

materia

Cinética Química

unidade didáctica 1

Cinética formal

Mercedes Novo Rodríguez e Wajih Al-Soufi

Área de Química

Departamento de Química Física

Facultade de Ciencias



VICERREITORÍA DE ESTUDANTES,
CULTURA E FORMACIÓN CONTINUA



unidade didáctica 1

Cinética formal

Mercedes Novo Rodríguez e Wajih Al-Soufi

Área de Química

Departamento de Química Física

Facultade de Ciencias



© Universidade de Santiago de Compostela, 2013



Esta obra atópase baixo unha licenza Creative Commons BY-NC-SA 3.0. Calquera forma de reprodución, distribución, comunicación pública ou transformación desta obra non incluída na licenza Creative Commons BY-NC-SA 3.0 só pode ser realizada coa autorización expresa dos titulares, salvo excepción prevista pola lei. Pode acceder Vde. ao texto completo da licenza nesta ligazón: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/es/legalcode.g>

Deseño
Unidixital
Servizo de Edición Dixital
da Universidade de Santiago de Compostela

Edita
Vicerreitoría de Estudantes,
Cultura e Formación Continua
da Universidade de Santiago de Compostela
Servizo de Publicacións
da Universidade de Santiago de Compostela

Imprime
Unidixital
Dep. Legal: C 277-2013
ISBN 978-84-9887-985-8

MATERIA: Cinética Química

TITULACIÓN: Grao en Enxeñaría de Procesos Químicos Industriais

PROGRAMA XERAL DO CURSO

Localización da presente unidade didáctica

Unidade I. Cinética formal

Conceptos básicos:

velocidade de reacción, ecuación de velocidade,
constante de velocidade, orde de reacción.

Determinación da ecuación de velocidade:

método diferencial das velocidades iniciais,
método de integración, método dos períodos de semirreacción
e método de illamento.

Leis de velocidade integradas.

Métodos experimentais de estudo da cinética química.

Dependencia da velocidade de reacción coa temperatura:
enerxía de activación.

Unidade II. Cinética de reaccións complexas e mecanismos de reacción

Mecanismo de reacción. Etapas elementais.

Cinética de reaccións complexas:

reaccións reversibles, paralelas e consecutivas.

Determinación de mecanismos de reacción:

aproximacións de estado estacionario e da etapa limitante.

Influencia da temperatura sobre a velocidade
de reaccións complexas.

Unidade III. Cinética de reaccións en fluxo

Tipos de reactores. Cinética de reaccións en fase gas
con volume constante e con volume variable.

Coefficiente de expansión.

Unidade IV. Cinética de reaccións en cadea

Mecanismo das reaccións en cadea. Explosións.

Cinética de reaccións de polimerización:

polimerización en etapas e polimerización en cadea.

Reaccións fotoquímicas

Unidade V. Teorías da velocidade de reacción

Teoría de colisións.

Teoría do estado de transición.

Unidade VI. Catálise

VI.1 Catálise homoxénea:

Catálise: definición e tipos. Mecanismo xeral de catálise.

Catálise homoxénea en disolución e en fase gasosa.

Catálise acedo-base específica e xeral. Autocatálise.

Catálise enzimática

VI.2 Catálise heteroxénea:

Absorción sobre sólidos e catálise.

Etapas da catálise heteroxénea.

Mecanismos de Langmuir Hinshelwood e de Rideal-Eley.

Unidade VII. Cinética electroquímica

Interfases electrizadas:

a dobre capa eléctrica.

Definición de corrente anódica e catódica, sobretensión e polarización.

Mecanismo das reaccións de eléctrodo.

Sobretensión de transferencia: ecuación de Butler-Volmer.

Electrolisis. Corrosión.

ÍNDICE

Presentación	7
Os obxectivos	7
Os principios metodolóxicos	8
Os contidos	8
1. Conceptos básicos da Cinética Química (1 sesión)	9
2. Métodos de determinación da ecuación de velocidade (2 sesións)	10
3. Métodos experimentais de estudo da cinética química (2 sesións)	13
4. Dependencia da velocidade de reacción coa temperatura (1 sesión)	15
Actividade complementaria	16
Avaliación	18
Anexos	18
1. Programas de <i>Matlab</i> para o axuste de datos	18
1.1. Hidrólise da Sacarosa ($A \rightarrow P$)	19
1.2. Reacción de DFPH con ferro II ($A+B \rightarrow P$)	22
1.3. Funcións comúns para o axuste lineal e non lineal	26
Axuste lineal	26
Axuste non lineal	27
Bibliografía	29

PRESENTACIÓN

A materia *Cinética Química* do Grao en Enxeñaría de Procesos Químicos Industriais impártese no segundo cuadrimestre do segundo curso da titulación, polo que os alumnos xa dispón de coñecementos básicos de Química, Física e Matemáticas que son de gran utilidade para cursar esta materia. Esta materia aborda os sistemas en cambio debido a reaccións químicas, polo que é complementaria da materia *Termodinámica Aplicada* impartida no primeiro cuadrimestre do mesmo curso, que estuda o comportamento fisicoquímico dos sistemas en equilibrio.

A materia encádrase no módulo 4 do plan de estudos da titulación, denominado *Materias específicas de Enxeñaría de Procesos Químicos Industriais*, e relaciónase con varias materias obrigatorias do módulo 3 (*Tecnoloxía específica - Química Industrial*) e en especial con *Enxeñaría da Reacción Química*, na que se aplican os conceptos de Cinética Química ás reaccións a nivel industrial.

Esta unidade didáctica é de gran importancia na materia xa que nela sentan as bases da Cinética Química. Nesta unidade estúdanse os conceptos básicos relacionados coa velocidade das reaccións químicas, analízanse as reaccións máis sinxelas e revísanse os diferentes métodos experimentais utilizados no estudo cinético dunha reacción química.

Esta unidade didáctica desenvolverase en 8 sesións presenciais de 50 minutos cada unha. Delas, 6 sesións dedicaranse a clases teórico-prácticas nas que se discuten os contidos e resólvense exercicios e problemas relacionados, e as 2 sesións restantes utilizaranse para a realización da actividade complementaria proposta. O alumno deberá dedicar unhas 18 horas adicionais de traballo persoal, fundamentalmente para a realización de exercicios e problemas e a aplicación nalgúns deles dos métodos de análise dados na actividade complementaria.

OS OBXECTIVOS

Tras cursar esta materia o alumno deberá:

- coñecer e comprender os conceptos, métodos e teorías máis importantes da Cinética Química e ser capaz de aplicalos á resolución de problemas cinéticos relacionados coa Enxeñaría Química;
- ser capaz de deseñar e desenvolver o estudo cinético dunha reacción química no laboratorio e presentalo oralmente e por escrito a un público informado;
- alcanzar unha formación básica en Cinética Química que permita a comprensión de materias relacionadas en cursos superiores da titulación.

Os obxectivos específicos desta unidade didáctica son:

- coñecer e comprender os conceptos fundamentais da Cinética Química e ser capaz de aplicalos a reaccións simples;
- coñecer os diferentes métodos e técnicas experimentais que se utilizan no estudo cinético dunha reacción química;
- ser capaz de resolver problemas básicos de Cinética Química con datos experimentais, utilizando métodos de análise lineal e non lineal;
- coñecer e comprender a dependencia da velocidade dunha reacción química coa temperatura.

OS PRINCIPIOS METODOLÓXICOS

Para esta unidade didáctica recoméndase aplicar un método didáctico de elaboración de tipo interrogativo. A razón fundamental é que esta unidade trata dos conceptos básicos da Cinética Química polo que se require unha aprendizaxe significativa que permita afianzar os devanditos conceptos para facer uso deles nos seguintes temas da materia. Ademais, gran parte dos contidos desta unidade didáctica estudáronse na materia "Química" do segundo curso de Bacharelato, o que permite utilizar o método interrogativo para revisar os coñecementos e competencias previos do alumno, afianzar os conceptos básicos e introducir novos aspectos xerais da materia. Todo iso acompañarase da resolución de exercicios e problemas que permitirán ao alumno levar á práctica os conceptos teóricos.

A través da aula virtual facilitarase aos alumnos diversos materiais de uso común en Bacharelato relacionados coa Cinética Química para recordar conceptos xa estudados, así como referencias bibliográficas e enlaces de internet, co fin de que se preparen para a participación nas clases correspondentes a esta unidade didáctica. Os alumnos tamén disporán do material que se utilizará no aula para o desenvolvemento da unidade didáctica e o boletín de problemas correspondente. A unidade dividirase en partes e utilizaranse cuestionarios e exercicios prácticos para avaliar a consecución dos obxectivos por parte do alumno.

OS CONTIDOS

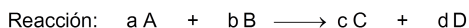
Os contidos desta unidade dividiranse en varias partes, cada unha desenvolvida en 1 ou 2 sesións de clase, incluíndo teoría e práctica. Ademais, propónse a realización dunha actividade complementaria para que o alumno desenvolva competencias nas análises lineal e non lineal de datos experimentais, que tamén son de gran utilidade noutras materias da titulación e para o futuro profesional do alumno.

1. Conceptos básicos da Cinética Química (1 sesión)

Introdúcense os conceptos de velocidade de reacción, ecuación de velocidade, orde de reacción e constante de velocidade, todos eles xa estudados anteriormente no Bacharelato. O único concepto novo é o de conversión extensiva e fraccional, que é unha forma de definir a velocidade de reacción amplamente utilizada na Enxeñaría Química e, polo tanto, de gran interese para os alumnos desta titulación.

- ✓ **Velocidade de reacción, v** : variación da concentración dun reactivo ou dun produto co tempo nunha reacción química.

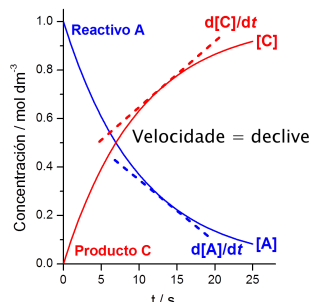
Unidades: concentración/tempo, por ex.: $\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.



$$t = 0 \quad n_{\text{A},0} \quad n_{\text{B},0} \quad n_{\text{C},0} \quad n_{\text{D},0}$$

$$t \quad n_{\text{A},0} - a\xi \quad n_{\text{B},0} - b\xi \quad n_{\text{C},0} + c\xi \quad n_{\text{D},0} + d\xi$$

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[\text{D}]}{dt}$$



- ✓ A velocidade de reacción pódese definir en función do grado de avance ou conversión extensiva ξ :

$$n_j = n_{j,0} + \nu_j \xi \quad \Rightarrow \quad v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad \nu_j < 0 \text{ reactivos}; \nu_j > 0 \text{ produtos}$$

V : volume de reacción

- ✓ En Enxeñaría utilízase máis a conversión relativa ou fraccional dun reactivo X_j :

$$X_j = \frac{n_{j,0} - n_j}{n_{j,0}} \quad \Rightarrow \quad v = -\frac{1}{V} \frac{n_{j,0}}{\nu_j} \frac{dX_j}{dt}$$

- X_j é adimensional e pode ter valores comprendidos entre 0 e 1 (tamén en porcentaxe);
- X_j atribúese ao reactivo limitante e é independente da estequiometría.

- ✓ **Ecuación (lei) de velocidade**: ecuación matemática que relaciona a velocidade de reacción coas concentracións dos reactivos.

$$v = k [\text{A}]^{n_A} [\text{B}]^{n_B} \dots$$

onde: k é o coeficiente **cinético** ou **constante de velocidade** da reacción,

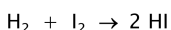
n_A é a orde de reacción respecto ao reactivo A (n_B respecto ao reactivo B, ...)

n é a **orde de reacción** total:

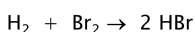
$$n = n_A + n_B + \dots$$

- As unidades de k dependen da orde de reacción total. Ex.: $n=2$, k ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$).
- En reaccións en fase gas adóitanse utilizar presións parciais en lugar de concentracións.
- En xeral, as ordes de reacción non coinciden cos coeficientes estequiométricos.
- As ordes de reacción poden ser números enteiros ou fraccionarios, positivos ou negativos.

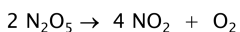
Exemplos de ecuacións de velocidade:



$$v = k [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$



$$v = \frac{k [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{[\text{Br}_2] + k' [\text{HBr}]} \quad \left(v_0 = k [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2} \right)$$



$$v = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

2. Métodos de determinación da ecuación de velocidade (2 sesións)

Nesta sección estúdanse os tres métodos máis utilizados para a determinación da ecuación de velocidade dunha reacción química: método diferencial de velocidades iniciais, método de integración e método dos períodos de semirreacción. Ademais, analízase como se pode facilitar a obtención da ecuación de velocidade mediante o método de illamento, que tamén se utiliza noutros tipos de estudos fisicoquímicos.

Dado que o método de integración é un dos máis comúns, realizaranse exercicios para obter as ecuacións de velocidade integradas dos casos máis sinxelos e tamén se expresarán ditas ecuacións en función da conversión fraccional, que se usa máis habitualmente na Enxeñaría Química.

Para que o alumno alcance unha aprendizaxe significativa destes conceptos é necesaria a realización de exercicios relacionados con cada un dos métodos estudados. Á parte dos exercicios existentes nas referencias bibliográficas facilitadas ao alumno, porase a disposición do alumno un boletín de exercicios e problemas. Algúns deles resolveranse nas clases e outros se deixarán para o traballo persoal do alumno.

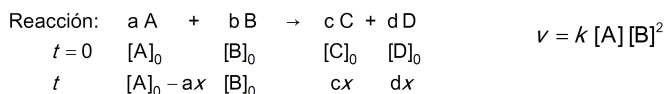
Para obter a ecuación de velocidade hai que determinar a dependencia da velocidade de reacción coa concentración dos reactivos (e/ou produtos) .

Os métodos máis utilizados son:

- método diferencial das velocidades iniciais;
- método de integración;
- método dos períodos de semirreacción .

En calquera deles adóitase utilizar o **método de illamento** para facilitar a obtención da ecuación de velocidade. Neste método as concentracións de todos os reactivos excepto un están en exceso e, xa que logo, pódese considerar que non varían (son constantes) durante a reacción.

Por exemplo, consideremos a reacción seguinte coa súa ecuación de velocidade:



Si $[B]_0 \gg [A]_0 \Rightarrow [B] \approx [B]_0$ en calquera instante \Rightarrow a ecuación de velocidade simplifícase:

$$\boxed{v = k' [A]} \quad \Rightarrow \text{lei de velocidade de pseudo-primeira orde}$$

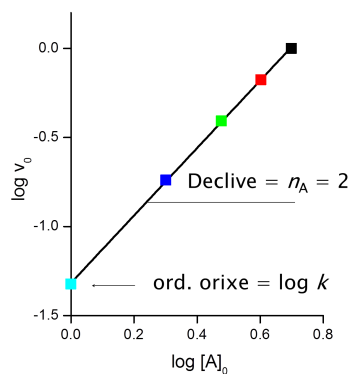
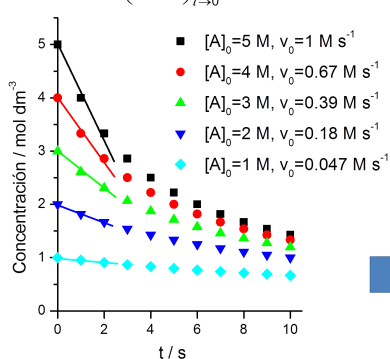
sendo $k' = k [B]_0^2$

- ✓ **Método diferencial das velocidades iniciais:** mídese a velocidade ao comezo da reacción para diferentes concentracións iniciais de reactivos

Para unha reacción de orde n_A respecto ao reactivo A, o valor de n_A é a declive da gráfica $\log v_0$ fronte a $\log[A]_0$ e o valor de k obténse da ordenada na orixe:

$$v = k [A]^{n_A} \Rightarrow v_0 = k [A]_0^{n_A} \longrightarrow \log v_0 = \log k + n_A \log [A]_0$$

$$v_0 = \left(\frac{d[A]}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = \text{declive}$$



- ✓ **Método de integración:** análizase a dependencia da concentración dun reactivo co tempo segundo as distintas ecuacións de velocidade integradas para determinar a orde de reacción e a constante de velocidade.

Por exemplo, para unha reacción de orde 1 respecto ao reactivo A:



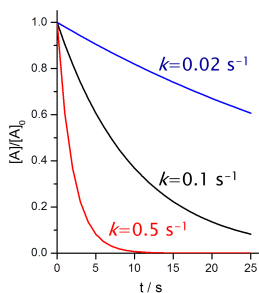
Ecuación diferencial de velocidade:

$$\begin{array}{l} t = 0 \quad [A]_0 \\ t \quad \quad [A]_0 - x \quad x \end{array}$$

$$v = \frac{d[A]}{dt} = -k[A]$$

Ecuación integrada de velocidade:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

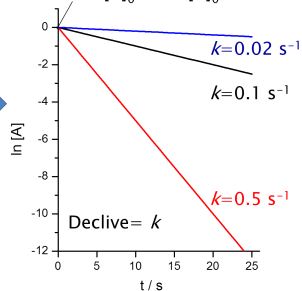


$$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Ordenada na orixe = $\ln [A]_0$

$\ln [A]_0 = 0 \Rightarrow [A]_0 = 1 \text{ M}$



- ✓ Método dos períodos de semirreacción (fraccións de vida): determínase o tempo de vida media, $t_{1/2}$, que é o tempo necesario para que a concentración dun reactivo decaiga á metade do seu valor inicial, e analízase a súa dependencia coa concentración inicial de reactivo ($[A]_0$).

— Para unha reacción de orde 1 respecto ao reactivo A:

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt \quad \Rightarrow \quad t = t_{1/2} \Rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2} \quad \Rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

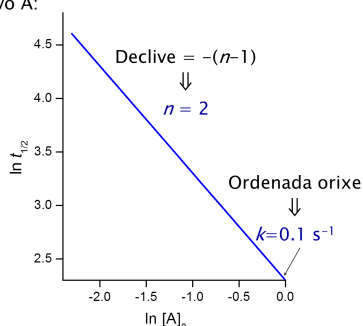
- $t_{1/2}$ non depende de $[A]_0$
- A partir de $t_{1/2}$ obtense k

— Para unha reacción de orde $n > 1$ respecto ao reactivo A:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{a k (n-1) [A]_0^{n-1}}$$

$$\ln t_{1/2} = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{a k (n-1)} - (n-1) \ln [A]_0$$

Representando $\ln t_{1/2}$ fronte a $\ln [A]_0$ obtense unha recta con declive $-(n-1)$ e ordenada na orixe dependente de k :

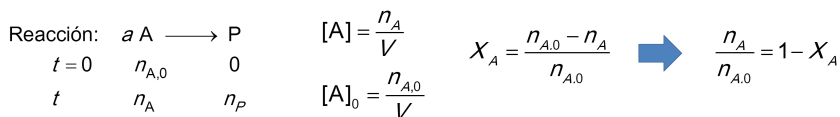


Na táboa resúmense as leis de velocidade integradas e os tempos de vida media para algunhas reaccións, en función das concentracións iniciais dos reactivos ($[A]_0$ e $[B]_0$) e das súas concentracións en calquera instante ($[A]$ e $[B]$):

Orde	Reacción	Ec. diferencial	Ec. integrada	$t_{1/2}$
0	$a A \rightarrow P$	$v = -\frac{d[A]}{dt} = k$	$akt = [A]_0 - [A]$	$[A]_0 / 2ak$
1	$a A \rightarrow P$	$v = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]$	$akt = \ln \frac{[A]_0}{[A]}$	$(\ln 2) / ak$
2	$a A \rightarrow P$	$v = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^2$	$akt = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}$	$1 / ak[A]_0$
2	$A + B \rightarrow P^*$	$v = \frac{dx}{dt} = k [A] [B]$	$kt = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0 [B]}{[B]_0 [A]}$	$t_{1/2} (A, B)$
$n \geq 2$	$a A \rightarrow P$	$v = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^n$	$akt = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right)$	$\frac{2^{n-1} - 1}{ak(n-1)[A]_0^{n-1}}$

*Coeficientes estequiométricos: $a=1$, $b=1$

- ✓ As ecuacións de velocidade integradas anteriores pódense expresar en función da conversión fraccional X_A , facendo unha simple transformación.



Exemplo 1: ecuación de velocidade de orde 1:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -akt \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{n_A}{n_{A,0}} = -akt \quad \Rightarrow \quad \ln(1 - X_A) = -akt$$

Exemplo 2: ecuación de velocidade de orde 2:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + akt \quad \Rightarrow \quad \frac{V}{n_A} - \frac{V}{n_{A,0}} = akt \quad \Rightarrow \quad \frac{X_A}{[A]_0(1 - X_A)} = akt$$

3. Métodos experimentais de estudo da cinética química (2 sesións)

Unha vez coñecidos os métodos de determinación da ecuación de velocidade, estúdase o procedemento experimental a seguir, incluíndo os métodos de iniciación da reacción, os métodos analíticos que permiten a determinación das concentracións de reactivos ou de produtos en función do tempo e o control das condicións de reacción. As reaccións clasifícanse en reaccións lentas e reaccións rápidas e discútese a metodoloxía experimental adecuada para unhas e outras. Dentro dos métodos analíticos de determinación de concentracións, distínguese entre métodos químicos e métodos físicos, facendo máis fincapé nestes últimos por ser os máis utilizados.

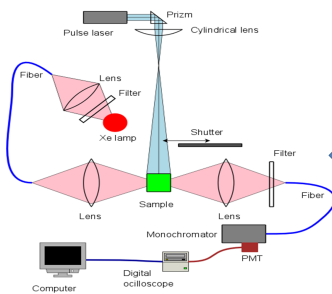
Os conceptos estudados nesta sección tamén deben ser complementados por exercicios e problemas nos que se mostren os diferentes métodos analíticos de seguimento da velocidade dunha reacción química e a metodoloxía a seguir para a súa análise.

- ✓ Para determinar a ecuación de velocidade dunha reacción química é preciso medir a dependencia temporal das concentracións das especies que participan, polo que é necesario:
 - mesturar os reactivos ou iniciar a reacción nun tempo despreziable fronte ao tempo de reacción, para que se poida establecer o tempo cero de forma precisa;
 - métodos analíticos para a determinación rápida e precisa da concentración de reactivos e produtos en función do tempo unha vez iniciada a reacción;
 - control de temperatura (e en ocasións de presión).
- ✓ Os métodos a utilizar tanto na iniciación como no seguimento da reacción dependerán da súa escala temporal, que vai desde reaccións rápidas ($t_{1/2} < 1$ s) ata reaccións lentas ($t_{1/2} > 1$ s).
- ✓ As reaccións adóitanse iniciar mediante a simple mestura dos reactivos, aínda que algunhas requiren unha activación previa (mediante activación térmica, descarga eléctrica ou fotoactivación), ben para producir os átomos ou radicais que reaccionan ou ben para excitar unha das moléculas reaccionantes.
- ✓ Os procedementos analíticos adóitanse clasificar en métodos químicos e métodos físicos, que se elixen tendo en conta a escala temporal da reacción e as propiedades fisicoquímicas de reactivos e produtos.

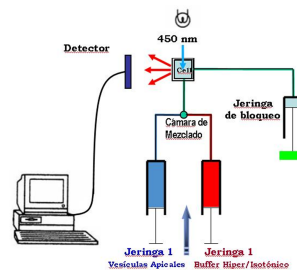
- ✓ **Métodos químicos:** son aqueles nos que se utiliza unha reacción externa para determinar as concentracións de reactivos ou produtos. En xeral, esixen a extracción de mostras da vasija de reacción (métodos discontinuos) e son lentos. Exemplos:
 - valoracións volumétricas: baseadas en reaccións acedo-base ou redox;
 - cromatografías: baseadas na diferente adsorción dos reactivos/productos.
- ✓ **Métodos físicos:** son aqueles nos que se mide unha propiedade física proporcional á concentración dun reactivo ou produto. En xeral, non perturban a reacción en estudo (métodos continuos) e poden ser moi rápidos. Exemplos:
 - refractometría: medida do índice de refracción ao longo da reacción;
 - polarimetría: medida do ángulo de xiro do plano de polarización da luz en mostras ópticamente activas;
 - condutimetría: medida da conductividade eléctrica ao longo da reacción, debida ao cambio de concentración e/ou natureza dos ións presentes;
 - espectroscopia de absorción (UV, visible ou IR): medida da intensidade de luz absorbida pola mostra, que depende da concentración;
 - espectroscopia de fluorescencia: medida da intensidade de luz emitida pola mostra unha vez excitada con radiación adecuada;
 - espectrometría de masas: baséase na ionización da mostra por impacto electrónico e permite a detección cuantitativa de moléculas estables e radicais, así como a súa identificación.

- ✓ Para o estudo de reaccións rápidas necesítase que a mestura de reactivos ou o inicio da reacción sexa moito menor que o tempo de reacción. Os métodos máis utilizados son:

— técnica de fluxo detido (*stopped flow*): na que os reactivos mestúranse moi rapidamente nunha cámara pequena cunha xiringa encostada. O fluxo cesa cando o émbolo da xiringa alcanza un tope e a reacción continúa e é seguida mediante métodos espectroscópicos. Permite estudar reaccións que ocorren entre 1 ms e 1 s utilizando mostras moi pequenas.



<http://kemia.me.tut.fi/instruments/flash-ph.html>



<http://marinellilab.wikispaces.com/Determinación+de+permeabilidade+a+o+a+auga+de+membranas>

— fotólise de escintilación (*flash photolysis*): na que a mostra se expón a unha breve escintilación de luz (xeralmente dun láser) que inicia a reacción e entón analízase o contido do compartimento de reacción mediante métodos espectroscópicos. Permite estudar reaccións moi rápidas, ata os picosegundos e femtosegundos.

- ✓ Nos métodos físicos mídese xeralmente unha propiedade (λ) cuxo valor é directamente proporcional á concentración dun reactivo ou produto:

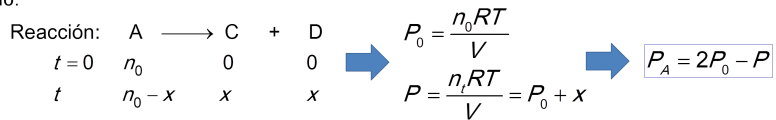
$$\lambda = \alpha [A] + \beta \quad \Rightarrow \quad \begin{array}{l} t = 0 \Rightarrow [A] = [A]_0 \Rightarrow \lambda_0 = \alpha [A]_0 + \beta \\ t \Rightarrow [A] \Rightarrow \lambda = \alpha [A] + \beta \\ t = \infty \Rightarrow [A] = [A]_\infty \Rightarrow \lambda_\infty = \alpha [A]_\infty + \beta \end{array} \quad \Rightarrow \quad \begin{array}{l} [A]_0 = \frac{\lambda_0 - \lambda_\infty}{\alpha} \\ [A] = \frac{\lambda - \lambda_\infty}{\alpha} \end{array}$$

(Para $[A]_\infty = 0$)

Exemplo: ecuación de velocidade de orde 1: $\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{\lambda - \lambda_\infty}{\lambda_0 - \lambda_\infty} = -kt$

- ✓ As reaccións en fase gas pódense seguir a través da medida da presión total a V e T constantes sempre que haxa un cambio no número total de moles de gas :

Exemplo:



Se a reacción é de orde 1: $\ln \frac{[A]}{[A]_0} = \ln \frac{P_A}{P_0} = -kt \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{2P_0 - P}{P_0} = -kt$

4. Dependencia da velocidade de reacción coa temperatura (1 sesión)

Estúdase a influencia da temperatura sobre a velocidade das reaccións químicas mediante a xa coñecida ecuación de Arrhenius, discutindo o significado físico dos parámetros da devandita ecuación, o factor de frecuencia e a enerxía de activación. Mediante diagramas de enerxía analízase a magnitude da enerxía de activación e discútense a súa relación con parámetros termodinámicos como a calor de reacción. Con todo, a explicación microscópica da dependencia da velocidade de reacción coa temperatura déixase para a unidade didáctica 5, na que se desenvolven as teorías da velocidade de reacción.

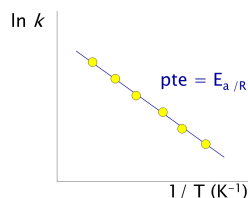
Tamén nesta sesión inclúiranse exercicios nos que se obteñan os parámetros de Arrhenius a partir de datos experimentais e se calculen velocidades a outras temperaturas.

- ✓ A velocidade dunha reacción química depende da temperatura segundo indica a ecuación de Arrhenius, cun aumento exponencial do coeficiente cinético k coa temperatura:

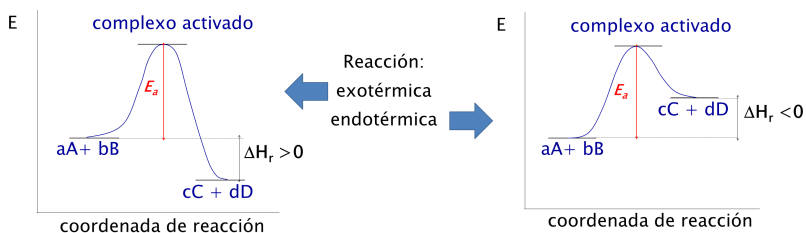
$$k = A e^{-E_a/RT} \quad \Rightarrow \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

A : factor preexponencial ou factor de frecuencia

E_a : enerxía de activación da reacción



- ✓ E_a é a enerxía cinética mínima que han de ter os reactivos para poder formar produtos, mentres que A mide a rapidez coa que se producen as colisións.
- ✓ E_a presenta valores da orde de 100 kJ/mol.



ACTIVIDADE COMPLEMENTARIA

A actividade que se propón ten como obxectivo que o alumno coñeza e saiba utilizar os métodos de análise lineal e non lineal de datos experimentais e domine as ferramentas necesarias para levar a cabo os devanditos análises de forma rápida e segura.

O alumno, no momento de cursar esta materia, xa debe dispor dos coñecementos básicos de Matemáticas e de Estatística necesarios para poder comprender os métodos de análise lineal e non lineal. Ademais, debe ser capaz de desenvolver programas sinxelos en *Matlab*, que é o software matemático elixido para a realización desta actividade. Xa que logo, as 2 sesións presenciais (impartidas xuntas) dedicaranse a repasar os conceptos fundamentais e a analizar os programas de *Matlab* que se pon a disposición dos alumnos para a realización das análises. Todo iso realizarase con exemplos de análises de datos cinéticos en sistemas sinxelos. O alumno practicará despois cos exercicios e problemas do boletín e cos que se atopan na bibliografía.

Parécenos importante que os alumnos adquiran competencias na resolución numérica de problemas prácticos. Isto é de especial interese xa que as ferramentas necesarias son novas para o alumno. As *ecuacións cinéticas* son en xeral modelos non lineais cuxos parámetros cinéticos non poden ser estimados de datos experimentais directamente por regresión lineal. O alumno debe por iso aprender a linealizar a ecuación cinética ou, mellor, a utilizar un algoritmo de axuste non lineal.

Outra competencia práctica a adquirir é a resolución de ecuacións diferenciais mediante programas de cálculo matemático simbólico xa que a

resolución manual de ecuacións diferenciais de reaccións complexas supera as competencias do alumno. Dita competencia traballarase na actividade probosta para a unidade didáctica 2.

Existe unha multitude de programas de cálculo adecuados para estes seminarios. A súa elección non é unha tarefa fácil. Deben terse en conta diferentes criterios:

- calidade didáctica;
- aplicabilidade a problemas reais no futuro profesional;
- coñecementos previos do alumno;
- dispoñibilidade na aula;
- dispoñibilidade para o alumno fora da aula;
- facilidade de uso.

Eliximos o programa *Matlab* por diferentes razóns. Por unha banda pretendemos ensinar ao alumno unha ferramenta potente útil para a súa vida profesional que vai mais alá que o uso didáctico nesta materia. O alumno coñece xa as bases do programa doutras materias o cal reduce o tempo necesario para a súa introdución en clase. O programa está dispoñible nas aulas de informática da USC e existe unha versión de estudantes cun prezo moi reducido. *Matlab* permite ademais combinar os axustes lineais e non lineais coa propia resolución simbólica das ecuacións diferenciais. A solución (ecuación de velocidade integrada) dun sistema de ecuacións diferenciais axústase directamente aos datos experimentais sen necesidade de definir a ecuación de velocidade - en xeral moi extensa - como modelo nun programa de axuste. Outros programas como *Mathematica*, *Maple* ou *Mathcad* ou *R* ofrecen posibilidades parecidas.

Propomos a realización de clases de seminario para esta unidade didáctica de 2 sesións seguidas. As clases de seminario impartiranse nunha aula de informática e tratarán do uso dun software matemático (*Matlab*) para os axustes lineal e non lineal de datos experimentais relacionados coa Cinética Química. Resolveranse algúns dos problemas dos boletíns utilizando dita ferramenta matemática. Unha vez realizado o seminario haberá un breve control dos coñecementos e competencias adquiridos polo alumno, consistente na resolución dun exercicio proposto que se terá en conta na nota final. O estudante debe participar activamente nestas clases e dedicar unha parte importante do seu tempo de traballo persoal á preparación das mesmas.

No anexo preséntase o axuste lineal e non lineal das seguintes reaccións co programa *Matlab*:

1.1. Hidrólise da Sacarosa: reacción de primeira orde $A \rightarrow B$, axuste lineal e non lineal

1.2. Reacción de DFPH con ferro II: reacción de segunda orde $A+B \rightarrow P$, axuste non lineal

AVALIACIÓN

Ao comezo da unidade didáctica realizarase unha avaliación inicial mediante un cuestionario breve, co fin de avaliar o nivel inicial de coñecementos do alumno en relación coa materia. Ademais, búscase coa realización deste cuestionario motivar ao alumno para que repase os conceptos básicos de Cinética Química aprendidos anteriormente.

Ao longo do desenvolvemento da unidade didáctica pedirase ao alumno a resolución dun exercicio ou problema dos propostos no boletín e a súa entrega para ser corrixido e avaliado. Concretamente, os exercicios entregaranse tras a terceira e a quinta sesións de teoría. Tamén se entregará un exercicio resolto en *Matlab* na data convida logo da realización da actividade complementaria proposta.

Tanto o cuestionario inicial como os exercicios que entregará o alumno durante o desenvolvemento da unidade didáctica teranse en conta na nota final do alumno. Para o conxunto das unidades didácticas estes exercicios e cuestionarios representarán o 15% da nota final.

ANEXOS

1. Programas de *Matlab* para o axuste de datos

Presentamos a modo de exemplo uns problemas resoltos para a actividade de *clases interactivas* proposta anteriormente. Nestas clases explicámoslle ao alumno como axustar os datos de cada problema de forma lineal e non lineal. Para o axuste lineal debe atopar a forma de linealizar a ecuación de velocidade e converter os datos adecuadamente. Segundo o tempo dispoñible na aula o profesor pode entregar ao alumno o programa (*script*) de axuste cos datos xa introducidos ou unha plantilla para que o alumno complete a información necesaria. En todo caso recomendamos que sexa o alumno quen defina e introduza o modelo de axuste e os valores iniciais (no caso do axuste non lineal).

Nos seguintes programas (*scripts*) de *Matlab* seguimos o seguinte procedemento: nun *script* definimos primeiro os datos, a función de axuste e os valores iniciais (no caso do axuste non lineal). Ao final usamos a función de axuste lineal ou non lineal que realiza o cálculo e devolve os parámetros axustados coas incertezas e gráficas dos datos axustados e os residuos correspondentes. Para os axustes lineais ou non lineais utilizamos *scripts* diferentes. Referímonos á propiedade experimental como $\lambda(t)$.

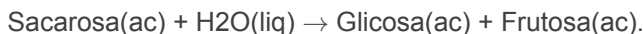
Incluímos nesta unidade didáctica os seguintes problemas:

Hidrólise da Sacarosa: Reacción de primeira orde $A \rightarrow P$

Reacción de DFPH con ferro II: Reacción de segunda orde $A+B \rightarrow P$

1.1. Hidrólise da Sacarosa (A→P)

Un proceso biolóxico de gran importancia é a hidrólise da sacarosa para dar glicosa e frutosa:



Esta reacción, moi lenta en disolución acuosa, é catalizada polos protóns. Os datos seguintes obtivéronse mediante polarimetría para unha disolución de sacarosa 0,5 M en ácido clorhídrico.

t /min	0	14	39	60	80	110	140	170	210
[Sac] /M	0,316	0,300	0,274	0,256	0,238	0,211	0,190	0,170	0,146

Escrebe unha lei de velocidade que inclúa todas as especies que interveñen nesta reacción, simplifícaa tendo en conta as condicións que teñen lugar e obtén a lei de velocidade observada. Determina a orde de reacción respecto da sacarosa así como a constante de velocidade observada.

(Datos de Atkins, 2008)

Solución: Problema de reacción de primeira orde A→P

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$$
$$[A](t=0) = [A]_0$$
$$[P](t=0) = 0$$

coa ecuación de velocidade integrada:

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Para o axuste *non lineal* axustamos os datos directamente:

$$\lambda(t) = [A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Para o axuste *lineal* temos que linealizar a ecuación de velocidade

$$\lambda(t) = \ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

e representar $\ln[A]$ fronte a t .

Programa (script) de Matlab para o axuste lineal.

ScriptHidroliseSacarosaConcentracion_Orde1_Lineal.m

```
% ScriptHidroliseSacarosaConcentracion_Orde1_Lineal.m
% Matlab Script para o axuste lineal de datos experimentais cinéticas
% 10/2012 USC Wajih Al-Soufi, Mercedes Novo
% V2 - Galego

%% Inicializar
% Borrar espazo de variables
clear;
close all;
```

```

%% >>> Introducir os datos
datosTempo=[0 14 39 60 80 110 140 170 210]; % t/min
datosLambda=[0.316 0.300 0.274 0.256 0.238 0.211 0.190 0.170 0.146]; %
[Sac]/M

% >>> Descrición dos datos para os eixos das gráficas
titulo.Datos='Hidrólise da Sacarosa';
titulo.Tempo='t/min';
titulo.Lambda='[Sac]/M';

%% Representación dos datos orixinais (opcional)
plot(datosTempo,datosLambda,'+');
title([titulo.Datos ' - Datos Experimentais']);
xlabel(titulo.Tempo);ylabel(titulo.Lambda);

%% >>> Linealización dos datos (se é necesario)
datosLambdaLin = log(datosLambda);

%% Executar a función de axuste lineal
[resString,p,sp,datosLambdaLinFit] = CinQuiAxusteLineal(datosTempo,
datosLambdaLin,titulo);

```

Como resultado obtemos as gráficas da figura 1 e os valores dos parámetros axustados coa súa incerteza:

```

-----
Hidrólise da Sacarosa
RESULTADOS DO AXUSTE LINEAL
e = p(1)*t + p(2)
parámetro = <par> ± s(<par>)
p(1) = -0.00367 ± 2.3e-005
p(2) = -1.149 ± 0.0027
-----

```

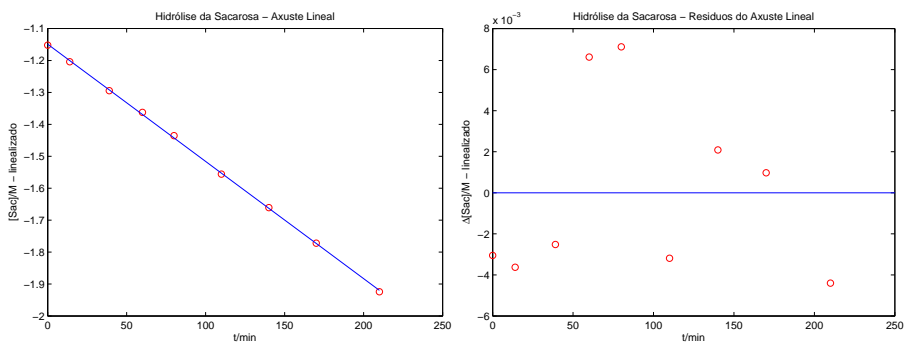


Figura 1: Hidrólise da Sacarosa: Resultado do axuste lineal

Programa (*script*) de *Matlab* para o axuste non lineal.

No seguinte *script* definimos a función de axuste non lineal como función *simbólica* de *Matlab*. Para o propio axuste non sería necesaria a definición simbólica, pero ésta facilita o uso de variables con nomes significativos na definición da función de axuste $cA = cA0 \cdot \exp(-k \cdot t)$, evitando nomes xenéricos $cA = \text{par}(0) \cdot \exp(-\text{par}(1) \cdot t)$. Ademais, o uso dunha función simbólica é imprescindible para resolver a ecuación de velocidade diferencial, tal como explicaremos na unidade didáctica 2 da materia.

ScriptHidroliseSacarosaConcentracion_Orde1_NonLineal.m

```
% ScriptHidroliseSacarosaConcentracion_Orde1_NonLineal.m
% Script para o axuste non lineal
% 10/2012 USC Wajih Al-Soufi, Mercedes Novo
% V2 - Galego

%% Inicializar
% Borrar espazo de variables
clear;
close all;
%% >>>>>>>>> ENTRADA DE DATOS
% >>> Datos
datosTempo=[0 14 39 60 80 110 140 170 210]; % t/min
datosLambda=[0.316 0.300 0.274 0.256 0.238 0.211 0.190 0.170 0.146]; %
[Sac]/M

% >>> Descrición dos datos para os eixos das gráficas
titulo.Datos='Hidrólise da Sacarosa';
titulo.Tempo='t/min';
titulo.Lambda='[Sac]/M';

%% Representamos os datos orixinais
plot(datosTempo,datosLambda,'+');
title(['titulo.Datos ' - Datos Experimentais']);
xlabel(titulo.Tempo);ylabel(titulo.Lambda);
hold on % Manter activa a figura para engadir outra curva

%% >>> Definimos a función de concentración
%% >>> Alternativa (1): coa solución xa coñecida da ecuación
diferencial
% Declaramos as variables simbólicas da función de concentración
syms t k cA cA0
cA = cA0*exp(-k*t);

%% >>> Alternativa (2): por resolución da ecuación diferencial
% % Declaramos as variables simbólicas
% syms t k cA cA0 cP cPO
% % Resolvemos a ecuación A+B->P coas condicións iniciais cP(0)=0
% cA=dsolve('DcA=-k*cA','cA(0)=cA0');
% cA=simplify(cA);

%% >>> Definimos a función simbólica para lambda(t)
syms lambda % Declaramos as variables simbólicas
lambda=cA; % Definimos a función simbólica

% >>> Definimos os parámetros de axuste:
par=[k;cA0];
```

```

%% >>> Definimos os valores iniciais dos parámetros de axuste
% seguindo a orde dos parámetros na variable 'par' definida arriba
par0=[0.003; 0.3];

% >>> Substituímos os parámetros fixos
% por exemplo as concentracións iniciais dos reactivos
lambdai=subs(lambda, [], []);

% Executar o axuste non lineal
[resString,p,sp,datosLambdaFit] = CinQuiAxusteNonLineal(datosTempo,
    datosLambda,titulo,lambdai,par,par0);

```

Como resultado obtemos as gráficas da figura 2 e os valores dos parámetros axustados coa súa incerteza:

```

-----
Hidrólise da Sacarosa
RESULTADOS DO AXUSTE NON LINEAL
parámetro = <par> ± s(<par>) [Intervalos de confianza de 95%]
k = 0.003652 ± 2.6e-005 [0.003589 0.003714]
cA0 = 0.3165 ± 0.00071 [0.3148 0.3182]
-----

```

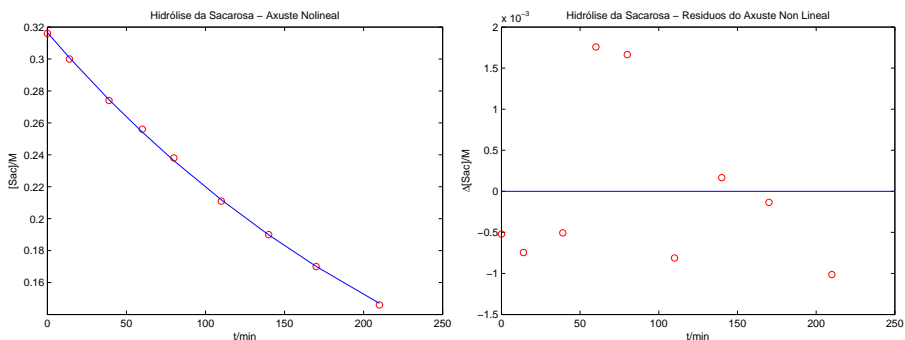


Figura 2: Hidrólise da Sacarosa: Resultado do axuste lineal

1.2. Reacción de DFPH con ferro II ($A+B \rightarrow P$)

Exemplo de reacción de orde 2 (orde 1 en cada reactivo) A reacción do radical 1,1-difenil-2-picrilhidracilo (DFPH) co ferro II nunha disolución hidroalcohólica estudouse espectrofotométricamente. Nun experimento a 293 K atopouse que a absorbancia do sistema diminuía co tempo como se describe a continuación:.

t/s	0	17	37	55	76	94	114	138	157	178	204
absorción	0,54	0,49	0,44	0,40	0,36	0,33	0,30	0,27	0,25	0,23	0,21

Calcule a constante de velocidade desta reacción de segunda orde, sabendo que ao comezo as concentracións dos reactivos eran $[DFPH] = 1,14 \times 10^{-5}$ mol/L e $[Fe^{2+}]_0 = 2,75 \times 10^{-4}$ mol/L, e que a estequiometría da reacción é 1:1.

Solución:

A magnitude experimental é a absorción do reactivo A (DFPH) en función do tempo.

A reacción é de segunda orde $A+B \rightarrow P$ coa ecuación de velocidade:

$$\frac{d[P]}{dt} = k \cdot ([A]_0 - [P]) \cdot ([B]_0 - [P])$$

coas concentracións iniciais:

$$[A](0) = [A]_0, [B](0) = [B]_0, [P](0) = 0$$

[P]: concentración do produto

[A] = [A]₀ - [P]: concentración do reactivo A

k: constante de velocidade

A ecuación de velocidade integrada para a concentración do produto P é a seguinte:

$$[P](t) = [B]_0 + \frac{[A]_0 \cdot [B]_0 - [B]_0^2}{[B]_0 - [A]_0 e^{([A]_0 - [B]_0)kt}}$$

Para calcular a absorción do reactivo A aplicamos a Lei de Lambert-Beer ($A = \epsilon c l$) multiplicando a concentración da coa súa absorptividade molar:

$$\lambda(t) = \text{abs} = \text{absMolar} \cdot ([A]_0 - [P]) + \text{absResidual}$$

absMolar: absorptividade molar (por 1 cm)

absResidual: absorción residual a tempo infinito

Neste caso soamente aplicamos un axuste non lineal.

Programa (script) de Matlab para o axuste non lineal.

ScriptReaccionDFPHHierro_Orde2_NonLineal.m

```
% ScriptReaccionDFPHHierro_Orde2_NonLineal.m
% Script para o axuste non lineal
% 10/2012 USC Wajih Al-Soufi, Mercedes Novo
%
% V2 - Galego

%% Exemplo de reacción de orde 2 (orde 1 en cada reactivo)
% A reacción do radical 1,1-difenil-2-picrlihidracilo (DFPH) co
% ferro II nunha disolución hidroalcohólica estudouse
% espectrofotométricamente. Nun experimento a 293 K atopouse que a
% absorbancia do sistema diminuía co tempo como se describe a
% continuación:
%
% t/s 0 17 37 55 76 94 114 138 157 178 204
%
% abs 0.54 0.49 0.44 0.40 0.36 0.33 0.30 0.27 0.25 0.23 0.21
%
% Calcule a constante de velocidade desta reacción de segunda orde,
% sabendo que ao comezo as concentracións dos reactivos eran
% [DFPH]0= 1.14 E-5 mol/L e [Fe2+]0 = 2.75E-4 mol/L, e que a
% estequiometría da reacción é 1:1.

%% Formulación do problema
% Datos: absorción do reactivo A en función do tempo
%
```

```

% Propiedade experimental: lambda(t) = absorción(t)
%
% *Modelo:*
%   Reacción de segunda orde A+B->P
%
%   'DcP=k*(cA0-cP)*(cB0-cP)', 'cP(0)=0'
%
%   $$$\frac{dcP}{dt} = k\cdot(c_{A_0} - cP)\cdot(c_{B_0} - cP)$$$
%
%   cA(0)= cA0, cB(0)=cB0, cP(0)=0
%
%   cP: concentración do produto
%
%   cA=cA0-cP: concentración do reactivo A %
%   k: constante de velocidade
%
%   absMolar: absorptividade do reactivo A (absorción por mol)
%
%   absResidual: absorbancia residual a t=0
%
% *ecuación de axuste:*
%
%   lambda(t)=absMolar*(cA0-cP)+absResidual;

%% Inicializar
% Borrar espazo de variables
clear;
close all;

%% Datos
datosTempo=[0 17 37 55 76 94 114 138 157 178 204]; % t/s
datosLambda=[0.54 0.49 0.44 0.40 0.36 0.33 0.30 0.27 0.25 0.23 0.21]; %
    absorción

% Descrición dos datos para os eixos das gráficas
titulo.Datos='Reacción de DFPH con ferro II';
titulo.Tempo='t/s';
titulo.Lambda='absorción';

%% Representamos os datos
plot(datosTempo,datosLambda,'+');
title(['titulo.Datos ' - Datos Experimentais']);
xlabel(titulo.Tempo);ylabel(titulo.Lambda);
hold on % Manter activa a figura para engadir outra curva

%% >>> Definimos a función de concentración
%% Alternativa (1): coa solución xa coñecida da ecuación diferencial
% Declaramos as variables simbólicas da función de concentración
syms t k cA cB cP cA0 cB0 cP0
% Solución da ecuación A+B->P coas condicións iniciais
% cP(0)=0, cA(0)=cA0, cB(0)=cB0
cP = cB0 + (cA0*cB0 - cB0^2)/(cB0 - (cA0*exp(cA0*k*t))/exp(cB0*k*t));

%% %% Alternativa (2): por resolución da ecuación diferencial
% % Declaramos as variables simbólicas
% syms cA cB t k cA0 cB0 cP cP0
% % Resolvemos a ecuación A+B->P coas condicións iniciais cP(0)=0
% cP=dsolve('DcP=k*(cA0-cP)*(cB0-cP)', 'cP(0)=0');
% cP=simplify(cP);

```

```

%% Definimos a función simbólica para lambda(t)
% absMolar: absorptividade (absorción por mol)
% absResidual: absorbancia residual
syms lambda absMolar absResidual % Declaramos as variables simbólicas
lambda=absMolar*(cA0-cP)+absResidual; % Definimos a función simbólica

%% definimos os parámetros de axuste:
par=[k;absMolar;absResidual];

%% Valores de axuste iniciais
% * k = 100 L/mol/s
% * absorptividade = 1E4
% * absorbancia residual = 0

% definimos os valores seguindo a orde de par:
par0=[100; 1E4; 0];

%% Substituímos as concentracións iniciais dos reactivos
% Concentracións iniciais dos reactivos
% a0 = 1.14E-5; % mol/L
% b0 = 2.75E-4; % mol/L

lambdai=subs(lambda,[cA0 cB0],[1.14E-5 2.75E-4]);

%% Executar o axuste non lineal
[resString,p,sp,datosLambdaFit] = CinQuiAxusteNonLineal(datosTempo,
    datosLambda,titulo,lambdai,par,par0);

```

Como resultado obtemos as gráficas da figura 3 e os valores dos parámetros axustados coa súa incerteza:

```

-----
Reacción de DFPH con ferro II
RESULTADOS DO AXUSTE NON LINEAL
parámetro = <p> ± s(<p>) [Intervalos de confianza de 95%]
k = 25.75 ± 0.15 [25.41 26.1]
absMolar = 3.824e+004 ± 1.1e+002 [3.799e+004 3.849e+004]
absResidual = 0.1039 ± 0.0013 [0.1008 0.107]
-----

```

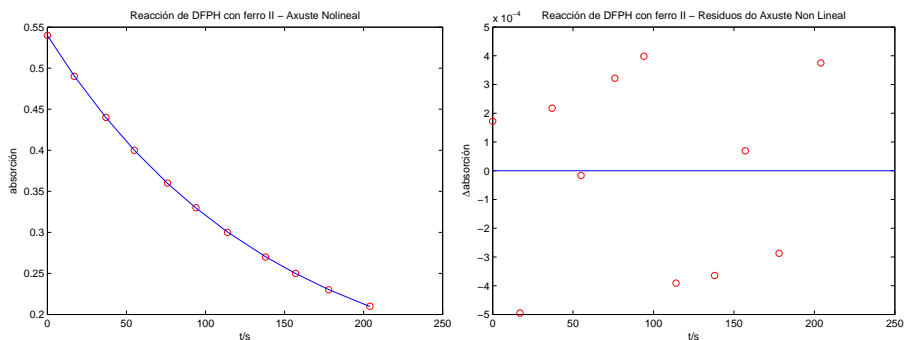


Figura 3: Hidrólise da Sacarosa: Resultado do axuste lineal

1.3. Funcións comúns para o axuste lineal e non lineal

Axuste lineal

Para o axuste lineal e a representación dos resultados usamos a función `CinQuiAxusteLineal`.

```
[resString,p,sp,datosLambdaLinFit] =  
    CinQuiAxusteLineal(datosTempo,datosLambdaLin,titulo)
```

cos datos de entrada:

`datosTempo` vector de tempos, ex.: [10 20 30]

`datosLambdaLin` vector de propiedades (lineais) λ , ex.: [8 6 4]

`titulo` estrutura (struct) co título e as lendas dos eixos:

`titulo.Datos` título xeral ex.: 'Mutarrotación da glicosa';

`titulo.Tempo` lenda do eixo de tempos ex.: 't/min';

`titulo.Lambda` lenda do eixo da propiedade ex.: 'alpha/graos';

e cos datos de saída:

`resString` string cos resultados formateados

`p` vector dos parámetros axustados [$p(1)$ $p(2)$] con $y = p(1) \times t + p(2)$

`sp` vector das incertezas dos parámetros [$sp(1)$ $sp(2)$]

`datosLambdaLinFit` vector de predicións dos datos axustados

Para a propia regresión lineal usamos a función de *Matlab* `polyfit`. A diferenza doutras funcións de regresión de *Matlab* esta función devolve a incerteza dos parámetros axustados.

`CinQuiAxusteLineal`

```
function [resString,p,sp,datosLambdaLinFit] = CinQuiAxusteLineal(  
    datosTempo,datosLambdaLin,titulo)  
% programa de Matlab para o axuste lineal de datos experimentais  
% cinéticas  
% 10/2012 USC Wajih Ao-Soufi, Mercedes Novo  
% V2 - Galego  
  
%% Axuste lineal e = p(1)*x + p(2)  
% 'polyfit' devolve os parametros p e a estatística S  
[p,S] = polyfit(datosTempo,datosLambdaLin,1);  
  
% determina os erros s(p) nos parametros  
Rinv=inv(S.R);  
sp=sqrt(diag((Rinv*Rinv')*S.normr^2/S.df));  
  
% determina as predicións segundo o axuste (lambda axustada)  
% (valores de datosLambdaLin calculados cos parametros axustados  
datosLambdaLinFit = polyval(p,datosTempo);  
  
%% Representacion de resultados  
% representar lambda con valores axustados  
figure; % figura nova  
plot(datosTempo,datosLambdaLin,'ro',datosTempo,datosLambdaLinFit,'-');  
title([titulo.Datos ' - Axuste Lineal']);  
xlabel(titulo.Tempo);ylabel([titulo.Lambda ' - linealizado']);
```

```

% representar residuos con valores axustados
figure; % figura nova
plot(datosTempo,datosLambdaLin-datosLambdaLinFit,'ro');
title([titulo.Datos ' - Residuos do Axuste Lineal']);
xlabel(titulo.Tempo);ylabel(['\Delta' titulo.Lambda ' - linealizado']);
refline([0 0]); % Linea de referencia en E=0

% Resultado
% formatear o resultado
resString = [];
for i=1:length(p);
    resString=strvcat(resString, sprintf('p(%i) = %0.4g ± %0.2g ',i,p(i)
    ),sp(i));
end
disp('-----');
disp(datestr(now))
disp(titulo.Datos);
disp('RESULTADOS DO AXUSTE LINEAL');
disp(' e = p(1)*t + p(2)');
disp('parámetro = <p> ± s(<p>) ');
disp('')
disp(resString)
disp('-----');

```

Axuste non lineal

Para o axuste non lineal e a representación dos resultados usamos a función `CinQuiAxusteNonLineal`.

```
[resString,p,sp,datosLambdaFit] = CinQuiAxusteNonLineal(datosTempo,
    datosLambda,titulo,lambdai,par,par0)
```

cos datos de entrada:

`datosTempo` vector de *tempos*, ex.: [10 20 40]

`datosLambda` vector de *propiedades* λ , ex.: [20.26 18.92 16.82]

`titulo` estrutura (struct) co título e as lendas dos eixos:

`titulo.Datos` título xeral ex.: 'Mutarrotación da glicosa';

`titulo.Tempo` lenda eixo de tempos ex.: 't/min';

`titulo.Lambda` lenda eixo da propiedade λ ex.: 'alpha/graos';

`lambdai` función de axuste simbólica cos parámetros coñecidos xa substituídos (ex. as concentracións iniciais)

`par` vector (columna) dos *parámetros de axuste* (simbólicos)

ex.: `par=[e0;A;R0]`;

`par0` vector (columna) dos *valores iniciais dos parámetros de axuste* na orde definida en `par`. ex.: `par0=[10; 1; -0.01]`;

e cos datos de saída:

`resString` string cos resultados formateados

`p` vector dos parámetros axustados na orde definida en `par`

`sp` vector das incertezas dos parámetros [`sp(1)` `sp(2)`]

Utilizamos a función de *Matlab* `nlinfit` para o axuste non lineal xa que permite calcular a incerteza dos parámetros axustados e os intervalos de confianza.

CinQuiAxusteNonLineal

```

function [resString,p,sp,datosLambdaFit] = CinQuiAxusteNonLineal(
    datosTempo,datosLambda,titulo,lambdai,par,par0)
% programa de Matlab para o axuste non lineal de datos experimentais
% cinéticas
% 10/2012 USC Wajih Ao-Soufi, Mercedes Novo
% V2 - Galego

syms t;
% Convertemos a función simbólica nunha función de Matlab
fLambda=matlabFunction(lambdai,'vars',{par,t});

% Representamos os datos experimentais e a función de
% axuste cos valores iniciais para probar
plot(datosTempo,fLambda(par0,datosTempo),'-');
title([titulo.Datos ' - Valores iniciais do axuste']);

%% Axuste non lineal
% axustamos con 'nlinfit'
% p: valores dos parámetros de axuste "par" optimizados
[p,r,J,COVB] = nlinfit(datosTempo,datosLambda,fLambda,par0);

% Determinamos os erros nos parameter
sp=sqrt(diag(COVB));
% Intervalos de confianza de 95% dos parametros
ci = nlparci(p,r,'Jacobian',J);

% Calculamos os datos axustados
datosLambdaFit = fLambda(p,datosTempo);

%% Representacion de resultados
% representamos os datos experimentais cos valores axustados
figure; % figura nova
plot(datosTempo,datosLambda,'ro',datosTempo,datosLambdaFit,'-');
title([titulo.Datos ' - Axuste Nolineal']);
xlabel(titulo.Tempo);ylabel(titulo.Lambda);
% Representamos os residuos cos valores axustados
figure; % figura nova
plot(datosTempo,datosLambda - datosLambdaFit,'ro');
title([titulo.Datos ' - Residuos do Axuste Non Lineal']);
xlabel(titulo.Tempo);ylabel(['\Delta' titulo.Lambda]);
refline([0 0]); % Linea de referencia en E=0

% Resultado
% construímos o resultado
resString = [];
for i=1:length(p);
    resString=strvcat(resString, sprintf('%s = %0.4g ± %0.2g [%0.4g
        %0.4g]',char(par(i)),p(i),sp(i),ci(i,1),ci(i,2)));
end
disp('-----');
disp(datestr(now))
disp(titulo.Datos);
disp('RESULTADOS DO AXUSTE NON LINEAL');
disp('parámetro = <p> ± s(<p>) [Intervalos de confianza de 95%]');
disp('')
disp(resString)
disp('-----');

```

BIBLIOGRAFÍA

- ATKINS, P. W.; J. de Paula (2008): *Química Física*, Buenos Aires: Médica Panamericana.
- AVERY, H. E. (1982): *Cinética Química Básica y Mecanismos de Reacción*, Barcelona: Reverte.
- ESQUERDO TORRES, J. F. (2004): *Cinética de las reacciones químicas*, Barcelona: Edicions Universitat de Barcelona.
- LEVENSPIEL, O. (2004): *Ingeniería de las reacciones químicas*, México: LimusaWiley. (traducción ao castelán de G. Toxo Barreiro)
- LEVINE, I. N. (2009): *Physical Chemistry*, Boston: McGraw-Hill. Versión traducida ao castelán: *Fisicoquímica*, McGraw-Hill, Madrid.
- LEVINE, I. N. (2009): *Student solutions manual to accompany Physical Chemistry*, Boston: McGraw-Hill. Versión traducida ao castelán: *Problemas de Fisicoquímica*, Schaum Madrid: McGraw-Hill, 2005.
- TRAPP, C., M. Cady e C. Giunta (2010): *Student's solutions manual to accompany Atkins' Physical Chemistry 9th ed.*, Oxford: Oxford University Press.

Páxinas Web de Química de Bacharelato:

- [http://www.clasesdeapoyo.com/documents/
documents_for_subject/198-cinetica](http://www.clasesdeapoyo.com/documents/documents_for_subject/198-cinetica)
- <http://www.escritoscientificos.es/apunquim/uni04-a.htm>
- [http://www.jpimentel.com/ciencias_experimentales/pagwebciencias/
pagweb/materias/quimica_2_bach/quimica_enlaces_u5.htm](http://www.jpimentel.com/ciencias_experimentales/pagwebciencias/pagweb/materias/quimica_2_bach/quimica_enlaces_u5.htm)
- <http://www.testeando.es/asignatura.asp?idA=45>



Unha colección orientada a editar materiais docentes de calidade e pensada para apoiar o traballo do profesorado e do alumnado de todas as materias e titulacións da universidade



Impreso en papel 100% reciclado e libre de cloro



SERVIZO DE NORMALIZACIÓN LINGÜÍSTICA

