

APLICACIONES INFORMÁTICAS EN QUÍMICA

Problemas Tema 2.4:

Ajustes y representación de errores. Interpolaciones y extrapolaciones

Grado en Química

1º SEMESTRE

Universitat de València

Facultad de Químicas

Departamento de Química Física



Esta obra está bajo una [licencia de Creative Commons](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

1. Ajuste de datos (x,y) a una recta $y = mx + b$. Se ha de calcular la “pendiente” m y la “ordenada en el origen” b, el “coeficiente de regresión” R y los errores de ajuste asociados a m y a b.

- Los datos siguientes se han obtenido al medir la propiedad “y” en los ocho puntos “x”
- Representar los datos de y frente a x y ajustarlos a una línea recta, de forma que el ajuste proporcione la ecuación de la recta y el cuadrado del coeficiente de regresión.
- Usar la función ESTIMACION.LINEAL(...;...;...;...) para obtener el mismo ajuste, y los errores asociados a la pendiente m y a la ordenada en el origen.

x	y
3,0	-0,37
3,7	-0,35
4,4	-0,31
5,1	-0,27
5,9	-0,25
6,6	-0,23
7,3	-0,19
8,0	-0,14

Res.: $y = 0,0436x - 0,5038$; $R^2 = 0,9884$; $m = 0,044 \pm 0,002$; $b = -0,50 \pm 0,01$

2. La tabla siguiente nos da la relación empírica entre las concentraciones molares y la densidad (en g/mL) de disoluciones acuosas de carbonato potásico, K_2CO_3 .

Muestra	c/mol L ⁻¹	ρ /g cm ⁻³
1	0,036	1,0027
2	0,073	1,0072
3	0,147	1,0163
4	0,223	1,0254
5	0,299	1,0345
6	0,378	1,0437
7	0,457	1,0529
8	0,538	1,0622
9	0,62	1,0715
10	0,704	1,0809

11	0,789	1,0904
12	0,963	1,1095
13	1,144	1,1291
14	1,33	1,149
15	1,523	1,1692
16	1,722	1,1898
17	2,139	1,232
18	2,584	1,2755
19	3,057	1,3204
20	3,559	1,3665
21	4,093	1,4142
22	5,573	1,5404

a) Representar en una gráfica la densidad frente a la concentración molar para las 21 muestras y seleccionar un ajuste adecuado para obtener una relación empírica entre ambas magnitudes.

b) Usar la expresión obtenida para “predecir” los valores de la densidad de las muestras número 10, 11 y 12. Como disponemos de los valores reales, podemos calcular el error entre los valores “predichos” por la expresión ajustada y los valores reales.

Res.: $y = 0,0991x + 1,0098$; punto 10: 1,0796; 11: 1,0880; 12: 1,1052.

$y = -0,0034x^2 + 0,1154x + 1,0005$; punto 10: 1,0801; 11: 1,0894; 12: 1,1085.

3. Usando los mismos datos del problema anterior, representar y ajustar diferentes conjuntos de seis puntos, tal como se indican abajo. En cada caso se pide que se realice un ajuste lineal (línea recta) y un ajuste parabólico (polinomio de grado 2) y se usen los puntos 10, 11 y 12 como valores de referencia, tal como se hizo en el ejercicio anterior.

a) Usar los puntos 1,2,3,4,5 y 6.

b) Usar los puntos 1,2,3,20,21 y 22.

c) Idem los puntos 1,3,5,7,9 y 11.

d) Idem 1,4,7, 10, 13 y 16.

e) Idem 1,5,9,13,17,21.

Res.: Para estos puntos de control, los casos c o d son óptimos;

¿Para qué lo hacemos? Se trata de ver cual sería el diseño de experimento más inteligente si sólo pudiéramos realizar seis medidas y quisieramos poder estimar algunos valores (en este caso, elegimos como “control” los puntos 10,

11 y 12, en el centro del intervalo de medidas, a modo de ejemplo. Es, tan solo, uno de los controles posibles).

4. La siguiente tabla reúne datos de la variación de la capacidad calorífica estándar a presión constante (C_p^0) en $J K^{-1} mol^{-1}$ con la temperatura T en K para dos gases importantes por su contribución al efecto invernadero en la atmósfera. Representar las curvas de (C_p^0) en función de T y proponer ajustes para representar el comportamiento.

Obtener valores estimados de (C_p^0) para T=260 K , 1050 K y 1600 K, para ambos gases.

T	$C_p^0 / J K^{-1} mol^{-1}$	$C_p^0 / J K^{-1} mol^{-1}$
298,15	37,135	35,695
300	37,220	35,765
400	41,328	40,631
500	44,627	46,627
600	47,327	52,742
700	49,569	58,603
800	51,442	64,084
900	53,008	69,137
1000	54,32	73,746
1100	55,423	77,919
1200	56,354	81,682
1300	57,144	85,067
1400	57,818	88,112
1500	58,397	90,856

5. Este ejercicio es un ejemplo donde se usan datos de una propiedad que, por tener que cumplir una ley conocida, se ha de ajustar a un tipo particular de expresión.

Se ha medido la viscosidad (en centiStokes, cSt) de tres disoluciones con concentraciones ligeramente diferentes de D-fructosa en agua, a varias temperaturas. Los resultados de la medición fueron:

T / °C	μ' / cSt (1%)	μ' / cSt (2%)	μ' / cSt (3%)
15	1,17	1,18	1,20
17	1,12	1,13	1,16
20	1,04	1,05	1,07
22	0,99	1,00	1,03
25	0,93	0,94	0,97

27	0,88	0,90	0,92
30	0,83	0,84	0,86

Se sabe que la relación entre la viscosidad y la T viene dada por

$$\mu' = A e^{\frac{B}{T}}$$

o bien

$$\ln \mu' = \ln A + BT^{-1}$$

Obtener valores estimados para los parámetros $\ln(A)$ y B (con su error) para cada disolución de D-fructosa a partir del ajuste. Dar también los valores de A .

Res.: (1%): $\ln A = -6,86 \pm 0,09$; $B = 2024 \pm 25$; (2%): $\ln A = -6,70 \pm 0,06$; $B = 1977 \pm 18$; (3%): $\ln A = -6,57 \pm 0,14$; $B = 1947 \pm 41$; (1%): $A = 0,001$.

6. Supóngase que los datos siguientes se han obtenido al medir la propiedad “y” en los veintidós puntos “x” de la tabla:

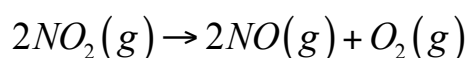
- Representar los datos de y frente a x
- Buscar la expresión matemática $y=f(x)$ que representa el mejor ajuste o, en su caso, un ajuste aceptable de los datos. Obtener la representación gráfica de la función encontrada

x	y
3,0	21,85
3,3	18,59
3,5	18,57
3,8	18,53
4,0	16,31
4,3	13,81
4,5	13,75
4,8	14,77
5,0	10,85
5,3	9,60
5,5	9,26
5,8	7,86
6,0	7,03
6,3	5,25
6,5	4,16
6,8	5,76
7,0	3,00

7,3	2,29
7,5	1,56
7,8	1,10
8,0	0,83

Res.: $y = 0,0719x^3 - 0,9040x^2 - 1,1111x + 30,7006$; $R^2 = 0,9830$

7. Los ajustes lineales son de gran utilidad para determinar el orden cinético de una reacción química respecto a un reactivo en el caso de reacciones que tienen un comportamiento cinético sencillo. Consideremos la reacción:

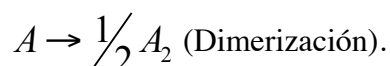


que podemos considerar del tipo $(A \rightarrow B + \frac{1}{2}C)$. Para encontrar el orden de esta reacción, hay que representar $[A]$, $\ln[A]$, $1/[A]$ o $1/[A]^2$ frente a t . Si se obtiene una recta en alguno de estos casos, la reacción será de orden cero, uno, dos o tres, respectivamente, respecto al NO_2 . La pendiente de la recta nos dará el valor de la constante de velocidad (correspondiente a la reacción escrita de manera que el coeficiente estequiométrico del reactivo de referencia, A, valga 1). Datos:

t / s	[A] / M
0	0,01
50	0,0079
100	0,0065
200	0,0048
300	0,0038

Res.: Orden 2; $k = 0,5445 M^{-1}s^{-1}$

8. Realizar el mismo tipo de ejercicio para el caso siguiente: $2A \rightarrow A_2$ o



Los siguientes datos corresponden a la dimerización del oxido de nitrilo a 40° C:

t / min	[A] / M
0	0,0680
40	0,0502
80	0,0403
120	0,0331
160	0,0284
240	0,0223
300	0,0187
420	0,0147

Representa [A], ln[A], 1/[A] ó 1/[A]² frente a t. Si se obtiene una recta en alguno de estos casos, la reacción será de orden cero, uno, dos o tres, respectivamente, respecto al reactivo A. Determinar el orden cinético respecto a A y la constante o coeficiente cinético de velocidad k.

Res.: Orden 2; k = 0,1272 M⁻¹min⁻¹

9. Se sabe que la reacción de descomposición del pentóxido de dinitrógeno en el disolvente tetracloruro de carbono a 45°C



es una reacción de primer orden. Determinar la constante de velocidad de la reacción a partir de los datos de la variación de la concentración del reactivo con el tiempo que se dan a continuación:

t/s	[N ₂ O ₅]/M
0	0.91
300	0.75
600	0.64
1200	0.44
3000	0.16

Res.: k = 5.7 · 10⁻⁴ s⁻¹

10. Realizar el ejercicio de determinación del orden y de la constante de velocidad para el mismo caso: $A(g) \rightarrow \text{Productos}$ pero con datos de presión parcial frente a tiempo. Los datos corresponden, como en el problema anterior, a la descomposición del pentóxido de dinitrógeno N₂O₅ a 45° C y esta vez se midieron presiones parciales en lugar de concentraciones. Denominamos P a la presión parcial del reactivo que se descompone, N₂O₅ :

t / s	P / mmHg
0	348
600	247
1200	185
2400	105
3600	58
4800	33
6000	18
7200	10

Representar P, ln(P), 1/P y 1/P² frente a t. Si se obtiene una recta en alguno de estos casos, la reacción será de orden cero, uno, dos o tres, respectivamente, respecto al reactivo A.

Res.: Orden 1; k = 0,00021 s⁻¹

11. Realizar el mismo tipo de ejercicio para otra reacción ($A \rightarrow \text{Productos}$) con datos de concentración frente a tiempo. La descomposición del butadieno a 500 K se comporta de forma similar a los datos siguientes:

t / min	[A] / M
195	$1,61 \cdot 10^{-02}$
604	$1,47 \cdot 10^{-02}$
1246	$1,29 \cdot 10^{-02}$
2180	$1,14 \cdot 10^{-02}$
3690	$9,60 \cdot 10^{-03}$
4655	$8,85 \cdot 10^{-03}$
6210	$7,20 \cdot 10^{-03}$
8135	$5,70 \cdot 10^{-03}$

Representar [A], ln[A], 1/[A] y 1/[A]² frente a t. Si se obtiene una recta en alguno de estos casos, la reacción será de orden cero, uno, dos o tres, respectivamente, respecto al reactivo A.

Res.: Orden 1; k = 5,5 · 10⁻⁵ min⁻¹

12. Las constantes de velocidad para la descomposición del acetaldehído



se midieron a cinco temperaturas diferentes. Los datos se presentan en la tabla.

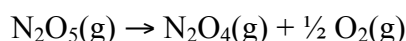
$k/M^{-1/2} \cdot s^{-1}$	T/K
0.011	700
0.035	730
0.105	760
0.343	790
0.789	810

a) Asumiendo la validez de la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{(-E_a/RT)}$, representa los valores de k frente a $1/T$ y, a través de un ajuste exponencial, determina la energía de activación para la reacción.

b) Una forma alternativa (y más habitual) de obtener la energía de activación sería mediante un ajuste lineal, representando $\ln k$ frente a $1/T$. Comprueba que el resultado obtenido mediante este procedimiento es idéntico al anterior.

Res.: $182 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$.

13. La variación de la constante de velocidad para la reacción de primer orden

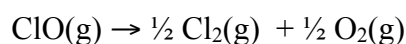


está dada en la siguiente tabla. Determine la energía de activación para la reacción.

T/K	k/s^{-1}
298	$1.74 \cdot 10^{-5}$
308	$6.61 \cdot 10^{-5}$
318	$2.51 \cdot 10^{-4}$
328	$7.59 \cdot 10^{-4}$
338	$2.40 \cdot 10^{-3}$

Res: $103 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$.

14. El óxido de cloro ClO, que tiene un efecto importante en la disminución de la capa de ozono, se descompone rápidamente a temperatura ambiente de acuerdo con la ecuación:



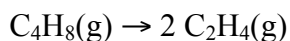
A partir de los siguientes datos, determinar el orden de reacción y calcular la constante de velocidad para la reacción. .

t/s	[ClO]/M
$1.2 \cdot 10^{-4}$	$8.49 \cdot 10^{-6}$

$9.6 \cdot 10^{-4}$	$7.10 \cdot 10^{-6}$
$2.24 \cdot 10^{-3}$	$5.79 \cdot 10^{-6}$
$3.20 \cdot 10^{-3}$	$5.20 \cdot 10^{-6}$
$4.00 \cdot 10^{-3}$	$4.77 \cdot 10^{-6}$

Res: Orden 2, $k=2.36 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \times \text{s}^{-1}$.

15. El ciclobutano se descompone en etileno de acuerdo con la siguiente reacción de orden uno:



Determinar el orden de reacción y la constante de velocidad a partir de los siguientes datos de presión, medidos cuando la reacción se llevó a cabo a 430°C en un recipiente de volumen constante.

t/s	P _{ciclobutano} /mmHg
0	408
2000	316
4000	248
6000	196
8000	155
10000	125

R: Orden 1, $k=1.18 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

16. Para una reacción de descomposición de cierto compuesto C se obtuvieron los siguientes valores de concentración frente al tiempo:

t/h	[C]/mmol·L ⁻¹
0	20.03
0.5	19.48
1.0	19.02
1.5	18.50
2.0	18.15
2.5	17.65
3.0	17.15
3.5	16.79
4.0	16.43
5.0	15.58
6.0	14.87
7.0	14.04
8.0	13.43

10.0	12.11
12.0	10.98
14.0	9.97
16.0	8.95

- Determinar el orden y la constante de velocidad de dicha reacción.
- Repetir el cálculo del orden de reacción utilizando solo las 9 primeras parejas de valores (hasta $t=4.0$ horas). A la vista de los resultados, ¿qué se puede concluir respecto a la conveniencia o no de disponer de un conjunto amplio de valores para realizar un ajuste fiable?
- La tabla no ofrece la concentración de C al cabo de 9 horas. Estima dicho valor a partir del ajuste obtenido en el apartado a.
- ¿Cuál sería el tiempo necesario para que la concentración de C se redujese a la mitad del valor inicial? Dicha magnitud se denomina tiempo de vida medio. Busca en internet la fórmula que proporciona dicho valor para el orden de reacción obtenido y comprueba que da lo mismo.
- Obtén, mediante extrapolación, la concentración de C al cabo de 20 horas.

R: a) Orden 1, $5.00 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$; c) 12,75 h ; d) 13,8 h ; e) $7.35 \text{ mmol} \times \text{L}^{-1}$