



PRÁCTICA 10: CINÉTICA DE LA REDUCCIÓN DEL ION MnO_4^-

1. Objetivos

- Ilustrar los conceptos relacionados con la cinética de una reacción química
- Estudiar el efecto de la concentración y la temperatura sobre la velocidad de una reacción.

2. Aspectos teóricos

Cinética Química

La cinética química es el área de la química que se ocupa del estudio de la velocidad, o rapidez, con que ocurre una reacción química. En este caso, cinética se refiere a la rapidez de reacción, que se refiere al cambio en la concentración de un reactivo o de un producto con respecto del tiempo (M/s).

Hay muchas razones para estudiar la rapidez de una reacción. Para empezar, existe curiosidad intrínseca respecto de la razón por la que las reacciones ocurren a diferentes rapidezces. Algunos procesos, como las etapas iniciales de la visión, la fotosíntesis y las reacciones nucleares en cadena, ocurren a una rapidez muy corta, del orden de 10^{-12}s a 10^{-6}s . otros, como la polimerización del cemento y la conversión del grafito en diamante, necesitan millones de años para completarse. En un nivel práctico, el conocimiento de la rapidez de las reacciones es de gran utilidad para el diseño de fármacos, el control de la contaminación y el procesamiento de alimentos. Con frecuencia los químicos industriales ponen más énfasis en la aceleración de la rapidez de una reacción que en mejorar su rendimiento.

Sabemos que cualquier reacción puede representarse a partir de la ecuación general. Esta ecuación expresa que durante el transcurso de una reacción, los reactivos se consumen mientras se forman los productos. Como resultado, podemos seguir el progreso de una reacción al medir ya sea la disminución en la concentración de los reactivos, o el aumento en la concentración de los productos. En la figura 1 se ilustra el progreso de una reacción sencilla donde las moléculas de A se convierten en moléculas de B:

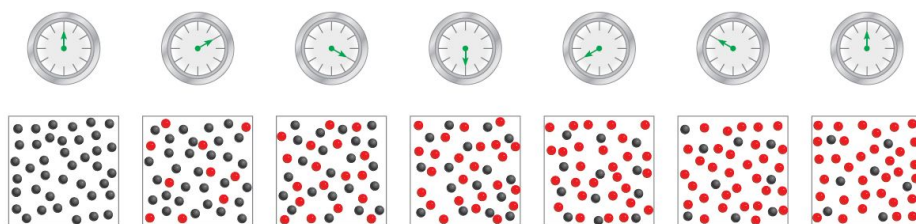
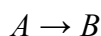


Figura 1. Avance de la reacción $A \rightarrow B$ a intervalos de 10s, durante un periodo de 60s. Inicialmente sólo están presentes las moléculas de A (esferas grises). al avanzar el tiempo, se forman las moléculas de B (esferas rojas).



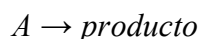
La rapidez se expresa como:

$$rapidez = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \text{ o } rapidez = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

donde $\Delta[A]$ y $\Delta[B]$ son los cambios en la concentración (molaridad) en determinado periodo Δt . Debido a que la concentración de A disminuye durante el intervalo, $\Delta[A]$ es una cantidad negativa. La rapidez de reacción es una cantidad positiva, de modo que es necesario un signo menos en la expresión de la rapidez para que la rapidez sea positiva. Por otra parte, la rapidez de formación del producto no requiere un signo de menos porque $\Delta[B]$ es una cantidad positiva (la concentración de B aumenta con el tiempo). Estas rapididades son rapididades promedio porque representan el promedio en cierto periodo Δt .

Reacciones de primer orden

Una reacción de primer orden es una reacción cuya rapidez depende de la concentración de un reactivo elevada a la primera potencia. En una reacción de primer orden del tipo



La rapidez es:

$$rapidez = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

A partir de la ley de rapidez, también conocemos que

$$rapidez = k[A]$$

Para obtener las unidades de k para esta ley de rapidez, escribimos

$$k = \frac{rapidez}{[A]} = \frac{M/s}{M} = 1/s \text{ o } s^{-1}$$

Al combinar las dos ecuaciones anteriores para la rapidez obtenemos

$$\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]$$

Mediante el cálculo, partiendo de la ecuación anterior, se puede demostrar que

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

donde \ln es logaritmo natural, y $[A]_0$ y $[A]_t$ son las concentraciones de A a los tiempos $t = 0$ y $t = t$, respectivamente. Debe aclararse que $t = 0$ no corresponde forzosamente al inicio del experimento; puede seleccionarse cualquier tiempo para empezar a medir el cambio en la concentración de A. La ecuación puede ordenarse como sigue:

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

La ecuación anterior tiene la forma de la ecuación de una recta, $y = mx + b$, donde m es la pendiente de la recta de la gráfica de la ecuación:



$$\ln [A]_t = (-k)(t) + \ln [A]_0$$

$$\begin{matrix} \updownarrow & & \updownarrow & \updownarrow & & \updownarrow \\ y & = & m & x & + & b \end{matrix}$$

Considere la figura 2. como se podría esperar durante el curso de una reacción, la concentración del reactivo A disminuye con el tiempo [figura 2.a)]. Para una reacción de primer orden, si elaboramos una gráfica de $\ln [A]_t$ contra el tiempo (y contra x), obtenemos una recta con una pendiente igual a $-k$ y una intersección en y igual a $[A]_0$ [figura 2.b)]. Por tanto, podemos calcular la constante de rapidez con base en la pendiente de esta gráfica.

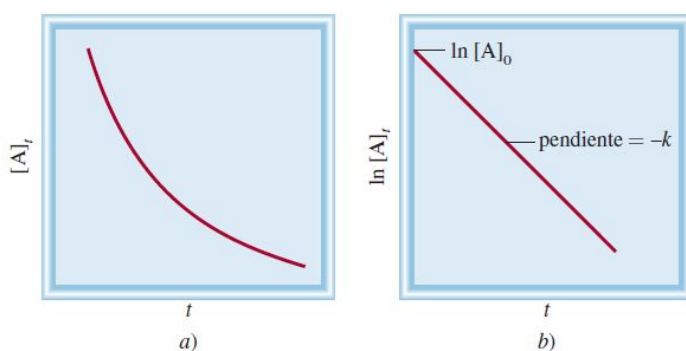


Figura 2. Características de una reacción de primer orden: a) disminución de la concentración del reactivo con el tiempo; b) gráfica de $\ln [A]_t$ contra t. La pendiente de la línea es igual a $-k$.

La ecuación de Arrhenius

La dependencia de la constante de rapidez de una reacción con respecto de la temperatura se expresa mediante la siguiente ecuación, conocida como la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

donde E_a es la energía de activación de la reacción (en kJ/mol), R es la constante de los gases (8.314 J/K · mol), T es la temperatura absoluta y e es la base de la escala de los logaritmos naturales. La cantidad A representa la frecuencia de las colisiones y se llama factor de frecuencia. Se puede tratar como una constante para un sistema de reacción determinado en un amplio intervalo de temperatura. La ecuación muestra que la constante de rapidez es directamente proporcional a A, y por tanto a la frecuencia de las colisiones. Además, debido al signo negativo asociado al exponente E_a/RT , la constante de rapidez disminuye cuando aumenta la energía de activación y aumenta con el incremento de la temperatura.

Una ecuación que relaciona las constantes de rapidez k_1 y k_2 a las temperaturas T_1 y T_2 puede utilizarse para calcular la energía de activación o para encontrar la constante de rapidez a otra temperatura, si se conoce la energía de activación.

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



3. Materiales y Reactivos

- Vaso de precipitado de 250 mL (2)
- Pipeta aforada de 5 o 10 mL (2)
- Probeta de 50 mL
- Frasco lavador (1)
- Agitador de Vidrio (6)
- Gradilla

- KMnO_4 0.010 M
- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.50 M en H_2SO_4 1.0 M
- MnCl_2 1M

4. Parte experimental

4.1.Efecto de la concentración del ión MnO_4^-

4.1.1. En 6 tubos de ensayo, de capacidad 15 mL, rotúlelos y proceda a adicionar solución de KMnO_4 0.010 M y agua de acuerdo a la siguiente tabla:

Tubo	KMnO_4 (mL)	H_2O (mL)
1	5.0	0
2	4.0	1.0
3	3.0	2.0
4	2.5	2.5
5	2.0	3.0
6	1.0	4.0

4.1.2. Coloque los tubos perfectamente identificados en un recipiente (preferiblemente traslúcido por ejemplo un beaker) con hielo por 10 min. Ajústelos de forma que pueda agitar y controlar el tiempo de reacción en cada tubo. (si lo prefiere emplee la gradilla)

4.1.3. En el mismo baño de hielo coloque también una probeta con 40 mL de una solución 0.50 M de ácido oxálico en ácido sulfúrico 1.0 M.



4.1.4. Luego de los 10 min, con una pipeta transfiera 5.0 mL de la solución de ácido oxálico a cada uno de los tubos de ensayo, empiece a registrar el tiempo cuando se haya adicionado la mitad del volumen de la solución de ácido. Agite las soluciones de los tubos con agitadores de vidrio hasta obtener color homogéneo.

4.1.5. Observe los cambios de color que ocurren a medida que ocurre la reacción y anote el tiempo que tarda en llegar cada tubo a un color ámbar o amarillo pálido.

4.1.6. Repita el experimento a temperatura ambiente, cuidando de registrar la temperatura.

4.2. Efecto catalítico ión Mn^{2+}

4.2.1. Seleccione una de las temperaturas trabajadas en la primera parte.

4.2.2. Proceda de una manera similar a la primera parte, adicionando 2 gotas de una solución acuosa de MnCl_2 1 M, a cada una de las mezclas contenidas en los tubos ensayo.

5. Cálculos

5.1 Efecto de la concentración del ión MnO_4^-

5.1.1. Construya una tabla de datos con la concentración del ion permanganato y el tiempo de decoloración (en segundos), para cada uno de los tubos de ensayo. Anote también la temperatura.

5.1.2. Para cada temperatura construya una gráfica de concentración MnO_4^- vs tiempo y $\ln[\text{MnO}_4^-]$ vs tiempo. Compruebe que el orden de reacción respecto al ión permanganato es uno.

5.1.3. Calcule la constante de velocidad

5.1.4. Con los datos de constante de velocidad a cada una de las temperaturas, calcule la energía de activación.

5.1.5. Reúna los resultados de al menos tres grupos más y calcule la energía de activación promedio junto con la respectiva desviación estándar.

5.2. Efecto catalítico ión Mn^{2+}

5.2.1. Calcule la constante de velocidad en presencia del catalizador Mn^{2+} realizando la regresión lineal en la calculadora de $\ln[\text{MnO}_4^-]$ vs tiempo.

6. Discusión

6.1. Realice una breve discusión de los resultados obtenidos en la parte 4.1. Tenga en cuenta si las gráficas de MnO_4^- vs tiempo y $\ln[\text{MnO}_4^-]$ vs tiempo, si corresponden a las esperadas para una reacción de primer orden.

6.2. Discuta el efecto del ión Mn^{2+} sobre la velocidad de reacción al comparar la



constante de velocidad sin catalizador vs con catalizador. Nota debe tener presente que la reacción se haya realizado a la misma temperatura.

6.3. Discuta sobre lo que indica el valor de la energía de activación obtenido para la reacción de reducción del ion MnO_4^- y haga un esquema de la gráfica energía vs progreso de la reacción.

6.4. Señale cuáles son las fuentes más importantes de error en este experimento.

7. Ecuaciones de trabajo

Ecuación de reacción de primer orden

$$\begin{array}{ccccccc} \ln [A]_t & = & (-k)(t) & + & \ln [A]_0 \\ \downarrow & & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ y & = & m & x & + & b \end{array}$$

donde:

$\ln [A]_t$: corresponde al logaritmo natural de la concentración del ion MnO_4^- en un tiempo determinado.

$\ln [A]_0$: corresponde al logaritmo natural de la concentración inicial del MnO_4^- .

t= tiempo (s)

k= constante de velocidad cinética

Ecuación de Arrhenius

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

Donde:

E_a : Energía de activación

R: Constante de los gases en J/mol (8.314 J/K*mol)

K_1 y K_2 = constantes de rapidez a la temperatura fría (T_1) y a la temperatura ambiente (T_2).



Práctica: CINÉTICA DE LA REDUCCIÓN DEL IÓN MnO_4^-

Fecha:

Sección:

Vbo profesor

Vbo profesor

Integrantes:

Nombre

Código

Nombre

Código

Ecuación Química

Ecuaciones de trabajo

Resultados

4.1. Efecto de la concentración del ión MnO_4^-

$T_1 =$

K

Tubo	$\text{KMnO}_4(\text{mL})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{mL})$	$[\text{KMnO}_4]$ (mol L^{-1})	$\ln [\text{KMnO}_4]$	Tiempo (s)
1	5.0	0			
2	4.0	1.0			
3	3.0	2.0			
4	2.5	2.5			
5	2.0	3.0			
6	1.0	4.0			

$T_2 =$ K

Tubo	KMnO ₄ (mL)	H ₂ O(mL)	[KMnO ₄] (mol L ⁻¹)	ln [KMnO ₄]	Tiempo (s)
1	5.0	0			
2	4.0	1.0			
3	3.0	2.0			
4	2.5	2.5			
5	2.0	3.0			
6	1.0	4.0			

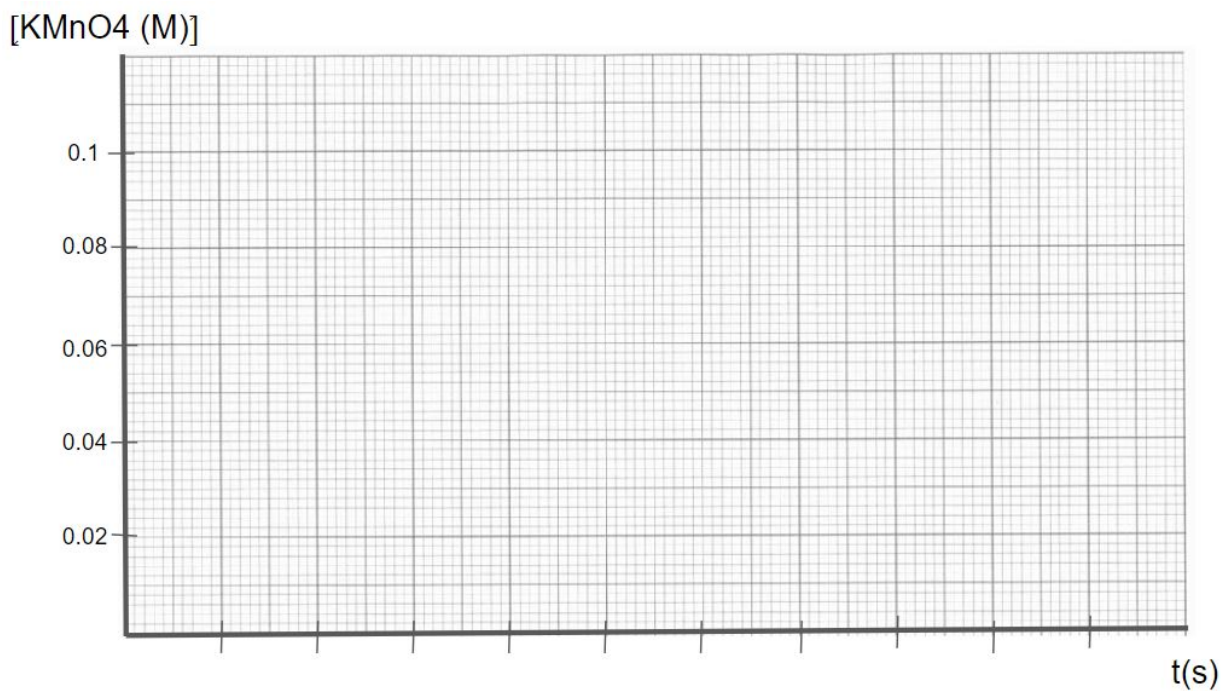


Figura 1. Reacción de primer orden ion MnO_4^- a) concentración vs tiempo a temperatura ambiente.

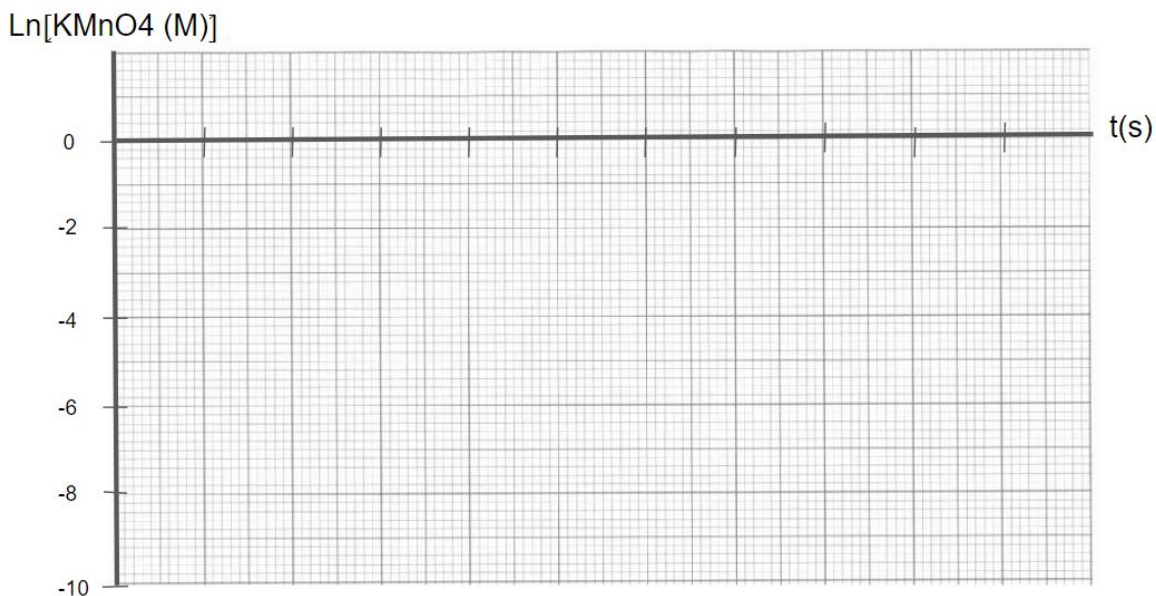


Figura 2. Reacción de primer orden ion MnO_4^- a) $\text{Ln}[\text{MnO}_4^-]$ vs tiempo a temperatura ambiente.

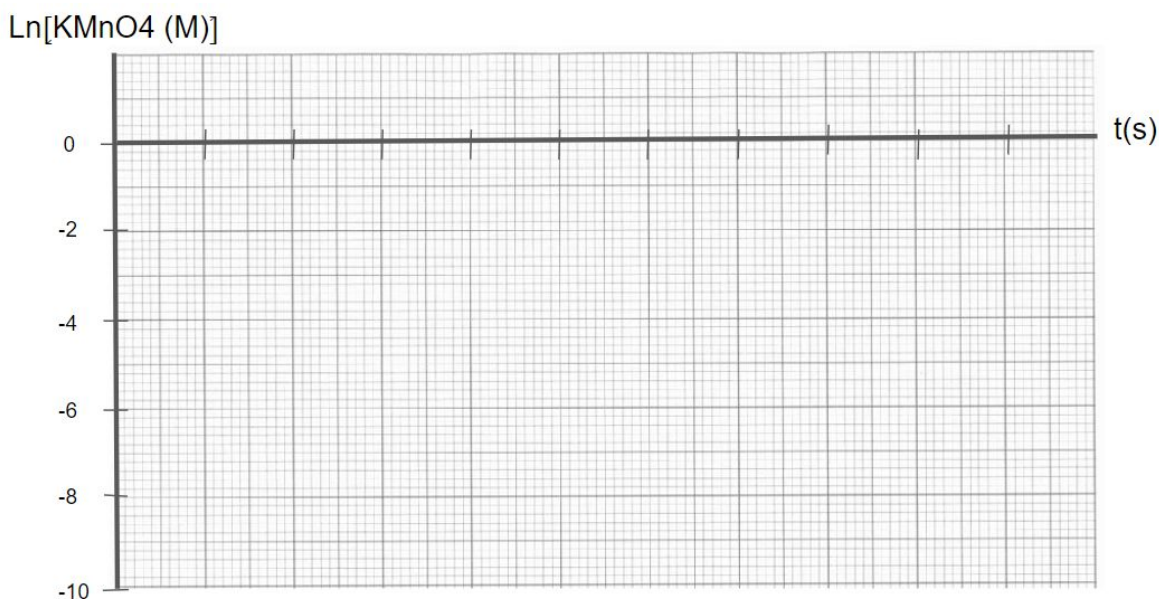


Figura 3. Efecto del ión Mn^{2+} en la reacción de primer orden MnO_4^- a) $\text{Ln}[\text{MnO}_4^-]$ vs tiempo a temperatura ambiente.

Constante de velocidad a T_1 (s^{-1}) =

Constante de velocidad a T_2 (s^{-1}) =

Energía de Activación (kJ mol^{-1}) =

Energía de Activación promedio (kJ mol^{-1}) =



4.2. Efecto catalítico ión Mn^{2+}

T =

K

Tubo	KMnO ₄ (mL)	H ₂ O(mL)	[KMnO ₄] (mol L ⁻¹)	ln [KMnO ₄]	Tiempo (s)
1	5.0	0			
2	4.0	1.0			
3	3.0	2.0			
4	2.5	2.5			
5	2.0	3.0			
6	1.0	4.0			

Constante de velocidad a T₁ (s⁻¹) catalizador =

6. Discusión

6.1.

6.2.

6.3.

6.4.



Universidad de
los Andes

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PRÁCTICAS DE LABORATORIO DE QUÍMICA-QUIM 1104
