

PRÁCTICA 12

CINÉTICA QUÍMICA II: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y DE LA PRESENCIA DE UN CATALIZADOR

OBJETIVOS

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

FUNDAMENTO TEÓRICO

La Cinética Química estudia dos aspectos de una reacción química: la velocidad de la reacción que mide la variación de la concentración de reactivos y productos con el tiempo, y el mecanismo de la reacción para pasar de reactivos a productos.

Como ya se ha indicado en la práctica 11, la **velocidad de una reacción** se define como la disminución de la concentración de un reactivo o el aumento de la concentración de un producto con el tiempo. Se expresa en términos de la concentración de uno de los reactivos o productos que intervienen en la reacción, siempre como una magnitud positiva y con unidades de concentración dividido por tiempo (M/s).

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

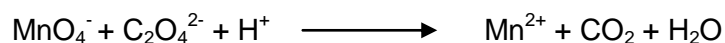
En cualquier estudio cinético se determina la concentración de alguna de las especies que intervienen en la reacción en un determinado momento a una temperatura fija. Se determina la cantidad de reactivo que queda o de producto que se forma cuando ha transcurrido cierto tiempo. Conociendo las cantidades iniciales de reactivos se calcula la variación de la concentración con el tiempo.

Existen dos tipos de métodos experimentales para determinar las concentraciones, conocidos como **método químico** y **método físico**:

- En el **método químico** se retira una parte del sistema en reacción a intervalos fijos de tiempo, para efectuar un análisis y determinar la cantidad de reactivo o de producto, con lo cual se calcula la velocidad de reacción.

- En el **método físico** se mide alguna propiedad física de alguna especie de la reacción que es 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. Sin embargo en esta práctica vamos a utilizar un método químico por su sencillez, para estudiar cinéticamente la reacción



En general puede decirse que la velocidad de una reacción aumenta al elevar la temperatura (como valor medio podemos decir que un aumento de 10 grados en la temperatura duplica la velocidad de la reacción). Esto es debido a que el aumento de temperatura incrementa la energía media y la velocidad de las moléculas reaccionantes, aumentando el número de choques entre ellas y el número de moléculas que alcanza o supera la **energía de activación**, necesario para que el choque entre ellas sea eficaz. En 1889, Svanthe Arrhenius estableció empíricamente que las constantes de velocidad de muchas reacciones varían con la temperatura según la expresión

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

donde k es la constante de velocidad de la reacción, E_a es la energía de activación, y A es la constante de Arrhenius.

Tomando logaritmos naturales en ambos miembros de la ecuación, esta queda como

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

Así, si se representa gráficamente $\ln k$ frente a $1/T$ aparece una línea recta, lo que permite determinar el valor de la energía de activación. Alternativamente, esa ecuación puede escribirse para dos conjuntos de valores de k y de temperatura, lo que permite eliminar la constante $\ln A$. La ecuación resultante, denominada ecuación de Arrhenius, es

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

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

Otra forma de acelerar una reacción es utilizando un **catalizador**, que es una sustancia que proporciona una secuencia alternativa de la reacción con una menor energía de activación, lo que permite que un mayor número de moléculas sean capaces de superar dicha energía y, por tanto, reaccionar. El catalizador participa en la reacción química sin experimentar un cambio permanente, por lo que su fórmula no aparece en la reacción química global, si bien se suele situar generalmente sobre la flecha de la reacción.

Existen dos tipos básicos de catálisis, conocidos como **catálisis homogénea** y **catálisis heterogénea**. En el primer caso, todos los reactivos y los productos de la reacción están presentes en la disolución o en la mezcla homogénea en que se desarrolla la reacción. Este es el caso de las reacciones en medio acuoso catalizadas por un ácido o por un catión de un metal de transición. En la catálisis heterogénea, la reacción transcurre sobre una superficie sólida adecuada, de modo que los intermedios de reacción cruciales se sitúan sobre la superficie, y el catalizador está en una fase distinta de la de los reactivos y productos de la reacción. Este es el caso de multitud de reacciones catalizadas por elementos de transición y sus compuestos, que permanecen en estado sólido durante la reacción. En la catálisis heterogénea no todos los átomos superficiales son igualmente efectivos, denominándose **posiciones activas** a los átomos efectivos. En general, la catálisis heterogénea implica cuatro etapas:

- adsorción de reactivos en la superficie activa
- difusión de los reactivos sobre la superficie

- reacción en una posición activa, formándose un producto adsorbido
- desorción del producto

Un tipo especial de catalizadores son las proteínas conocidas como **enzimas**. En este caso, la sustancia que reacciona, denominada **sustrato** (S), se une a un enzima (E) en una determinada posición, formando un complejo (ES), que se descompone, formándose los productos (P) y regenerándose el enzima. La velocidad de las reacciones enzimáticas alcanza un máximo a una determinada temperatura (en el cuerpo humano, a 37 °C). Muy por encima de ella, la estructura del enzima cambia, las posiciones activas se alteran y se pierde la actividad enzimática.

MATERIAL Y REACTIVOS

Material

Gradilla con tubos de ensayo
3 pipetas de 5 mL
3 vasos de precipitados de 50 mL
Agitatuos
Cronómetro
Baños de agua a 55, 45, 35 y 25 °C

Reactivos

Ácido sulfúrico 0,25 M
Ácido oxálico $1,5 \cdot 10^{-3}$ M
Sulfato de manganeso(II) 0,01 M
Permanganato potásico $5 \cdot 10^{-4}$ M

PARTE EXPERIMENTAL

1. Estudio del efecto de la temperatura sobre la velocidad de la reacción (ensayos 1 a 4)

En un tubo de ensayo (tubo A) se ponen 2 mL de disolución de permanganato potásico $5 \cdot 10^{-4}$ M y 3 mL de disolución de ácido sulfúrico 0,25 M. En otro tubo de ensayo (tubo B) se ponen 5 mL de disolución de ácido oxálico $1,5 \cdot 10^{-3}$ M. Se introducen los dos tubos en el baño de agua a 55 °C y se espera unos cinco minutos hasta que las disoluciones alcancen la temperatura del baño. A continuación, verter el contenido del tubo de ácido oxálico sobre el que contiene el permanganato y a la vez poner en marcha el cronómetro; agitar la mezcla con el agitatuos (no coger el tubo con toda la mano). Medir el tiempo desde que se realiza la mezcla hasta que desaparece el color rosa del permanganato. Repetir el ensayo y verificar que no existe una gran diferencia entre las dos medidas de tiempo obtenidas.

Realizar ensayos similares a 45 °C, 35 °C y 25 °C. Realizar todos los ensayos por duplicado. En caso de discrepancia en alguno de los valores de los ensayos 1 a 4, se realizará una tercera medida.

2. Estudio del efecto de un catalizador sobre la velocidad de reacción (ensayo 5)

En el ensayo 5, que también se realizará por duplicado, se medirá el tiempo que tarda en desaparecer el permanganato desde que se produce la mezcla del contenido de dos tubos (A y B) a 45 °C. En el tubo A se colocan 2 mL de permanganato potásico $5 \cdot 10^{-4}$ M, 3 mL de ácido sulfúrico 0,25 M y una gota de sulfato de manganeso(II) 0,01M, y en el tubo B, 5 mL de disolución de ácido oxálico $1,5 \cdot 10^{-3}$ M. Una vez añadidos los reactivos a la pareja de tubos, los dos tubos se introducen en el baño de agua a 45 °C y se espera unos cinco minutos hasta que las disoluciones alcancen la temperatura del baño. A continuación, se vierte el contenido del tubo de ácido oxálico sobre el que contiene el permanganato y a la vez se pone en marcha el cronómetro; agitar la mezcla con el agitatuos (no coger el tubo con toda la mano). Medir el tiempo desde que se realiza la mezcla hasta que desaparece el

color rosa del permanganato. Repetir el ensayo y verificar que no existe una gran diferencia entre las dos medidas de tiempo obtenidas. De haberla, se realizará una tercera medida.

Precauciones de seguridad

Los residuos de todos los tubos de la práctica se eliminarán como disoluciones ácidas de metales en el recipiente correspondiente.

RESULTADOS Y CUESTIONES

1. Escribir la reacción iónica que tiene lugar y ajustarla por el método del ión-electrón.
2. Completar la siguiente tabla con los resultados obtenidos: (la denominación x' corresponde al ensayo que se repite).

Ensayos	T (°C)	[MnO ₄ ⁻] μmol/L	[C ₂ O ₄ ²⁻] μmol/L	[H ₂ SO ₄] mol/L	Tiempo			v = Δ[MnO ₄ ⁻]/t
					Ensayo x	Ensayo x'	Media	
1 y 1'								
2 y 2'								
3 y 3'								
4 y 4'								
5 y 5'								

3. Representar una gráfica de la velocidad de reacción frente a la temperatura utilizando los datos de los cuatro primeros ensayos. Comentar esta gráfica.
4. Utilizando los datos de los ensayos 1 a 4, determinar la energía de activación mediante la representación de ln 1/t frente a 1/T.
5. ¿Cómo afecta la adición de sulfato de manganeso a la velocidad de la reacción? ¿Es un catalizador positivo o un inhibidor de esta reacción? ¿Qué tipo de catálisis se produce?
6. Si junto con el ensayo 5 se realizaran otros (6, 7, 8...) a distintas temperaturas, ¿se modificaría la velocidad de reacción? Razonar la respuesta.

BIBLIOGRAFÍA

- 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.