

Cinética de reacciones
químicas y diseño de reactores

Trabajo práctico nº 3: Factores que
afectan la velocidad de reacción.
Efecto de la temperatura.

Área Química General e Inorgánica –
FbioyF - UNR



Objetivos

Estudiar, de forma cuantitativa, la influencia de la temperatura sobre la velocidad de la reacción redox que experimentan permanganato y oxalato en medio ácido.

Introducción

La Cinética Química estudia, en una reacción química, dos cuestiones diferentes: la velocidad de la reacción, la cual mide la variación de la concentración de reactivos y productos con el tiempo, y el mecanismo mediante el cual, en una reacción determinada, los reactivos se convierten en productos. La velocidad de una reacción se puede definir como la disminución de la concentración de un reactivo o como el aumento de la concentración de un producto con el tiempo. Siempre se expresa en términos de la concentración de uno (o varios, según el mecanismo) de los reactivos o productos que intervienen en la reacción, siempre como una magnitud positiva y con unidades de concentración dividido por tiempo (en general, molar por segundo, M/s). Además, debe tenerse en cuenta que la velocidad de reacción de una reacción química depende, principalmente, de los siguientes factores:

- La naturaleza de las sustancias que reaccionan
- La concentración de dichas sustancias
- La temperatura
- La acción de catalizadores

En todo estudio cinético se debe determinar la concentración de alguna de las especies que intervienen en la reacción en un determinado momento a una temperatura fija. Luego se determina la

cantidad de reactivo que queda o de producto que se forma, transcurrido cierto tiempo. Así, conociendo las cantidades iniciales de reactivos se puede calcular la variación de la concentración de la especie elegida, en el tiempo.

Existen dos tipos de métodos experimentales para determinar las concentraciones:

- Método químico: se retira una parte del sistema en reacción a intervalos fijos de tiempo y se determina la cantidad de reactivo o de producto, con lo cual se calcula la velocidad de reacción.
- Método físico: se mide alguna propiedad física de alguna especie que participa en la reacción, la cual resulta proporcional a su concentración, como por ejemplo la emisión o absorción de luz, la presión de los gases, la conductividad de las disoluciones.

Los métodos físicos son preferibles a los químicos porque éstos necesitan modificar o parar el sistema de reacción.

En general, la velocidad de una reacción aumenta al elevar la temperatura (como valor medio se dice que un aumento de 10 grados en la temperatura duplica la velocidad de la reacción). Esto ocurre porque el aumento de temperatura incrementa la energía media y la velocidad de las especies (moléculas, iones, átomos) reaccionantes, aumentando así el número de choques entre ellas y el número de partículas que alcanza o supera la energía de activación, necesario para que el choque entre ellas sea eficaz. Svante Arrhenius estableció, en 1889, en forma empírica, que las constantes de velocidad de muchas reacciones varían con la temperatura de acuerdo a la ecuación 1:

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

(1)

donde k es la constante de velocidad de la reacción, E_a es la energía de activación y A es la constante de Arrhenius. Aplicando logaritmo natural en ambos lados de la ecuación, se obtiene la ecuación 2:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (2)$$

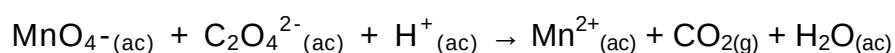
Graficando $\ln k$ vs $1/T$, se obtiene una recta que permite determinar el valor de la energía de activación a partir de la ordenada al origen. En forma alternativa, la ecuación 2 puede aplicarse a dos conjuntos de valores de k y T , para eliminar la constante $\ln A$. La ecuación resultante (ecuación 3), se denomina Arrhenius.

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3)$$

siendo T_1 y T_2 dos temperaturas en grados Kelvin, k_1 y k_2 las respectivas constantes de velocidad, E_a la energía de activación (J mol^{-1}) y R la constante de los gases ($8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Metodología

Utilizaremos un método químico por su simplicidad, para estudiar cinéticamente la reacción entre permanganato y oxalato en medio ácido.



Materiales y métodos

Reactivos:

- ✓ H_2SO_4 0,25 M
- ✓ Ácido oxálico $1,5 \times 10^{-3}$ M
- ✓ KMnO_4 $6,3 \times 10^{-4}$ M

Técnica:

- 1) En un erlenmeyer de tamaño apropiado, con un agitador magnético, colocar 2 mL de solución de KMnO_4 $6,3 \times 10^{-4}$ M y 3 mL de H_2SO_4 0,25 M.
 - 2) En otro tubo de ensayo se ponen 5 mL de disolución de ácido oxálico $1,5 \times 10^{-3}$ M.
 - 3) Se colocan ambos en el baño de agua para que lleguen a la temperatura deseada para cada experimento (0, 25 y 50 °C). Utilizar una platina con agitación.
 - 4) Rápidamente, se vuelca el contenido del tubo en el erlenmeyer y se mide el tiempo con un cronómetro hasta que desaparece el color del permanganato.
- Realizar todos los ensayos por duplicado. En caso de discrepancia en alguno de los valores de los ensayos realizar una tercera medida.
 - Para cada T, calcular la velocidad para la desaparición del permanganato, como $\Delta[\text{MnO}_4^-]/\Delta t$.
 - Representar una gráfica de la velocidad de reacción vs T utilizando.
 - Determinar la energía de activación mediante la representación de $\ln 1/t$ frente a $1/T$ (ecuación 3).

Referencias

- ✓ Gómez, M.; Matesanz, A.I.; Sánchez, A.; Souza, P. Laboratorio de Química. 2ª ed. Práctica 4. Ed. Ediciones UAM, 2005.
- ✓ Petrucci, R.H.; Harwood, W.S.; Herring, F.G. Química General. 8ª ed. Capítulo 15. Ed. Prentice Hall, 2003.