

Técnica de ajuste de las curvas concentración en cinética química

Fernández Sánchez Lilia¹, Corral López Elpidio², Hernández Martínez Leonardo²,
Pereyra Ramos Carlos², Soto Téllez María de la Luz², Estrada Guerrero José María Daniel²

¹Área de Química Aplicada

²Departamento de Ciencias Básicas

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, San Pablo No. 180.
Col. Reynosa Tamaulipas, México, D.F.

ifs@correo.azc.uam.mx

Fecha de Aceptación: 7 de Agosto de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

El análisis de regresión es una técnica para investigar y modelar la relación entre variables. Aplicaciones de regresión son numerosas y ocurren en casi todos los campos, incluyendo ingeniería. Este artículo muestra la aplicación innovadora del método estadístico a las curvas de concentración u observables versus tiempo para ajustar los datos experimentales en una cinética química, los ejemplos son: cinéticas realizadas por los alumnos de la materia experimental Cinética y Catálisis de la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco y de datos obtenidos de la literatura. Los resultados: en la curva de concentración contra tiempo y orden de reacción aplicando el ajuste muestran coeficiente de correlación o regresión aceptables. El aprendizaje se hace significativo al obtener coherencia en los resultados experimentales y/o los reportados en la literatura.

Palabras clave: cinética química, curvas de concentración, análisis de regresión.

ABSTRACT

Regression analysis is a statistical tool for the investigation of relationships between variables. Applications of regression analysis exist in almost every field of knowledge including engineering. The purpose of the present paper is to show the innovative application of statistical method for concentration versus time curves to fit the experimental data on chemical kinetics, examples are kinetic studies performed by the students of the experimental course Kinetics and Catalysis of the Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco and data from the literature. The results: in concentration versus time curve and order of reaction show acceptable correlation coefficient or regression. Learning becomes significant to obtain consistency in the experimental results and/or data reported in the literature.

Key words: chemical kinetics, concentration curves, regression analysis.

INTRODUCCIÓN

El objetivo del trabajo es mostrar la aplicación de los métodos estadísticos en la ingeniería química. Se pretende mejorar la relación entre la variable dependiente y la independiente que en la cinética química experimental correspondería a la relación concentración y tiempo de reacción. En el laboratorio de Cinética y Catálisis de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco, los alumnos obtienen sus datos experimentales en el tiempo establecido para cada sesión, obteniéndose resultados muchas veces alejados de los reportados en la literatura por lo que se propone aplicar métodos estadísticos que ajusten los datos experimentales y mejoren la concordancia de las variables (mejor coeficiente de correlación y regresión), dando órdenes de reacción y/o constante de velocidad que se aproximen más a los esperados en teoría. El uso de la regresión para ajustar los datos experimentales en las curvas concentración contra tiempo no ha sido aplicado en los textos de cinética por lo que será un procedimiento alternativo al tradicional en donde los datos experimentales se aplican directamente al método diferencial y/o integral.

ANTECEDENTES

En la unidad de enseñanza aprendizaje (UEA) Laboratorio de cinética y catálisis de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM-A), los alumnos obtienen sus datos en el tiempo establecido para cada sesión, se propone aplicar métodos estadísticos que ajusten los datos experimentales al mejor modelo teórico mejorando la concordancia de las variables concentración u observables y tiempo de reacción (mejorando el coeficiente de regresión), dando órdenes de reacción y/o constante de velocidad que se aproximen más al esperados en teoría. El uso de la regresión para ajustar los datos experimentales no ha sido aplicado por lo que será un procedimiento alternativo al tradicional en donde los datos experimentales se aplican directamente al método diferencial y/o integral.

El método diferencial para determinar el orden de reacción de una cinética experimental consiste en graficar en el eje de las X el Ln de la concentración promedio \bar{C} y en el eje de las y la velocidad media \bar{r} , datos obtenidos de la curva concentración versus tiempo. El orden de reacción corresponde a la pendiente n (Ley de velocidad de Guldberg y Waage linearizada con logaritmos) y k es la constante de velocidad.

$$\bar{r} = kC^n$$

$$\text{Ln } \bar{r} = \text{Ln } k + n \text{ Ln } \bar{C}$$

El empleo de la curva experimental concentración versus tiempo, ajustada estadísticamente permite utilizar a la velocidad instantánea y su concentración correspondiente.

$$r_i = kC^n$$

$$\text{Ln } r_i = \text{Ln } k + n \text{ Ln } C$$

El método integral para confirmar el orden de la cinética experimental utiliza la ecuación integrada de velocidad para orden 0, 1 o 2. (Tabla 1)

Tabla 1. Ecuación de velocidad integrada para orden 0, 1 y 2. Para el reactivo A

| Orden de reacción | Ecuación de velocidad integrada |
|-------------------|---------------------------------|
| 0 | $CA = CA_0 - kt$ |
| 1 | $\ln CA = \ln CA_0 - kt$ |
| 2 | $1/CA = 1/CA_0 + kt$ |

El análisis de regresión es una técnica estadística para investigar y modelar la relación entre variables o minimizar el error experimental entre ellas (Mendoza *et al.*, 2002). Frecuentemente se utilizan ecuaciones teóricas aplicadas a la experimentación para confirmar el ajuste del modelo a los datos obtenidos en el laboratorio. Los parámetros obtenidos en el ajuste proporcionan información del sistema de reacción (orden y constante de velocidad) que permite predecir el valor de una variable estableciendo el valor de la otra. Dentro de los modelos de regresión se tienen los lineales: a) de primer orden y b) segundo orden en una variable.

$$\text{a) } Y = b_0 + b_1X \quad \text{b) } y = b_0 + b_1X + b_2X^2$$

La variable X es llamada independiente que dentro del diseño de un experimento es asignada, controlada y medida con un error despreciable por el investigador para obtener los valores de la variable dependiente Y. Los parámetros constantes son: b_0 , b_1 y b_2 .

En los modelos no lineales c) y d) las constantes son b_0 , b_1 , a , b , c , d .

$$\text{c) } Y = b_0e^{-b_1X} \quad \text{d) } y = [a/(1 + be^{cx})] + d$$

El coeficiente de correlación R y de regresión R^2 determinan el ajuste entre variables y el modelo (Bizques y Dodge, 1993; Draper y Smith, 1998; Montgomery, 1992).

El uso de las tecnologías en la docencia facilita el trabajo a profesores y alumnos. En las prácticas de Cinética y Catálisis, tradicionalmente los datos experimentales concentración (u observable) y tiempo se aplican directamente a una regresión lineal dependiendo del orden de reacción para determinar los parámetros constantes y confirmar el orden n y la constante de velocidad k . Para la regresión lineal se utilizan las calculadoras científicas comunes. Para mejorar el ajuste experimental entre las variables (ajuste no tradicional) se utilizan: el programa Excel para la regresión no lineal y para el ajuste logístico se usa la calculadora Texas Voyage 200 (Área, 2011; Texas Instruments, 2004; Fernández y González., 2015), posteriormente se hacen los cálculos lineales tradicionales con el objetivo de mejorar el ajuste (R o R^2) y el valor de n y k .

METODOLOGÍA

Los datos experimentales de Conc. y tiempo se tomaron de los obtenidos por los alumnos en el Lab. De Cinética y Catálisis de: A) Práctica No. 2 del manual de Cinética y Catálisis (Ávila, *et al.*, 2012) "Determinación de k y n , de la reacción entre el yoduro I^- y el persulfato $S_2O_8^{2-}$. Análisis por el método integral" Tabla 2 y B) Práctica No. 8 "Cinética de una reacción catalizada" Tabla 5. Los datos de C) descomposición de N_2O_5 se obtuvieron de la literatura (McMurry y Fay, 2009) Tabla 8.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 2 se dan los datos experimentales de Conc. y tiempo de la reacción A) entre el persulfato y el yoduro. La Figura 1 da el ajuste de los datos con una regresión lineal de orden 2.

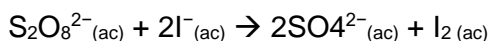


Tabla 2. Datos experimentales de Conc. y tiempo de A) reacción entre el $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y el I^-

| Tiempo [s] | Concentración de persulfato [M] |
|------------|---------------------------------|
| 0 | 0.0500 |
| 558 | 0.0406 |
| 994 | 0.0362 |
| 1444 | 0.0319 |
| 1939 | 0.0292 |
| 2194 | 0.0280 |
| 2513 | 0.0271 |
| 2941.2 | 0.0250 |

Constante de velocidad $k = \text{Exp}(-4.6887) = 0.0092$

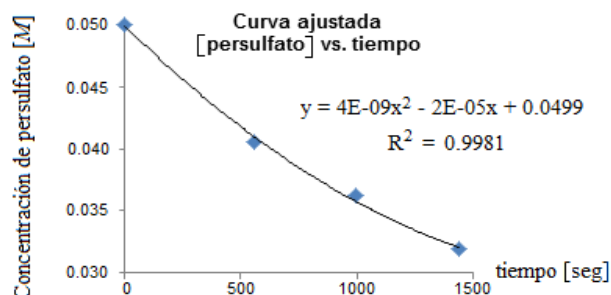


Figura 1. Curva concentración de persulfato vs. tiempo ajustado con regresión lineal de orden 2.

La Tabla 3 presenta el cálculo del orden de reacción para A) por el método diferencial sin y con ajuste lineal de orden 2 en la curva concentración contra tiempo.

Tabla 3. Orden de reacción (método diferencial) entre $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y I^- sin y con la curva concentración vs. t ajustada

| Ln Concentración media \bar{C} del persulfato | Ln Velocidad media \bar{r} | Ecuación ajustada | Orden de reacción n | Ln Concentración de persulfato [M] | Ln Velocidad instantánea r_i^* | Ecuación ajustada | Orden de reacción n |
|---|------------------------------|-------------------|-----------------------|------------------------------------|----------------------------------|-------------------|--|
| | | $y =$ | 2.0534 | -3.00 | -10.82 | $y =$ | 1.8871x - 5.1093 $R^2 =$ 0.9574 |
| -3.09 | -10.99 | 2.0534x | | -3.20 | -11.07 | | |
| -3.26 | -11.50 | - 4.6887 | | -3.32 | -11.33 | | |
| -3.38 | -11.56 | $R^2 =$ 0.8854 | | -3.45 | -11.68 | | |

*Velocidad instantánea (y') = $2 \cdot 7\text{E}-09x - 2\text{E}-05$ $k=0.006$

La aplicación del ajuste polinomial de orden 2 a los datos experimentales concentración de persulfato contra tiempo mejoró el coeficiente de regresión R^2 en el cálculo del orden de reacción de 0.8854 a 0.9574, sin embargo el orden de reacción se alejó del valor esperado de 2 [10] (Mortimer y Taylor, 2002), en un 5.65%. El ajuste de la curva Concentración de persulfato contra el tiempo se realizó en los primeros puntos de la cinética para evitar el cambio de orden por la formación del triyoduro a partir del I_2 y el I^- .

En la Tabla 4 se muestran los datos experimentales del observable presión y tiempo de la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno catalizada con yoduro B). La Figura 2 muestra la curva ajustada P vs. t con una Regresión Logística

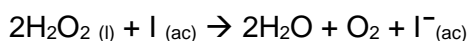


Tabla 4. Datos experimentales de Presión y tiempo de B) reacción de descomposición de H_2O_2 catalizada con I^-

| Tiempo [s] | P [mmHg] | Tiempo [s] | P [mmHg] | Tiempo [s] | P [mmHg] |
|------------|----------|------------|----------|------------|----------|
| 0 | 585.00 | 665 | 612.80 | 1330 | 628.57 |
| 95 | 588.76 | 760 | 615.80 | 1425 | 629.32 |
| 190 | 591.76 | 855 | 618.81 | 1520 | 630.83 |
| 285 | 597.62 | 950 | 621.06 | 1615 | 631.58 |
| 380 | 601.53 | 1045 | 624.07 | 1710 | 632.33 |
| 475 | 606.04 | 1140 | 624.82 | | |
| 570 | 609.04 | 1235 | 626.32 | | |

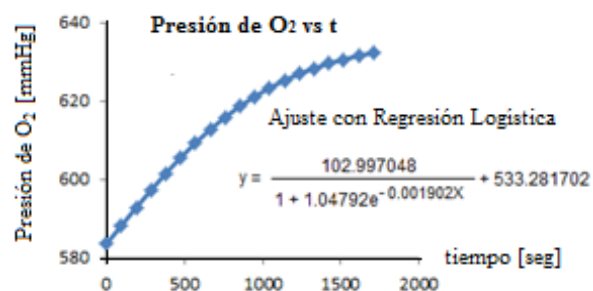


Figura 2. Curva PO_2 vs. t de la descomposición de H_2O_2 ajustada logísticamente (RL)

La Tabla 5 presenta el cálculo de la constante de velocidad k con el método integral para la reacción B) considerada de orden 1y el cálculo con la presión ajustada logísticamente de la curva Presión versus tiempo como se muestra en la Figura 2.

Tabla 5. Cálculo de k por el método integral con el observable presión de O_2 de B) catálisis de H_2O_2 . y con la Presión ajustada logísticamente

| Tiempo [s] x | $LN \frac{P_f - P_0}{P_f - P}$ | Ecuación ajustada $LN \frac{P_f - P_0}{P_f - P}$ vs. t | k [s ⁻¹] | Presión de O_2 ajustada P [mmHg] $y = \frac{102.997048}{1 + 1.04792e^{-0.001902X}} + 533.281702$ | $LN \frac{P_f - P_0}{P_f - P}$ | Ecuación ajustada* $LN \frac{P_f - P_0}{P_f - P}$ vs. t | k* [s ⁻¹] |
|-----------------|--------------------------------|---|-------------------------|---|--------------------------------|--|--------------------------|
| 285 | 0.310 | $y = 0.0017x - 0.2166$ $R^2 = 0.994$ | 0.0017 | 597.28 | 0.3305* | $y = 0.0017x - 0.2$ $R^2 = 0.9949$ | 0.0017 |
| 380 | 0.429 | | | 601.55 | 0.4608* | | |
| 475 | 0.587 | | | 605.58 | 0.6014* | | |
| 570 | 0.709 | | | 609.33 | 0.7527* | | |
| 665 | 0.885 | | | 612.77 | 0.9151* | | |
| 760 | 1.052 | | | 615.88 | 1.0892* | | |
| 855 | 1.252 | | | 618.68 | 1.2763* | | |
| 950 | 1.435 | | | 621.16 | 1.4781* | | |

Presiones ajustadas y cálculos con estos valores $P_0 = 583.58$ mm Hg, $P_f = 632.27$ mm Hg

Aplicando el método logístico a la curva del observable presión de H_2O_2 frente a tiempo proporciona un mejor ajuste en el cálculo de k , de un coeficiente de regresión de 0.994 a 0.9949 con un valor de k de 0.0017 s⁻¹.

La Tabla 6 muestra los datos de concentración y tiempo de la reacción de descomposición de N_2O_5 C) y la Figura 3 la curva concentración de pentóxido de dinitrógeno versus tiempo ajustada exponencialmente.



Tabla 6. Datos de concentración y tiempo de la descomposición del N_2O_5 C)

| Tiempo [s] | Concentración de N_2O_5 [M] |
|------------|-------------------------------|
| 0 | 0.91 |
| 300 | 0.75 |
| 600 | 0.64 |
| 1200 | 0.44 |
| 3000 | 0.16 |

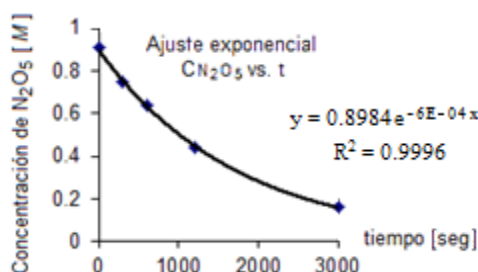


Figura 3. Curva $C N_2O_5$ vs. tiempo, ajustada exponencialmente

La tabla 7 muestra el cálculo de n por el método diferencial tradicional y el calculado con las Conc. ajustadas a través de una regresión exponencial de la curva Conc. vs tiempo de C)

Tabla 7. Cálculo del orden de reacción n por el método diferencial de la reacción C) $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$ sin y con ajuste en r_i

| Tiempo [s] | Ln Concentración media \bar{C} de N_2O_5 | Ln velocidad media \bar{r} $\frac{d[N_2O_5]}{dt}$ | Método diferencial Ecuación ajustada Ln \bar{r} vs. Ln \bar{C} | Orden de reacción n | Ln $C N_2O_5^*$ | Ln Velocidad instantánea r_i^{**} | Método diferencial Ecuación ajustada Ln r_i vs. Ln $C N_2O_5$ | Orden de reacción n |
|------------|--|---|--|-----------------------|-----------------|-------------------------------------|---|-----------------------|
| 0 | | | $y = 1.147x - 7.3759$ $R^2 = 0.9717$ | 1.147 | 0.1071 | -0.00054 | $y = 1.0383x - 7.4147$ $R^2 = 0.9996$ | 1.0383 |
| 300 | -0.1863 | -7.5363 | | | 0.2871 | -0.00045 | | |
| 600 | -0.3638 | -7.9110 | | | 0.4671 | -0.00038 | | |
| 1200 | -0.6161 | -8.0063 | | | 0.8271 | -0.00026 | | |
| 3000 | -1.2039 | -8.7685 | | | 1.9071 | -0.00009 | | |

* $C N_2O_5$ ajustada = $0.8984 e^{-0.0006x}$ ** $Y' = r_i = 0.8984(-0.0006) e^{-0.0006x}$

Emplear un ajuste exponencial en los datos de concentración vs. tiempo en la descomposición del N_2O_5 mejora el orden de reacción esperado 1, de 1.14 a 1.03 y el coeficiente de regresión de 0.97 a 0.99. Por lo que el método estadístico empleado es adecuado.

El análisis de un modelo de regresión inicia con la estimación de los parámetros (ajuste del modelo a los datos), chequeo del ajuste a través de R o R^2 y porcentaje de error entre la variable calculada y la esperada.

CONCLUSIONES

La aplicación de métodos estadísticos adecuados a los datos experimentales de Conc. u observables vs tiempo en el Lab. De Cinética y Catálisis, permite el ajuste de datos a modelos teóricos (el método analítico se mejora) para que los estudiantes obtengan resultados más cercanos a los esperados o reportados en la literatura. El uso de métodos estadísticos como regresión lineal, de segundo orden, exponencial o logística se facilita empleando calculadoras científicas como: Casio (regresión lineal), Voyage 200 (regresión logística) y el ordenador con el programa Excel con otros tipos de regresiones. El uso de tecnologías en la docencia mejora el proceso de enseñanza-aprendizaje.

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.

Bizques D., Dodge Y. (1993). Alternative Methods of Regression. John Wiley & Sons, Inc.

Draper N. R., Smith H. (1998). Applied Regression Analysis. Third Ed. John Wiley & Sons, Inc.

McMurry J. E., Fay R. C. (2009). Química General. 5a. Ed. Pearson Prentice Hall, p. 477

Montgomery D.C. (1992). Introduction To Linear Regression Analysis. 2ª Ed. John Wiley & Sons, Inc.

Mortimer M., Taylor P. (2002). Chemical Kinetics and Mechanism. Volumen 1. Royal Society of Chemistry.G.B. p. 39.

Área, M. 2001 (2011). Las nuevas tecnologías en la enseñanza y aprendizaje de la matemática. Documento de Internet recuperado el 23 de abril del 2015 de <http://www.centroedumatematica.com/aruiz/libros/uniciencia/articulos/volumen1/parte6/articulo10.html>

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, México, D.F., México. Sitio web: <http://quimicaaplicada.azc.uam.mx/>

Mendoza H., Vargas J., López L., Bautista G. (2002). Métodos de Regresión. Universidad Nacional de Colombia. Recuperado el 18 de abril del 2015, de

<http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/2007315/>. Licencia: Creative Commons BY-NC-ND.

Texas instruments U.S.A. 2004. Instructivo Titanium-89/Voyage™ 200 Guidebook. pp. 598-910, 1021. Recuperado el 23 de abril del 2015, de

<http://education.ti.com/es/latinoamerica/guidebook/details/es/FA1DC891957E4700B46A67255850C592/89ti>