que la concentración de A en el tiempo (CA_t o CA) es proporcional a la diferencia entre el observable en el tiempo ($\lambda_{A,t}$) y el observable en el tiempo infinito ($\lambda_{A,\infty}$). En la Figura 2 y Ecuación 2 se muestra la equivalencia para el consumo de A.

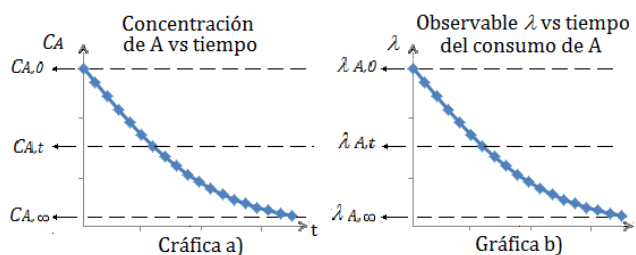


Figura 1. Gráfica a) Concentración del reactivo A en el tiempo. Gráfica b) Concentración del reactivo A en el tiempo en términos del observable λ . CA .

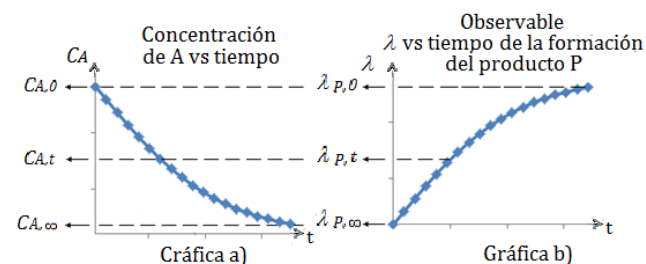


Figura 2. Gráfica a) Concentración del reactivo A en el tiempo. Gráfica b) Concentración del producto A en el tiempo en términos del observable λ .

$$CA_0 \propto \lambda_{A,0} - \lambda_{A,\infty} \quad \text{Ec. 1}$$

$$CA_t = CA \propto \lambda_{A,t} - \lambda_{A,\infty} \quad \text{Ec. 2}$$

En las Ecuaciones 3 y 4 se muestra la equivalencia entre la concentración de A en el tiempo cero y en el tiempo t para el producto P en función de observables.

$$CA_0 \propto \lambda_{P,\infty} - \lambda_{P,0} \quad \text{Ec. 3}$$

$$CA_t = CA \propto \lambda_{P,\infty} - \lambda_{P,t} \quad \text{Ec. 4}$$

La figura 3 muestra las gráficas a) y b) que relacionan a la conversión X del reactivo A y su relación con su

observable λ en una reacción bidireccional o reversible, cuya conversión final está en equilibrio dinámico X_e .

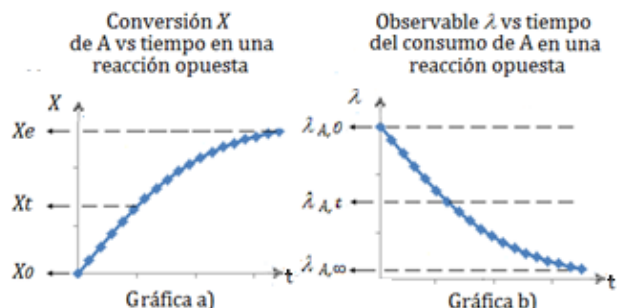


Figura 3. Gráfica a) Concentración del reactivo A en términos de la conversión X . Gráfica b) Conversión del producto A en el tiempo en términos del observable λ , para una reacción opuesta o bidireccional.

La Ecuación 5 muestra la relación entre la conversión X del reactivo A, a cualquier tiempo y el observable. La Ecuación 6 muestra la relación entre la conversión en el equilibrio X_e y el observable.

$$X \propto \lambda_{A,0} - \lambda_{A,t} \quad \text{Ec. 5}$$

$$X_e \propto \lambda_{A,0} - \lambda_{A,e} \quad \text{Ec. 6}$$

Tabla 1. Ecuaciones de velocidad para la reacción $A \rightarrow P$ o $A \leftrightarrow P$, en términos de la concentración y en términos del observable del reactivo A o del producto P

Tabla 1. Ecuaciones de velocidad para la reacción $A \rightarrow P$ o $A \leftrightarrow P$, en términos de la concentración y en términos del observable del reactivo A o del producto P.

Orden	Ecuación de velocidad integrada en función de:		
	La concentración A o conversión X	Del observable del reactivo A	Del observable del producto P
Uno	$\ln(CA/CA_0) = -kt$	$\ln[(\lambda_{A,0} - \lambda_{A,\infty}) / (\lambda_{A,t} - \lambda_{A,\infty})] = kt$	$\ln[(\lambda_{P,0} - \lambda_{P,\infty}) / (\lambda_{P,t} - \lambda_{P,\infty})] = kt$
Uno reversible	$\ln[Xe / (Xe - X)] = (k CA_0 / Xe) t$	$\ln[(\lambda_{A,0} - \lambda_{A,e}) / (\lambda_{A,t} - \lambda_{A,e})] = (k CA_0 / Xe) t$	$\ln[(\lambda_{A,e} - \lambda_{A,0}) / (\lambda_{A,t} - \lambda_{A,0})] = (k CA_0 / Xe) t$
Dos	$(CA_0 - CA) / CA = CA_0 kt$	$(\lambda_{A,0} - \lambda_{A,t}) / (\lambda_{A,t} - \lambda_{A,\infty}) = CA_0 kt$	$(\lambda_{P,t} - \lambda_{P,0}) / (\lambda_{P,t} - \lambda_{P,\infty}) = CA_0 kt$

$$*Xe - X = \lambda_{A,t} - \lambda_{A,e} \quad Xe =$$

La ecuación de velocidad para cualquier reacción química debe determinarse de forma experimental lo que lleva a errores inherentes a la experimentación: por el método empleado, el instrumento y el observador. La aplicación de un ajuste estadístico en observables, como se ha reportado en otros artículos sobre la pertinencia de ajustar datos experimentales (Fernández et al., 2015)

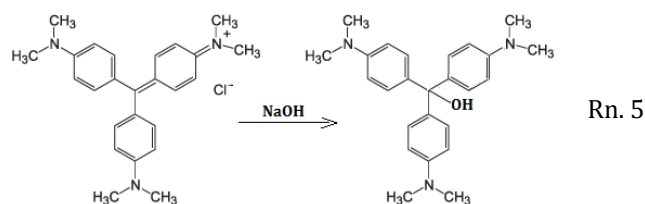
tiene como objetivo obtener resultados más cercanos a los esperados.

Metodología

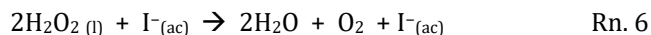
Los datos del observable y tiempo que se reportan para las siguientes reacciones

A) Mutarrotación del π -bromonitroalcanfor llevada a cabo en cloroformo a 14°C. Reacción 4

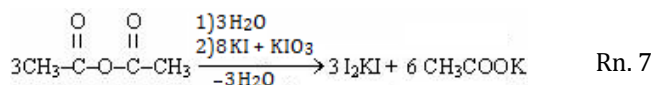
B) Cinética de una reacción química seguida colorimétricamente para verificar un mecanismo de reacción. Hidroxilación del cristal violeta CV. Reacción 5



C) Cinética de una reacción catalizada de agua oxigenada H_2O_2 . Reacción 6



D) Cinética de una reacción de pseudoprimer orden seguida por el método colorimétrico. Reacción 7



Los valores para: A) se obtuvieron de la literatura (Chang, 2002) Tabla 2. Para B) Tabla 4, C) Tabla 5 y D) Tabla 8, se tomaron de los resultados de los alumnos del Laboratorio de Cinética y Catálisis del "Manual de Prácticas de Cinética y Catálisis" (Ávila et al., 2012).

Resultados y discusión

A) La Tabla 2 presenta los datos de rotación óptica α y tiempo de la mutarrotación del π -bromonitroalcanfor.

Tabla 2. Datos de tiempo y ángulo de rotación óptica α de una reacción bidireccional. Mutarrotación del π -bromoalcanfor.

Tiempo [horas]	Rotación óptica α [grados]
En el tiempo cero α_0	189
3	169
5	156
7	146
24	84.5
72	37.3
En el equilibrio α_e	31.3

La mutarrotación es un ejemplo de reacción bidireccional de orden 1 en ambos sentidos ($A \leftrightarrow B$). Se sigue polarimétricamente por el cambio de los ángulos de rotación óptica α .

Aplicando los datos a la ecuación de velocidad integrada en términos del observable α para la cinética bidireccional Ecuación 7, se obtiene el valor de la constante K ($k+k'$) con un coeficiente de correlación de 1. Tabla 3.

$$\ln[(\alpha_0 - \alpha_e)/(\alpha_t - \alpha_e)] = Kt \quad \text{Ec. 7}$$

Tabla 3. Ecuación de velocidad integrada 7 en términos del observable α , el valor de K y el coeficiente de regresión.

Ecuación de regresión lineal de la velocidad integrada Ec. 7	$K = k + k'$	Coefficiente de regresión R^2
$y = 0.0454t + 0.0015$	0.0454	1

La figura 3 muestra el gráfico que ajusta la Ecuación 7

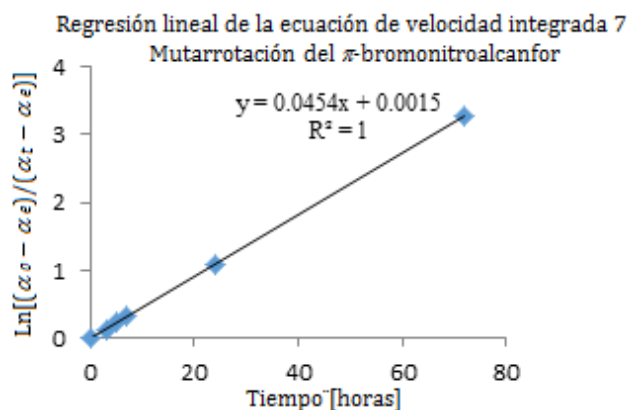


Figura 3. Recta ajustada de la cinética seguida con observable α de la mutarrotación del π bromonitroalcanfor.

B) La Tabla 4 presenta los datos de absorbancia y tiempo de la hidroxilación del CV con la base NaOH

TABLA 4 $C_{CV} = 5 \times 10^{-4} M$, $C_B = 2.5 M$

CORRIDA 1, CV + 1 gota de base			CORRIDA 2, CV + 2 gota de base		
Tiempo (min)	Abs	Pend. inicial	Tiempo (min)	Abs	Pend. inicial
0	2,492	m°_1	0	2,504	m°_2
4	2,084	-0,102	4	1,696	-0,202
8	1,782		8	1,148	
12	1,52		12	0,760	
16	1,205		16	0,511	
20	1,076		20	0,358	
24	0,923		24	0,264	
28	0,872		28	0,208	

En la Figura 4 se muestra el gráfico de absorbancia vs tiempo de la disminución del color del CV cuando 2.5 mL van reaccionando con la base NaOH (1 y 2 gotas).

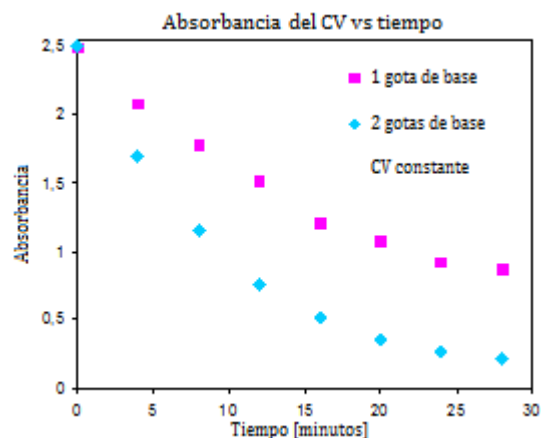


Figura 4. Variación de la absorbancia del CV cuando reacciona con NaOH. En rosa con 1 gota de base, en azul con 2 gotas.

Se observa que al duplicar la concentración de la base C_B , se duplica la pendiente inicial m^0 (cambio de absorbancia/tiempo), así que la base interviene en la reacción con un orden parcial de 1. El orden global de la reacción es de orden 2. La ecuación de velocidad de la hidroxilación del CV es la Ecuación 8 confirmando la cinética concertada con intermediario tetraedral.

$$\text{Velocidad} = kC_{CV}C_B \quad \text{Ec. 8}$$

C) La Tabla 5 muestra los datos de cambio de presión en el tiempo de la descomposición catalizada del H_2O_2 .

Tabla 5. presión en el tiempo de la descomposición catalizada del H_2O_2 .

Tiempo [s]	P [mm Hg]
0	585.00
95	588.76
190	591.76
285	597.62
80	601.53
475	606.04
570	609.04
665	612.80
760	615.80
855	618.81
950	621.06
1045	624.07
1140	624.82
1235	626.32
1330	628.57
1425	629.32
1520	630.83
1615	631.58
1710	632.33

En la figura 5 se muestra el gráfico de la presión y el tiempo de la descomposición catalítica del H_2O_2 ajustada con el método estadístico de Regresión Logística (Fernández et al., 2015).

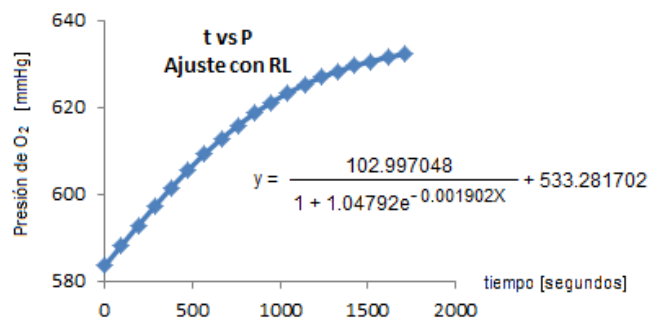


Figura 5. Curva presión de oxígeno vs tiempo de la reacción $2H_2O_2(\ell) + I^-(ac) \rightarrow 2H_2O(\ell) + O_2(g)$ ajustada con el método de Regresión Logística RL.

En la Tabla 6 se calcula el LN de las presiones ajustadas (leídas de la Figura 5 o calculadas con la ecuación de RL) para una cinética de orden 1 con observable.

Tabla 6. LN de las presiones ajustadas.

Tiempo [s]	Presión de O_2 ajustada P [mmHg] $y = \frac{102.997048}{1 + 1.04792e^{-0.001902x}} + 533.281702$	$LN \frac{P_f - P_0}{P_f - P}$
285	597.28	0.3305
380	601.55	0.4608
475	605.58	0.6014
570	609.33	0.7527
665	612.77	0.9151
760	615.88	1.0892
855	618.68	1.2763
950	621.16	1.4781

$$P_0 = 583.58 \text{ mm Hg} \quad P_f = 632.27 \text{ mm Hg}$$

La Tabla 7 muestra el cálculo de la constante de velocidad k a través del observable presión del oxígeno de la descomposición del H_2O_2 catalizada con yoduro, por el método integral y los datos de presión de la curva P y T ajustada con la regresión logística y la calculadora científica Texas Voyage™ 200 (Fernández & González, 2015; Texas instruments, 2004) Figura 5.

Tabla 7. LN de las presiones ajustadas.

Ecuación ajustada $LN \frac{P_f - P_0}{P_f - P}$ vs. t	k [s ⁻¹]
$y = 0.0017x - 0.2$ $R^2 = 0.9949$	0.0017

D) La Tabla 8 muestra los datos de absorbancia y tiempo de la reacción de hidrólisis de una gota de anhídrido acético disuelto en una celda del espectrofotómetro Genesys en 2.5 mL de H_2O_2 un pequeño cristal de yoduro y otro de peryodato, reacción de pseudoprimer orden. Se sigue la absorbancia del I_2KI

Tabla 8. Datos de absorbancia y tiempo de la hidrólisis de una gota de anhídrido acético, y un cristal de I^- y otro de IO_3^- Serie 2 rosa en la Figura 6.

Tiempo [seg]	Absorbancia [A_t]
0	0,000
90	0,206
180	0,560
270	0,925
360	1,230
450	1,440
540	1,560
630	1,660
720	1,720
810	1,760
900	1,800
960	1,850
990	1,850
1,080	1,850 A_f

En la figura 6 se observan graficados en puntos negros los datos de absorbancia A y tiempo t de la reacción de hidrólisis del anhídrido acético, reacción de pseudoprimer orden, alcanzando el equilibrio demasiado rápido. En puntos rosas la cinética con una gota de anhídrido, un cristal de yodo y otro de yodato, la reacción se hace lo suficientemente lenta para aplicar el método integral de primer orden con la absorbancia del triyoduro formado I_3^- (I_2KI) como observable.

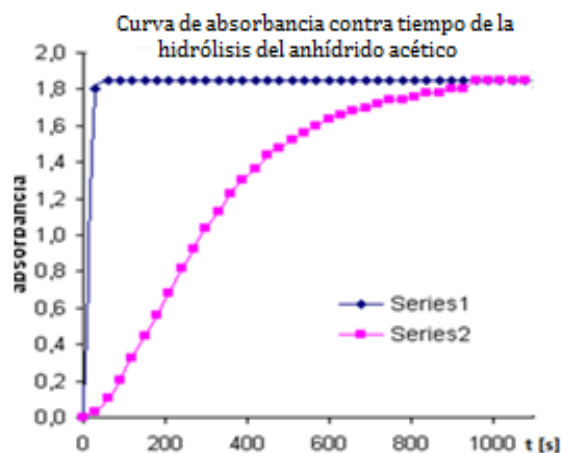


Figura 6. Absorbancia A del I_3^- formado en la hidrólisis del anhídrido acético. Reacción de pseudoprimer orden.

En la figura 7 se muestra la curva ajustada linealmente $\text{LN} [A_f / (A_f - A_t)]$ contra el tiempo de reacción (cinética de pseudo primer orden).

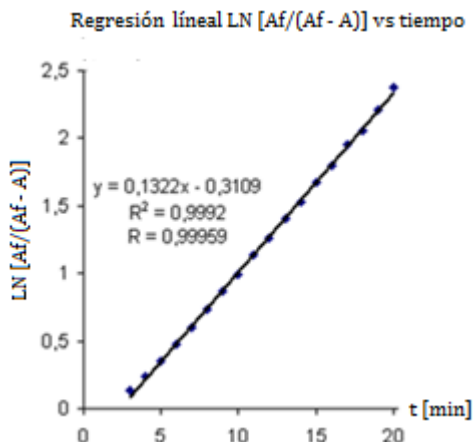


Figura 7. El coeficiente de correlación de 0.99959 del ajuste logaritmo natural LN de la absorción final A_f y la diferencia absorción final A_f menos la absorción en el tiempo A_t contra el respectivo tiempo, confirma la cinética de pseudoprimer orden.

Conclusiones

En este artículo se rescata el concepto de observable con ejemplos de reacciones que se monitorean con la rotación óptica, la absorción y la presión que son métodos indirectos de medir el cambio de concentración en el tiempo de reactivos o productos.

El uso de observables implica un instrumento que bien calibrado evita el error humano en la medición de la concentración, la cual es más exacta

La cinética se monitorea con mayor agilidad

Se evita el lavado de gran cantidad de material de vidrio

Las cinéticas son más limpias

Se evita el paso del cálculo de concentración a partir de su relación con la concentración por lo que hay ahorro de tiempo

El ajuste de las curvas de concentración con métodos estadísticos (no aplicados en los textos de cinética) mejoran el ajuste de datos, haciendo más significativo el aprendizaje

El tratamiento cinético con observables y ajustes estadísticos desarrollan competencias para el tratamiento de datos y uso de métodos fisicoquímicos indirectos.

Referencias

Ávila J.M., Corral L.E., Fernández S.L., Solís C.H.E. (2012). Manual de prácticas de Cinética y Catálisis. 1ª Ed. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, p. 44-49. México. Recuperado el 3 de junio del 2016, de http://www.academia.edu/14750289/MANUAL_DE_PR%C3%81CTICAS_DE_CIN%C3%89TICA_Y_CAT%C3%81LISIS.

Barceló Q.I., Solís C.H. (2010). Cinética y Catálisis de las Reacciones Químicas en Fase Homogénea. 1ª Ed. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, p. 37-41. México. Recuperado el 3 de junio del 2016, de zaloamati.azc.uam.mx/bitstream/handle/.../Cinetica_y_catalisis.pdf?4

Brown T.L., LeMay H.E., Jr. Bursten B.E. (1998). Química la Ciencia Central. 7a. Ed. Prentice Hall, México.

Ball D.W. (2004). Fisicoquímica. 1st edition. Thomson Learning, México D.F.

Chang R. (2002). Química. 7a. Ed. McGraw-Hill Interamericana Editores, S. A. de C. V., México D.F., p. 512-513.

Fernández S.L., Corral L.E., Hernández M.L., Pereyra R.C., Soto T.M., Estrada G.D. (2015). Técnicas de ajuste de las curvas de concentración en cinética química. *Tendencias en Docencia e Investigación en Química* Vol. 1, número 1: 323-329.

Fernández-Sánchez L., Corral-López E., Estrada-Guerrero D., González-Martínez E., Hernández-Martínez L., Soto-Téllez M. L. (2015). Una aplicación del modelo de Regresión Logística en la Fisicoquímica experimental. *Av. cien. ing.* Vol. 6, número 2: 39-48. <http://www.redalyc.org/pdf/3236/323639772004.pdf>

Fernández L., González E. (2015). Manejo y uso de aplicaciones de calculadora Voyage™ 200. Regresión logística aplicada a la Cinética Química. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Cd. México. <http://zaloamati.azc.uam.mx/handle/11191/2764>

Harris G. M. (1973). Cinética Química. Editorial Reverte, S. A., p. 47-49. España.

Texas instruments U.S.A. (2004). Instructivo Titanium-89/Voyage™ 200 Guidebook. pp. 598, 910, 1021. <http://education.ti.com/es/latinoamerica/guidebook/details/es/FA1DC891957E4700B46A67255850C592/89>