

PRÁCTICA 5

Estudio cinético de la reacción entre el yodo y la acetona catalizada por ácido

Material

1 aforado de 500 mL
 1 aforado de 100 mL
 1 aforado de 250 mL (compartido)
 1 aforado de 250 mL
 7 erlenmeyers de 100 mL
 1 pipeta de 3 mL aforada
 1 pipeta de 5 mL aforada
 1 pipeta de 10 mL aforada
 1 pipeta de 15 mL aforada
 1 pipeta de 10 mL graduada
 1 bureta de 50 mL
 1 erlenmeyer de 250 mL
 2 vasos de precipitados de 100 mL
 1 vaso de precipitados de 50 mL

1 probeta de 100 mL
 1 baño termostático con termómetro
 1 frasco color topacio de un litro
 1 agitador/1 imán/ 1 pesasustancias
 1 cronómetro

Productos

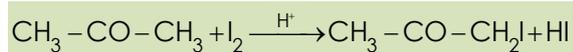
Tiosulfato de sodio pentahidratado
 Acetona
 Ácido clorhídrico
 Acetato de sodio trihidrato
 Hidróxido de sodio 1M
 Fenolftaleína
 Indicador de almidón
 Yodo 0.06 M

Objetivos

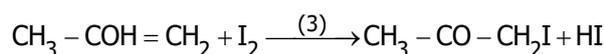
1. Determinar secuencialmente parámetros cinéticos: órdenes parciales, constantes aparentes y constantes absolutas de velocidad.
2. Aplicar el método de aislamiento de Ostwald.

Fundamentos Teóricos

En disolución acuosa la reacción de iodación de la acetona es lenta pero se puede acelerar si es catalizada por ácido:



Esta reacción procede según un mecanismo en tres etapas: las dos primeras corresponden al equilibrio ceto-enólico en medio ácido y la tercera consiste en la reacción entre el enol y el yodo. Cinéticamente, los pasos (1) y (3) son rápidos mientras que (2) es lento, por lo que es la etapa determinante del mecanismo.



La velocidad de la reacción puede expresarse:

$$v = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k [\text{Acet}]^a [\text{H}^+]^b [\text{I}_2]^c \quad (1)$$

en la que k es la constante absoluta de velocidad y a, b y c son los órdenes parciales respecto a la acetona (Acet), los protones y el yodo, respectivamente.

En las condiciones de la práctica, las concentraciones de acetona y ácido permanecen constantes a lo largo de la reacción, de forma que se puede seguir la cinética respecto del yodo (reactivo test o indicador). Estamos, pues, utilizando el método de aislamiento de Ostwald. En este caso, se consigue partiendo de una concentración inicial de acetona muy grande y teniendo en cuenta que el HCl es el catalizador (los moles que quedan en cada instante son prácticamente igual a los iniciales, y por tanto, las concentraciones constantes a lo largo de la reacción: $[H^+]_0, [Acet]_0 \cong [H^+], [Acet] \cong \text{ctes}$).

Así pues, la reacción será de pseudo-orden c y su velocidad se simplificará a:

$$v = k_{ap} [I_2]^c \quad (2)$$

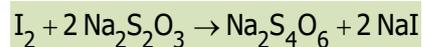
donde la constante aparente de velocidad es:

$$k_{ap} = k [Acet]_0^a [H^+]_0^b \quad (3)$$

puesto que el yodo no interviene en la etapa determinante de la velocidad, ésta no dependerá de su concentración, es decir será de orden cero respecto al yodo ($c=0$), y:

$$v = k_{ap} \quad (4)$$

Para seguir la evolución de la concentración de yodo, se toman muestras alícuotas de reacción y, tras detenerla, se valoran con tiosulfato de sodio, según:



Dado que la reacción es catalizada por ácido, la reacción se detiene si se elimina el catalizador por adición de una base o una sal básica. Efectuando diversas experiencias, y variando en cada una de ellas únicamente la concentración de uno de los reactivos en exceso (la acetona o el ácido) se puede medir la influencia de estos reactivos sobre la velocidad de reacción y hallar sus órdenes parciales de reacción.

Disoluciones

1. Disolución 0.06 M de yodo (I_2) común a toda la mesa (ya está preparada).
2. Disolución de NaOH 1 M estandarizada común a toda la mesa (ya está preparada).
3. 500 mL de disolución 0.005 M de tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$). Trasvasar a un frasco de color topacio ya que debe mantenerse en la medida de lo posible en ausencia de luz.
4. 250 mL de HCl 1.2 M (común a toda la mesa), a partir del comercial (en vitrina).
5. 250 mL de acetato de sodio (AcNa) al 2.5 % en peso. (**OJO**: el acetato de sodio es trihidrato).

Procedimiento experimental

1. Conectar el baño termostático a 25 °C.
2. Preparar las disoluciones 3, 4 (compartida) y 5.
3. Valorar la disolución de ácido clorhídrico (tomar una muestra de 10 mL) con la disolución de NaOH 1M. Cada pareja realiza una valoración.
4. Se realizan tres series de experiencias donde, comparadas dos a dos, se varía la concentración de uno de los reactivos, ácido o acetona, y se mantiene constante la del otro.

Serie 1: 5 mL de acetona y 5 mL de ácido clorhídrico 1.2 M

5. En un matraz aforado de 100 mL preparar la mezcla de reacción del siguiente modo y orden: 50 mL de agua + 5 mL de HCl + 5 mL de acetona y aforar con agua.
6. Trasvasar esta disolución a un erlenmeyer con un imán y colocarla en el baño termostático sobre el agitador.
7. Disponer 7 erlenmeyers con unos 10 mL de acetato de sodio al 2.5 %.
8. Llenar la bureta con tiosulfato sódico y enrasarla.
9. Cuando se alcance el equilibrio térmico (unos 5 minutos) añadir 10 mL de disolución de I₂ al erlenmeyer. Poner el cronómetro en marcha (**t = 0**), cuando la pipeta se encuentre a mitad de vaciar.
10. A los 2-3 minutos, tomar una muestra de reacción de 10 mL, V_{alíC}, y vaciarla sobre un erlenmeyer con acetato de sodio al 2.5 %. Tomar el tiempo cuando la pipeta se encuentre a mitad de vaciar (t = tiempo al que se detiene la reacción).
11. Valorar la muestra con Na₂S₂O₃ 0.005 M hasta que se decolore. ¡OJO! Antes de llegar al final, añadirle el indicador de almidón.
12. Tomar muestras de 10 mL cada **ocho minutos** y valorar como se ha indicado en el apartado anterior, hasta completar un total de **siete** muestras.

Serie 2: 15 mL de acetona y 3 mL de ácido clorhídrico

Repetir el experimento, según lo indicado para la serie 1, extrayendo las muestras cada **6 minutos**.

Serie 3: 15 mL de acetona y 5 mL de ácido clorhídrico

Repetir el experimento, según lo indicado para la serie 1, extrayendo las muestras cada **4 minutos**.

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

Resultados experimentales: presentación de los datos

1. Presentar de forma clara los cálculos realizados para preparar las diferentes disoluciones indicando: las masas o volúmenes teóricos, los reales utilizados y recalcular todas las concentraciones (Tabla 1).
2. Presentar los datos de la valoración de la disolución de ácido clorhídrico con sosa y calcular la concentración del ácido clorhídrico con su error aleatorio (Tabla 2).
3. Tabular los resultados de cada serie: tiempos de reacción y volúmenes de tiosulfato utilizados (Tabla 3).

Tratamiento y Discusión de Resultados

¡¡¡ATENCIÓN!!! Muy importante: UNIDADES de todas las magnitudes

1. Comprobar que la reacción es de orden cero respecto al yodo ($c=0$). Para ello hay que representar la ecuación integrada de velocidad de orden cero donde la concentración de yodo varía linealmente con el tiempo, según:

$$[I_2]_t = [I_2]_0 - k_{ap} t \quad (5)$$

Hacer la representación de las tres series en la misma gráfica.

OPCIONAL: En lugar de esta ecuación, se puede representar una ecuación equivalente en función del volumen de tiosulfato consumido en la valoración de la muestra (V_{tios}), ya que la relación estequiométrica entre el número de moles de yodo y el de tiosulfato es $n_{I_2} = 1/2 n_{tios}$, por lo que la concentración de yodo en un momento dado, $[I_2]_t$, es directamente proporcional al volumen de tiosulfato, según:

$$[I_2]_t = \frac{1}{2} \frac{[S_2O_3^{2-}] V_{tios(t)}}{V_{I_2}} = A \cdot V_{tios(t)} \quad (6)$$

siendo A una constante que vale $A = \frac{1}{2} [S_2O_3^{2-}] / V_{I_2}$. Sustituyendo la expresión (6) en (5) obtenemos:

$$V_{tios(t)} = V_{tios(0)} - k'_{ap} t \quad (7)$$

donde

$$k'_{ap} = \frac{k_{ap}}{A} \quad (8)$$

y $V_{tios(0)}$ es el volumen de tiosulfato que se utilizaría para valorar una alícuota cuando comienza la reacción, $t = 0$.

Si para cada serie, la representación del volumen de tiosulfato en función del tiempo es una recta, habremos comprobado que la reacción es de orden cero respecto al yodo.

2. Calcular las constantes de velocidad aparentes.

Del ajuste de las rectas anteriores (ecuación 5), se obtendrá $k'_{ap,i}$ de la pendiente, de cada serie.

3. Calcular las concentraciones iniciales de acetona y de ácido de cada serie.

4. Calcular los órdenes parciales respecto a la acetona (a) y el ácido (protones) (b).

Para ello vamos a aplicar la ecuación (3) a las series tomadas de dos en dos, de forma que la concentración de un reactivo sea la misma.

- 4.1. [HCl] igual en las series 1 y 3:

$$\frac{\text{serie 1}}{\text{serie 3}} \Rightarrow \frac{k_{ap,1}}{k_{ap,3}} = \left(\frac{[Acet]_{o,1}}{[Acet]_{o,3}} \right)^a, \text{ tomamos logaritmos: } \ln \left(\frac{k_{ap,1}}{k_{ap,3}} \right) = a \ln \left(\frac{[Acet]_{o,1}}{[Acet]_{o,3}} \right) \text{ y despejamos:}$$

$$a = \frac{\ln k_{ap,1} - \ln k_{ap,3}}{\ln [Acet]_{o,1} - \ln [Acet]_{o,3}} \quad (9)$$

- 4.2. [Acet] igual en las series 2 y 3:

$$\frac{\text{serie 2}}{\text{serie 3}} \Rightarrow \frac{k_{ap,2}}{k_{ap,3}} = \left(\frac{[HCl]_{o,2}}{[HCl]_{o,3}} \right)^b, \text{ tomamos logaritmos: } \ln \left(\frac{k_{ap,2}}{k_{ap,3}} \right) = b \ln \left(\frac{[HCl]_{o,2}}{[HCl]_{o,3}} \right) \text{ y despejamos:}$$

$$b = \frac{\ln k_{ap,2} - \ln k_{ap,3}}{\ln [HCl]_{o,2} - \ln [HCl]_{o,3}} \quad (10)$$

5. Calcular la constante de velocidad absoluta con su error aleatorio.

Con los valores obtenidos de a y b (a=b=1), aplicamos de nuevo la ec. (3) para cada serie, y tendremos:

$$k_i = \frac{k_{ap,i}}{[Acet]_{o,i} [H^+]_{o,i}} \quad (11)$$

Calcular el valor medio, \bar{k} , de los tres y su error aleatorio.

6. Deducir y discutir, a partir de las gráficas concentración-tiempo y de las constantes de velocidad aparentes obtenidas en cada serie, cómo influyen las concentraciones de acetona y de ácido clorhídrico en la velocidad de la reacción.
7. Comprobar que el mecanismo propuesto es coherente con la ley de velocidad experimental obtenida.