



Complemento Teórico

Análisis Matemático I: Razón de cambio
Química General: Cinética Química

DERIVADA

Definición

La derivada de una función f en un número a , se indica mediante $f'(a)$ es:

$$f'(a) = \frac{f(a+h)-f(a)}{h} \quad \text{si este límite existe}$$

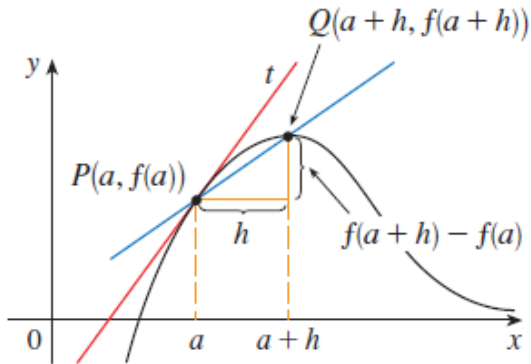


Figura 1: Pendiente de la recta tangente. Fuente: Stewart (2008)

La recta tangente a la gráfica de $f(x)$ en $P(a, f(a))$ es la que posee pendiente igual a $f'(a)$, la derivada de f en a .

Si usa la forma punto pendiente de la ecuación de una recta, puede escribir una ecuación de la recta tangente a la gráfica de la curva $y = f(x)$ en el punto $P(a, f(a))$:

$$y - f(a) = f'(a)(x - a)$$

RELACIONES DE CAMBIO

Suponga que y es una cantidad que depende de otra cantidad x . Entonces podemos llamarlas “ y ” variable dependiente y a “ x ” como variable independiente, siendo que entre ellas tenemos definida una función $y = f(x)$.

Si incrementamos la variable $x = a$ una cantidad determinada h entonces $x = a + h$, por lo tanto, el cambio en x (también conocido como **incremento** de la variable x) es

$$\Delta x = (a + h) - a = h$$

Este cambio en la variable x ocasionará un cambio en la variable y , por lo tanto, si queremos verlo reflejado en la función, el mismo corresponderá a un cambio de altura en la misma, denominado Δy

$$\Delta y = f(a + h) - f(a)$$

Por lo tanto, se denomina **razón de cambio promedio** de y con respecto a x en el intervalo $[a, a + h]$ y se puede interpretar como la pendiente de la recta secante que contiene a los puntos P y Q de la Figura 1.

$$\text{Razón de cambio promedio: } m_{PQ} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{f(a + h) - f(a)}{h}$$

Por analogía, con la velocidad (en un movimiento rectilíneo), consideremos la relación de cambio promedio en intervalos cada vez más pequeños haciendo que $(a + h)$ tienda a a y, por lo tanto, al hacer que Δx tienda a 0 .

El límite de estas relaciones de cambio promedio se llama **razón de cambio instantánea** de y con respecto a x en $x = a$. Como se mencionó anteriormente, ello se interpreta como la pendiente de la tangente a la curva $y = f(x)$ en $P(a, f(a))$.

$$\text{Razón de cambio instantánea: } m_p = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(a+h) - f(a)}{h}$$

Por lo tanto:

La derivada $f'(a)$ es la razón de cambio instantánea de $y = f(x)$ con respecto a x cuando $x = a$

Siempre que la función $y = f(x)$ tenga una interpretación específica en una de las ciencias, su derivada tendrá una interpretación específica como la razón o el ritmo de cambio de una variable respecto a otra.

En particular, si $s = f(t)$ es la función posición de una partícula que se traslada a lo largo de una línea recta, entonces $f'(a)$ es la razón de cambio del desplazamiento s con respecto al tiempo t . En otras palabras, $f'(a)$ es la velocidad de la partícula en el tiempo $t = a$. La **rapidez** de la partícula en $t=a$ es el valor absoluto de la velocidad, es decir, $|f'(a)|$.

DIFERENCIALES

Ya vio que una curva se encuentra muy cerca de su recta tangente cerca del punto de tangencia. De hecho, al realizar un acercamiento hacia el punto en la gráfica de una función derivable, advirtió que la gráfica se parece cada vez más a su recta tangente. Esta observación es la base de un método para hallar valores aproximados de funciones.

La idea es que puede resultar fácil calcular un valor $f(a)$ de una función, pero difícil (si no es que imposible) calcular valores cercanos de f . Para ello, si f es derivable en a , use la recta tangente en $x=a$, como una aproximación a la curva $y=f(x)$ cuando x está cerca de a .

Una ecuación para la recta tangente es

$$y = f'(a) \cdot (x - a) + f(a)$$

y la aproximación es

$$f(x) \approx f'(a) \cdot (x - a) + f(a) \quad \text{siendo } x = a + \Delta x$$

Ésta última se conoce con el nombre de aproximación lineal o aproximación de la recta tangente de f en a .

Si $y = f(x)$ representa una función derivable en un intervalo abierto que contiene a x .

La diferencial de x (dx) se define como un número real distinto de cero. La diferencial de y es:

$$dy = f'(x).dx$$

El diferencial de y puede utilizarlo como aproximación del cambio en y

$$\Delta y \approx dy$$

$$\Delta y = f'(x).\Delta x + \varepsilon \Delta x$$

$$\text{cuando } \Delta x \rightarrow 0 \quad \varepsilon \rightarrow 0$$

Por lo tanto, el incremento y la diferencial de una función no son iguales, difieren en un infinitésimo ε . Debe considerar que se puede probar que el incremento de la variable independiente y el diferencial son iguales $\Delta x = dx$

Entonces

$$\Delta y \approx f'(x).dx$$

De allí puede deducir que los diferenciales pueden utilizarse para aproximar valores de funciones. Para realizar esto con respecto a $y = f(x)$ debemos considerar entonces:

$$\begin{aligned} f(x + \Delta x) &\approx f(x) + dy \\ f(x + \Delta x) &\approx f(x) + f'(x).dx \end{aligned}$$

Ahora bien, por notación de Leibniz, puede escribir:

$$\frac{dy}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} \quad \text{la razón instantánea de } y \text{ con respecto a } x$$

Considere, entonces, que siempre que la función $y = f(x)$ tenga una interpretación específica en una de las ciencias, su derivada tendrá una interpretación específica como razón de cambio.

Cada una de las reglas de derivación pueden escribirse en forma diferencial. Úsela al aplicar la regla de la cadena en una función compuesta, para casos donde debemos calcular la razón de cambio instantánea para determinada variable dependiente respecto de otra variable como por ejemplo del tiempo.

Siempre que la función $y = f(x)$ tenga una interpretación específica en una de las ciencias, su derivada tendrá una interpretación específica como la razón o el ritmo de cambio de una variable respecto a otra.

CINÉTICA QUÍMICA

Definición

La cinética química es el área de la química que se ocupa del estudio de la velocidad y mecanismos por los que se producen las reacciones químicas; es decir, se refiere al cambio de concentración de un reactivo o producto con respecto al tiempo.

Cualquier reacción química puede escribirse de la forma: reactivos \rightarrow productos. Esto se puede ver a través de la Figura 2. Al principio de la reacción ($t=0$) el recipiente tiene la concentración inicial del reactivo (A). A medida que pasa el tiempo, el reactivo se consume y comienza a transformarse en producto (B). En otras palabras, las esferas naranjas se transforman en esferas azules.

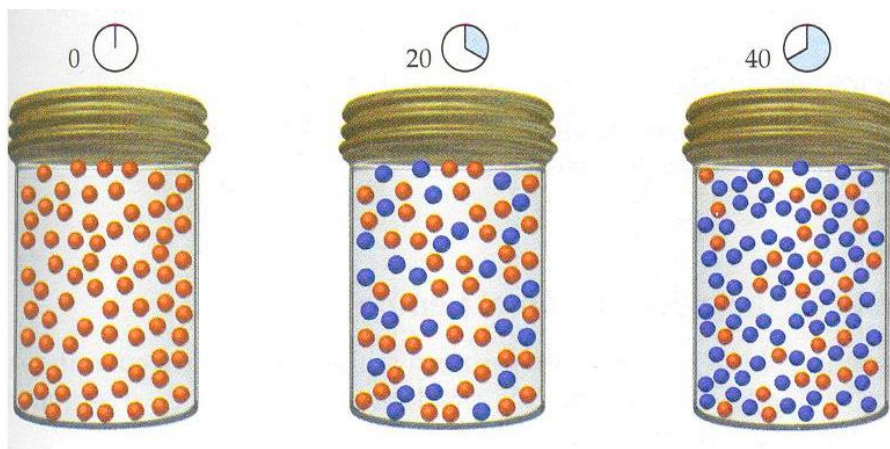


Figura 2: Avance de la reacción $A \rightarrow B$. Fuente: Chang y Goldsby (2013).

La Figura 3 muestra la representación de un ejemplo sobre lo detallado anteriormente, acerca de cómo disminuye la concentración del reactivo (A) y se incrementa la del producto (B) con respecto al tiempo.

Se puede apreciar que al inicio de la reacción ($t=0$) se obtienen dos puntos, (0; 1) y (0; 0). El primer punto hace referencia a que sólo existe concentración del reactivo (A) mientras que el segundo punto indica que aún no se ha formado el producto (B). En algún tiempo intermedio, como $t=30$ min, se puede apreciar a partir de los puntos (30; 0,4) y (30; 0,6), que disminuyó la concentración de A y aumentó la de B.

La rapidez (velocidad) promedio con la que ocurre esta reacción conviene expresarla como el **cambio de la concentración con respecto al tiempo**:

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \text{ o } \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

En las expresiones anteriores $\Delta[A]$ y $\Delta[B]$ son los cambios de concentración en determinado período Δt . La velocidad de reacción es siempre positiva. La concentración de A disminuye en el tiempo, por lo

que $\Delta[A]$ es negativa y de ahí el signo negativo que antecede a la expresión $\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$. Como la concentración del producto incrementa en el tiempo, $\frac{\Delta[B]}{\Delta t}$ es positivo.

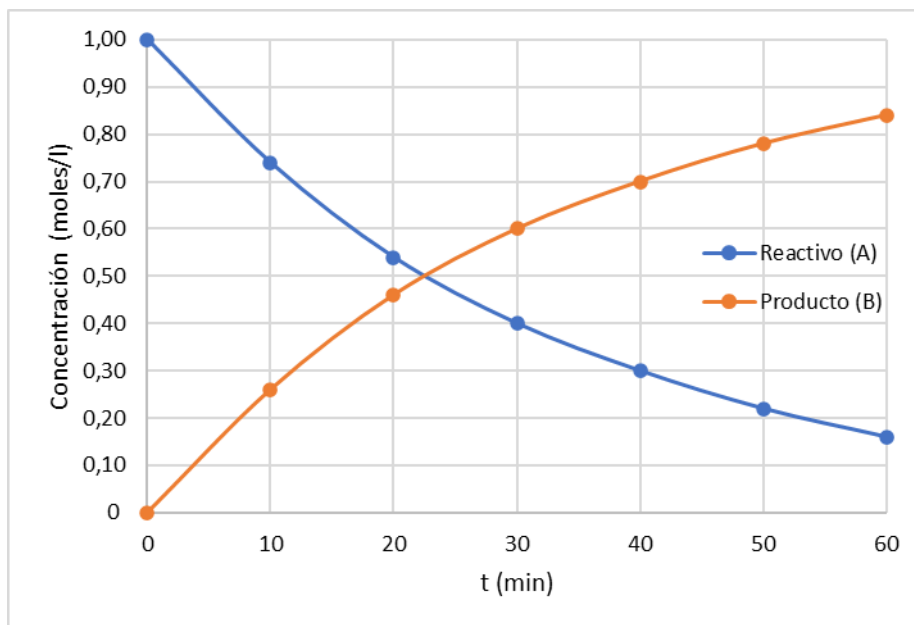
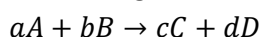


Figura 3: Variación de las concentraciones del reactivo A y del producto B para la reacción $A \rightarrow B$. Fuente: Capítulo 13, Chang y Goldsby (2013).

LEY DE VELOCIDAD DE REACCIÓN

A partir de lo que se mostró con anterioridad se presenta la **ley de velocidad** que expresa la relación de la velocidad de una reacción con la constante de velocidad y la concentración de los reactivos, elevados a una potencia. Si se considera la siguiente reacción general:



la ley de velocidad tiene la forma:

$$-\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t} = k[A]^n[B]^m$$

donde k es la constante de velocidad de la reacción; n y m corresponden al orden de reacción de los reactivos A y B, respectivamente; y $n+m$ representa el orden global de la reacción. No necesariamente n y m tienen valores iguales a los coeficientes estequiométricos a y b .

REACIONES DE ORDEN “n” Y TIEMPO DE VIDA MEDIO

La expresión de la ley de velocidad antes presentada, además de calcular la velocidad de una reacción, también permite determinar las concentraciones de los reactivos en cualquier momento. Esto quiere decir

que aplicando la ecuación se puede obtener cada punto de la Figura 3. Las leyes más comunes que se aplican a las reacciones son las de orden cero, uno y dos.

En la química también es útil conocer el tiempo de vida medio ($t_{1/2}$), definido como el tiempo en que la concentración de alguno de los reactivos disminuye a la mitad.

Reacción de orden $n=0$: $A \rightarrow B$

La velocidad media de estas reacciones se calcula como:

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^0$$

Escrito en forma diferencial (velocidad instantánea) se expresa como:

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

Multiplicando a ambos lados por el diferencial dt e integrando:

$$\int d[A] = \int -k dt$$

Los extremos de la integral del lado izquierdo serán $[A]_0$, concentración inicial ($t=0$) del reactivo A, y $[A]_t$, que hace referencia a la concentración en cualquier tiempo t . Del lado derecho de la ecuación los extremos de la integral serán $t=0$ y $t=t$; es decir, desde el comienzo de la reacción química hasta un tiempo genérico t . Como k es una constante puede ser extraída fuera de la integral quedando:

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

Como se está integrando funciones derivadas se obtiene la primitiva que debe ser evaluada entre los extremos de integración:

$$[A] \Big|_{[A]_0}^{[A]_t} = -k \cdot t \Big|_0^t$$

Finalmente se obtiene:

$$\boxed{[A]_t - [A]_0 = -kt}$$

Reemplazando:

$$[A]_t = \frac{[A]_0}{2}$$

Se obtiene el tiempo de vida medio para estas reacciones, siendo el mismo

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

La Figura 4 muestra un ejemplo de solución de la función integrada con concentración inicial $[A]_0 = 2 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ y constante de velocidad $k = 8,33 \times 10^{-3} \left[\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{min}} \right]$, se trata de dos rectas en las que la pendiente es la constante k .

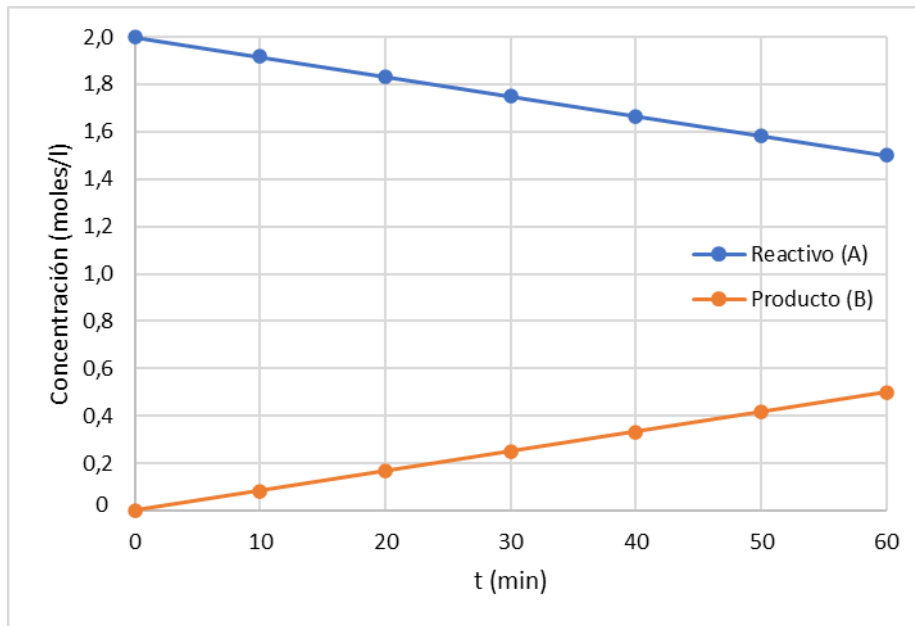


Figura 4: Disminución de la concentración de A y aumento de B para el ejemplo de reacción de orden cero. Fuente: Chang y Goldsby (2013).

Reacción de orden n=1: A→B

La velocidad media de estas reacciones se calcula como:

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A] \Rightarrow \frac{\Delta[A]}{[A]} = -k\Delta t$$

Que escrito en su forma diferencial se expresa como:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

Integrando ambos lados de la ecuación, con los mismos extremos de integración mencionados para reacciones de orden n=0, se obtiene:

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

La integral de la derecha sigue siendo igual que la anterior, mientras que la de la izquierda se resuelve como sigue:

$$\int \frac{d[A]}{[A]} = \ln[A] + C$$

donde C es una constante que se escribe cuando se resuelven integrales indefinidas. Aplicando lo conocido al caso en cuestión:

$$\ln[A] \Big|_{[A]_0}^{[A]_t} = -k \cdot t \Big|_0^t$$

Finalmente se obtiene:

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

El tiempo de vida medio para estas reacciones es el que sigue:

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{2[A]_0}\right) = -kt \Rightarrow \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -kt \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln(2)$$

En la Figura 5 se muestra un ejemplo de solución de la función integrada, con concentración inicial $[A]_0 = 0,25 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right]$ y constante de velocidad $k = 4,02 \times 10^{-3} \left[\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{min}}\right]$. Comparando esta ecuación con la fórmula general de una función lineal $y=mx+b$ se concluye que $y=\ln[A]_t$; $m=-k$ y $b=\ln[A]_0$. Gracias a esto se puede confeccionar la Figura 6, que presenta la facilidad para calcular la constante $-k$ ya que es la pendiente de la recta. Este último gráfico es válido para el reactivo (A).

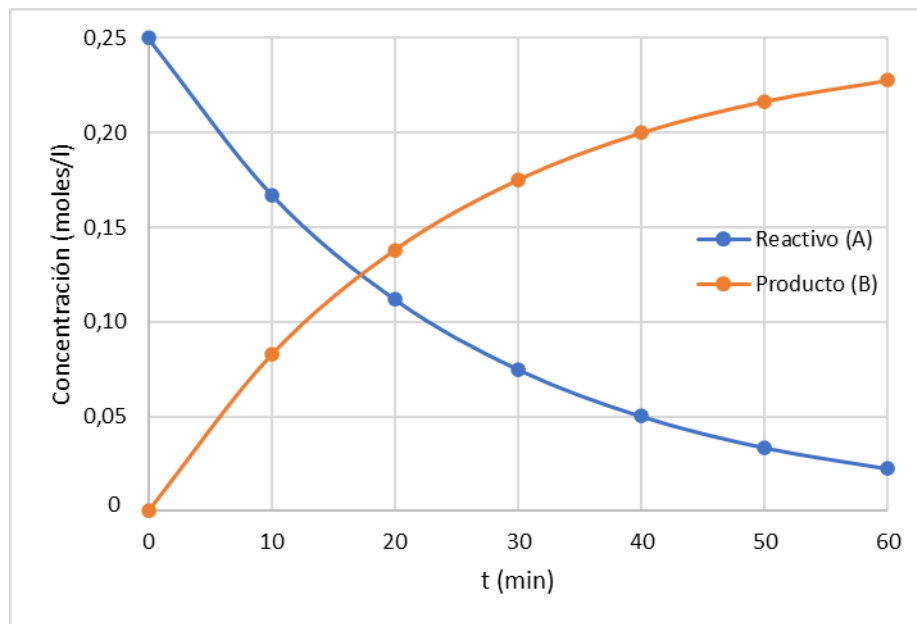


Figura 5: Disminución de la concentración de A y aumento de B para reacciones de orden uno. Fuente: Chang y Goldsby (2013).

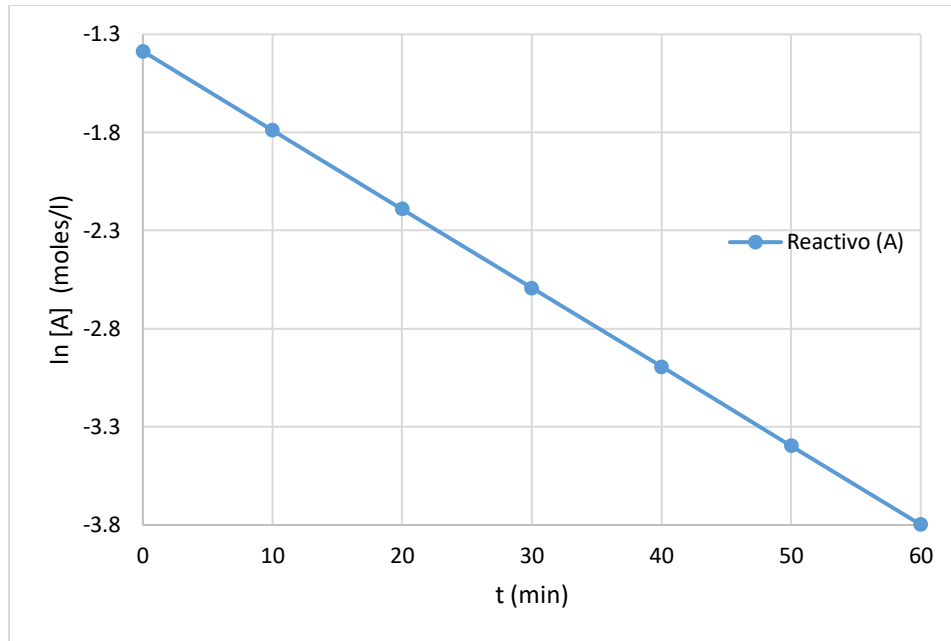


Figura 6: Valores de $\ln[A]$ vs tiempo con pendiente $-k$. Fuente: Chang y Goldsby (2013).

Reacción de orden $n=2$: $2A \rightarrow B$

La velocidad media de estas reacciones se calcula como:

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^2 \Rightarrow \frac{\Delta[A]}{[A]^2} = -k\Delta t$$

Que escrito en su forma diferencial se expresa como:

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -kdt$$

Este caso presenta similitudes con respecto al anterior. Sin embargo, se resuelve como se presenta a continuación:

$$\int \frac{d[A]}{[A]^2} = -\frac{1}{[A]} + C$$

donde C es una constante que se escribe cuando se resuelven integrales indefinidas. Aplicando lo conocido al caso en cuestión:

$$-\frac{1}{[A]} \Big|_{[A]_0}^{[A]_t} = -k \cdot t \Big|_0^t$$

Finalmente se obtiene:

$$\boxed{-\frac{1}{[A]_t} + \frac{1}{[A]_0} = -kt}$$

Reemplazando y operando se puede calcular el tiempo de vida medio a partir de la siguiente expresión:

$$-\frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} + \frac{1}{[A]_0} = -kt \Rightarrow -\frac{1}{[A]_0}(2 - 1) = -kt \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

La Figura 7 representa un ejemplo de solución de la función integrada, con concentración inicial $[A]_0 = 0,0092 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ y constante de velocidad $k = 5 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{min}} \right]$.

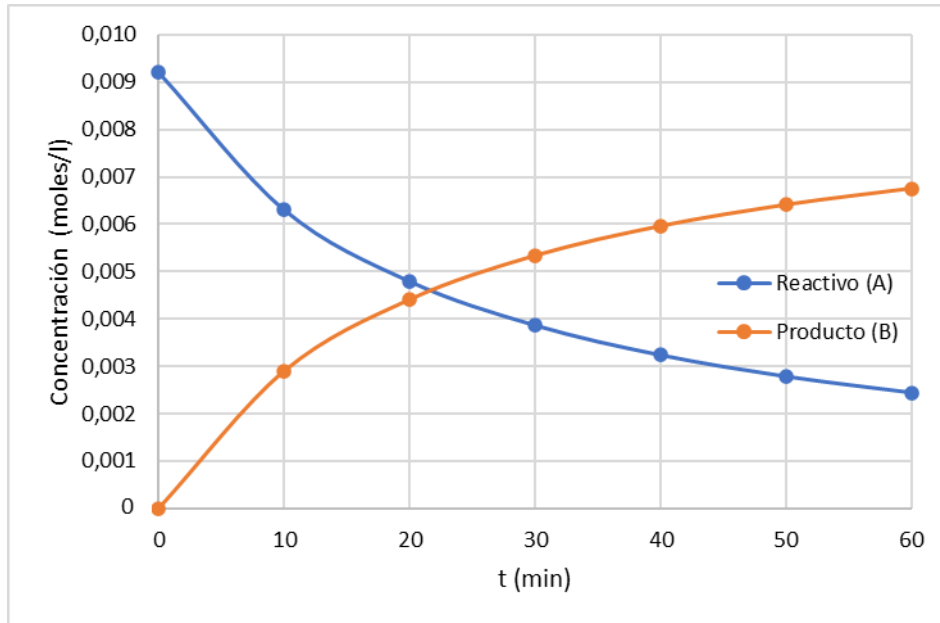


Figura 7: Disminución de la concentración de A y aumento de B para reacciones de orden dos. Fuente: Chang y Goldsby (2013).

En la Figura 8 se muestra la gráfica de $1/[A]_t$ vs tiempo, en donde la pendiente de la recta es la constante k .

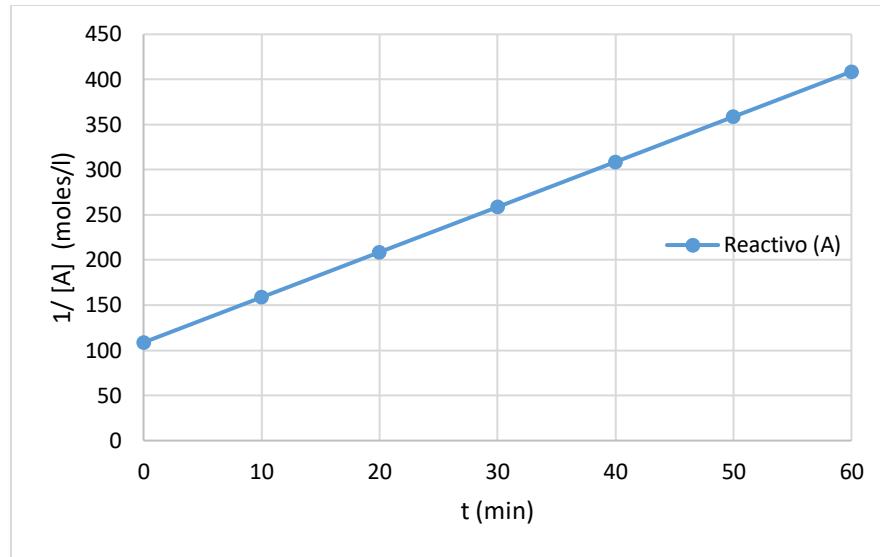


Figura 8: Valores de $1/[A]$ vs tiempo con pendiente k . Fuente: Chang y Goldsby (2013).

ENERGÍA DE ACTIVACIÓN Y CONSTANTE DE VELOCIDAD “ k ”

La teoría de las colisiones establece que las moléculas de los gases chocan unas con otras, por lo que es cierto suponer que las reacciones químicas son resultado de las colisiones entre las moléculas de los reactivos. Para que el choque se produzca es necesario que las moléculas se encuentren en movimiento, por lo que tendrán energía cinética, transformándose en energía vibracional cuando se produce el impacto. Si la energía cinética es grande, tal vibración puede generar que se rompan algunos enlaces químicos. Si la energía cinética es pequeña, las moléculas al chocar permanecen intactas. Dicho esto, se define como **Energía de activación (E_a)** de la reacción directa a la cantidad de energía libre que debe añadirse para ir del nivel de energía de los reactivos al nivel de energía del estado de transición (complejo activado).

La misma se encuentra representada en la Figura 9 que indica, dependiendo del tipo de reacción, endotérmica o exotérmica, cuánta energía es necesaria para que se produzca la reacción química. Cuando se trata de una reacción exotérmica los productos son más estables que los reactivos, mientras que para el caso de una reacción endotérmica los productos son menos estables que los reactivos.

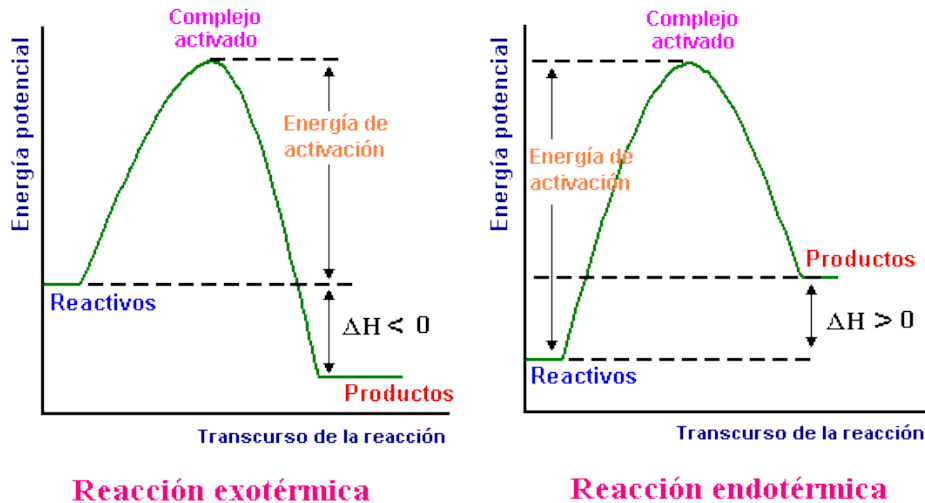


Figura 9: Perfiles de energía potencial para reacciones exotérmicas y endotérmicas. Recuperado de: <http://www.100ciaquimica.net/temas/tema6/index.htm> (2006)

Esta **Energía de activación** puede ser afectada a partir del uso de catalizadores. Se trata de sustancias que participan en la reacción química, pero sin experimentar un cambio permanente, aumentando o disminuyendo la energía de activación. La Figura 10 muestra cómo el uso de catalizadores afecta una reacción química. Se puede apreciar que las curvas de ambas reacciones se asientan debido a que disminuye la energía de activación necesaria para que se produzca la reacción química.

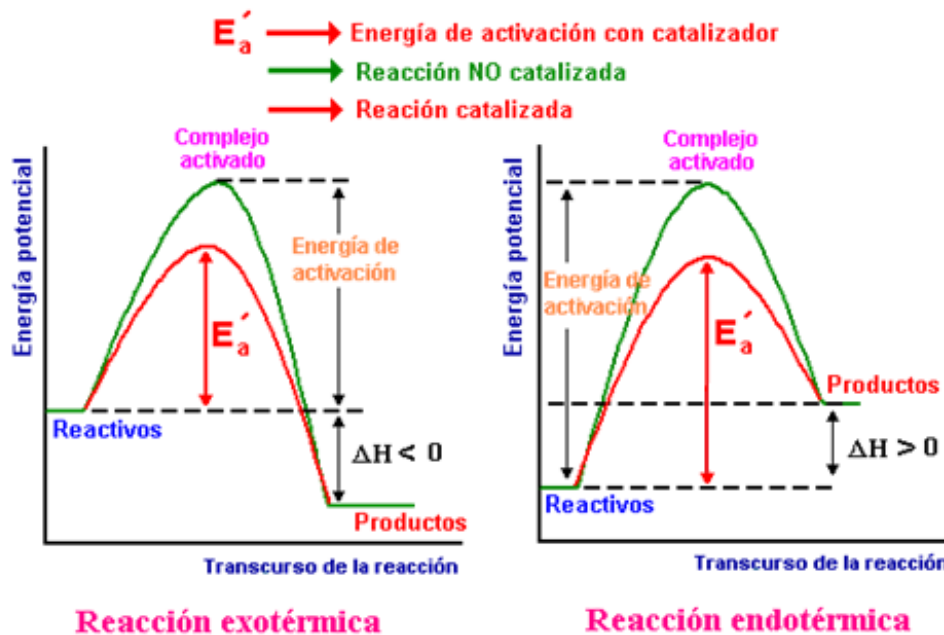


Figura 10: Comparación de la energía de activación entre reacciones sin catalizar y la misma reacción catalizada. Recuperado de: <http://www.100ciaquimica.net/temas/tema6/index.htm> (2006)

La constante de velocidad k fue introducida cuando se describió la ley de velocidad. Dicha constante presenta dependencia de la temperatura y se la obtiene mediante la siguiente expresión conocida como la **ecuación de Arrhenius**:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

donde E_a es la energía de activación de la reacción (en kJ/mol), R es la constante de los gases ideales (8.31 J/K mol), T es la temperatura absoluta (K) y A es el factor constante que depende de la frecuencia de colisión.

La ecuación de Arrhenius puede ser expresada de una forma más útil aplicando logaritmo natural en ambos lados, quedando:

$$\ln(k) = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Se puede obtener la energía de activación mediante una ecuación que relacione las constantes de velocidad k_1 y k_2 a las temperaturas T_1 y T_2 a partir del siguiente planteo:

$$\begin{cases} \ln(k_1) = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \\ \ln(k_2) = \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \end{cases}$$

Restando ambos miembros se obtiene:

$$\ln(k_1) - \ln(k_2) = \frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2}$$

Finalmente:

$$\boxed{\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

Bibliografía

Stewart, J. Cálculo de una variable. Transcendentes tempranas. Thomson learning publishers. 978-970-686-653-0- Edición 6ª - 2008

Larson, R., Hostetler, R., Edwards, B. Cálculo I. 970-10-5274-9 Edición 8ª – 2006

Chang, R., Goldsby, K. Química. 978-607-15-0928-4 Edición 11ª – 2013

Pascual, J. (2006). Cinética Química. Valencia, España: *100ciaquímica*. Recuperado de <http://www.100ciaquímica.net/temas/tema6/index.htm>