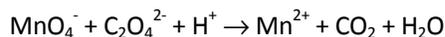


## CINÉTICA QUÍMICA

### OBJETIVOS

En esta práctica se estudiará, de forma cualitativa, la influencia de la temperatura, las concentraciones de los reactivos y la presencia de un catalizador sobre la velocidad de una reacción redox, la del ion permanganato más el ion oxalato en medio ácido (sin ajustar):



### 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.

En esta práctica vamos a tratar el primer aspecto referido a la velocidad. La velocidad de una reacción se expresa en términos de la concentración de uno de los reactivos o productos que intervienen en la reacción. La velocidad se define como la disminución de la concentración de un reactivo con el tiempo o el aumento de la concentración de un producto con el tiempo y siempre se define como una magnitud positiva y con unidades de concentración dividido por tiempo ( $\text{M s}^{-1}$ ).

Las reacciones químicas pueden tener lugar de forma más o menos rápida, es decir, la variación del número de moles de sustancias reaccionantes que se transforman por unidad de tiempo puede ser mayor o menor. La velocidad de reacción de una reacción química depende, principalmente, de:

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

En general puede decirse que la velocidad de una reacción aumenta al elevar la temperatura (como valor medio podemos decir que un aumento de  $10^\circ\text{C}$  en la temperatura duplica la velocidad de la reacción), debido a que un 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.

Análogamente un aumento en la concentración de las especies reaccionantes aumentará el número de choques entre ellas por unidad de tiempo y, por tanto, aumentará la velocidad de la reacción.

Los catalizadores, al disminuir la energía de activación, hacen que un mayor número de moléculas sean capaces de superar dicha energía y, por tanto, reaccionar.

La ley de velocidad de la reacción se define como la expresión de la velocidad de reacción en función de la concentración de cada una de las sustancias que influyen en ella (reactivos y productos). Esta ley se debe determinar experimentalmente y no tiene por qué coincidir con la relación de la ecuación estequiométrica de la reacción.

Esta ley se expresa habitualmente por medio de una ecuación en la que aparece una constante, denominada constante de velocidad ( $k$ ), multiplicada por la concentración de algunas especies elevadas a un exponente, llamado orden. La constante de velocidad depende de la

temperatura, de la presión y de la naturaleza de los reactivos y productos.

Así, para la reacción:  $aA + bB \rightarrow \text{productos}$ , la velocidad media de la reacción directa puede darse como

$$v = -\Delta[A]/a\Delta t \text{ ó } v = -\Delta[B]/b\Delta t,$$

y la velocidad instantánea será:

$$v = -d[A]/adt = -d[B]/bdt = k [A]^m [B]^n$$

La velocidad de desaparición de cualquiera de los reactivos es proporcional a las concentraciones de ambos, por tanto la velocidad será máxima al comenzar la reacción e irá disminuyendo conforme vayan desapareciendo moléculas de los reactivos. Asimismo, al aumentar la concentración, de uno o ambos reactivos, aumenta la velocidad de la reacción.

k es la constante de proporcionalidad y recibe el nombre de constante de velocidad o velocidad específica de esta reacción. El valor de k es tanto mayor cuanto más alta sea la temperatura.

Los exponentes m y n se denominan orden de la reacción respecto a los reactivos A y B, respectivamente. Así una reacción dada puede ser de orden cero, primer orden, segundo orden, etc. respecto a cada uno de los reactivos que intervienen en ella. Se denomina orden total de la reacción a la suma de los exponentes de las concentraciones, según aparecen en la ecuación de velocidad de la reacción (en el ejemplo anterior sería m+n).

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, químico o 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.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### Material

- Gradilla con tubos de ensayo
- Buretas
- Baños de agua a 55, 45, 35 y 25°C
- Agitatuos

### Reactivos

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

### 1.- Estudio del efecto de la temperatura sobre la velocidad de la reacción (Ensayos 1 a 4)

En un tubo de ensayo (tubo 1) se ponen 2 mL de disolución de permanganato potásico (Nota de seguridad: nocivo por ingestión) y 3 mL de disolución de ácido sulfúrico 0,25M (Nota de seguridad: irrita los ojos y la piel, utilizar guantes).

En otro tubo de ensayo (tubo 2) se ponen 5 mL de disolución de ácido oxálico (Nota de seguridad: no es dañino).

Se introducen los dos tubos en el baño de agua a **55°C** y se espera unos cinco minutos hasta que las disoluciones a reaccionar alcancen la temperatura del baño.

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; se agita la mezcla con el agitatuos (no se debe coger el tubo con toda la mano).

Se mide el tiempo transcurrido **desde que se realiza la mezcla** hasta que desaparece el color rosa del permanganato. Se repite el ensayo y se verifica que no existe una gran diferencia entre las dos medidas de tiempo obtenidas; si la hay, se debe realizar un tercer ensayo y, después, descartar el ensayo más desviado de los tres.

Se realizan ensayos similares a **45°C, 35°C y 25°C**. Todos los ensayos se deben realizar los por **DUPLICADO**.

**Nota:** En todos los ensayos siguientes (**ensayos 5 a 8**) debe seguirse el mismo procedimiento anterior. Se medirá el tiempo que tarda en desaparecer el permanganato desde que se produce la mezcla del contenido de ambos tubos a **45 °C**. **Todos los ensayos deben realizarse por DUPLICADO**.

### 2.- Efecto de la concentración de reactivos (Ensayos 5 a 7)

#### Ensayo 5.

Tubo 1: 1 mL de disolución de permanganato, 1 mL de agua destilada y 3 mL de disolución de ácido sulfúrico 0,25M.

Tubo 2: 5 mL de disolución de ácido oxálico.

#### Ensayo 6.

Tubo 1: 2 mL de permanganato y 3 mL de ácido sulfúrico 1 M.

Tubo 2: 5 mL de ácido oxálico.

#### Ensayo 7.

Tubo 1: 2 mL de permanganato y 3 mL de ácido sulfúrico 0.25 M.

Tubo 2: 3 mL de ácido oxálico y 2 mL de agua.

### 3.- Efecto de la adición de un catalizador (Ensayo 8)

#### Ensayo 8.

Tubo 1: 2 mL de permanganato, 3 mL de ácido sulfúrico 0,25 M y una gota de  $\text{MnSO}_4$  0,01M.

Tubo 2: 5 mL de disolución de ácido oxálico.

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

## REPRESENTACIONES GRÁFICAS

En muchos casos, el objetivo de realizar unas determinadas medidas en el laboratorio es estudiar las relaciones existentes entre dos variables. La mayoría de las veces podremos **ver** mejor la relación entre dos variables si hacemos una representación gráfica de los datos obtenidos. Por todo ello es interesante hacer las representaciones gráficas de la forma más correcta y clara posible.

En una gráfica debemos considerar las siguientes partes:

- **Título:** debe dar una descripción breve del contenido y objeto de la figura de modo que un lector interesado pueda comprenderla.

- **Rótulos de los ejes:** deben incluir la magnitud que representan y las unidades en que se expresa. Ej: Masa (g), Tiempo (h), Concentración (mol/L)

- **Escalas:** debe elegirse la escala de cada eje de forma que los puntos a representar ocupen toda la gráfica y no queden concentrados en una zona de la misma. No es necesario que las escalas comiencen en el cero. Por ejemplo, si vamos a representar temperaturas próximas a la ambiente usando grados Kelvin y empezamos la escala en 0 K todos los puntos quedarían en torno a los 300 K, por lo que es preferible elegir una escala, p.ej., entre 280 K y 320 K.

- **Puntos:** los puntos correspondientes a cada pareja de datos deben marcarse claramente. Por ejemplo o, x, +...

- **La curva (o recta):** Además de los puntos correspondientes a las medidas, se debe trazar una línea recta o curva, según el caso, que pase aproximadamente por los puntos experimentales, sin pretender que pase por todos y procurando que las desviaciones entre los puntos y la línea sean similares por ambos lados. Para una mayor precisión este ajuste se puede realizar por métodos estadísticos (denominados análisis de regresión) como el método de mínimos cuadrados para una recta.