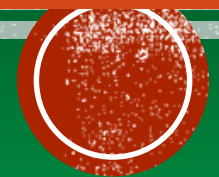


PRACTICA 9

EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

Luis Orlando Abraján Villaseñor

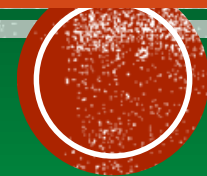


INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA RAPIDEZ DE LA REACCIÓN.

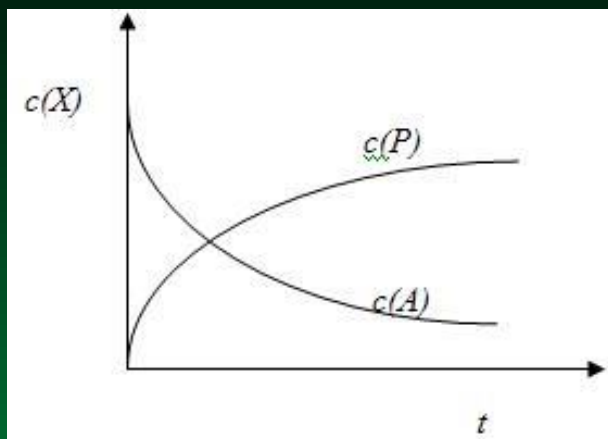
OBJETIVO GENERAL:
ESTUDIAR EL EFECTO DE LA TEMPERATURA
SOBRE LA RAPIDEZ DE REACCIÓN

OBJETIVO PARTICULAR:

OBTENER LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN DE
REACCIÓN Y EL FACTOR PREEXPONENCIAL DE LA
ECUACION DE ARRHENIUS



VELOCIDAD DE REACCION.



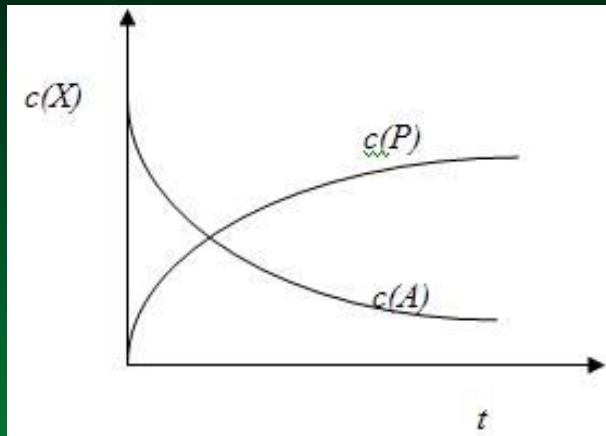
- En una reacción cualquiera



al transcurrir el tiempo disminuye la concentración de los reaccionantes y aumenta la concentración de los productos



VELOCIDAD INSTANTÁNEA DE REACCIÓN



- Se define entonces la velocidad instantánea de reacción como la velocidad con que disminuye la $c(A)$ o la velocidad con que aumenta la $c(P)$ a volumen constante.

$$v_A = -\frac{dc(A)}{dt} \quad v_B = \frac{dc(P)}{dt}$$



LEY DE VELOCIDAD

- La velocidad de reacción es una función de la concentración de los reaccionantes y su expresión matemática se conoce como ley de velocidad.

Para la reacción general: $aA + bB = mM + nN$

- $v = k c(A)^x c(B)^y$

donde: k = constante de velocidad específica

x, y – ordenes con respecto a cada reaccionante



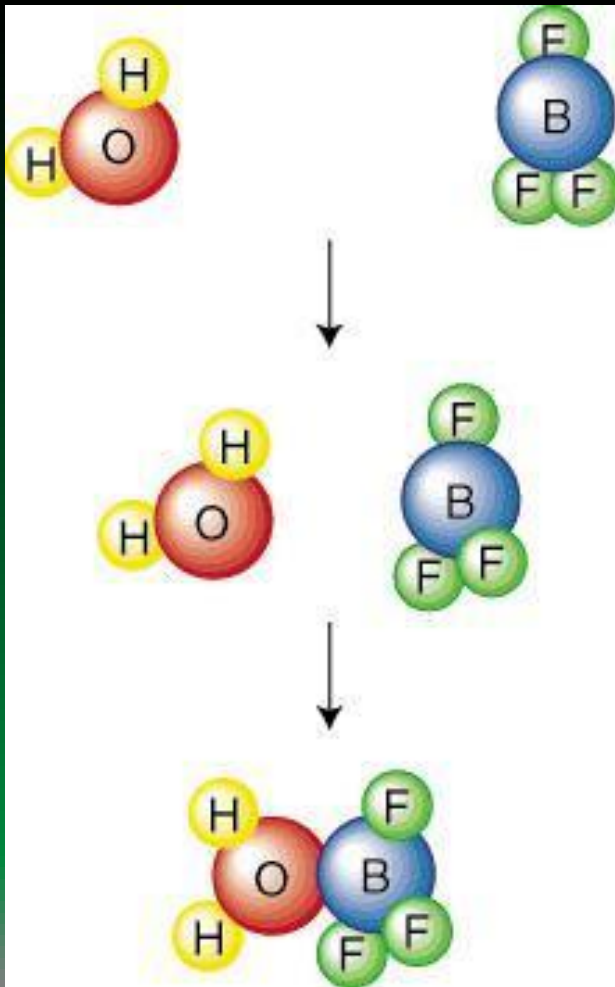
ORDEN DE REACCIÓN

- Los ordenes de reacción sólo pueden ser determinados experimentalmente y pueden ser números positivos, negativos, fraccionarios e igual a cero;
- solo **coinciden** con los coeficientes estequiométricos si la reacción es **elemental**.
- El orden total de reacción será la suma de los ordenes con respecto a cada reaccionante:
- Orden total = $x + y$

El orden puede determinarse por métodos analíticos y métodos gráficos.



MOLECULARIDAD



- En una reacción elemental, es el número de entidades químicas que interactúan.
- Es un número entero y positivo, generalmente menor que 4, ya que la probabilidad de un choque entre más de 3 átomos, moléculas, radicales o iones es muy poco probable.
- En el mecanismo anteriormente planteado las 2 reacciones son bimoleculares.



ESPONTANEIDAD DE UNA REACCIÓN

Procesos espontáneos y no espontáneos

Procesos espontáneos: son aquellos que ocurren naturalmente sin requerir de causas o estímulos externos

Procesos no espontáneos: son aquellos para producirse requieren de un agente externo.



Espontaneo



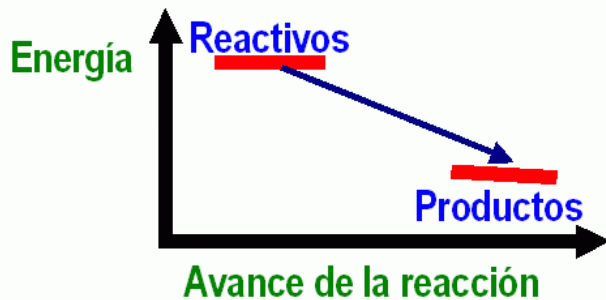
No espontaneo

- Para determinar si una reacción es o no espontánea, es necesario estudiar su termodinámica.
- Permite calcular la cantidad de trabajo útil producido por una reacción.



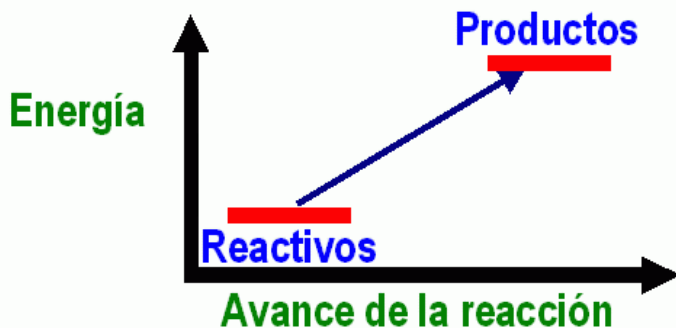
REACCIONES EXOTÉRMICAS Y ENDOTÉRMICAS

Procesos exotérmicos



Los productos son más estables, se obtiene energía

Procesos endotérmicos

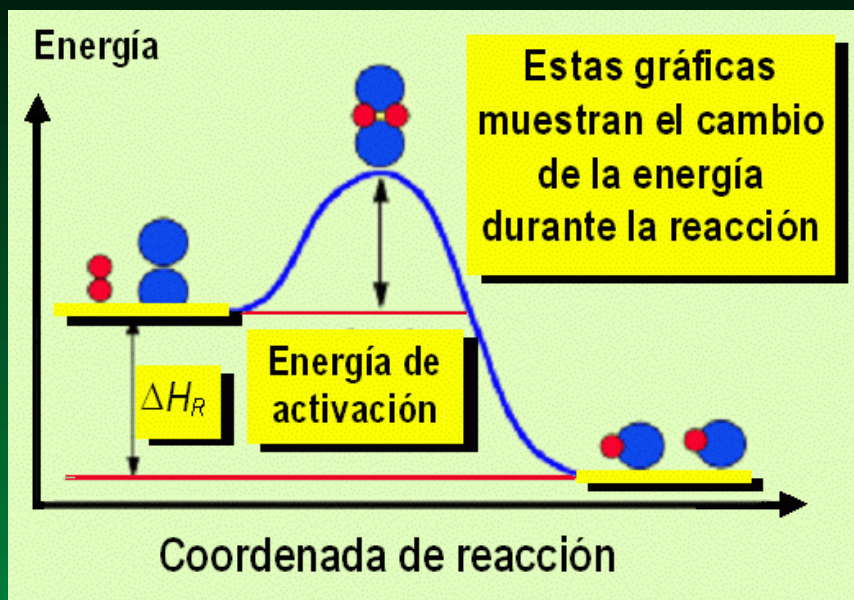


Los productos son menos estables, se requiere energía

- Durante una reacción química.
 - Se rompen y forman enlaces.
 - Se produce o consume energía
- Si el proceso es exotérmico, se obtiene energía y eso indica que los productos tienen menor energía.
- Si el proceso es endotérmico, se consume energía y eso indica que los productos tienen mayor energía



ENERGÍA DE ACTIVACIÓN



- Es la energía que necesitan los reactivos para formar el compuesto activado, es decir, la barrera de energía que han de salvar las moléculas para que se produzca la reacción química.
- Si la energía cinética de la molécula no es como mínimo igual a la E_a , no se producirá reacción y las moléculas no se verán químicamente alteradas.



ENERGÍA DE ACTIVACIÓN



- Para que ocurra una reacción entre dos moléculas, éstas deben colisionar en la orientación correcta y poseer una cantidad de energía mínima.
- A medida que las moléculas se aproximan, sus nubes de electrones se repelen.
- Esto requiere energía (energía de activación) y proviene del calor del sistema, es decir de la energía traslacional, vibracional, etcétera de cada molécula.



EL PRINCIPIO DE LE CHATELIER

- Cuando se aplica una restricción a un sistema químico en equilibrio, el sistema se alterará de tal manera que elimine la restricción.
- Al aplicar una tensión al sistema esta causará que cambie de manera que se minimice dicha tensión.
- Las dos restricciones principales aplicables a los sistemas químicos son:

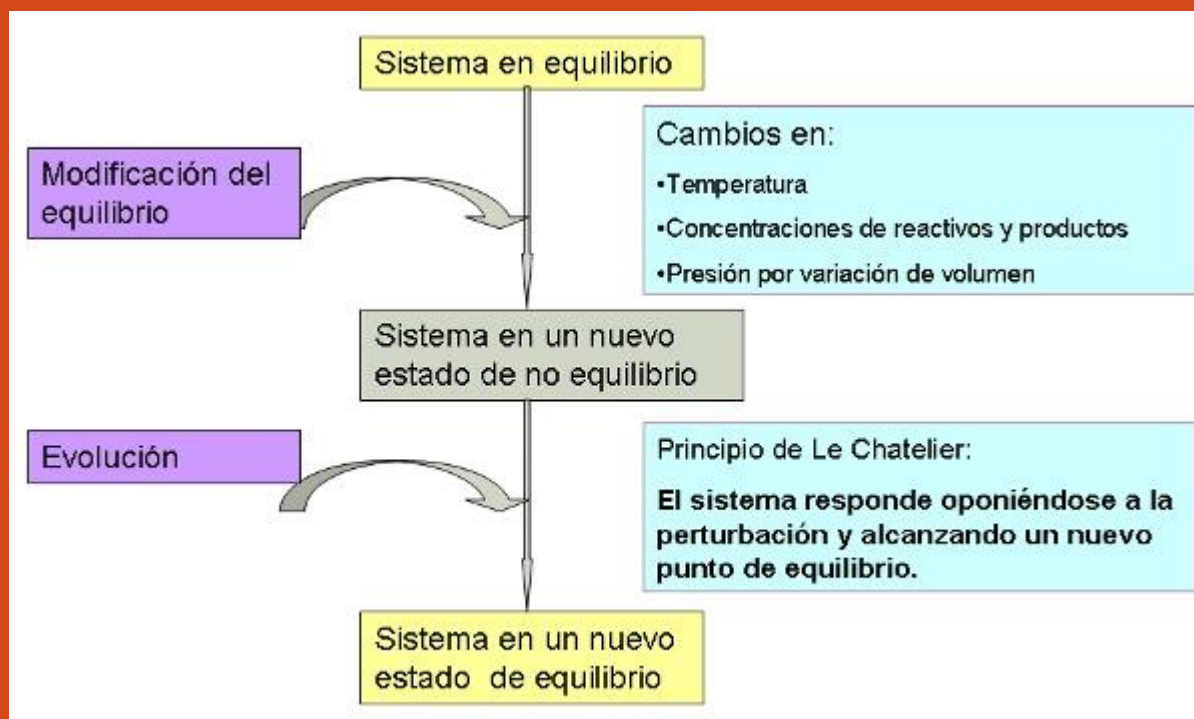
Alteración de la temperatura

Alteración de la concentración

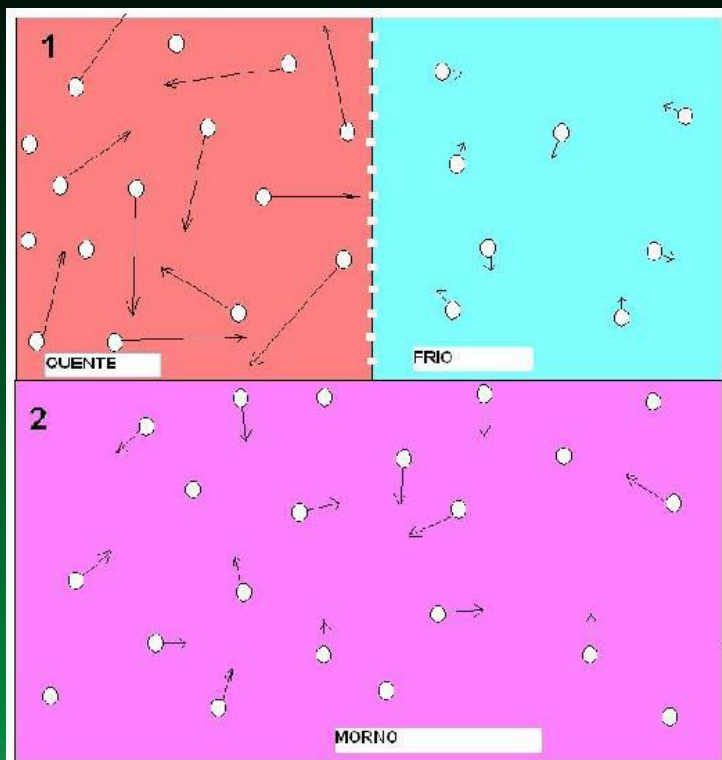


EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL EQUILIBRIO

- Cuando una reacción procede absorbiendo o generando calor en una dirección dada, el principio de Le Chatelier nos permite predecir como se alterará la posición del equilibrio al cambiar la temperatura.
- Así:
- $A + B \rightleftharpoons C + D$ (producción de calor)



EFEECTO DE LA TEMPERATURA EN EL EQUILIBRIO



- Al aumentar la temperatura, aumenta la energía cinética de las moléculas y por lo tanto existen más choques entre los reactivos.
- el aumento de la E cinetica \rightarrow un movimiento térmico \rightarrow colisiones \rightarrow reacción
- $A + B \rightarrow X$ cuando las moléculas de A y B chocan se gana energía llamada (E_a) , al tener la energía necesaria, reaccionan para darne X.



- Las ecuación solo se cumple para reacciones elementales que se efectúan en una sola etapa

- $K = A e^{-E_a / RT}$

linearizando se tiene

$$\ln K = \ln A - (E_a/R \times 1/T)$$

- $\ln K = -(E_a/R) (1/T) + \ln A$

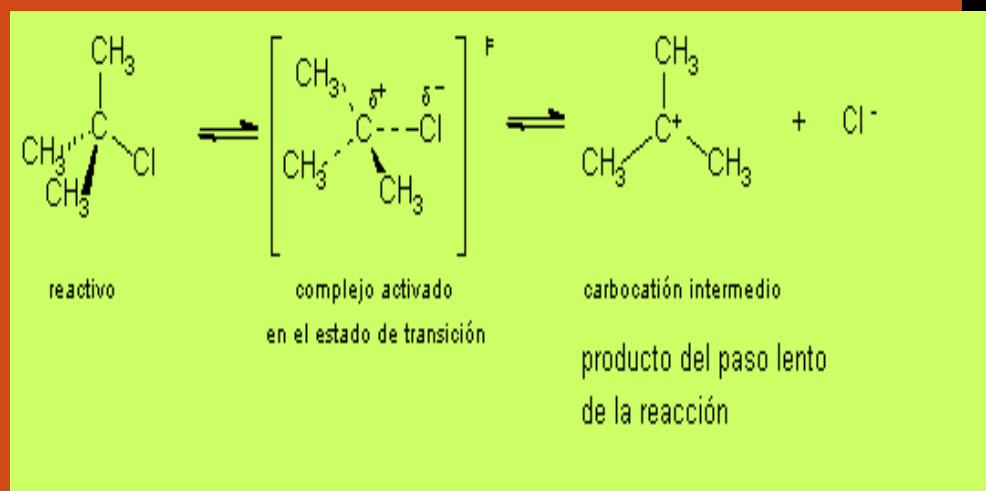
- $Y = mX + b$

A = factor preexponencial, factor de Arrhenius o factor de frecuencia (depende del mecanismo de Rx) esta relacionado con la frecuencia con la que ocurren las colisiones y la probabilidad de que estas tengan una orientación adecuada para que ocurra la reacción

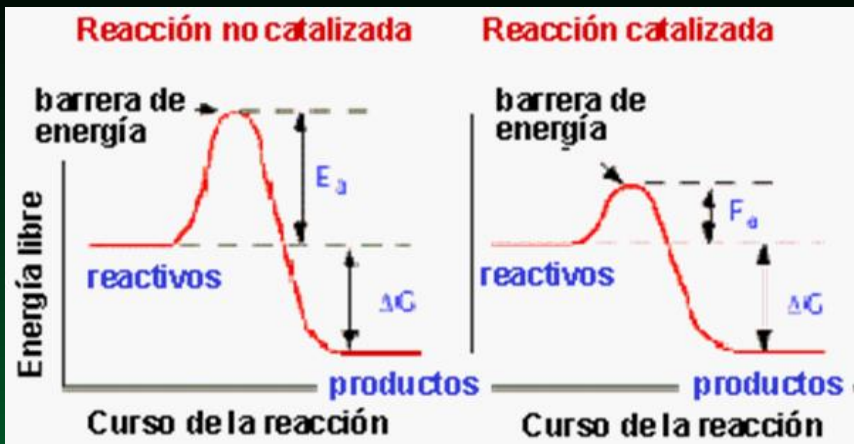
E_a = energía de activación

R = constante de los gases 8.31 J/mol K

T = absoluta (K)



COLISIONES EFECTIVAS

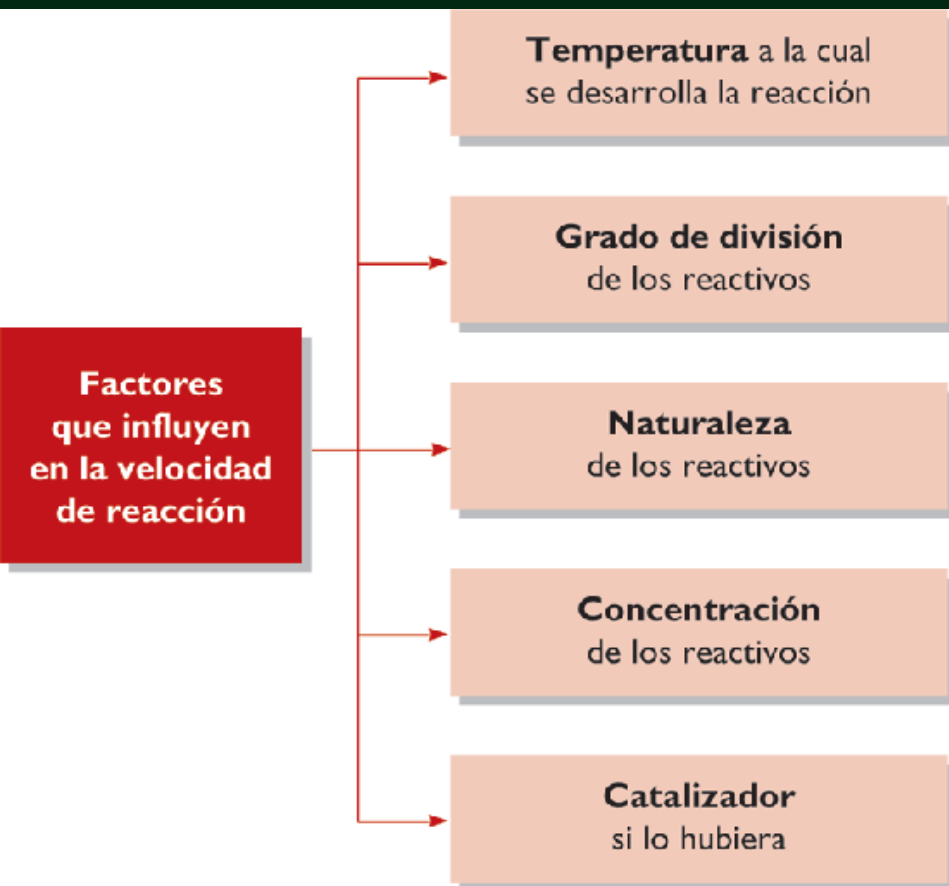


- A medida que la E_a se incrementa, k (la constante de rapidez) se hace más pequeña debido a que la fracción de moléculas que poseen la energía requerida, disminuye.
- Por lo tanto, la rapidez de reacción disminuye a medida que la barrera energética se incrementa.

No todos los choques entre moléculas producen una reacción, solo las colisiones en que la energía de las moléculas que colisionan es superior a la E_a .



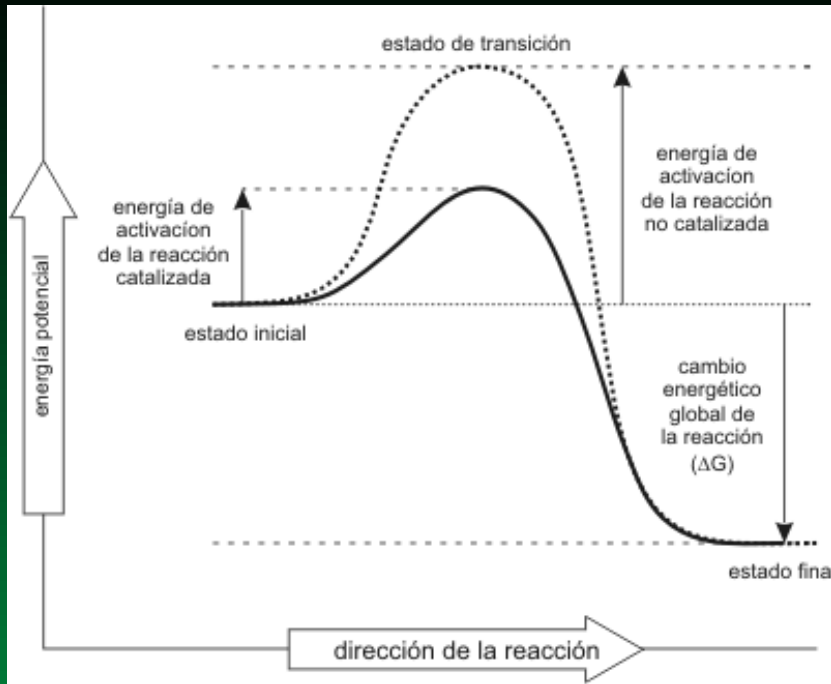
EFEECTO DE LA TEMPERATURA EN EL EQUILIBRIO



- Subir la temperatura del sistema, causará que la reacción proceda de manera que se pueda eliminar el calor aplicado.
- Si la posición del equilibrio favorece la formación de $C + D$, al subir la temperatura la composición del equilibrio se desplazará a la izquierda favoreciendo la producción de $A + B$.



QUIERE DECIR QUE AL SUBIR LA TEMPERATURA



- En las reacciones exotérmicas:
Reactivos \rightarrow Productos + calor
 $DH (-)$
la posición del equilibrio cambia a la izquierda

- En las reacciones endotérmicas:
Reactivos + calor \rightarrow Productos
 $DH (+)$
la posición del equilibrio cambia a la derecha

La constante de equilibrio K cambia con la temperatura, es decir:
En los sistemas exotérmicos la K disminuye
En los endotérmicos la K aumenta



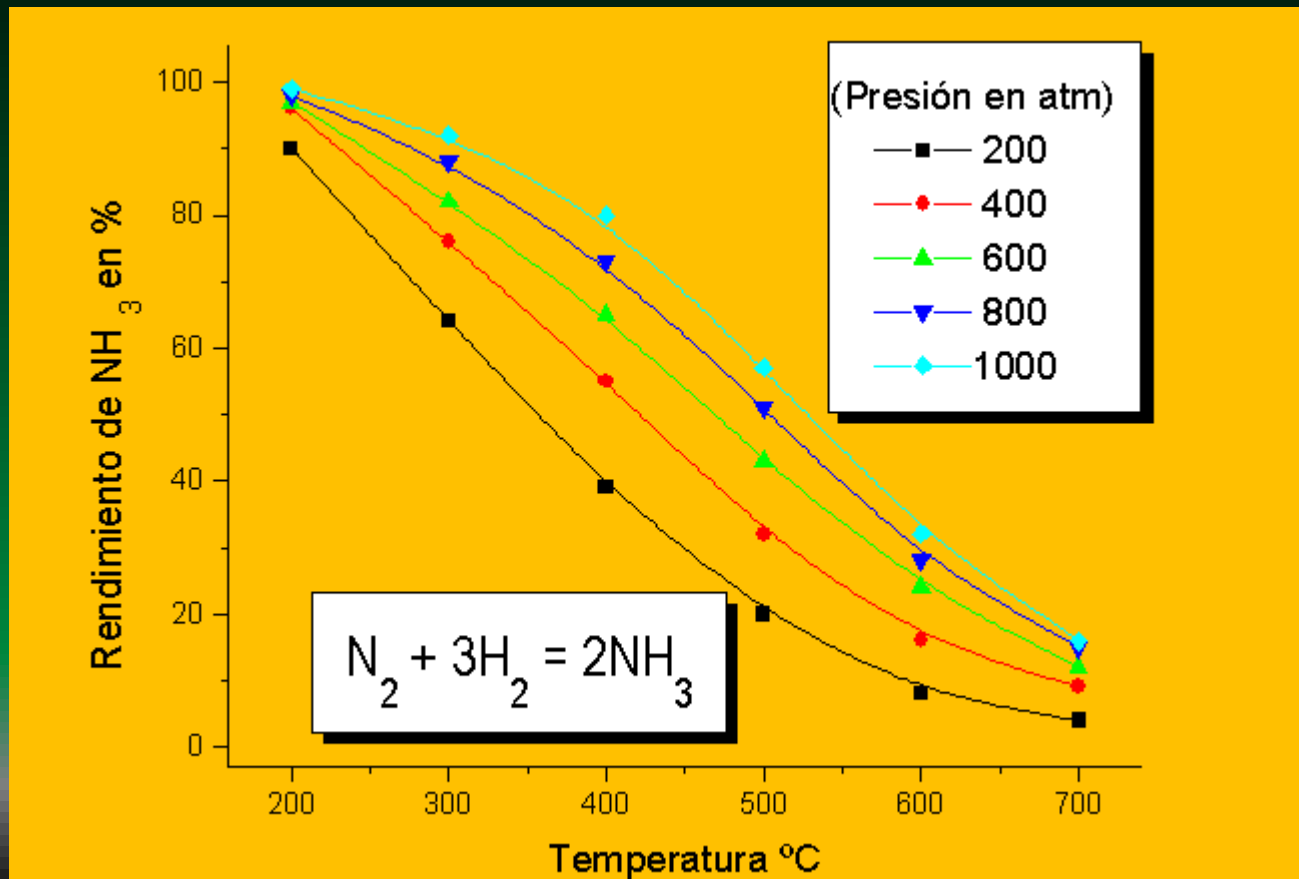
TEORÍA DE ARRHENIUS:



- Relaciona la constante de velocidad con la temperatura.
- Propone que el aumento de la temperatura provoca un aumento en la rapidez de la Reacción; esto es debido a que el número de colisiones (choques) entre los reactivos se incrementa.



LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO K CAMBIA CON LA TEMPERATURA, ES DECIR EN LOS SISTEMAS EXOTÉRMICOS LA K DISMINUYE Y EN LOS ENDOTÉRMICOS LA K AUMENTA.



CONSTANTE DE VELOCIDAD ESPECÍFICA.

- Es la velocidad de reacción cuando las concentraciones son unitarias.
- Depende de la temperatura y la energía de activación, mediante la ecuación de Arrhenius.

Ecuación de Arrhenius: $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$

donde: A – factor de Arrhenius

E_a/RT – factor de Boltzman

E_a – energía de activación, que es la energía mínima necesaria que deben tener los reaccionantes para que ocurra la reacción.

R – constante del gas ideal.

T – temperatura absoluta.



ECUACIÓN DE ARRENIUS Y LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

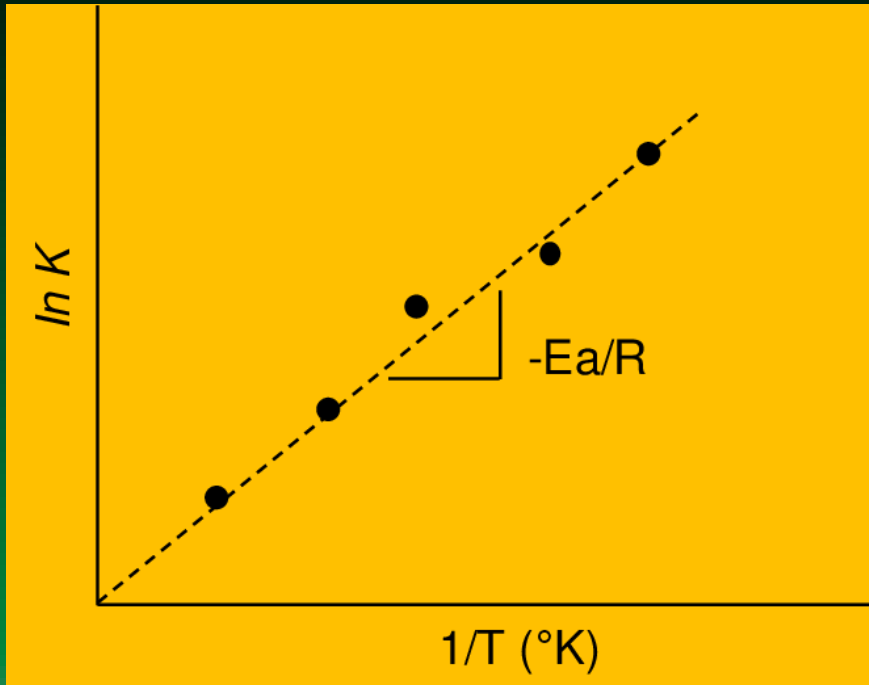
- La ecuación de Arrhenius proporciona la base cuantitativa de la relación entre la energía de activación
- Al aumentar la temperatura y disminuir la energía de activación, aumenta la constante de velocidad específica y por lo tanto aumenta la velocidad de reacción, siempre y cuando la misma cumpla con la ecuación de Arrhenius.



Aplicando logaritmo a la ecuación de Arrhenius, se obtiene:

$$\ln K = (-E_a/R) (1/T) + \ln A$$

$$\begin{array}{ccccccc} \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow \\ y & = & m & x & + & b \end{array}$$



- Corresponde a la ecuación de una línea recta, por lo tanto del gráfico de $\log k$ vs $1/T$,
- El valor de la energía de activación es la pendiente de la recta = $-E_a / R$.

Las unidades de la constante de velocidad específica dependen del orden total de la reacción.

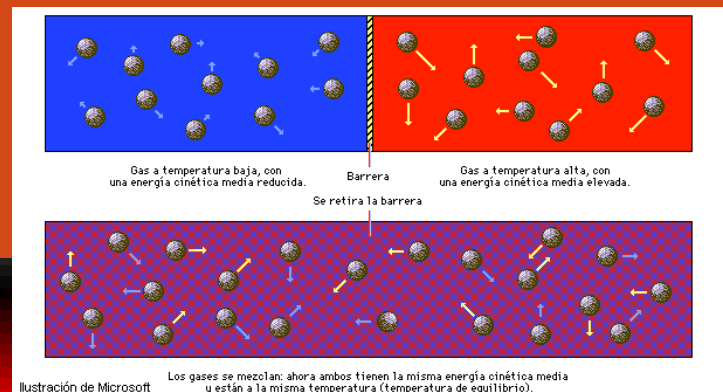
Unidades de $k = (\text{unidades de concentración})^{1-\text{orden}} \cdot (\text{unidades de tiempo})^{-1}$.

TEORÍA DE LAS COLISIONES (LEWIS):

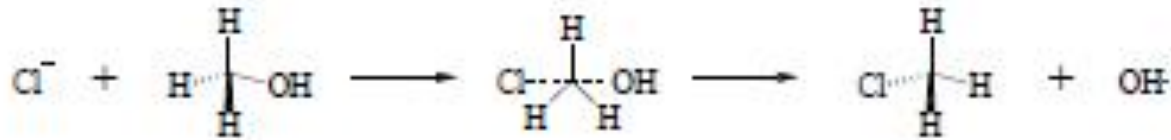


- El modelo de las colisiones nos permite comprender también el efecto de la temperatura.
- Se sabe por la teoría cinético – molecular de los gases que la temperatura incrementa la rapidez de las moléculas.
- A medida que las moléculas se mueven más rápido el número de colisiones o frecuencia se incrementa, así como la fuerza con la que lo hacen, incrementando con ello la rapidez de reacción.
- Para que las moléculas reaccionen se requiere algo más que una simple colisión, se requiere además que las moléculas posean una determinada cantidad de energía para reaccionar.

$$Z_1 = \sqrt{D^2 c(n/v)}$$



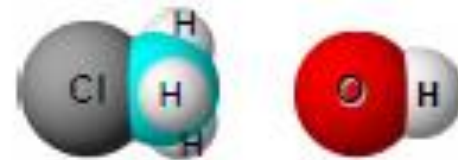
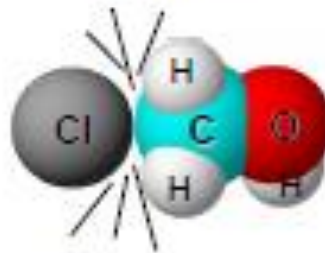
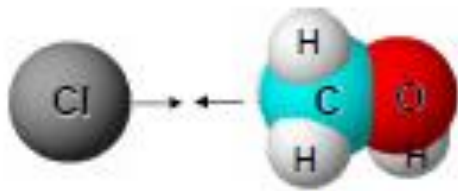
ORIENTACIÓN DURANTE LA COLISIÓN



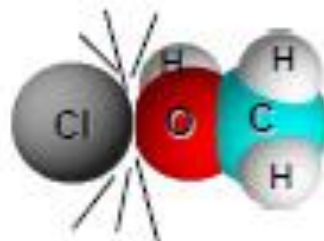
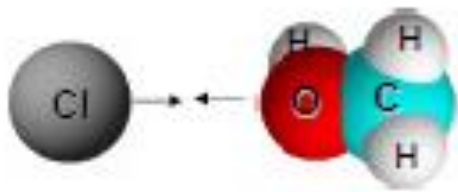
Antes de la colisión

Colisión

Después de la colisión



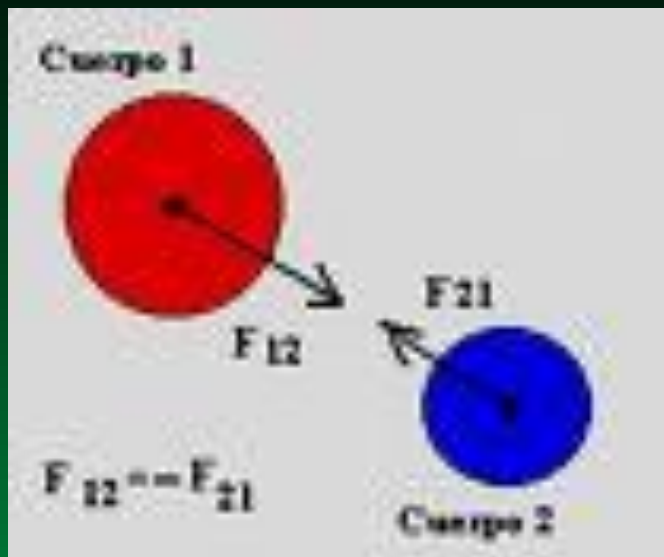
Colisión eficaz



Colisión ineficaz



TEORÍA DE LAS COLISIONES (LEWIS):



- No todos los choques entre moléculas producen una reacción, solo las colisiones en que la energía de las moléculas que colisionan es superior a la E_a .
- Dice que los reactivos deben tener una orientación espacial determinada que de lugar a la ruptura, que permita el re arreglo de enlaces y que conduzca a la formación de productos.



TEORÍA DE LAS COLISIONES (LEWIS):



- Se toman en cuenta las colisiones productivas y se introduce un factor de corrección que no considera choque consigo mismas y el factor de probabilidad.

- Es una forma sencilla, sólo se aplica a reacciones bimoleculares

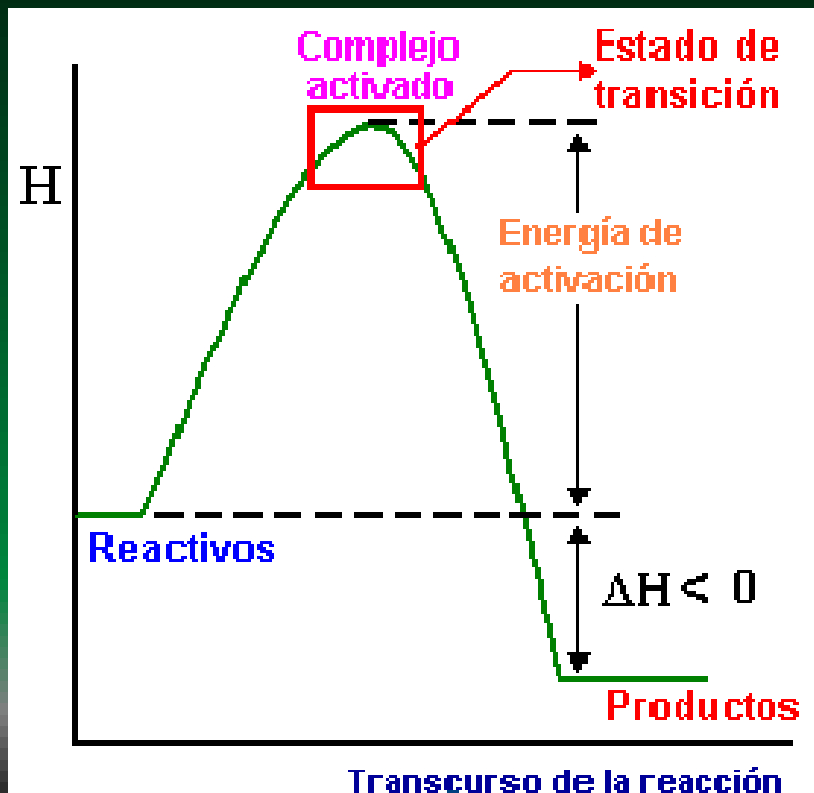
- $(A + B \rightarrow X)$ en fase gaseosa

$$K = Z P e^{-E_a/RT}$$

- $Z = \#$ de colisiones \div A y B por cm^3/s

- $P =$ factor de probabilidad de colisiones productivas

TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN (EYRING):



- Esta teoría también conocida como de las velocidades absolutas, considera que los reactivos se encuentran en equilibrio con el estado de transición o complejo activado para posteriormente convertirse en productos
- Nos dice que la activación de los reactantes produce un desorden (ΔS) y cuando este es positivo (+) el estado de transición es más probable y la reacción será más rápida.



- Los reactivos siempre están en equilibrio con complejos activados



- La constante de equilibrio se plantea como:

$$K^\# = \frac{[[A...B]^\#]}{[A][B]}$$

- La ecuación de rapidez para la formación de los productos es:

$$dP/dt = v [[A...B]^\#] = -k [A][B]$$

- donde v es la frecuencia con la cual el complejo activado se convierte en los productos

sustituyendo la concentración del complejo activado e función de la constante de equilibrio se tiene:

$$dP/dt = v K^\# [A][B]$$



CONSTANTE DE EQUILIBRIO EN FUNCIÓN DE LA ENERGÍA DE GIBBS DE ACTIVACIÓN

- la constante del equilibrio de activación en función de la energía de Gibbs de activación ΔG^\ddagger esta dada por:

$$K^\ddagger = e^{(-\Delta G^\ddagger/RT)} \text{ ya que } \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

se llega a la siguiente expresión para la constante de rapidez:

$$K = (RT/Nh) e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger /RT} \text{ se deduce que } E_a = \Delta H^\ddagger$$

$$KNh/RT = e^{\Delta S/R} e^{-\Delta H /RT}$$

$$\ln KNh/RT = \Delta S/R - \Delta H/RT$$



MATERIALES Y REACTIVOS

Acetona 1.33 M

H₂O destilada

K 0.002M

HCl 0.33 m

10 vasos de precipitados de
250 ml

2 termómetros

1 espectrofotómetro

3 celdas

2 cronómetros

6 vasos de precipitados de 50
ml



CONDICIONES EXPERIMENTALES

Corrida	I ₂ - KI	HCl	Acetona
Tamb -10 °C	12	6	12
Tamb +10°C	12	6	12



CONTROL DE REACCIÓN A DIFERENTES TEMPERATURAS

Corrida	T °C	T °C	Vaso 1 (Acetona 1.33M)	Vaso 2 (HCl 0.323M + I ₂ 0.002M)	Tiempo para toma muestra cada
1	Temp. ambiente	22	4 ml	2 ml + 4 ml	0.5 min
2	T amb. +10°C	32	12 mL	6 mL + 12 mL	0.25 min
3	Temp - 10° C	15	12 mL	6 mL + 12 mL	2 min
4	Temp. ambiente	22	0.5 +3.5 H ₂ O	2mL + 4 mL	1 min



METODOLOGÍA

1. ANTES DE MEZCLAR LOS CONTENIDOS DE LOS VASOS (ver tabla del diseño de experimento), colócalos en el baño de temperatura correspondiente a la corrida que vas a trabajar hasta que adquieran la T deseada.
2. Una vez que tenga los vasos de acetona y yoduro de potasio preparados según la corrida que va a trabajar, vaciar acetona a la solución de yodo y al mismo tiempo acciona el cronómetro.
3. Tomar lecturas de absorbancia (previamente calibrado con agua) a ~ 450 nm cada minuto, durante 15 minutos; tomando de la mezcla de reacción sólo el volumen necesario y deséchalo después de efectuar la lectura
4. Calcular la concentración a partir de curva patrón antes elaborada.

DATOS EXPERIMENTALES DE CONCENTRACIÓN DE KI Y ABSORBANCIA. (CURVA PATRÓN)

Mezcla	$[I_2]$ M	Abs
1	0.00020	0.544
2	0.00018	0.452
3	0.00016	0.428
4	0.00014	0.352
5	0.00012	0.312
6	0.00006	0.128



EXPLICAR COMO SE OBTIENE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN Y EL FACTOR PRE-EXPONENCIAL UTILIZANDO LA ECUACIÓN DE ARRHENIUS. (MÉTODOS GRÁFICO Y ANALÍTICO).

Ecuación de Arrhenius:

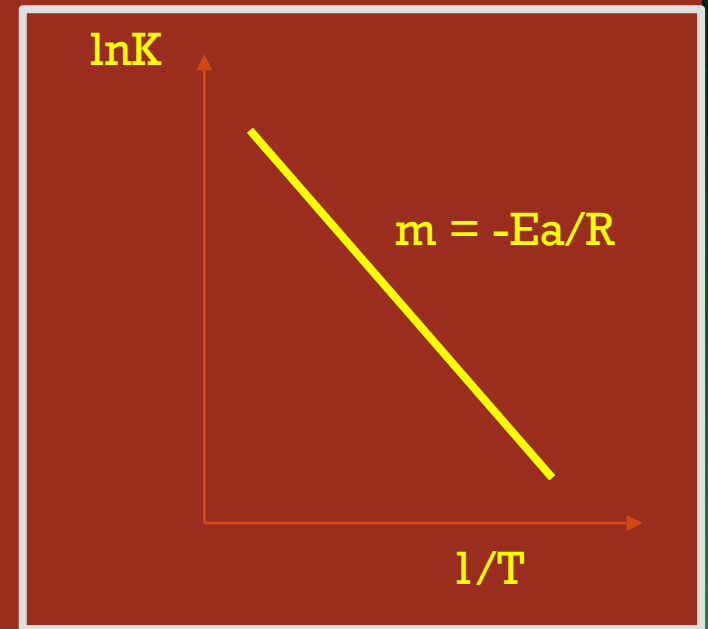
Relaciona la constante de velocidad con la temperatura

$$K = A e^{-E_a / RT}$$

$$\ln K = \ln A - (E_a / R \times 1/T)$$

De la pendiente (E_a / R) se calcula la energía de activación

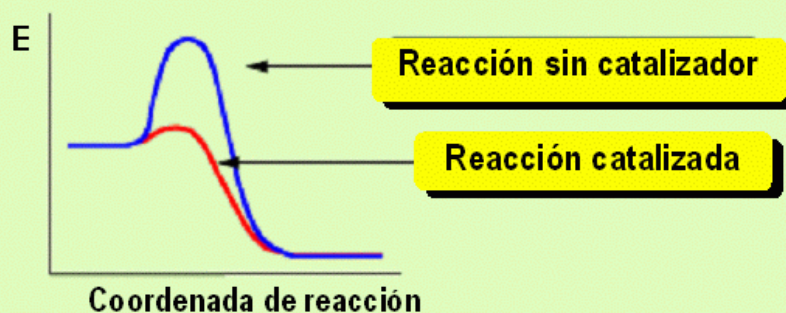
De la ordenada al origen ($\ln A$) se calcula el factor pre-exponencial.



CATALIZADORES

Un catalizador trabaja alterando el camino de la reacción

El efecto producido es el de disminuir la barrera energética de activación



- Son sustancias que aumentan la velocidad de una reacción sin ser usados por esta.
- Provee un camino más fácil para la reacción.
- Disminuyen la energía de activación
- No cambian la composición de los productos

