

Química 63.01 C
Trabajo Práctico n.º 5
Cinética Química

Leandro Wirth Leandro Barutta Sosa
Guillermo Nicotera Iñaki García Mendive

15 de Octubre de 2008

1. Efecto de los cambios en la concentración de los reactivos sobre la velocidad de una reacción

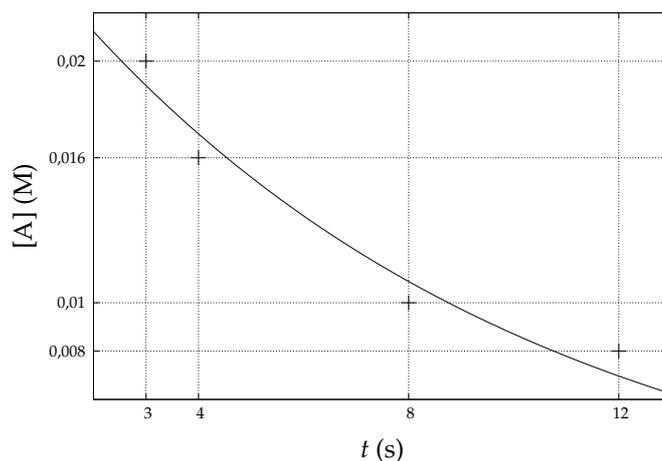
En base a los datos tabulados en la figura 1(a), efectuamos el gráfico de la figura 1(b) y una interpolación exponencial. Si la reacción es de primer orden, la concentración de la solución A se expresa como:¹

$$[A](t) = C_0 e^{-k(t-t_0)}. \quad (1)$$

En este caso se ha adoptado $t_0 = 0$, de donde C_0 resulta ser la concentración inicial.

N.º de tubo	t (s)	$[\text{IO}_3^-]$ (M)
1	3	0,02
2	4	0,016
3	8	0,01
4	12	0,008

(a) Tabla



(b) Gráfico

Figura 1: $[A]$ en función del tiempo

Del gráfico de la figura 1(b) se observa que la interpolación aproxima satisfactoriamente los puntos obtenidos del experimento, con lo cual —desde un punto de vista meramente cualitativo— podemos concluir que la reacción es de primer orden.

Observando el gráfico de la figura 2 arribamos a la misma conclusión: los puntos experimentales se encuentran próximos a la recta de interpolación.

Una vez concluido esto, de la ya mencionada recta (fig. 2) obtenemos un

¹La función propuesta para interpolar surge del orden tentativo de la reacción y de las ecuaciones 8 y 10 (ver pág. 4).

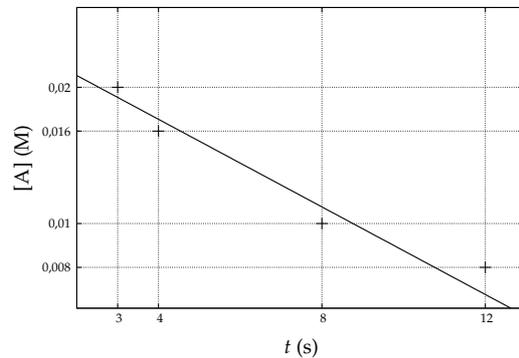


Figura 2: Gráfico en escala logarítmica de $[A]$ en función del tiempo

valor *aproximado* de k :

$$\begin{aligned}
 k &\approx \frac{\ln 0,016 - \ln 0,01}{8 \text{ s} - 4 \text{ s}} \\
 k &\approx \frac{470 \cdot 10^{-3}}{4 \text{ s}} \\
 k &\approx 118 \cdot 10^{-3} \text{ 1/s.}
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Por otra parte, el programa utilizado para interpolar y graficar² nos proporciona un valor más preciso de la constante:

$$k = (0,111396 \pm 0,01949) \text{ 1/s,} \tag{3}$$

que es el que hemos adoptado en la ecuación 11 (pág. 4).

En cuanto a los valores de m y de n (ec. 10) que afectan a las concentraciones de IO_3^- y de HSO_3^- , respectivamente, vemos que:

- el orden global de la reacción O_r es 1,
- el orden de la reacción respecto de $[\text{IO}_3^-]$ es 1,

y como:

$$O_r = m + n, \tag{4}$$

deducimos que $m = 1$ y que $n = 0$.

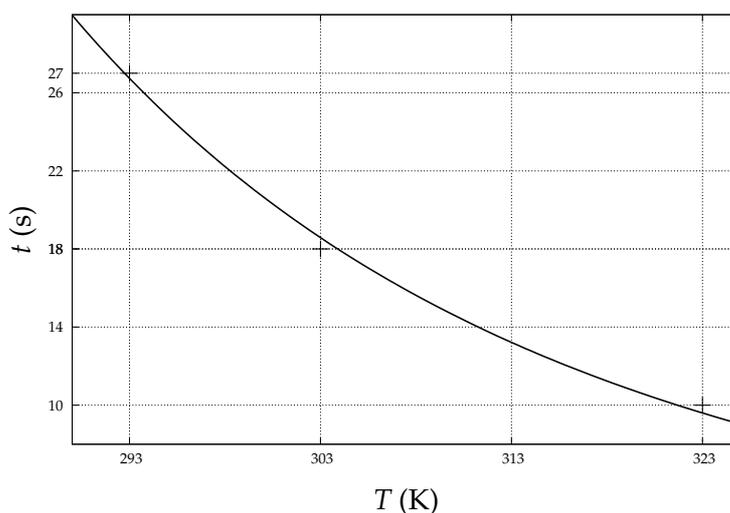
2. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de una reacción

Al comparar los tres tiempos obtenidos en esta segunda experiencia (fig. 3), vemos que son coherentes los unos con los otros: al aumentar la temperatura, es lógico que disminuya el tiempo de reacción. En efecto: la velocidad de una

²gnuplot: versión 4.2 (patchlevel 2) sobre MS-Windows de 32 bits. Para más información, consultar <http://www.gnuplot.info>.

N.º de tubo	T (K)	t (s)
1	293	27
2	303	18
3	323	10

(a) Tabla



(b) Gráfico

Figura 3: Tiempo de reacción en función de la temperatura

reacción es proporcional a k (ver ec. 10), y a su vez esta «constante» presenta la siguiente relación funcional con la temperatura:

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (5)$$

Sin embargo, al comparar el tiempo $t' = 27$ s de esta segunda experiencia (el único realizado a temperatura ambiente) con el tiempo $t = 8$ s de la primera experiencia (fig. 1(a), tubo n.º 3) notamos una notable diferencia entre ambos. Una posible explicación es que quizás (en la segunda experiencia) las concentraciones de los reactivos no eran las que se habían indicado en los lineamientos del trabajo práctico, hecho atribuible:

- a la creciente escasez de solución B hacia el final de la experiencia, y
- al uso de las mismas pipetas para la extracción de distintos reactivos.

Por último, cabe destacar que el modelo adoptado para interpolar:

$$t = f(T) = ae^{\frac{b}{T}} \quad (6)$$

aproxima satisfactoriamente los datos experimentales. Esta función se deriva de la ecuación de Arrhenius (5), y es válida tanto para reacciones de primer orden como de segundo orden.³

³Lo cual *no implica* que a y b no cambien según el caso.

3. Informe

1. Se tiene en cuenta el paso más lento y significativo de la reacción:



Para esta reacción, la ley diferencial de la velocidad es la siguiente:

$$v_r = -\frac{d[\text{IO}_3^-]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{HSO}_3^-]}{dt}, \quad (8)$$

$$v_r = \frac{d[\text{I}^-]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{H}^+]}{dt}, \quad (9)$$

Asimismo:

$$v_r = k[\text{IO}_3^-]^m [\text{HSO}_3^-]^n, \quad (10)$$

de donde, reemplazando los valores de k , m y n obtenidos en la sección 1 (pág. 2), queda finalmente:

$$v_r = (0,111\,396 \pm 0,019\,49)^{1/s} [\text{IO}_3^-]. \quad (11)$$

2. Los catalizadores son sustancias que actúan sobre las reacciones químicas, variando su velocidad, sin modificar los productos de reacción, ni en su cantidad ni en su calidad.

Dadas dos sustancias A y B es factible que tengan tendencias a reaccionar espontáneamente, pero que la velocidad con que lo hacen sea tan baja que transcurra mucho tiempo sin que se detecte la formación del producto AB. Entonces, aprovechando la tendencia de A y B a reaccionar entre sí, es posible encontrar un catalizador, en presencia del cual la reacción se produce rápidamente para dar AB.

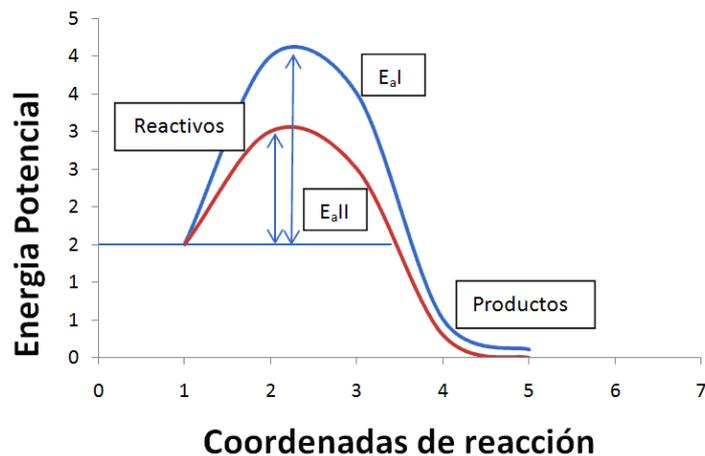
Un ejemplo es la reacción:



Mezclando ambos gases a presión y temperatura ambiente, es imposible detectar la presencia de agua, aún cuando haya transcurrido un lapso muy prolongado. En cambio, si se mezclan los gases en presencia de una pequeña cantidad de paladio (Pd) sólido pulverizado, la reacción se produce rápidamente, liberando energía. En determinadas condiciones, esta liberación de energía puede producirse en forma explosiva.

Si una reacción llega a completarse en presencia de un catalizador, también lo hará en ausencia del mismo, con la diferencia de que el tiempo que tardaría en hacerlo será mayor.

Si la reacción es incompleta, es decir que se establece una situación de equilibrio, como por ejemplo $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$, se llega exactamente a la misma situación en presencia o ausencia del catalizador. En otras palabras, el catalizador afectará la velocidad con que se llega al equilibrio, pero no a la constante de equilibrio.



E_{aI} es la energía de activación en ausencia de catalizadores.

E_{aII} es energía de activación en presencia de catalizadores.

Figura 4: Efecto de los catalizadores sobre la energía de activación

3. Se postula que un catalizador actúa disminuyendo la energía de activación necesaria para formar un complejo activado (fig. 4). Esto significa que aumenta considerablemente la fracción de moléculas que poseen la energía mínima para poder reaccionar, lo cual trae como consecuencia un aumento de la velocidad de reacción.
4. Catalizadores biológicos son las enzimas y son en su totalidad moléculas de naturaleza proteica (aunque ha habido estudios acerca de enzimas de naturaleza glucosídica). Es razonable pensar en la necesidad que tienen los seres vivos de poseer estos catalizadores, ya que las funciones vitales de cualquier célula serían imposibles de mantener si las reacciones que ocurren en ella fueran extremadamente lentas.

Además de incrementar la velocidad, las enzimas exhiben una elevada especificidad y en algunos casos pueden ser reguladas por diferentes metabolitos, aumentando y otras veces disminuyendo, de acuerdo a las necesidades del momento, su actividad.

Todas estas propiedades pueden ser cumplidas por moléculas altamente complejas, que al ser moléculas orgánicas (macromoléculas) comparten características con las proteínas no enzimáticas y difieren de los catalizadores inorgánicos en que:

- a) Son termolábiles y su actividad depende en ciertos casos del pH del medio.
- b) El reconocimiento de la enzima con el reactivo a procesar (denominado sustrato) es altamente específico.
- c) Tienen gran eficiencia, es decir, transforman un gran número de moléculas de sustrato por unidad de tiempo.

d) Están sujetas a una gran variedad de controles celulares, genéticos y alostéricos.

Un ejemplo es la enzima pepsina que actúa en medio ácido del estómago, degradando proteínas. Otro podría ser la enzima tripsina, uno de los constituyentes de la secreción del páncreas, y que actúa en medio alcalino. ■