

UNIDAD DIDÁCTICA: CINÉTICA QUÍMICA

INTRODUCCIÓN:

En los últimos años, las ciencias computacionales han alcanzado un alto grado de desarrollo, lo cual ha permitido la elaboración de modelos informáticos que nos ayudan a comprender el comportamiento de los fenómenos físicos que acontecen en la naturaleza. A este desarrollo se le ha unido últimamente el “boom” de Internet, que facilita la difusión del conocimiento, permitiendo que millones de personas compartan información en una sinergia investigadora y educativa.

Una simulación discreta por ordenador es un programa que pretende reproducir con fines docentes o investigadores un fenómeno natural mediante la visualización de los diferentes estados que el mismo puede presentar, estando cada estado descrito por un conjunto de variables que varían mediante la iteración en el tiempo de un algoritmo determinado. Por esta razón, una simulación por ordenador describe de manera intuitiva el comportamiento del sistema real.

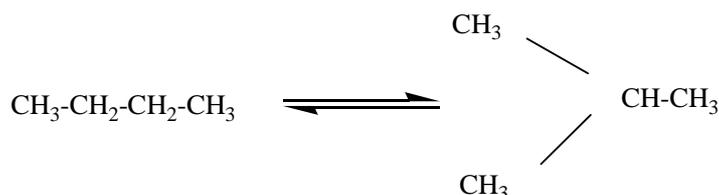
Para crear estas simulaciones se pueden usar muchos lenguajes de programación, pero nosotros elegimos el lenguaje Java, pues así podemos crear pequeñas simulaciones independientes multiplataforma, que pueden ser visualizados por cualquier navegador, y, por tanto distribuidos a través de Internet. Con esto rompemos no sólo la barrera espacial (pues cualquier usuario podrá acceder desde cualquier parte del mundo a las simulaciones), si no que además creamos aplicaciones que pueden ser ejecutadas desde cualquier sistema operativo.

FUNDAMENTO TEÓRICO:

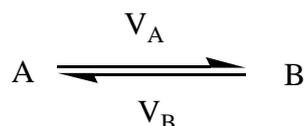
En muchas reacciones químicas la conversión de los reactivos en productos no es completa sino que la reacción cesa aparentemente cuando las concentraciones de los productos y los reactivos están en una determinada relación. A partir de ese instante, las concentraciones de los productos y reactivos permanecen invariables y se dice que el sistema ha alcanzado el equilibrio químico.

Todas las reacciones químicas son reversibles, y al final se alcanza un estado de equilibrio.

Las reacciones reversibles más sencillas, son aquellas en que tanto la reacción directa como la inversa son de orden 1. Es el caso, por ejemplo, de la reacción:



Para esta reacción podemos escribir:



siendo $V_A = k_a(A)$ y $V_B = k_b(B)$ las velocidades de la reacción directa V_A e inversa V_B , con (A) y (B) las concentraciones del reactivo y del producto respectivamente.

La velocidad neta de la reacción V_n es $V_A - V_B$, siendo en el equilibrio $V_n = 0$, es decir, $V_A = V_B$ de donde, se deduce que la constante de equilibrio K viene dada por:

$$K = \frac{(B)_e}{(A)_e}$$

Las variaciones de las concentraciones de A y de B en el tiempo, (A) y (B) respectivamente, pueden expresarse mediante las ecuaciones:

$$\frac{d(A)}{dt} = -K_A(A) + K_B(B)$$
$$\frac{d(B)}{dt} = K_A(A) - K_B(B)$$

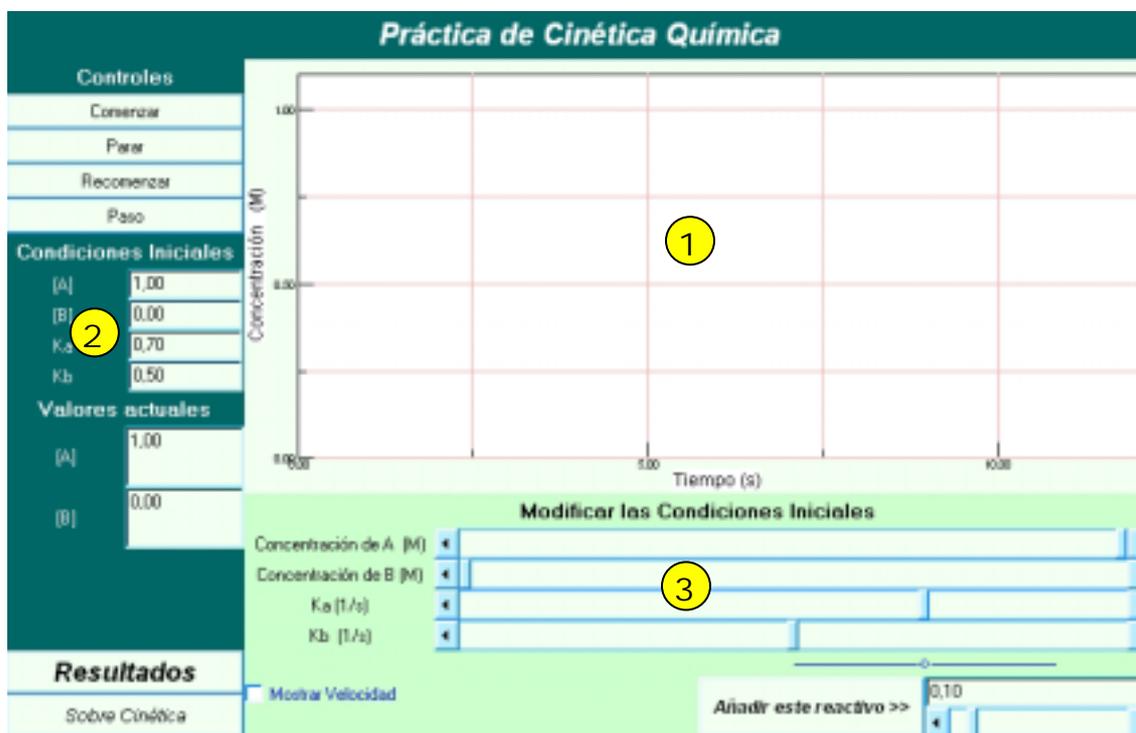
cuya resolución mediante una simulación en lenguaje Java es el objetivo de las prácticas que se describen a continuación.

OBJETIVOS DEL APRENDIZAJE:

1. Describir las leyes de la cinética química.
2. Determinar las velocidades de reacción directa e inversa de primer orden en función del tiempo.
3. Estudiar las variaciones de las velocidades de reacción directa e inversa de una reacción de primer orden, en función de las concentraciones de los reactivos y de los productos respectivamente.
4. Determinar la velocidad neta de la reacción, tanto en función del tiempo como de las concentraciones de los reactivos o de los productos.
5. Interpretar el concepto de equilibrio químico.
6. Explicar el principio de *Le Chatelier*.
7. Observar la influencia de un catalizador sobre la velocidad de una reacción química.

DESCRIPCIÓN DEL MODELO:

La figura 1 muestra la interfaz de nuestra simulación.



Explicaremos ahora para que sirven cada una de sus partes:

1. Gráficas de nuestra simulación:

En esta zona se representarán las distintas gráficas de la simulación.

2. Controles:

Con estos comandos ejecutaremos las acciones que nos permiten controlar la simulación. Asimismo, se muestran los distintos valores que toman los parámetros de nuestra simulación.

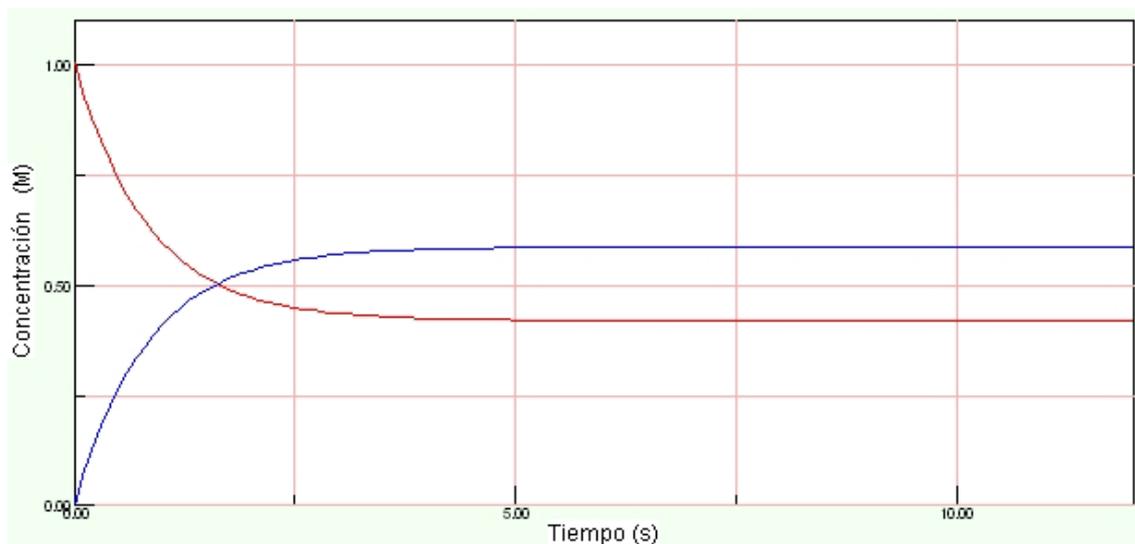
3. Condiciones Iniciales:

Aquí podemos modificar los parámetros que serán tomados como base en nuestra simulación.

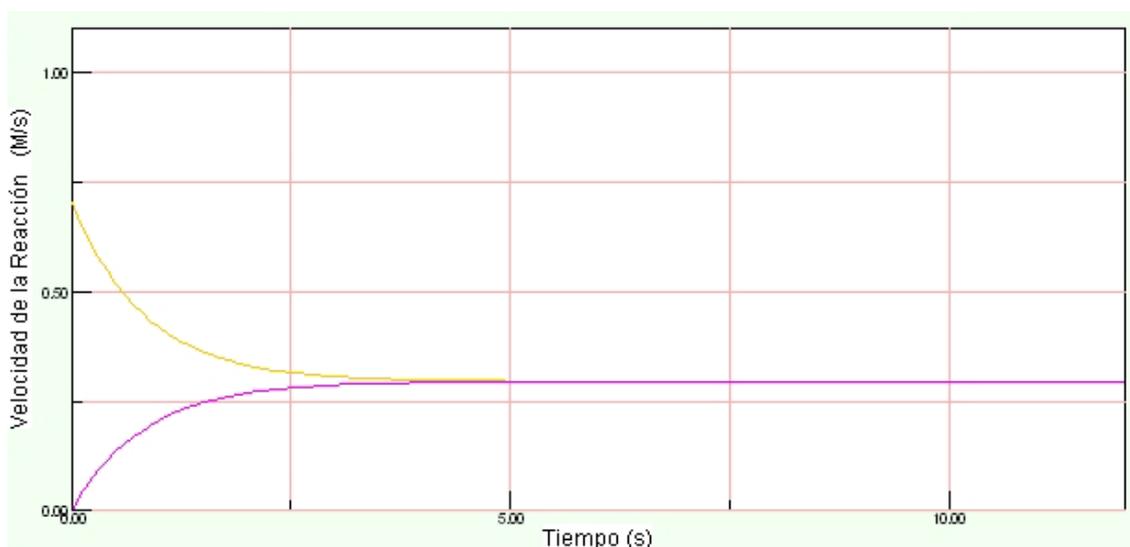
Explicaremos ahora detalladamente cada una de las zonas:

Zona 1: Gráficas.

Por defecto, en la zona de las gráficas se muestran las concentraciones del reactivo y del producto ([A] y [B]) frente al tiempo (t), como se puede observar en la imagen mostrada a continuación:



Sin embargo, también es posible mostrar la velocidad de la reacción (tanto de [A] como de [B]) frente al tiempo, como vemos a continuación:



Zona 2: Controles.

Veamos con detalle para qué sirve cada una de las partes de esta región:

| Controles | |
|-----------------------|------|
| Comenzar | |
| Parar | |
| Recomenzar | |
| Paso | |
| Condiciones Iniciales | |
| [A] | 1,00 |
| [B] | 0,00 |
| K _a | 0,70 |
| K _b | 0,50 |
| Valores actuales | |
| [A] | 0,42 |
| [B] | 0,58 |
| Resultados | |
| Sobre Cinética | |

← Inicia la simulación

← Detiene la simulación en cualquier instante.

← Reinicia el modelo con los parámetros por defecto.

← Ejecuta la simulación paso a paso (pausa virtual).

← Concentración inicial de A ($[A]_0$).

← Concentración inicial de B ($[B]_0$).

← Constante K_a .

← Constante K_b .

← Valor actual de [A], en cualquier instante de la simulación.

← Valor actual de [B], en cualquier instante de la simulación.

← Abre el cuadro de dialogo con los resultados.

← Abre el cuadro de dialogo sobre los autores de la simulación que se muestra a continuación.

Simulación en Java sobre Cinética Química

Trabajo realizado por:

Guadalupe Martínez Borreguero (upemborre@hotmail.com)

Francisco Luis Naranjo Correa (zeolum@hotmail.com)

Académicamente dirigidos por:

M^ª Isabel Suero López

Angel Luis Pérez Rodríguez

Departamento de Física. Universidad de Extremadura

© 2002. Todos los derechos reservados

Zona 3 : Condiciones Iniciales:

The image shows a software interface titled "Modificar las Condiciones Iniciales". It contains four sliders for "Concentración de A (M)", "Concentración de B (M)", "Ka (1/s)", and "Kb (1/s)". Below these is a checkbox labeled "Mostrar Velocidad" and a button "Añadir este reactivo >>" next to a numerical input field containing "0,10". Three yellow circles labeled 'a', 'b', and 'c' are placed over the sliders for B, the checkbox, and the input field respectively.

a.- Con estas barras podemos variar las concentraciones iniciales que se usarán en las diferentes prácticas que nos permite realizar nuestra simulación. Asimismo, podremos variar las constantes de la reacción K_A y K_B .

b.- Al activar la casilla “Mostrar velocidad” en la zona 1 correspondiente a las gráficas, se mostrarán las velocidades de la reacción en lugar de las concentraciones de los reactivos. Desactivando esta casilla se vuelven a mostrar las concentraciones.

c.- Esta zona nos permite añadir en el transcurso de la simulación más cantidad de reactivo A. la cantidad se especifica desplazando la barra, y se añadirá a la mezcla en cuanto pulsemos el botón “Añadir este reactivo”.

A continuación pasaremos a describir algunas de las posibles prácticas que pueden realizarse con este modelo.

PRÁCTICA 1:

Objetivos:

- Comprobar experimentalmente la expresión

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{(-K_A t)}$$

Método Operativo:

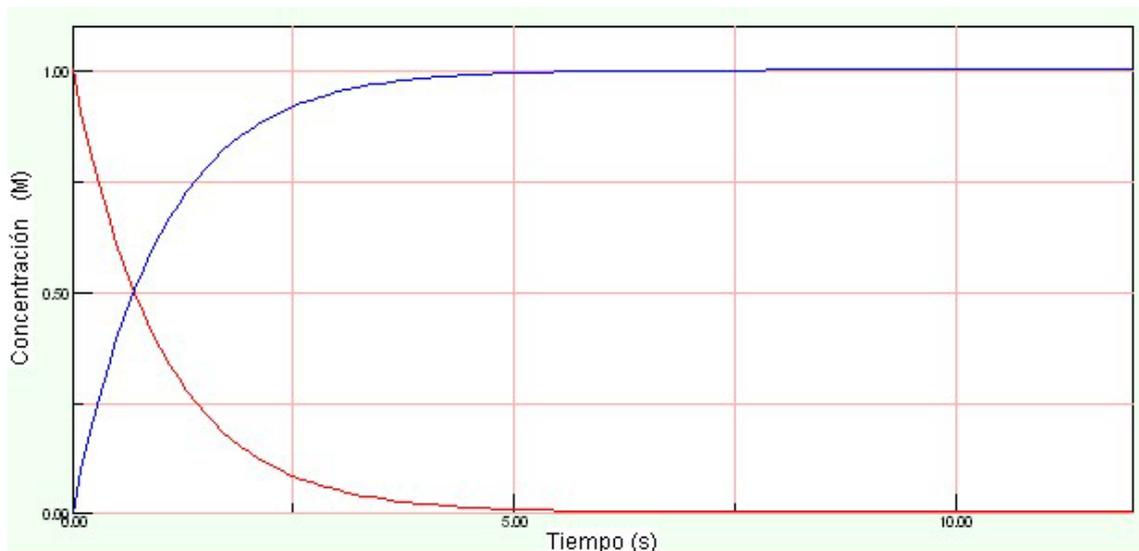
.- Comprobar que la casilla mostrar velocidad no está seleccionada, para operar en modo concentración.

.- Establezca como valor inicial $[A] = 1 \text{ M}$, es decir, desplace a barra de la concentración de A totalmente hacia la derecha. A medida que desplace las barras, los valores iniciales de la zona de control variarán indicando el valor establecido. Del mismo modo para comenzar establezca el valor $[B] = 0$.

.- Seleccione los valores $K_A = 1 \text{ s}^{-1}$ y $K_B = 0 \text{ s}^{-1}$. Las condiciones iniciales así definidas pueden verse a la izquierda, en la zona de control:

| Condiciones Iniciales | |
|-----------------------|------|
| [A] | 1,00 |
| [B] | 0,00 |
| K_a | 1,00 |
| K_b | 0,00 |

.- Presione el botón comenzar para iniciar la simulación. La gráfica debe ser la siguiente:



.- Compruebe que en el instante inicial la **concentración de A** es igual a $[A]_0$ ($[A] = 1$), y que tiende a cero cuando el tiempo tiende a infinito.

.- Realice de nuevo la práctica pulsando el botón "Paso" repetidas veces. Compruebe para varios valores de t que se verifica la ecuación:

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{(-K_A t)}$$

- Efectúe otros registros variando el valor de la constante K_A y observe cómo al disminuir K_A , la concentración de A disminuye más lentamente.

PRÁCTICA 2:

Objetivos:

- Observar que la expresión de la velocidad directa de la reacción $A \rightarrow B$ viene dada por la expresión:

$$V_A = K_A \cdot [A]$$

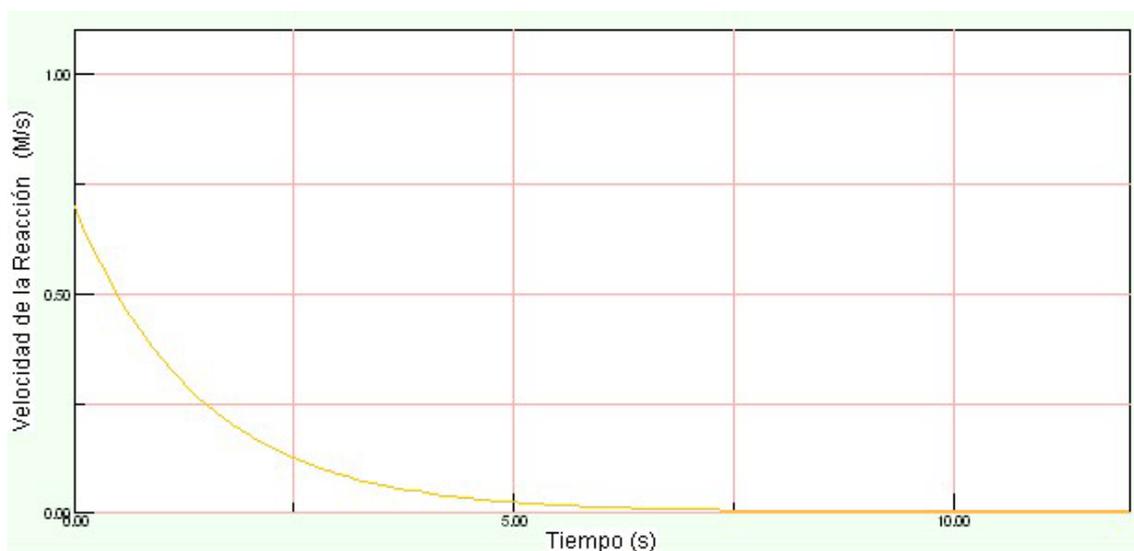
Método Operativo:

- Seleccione la casilla “mostrar velocidad” para trabajar con las gráficas de velocidades.

- Establezca el valor de $K_A = 0.7 \text{ s}^{-1}$ y el $K_B = 0 \text{ s}^{-1}$.

- Observe que la velocidad de la reacción V_A disminuye a lo largo del tiempo e interprete su significado.

-Ha de obtener una gráfica similar a la siguiente:



- Compruebe que el valor de esta pendiente es igual al valor de $V_A = f([A])$. Verifique esta linealidad y mida su pendiente.

- Compruebe que el resultado obtenido es K_A .

- Efectúa otras medidas para diferentes valores de $[A]_0$ y K_A .

PRÁCTICA 3:

Objetivos:

- Distinguir cuales son las situaciones de equilibrio químico mediante el estudio de las variaciones en el tiempo de las concentraciones.

Método Operativo:

.-Compruebe que no está seleccionada la casilla “mostrar velocidad”, así trabajaremos con las concentraciones en esta práctica.

.-Seleccione como valor inicial de la concentración de A = 1M y [B] = 0M.

.- Establezca como constantes de la reacción los siguiente valores: $K_A = 0.7 \text{ s}^{-1}$ y $K_B = 0.5 \text{ s}^{-1}$.

.- El panel que muestra las condiciones iniciales ha de ser:

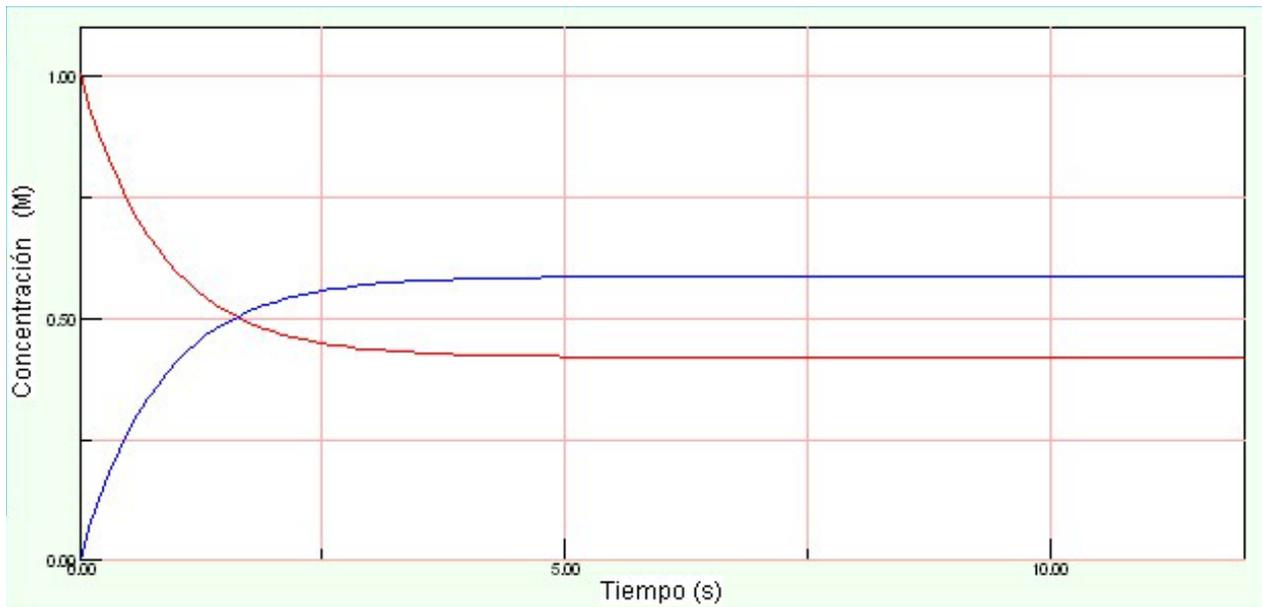
| Condiciones Iniciales | |
|------------------------------|------|
| [A] | 1,00 |
| [B] | 0,00 |
| K_a | 0,70 |
| K_b | 0,50 |

.-Presione el botón comenzar para ejecutar la simulación y registre los valores de [A] y [B] como funciones dependientes del tiempo. Puede realizarlo pulsando el botón “paso” si desea verlo más lentamente.

.- Compruebe que en cualquier instante se verifica la expresión:

$$[A](t) + [B](t) = [A]_0 + [B]_0$$

.- Obtendrá gráficas similares a:



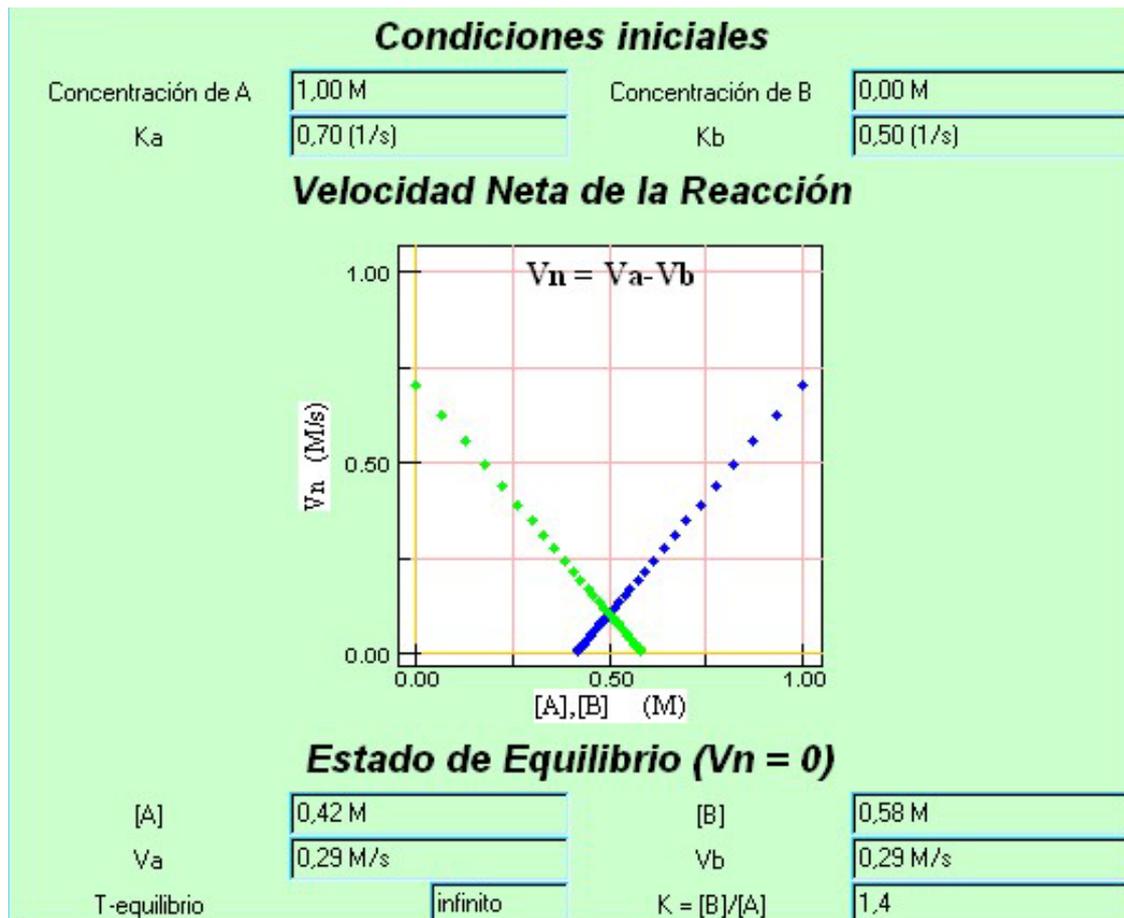
.-Observe que transcurrido un cierto tiempo, tanto [A] como [B] permanecen constantes en el tiempo.

.-Mida el tiempo invertido en llegar a esta situación e interprete el resultado obtenido.

.-Repita el proceso seleccionando los siguientes valores:

| $[A]_0$ | $[B]_0$ | K_A | K_B |
|---------|---------|-------|-------|
| 0 | 1 | 0.7 | 0.5 |
| 1 | 0 | 0.3 | 0.3 |
| 1 | 0 | 0 | 0.9 |

.-Como complemento a este apartado puede utilizar el botón "Resultados". Se abrirá un cuadro de diálogo dónde podrá encontrar lo siguiente:



.-En la parte superior vemos las condiciones iniciales de nuestra simulación.

.- En la gráfica central se puede observar la velocidad neta de la reacción frente a las concentraciones del producto [B] y del reactivo [A]. Cada punto se ha dibujado en el mismo intervalo de tiempo (0.1 s): puntos muy separados indican gran velocidad, mientras que puntos muy juntos señalan que la velocidad se ha ido estabilizando en un valor menor (el de equilibrio).

.-En la parte inferior del panel vemos los valores alcanzados en el estado de equilibrio: Concentraciones y velocidades del reactivo y del producto, tiempo en el que se alcanza el equilibrio y la constante equilibrio de la reacción K.

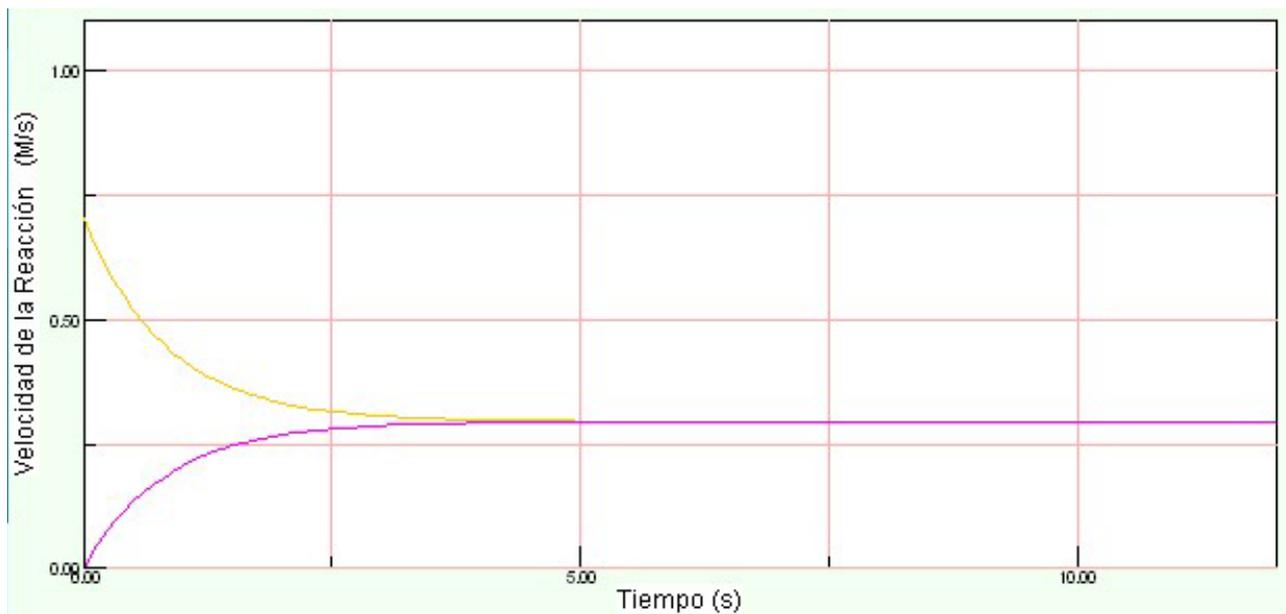
PRÁCTICA 4:

Objetivos:

- Identificar situaciones de equilibrio químico mediante la observación de las variaciones en el tiempo de las velocidades de reacción directa e inversa.

Método Operativo:

- .- Seleccione la casilla "Mostrar velocidad".
- .- Establezca como valores iniciales: $[A]_0 = 1M$, $[B]_0 = 0M$, $K_A = 0.7s^{-1}$, $K_B = 0.5s^{-1}$.
- .- Presione el botón "comenzar", obtendrá:



- .- Mida el tiempo transcurrido en alcanzar el equilibrio químico y compare este resultado con el obtenido en la práctica anterior. Esto resultará más fácil si pulsa el botón de resultados.

.- Repita el proceso con los siguientes valores:

| $[A]_0$ | $[B]_0$ | K_A | K_B |
|---------|---------|-------|-------|
| 0 | 1 | 0.7 | 0.5 |
| 1 | 0 | 0.3 | 0.3 |
| 1 | 0 | 0.0 | 0.9 |

PRACTICA 5:

Objetivos:

- Comprobar experimentalmente el principio de **Le Chatelier**:

“Si un sistema químico en equilibrio se somete a una causa exterior perturbadora, el equilibrio se desplaza en el sentido que contrarreste la acción”

Método Operativo:

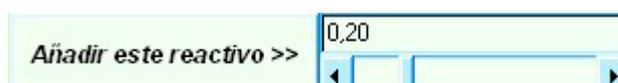
.- Compruebe que no está seleccionada la casilla “Mostrar velocidad”.

.- Seleccione los siguiente valores iniciales: $[A]_0=0.7$ M, $[B]_0=0.35$ M, $K_A = 0.5 \text{ s}^{-1}$, $K_B = 1 \text{ s}^{-1}$.

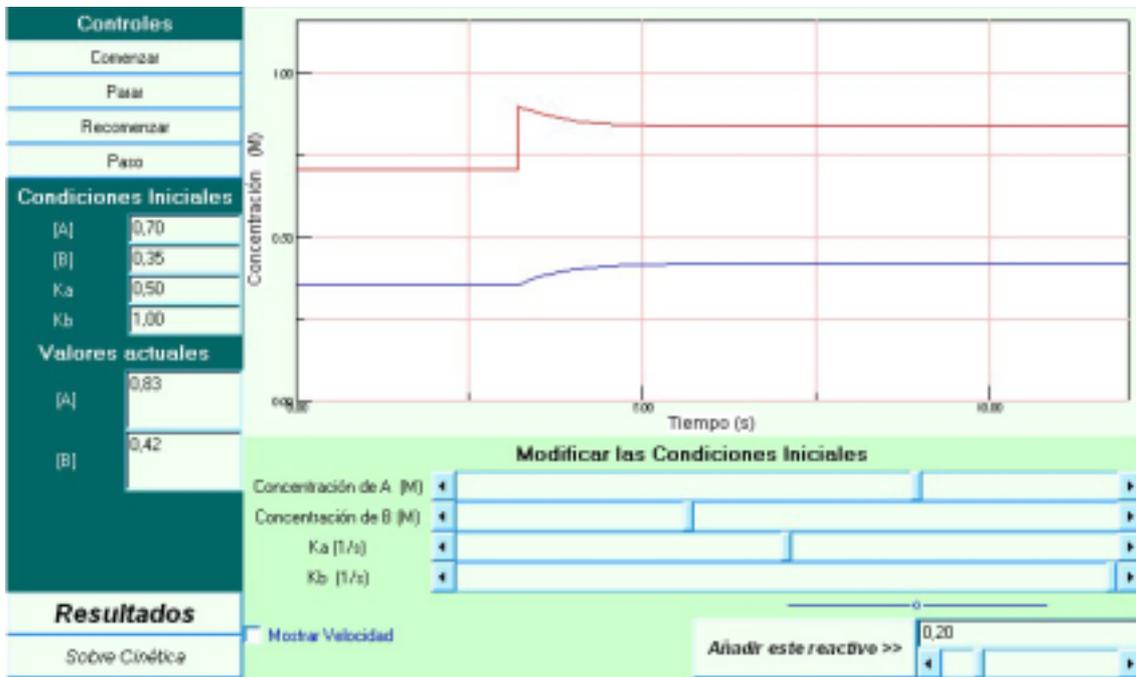
| Condiciones Iniciales | |
|------------------------------|------|
| [A] | 0,70 |
| [B] | 0,35 |
| K_a | 0,50 |
| K_b | 1,00 |

.- Ejecute la simulación y observe las representaciones de [A] y [B] frente al tiempo. Interprete estos resultados.

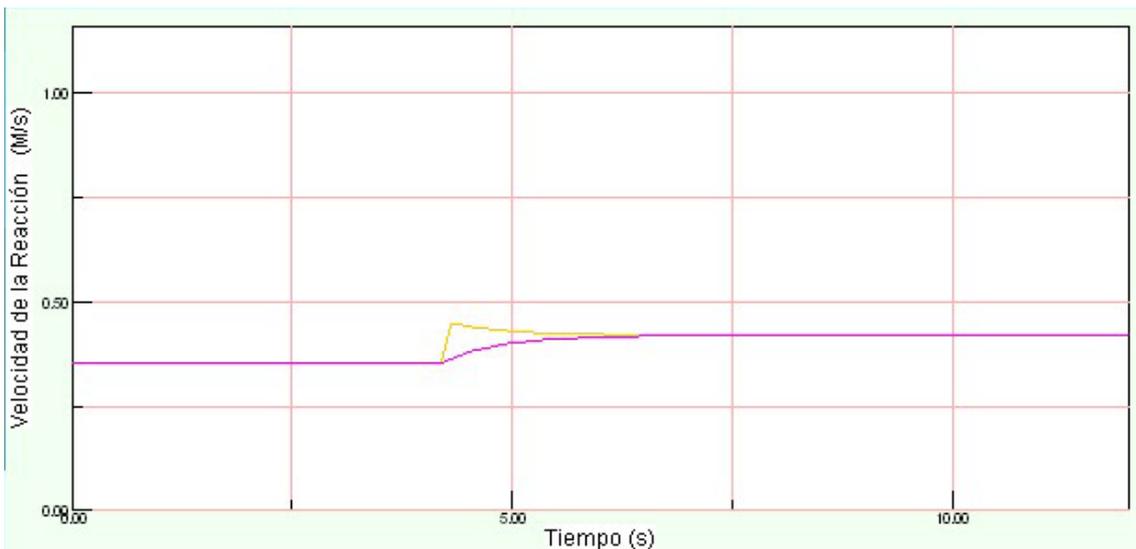
.- En al zona de añadir reactivo, sitúe la barra de forma que cada vez que se pulse el botón se añadan 0.20M, como se indica en la figura.



- Ejecute de nuevo la simulación. Pasado un cierto tiempo de equilibrio, pulsar el botón “Añadir este reactivo”. De esta forma, hemos desplazado el equilibrio hasta una situación en que $[A]_0=0.9 \text{ M}$, $[B]_0=0.35 \text{ M}$, $K_A = 0.5 \text{ s}^{-1}$, $K_B = 1\text{s}^{-1}$. Compruebe que el equilibrio evoluciona de forma que disminuye la concentración de A.



- Seleccione la casilla “Mostrar velocidad” y repita el proceso, añadiendo 0.20M en un instante a elegir. Observe la variación en el tiempo de estas velocidades.



- Seleccione otros valores que verifiquen la condición de equilibrio y repita toda la práctica.

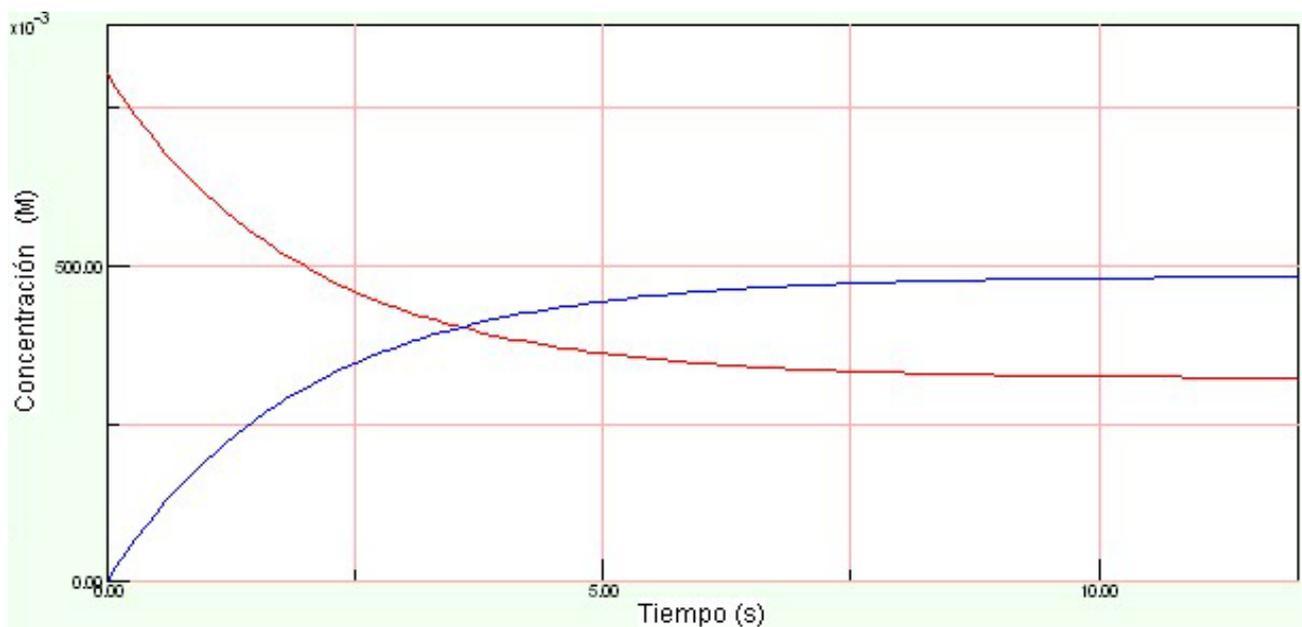
PRÁCTICA 6:

Objetivos:

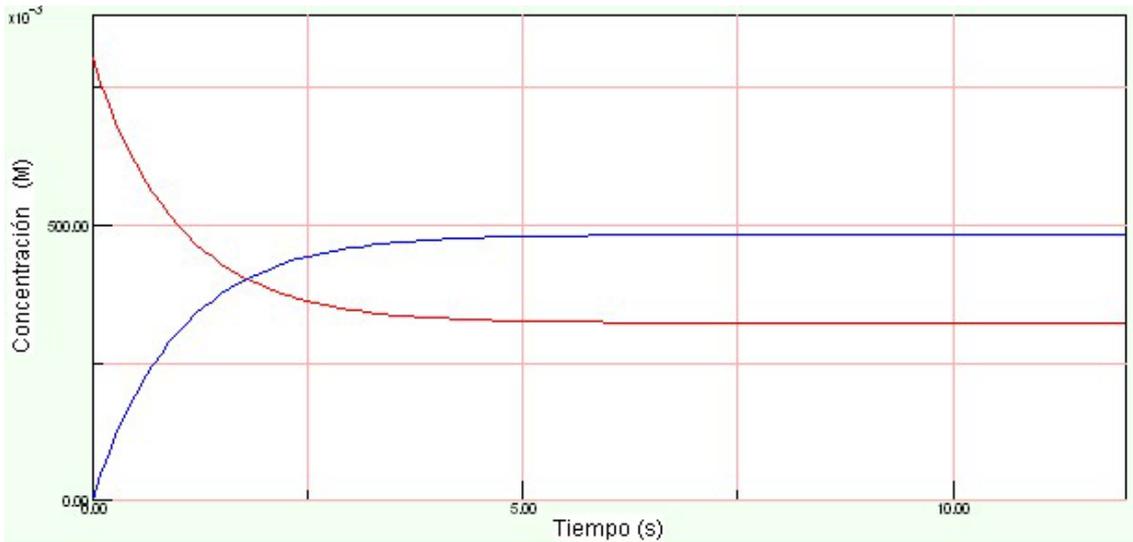
- Observar el efecto de un catalizador sobre la velocidad de una reacción química.
-

Método Operativo:

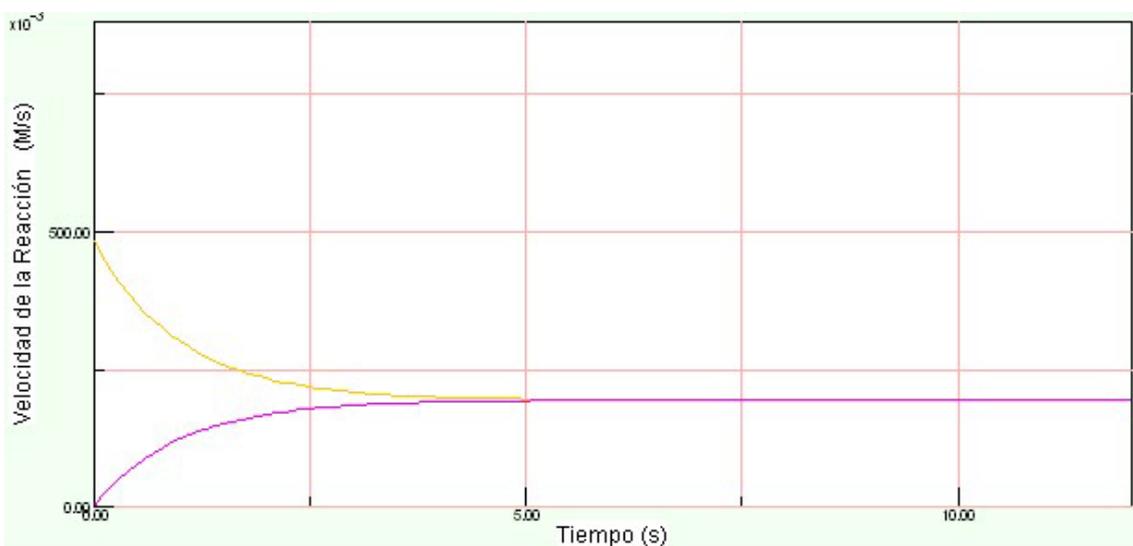
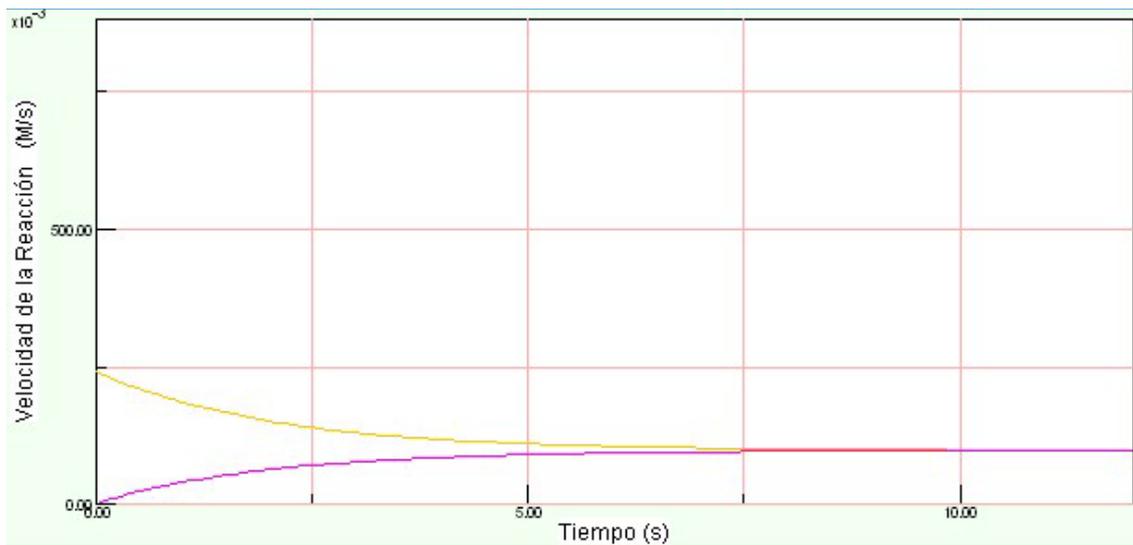
- .- Seleccione los valores $[A]_0=0.8 \text{ M}$, $[B]_0=0 \text{ M}$, $K_A = 0.3 \text{ s}^{-1}$, $K_B = 0.2\text{s}^{-1}$.
- .-Registre la variación en el tiempo de las concentraciones de A y B en el equilibrio y el tiempo que tarda en alcanzarse.



- .- Imaginemos que la presencia de un catalizador origina que $K'_A = 2K_A = 0.6 \text{ s}^{-1}$ y $K'_B = 2K_B=0.4\text{s}^{-1}$. Vuelva a realizar los pasos anteriores con estos nuevos valores, y compruebe que en el equilibrio las concentraciones son las mismas, pero se tarda menos tiempo en alcanzarlas.



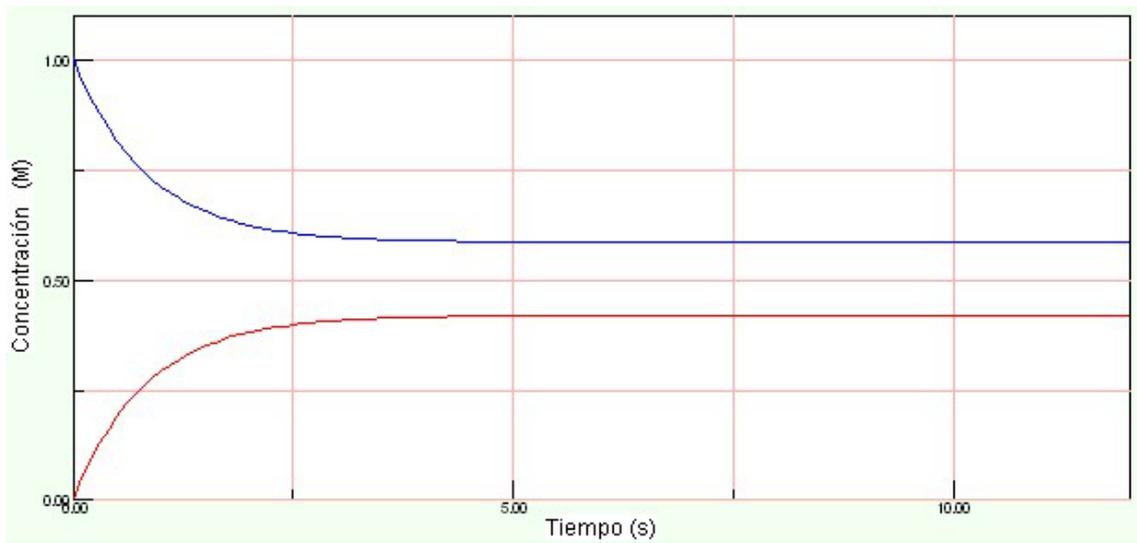
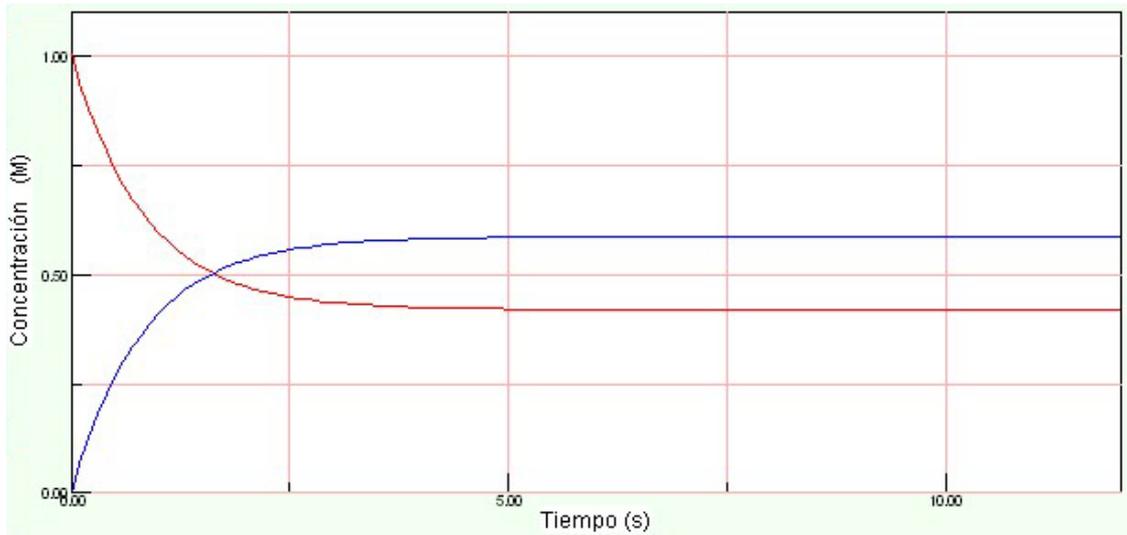
- Vuelva a realizar toda la práctica, pero esta vez viendo la acción del catalizador en las velocidades y no en las concentraciones.



EVALUACIÓN:

A continuación se reproducen algunas gráficas que se han obtenido haciendo uso de nuestro modelo.

Estas figuras corresponden a una misma reacción pero con diferentes concentraciones iniciales del reactivo y del producto.

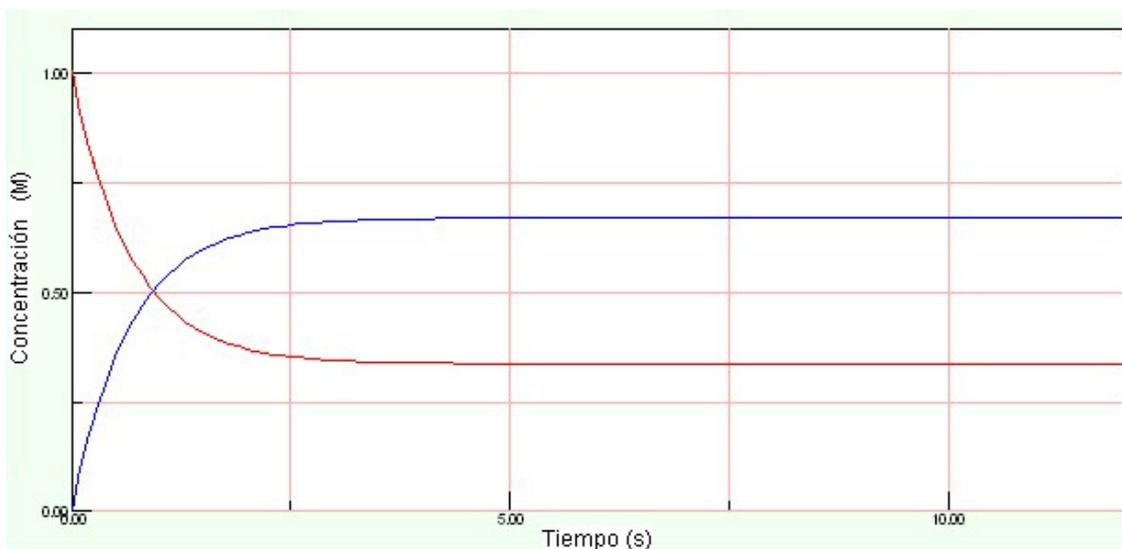


A .- Calcular aproximadamente el tiempo que se tarda en alcanzar las condiciones de equilibrio.

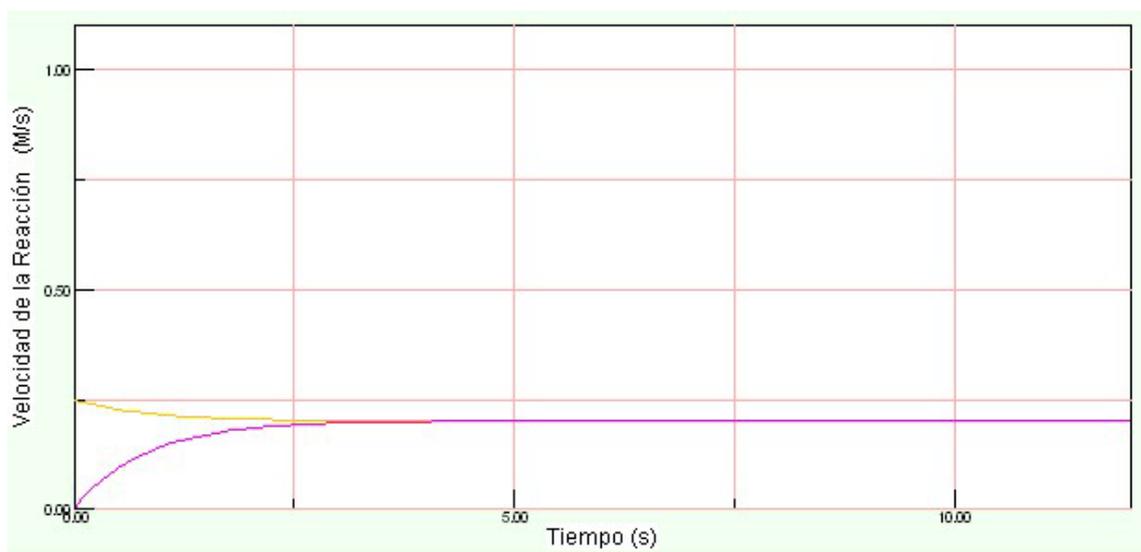
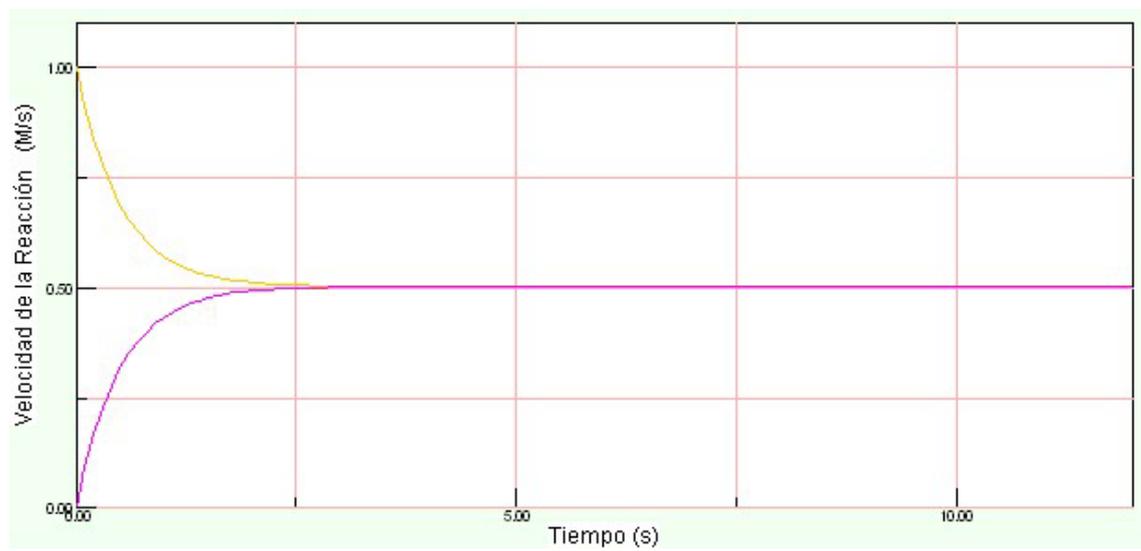
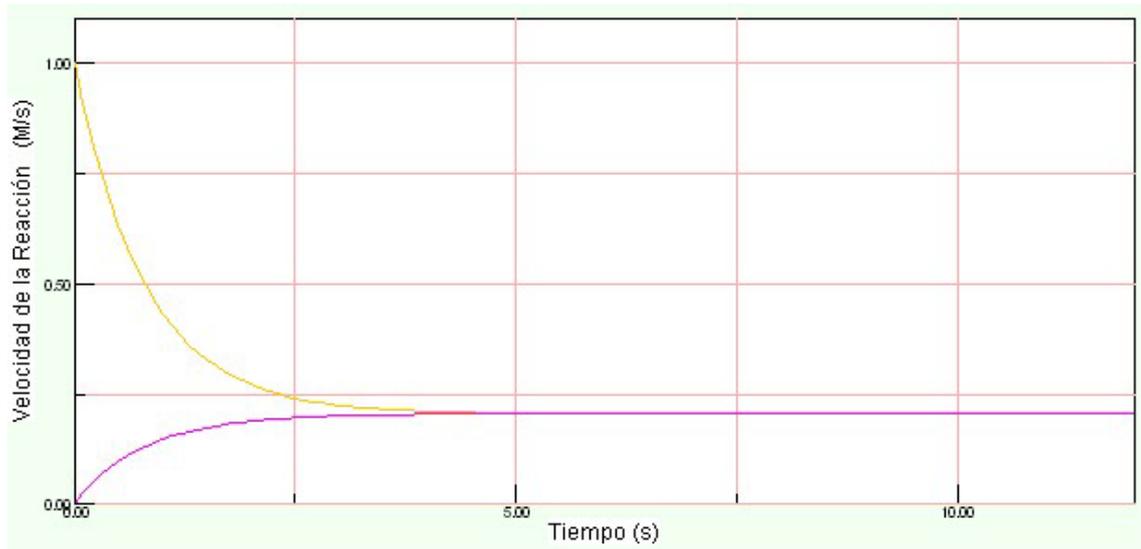
B.- Explicar en cuál de los dos casos la proporción de compuesto A en el equilibrio es mayor.

C.- Compruebe que en cualquier instante, la suma de las concentraciones del reactivo y del producto es constante.

Ahora mostramos dos reacciones cuya evolución en el tiempo se muestran en las dos figuras siguientes. Determinar si la relación K_B / K_A es mayor, menor o igual que la unidad.



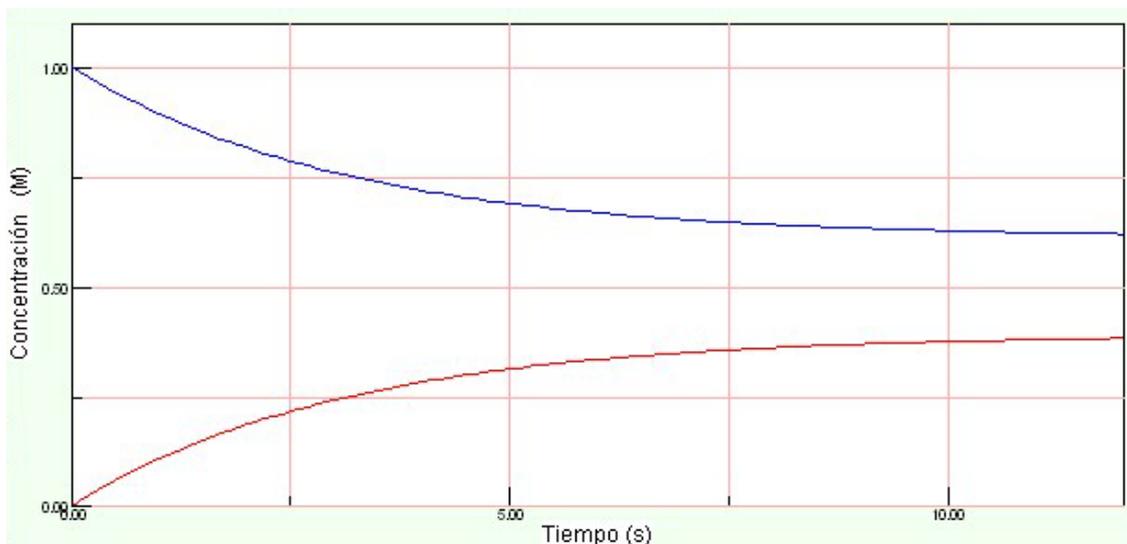
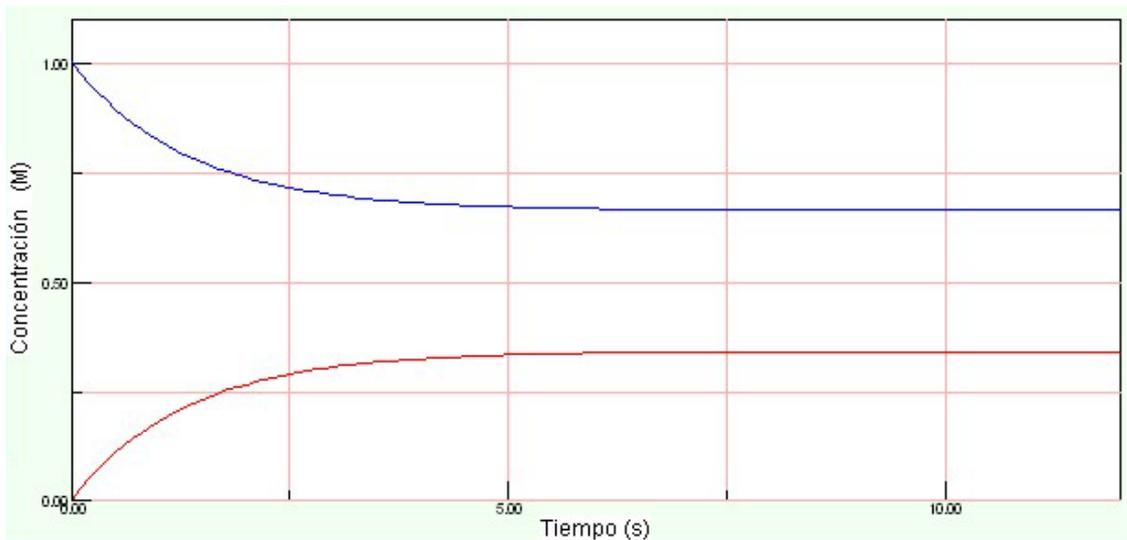
Mostramos ahora tres nuevas gráficas donde se recogen las variaciones temporales de las velocidades de la reacción directa e inversa de tres reacciones químicas distintas.



- Asocia cada una de estas figuras a una de las siguientes condiciones:

$$K_A > K_B; K_A = K_B; K_A < K_B$$

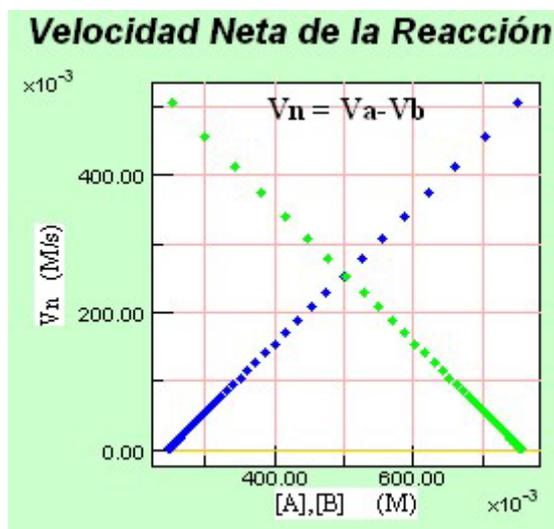
En la figura siguiente se muestra la concentración del reactivo y del producto de una reacción llevada a cabo dos veces, la primera sin catalizador y la segunda en presencia del mismo:



A.- ¿Son iguales en ambos casos las concentraciones en cualquier instante? ¿Y en el equilibrio?

B.- ¿Cuál de los registros corresponde a la reacción llevada a cabo en presencia del catalizador?

A continuación mostramos una figura del cuadro de resultados. En los dos registros se representa la variación de la velocidad neta de la reacción con respecto a las concentraciones del producto y del reactivo respectivamente.



a) Compruebe que la suma de las concentraciones del reactivo y del producto permanece constante.

b) Identifique en cada registro el punto que corresponde a la situación de equilibrio químico y mida en ese instante las concentraciones del reactivo y del producto.

Representamos a continuación las concentraciones y velocidades respectivamente de una reacción. Estas figuras se han obtenido del siguiente modo:

.- A partir de sus valores iniciales, comienza la reacción química que transcurre hasta alcanzar el equilibrio. En un determinado instante se agrega una cierta cantidad de reactivo, evolucionando el sistema hacia nuevas condiciones de equilibrio. Este proceso se repite nuevamente.

Interpreta el significado químico de estos registros y asociemos con el enunciado del principio de Le Chatelier.

