PRÁCTICA 4

Estudio del efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción

Material	
1 matraz aforado de 500 mL	1 cubeta de metacrilato, termostato y unidad refrigeradora compartidos
1 matraz aforado de 250 mL	1 pesasustancias/ 1 varilla agitadora/ 1 cuentagotas/ 1 embudo pequeño
1 matraz aforado de 100 mL	1 botella ámbar de 250 mL (para $Na_2S_2O_3$)
1 matraz aforado de 25 mL	1 frasco lavador
1 matraz erlenmeyer de 1000 mL	1 agitador magnético con imán
4 vasos de precipitados de 100 mL	**Productos**
1 probeta de 100 mL	Ioduro de potasio
1 pipeta de 5 mL graduada	Tiosulfato de sodio pentahidratado
1 pipeta de 2 mL graduada	Agua oxigenada de 110 vol.
1 micropipeta, 1 propipeta	Indicador almidón 1%
1 cronómetro	Acido sulfúrico

Objetivos

1. Analizar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción.
2. Relacionar constantes de velocidad y tiempos parciales de reacción.
3. Determinar la energía de activación de la reacción.
4. Determinar la ley de velocidad experimental de la reacción de oxidación del ácido iodhídrico por agua oxigenada en medio ácido (pseudorden de reacción y constante aparente de velocidad).

Fundamentos teóricos

La velocidad de casi todas las reacciones químicas aumenta, en general, con la temperatura (se duplica o triplica por cada 10 ºC de aumento). Una de las ecuaciones más utilizadas para representar la variación de la constante de velocidad con la temperatura es la ecuación empírica de Arrhenius:

$$k = A\, e^{-E_a/RT} \qquad (1)$$

donde A es el factor de frecuencia y E_a la **energía de activación**. Tomando logaritmos en la ecuación (1):

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R}\frac{1}{T} \qquad (2)$$

que aplicada a dos temperaturas (T_1 y T_2), y dividiendo ambas queda:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (3)$$

ecuación válida suponiendo que A y E_a son constantes en el intervalo de temperaturas estudiado. Así pues se puede determinar la energía de activación a partir de la relación entre las constantes de velocidad a dos temperaturas.

En esta experiencia vamos a determinar la relación entre las constantes de velocidad, y por tanto el valor de la energía de activación, mediante:

a) la determinación del tiempo parcial de reacción; y
b) las ecuaciones intregradas de velocidad.

(a) Se define el **tiempo parcial de reacción**, t_p, como el tiempo necesario para consumir una cantidad dada de reactivo, en unas condiciones iniciales de reacción determinadas.

Aprovechando el hecho de que, a dos temperaturas diferentes T_1 y T_2, y siempre y cuando las concentraciones iniciales ($[A]_0$ a t=0) e instantáneas ($[A]_t$ a t= t), de todos los reactivos sean las mismas a ambas temperaturas, se puede demostrar que las constantes de velocidad son inversamente proporcionales a los tiempos parciales de reacción, t_{p_1} y t_{p_2}:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{t_{p_2}}{t_{p_1}} \qquad (4)$$

La **reacción** elegida es la oxidación del ácido iodhídrico por el agua oxigenada en medio ácido (sulfúrico):

$$\mathbf{H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2\,H_2O}$$

$$H_2O_2 + 2\,KI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + 2\,H_2O + K_2SO_4 \qquad (5)$$

cuya **ecuación de velocidad** puede expresarse como:

$$v = k[I^-]^a[H_2O_2]^b[H^+]^c \qquad (6)$$

en la que k es la constante absoluta de velocidad y *a*, *b*, c, son, respectivamente, los órdenes parciales de reacción respecto del I^- , del H_2O_2 y del H^+.

La ecuación de velocidad se simplifica ya que la concentración del medio ácido permanece aproximadamente constante (exceso de H^+ respecto a los otros componentes) y a que el diseño de la experiencia da lugar a que la concentración de I^- permanezca constante a lo largo de la reacción, como veremos. Entonces:

$$v = k_{ap}[H_2O_2]^b \quad \text{siendo} \quad k_{ap} = k[I^-]^a[H^+]^c \cong cte \qquad (7)$$

La cantidad de iodo producido (y por tanto de agua oxigenada que ha reaccionado) se determina añadiendo al medio de reacción una cantidad prefijada de tiosulfato sódico que reduce al iodo a medida que se produce, según la reacción:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI \qquad (8)$$

y como consecuencia el número de moles (y la concentración) de I^- permanecerá muy aproximadamente constante.

Según la estequiometría de la reacción (5), los moles de I_2 producidos son iguales a los de H_2O_2 consumidos, y como el I_2 reacciona inmediatamente con el tiosulfato, podremos determinar la cantidad de agua oxigenada que ha reaccionado a partir de la cantidad de tiosulfato añadido al medio de reacción. Por tanto, el tiempo necesario para consumir una cantidad añadida y prefijada de tiosulfato de sodio, por el yodo producido, constituirá una medida del tiempo parcial de reacción. La presencia de yodo es fácilmente detectable añadiendo unas gotas de almidón debido al complejo de color azul que forma el yodo con el almidón.

(b) Por otro lado, las constantes de velocidad se podrán obtener también a partir de las pendientes de la representación de la ecuación integrada correspondiente, para lo cual previamente habrá que determinar el orden de la reacción.

Teniendo en cuenta las ecuaciones (5) y (7), la ecuación integrada de orden uno (b=1) es:

$$\ln [H_2O_2] = \ln [H_2O_2]_0 - k_{ap} t \qquad (9)$$

y de orden dos:

$$\frac{1}{[H_2O_2]} = \frac{1}{[H_2O_2]_0} + k_{ap} t \qquad (10)$$

De la pendiente del mejor ajuste, se obtendrán las k_{ap} a cada temperatura, k_{ap1} y k_{ap2}, cuyo cociente según la ecuación (7) y dado que se parte de concentraciones iguales de HI en cada serie, es:

$$\frac{k_{ap1}}{k_{ap2}} = \frac{k_1}{k_2} \qquad (11)$$

Con dicha relación y aplicando la ecuación (3) se determinará la energía de activación.

Nota: en la deducción de la ecuación (4) se ha tenido en cuenta que la ecuación integrada de velocidad se puede escribir siempre, en reacciones de mecanismo sencillo como:

$$f([A],[A]_0) = k\, t \qquad (a)$$

en la que $[A]_0$ y $[A]$ son las concentraciones del reactivo A inicial (a t=0) y a tiempo t, respectivamente. Esta ecuación es válida para cualquier temperatura, siempre que no haya cambios en el mecanismo y, por consiguiente a dos temperaturas T_1 y T_2:

$$f([A],[A]_0) = k_1 t_1 \quad \text{y} \quad f([A],[A]_0) = k_2 t_2 \qquad (b)$$

Si f $([A]_0, [A]$ es la misma a ambas temperaturas, entonces: $k_1 t_1 = k_2 t_2$ (c)

y si los tiempos de reacción se corresponden con los tiempos parciales en que se ha consumido una cierta fracción de reactivo, la igualdad anterior nos lleva a la ecuación (4).

Disoluciones

1. 250 mL de disolución 0.1 M de $Na_2S_2O_3$ (guardar en un frasco color topacio o al abrigo de la luz).
2. 100 mL de agua oxigenada (H_2O_2) de 2 volúmenes, por dilución de la de 110 vol. (en vitrina)

Para cada serie (temperatura), hay que preparar:

3. 500 mL de KI del 0.12 % en peso (0.6 g en 500 mL de agua), pesar en cada serie la misma cantidad.
4. 10 mL de ácido sulfúrico concentrado (en vitrina). El procedimiento se describe a continuación.

A un erlenmeyer de 1000 mL se le añade la disolución de KI (500 mL). A continuación, en la vitrina, al erlenmeyer de 1000 mL, se le añade muy lentamente con el dosificador o pipeta los 10 mL de sulfúrico concentrado.

Procedimiento experimental

El estudio se realiza a dos temperaturas (dos series) que deben anotarse:

Serie 1: a una temperatura de 10 °C en un baño termostático con criostato.

Serie 2: a una temperatura de 20 °C en un baño termostático (si es necesario usar el criostato).

Para **cada serie** se procede del siguiente modo:

1. Colocar en el baño y sobre el agitador magnético (para que alcancen la temperatura de la experiencia):
   – un erlenmeyer de 1000 mL con la disolución de KI, 10 mL de ácido sulfúrico y el imán. El agitador se pone en marcha y no deberá pararse durante toda la experiencia.
   – un erlenmeyer tapado con 25 mL de la disolución de H_2O_2.
2. Cuando se haya alcanzado el equilibrio térmico (unos 10 minutos), añadir al matraz de reacción unas gotas de indicador de almidón y los 25 mL de H_2O_2. Poner en marcha el cronómetro **(t=0).**
3. Cuando se coloree la disolución, añadir inmediatamente 3 mL de disolución de tiosulfato sódico utilizando la micropipeta. Desaparecerá el color azul (debido al complejo formado entre el iodo producido y el indicador de almidón). Cuando vuelva a aparecer el color (lo que nos indica que ya no queda tiosulfato en la disolución), anotar el tiempo sin parar el cronómetro, y añadir otra alícuota de 3 mL de tiosulfato de sodio.
4. Repetir el paso 3 hasta completar una serie de 12 tiempos parciales. **Nota:** el tiempo que tarda en aparecer el color azul, es el tiempo que tarda en consumirse el tiosulfato añadido, y será el tiempo parcial de reacción.
5. Preparar de nuevo las disoluciones 3 y 4, procurando que la masa de KI sea lo más parecida posible a la de la serie 1.
6. Repetir la experiencia, a temperatura de 20°C.

Nota: Recordad que hay recipientes para desechar los residuos al acabar la experiencia.

Resultados experimentales: presentación de los datos

1. Presentar en una tabla los siguientes datos: masas o volúmenes teóricos calculados, masas o volúmenes reales utilizados y las concentraciones reales de las disoluciones de tiosulfato y agua oxigenada empleadas.
2. Presentar en otra tabla los datos experimentales: volumen de tiosulfato añadido y los tiempos en que se ha consumido cada una de las alícuotas, para las dos temperaturas.

Tratamiento y Discusión de Resultados

1. Determinar la concentración de agua oxigenada en función del volumen de tiosulfato añadido y recogerlo en la Tabla 2 (utilizar las concentraciones reales de tiosulfato y agua oxigenada).

2. Determinar los tiempos parciales de reacción para ambas series y completar la Tabla 2.

3. Comentar los valores y la tendencia de los t_p a cada temperatura y su posible relación con el orden de reacción.

4. Calcular con la ecuación (4) el valor medio de k_1/k_2 a partir de los cocientes de los tiempos parciales. Calcular también su error aleatorio.

5. Calcular la energía de activación con el número de cifras significativas adecuado, a partir de la ecuación (3).

6. Construir la Tabla 3 en la que se indique: $[H_2O_2]$, $\ln[H_2O_2]$ y $1/[H_2O_2]$ en función del tiempo para ambas temperaturas.

7. Representar gráficamente las ecuaciones integradas de velocidad para orden uno y dos (en cada gráfica los datos de las dos temperaturas). Determinar el orden de reacción respecto del agua oxigenada.

8. De la pendiente de las rectas anteriores, determinar las constantes aparentes de velocidad a cada temperatura y la energía de activación con la ecuación de Arrhenius. Comparar su valor con el obtenido a partir de los tiempos parciales de reacción.