

Práctica: Determinación de la constante de velocidad y orden de una reacción química mediante el análisis de Ecuaciones Diferenciales.

Cuestionario Previo

1. ¿Qué es la cinética química?
2. Indique cuál es la expresión que representa la ley de velocidad de una reacción química, mencione el significado de cada término involucrado en la expresión.
3. ¿Cuáles son los factores que afectan la velocidad de una reacción química?
4. ¿Qué es el orden de reacción y cómo se determina?
5. Investigue cuales son las ecuaciones diferenciales que modelan las reacciones químicas de orden cero, uno y dos. Resuelva dichas ecuaciones diferenciales.
6. ¿Qué representa la constante de una reacción química y cómo se determina experimentalmente?
7. ¿Cuáles de los métodos experimentales son preferibles para la determinación de la concentración de una o más especies involucradas en una reacción química, los físicos o los químicos ?Justifique su respuesta.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Facultad de Ingeniería

Coordinación de Ciencias Aplicadas

Departamento de Ecuaciones Diferenciales

Práctica: Determinación de la constante de velocidad y orden de una reacción química mediante el análisis de Ecuaciones Diferenciales.

Realizada por los profesores:

Ing. Rodrigo Alejandro Gutiérrez Arenas

M.E. Jacquelyn Martínez Alavez

Dra. Evelyn Salazar Guerrero



Práctica que muestra la aplicación de las Ecuaciones Diferenciales en la Química, la cual es un replanteamiento de la práctica "Determinación de la constante de velocidad y orden de reacción" que se lleva a cabo en el Laboratorio de Química para Ingenieros Civiles, pero en esta ocasión, utilizando ecuaciones diferenciales para su análisis. Se agradece el apoyo brindado por el Departamento de Química.

Agradecimiento a:

Srita. Zaa Ribe Jazmín Ramírez Grajeda, estudiante de la carrera de Ing. Mecatrónica por el apoyo en la captura y mejora del material correspondiente.

Contenido

Objetivos	3
Introducción	3
Material	4
Reactivos	5
Desarrollo	5
Parte 1. Modelado y solución de las ecuaciones diferenciales para determinar el orden de la reacción y la constante de velocidad.....	5
Reacción de orden cero.....	5
Reacción de orden uno.....	6
.....	7
Reacción de orden dos	7
Obtención del valor de la constante de velocidad.....	8
Parte 2. Desarrollo experimental.....	8
Parte 3. Determinación del orden de reacción mediante la solución de la ecuación diferencial.....	13
Determinación del orden de la reacción donde el HCl es constante.....	13
Determinación del orden de la reacción donde el Na ₂ S ₂ O ₃ es constante.....	15
Determinación del orden global de la reacción	16
Conclusiones.....	16
Bibliografía.....	16

Objetivos

El alumno:

- Determinará el orden de una reacción química con respecto a cada reactivo y el orden global de la reacción mediante el análisis de ecuaciones diferenciales y su solución.
- Determinará la constante de velocidad de una reacción química mediante el análisis de ecuaciones diferenciales.
- Determinará la concentración de los reactivos involucrados en la reacción en un tiempo dado mediante la turbidez generada en la reacción y analizará los resultados obtenidos.
- Comprenderá la utilidad de las ecuaciones diferenciales como herramienta en el análisis de fenómenos químicos.

Introducción

La comprensión de los fenómenos físicos y químicos en la naturaleza necesitan para su interpretación de conceptos matemáticos que relacionen las variables involucradas en ello. En general, cuando en estos fenómenos se encuentra involucrada la variación de una cantidad con respecto de otra, se introduce el concepto de derivada que a su vez se analiza a la par de otros factores como la excitación del sistema o de las variables dependientes e independientes, para lo cual se formulan ecuaciones diferenciales.

Por lo anterior, las ecuaciones diferenciales constituyen una herramienta esencial para la formación de los futuros ingenieros, porque con frecuencia las leyes físicas y químicas, así como los problemas científicos y tecnológicos que analizan los fenómenos de la naturaleza se pueden expresar con ayuda de las ecuaciones diferenciales.

Las ecuaciones diferenciales son una excelente herramienta matemática para analizar ciertos procesos químicos, por ejemplo, el estudio de la velocidad de una reacción, de acuerdo con el índice de cambio con el tiempo de la concentración de reactivos y productos (Ander, 1998). Debido a esta variación de la propiedad de concentración con respecto del tiempo, es posible aplicar el concepto de derivada en las ecuaciones correspondientes.

Experimentalmente se ha comprobado que los mecanismos que subyacen en cada reacción química dependen de la cantidad de las sustancias químicas presentes en cada instante, la

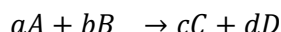
temperatura, la presión, la naturaleza del medio en el que se realiza la reacción, etc. (Zaballaren , s.f).

□□□□□ El modelo más simple (acorde con la ley de acción de masas) es aquel en el que se supone que la velocidad de la reacción depende de la cantidad de los reactivos y no de los productos. Una reacción de este tipo se puede representar como (Zaballaren , s.f):



Con las mediciones del cambio de concentración de reactivos o de productos en función del tiempo se puede obtener una expresión matemática que relaciona la velocidad de una reacción y la concentración de los reactivos.

Por ejemplo, para la reacción general siguiente:



su ecuación de velocidad se representa como:

$$\text{velocidad} = k[A]^x[B]^y$$

En la ecuación anterior k es una constante de proporcionalidad que indica que la velocidad es directamente proporcional a las concentraciones de reactivos, elevadas a los exponentes **x** y **y**. A la constante k, se le denomina la constante de velocidad de reacción y es distinta para cada reacción química. Los exponentes **x** y **y** indican la relación entre la velocidad de la reacción y la concentración de los reactivos A y B, el valor de estos exponentes se determinan experimentalmente ya que no son necesariamente los coeficientes estequiométricos de la ecuación química balanceada, al sumar ambos exponentes tenemos el orden total de reacción (Flores, s.f).

Material

3 pipetas volumétricas de 10 [ml]

1 parrilla de agitación

5 agitadores magnéticos

3 pipetas volumétricas de 5 [ml]

2 propipetas

7 vasos de precipitados de 50 [ml]

1 vaso de precipitados de 100 [ml]

1 cronómetro

1 espátula

Reactivos

Disolución de ácido clorhídrico, HCl, 3 [M] y 0,3 [M]

Disolución de tiosulfato de sodio, $Na_2S_2O_3$, 0,15 [M] y 1,5 [M]

Agua destilada.

Desarrollo

Parte 1. Modelado y solución de las ecuaciones diferenciales para determinar el orden de la reacción y la constante de velocidad.

Un método experimental que existe para determinar el orden de la reacción es el de la sustitución de los datos de concentración en función del tiempo en las soluciones de las ecuaciones diferenciales de los diferentes órdenes (cero, uno y dos). Calculando en cada caso el valor de la constante de velocidad. El orden buscado será aquel para el cual se mantenga constante el valor de k en todas las series de datos. Si ninguna la cumpliera habría que pensar en órdenes fraccionarios o utilizar un método gráfico (Ander, 1998).

Reacción de orden cero

Existen numerosas reacciones en las que la velocidad es independiente de la concentración de las moléculas del reactivo. Ésta reacción seguirá la cinética de orden cero y la ecuación diferencial que la modela es:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0$$

Para obtener una expresión que relacione la concentración del reactivo con el tiempo es necesario resolver la ecuación diferencial anterior.

Se solicita que la resuelva, considere $[A]_0$ como concentración inicial de [A], en el tiempo $t=0$ la y posteriormente la concentración del reactivo A como [A] en el para un instante de tiempo t (Ander, 1998).

Solución:

Reacción de orden uno

La ley de velocidad se expresa como:

$$v = k[A]^x[B]^y$$

si experimentalmente la velocidad es proporcional a la primera potencia de la concentración de A e independiente de la concentración B, entonces la expresión anterior se puede escribir como:

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

puesto que la concentración de A se eleva a la primera potencia en la ley de velocidades, se dice que la reacción es de primer orden en A, donde k es la constante de velocidad específica para la ley de velocidad de primer orden. Puesto que $\frac{d[A]}{dt}$ y [A] tienen unidades de $\frac{\text{concentración}}{\text{tiempo}}$ y concentración, respectivamente, $k = \frac{\frac{d[A]}{dt}}{[A]}$ tiene las unidades de tiempo recíproco. Por lo tanto, k es independiente de las unidades de concentración utilizadas (Ander, 1998).

Para obtener una expresión que relacione la concentración del reactivo con el tiempo es necesario resolver la ecuación diferencial anterior:

Se solicita que resuelva:

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

considere $[A]_0$ como concentración inicial de $[A]$, en el tiempo $t=0$ la y posteriormente la concentración del reactivo A como $[A]$ en el para un instante de tiempo t .

Solución:

Reacción de orden dos

La reacción es de segundo orden, si la velocidad de reacción es proporcional al cuadrado de la concentración de $[A]$

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

Para obtener una expresión que relacione la concentración del reactivo con el tiempo es necesario resolver la ecuación diferencial anterior.

Se solicita que la resuelva, considere $[A]_0$ como concentración inicial de $[A]$, en el tiempo $t=0$ la y posteriormente la concentración del reactivo A como $[A]$ en el para un instante de tiempo t (Ander, 1998).

Solución:

Obtención del valor de la constante de velocidad.

A partir de las soluciones de las ecuaciones diferenciales de orden cero, uno y dos despeje el valor de la constante de velocidad para cada uno de los casos y complete la tabla 1:

Reacción de orden cero	Ecuación diferencial que modela la reacción $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0$
	Solución de la ecuación diferencial $A =$
	Constante de velocidad $k =$
Reacción de orden uno	Ecuación diferencial que modela la reacción $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$
	Solución de la ecuación diferencial $A =$
	Constante de velocidad $k =$
Reacción de orden dos	Ecuación diferencial que modela la reacción $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$
	Solución de la ecuación diferencial $A =$
	Constante de velocidad $k =$

Tabla 1. Resumen de las diferentes reacciones estudiadas.

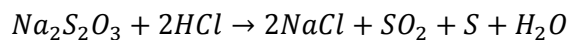
Parte 2. Desarrollo experimental.

ACTIVIDAD 1

El profesor verificará que los alumnos posean los conocimientos teóricos necesarios para la realización de la práctica y explicará los cuidados que deben tenerse en el manejo de las sustancias químicas que se emplearán.

ACTIVIDAD 2

La reacción que se realizará es la descomposición del tiosulfato de sodio en medio ácido:



Seguiremos el avance de esta reacción mediante la turbidez generada en el vaso de precipitados por la aparición del azufre elemental, como un sólido blanco-amarillento que forma una suspensión con el agua.

1. Coloque sobre la parrilla un papel blanco marcado en su centro con una cruz trazada con bolígrafo, después coloque sobre el papel, el vaso de precipitados con el agitador magnético, para llevar a cabo la agitación de la disolución.

2. Para el ensayo 1, agregue la disolución de tiosulfato de sodio en el vaso de precipitados según la tabla 2. Compruebe que la marca (cruz) sea visible en forma clara mirando desde arriba.

3. Adicione la cantidad de agua indicada en la tabla 1 y ponga en agitación el contenido del vaso de precipitados.

4. Agregue 5 [ml] de la disolución de ácido clorhídrico, que es el reactivo que se encuentra en exceso. Continúe con la agitación en el vaso de precipitados. Tome el tiempo desde el momento de la adición del ácido clorhídrico hasta que la marca (cruz) deje de verse por completo. Registre el tiempo transcurrido.

5. Repita el experimento para completar la tabla 2.

Ensayo	HCl 3[M] [ml]	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.15 [M] [ml]	Agua [ml]	Tiempo [s]
1	5	25	0	
2	5	20	5	
3	5	15	10	
4	5	10	15	
5	5	5	20	

Tabla 2. Variaciones en la concentración de tiosulfato de sodio.

ACTIVIDAD 3

1. Repita el experimento, mantenimiento constante la concentración de tiosulfato de sodio pero variando la concentración del ácido clorhídrico, según se indica en la tabla 3.

Ensayo	Na ₂ S ₂ O ₃ 1.5 [M] [ml]	HCl 0.3[M] [ml]	Agua [ml]	Tiempo [s]
1	5	25	0	
2	5	20	5	
3	5	15	10	
4	5	10	15	
5	5	5	20	

Tabla 3. Variaciones en la concentración del ácido clorhídrico.

ACTIVIDAD 4

1. Realice los cálculos necesarios para **determinar la concentración de ácido clorhídrico (HCl) y tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃)** que se utilizan en este experimento para llenar la tabla 4 y 5.

Concentración de tiosulfato de sodio Na₂S₂O₃

Para calcular la concentración de Na₂S₂O₃ en la mezcla se utiliza la expresión:

$$C_i V_i = C_f V_f$$

C_i = concentración inicial de Na₂S₂O₃

V_i = volumen inicial de Na₂S₂O₃

C_f = concentración final de Na₂S₂O₃ (en la mezcla)

V_f = volumen final (de la mezcla)

De los datos de la tabla 2 tenemos:

	Volumen inicial de Na ₂ S ₂ O ₃ [ml]	Volumen final de la mezcla [ml]
1	25	30
2	20	30
3	15	30
4	10	30
5	5	30

El volumen final, V_f , en todos los casos es igual a:

$$V_f = V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} + V_{\text{HCl}} + V_{\text{agua}} = 30[\text{ml}]$$

Para todos los ensayos la concentración inicial de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ es de 0.15 [M]

Recuerde que la unidad de la concentración en cada ensayo es molaridad [M]

Para el ensayo 1:

$$C_f = \frac{C_i V_i}{V_f} = \text{-----} =$$

Para el ensayo 2:

$$C_f = \frac{C_i V_i}{V_f} = \text{-----} =$$

Para el ensayo 3:

$$C_f = \frac{C_i V_i}{V_f} = \text{-----} =$$

Para el ensayo 4:

$$C_f = \frac{C_i V_i}{V_f} = \text{-----} =$$

Para el ensayo 5:

$$C_f = \frac{C_i V_i}{V_f} = \text{-----} =$$

Escriba sus resultados en la tabla 4:

Ensayo	Concentración de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en la mezcla
1	
2	
3	
4	
5	

Tabla 4. Variaciones en la concentración del tiosulfato de sodio en la mezcla.

Para calcular la concentración de HCl en la mezcla se utiliza la expresión:

$$C_i V_i = C_f V_f$$

C_i = concentración inicial de HCl, 0.3 [M]

V_i = volumen inicial de HCl

C_f = concentración final de HCl (en la mezcla)

V_f = volumen final (de la mezcla), 30 [ml]

Para el ensayo 1:

$$C_f = \frac{C_i V_i}{V_f} = \text{-----} =$$

Para el ensayo 2:

$$C_f = \frac{C_i V_i}{V_f} = \text{-----} =$$

Para el ensayo 3:

$$C_f = \frac{C_i V_i}{V_f} = \text{-----} =$$

Para el ensayo 4:

$$C_f = \frac{C_i V_i}{V_f} = \text{-----} =$$

Para el ensayo 5:

$$C_f = \frac{C_i V_i}{V_f} = \text{-----} =$$

Escriba sus resultados en la tabla 5:

Ensayo	Concentración de <i>HCl</i> en la mezcla
1	
2	
3	
4	
5	

Tabla 5. Variaciones en la concentración del ácido clorhídrico en la mezcla.

Parte 3. Determinación del orden de reacción mediante la solución de la ecuación diferencial.

Con los datos obtenidos en la práctica, se determinará el orden de la reacción química con respecto a cada reactivo y el orden global de la reacción mediante la comparación de los valores obtenidos de la constante de velocidad al substituir los datos experimentales en la solución de las ecuaciones diferenciales.

Determinación del orden de la reacción donde el HCl es constante.

El orden buscado será aquel para el cual se mantenga constante el valor de k en todas las series de datos. Si ninguna la cumpliera habría que pensar en órdenes fraccionarios o utilizar un método gráfico (Ander, 1998).

NOTA: Para nuestra práctica, el valor de la concentración inicial será un dato fijo.

De acuerdo a la tabla 1, sobre la solución de las ecuaciones diferenciales y el valor despejado de la constante de velocidad, así como de los tiempos obtenidos en el experimento (tabla 2) y las concentraciones obtenidas (tabla 4), complete las tablas 6, 7 y 8.

Determinación del orden de la reacción donde el HCl es constante.

Recordando que la concentración inicial del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ es 0.15 [M] para todos los casos, y con los datos obtenidos de tiempos (tabla 2) y concentraciones (tabla 4) en su experimento, determine el valor de la constante de reacción k para cada ensayo realizado y complete la tabla 6. Compare los diversos valores de k , si dicho valor tiende a ser constante o con poca variación en la tabla, entonces se puede concluir que el orden de la reacción es de cero, sin embargo es necesario analizar los resultados de las tablas 7 y 8 ya que la reacción será del orden en donde la constante k tenga menor variación en la tabla.

Analizando si la reacción es de orden cero $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0$				K=
Ensayo	Concentración inicial $[A]_0$ de $Na_2S_2O_3$ [M]	Concentración final [A] de $Na_2S_2O_3$ [M]	Tiempo [s]	Valor de k
1				
2				
3				
4				
5				

Tabla 6. Obtención del valor de k para identificar si la reacción de orden cero.

Analizando si la reacción es de orden uno $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$				K=
Ensayo	Concentración inicial $[A]_0$ de $Na_2S_2O_3$ [M]	Concentración final [A] de $Na_2S_2O_3$ [M]	Tiempo [s]	Valor de k
1				
2				
3				
4				
5				

Tabla 7. Obtención del valor de k para identificar si la reacción de orden uno.

Analizando si la reacción es de orden dos $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$				K=
Ensayo	Concentración inicial $[A]_0$ de $Na_2S_2O_3$ [M]	Concentración final [A] de $Na_2S_2O_3$ [M]	Tiempo [s]	Valor de k
1				
2				
3				
4				
5				

Tabla 8. Obtención del valor de k para identificar si la reacción de orden dos.

Compare los diversos valores de k obtenidos en las tablas 6, 7 y 8, e indique cual es el orden de la reacción donde el HCl es constante. ¿Qué concluye con la comparación realizada?
¿Cuáles son los factores que influyen en los resultados?

Determinación del orden de la reacción donde el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ es constante.

De acuerdo a la tabla 1, sobre la solución de las ecuaciones diferenciales y el valor despejado de la constante de velocidad, así como de los tiempos obtenidos en el experimento (tabla 3) y las concentraciones obtenidas (tabla 5), complete las tablas 9, 10 y 11.

Determinación del orden de la reacción donde el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ es constante.

Recordando que la concentración inicial del HCl es 0.3 [M] para todos los casos, y con los datos obtenidos de tiempos (tabla 3) y concentraciones (tabla 5) en su experimento, determine el valor de la constante de reacción k para cada ensayo realizado y complete la tabla 9. Compare los diversos valores de k, si dicho valor tiende a ser constante o con poca variación en la tabla, entonces se puede concluir que el orden de la reacción es de cero, sin embargo es necesario analizar los resultados de las tablas 10 y 11 ya que la reacción será del orden en donde la constante k tenga menor variación en la tabla.

Analizando si la reacción es de orden cero $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0$				K=
Ensayo	Concentración inicial [A] ₀ de HCl [M]	Concentración final [A] de HCl [M]	Tiempo [s]	Valor de k
1				
2				
3				
4				
5				

Tabla 9. Obtención del valor de k para identificar si la reacción de orden cero.

Analizando si la reacción es de orden uno $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$				K=
Expresión para determinar la constante de velocidad: k=				
Ensayo	Concentración inicial [A] ₀ de HCl [M]	Concentración final [A] de HCl [M]	Tiempo [s]	Valor de k
1				
2				
3				
4				
5				

Tabla 10. Obtención del valor de k para identificar si la reacción de orden uno.

Analizando si la reacción es de orden dos $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$			K=	
Ensayo	Concentración inicial $[A]_0$ de HCl [M]	Concentración final $[A]$ de HCl [M]	Tiempo [s]	Valor de k
1				
2				
3				
4				
5				

Tabla 11. Obtención del valor de k para identificar si la reacción de orden dos.

Compare los diversos valores de k obtenidos en las tablas 9, 10 y 11, e indique cual es el orden de la reacción donde el HCl es constante. ¿Qué concluye con la comparación realizada? ¿Cuáles son los factores que influyen en los resultados?

Determinación del orden global de la reacción

El orden global de la reacción es la suma del orden de cada reacción. Determine para nuestro experimento el orden global: _____

Conclusiones

Bibliografía.

Ander, P (1998) *Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos*. México: Limusa. Noriega Editores.

Flores, E (s.f) *Práctica No.7. Determinación de la constante de velocidad y orden de una reacción*. Recuperado el 10 de septiembre del 2014 en <http://dcb.fi-c.unam.mx/>

CoordinacionesAcademicas/FisicaQuimica/Quimica/lab_quimica/LQIC/PRACTICA7.DETERMINACI%20DE%20LA%20CONSTANTE%20DE%20VELOCIDAD%20Y%20ORDEN%20DE%20UNA%20REACCI%20N.pdf

Zaballaren, I (s.f) *Lección 7. Ecuaciones diferenciales de primer orden: Aplicaciones a la Ingeniería Química*.

Recuperado el 21 de septiembre del 2014 en http://www.ehu.es/izaballa/Ecu_Dif/Apuntes/lec7.pdf