



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

¿Por qué utilizar la Fuerza Impulsora en Cinética Química? Cálculo a partir de la presión total

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

En este objeto de aprendizaje se van a tratar bases teóricas de la Cinética Química. Se describirá el papel de la fuerza impulsora (FI) para la resolución de problemas y se hará hincapié en las ventajas de su utilización. Se resolverá un problema relacionado con esta temática en el que se evalúa la cinética de una reacción entre gases y se calcula la FI a partir de la presión total medida en el tanque de reacción. Se comparará el procedimiento de resolución con uno alternativo sin la intervención de la FI, con el fin de hacer ver al alumno la utilidad de este cálculo.

2 Introducción

La Cinética Química (CQ) se encarga de estudiar la velocidad de las reacciones químicas ^[1]. Durante el transcurso de cualquier reacción química, los reactivos se van transformando en productos de modo que los primeros desaparecen en función del tiempo y los segundos se forman. Mientras que en reacciones en disolución la cantidad de reactivos y productos presentes se expresa a través de la concentración de cada especie, en el caso de reacciones en fase gas se utilizan las presiones parciales de reactivos y productos.

Los problemas más básicos de CQ aportan resultados experimentales para la determinación de la constante cinética (k). Para reacciones entre gases, estos resultados están recogidos en tablas donde, en función del tiempo de reacción (t) se nos dice cuánto reactivo (**presión parcial**) continúa presente en el tanque de reacción. A partir de estos datos se deben utilizar las ecuaciones integradas para comprobar cuál es el orden de reacción y determinar el valor de k ^[2].

Sin embargo, la presión parcial de reactivo a cada tiempo nunca es el resultado inmediato de los experimentos de laboratorio para estudiar la cinética de una reacción. En reacciones en fase gas, siempre y cuando el número de moles de gas en reactivos y productos no coincidan, se puede medir la **presión total** para evaluar el avance de cada reacción ^[3]. Esta variable medida en el laboratorio puede utilizarse para el cálculo de k sin necesidad de calcular la presión parcial (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 adquieran la capacidad de:

- Calcular la fuerza impulsora correctamente
- Evaluar la gran ventaja que supone la utilización de la fuerza impulsora en problemas de CQ, ya que elimina la necesidad de determinar la presión parcial de reactivo en función del tiempo de reacción
- Resolver problemas numéricos relacionados con los conceptos expuestos



4 Desarrollo

Para comenzar, se va a describir el concepto de fuerza impulsora y se expondrá la ecuación necesaria para calcularla. En el apartado 4.2. se planteará un problema numérico en el que se compararán dos métodos de resolución, utilizando o no la FI.

4.1 La fuerza impulsora (FI)

Según los fundamentos de la CO, y para reacciones en fase gas, para demostrar que una reacción química es de orden 1 respecto al reactivo A, se debe comprobar que los datos de la presión parcial de A (p_A) respecto al tiempo de reacción (t) se ajustan a la ecuación integrada de orden 1:

$$\ln \frac{p_A}{p_{A0}} = -kt$$

Suponiendo que la constante de equilibrio de la reacción es muy elevada, la presión parcial de A tenderá a 0 y el cociente p_A/p_{A0} , que inicialmente vale 1, disminuirá con el tiempo hasta anularse a tiempo infinito. Por lo tanto se puede afirmar que dicho cociente adimensional es la fuerza impulsora de la reacción, ya que describe su avance (vale 1 al inicio de la misma y 0 a tiempo infinito). Para comprobar que una reacción es de orden 1, se toma el valor de ese cociente y se ajusta su logaritmo neperiano frente al tiempo.

Puesto que p_A nunca es el resultado inmediato de los experimentos de laboratorio para estudiar la cinética de una reacción, conviene poder expresar la fuerza impulsora a partir de la presión total, que se obtiene directamente en el laboratorio conectando un manómetro al tanque de reacción. A cada tiempo, la presión total medida sería la suma de las presiones parciales de todos los gases presentes: los reactivos que quedan y los productos que se hayan formado.

La presión total P , al contrario que la presión parcial de reactivo, no tiene por qué disminuir frente al tiempo y si lo hace, no tiene por qué anularse a tiempo infinito. Por lo tanto, para calcular correctamente FI a partir de P deberá tenerse en cuenta el valor residual de P (P_∞) como valor límite de esta variable. Por lo tanto, la expresión de la fuerza impulsora quedará:

$$FI = \frac{P - P_\infty}{P_0 - P_\infty}$$

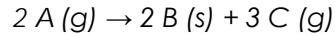
Para comprobar que una reacción es de orden 1, se ajustaría el logaritmo neperiano de la FI frente al tiempo y la pendiente correspondería al valor de k con el signo cambiado.

4.2 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:



La descomposición térmica de un reactivo A ocurre según la siguiente ecuación:



Se midió la presión total del sistema en función del tiempo a 350°C, y se obtuvieron los siguientes datos. Comprueba que la reacción es de orden 1 respecto a A y calcula la constante de velocidad.

t (h)	0	4.33	16	25.5	37.66	44.75
P (mmHg)	39.2	40.3	43.65	45.35	48.05	48.85

Puesto que el número de moles de gas en reactivos (2) no coincide con el número de moles de gas en productos (3), la medida de la presión total es un método válido para estudiar la cinética de esta reacción.

4.2.1 Método de resolución sin calcular la fuerza impulsora

Este problema es abordable aunque no se conozca el concepto de fuerza impulsora. Puesto que a diferentes tiempos de reacción se conoce el valor de la presión total, se puede hallar el valor de la presión parcial de reactivo A. Para ello, planteamos el siguiente razonamiento, en el que describimos la desaparición de A y la aparición de C en función de la variable x:

tiempo	p_A	p_C
0	39.2	0
t	$39.2-2x$	$3x$

Puesto que la suma de todos los gases presentes a cada tiempo debe ser el valor de la presión total, se puede afirmar que $39.2-2x+3x = 39.2+x = P$

Así pues, a partir de cada valor de P se puede determinar x, y conocida x se puede calcular la presión parcial de A como $39.2-2x$. Para comprobar que la reacción es de orden 1, y para determinar el valor de k, se añade una columna más con el logaritmo neperiano de p_A/p_{A0} y se ajusta frente al tiempo.

El ajuste lineal del logaritmo neperiano frente al tiempo da una pendiente de -0.0155, y por lo tanto $k = 0.0155 \text{ min}^{-1}$. El coeficiente de correlación R^2 da 0.9974.



t (min)	P (mmHg)	x	P (AsH3)	ln PA/PA0
0	39,2	0,00	39,2	0,000
4,33	40,3	1,10	37,0	-0,058
16	43,65	4,45	30,3	-0,258
25,5	45,35	6,15	26,9	-0,377
37,66	48,05	8,85	21,5	-0,601
44,75	48,85	9,65	19,9	-0,678

4.2.2 Método de resolución calculando la fuerza impulsora

La utilización de la fuerza impulsora elimina la necesidad de determinar la presión parcial de reactivo, puesto que FI se calcula directamente a partir de la propiedad determinada en el laboratorio (en este caso la presión total). Como puede observarse en el enunciado de este problema, no se nos da el valor de la presión total a tiempo infinito, por lo que ésta se deberá calcular a partir de la presión inicial (39.2 mmHg). Puesto que cada dos moles iniciales de reactivo generan 3 moles de producto, la presión total final será 3/2 de 39.2, es decir 58.8 mmHg. Hecha esta deducción, se calcula la fuerza impulsora a cada tiempo con la ecuación descrita en el apartado 4.1., y se añade una columna con la fuerza impulsora.

t (min)	P (mmHg)	FI
0	39,2	1,000
4,33	40,3	0,944
16	43,65	0,773
25,5	45,35	0,686
37,66	48,05	0,548
44,75	48,85	0,508
infinito	58,8	0,000

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 para demostrar que el orden es 1 y hallar k.

El ajuste lineal del logaritmo neperiano de FI frente al tiempo da una pendiente de -0.0155, y por lo tanto $k = 0.0155 \text{ min}^{-1}$. El coeficiente de correlación R^2 da 0.9974.



t (min)	P (mmHg)	FI	ln FI
0	39,2	1,000	0,000
4,33	40,3	0,944	-0,058
16	43,65	0,773	-0,258
25,5	45,35	0,686	-0,377
37,66	48,05	0,548	-0,601
44,75	48,85	0,508	-0,678
infinito	58,8	0,000	-

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, concretamente en problemas donde se estudia la cinética de reacciones en fase gas. 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