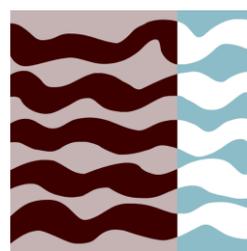


Práctica 2: Termoquímica: Cinética química

Ingeniería agrónoma grado en hortofruticultura y
jardinería



Universidad
Politécnica
de Cartagena



ETSIA
Cartagena

Jorge Cerezo Martínez

Objetivos

Se pretende obtener experimentalmente curvas de velocidad de una reacción química, calcular gráficamente la velocidad inicial de una reacción, calcular el orden de reacción y establecer la reacción cinética o de velocidad para la reacción propuesta y determinar su constante de velocidad.

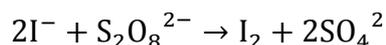
Fundamento teórico

La velocidad de una reacción química es la variación de la concentración de cada una de las sustancias que intervienen en el proceso en la unidad de tiempo. Los factores que afectan a la velocidad con que transcurre una reacción son: naturaleza de las sustancias reaccionantes, la concentración de los reactivos, la temperatura, la presión (en el caso de gases) y la presencia de catalizadores.

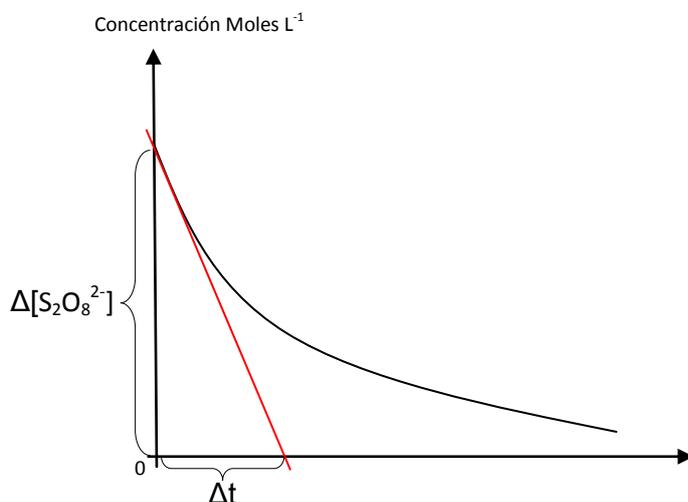
No podemos encontrar con reacciones muy rápidas, aquellas que inmediatamente después de mezclar los reactivos alcanzan las concentraciones de equilibrio, o por el contrario reacciones muy lentas, tal que parecen estar detenidas, o las que están en situación intermedia en las que se alcanza el equilibrio en un tiempo medible por medios habituales (segundos, horas e incluso días).

Para llevar a cabo el experimento vamos a trabajar con la reacción que se produce entre los aniones yoduro y persulfato (también denominado peroxisulfato) en disolución acuosa que necesita un tiempo para alcanzar el equilibrio del orden de minutos.

La reacción que se produce es la siguiente:



Cuando mezclamos los reactivos su concentración comienza disminuir con el tiempo. Si nos fijamos en el anión persulfato y representamos la variación de su concentración con el tiempo obtendremos una curva como la siguiente:



Experimentalmente, las velocidades de reacción se determinan a partir de las pendientes de las rectas tangentes a las curvas correspondientes a la evolución de los reactivos con el tiempo. Dichas pendientes cambian con el tiempo y por tanto la velocidad de reacción modifica su valor en el transcurso de la reacción química. En la figura se puede observar que conforme se agotan los reactivos la velocidad disminuye. Así podemos determinar la velocidad inicial de la reacción anterior trazando la tangente a la curva de la variación de la concentración con el tiempo 0:

$$V_{\text{inicial}} = -\frac{\Delta[S_2O_8^{2-}]}{\Delta t}$$

Incluimos el signo menos pues el reactivo va desapareciendo por lo que su incremento es negativo. Y la velocidad de reacción es siempre una magnitud positiva.

$$\Delta[S_2O_8^{2-}] = [S_2O_8^{2-}]_{\text{final}} - [S_2O_8^{2-}]_{\text{inicial}} < 0$$

En el transcurso de la reacción química se va consumiendo el doble del anión ioduro que de persulfato, de acuerdo con la estequiometría de la reacción. El valor de la velocidad debe de ser independiente del reactivo considerado, por lo tanto siempre incluiremos en la expresión de la velocidad el coeficiente estequiométrico de la sustancia cuya evolución estemos considerando.

$$V_{\text{inicial}} = -\frac{1}{1} \frac{\Delta[S_2O_8^{2-}]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[I^-]}{\Delta t} = \frac{1}{1} \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[SO_4^{2-}]}{\Delta t}$$

Tendremos en cuenta que los coeficientes son negativos para los reactivos y positivos para los productos. Esta expresión nos permite calcular la velocidad media de reacción en un cierto intervalo de tiempo siguiendo la desaparición de cualquiera de los restantes.

La dependencia de la velocidad de una reacción química con las concentraciones de los diferentes compuestos que intervienen en la reacción se expresa a través de la ecuación cinética. En ella no figuran los productos formados sino únicamente los reactivos. En el caso que estamos estudiando:

$$v = \underset{\text{cte}}{K} [I_2]^a [S_2O_8^{2-}]^b \rightarrow a + b = \text{orden de reacción}$$

Donde:

- ❖ a y b son los órdenes cinéticos llamados órdenes parciales de reacción. Es muy importante señalar que los exponentes a y b no son los coeficientes estequiométricos sino que hay que determinarlos experimentalmente.

- ❖ k es la constante cinética de la reacción o constante de velocidad dependiente de la temperatura y sus unidades dependen del orden de reacción total ($a + b$) y son $M^{1-a-b} s^{-1}$

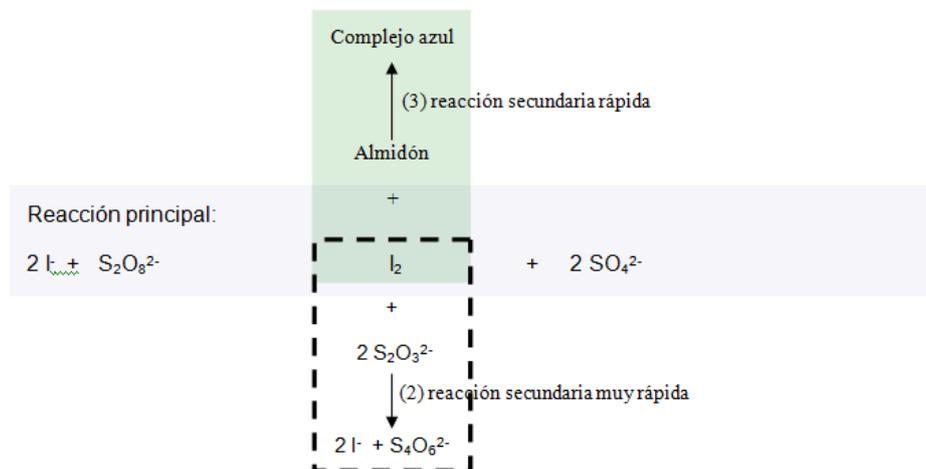
Material

- Cronometro
- Bureta de 25 ml
- Pipeta graduada de 10 ml
- Probetas de 25 ml
- Tubo de ensayo
- Pipetas Pasteur
- 2 vasos de precipitados 100 y 200 ml
- Frascos para contener reactivos
- Reactivos
 - Ioduro potásico (KI) 0.2 M
 - Cloruro de potasio (KCl) 0.2 M
 - Tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$) 0.05 M
 - Sulfato de sodio (Na_2SO_4) 0.05 M
 - Persulfato de amonio ($(NH_4)_2S_2O_8$) 0.1 M
 - Sulfato de amonio ($(NH_4)_2SO_4$) 0.1 M
 - Almidón

Método operativo

Vamos a determinar el tiempo que tarda en consumirse una cierta cantidad de persulfato a través de un conjunto de reacciones secundarias que transcurren simultáneamente junto con la reacción principal. Para ello introduciremos Tiosulfato $S_2O_3^{2-}$ que reacciona rápidamente con el yodo generando en la reacción principal y también almidón que forma, también rápidamente, un complejo fuertemente coloreado con el yodo. A este conjunto de reacciones se le denomina reloj de yodo.

Todas las reacciones descritas anteriormente se recogen en el siguiente esquema:



En cuanto comienza la reacción principal se genera I_2 como producto. Si en el medio de reacción hay almidón aparecerá una coloración azul o parda en función de las concentraciones, como consecuencia de la reacción (3). Sin embargo, si en el medio de reacción hay $S_2O_3^{2-}$ se produce una competencia entre las reacciones (2) y (3); en ese caso como la reacción (2) es prácticamente instantánea el yodo formado se combina con el tiosulfato impidiendo su reacción con el almidón mientras quede Tiosulfato y por lo tanto hasta entonces no aparecerá coloración. Por lo tanto la aparición de color detectará el agotamiento del tiosulfato.

De esta forma, la cantidad de persulfato consumido hasta la aparición de la coloración estará relacionado con la concentración conocida de tiosulfato puesta inicialmente en la mezcla. En la reacción 1 cada mol de persulfato que reacciona da un mol de yodo, el cual gasta dos moles de tiosulfato en la reacción (2), por lo que:

$$[S_2O_8^{2-}]_{consumido} = 1/2 [S_2O_3^{2-}]_{inicial}$$

Una vez conocida la cantidad de persulfato consumida, podemos calcular la cantidad de este anión que permanece sin reaccionar al tiempo de aparición de la coloración.

$$[S_2O_8^{2-}]_{final} = [S_2O_8^{2-}]_{inicial} - [S_2O_8^{2-}]_{consumido}$$

Para la realización del experimento marque las dos probetas con los números A y C, sitúe de forma ordenada las disoluciones y evite contaminaciones de unos reactivos con otros, utilice:

- ❖ La probeta A para medir las disoluciones 0.2 M de KI y de KCl
- ❖ La probeta C para medir las disoluciones 0.1 M de $(NH_4)_2S_2O_8$ y $(NH_4)_2SO_4$
- ❖ La bureta de 25 ml para medir la disolución 0.05 de $Na_2S_2O_3$
- ❖ La pipeta graduada de 10 ml para medir la disolución de 0.05 M de Na_2SO_4

Mezcle los volúmenes de las disoluciones de los diferentes reactivos siguiendo las indicaciones de las tablas y rellene los datos solicitados en las mismas. Calcule las concentraciones teniendo en cuenta que el volumen total una vez realizada la mezcla es siempre de 50 ml y anote los tiempos obtenidos en los experimentos

Debe realizar la mezcla de las disoluciones siguiendo estrictamente la siguiente secuencia:

- ✓ En primer lugar añada en un vaso de precipitado de 100 ml
 - Los 20 de la disolución A
 - Los 10 ml de la disolución B (el sulfato de sodio medido con pipeta graduada de 10 ml y el tiosulfato de sodio medido con bureta de 25 ml)
 - 5 gotas de engrudo de almidón
- ✓ En segundo lugar, (poner en marcha el cronómetro en el instante que se añada el correspondiente volumen de la disolución C medido con probeta de 25 ml y con agitación vigorosa
- ✓ Cuando observe la aparición de color pare el cronómetro y anote el tiempo en la tabla correspondiente

Práctica 2: Termoquímica: Cinética química

Proceda de la forma indicada anteriormente para obtener los cuatro valores para cada serie. Es aconsejable realizar primero la secuencia 1 de cada serie después la 2 y así sucesivamente. Observe que en las tres series de experiencias las concentraciones de los distintos reactivos varían de un caso a otro y se utilizan como diluyentes disoluciones de sales parecidas, en vez de agua pura, con el objeto de no alterar la concentración salina total del medio. Es necesario mantener constante la concentración salina, denominada fuerza iónica, pues podría modificar la velocidad de reacción.

Experiencia

SERIE 1	Disolución A: V de KI = 20 ml Disolución C: V de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 20 \text{ ml}$		
Experiencia	Disolución B		Tiempo (s)
	V de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ml)	V de Na_2SO_4 (ml)	
1	1	9	1min 08 seg
2	2	8	2min 15 seg
3	4	6	4min 18 seg
4	6	4	7min 10 seg

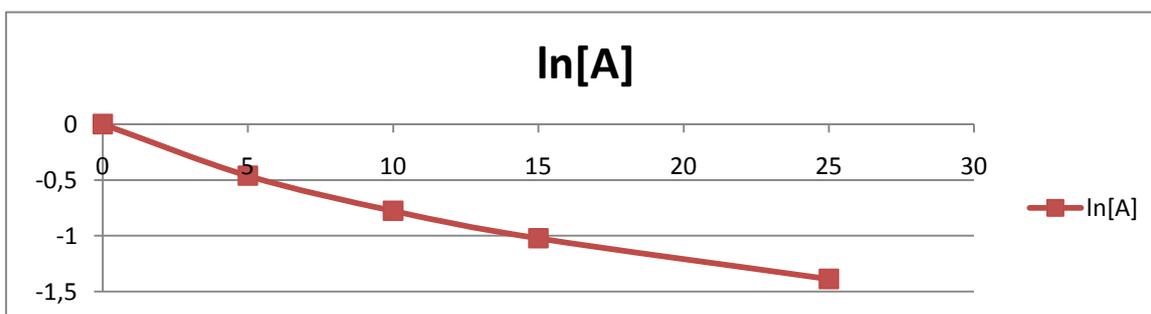
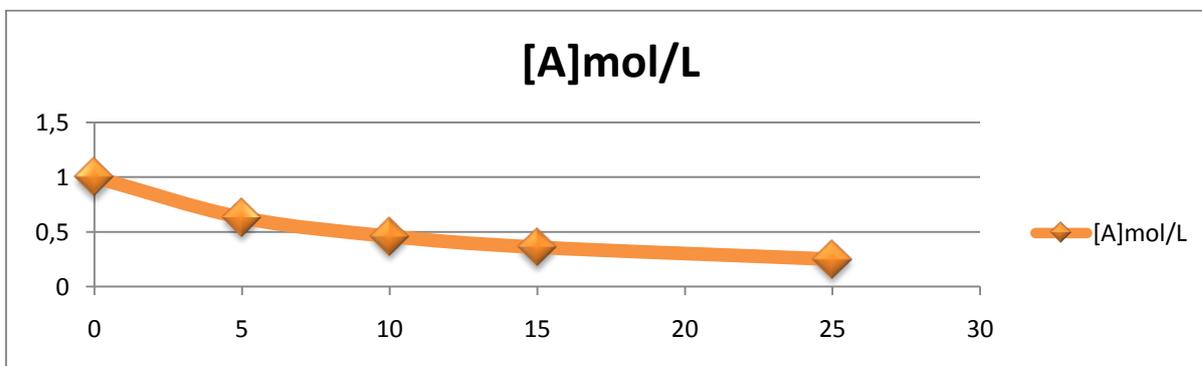
SERIE 2	Disolución A: V de KI = 20 ml Disolución C: V de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 15 \text{ ml}$ + V de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 5 \text{ ml}$		
Experiencia	Disolución B		Tiempo (s)
	V de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ml)	V de Na_2SO_4 (ml)	
1	1	9	1min 54 seg
2	2	8	2min 57 seg
3	4	6	5min 42 seg
4	6	4	9min 2 seg

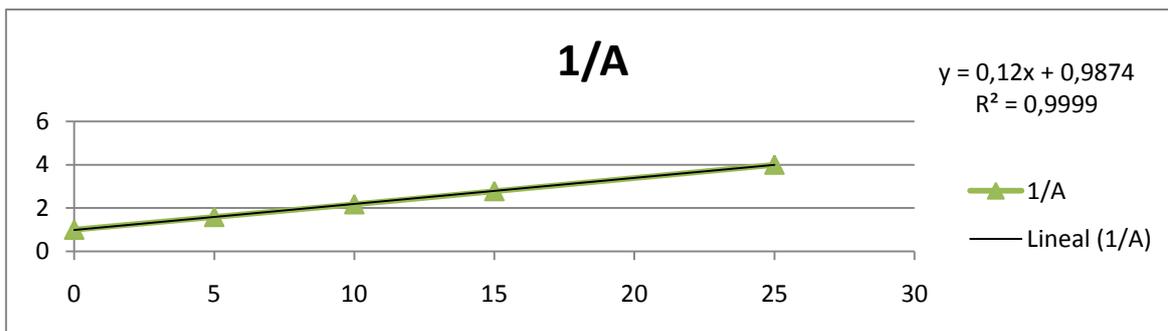
SERIE 3	Disolución A: V de KI = 15 ml + V de KCl = 5 ml Disolución C: V de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 15 \text{ ml}$ + V de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 5 \text{ ml}$		
Experiencia	Disolución B		Tiempo (s)
	V de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ml)	V de Na_2SO_4 (ml)	
1	1	9	2min 5 seg
2	2	8	3 min 53 seg
3	4	6	7min 41 seg
4	6	4	12 min 1 seg

- ✓ A partir de los datos experimentales complete la siguiente tabla, teniendo en cuenta que la concentración de persulfato que queda en el momento de la coloración es igual al inicial menos la mitad de la concentración de tiosulfato añadida:

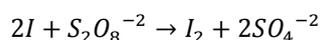
Experiencia	$[S_2O_3^{2-}]_{inicial}$	Serie 1		Serie 2		Serie 3	
		$[S_2O_8^{2-}]_{inicial}=0.1$		$[S_2O_8^{2-}]_{inicial}=0.075$		$[S_2O_8^{2-}]_{inicial}=0.075$	
		$[S_2O_8^{2-}]_{resta}$ (M)	t(s)	$[S_2O_8^{2-}]_{resta}$ (M)	t(s)	$[S_2O_8^{2-}]_{resta}$ (M)	t(s)
1	0.001	0.099		0.074		0.074	
2	0.004	0.098		0.073		0.073	
3	0.016	0.096		0.071		0.071	
4	0.036	0.094		0.069		0.069	

- ✓ Represente gráficamente la curva de la concentración de persulfato $[S_2O_8^{2-}]$ frente al tiempo para cada una de la series. No olvide incluir el valor de la concentración inicial
- ✓ Obtenga gráficamente para cada una de las curvas de concentración de las series su velocidad inicial y complete la siguiente tabla





- ✓ Represente gráficamente la curva de la concentración de persulfato $[S_2O_8^{2-}]$ frente al tiempo para cada una de la series. No olvide incluir el valor de la concentración inicial
- ✓ Obtenga gráficamente para cada una de las curvas de concentración de las series su velocidad inicial y complete la siguiente tabla



Serie	$[I^-]_{\text{inicial}} \text{ (M)}$	$[S_2O_8^{2-}]_{\text{inicial}} \text{ (M)}$	v_{inicial}
1	0.08	0.04	0.06
2	0.08	0.03	0.055
3	0.06	0.03	0.045

- ✓ Calcule los órdenes parciales de la reacción. Para ello sustituimos los valores incluidos en la tabla anterior para cada serie en la ecuación de velocidad obteniendo:

$$V_{\text{inicial}1} = K[I^-]_1^m [S_2O_8^{2-}]_1^n$$

$$V_{\text{inicial}2} = K[I^-]_2^m [S_2O_8^{2-}]_2^n$$

$$V_{\text{inicial}3} = K[I^-]_3^m [S_2O_8^{2-}]_3^n$$

$$\left(\frac{1}{2}\right) \frac{0.06}{0.055} = \frac{K \cdot 0.08^\alpha \cdot 0.03^\beta}{K \cdot 0.08^\alpha \cdot 0.03^\beta}; 1.09 = 1.33^\beta; \beta \sim 1$$

$$\left(\frac{2}{3}\right) \frac{0.055}{0.045} = \frac{K \cdot 0.08^\alpha \cdot 0.03^\beta}{K \cdot 0.06^\alpha \cdot 0.03^\beta}; 1.22 = 1.33^\alpha; \alpha \sim 1$$

$$\text{Orden total} = \alpha + \beta = 1 + 1 = 2$$

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

$$v = k \cdot [I] \cdot [S_2O_8^{2-}]$$

Valor de K

$$(1) 0.06 = K \cdot 0.08 \cdot 0.04; k = 18.75 \frac{l}{mol \cdot s}$$

$$(2) 0.055 = k \cdot 0.08 \cdot 0.03; k = 22.91 \frac{l}{mol \cdot s}$$

$$(3) 0.045 = K \cdot 0.06 \cdot 0.03; k = 25 \frac{l}{mol \cdot s}$$

Como la concentración de yoduro inicial en las series 1 y 2 es idéntica podemos despejar de las dos primeras ecuaciones el valor del orden parcial n

De forma similar como la concentración de persulfato es igual en las series 2 y 3 podemos despejar de las dos últimas ecuaciones el valor del orden parcial m

$$n = \frac{\ln \frac{V_{inicial 1}}{V_{inicial 2}}}{\ln \frac{[S_2O_8^{2-}]_1}{[S_2O_8^{2-}]_2}} \qquad m = \frac{\ln V_{inicial 2} \cdot V_{inicial 3}}{\ln [I^-]_2 \cdot [I^-]_3}$$

Una vez conocidos los órdenes de reacción parcial despejamos de cada una de las tres ecuaciones la constante de velocidad y calculamos su valor medio

Serie	k
1	18.75
2	22.91
3	25
Media	22.22

Cuestiones:

1. Proponga una mezcla de reactivos que proporcione una velocidad de reacción menor que la observada para la mezcla de 20 ml de anión yoduro y 15 de persulfato.
2. Con ayuda de los gráficos concentración tiempo obtenidos calcule para cada una de las series, la velocidad media entre t 60 s y t final 80s. presente el procedimiento gráfico realizado además de los cálculos.

3. Que velocidad inicial de reacción podemos esperar cuando mezclamos 20 ml de disolución de anión yoduro 0.4 M con 20 ml de una disolución de anión persulfato 0.2 M siguiendo el procedimiento descrito en la práctica.