

Cinética Química

1. Introducción

La cinética química estudia dos aspectos fundamentales de las reacciones químicas: la velocidad con la que transcurren y el mecanismo mediante el cual los reactivos se transforman en productos. Este trabajo práctico se centrará en el primero de ellos; en particular, se analizará la influencia de la concentración de los reactivos y de la temperatura sobre la velocidad de una reacción.

1.1. Velocidad de reacción

La velocidad de reacción expresa la variación de la concentración de los reactivos o de los productos por unidad de tiempo; es decir, la rapidez con la que disminuye la concentración de un reactivo o aumenta la de un producto. Por convención, se expresa como una magnitud positiva, con unidades de concentración por unidad de tiempo, habitualmente $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ (M s^{-1}).

Para una reacción sencilla del tipo $A \rightarrow B$, la velocidad media en un intervalo de tiempo Δt se expresa como:

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} \quad (1)$$

Dado que la concentración de A disminuye con el tiempo, $\Delta[A]$ es negativa; por ese motivo se antepone un signo menos, de modo que la velocidad resulte positiva.

Cuando los coeficientes estequiométricos son distintos de la unidad, cada variación de concentración se divide por el coeficiente estequiométrico correspondiente, de manera que la velocidad de reacción tenga un valor único, independiente de la especie elegida para medirla. Así, para una reacción general $a A + b B \rightarrow c C + d D$:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t} \quad (2)$$

1.2. Factores que afectan la velocidad de reacción

La velocidad de una reacción depende principalmente de los siguientes factores:

- la naturaleza de los reactivos;
- la concentración de los reactivos;
- la temperatura;
- la presencia de catalizadores.

Concentración. En general, la velocidad de reacción crece al aumentar la concentración de los reactivos. De acuerdo con la teoría de las colisiones, una mayor concentración implica un mayor número de moléculas por unidad de volumen y, en consecuencia, una mayor frecuencia de choques entre las moléculas de los reactivos, lo que favorece su transformación en productos. Sin embargo, la magnitud de este efecto depende del orden de reacción respecto de cada reactivo (sección 1.3): por ejemplo, si la reacción es de orden cero respecto de un reactivo, su concentración no influye sobre la velocidad.

Temperatura. La velocidad de la mayoría de las reacciones aumenta con la temperatura, debido al incremento de la constante de velocidad (k). Como regla empírica, para muchas reacciones a temperaturas cercanas a la ambiente, un aumento de 10 °C aproximadamente duplica la velocidad. Este efecto se describe cuantitativamente mediante la ecuación de Arrhenius (sección 1.5).

Catalizadores. Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción sin consumirse en el proceso global. Actúa proporcionando un camino de reacción alternativo (un mecanismo diferente) con menor energía de activación (Figura 1). Si bien el catalizador participa en alguna de las etapas del mecanismo, se regenera en una etapa posterior; por ello se recupera inalterado al final de la reacción y no aparece en la ecuación química global. El catalizador no modifica la variación de entalpía (ΔH) ni la constante de equilibrio de la reacción: solo permite que el sistema alcance el equilibrio más rápidamente.

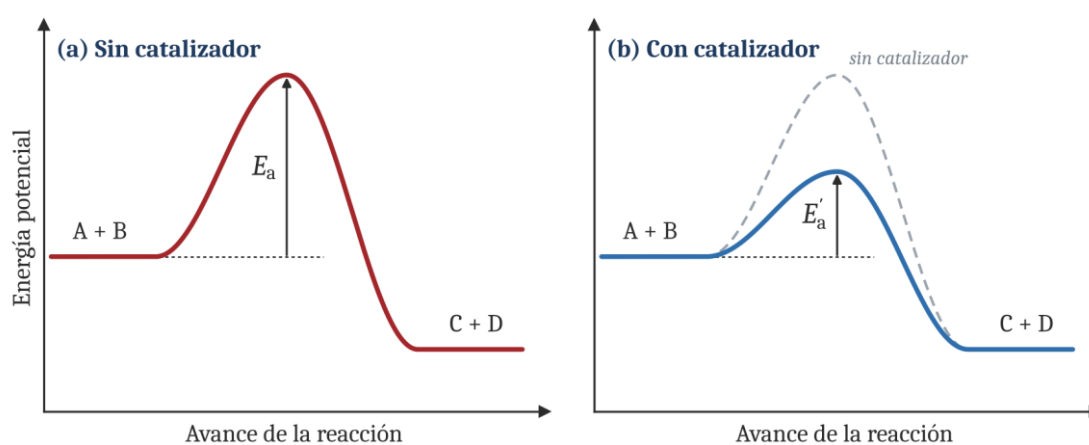


Figura 1. Perfil de energía potencial en función del avance de la reacción $A + B \rightarrow C + D$: (a) sin catalizador; (b) con catalizador. En (b) se incluye, como referencia, el perfil sin catalizador (línea discontinua). Dado que $E'_a < E_a$, la reacción catalizada es más rápida.

1.3. Ley de velocidad

La ley de velocidad (o ecuación cinética) es una expresión, determinada experimentalmente, que relaciona la velocidad de una reacción con las concentraciones de los reactivos. Para una reacción en la que intervienen los reactivos A y B, suele adoptar la forma:

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta \quad (3)$$

donde k es la constante de velocidad, y los exponentes α y β son los órdenes de reacción respecto de A y de B, respectivamente. Los órdenes de reacción suelen ser números enteros pequeños (0,

1 o 2), aunque también pueden tomar valores fraccionarios o negativos. La suma de los exponentes ($\alpha + \beta$) se denomina orden global de la reacción.

Es importante destacar que los órdenes de reacción no pueden deducirse de la ecuación química balanceada: en general, no coinciden con los coeficientes estequiométricos (solo coinciden necesariamente en las reacciones elementales) y deben determinarse experimentalmente.

La constante de velocidad es característica de cada reacción y no depende de las concentraciones de los reactivos; su valor varía con la temperatura y con la presencia de catalizadores. Sus unidades dependen del orden global de la reacción (n): en general, se expresa en $M^{1-n} s^{-1}$; por ejemplo, s^{-1} para una reacción de primer orden, $M^{-1} s^{-1}$ para una de segundo orden y $M^{-2} s^{-1}$ para una de tercer orden.

1.4. Método de las velocidades iniciales

El método de las velocidades iniciales es uno de los más empleados para determinar los órdenes de reacción y la constante de velocidad. Consiste en realizar una serie de experimentos a temperatura constante en los que se modifica la concentración inicial de un solo reactivo por vez, manteniendo constantes las de los demás, y en medir en cada caso la velocidad al comienzo de la reacción. Si entre dos experimentos (1 y 2) solo se modifica la concentración de A, a partir de la ecuación (3) se obtiene:

$$\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{[A]_2}{[A]_1} \right)^\alpha \quad (4)$$

de donde puede despejarse el orden α . Una vez conocidos los órdenes, la constante de velocidad (k) se calcula a partir de la ecuación (3).

En este trabajo práctico, la velocidad de cada experimento se estimará a partir del tiempo que tarda en desaparecer el color del permanganato, es decir, mediante el seguimiento de una propiedad física observable. La velocidad así obtenida es una velocidad media, que se utilizará como aproximación de la velocidad inicial.

1.5. Efecto de la temperatura: ecuación de Arrhenius

La dependencia de la constante de velocidad con la temperatura se describe mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (5)$$

donde A es el factor preexponencial (o factor de frecuencia), E_a es la energía de activación ($J mol^{-1}$), R es la constante de los gases ($8,314 J K^{-1} mol^{-1}$) y T es la temperatura absoluta (K). Aplicando logaritmo natural a ambos miembros se obtiene la forma linealizada de la ecuación:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (6)$$

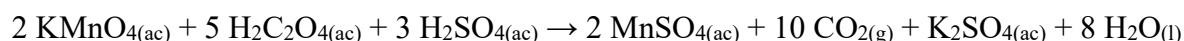
Según la ecuación (6), la representación gráfica de $\ln k$ en función de $1/T$ es una recta de pendiente $-E_a/R$ y ordenada al origen $\ln A$. Asimismo, si se conocen las constantes de velocidad k_1 y k_2 a dos temperaturas T_1 y T_2 , puede emplearse la expresión:

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (7)$$

2. Parte experimental

2.1. Reacción en estudio

Se estudiará la cinética de la oxidación del ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) por permanganato de potasio (KMnO_4) en medio ácido (H_2SO_4):



El ion MnO_4^- presenta una coloración violeta intensa, que en las soluciones diluidas empleadas se observa rosada, mientras que las demás especies son prácticamente incoloras en estas condiciones. Como el MnO_4^- es el reactivo limitante en todos los experimentos, la reacción se considera finalizada cuando la solución se vuelve incolora.

La ley de velocidad propuesta para esta reacción es:

$$v = k[\text{MnO}_4^-]^\alpha [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]^\beta [\text{H}^+]^\gamma \quad (8)$$

donde α , β y γ son los órdenes de reacción respecto del MnO_4^- , del $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y del H^+ , respectivamente. El orden respecto del H^+ se estudiará variando la concentración de H_2SO_4 .

Es de destacar que esta reacción es autocatalítica: el ion Mn^{2+} , uno de los productos, actúa como catalizador. Por este motivo suele observarse un período inicial lento (período de inducción), seguido de una decoloración rápida, y la ecuación (8) debe interpretarse como una ley de velocidad empírica, válida en las condiciones de trabajo. Por la misma razón, es indispensable lavar cuidadosamente el material entre experimentos ya que los restos de Mn^{2+} aceleran la reacción y acortan los tiempos medidos.

2.2. Materiales y reactivos

Reactivos

- Solución de KMnO_4 $5,0 \times 10^{-4}$ M
- Solución de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $1,5 \times 10^{-3}$ M
- Soluciones de H_2SO_4 0,50 M y 1,0 M
- Agua destilada

Materiales

- Una pipeta graduada de 2 mL y tres pipetas graduadas de 5 mL
- Propipeta

- Vaso de precipitados de 25 mL (o, en su defecto, de 50 mL)
- Tubo de hemólisis y gradilla
- Platina de agitación magnética y barra magnética de agitación (mosquita)
- Cronómetro
- Termómetro
- Cristalizador (para el baño de agua de la Parte B)
- Píseta con agua destilada

3. Parte A: órdenes de reacción y constante de velocidad

3.1. Objetivos

- Determinar los órdenes de reacción respecto del MnO_4^- , del $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y del H^+ mediante el método de las velocidades iniciales.
- Determinar la constante de velocidad (k) de la reacción a temperatura ambiente.

3.2. Procedimiento

Se trabajará en grupos, según la distribución establecida por el docente. Las cantidades de reactivos correspondientes a cada uno de los cuatro experimentos se indican en la Tabla 1.

Experimento	Vaso de precipitado (mL)			Tubo de hemólisis (mL)
	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $1,5 \times 10^{-3}$ M	H_2SO_4	H_2O	KMnO_4 5×10^{-4} M
1	5,0	3,0 (0,50 M)	1,0	1,0
2	5,0	3,0 (0,50 M)	-	2,0
3	3,0	3,0 (0,50 M)	3,0	1,0
4	5,0	3,0 (1,0 M)	1,0	1,0

Tabla 1. Volúmenes de reactivos para cada experimento. En todos los casos, el volumen final de la mezcla de reacción es de 10,0 mL.

1. Rotular una pipeta graduada de 2 mL para la solución de KMnO_4 y tres pipetas graduadas de 5 mL para la solución de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, la de H_2SO_4 y el agua destilada, respectivamente. Cada pipeta se utilizará exclusivamente para el líquido indicado en su rótulo.

2. Enjuagar cada pipeta con aproximadamente 1 mL de la solución correspondiente y descartar el enjuague.
3. En el vaso de precipitados, colocar el volumen de solución de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $1,5 \times 10^{-3}$ M indicado en la Tabla 1; a continuación, agregar el volumen de H_2SO_4 de la concentración indicada y, cuando corresponda, el agua destilada.
4. Colocar el vaso sobre la platina, introducir la mosquita y encender la agitación a una velocidad moderada, que deberá mantenerse igual en todos los experimentos. **No encender la calefacción de la platina.**
5. En el tubo de hemólisis, colocar el volumen de solución de KMnO_4 $5,0 \times 10^{-4}$ M indicado en la Tabla 1.
6. **Verter rápidamente y de una sola vez** el contenido del tubo de hemólisis en el vaso de precipitados y, en ese mismo instante, poner en marcha el cronómetro.
7. Detener el cronómetro cuando la solución vire de rosado a incoloro y registrar el tiempo en la Tabla 2. Para apreciar mejor el cambio de color, se recomienda observar la solución sobre un fondo blanco.
8. Retirar el vaso de la platina, descartar la solución en el recipiente de residuos correspondiente y lavar el vaso y la mosquita con agua destilada. Secarlos antes del experimento siguiente.
9. Repetir el procedimiento para los cuatro experimentos de la Tabla 1, realizando cada uno por duplicado.
10. Registrar la temperatura ambiente, que se considerará la temperatura de trabajo de la Parte A.

Importante. Respetar el orden de agregado de los reactivos: **el KMnO_4 se incorpora siempre en último lugar**, ya que su agregado marca el inicio de la reacción. Evitar la contaminación cruzada de las pipetas y, antes de realizar el experimento 4, enjuagar la pipeta de H_2SO_4 con la solución 1,0 M. Verificar que el vaso y la mosquita no contengan restos de Mn^{2+} de experimentos anteriores.

3.3. Registro y tratamiento de datos

Calcular las concentraciones iniciales de cada reactivo en la mezcla de reacción (volumen total: 10,0 mL) y registrarlas, junto con los tiempos medidos, en la Tabla 2.

Para cada determinación, calcular la velocidad de reacción a partir del tiempo de decoloración (t), aplicando la ecuación (2) al MnO_4^- :

$$v = -\frac{\Delta[\text{MnO}_4^-]}{2 \Delta t} = \frac{[\text{MnO}_4^-]_0}{2 t} \quad (9)$$

El factor 2 corresponde al coeficiente estequiométrico del MnO_4^- en la ecuación química balanceada. Como todo el permanganato se consume al alcanzarse la decoloración, $\Delta[\text{MnO}_4^-] = -[\text{MnO}_4^-]_0$, donde $[\text{MnO}_4^-]_0$ es la concentración inicial de MnO_4^- en la mezcla de reacción, y $\Delta t = t$.

Temperatura de trabajo: °C

Exp.	Concentración inicial en la mezcla (M)			Tiempo de decoloración (s)		Velocidad de reacción (M s^{-1})		
	$[\text{MnO}_4^-]_0$	$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$	t_1	t_2	v_1	v_2	v_{prom}
1								
2								
3								
4								

Tabla 2. Concentraciones iniciales en la mezcla de reacción, tiempos de decoloración y velocidades de reacción.

A partir de los resultados, determinar los órdenes de reacción α , β y γ mediante la ecuación (4), comparando el experimento 1 con los experimentos 2, 3 y 4, respectivamente. Luego, con los órdenes obtenidos, calcular la constante de velocidad a temperatura ambiente a partir de la ecuación (8) para cada experimento, informar el valor promedio e indicar sus unidades. En los cálculos, utilizar la concentración de H_2SO_4 en la mezcla de reacción como medida de la concentración de H^+ .

4. Parte B: efecto de la temperatura y energía de activación

4.1. Objetivos

- Estudiar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción.
- Determinar la energía de activación (E_a) de la reacción mediante la ecuación de Arrhenius.

4.2. Procedimiento

En esta parte se repetirá el experimento 1 de la Tabla 1 a una temperatura superior a la ambiente.

1. Preparar un baño de agua en el cristizador, a una temperatura comprendida entre 30 y 40 °C.

2. Preparar el vaso de precipitados y el tubo de hemólisis con las cantidades correspondientes al experimento 1 (Tabla 1), respetando el mismo orden de agregado que en la Parte A.
3. Sumergir el vaso y el tubo en el baño durante algunos minutos, hasta que alcancen la temperatura del baño. Asegurar la estabilidad de ambos recipientes para evitar que se vuelquen.
4. Registrar la temperatura del baño con el termómetro.
5. Verter el contenido del tubo en el vaso (sin retirarlo del baño), poniendo en marcha el cronómetro en ese mismo instante, y agitar suavemente para homogeneizar la mezcla. Registrar el tiempo que tarda la solución en virar de rosado a incoloro.
6. Lavar el vaso de precipitados y repetir la determinación, procurando mantener constante la temperatura del baño.
7. Calcular la velocidad de reacción y la constante de velocidad a esa temperatura.

Mostración a baja temperatura. Al inicio de la clase, un auxiliar realizará el mismo ensayo en un baño de agua y hielo (0–5 °C). Debido a que a esta temperatura la reacción es considerablemente más lenta, el ensayo se realizará una única vez y sus datos serán utilizados por toda la comisión.

4.3. Registro y tratamiento de datos

Para esta parte, considerar que la reacción es de primer orden respecto de cada uno de los reactivos ($\alpha = \beta = \gamma = 1$), de modo que k se expresa en $M^{-2} s^{-1}$. Dado que a todas las temperaturas se emplean las mismas concentraciones iniciales (experimento 1), esta simplificación no afecta el valor de E_a obtenido.

Con la velocidad promedio (v_{prom}) obtenida a cada temperatura y las concentraciones iniciales de los reactivos en la mezcla, calcular la constante de velocidad mediante la expresión:

$$k = \frac{v_{\text{prom}}}{[\text{MnO}_4^-]_0 [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 [\text{H}_2\text{SO}_4]_0} \quad (10)$$

donde, al igual que en la Parte A, la concentración de H_2SO_4 se utiliza como medida de la concentración de H^+ . Completar la Tabla 3.

Condición	T (K)	$1/T$ (K ⁻¹)	k (M ⁻² s ⁻¹)	$\ln k$
Baño de hielo (0–5 °C)				
Temperatura ambiente				
Baño de agua (30–40 °C)				

Tabla 3. Constantes de velocidad a distintas temperaturas.

Para determinar la energía de activación, representar $\ln k$ en función de $1/T$ mediante Excel u otro programa similar y obtener la recta de ajuste por regresión lineal (el procedimiento en Excel se describe en el Anexo). De acuerdo con la ecuación (6), la pendiente (m) de esta recta es igual a $-E_a/R$; por lo tanto:

$$E_a = -m \cdot R \quad (11)$$

con $R=8,314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Dado que $1/T$ se expresa en K⁻¹, la pendiente tiene unidades de K. Expresar el resultado en Jmol⁻¹ y en kJmol⁻¹. El coeficiente de determinación (R^2) indica la calidad del ajuste lineal: cuanto más próximo a 1, mejor se ajustan los datos a una recta (no debe confundirse con la constante de los gases, R).

5. Tratamiento de residuos y limpieza del material

- Al finalizar cada experimento, descartar la solución (que contiene Mn²⁺) en el recipiente de residuos rotulado a tal fin.
- Lavar con solución de H₂O₂ acidificada las pipetas que estuvieron en contacto con KMnO₄, del mismo modo que en el trabajo práctico de gravimetría, y descartar la solución de lavado en el recipiente de residuos correspondiente.
- Enjuagar con abundante agua destilada las pipetas que estuvieron en contacto con los ácidos sulfúrico y oxálico.

6. Anexo: Regresión lineal en Microsoft Excel

A continuación, se describe el procedimiento para obtener, en Microsoft Excel, la recta de ajuste de $\ln k$ en función de $1/T$. Los valores numéricos que aparecen en las figuras son solo ilustrativos.

1. Ingresar en dos columnas contiguas los valores de $1/T$ (columna A, eje x) y de $\ln k$ (columna B, eje y), como se muestra en la Figura 2.
2. Seleccionar ambas columnas y, en la pestaña **Insertar**, elegir **Gráficos > Dispersión** (Figura 3).

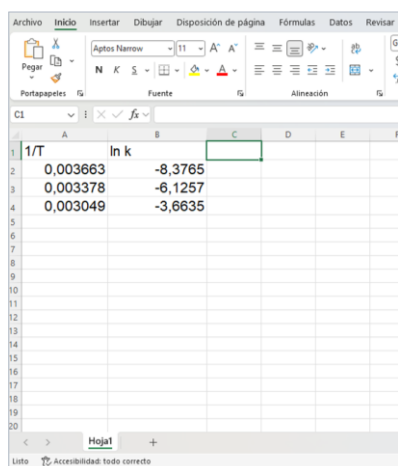


Figura 2. Ingreso de los datos en la hoja de cálculo.

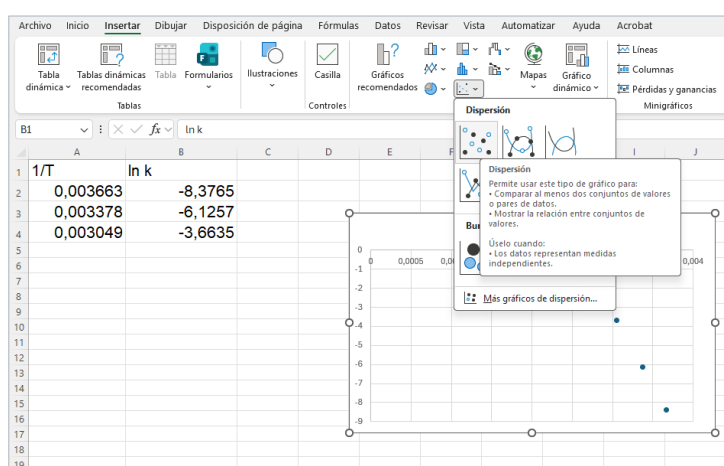


Figura 3. Inserción de un gráfico de dispersión.

3. Hacer clic en el botón + (Elementos de gráfico), señalado con una flecha roja en la Figura 4, y seleccionar **Línea de tendencia > Lineal**. Sobre los puntos quedará trazada la recta de ajuste.

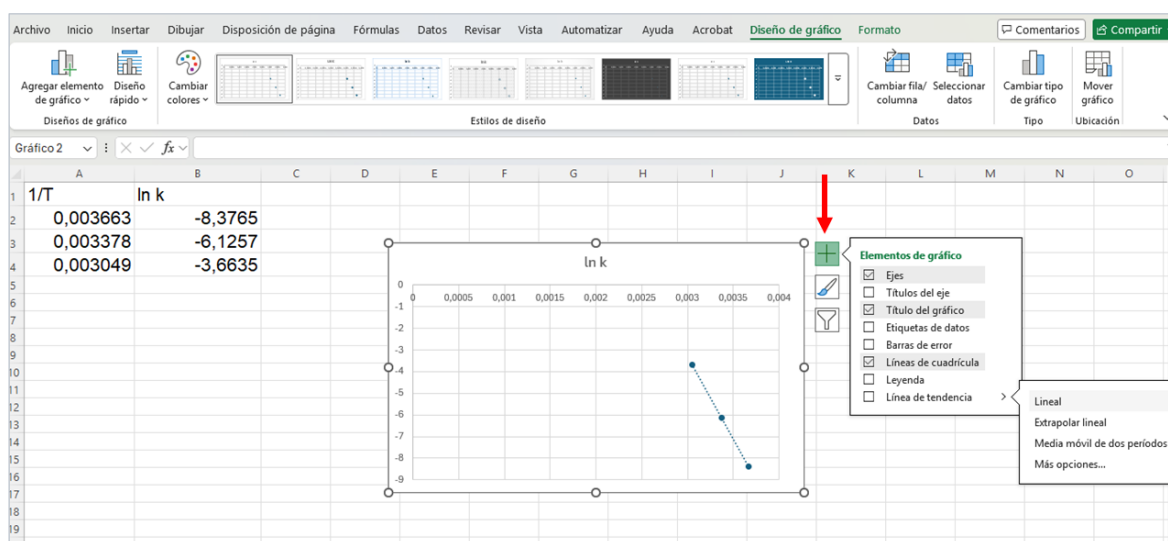


Figura 4. Agregado de una línea de tendencia lineal.

4. Volver a seleccionar el gráfico, hacer clic nuevamente en el botón + y elegir **Línea de tendencia** > **Más opciones...** (Figura 5).

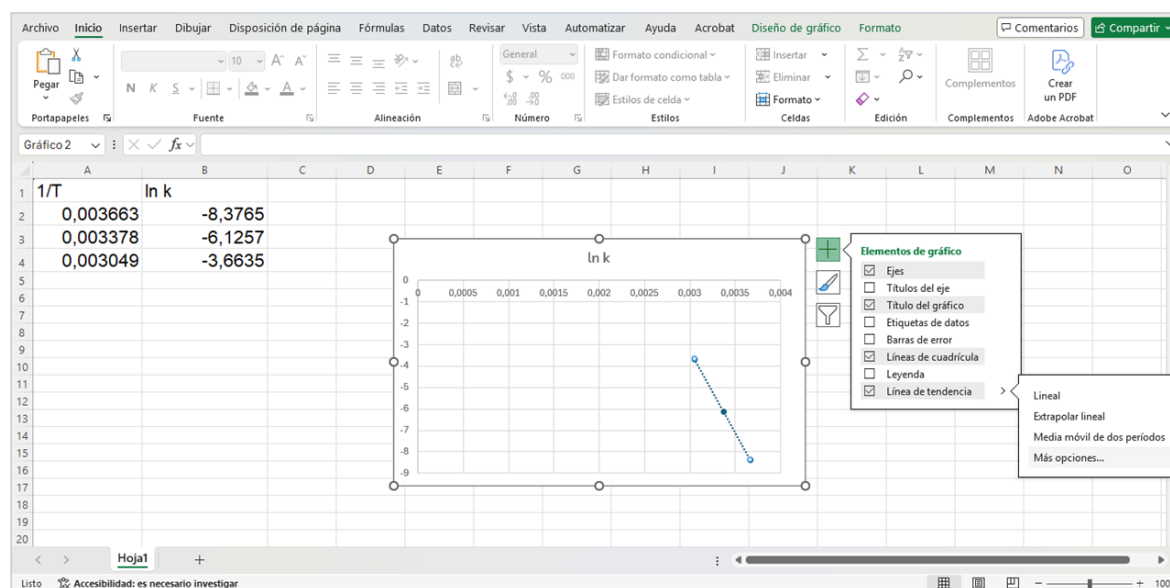


Figura 5. Acceso a las opciones de la línea de tendencia.

5. En el panel **Formato de línea de tendencia**, desplazarse hasta el final y activar las casillas **Presentar ecuación en el gráfico** y **Presentar el valor R cuadrado en el gráfico** (Figura 6). La ecuación de la recta, de la forma $y = mx + b$, proporciona la pendiente (m) necesaria para calcular E_a mediante la ecuación (11).

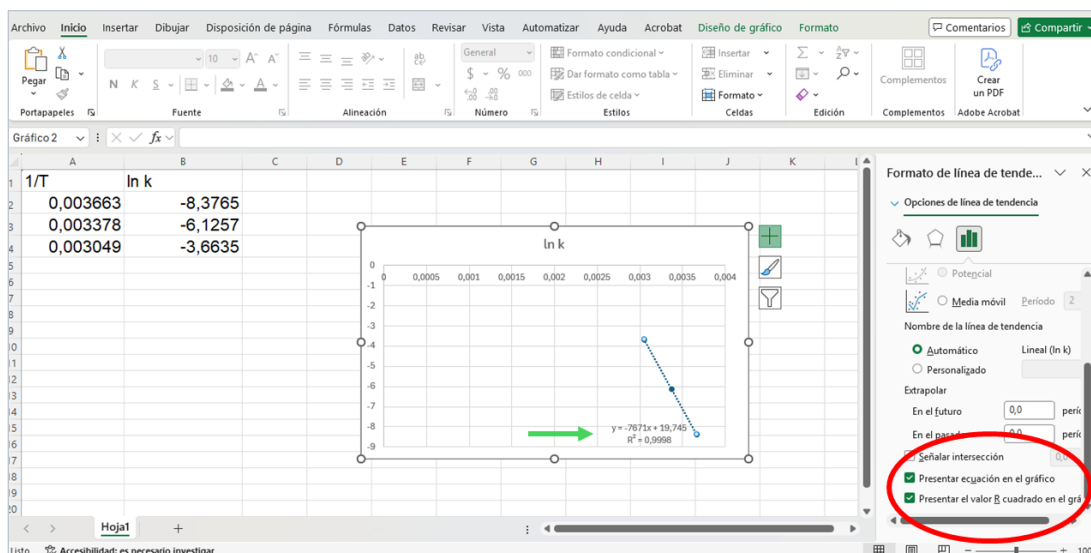


Figura 6. Opciones para mostrar en el gráfico la ecuación de la recta y el valor de R^2 .