

APLICACIONES INFORMÁTICAS EN QUÍMICA

Problemes Tema 2.4:

Ajustaments i representació d'errors.

Interpolacions i extrapolacions

Grau en Química

1º SEMESTRE

Universitat de València

Facultat de Químicas

Departament de Química Física



Aquesta obra està sota una [licència de Creative Commons](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

1. Ajust de dades (x,y) a una recta $y = mx + b$. S'ha de calcular la “pendent” m i “l’ordenada en l’origen” b , el “coeficient de regressió” R i els errors d’ajust associats a m i a b .

- Les dades següents s’han obtingut al mesurar la propietat “y” en els vuit punts “x”
- Representar les dades de i enfront de x i ajustar-los a una línia recta, de manera que l’ajust proporcione l’equació de la recta i el quadrat del coeficient de regressió.
- Usar la funció “ESTIMACION.LINEAL(...;...;...;...)” per a obtenir el mateix ajust, i els errors associats a la pendent m i a l’ordenada en l’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 taula següent ens dóna la relació empírica entre les concentracions molars i la densitat (en g/mL) de dissolucions aquoses de carbonat potàssico, K_2CO_3 .

Mostra	$c/\text{mol L}^{-1}$	$\rho/\text{g cm}^{-3}$
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 gràfica la densitat enfront de la concentració molar per a les 21 mostres i seleccionar un ajust adient per a obtenir una relació empírica entre ambdues magnituds.
- b) Usar l'expressió obtinguda per a "predir" els valors de la densitat de les mostres nombre 10, 11 i 12. Com disposem dels valors reals, podem calcular l'error entre els valors "predits" per l'expressió ajustada i els valors reals.

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

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

3. Usant les mateixes dades del problema anterior, representar i ajustar diferents conjunts de sis punts, tal com s'indica baix. En cada cas se demana que es realitzi un ajust lineal (línia recta) i un ajust parabòlic (polinomi de segon grau) i s'usen els punts 10, 11 i 12 com valors de referència, tal i com es va fer en l'exercici anterior.
- a) Usar els punts 1,2,3,4,5 i 6.
- b) Usar els punts 1,2,3,20,21 i 22.
- c) Usar els punts 1,3,5,7,9 i 11.
- d) Usar els punts 1,4,7, 10, 13 i 16.
- e) Usar els punts 1,5,9,13,17,21.

Res.: Per a aquests punts de control, els casos c) o d) són òptims;

Per a què ho fem? Es tracta de veure com seria el disseny experimental més intel·ligent si només puguéssim realitzar sis mesures i volguéssim poder estimar alguns valors (en aquest cas, triem com "control" els punts 10, 11 i 12, en el

centre de l'interval de mesures, a manera d'exemple. És, tan sol, un dels controls possibles).

4. La següent taula reuneix dades de la variació de la capacitat calorífica estàndard a pressió constant (C_p^0) en $J K^{-1} mol^{-1}$ amb la temperatura T en K per a dos gasos importants per llur contribució l'efecte d'hivernacle en l'atmosfera. Representar les corbes de (C_p^0) en funció de T i proposar ajustaments per a representar el comportament. Obtenir valors estimats de (C_p^0) a T=260 K, 1050 K i 1600 K, per a ambdós gasos.

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. Aquest exercici és un exemple on s'usen dades d'una propietat que per haver de complir una llei coneguda, s'ha d'ajustar a un tipus particular d'expressió. S'ha amidat la viscositat (en centiStokes, cSt) de tres dissolucions amb concentracions lleugerament diferents de D-fructosa en aigua, a varies temperatures. Els resultats de la mesura van ser:

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 sap que la relació entre la viscositat i la T ve donada per

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

o bé

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

Obtenir valors estimats per als paràmetres $\ln(A)$ i B (amb el seu error) per a cada dissolució de D-fructosa a partir de l'ajust. Donar també els valors d' 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. Suposem que les dades següents s'han obtingut al mesurar la propietat "y" en els vint-i-un punts "x" de la taula:

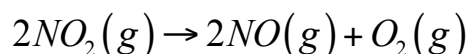
- Representar les dades d'y enfront de x
- Buscar l'expressió matemàtica $y=f(x)$ que representa el millor ajust o, si escau un ajustament acceptable de les dades. Obtenir la representació gràfica de la funció trobada

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. Els ajustaments lineals són de gran utilitat per a determinar l'ordre cinètic d'una reacció química respecte a un reactiu en el cas de reaccions que tenen un comportament cinètic senzill. Considerem la reacció:



que podem catalogar del tipus $(A \rightarrow B + \frac{1}{2}C)$. Per a trobar l'ordre d'aquesta reacció, cal representar $[A]$, $\ln[A]$, $1/[A]$ o $1/[A]^2$ enfront de t . Si s'obté una recta en algun d'aquests casos, la reacció serà d'ordre zero, un, dos o tres, respectivament, respecte al NO_2 . La pendent de la recta ens donarà el valor de la constant de velocitat (correspondent a la reacció escrita de manera que el coeficient estequiomètric del reactiu de referència, **A**, valgui **1**). Dades:

t / s	[A] / M
0	0.01
50	0.0079
100	0.0065
200	0.0048
300	0.0038

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

8. Realitzar el mateix tipus d'exercici per al cas següent: $2A \rightarrow A_2$ o $A \rightarrow \frac{1}{2}A_2$ (Dimerització).

Les següents dades corresponen a la dimerització de l'òxid de nitril 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

Representeu $[A]$, $\ln[A]$, $1/[A]$ ó $1/[A]^2$ enfront de t . Si s'obté una recta en algun d'aquests casos, la reacció serà d'ordre zero, un, dos o tres, respectivament, respecte al reactiu **A**. Determineu l'ordre cinètic respecte a **A** i la constant o coeficient cinètic de velocitat k .

Res.: Ordre 2; $k = 0,1272 \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1}$

9. Se sap que la reacció de descomposició del pentòxid de dinitrogen en el dissolvent tetraclorur de carboni a 45°C



és una reacció de primer ordre. Determinar la constant de velocitat de la reacció a partir de les dades de la variació de la concentració del reactiu amb els temps que se donen a continuació:

t/s	$[\text{N}_2\text{O}_5]/\text{M}$
0	0.91
300	0.75
600	0.64
1200	0.44
3000	0.16

Res.: $k = 5.7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

10. Realitzar l'exercici de determinació de l'ordre i de la constant de velocitat per al mateix cas: $A(g) \rightarrow \text{Productes}$ però amb dades de pressió parcial enfront de temps. Les dades corresponen, com en el problema anterior, a la descomposició del pentòxid de dinitrogen N_2O_5 a 45°C i aquesta vegada s'amidaren pressions parcials en lloc de concentracions. Denominem P a la pressió parcial del reactiu que se descompon, N_2O_5 :

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 $1/P^2$ enfront de t . Si s'obté una recta en algun d'aquests casos, la reacció serà d'ordre zero, un, dos o tres, respectivament, respecte al reactiu A.

Res.: Ordre 1; $k = 0,00021 \text{ s}^{-1}$

11. Realitzar el mateix tipus d'exercici per a altra reacció ($A \rightarrow \text{Productes}$) amb dades de concentració enfront de temps. La descomposició del butadiè a 500 K se comporta de manera similar a les dades següents:

t / min	$[A] / \text{M}$
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 $1/[A]^2$ enfront de t . Si s'obté una recta en algun d'aquests casos, la reacció serà d'ordre zero, un, dos o tres, respectivament, respecte al reactiu A.

Res.: Ordre 1; $k = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$

12. (RCh)ⁱ Les constants de velocitat per a la descomposició de l'acetaldehid



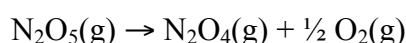
S'amidaren a cinc temperatures diferents. Les dades se presenten en la taula.

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

- a) Assumint la validesa de l'equació d'Arrhenius, $k = A \cdot e^{(-E_a/RT)}$, representeu els valors de k enfront de $1/T$ i, a través d'un ajust exponencial, determineu l'energia d'activació per a la reacció.
- b) Una forma alternativa (i més sovint) d'obtenir l'energia d'activació seria mitjançant un ajust lineal, representant $\ln k$ enfront de $1/T$. Comproveu que el resultat obtingut mitjançant aquest procediment és idèntic a l'anterior.

Res.: 182 kJ×mol⁻¹.

13. (RCh)ⁱ La variació de la constant de velocitat per a la reacció de primer ordre



Està donada en la següent taula. Determineu l'energia d'activació per a la reacció.

T/K	k/s ⁻¹
298	1.74·10 ⁻⁵
308	6.61·10 ⁻⁵
318	2.51·10 ⁻⁴
328	7.59·10 ⁻⁴
338	2.40·10 ⁻³

Res: 103 kJ×mol⁻¹.

14. (RCh)ⁱ L'òxid de clor ClO, que té un efecte important en la disminució de la capa d'ozó, se descompon ràpidament a temperatura ambient d'acord amb l'equació:

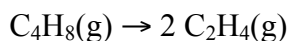


A partir de les següents dades, determinar l'ordre de reacció i calcular la constant de velocitat per a la reacció. .

t/s	[ClO]/M
1.2·10 ⁻⁴	8.49·10 ⁻⁶
9.6·10 ⁻⁴	7.10·10 ⁻⁶
2.24·10 ⁻³	5.79·10 ⁻⁶
3.20·10 ⁻³	5.20·10 ⁻⁶
4.00·10 ⁻³	4.77·10 ⁻⁶

Res: Ordre 2, k=2.36×10⁷ M⁻¹×s⁻¹.

15. (RCh)ⁱ El ciclobutà se descompon en etilè d'acord amb la següent reacció:



Determinar l'ordre de la reacció i la constant de velocitat a partir de les següents dades de pressió, mesurades quan la reacció es va portar a terme a 430 °C en un recipient de volum constant.

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

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

16. Per a una reacció de descomposició de cert compost C se van obtenir els següents valors de concentració enfront de temps:

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

a) Determinar l'ordre i la constant de velocitat de dita reacció.

- b) Repetir el càlcul de l'ordre de reacció utilitzant només les 9 primeres parelles de valors (fins $t=4.0$ hores). A la vista dels resultats, què es pot concloure respecte a la conveniència o no de disposar d'un conjunt ample de valors per a realitzar un ajust fiable?
- c) La taula no ofereix la concentració de C al cap de 9 hores. Esbrineu dit valor a partir de l'ajust obtingut en l'apartat a).
- d) Quin seria el temps necessari per a que la concentració de C es reduïra a la meitat del valor inicial? Dita magnitud s'anomena temps de vida mitjà. Busca en internet la fórmula que proporciona dit valor per a l'ordre de reacció obtingut i comprova que dóna el mateix.
- e) Aconsegueix, mitjançant extrapolació, la concentració de C al cap de 20 hores.

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

ⁱ Exercicis trets de o elaborats a partir de
R. Chang. Química (7^aed.). McGraw-Hill Interamericana, México D.F. (2003).