



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

Cinética de una reacción química. Cálculo de la fuerza impulsora a partir del volumen de valorante

Apellidos, nombre	Atarés Huerta, Lorena (loathue@tal.upv.es)
Departamento	Departamento de Tecnología de Alimentos
Centro	ETSIAMN (Universidad Politécnica de Valencia)

1 Resumen de las ideas clave

Este artículo docente trata sobre las bases teóricas de la Cinética Química, un área de la Química que se encarga del estudio de la velocidad de las reacciones. Se definirá la fuerza impulsora (FI) y se describirá su utilidad para la resolución de problemas, haciendo énfasis en las ventajas que supone su utilización. Una vez planteadas las bases teóricas, se resolverá un problema relacionado con esta temática con **dos métodos diferentes**: en primer lugar, con el método que utilizaría alguien que no supiera qué es la fuerza impulsora (sin la intervención de la misma), y en segundo lugar calculándola y aplicándola. De ese modo esperamos demostrar al alumno la utilidad de este concepto.

2 Introducción

La Cinética Química (CQ) estudia la velocidad de las reacciones químicas y los mecanismos de las mismas ^[1]. A medida que una reacción química evoluciona, la concentración de los reactivos disminuye, y la concentración de los productos aumenta. Al nivel más básico, el alumno que estudia cinética química debe resolver problemas en los que se estudia la cinética de reacciones en disolución y se parte de datos de concentración de reactivo (por ejemplo en moles l⁻¹) en función del tiempo (por ejemplo en minutos). A partir de estos datos de concentración decrecientes, se debe obtener la constante cinética (k), que caracteriza la evolución de la reacción en las condiciones del problema. A menudo, estos datos de partida están presentados en tablas donde, en función del tiempo de reacción, se recogen los datos de concentración de reactivo que permanece en el matraz de reacción ^[2].

Desde una perspectiva más realista, es importante darse cuenta de que los datos de concentración de reactivo a cada tiempo nunca son una observación directa en el laboratorio cuando se están realizando experimentos para estudiar la cinética de una reacción. En otras palabras, siempre se mide en el laboratorio alguna propiedad a partir de la cual se calculará la concentración de reactivo presente. En el caso de reacciones que ocurren en disolución, se ha de seleccionar esa propiedad medible en función de la reacción que se quiere estudiar ^[3]. Por ejemplo, si se quiere estudiar la cinética de descomposición de una molécula que imparte color a la disolución, esa propiedad medible podría ser el color, y se seguiría la evolución de la absorbancia de la disolución en función del tiempo de reacción. Si se quiere estudiar una reacción en la que uno de los reactivos es un ácido, se puede evaluar su desaparición a partir de valoraciones ácido base de muestras extraídas del matraz de reacción a diferentes tiempos. En ese caso, la propiedad medible que utilizamos es el volumen de valorante empleado a cada tiempo. Esta variable medida en el laboratorio puede utilizarse para el cálculo de k sin necesidad de calcular cuánto reactivo queda presente en función del tiempo. Para ello, es necesario calcular la fuerza impulsora.

3 Objetivos

Con la redacción de este artículo docente se persigue que los alumnos lleguen a:

- Desarrollar la capacidad de calcular la fuerza impulsora correctamente
- Evaluar la gran ventaja que supone la aplicación de FI en problemas de CQ
- Resolver problemas numéricos relacionados con los conceptos expuestos

4 Desarrollo

Como punto de partida se abordará el concepto de fuerza impulsora. Seguidamente se describirá su utilización, y finalmente se planteará un problema numérico en el que se compararán dos métodos de resolución, utilizando o no la FI.

4.1 ¿Qué es la fuerza impulsora?

Suponiendo que la constante de equilibrio de una reacción es muy elevada, la concentración del reactivo A tenderá a 0. En otras palabras, a tiempos largos de reacción no quedará reactivo ($[A]_{\infty}=0$).

Para evaluar la evolución de la reacción de manera normalizada, conviene referir la concentración de A a la inicial, utilizando el cociente $[A]/[A]_0$. Este cociente, que vale 1 al inicio del experimento, disminuirá hasta anularse a tiempo infinito.

A partir de estas consideraciones, se puede describir al cociente adimensional $[A]/[A]_0$ como al motivador de la reacción, en otras palabras, su fuerza impulsora (FI). Esta FI describe el avance de la reacción, valdrá 1 al inicio de la reacción y 0 a tiempo infinito.

4.2 Utilización de la fuerza impulsora

Según los fundamentos de la CQ, para demostrar que una reacción química es de orden 1 respecto al reactivo A, se debe comprobar que los datos de la concentración de A respecto al tiempo de reacción se ajustan a la ecuación integrada de orden 1:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k \cdot t$$

Donde:

$[A]$: concentración de reactivo A en un cierto momento del experimento

$[A]_0$: concentración de reactivo A al inicio del experimento

k: constante cinética

t: tiempo de reacción



puesto que el cociente $[A]/[A]_0$ es la fuerza impulsora para la reacción, la ecuación quedaría:

$$\ln FI = -k t$$

Por lo tanto, para comprobar que una reacción es de orden 1, se toma el valor de FI y se ajusta su logaritmo neperiano frente al tiempo. La pendiente correspondería al valor de k con el signo cambiado.

La concentración de A nunca es el resultado inmediato de los experimentos de laboratorio para estudiar la cinética de una reacción. Por ese motivo, conviene poder expresar la fuerza impulsora a partir de la propiedad que se esté midiendo al llevar a cabo el experimento. En el caso de reacciones que ocurren en disolución, esa propiedad, que llamaremos genéricamente X, podría ser por ejemplo la conductividad o la absorbancia.

La propiedad X, al contrario que la concentración de reactivo, no tiene por qué disminuir frente al tiempo y si lo hace, no tiene por qué anularse a tiempo infinito. Es perfectamente posible, e incluso habitual, que X a tiempo infinito sea diferente de 0. Por lo tanto, para calcular correctamente FI a partir de X deberá tenerse en cuenta solamente la evolución de X frente al tiempo, restándose el valor de X a tiempo infinito. Por lo tanto, la expresión general de la fuerza impulsora quedará:

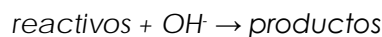
$$FI = \frac{X - X_{\infty}}{X_0 - X_{\infty}}$$

Por supuesto, en casos concretos en los que el valor de X sí que se anule en el infinito, la expresión de FI quedaría simplificada a X/X_0 .

4.3 Cálculo de la fuerza impulsora en un problema

Tras haber expuesto los conceptos básicos relativos a la fuerza impulsora se va a aplicar su cálculo a un problema numérico, con el fin de comparar este método con el alternativo (sin el cálculo de FI). Éste es el enunciado del problema:

Se estudió la cinética de la siguiente reacción en disolución:



A intervalos de tiempo t se extrajo muestra del matraz de reacción (10ml), y tras reducir en la misma la velocidad de la reacción, se valoró con HCl 0.01M. Comprobar que $n = 1$ y hallar k .

t (min)	0	120	240	420	600	900	1440
V (ml)	11,45	9,63	8,11	6,22	4,79	2,97	1,44

El procedimiento experimental utilizado en este problema se refleja en la figura 1.

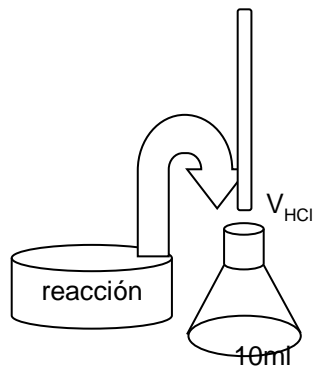


Figura 1: esquema del procedimiento experimental

4.3.1 Método de resolución sin calcular la fuerza impulsora

Este problema es perfectamente abordable aunque se desconozca el concepto de fuerza impulsora. Puesto que a diferentes tiempos de reacción se ha tomado muestra y se ha valorado con ácido, la concentración de base presente en el matraz a cada tiempo es fácil de calcular:

$$V_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] = V_{\text{HCl}} [\text{HCl}] \quad \text{y por lo tanto:} \quad [\text{OH}^-] = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot [\text{HCl}]}{V_{\text{OH}^-}}$$

Donde: V_{HCl} corresponde a los valores de volumen de valorante de la tabla, y tanto $[\text{HCl}]$ como V_{OH^-} son datos que se dan en el enunciado. Realizado este cálculo, la tabla quedaría ampliada:

t (min)	V_{HCl} (ml)	$[\text{OH}^-]$ (M)
0	11,45	0,01145
120	9,63	0,00963
240	8,11	0,00811
420	6,22	0,00622
600	4,79	0,00479
900	2,97	0,00297
1440	1,44	0,00144

Finalmente, para comprobar que el orden es 1, se calcularía $\ln [\text{OH}^-]/[\text{OH}^-]_0$ y se ajustaría frente al tiempo.



t (min)	V _{HCl} (ml)	[OH ⁻] (M)	ln ([OH ⁻]/[OH ⁻] ₀)
0	11,45	0,01145	0,000
120	9,63	0,00963	-0,173
240	8,11	0,00811	-0,345
420	6,22	0,00622	-0,610
600	4,79	0,00479	-0,871
900	2,97	0,00297	-1,349
1440	1,44	0,00144	-2,073

El ajuste lineal del logaritmo neperiano calculado a partir de la concentración frente al tiempo da una pendiente de -0.0015, y por lo tanto $k = 0.0015 \text{ min}^{-1}$. El coeficiente de correlación R^2 da 0.99935.

4.3.2 Método de resolución calculando la fuerza impulsora

La utilización de la fuerza impulsora elimina la necesidad de determinar la concentración de reactivo, puesto que FI se calcula directamente a partir de la propiedad determinada en el laboratorio (en este caso el volumen de valorante). Puesto que a tiempo infinito no quedaría OH⁻, a tiempo infinito no haría falta HCl para neutralizarlo, por lo que $V_{\infty}=0$. Así pues, la expresión de la fuerza impulsora en este problema queda simplificada: $FI= V/V_0$.

Hecha esta deducción, se calcula la fuerza impulsora a cada tiempo:

t (min)	V (ml)	FI
0	11,45	1,00
120	9,63	0,84
240	8,11	0,71
420	6,22	0,54
600	4,79	0,42
900	2,97	0,26
1440	1,44	0,13
inf	0	0,00

En este punto de la resolución del problema, siempre es una buena práctica comprobar que el valor de la FI es 1 a tiempo 0 y 0 a tiempo infinito. De no ser



así, habría que revisar el cálculo de la FI. Finalmente se calcula el logaritmo neperiano de la fuerza impulsora y se ajusta frente al tiempo.

t (min)	V (ml)	FI	ln FI
0	11,45	1,00	0,000
120	9,63	0,84	-0,173
240	8,11	0,71	-0,345
420	6,22	0,54	-0,610
600	4,79	0,42	-0,871
900	2,97	0,26	-1,349
1440	1,44	0,13	-2,073
inf	0	0,00	-

El ajuste lineal del logaritmo neperiano de FI frente al tiempo da una pendiente de -0.0015 , y por lo tanto $k = 0.0015 \text{ min}^{-1}$. El coeficiente de correlación R^2 da 0.99935 .

5 Cierre

En este objeto de aprendizaje se han expuesto las bases teóricas de la utilización de la fuerza impulsora para la resolución de problemas de Cinética Química. Se ha planteado un problema y se ha resuelto utilizando dos métodos diferentes, con el fin de hacer ver al alumno la utilidad de la fuerza impulsora.

6 Bibliografía

- [1] http://es.wikipedia.org/wiki/Cin%C3%A9tica_qu%C3%ADmica
- [2] FISICOQUÍMICA. Levine, I. N. McGraw-Hill. 1991
- [3] FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA. S.R. Logan. Ed. Addison Wesley. 2000