

PRÁCTICA 11

CINÉTICA QUÍMICA I: DETERMINACIÓN DEL ORDEN DE REACCIÓN Y DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD

OBJETIVOS.

- Estudiar la cinética de una reacción química por el método de las velocidades iniciales.
- Determinar los órdenes parciales de reacción y la constante de velocidad de un proceso químico.

FUNDAMENTO TEÓRICO

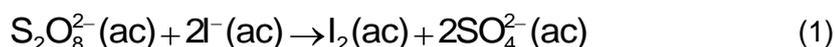
La cinética química se ocupa del estudio de las velocidades de reacción (que dependen, entre otros factores, de la naturaleza y de la concentración de los reactivos, la temperatura y la presencia de catalizadores) así como de la trayectoria seguida en la reacción para pasar de los reactivos a los productos. En esta práctica vamos a incidir primordialmente en el primer apartado y por ello nos detendremos en repasar los conceptos relativos a la velocidad de reacción.

Es muy importante hacer notar que dicha velocidad se define como el índice de cambio con el tiempo de algún reactivo o producto que interviene en la reacción estudiada; la expresión que da la velocidad de la reacción como función de la concentración de cada una de las sustancias que influyen en ella, se llama **Ley de velocidad de reacción**.

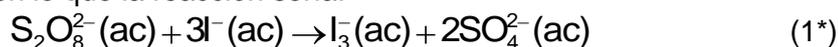
Esta ley debe determinarse experimentalmente ya que no es posible deducirla a partir de la ecuación estequiométrica. La forma habitual de expresarla es por medio de una ecuación en la que aparece una constante, llamada **constante de velocidad**, multiplicada por la concentración de varias especies elevadas a un exponente, llamado **orden**.

Cualquier estudio cinético incluye la determinación de la concentración de una o más de las especies involucradas en la reacción en un momento dado y a una temperatura determinada.

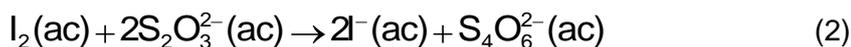
En esta práctica se va a estudiar la reacción del ión persulfato con el yoduro en medio acuoso. Dicho proceso puede escribirse de acuerdo a la siguiente relación estequiométrica:



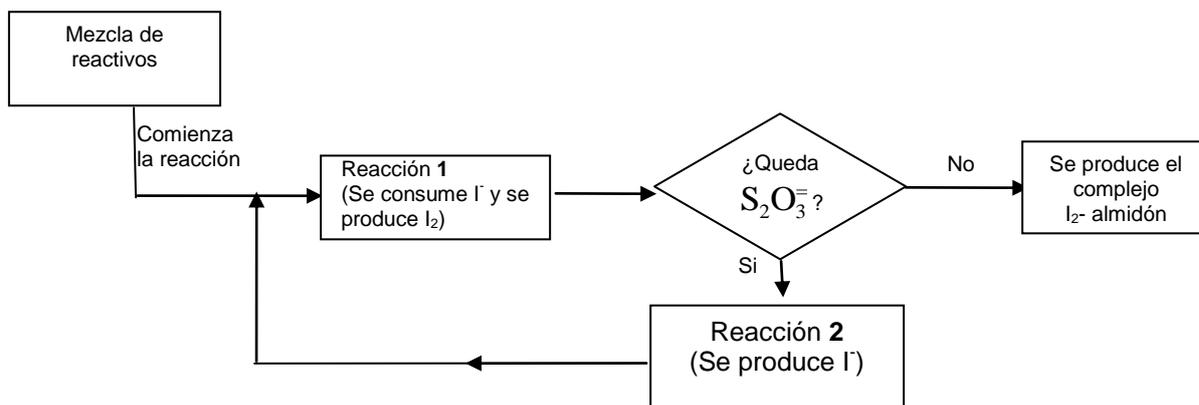
En realidad se producen iones triyoduro al disolverse el yodo en la disolución de yoduro alcalino, con lo que la reacción sería:



No hay método sencillo para determinar el avance de la reacción directamente. Para resolver esta dificultad utilizaremos las reacciones secundarias acopladas, mucho más rápidas que la muestra de estudio, que se conoce con el nombre **reacciones reloj**, que transcurren simultáneamente a la reacción principal objeto de estudio y que sirven para poder detectar la aparición de un punto final observable, con la vista, mediante un cambio brusco de color.



El yodo que aparece como producto de la reacción principal (1), se consume junto al tiosulfato en la muy rápida reacción de oxidación de ión a tetratiónato (2). Cuando se ha consumido todo el tiosulfato, el I_2 en exceso colorea la disolución formando un complejo azul con el almidón. En el **esquema 1**, que se muestra a continuación, quedan reflejadas estas reacciones.



Esquema 1

Ya que salvo en el caso de mecanismos de reacción complejos la velocidad de la reacción no está influenciada por la concentración de los productos, la ecuación o ley de velocidad de la reacción objeto de estudio puede escribirse como:

$$v = k \left[S_2O_8^{2-} \right]^m \left[I^- \right]^n \quad (4)$$

Emplearemos el denominado **método de las velocidades iniciales** para la determinación de órdenes de reacción que consiste en medir la velocidad al comienzo de la misma, cuando los reactivos se han consumido menos del 5-10%. En este caso, las concentraciones de los reactivos pueden considerarse constantes y aproximadamente iguales al valor de las concentraciones iniciales. Para conseguir este objetivo pondremos siempre la misma y pequeña cantidad de tiosulfato en nuestros experimentos.

La determinación de la velocidad de reacción se realiza midiendo el tiempo, t , necesario para la formación de una cantidad fija de yodo que produce la desaparición completa del tiosulfato; dada la estequiometría de las reacciones 1 y 2, dicha velocidad será:

$$v_i = -\frac{\Delta [S_2O_8^{2-}]}{t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta [S_2O_3^{2-}]}{t} = -\frac{[S_2O_3^{2-}]_{final} - [S_2O_3^{2-}]_{inicial}}{2t} = \frac{[S_2O_3^{2-}]_{inicial}}{2t} \quad (5)$$

Para encontrar la constante de velocidad y los órdenes de reacción del proceso mantendremos constante la concentración del persulfato en un grupo de experimentos y en otro la del yoduro. Entonces la velocidad puede expresarse en los siguientes términos:

$$v_i = k' \left[I^- \right]^n \quad \text{donde} \quad k' = k \left[S_2O_8^{2-} \right]^m \quad (6)$$

$$v_i = k'' \left[S_2O_8^{2-} \right]^m \quad \text{donde} \quad k'' = k \left[I^- \right]^n \quad (7)$$

siendo k' y k'' las constantes aparentes de pseudo-orden.

Tomando logaritmos en estas dos últimas expresiones y haciendo una representación de $\log v_i$ vs $\log [I^-]$ y $\log v_i$ vs $\log [S_2O_8^{2-}]$ se podrán obtener los órdenes parciales de reacción m y n a partir de las pendientes y las constantes de

velocidad aparentes del proceso considerando la ordenada en el origen de ambas rectas. Por último estaremos en disposición de calcular la verdadera constante de velocidad del proceso a la temperatura de los experimentos.

MATERIAL Y REACTIVOS

Material

1 agitador magnético
1 probeta de 25 mL
5 erlenmeyer de 250 mL
1 pipeta de 5, 10 y 25 mL
1 propipeta
4 vasos de 100 mL
1 cronómetro

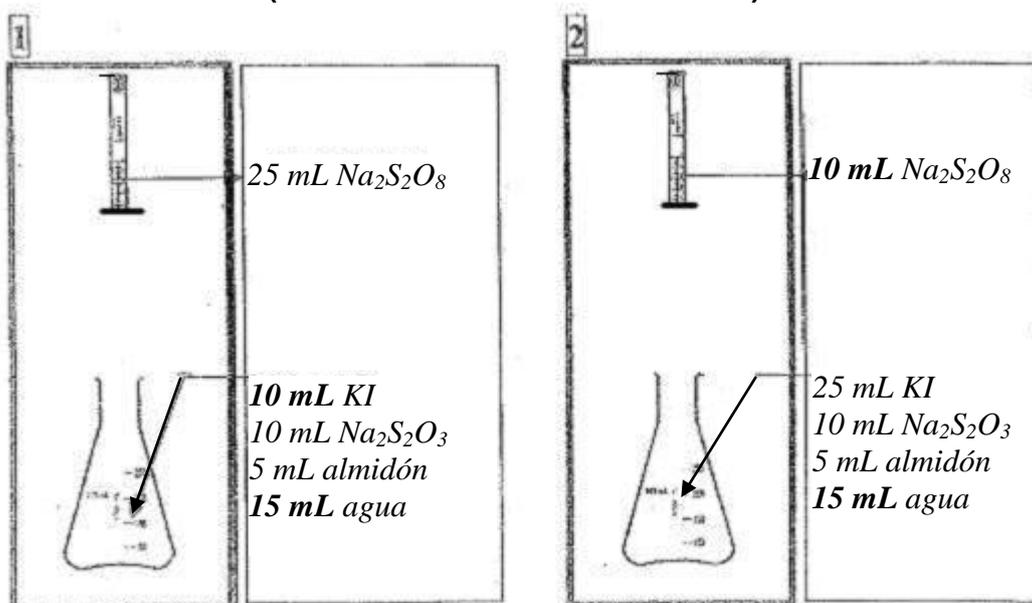
Reactivos

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $5 \cdot 10^{-3}$ M
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.1 M
KI 0.2 M
Disolución acuosa de almidón.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La primera parte de la práctica consiste en la obtención del orden de reacción respecto al KI y la constante aparente de velocidad. Para ello se preparan 5 erlenmeyers con 10, 12, 15, 20 y 24 mL de disolución de yoduro potásico (KI) 0.2 M; se añaden a cada uno de ellos 10 mL de disolución de tiosulfato sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) $5 \cdot 10^{-3}$ M y 5 mL de almidón completando con agua hasta un volumen de 40 mL. En una probeta se ponen 25 mL de la disolución de peroxodisulfato sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 0.1 M, vertiéndose el contenido de una sola vez sobre el primer erlenmeyer mientras se agita y se mide el tiempo que transcurre entre la mezcla y la aparición de un color violeta intenso. Observar que al añadir la disolución de peroxodisulfato sódico el volumen final de la mezcla es 65 mL, y que será el volumen total para todas las experiencias. A continuación se repite el proceso sobre los restantes matraces erlenmeyers. Ver el apartado izquierdo del **esquema 2**, donde figura en **negrita cursiva** las cantidades del experimento que se deben cambiar en el resto de los ensayos.

ESQUEMA DEL PRIMER ENSAYO DE CADA UNA DE LAS EXPERIENCIAS (Volumen Total Constante = 65 mL)



Esquema 2

Construir una tabla para los cinco experimentos, indicando la concentración de los reactivos (KI y $Na_2S_2O_8$), sus logaritmos y el tiempo medido. Calcular la velocidad de reacción para cada uno de los cinco casos utilizando la ecuación 5.

A continuación hacer una representación gráfica de la ecuación

$$\log v_i = \log k' + n \log [KI]_i \quad (8)$$

La segunda parte consiste en obtener el orden respecto al peróxidisulfato y, la constante aparente k'' . Se preparan para ello 5 erlenmeyers, y se añaden a cada uno 10 mL de disolución de tiosulfato ($Na_2S_2O_3$) $5 \cdot 10^{-3}$ M, 5 mL de almidón 25 mL de KI 0.2 M, completando con agua hasta que el volumen total (incluido el volumen de $Na_2S_2O_8$ de la probeta de cada experiencia) sea de 65 mL. En dicha probeta se ponen 10 mL de $Na_2S_2O_8$ 0.1 M, vertiéndose y tomando tiempo como en los experimentos anteriores. A continuación se repite el proceso pero variando los volúmenes de la probeta a 12, 15, 20 y 24 mL de $Na_2S_2O_8$ respectivamente. Ver el apartado derecho del anterior del **esquema 2**, observando las cantidades que se señalan en **negrita cursiva**.

Construir una segunda tabla para las experiencias, indicando las nuevas concentraciones de los reactivos (KI , $Na_2S_2O_8$), sus logaritmos y el tiempo de reacción. De una forma similar al apartado anterior, representar gráficamente

$$\log v_i = \log k'' + m \log [Na_2S_2O_8]_i \quad (9)$$

RESULTADOS Y CUESTIONES

1. Rellenar la siguiente tabla correspondiente a los 5 primeros experimentos.

TABLA I

Experimento	KI		Na ₂ S ₂ O ₈		Tiempo de reacción
	[KI]	log[KI]	[Na ₂ S ₂ O ₈]	log [Na ₂ S ₂ O ₈]	
1					
2					
3					
4					
5					

2. Rellenar la siguiente tabla correspondiente a los 5 últimos experimentos.

TABLA II

Experimento	KI		Na ₂ S ₂ O ₈		Tiempo de reacción
	[KI]	log[KI]	[Na ₂ S ₂ O ₈]	log [Na ₂ S ₂ O ₈]	
6					
7					
8					
9					
10					

3. Representar gráficamente la ecuación **8** mediante un ajuste por mínimos cuadrados. Obtener de la pendiente el orden parcial **n** respecto al yoduro y de la ordenada en el origen la constante aparente del proceso **k'**.

4. Representar gráficamente la ecuación **9** mediante un ajuste por mínimos cuadrados obtener de la pendiente el orden parcial **m** respecto al persulfato y de la ordenada en el origen la constante aparente del proceso.

5. Con las 5 primeras medidas realizadas, determinar la constante de velocidad real (no aparente) del proceso a partir de la ecuación **6** y con las 5 últimas volver a determinar dicha constante de velocidad real mediante la ecuación **7**. Calcular los valores medios y compararlos.

6. Indicar las unidades de la velocidad de la reacción, así como las de las constantes de velocidad reales y aparentes.

7. Indicar que ocurriría si por error se olvida añadir alguno de los siguientes componentes al medio de reacción: almidón, S₂O₃²⁻, I⁻.

8. ¿Qué sucedería si por equivocación la disolución preparada de S₂O₃²⁻ en lugar de ser 5.10⁻³ M, fuese 1.10⁻² M?

9. Indicar las fuentes de error en las medidas de la constante de velocidad real del proceso.

BIBLIOGRAFIA

- Horta, A; Esteban, S; Navarro, R; Coruago, P; Barthelemy, C. *Técnicas Experimentales en Química*. 3ª ed. Experiencia 15. Ed. Universidad Nacional de Educación a Distancia, 1991.
- Guilleme, J; Casanueva, J; Díez, E; Herrasti, P; Juan, J; López, R; Ocón, P; Poyato, J.M.L; San Fabián, J; Sánchez, A; de la Vega, J.M.G; Zuluaga J. *Experimentación en Química Física*. Capítulo Cinética Química. Ed. Universidad Autónoma de Madrid, 2003.
- Arencibia, A; Arsuaga, J.M; Coto, B; Suárez, I. *Laboratorio de Química Física*. Práctica 3. Ed. Universidad Rey Juan Carlos, 2005.