

EXPERIMENTACIÓN EN INGENIERÍA QUÍMICA.

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE ALGECIRAS.

PRÁCTICA 1: VELOCIDAD DE REACCIÓN.

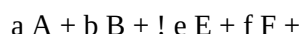
INTRODUCCIÓN.

Esta práctica se centra en el estudio de la velocidad de la reacción química también llamada **cinética química** o **cinética de las reacciones**.

Las aplicaciones de la cinética de las reacciones son numerosas. En la síntesis industrial de sustancias las velocidades de reacción son tan importantes como las constantes de equilibrio. El equilibrio termodinámico nos indica la máxima cantidad posible de NH_3 que puede obtenerse, a unas T y P dadas, a partir de N_2 y H_2 , pero si la velocidad de reacción entre N_2 y H_2 es muy baja, la realización de dicha reacción no sería económica. Frecuentemente, en reacciones de síntesis orgánica pueden ocurrir varias reacciones competitivas y la velocidad relativa de éstas determina generalmente la cantidad de cada producto. Un automóvil funciona porque la velocidad de oxidación de los hidrocarburos es rápida a la temperatura elevada del motor. Las velocidades de reacción son fundamentales en el funcionamiento de los organismos vivos. Los catalizadores biológicos controlan el funcionamiento de un organismo acelerando selectivamente ciertas reacciones. En suma, para comprender y predecir el comportamiento de un sistema químico, deben considerarse conjuntamente la termodinámica y la cinética.

Una **reacción homogénea** es la que ocurre enteramente en una fase. Una **reacción heterogénea** implica la presencia de especies en dos o más fases.

Consideremos la reacción homogénea



donde a, b, e, f son los coeficientes estequiométricos y A, B, E, F, las especies químicas. La velocidad a la cual cualquier reactivo se consume es proporcional a su coeficiente estequiométrico; por tanto,

$$\frac{dn_A/dt}{dn_B/dt} = \frac{a}{b} \text{ y } \frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt}$$

donde t es el tiempo y n_A es el número de moles de A. La **velocidad de conversión** J para la reacción homogénea anterior se define como:

$$J = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \dots = \frac{1}{e} \frac{dn_E}{dt} = \frac{1}{f} \frac{dn_F}{dt} = \dots$$

Dado que A desaparece, dn_A/dt es negativo y J positivo. En el equilibrio $J=0$

La velocidad de conversión J es una magnitud extensiva y depende del tamaño del sistema. La velocidad de conversión por unidad de volumen, J/V , se denomina **velocidad de reacción** r .

$$r = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}$$

R es una magnitud intensiva y depende de T , P ya la concentración en el sistema homogéneo. Cuando V es esencialmente constante, tenemos

$$(1/V)(dn_A/dt) = d(n_A/V)/dt = dc_A/dt = d[A]/dt$$

donde $c_A = [A]$

es la concentración molar de A. Por tanto

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{e} \frac{d[E]}{dt} = \frac{1}{f} \frac{d[F]}{dt} = \dots$$

, V constante

Para muchas reacciones la forma de r hallada experimentalmente es

$$r = k[A]^\alpha[B]^\beta \dots [L]^\lambda$$

donde los exponentes $\alpha, \beta, \dots, \lambda$

son en general, entero o semienteros. La constante de proporcionalidad K , denominada **constante cinética de velocidad** o **coeficiente de velocidad**, depende de la temperatura y de la presión. Los exponentes $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ se denominan **órdenes parciales**. La suma de estos exponentes dan lugar al **orden total** de la reacción. Puesto que r tiene unidades de concentración dividida por el tiempo, las unidades de K son concentración $1-n$. tiempo -1 .

La expresión de r en función de las concentraciones, a una temperatura dada, se denomina **ecuación cinética**. Las ecuaciones cinéticas han de determinarse a partir de medidas de velocidades de reacción y no puede deducirse a partir de la estequiometría.

Cada etapa en el mecanismo de una reacción se denomina **reacción elemental**. Una **reacción simple** contiene una sola etapa elemental y una **reacción compleja o compuesta** es aquella que contiene dos o más etapas elementales.

En los experimentos cinéticos se obtiene información sobre las concentraciones de las especies reaccionantes en función del tiempo. La ecuación cinética que gobierna la reacción es una ecuación diferencial que da las velocidades de variación de las concentraciones de las especies que reaccionan. Para obtener las concentraciones frente al tiempo a partir de la ecuación cinética, debe integrarse la misma. Se ha de suponer que la reacción transcurre a temperatura constante, si la T es constante la constante cinética K también lo es; el volumen es constante la reacción es irreversible, entendiéndose por ello que la reacción inversa apenas tiene lugar. Esto será correcto si la constante de equilibrio es muy grande o si se estudia únicamente la velocidad inicial.

Reacciones de primer orden: Supongamos que la reacción $A \rightarrow \text{productos}$ es de primer orden y, por tanto, $r = k[A]$. Tenemos que la ecuación cinética es:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Definiendo K_A

como $K_A = a k$, tenemos

$$d[A]/dt = -k_A[A]$$

, donde $K_A \propto k_A$

El subíndice en K_A nos recuerda que esta constante cinética se refiere a la velocidad del cambio de concentración de A. Las variables son $[A]$ y t . Para resolver la ecuación diferencial, la reagrupamos en cada una de sus variables a lados opuestos y nos queda: $d[A]/[A] = -k_A dt$.

Integrando se obtiene:

$$\ln([A]_2/[A]_1) = -k_A(t_2 - t_1)$$

Si el estado 1 es el estado del comienzo de la reacción cuando $[A] = [A]_0$ y $t = 0$ y aplicando logaritmo neperiano obtenemos lo siguiente:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_A t}$$

El tiempo requerido para que $[A]$ alcance la mitad de su valor inicial se denomina *vida media de la reacción*, $t_{1/2}$. Sustituyendo $[A] = \frac{1}{2} [A]_0$ y $t = t_{1/2}$, en la expresión anterior obtendremos:

$$-k_A t_{1/2} = \ln \frac{1}{2}$$

Reacciones de segundo orden: Supongamos que la reacción es $A \rightarrow \text{productos}$ y $r = -k_A[A]^2$, entonces tenemos que $-d[A]/dt = k_A[A]^2$.

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A[A]^2$$

y

$$\frac{1}{[A]^2} d[A] = -k_A dt$$

$$\frac{1}{[A]_1} - \frac{1}{[A]_2} = -K_A(t_2 - t_1)$$

$$\text{o } \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_A t$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + k_A t [A]_0}$$

, $k_A \propto k_A$

La semivida se encuentra poniendo $[A] = \frac{1}{2} [A]_0$ y $t = t_{1/2}$ en la expresión anterior y se obtiene ;

$$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 k_A}$$

Para la determinación de las ecuaciones cinéticas de una reacción en la que la ecuación cinética sigue la forma; $r = k[A]^\alpha [B]^\beta \dots [L]^\lambda$

describiremos una serie de métodos para determinar los órdenes de reacción.

Método de la semivida: Este método se aplica cuando la ecuación de velocidades tiene la forma $r = k[A]^n$

.

$$\log t_{1/2} = \log \frac{2^{n-1} - 1}{n(-1)k_A} - (n-1) \log [A]_0$$

La representación de $\log t_{1/2}$ frente al $\log [A]_0$

da una línea recta de pendiente $n-1$.

Método de Powell: Este método se aplica cuando la ecuación cinética tiene la forma $r = k[A]^n$. Definimos los parámetros adimensionales:

$$\alpha = [A]/[A]_0$$

$$\phi = k_A [A]_0^{n-1} t$$

α

es la fracción de A sin reaccionar. La representación de estas ecuaciones de α frente a $\log \phi$ da una serie de curvas.

Método de la velocidad inicial: En él se mide la velocidad inicial r_0 para varios experimentos, variando cada vez la concentración inicial de un reactivo. Supongamos que medimos r_0 para dos concentraciones de A diferentes $[A]_{0,1}$ y $[A]_{0,2}$, mientras mantenemos constante $[B]_0, [C]_0$. Con el único cambio de $[A]_0$ y suponiendo que la ecuación cinética tiene la forma $r = k[A]^\alpha [B]^\beta \dots [L]^\lambda$, el cociente de velocidades iniciales de los experimentos 1 y 2 es $r_{0,1} / r_{0,2} = ([A]_{0,1} / [A]_{0,2})^\alpha$, a partir del cual se obtiene fácilmente α .

Este método es el utilizado en la práctica nº 1.

PROCESO EXPERIMENTAL.

Para realizar esta práctica necesitamos hacer una serie de disoluciones; una de persulfato amónico de concentración 0,1 M y de volumen 100 ml; otra de yoduro potásico de 0,2 M y 100 ml; una de tiosulfato sódico de 0,005 M y 100 ml; otra de cloruro potásico 0,2 M de 50 ml; 50 ml de sulfato amónico al 0,1 M y por último una de almidón que actuará como indicador. Como de todas las disoluciones conocemos su concentración y el volumen que se pide de cada una de ellas sólo tenemos que mirar sus pesos moleculares en los botes y aplicar la siguiente ecuación:

$$m = C \cdot v \cdot Pm$$

donde m es la masa que se necesita de cada reactivo, C y v la concentración y volumen que se pide y Pm el peso molecular que será distinto para cada reactivo.

	Pers. Amon.	Yod. Potas.	Tiosul. Sod.	Clor. Potas.	Sulf. Amon
Masa (gramos)	2,28	3,32	0,12	0,75	0,67

Una vez conocido las cantidades de cada reactivo tendremos que tomar un matraz aforado para cada

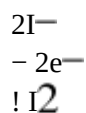
disolución, mezclando cada reactivo con agua destilada se vierte en el matraz aforado y se enrasa hasta el valor pedido.

Sin embargo la disolución de almidón se preparará calentando 100 ml de agua destilada hervida mezclándola con 0,2 g de almidón y dejando enfriar.

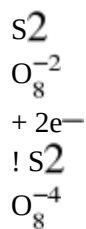
Una vez preparada las disoluciones se mezclan según la tabla del guión añadiendo el indicador siempre después del tiosulfato sódico.

CUESTIONES.

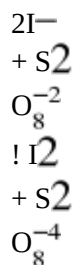
1)Escriba la reacción cuya velocidad estamos determinando, así como las semireacciones del oxidante y del reductor.



Oxidación.



Reducción



Reacción general.

Estas reacciones tienen lugar ya que el persulfato oxida al yoduro, pasando éste a yodo molecular. Cuando se agote persulfato el yodo no reacciona quedando en forma molecular.

2)a)Obtener las concentraciones iniciales de reactivos en todos los casos (yoduro y persulfato), teniendo en cuenta que el volumen inicial de la mezcla es siempre 50 ml.

Teniendo en cuenta la reacción :

$$C_m v_m = C_h v_h$$

Obtenemos las concentraciones iniciales ya que conocemos la concentración y el volumen de la madre (dependiendo de cada experiencia) y el volumen de la hija (50 ml).

	1	2	3	4	5	6
--	---	---	---	---	---	---

Pers. Amo	0,04	0,04	0,02	0,01	0,04	0,03
Yod. Pota	0,08	0,04	0,08	0,08	0,032	0,06

b) Determinar el consumo fijo de persulfato, de acuerdo con la expresión deducida en la introducción.

Aplicando: $-\Delta$

$[S_2O_8^{2-}]$

O_8^{-2}

$] = \frac{1}{2}$

$[S_2O_3^{2-}]$

O_3^{-2}

] y $[S_2O_3^{2-}]$

O_3^{-2}

$] \cdot v_1 = C_2 v_2$

Obtenemos que $[S_2O_3^{2-}]$

O_3^{-2}

$] = 0,001$ por lo que se deduce de la 1ª expresión $-\Delta$

$[S_2O_8^{2-}]$

O_8^{-2}

$] = 0,0005$.

c) Determinar la velocidad de reacción en cada uno de los casos.

Como tenemos la ecuación: $v = \frac{-\Delta[S_2O_8^{2-}]}{t}$

y conocemos el consumo de persulfato y el tiempo que tarda en consumirse despejamos la velocidad.

	t (segundos)	$V (x 10^{-6})$
1	54	9,26
2	112	4,46
3	69	7,25
4	253	1,98
5	115	4,35
6	99	5,05

Se puede observar que la velocidad variará en función de las concentraciones de las especies reaccionantes.

3) Determinar los órdenes cinéticos m y n .

Sabemos que: $v = k[I]^m[S_2O_8^{2-}]^n$

,tomando las 3 primeras experiencia y aplicando el método de la velocidad inicial descrito en la introducción obtendremos los órdenes parciales de la ecuación cinética.

$$1._{9,26 \times 10^{-6}} \\ = k. 0,08 m 0,04 n$$

$$2._{4,46 \times 10^{-6}} \\ = k.0,04 m 0,04 n$$

$$3._{7,25 \times 10^{-6}} \\ = k.0,08 m 0,02 n$$

Para calcular n dividimos la expresión 1 entre la 3 y obtenemos: $n = 0,36$

Para calcular m dividimos la expresión 1 entre la 2 y obtenemos: $m = 1$

4)a)Calcular la constante de velocidad k, haciendo el promedio con los casos 1 a 5.

Aplicando la expresión : $v = k[I]^m[S_2O_8^{-2}]^n$

, como lo conocemos todo de ella menos k sustituimos y despejamos.

	$K (x 10^{-6})$
1	368,79
2	355,25
3	370,58
4	129,88
5	433,11

Hacemos la media y obtenemos :

$$\frac{\sum_{i=1}^5 k_i}{5}$$

$$=331,52 \times 10^{-6}$$

b)Usando la k calculada en el apartado a), calcular la velocidad para el caso 6 y comparar con el valor experimental.

$$V_6 = 5,63 \times 10^{-6}$$

.

Si la comparamos con la velocidad obtenida en el apartado 2c) se observa que difieren un poco aunque se aproximan bastante esto es debido a errores de cálculos.

Bibliografía: Ira. N. Levine. Tercera Edición Fisco–Química.