

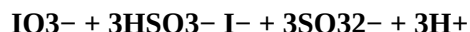
Estudio de la cinética de una reacción.

OBJETIVO:

Con esta práctica lo que se pretende es estudiar la ecuación cinética de una reacción a través de las variaciones de los factores que influyen en la misma, basándonos principalmente en la concentración de las sustancias y temperatura a la que se realizarán las reacciones. También se podría estudiar la ecuación cinética desde otros factores como se explicará en los fundamentos teóricos.

Los apartados de la reacción a estudiar son la energía de activación (E_a), la velocidad de la reacción (V) y el orden de reacción del IO_3^- .

La reacción con la que vamos a trabajar para calcular su velocidad es la siguiente:



Como he comentado antes vamos a calcularla desde la variación de la concentración, que en este caso será la concentración de tioxoyodato la que varíe y la variación de la temperatura, realizando el mismo experimento para cuatro temperaturas distintas: temperatura ambiente (22°C), 30°C , 39.5°C y 0°C .

Para poder llevar a cabo la toma de datos de las temperaturas superiores a la de ambiente utilizaremos un termostato, y un baño de hielos para la de 0°C .

FUNDAMENTOS TEÓRICOS:

Para el estudio de la cinética de una reacción, es necesario empezar por saber lo que es una reacción química, entendemos como reacción química la transformación de unas sustancias que se llaman reactivos en otras, que llamamos productos, para que esta transformación se dé, se debe producir una reordenación de los enlaces, es decir se deben romper unos enlaces y crearse otros, así que los átomos pasan de estar enlazados de una manera a otra.

Tras varios experimentos se observó que en un gran número de reacciones la velocidad de reacción es igual a una constante que se llama constante cinética (K) cuyas unidades son por el producto de las concentraciones elevadas a unos exponentes que se llaman ordenes de reacción, en esta práctica hay que calcular el correspondiente al tioxoyodato ya que es la única sustancia de la que variamos su concentración. La suma de todos los exponentes será el orden global de la reacción:

$$V = K[\text{A}]^x[\text{B}]^y$$

Por lo tanto las unidades de la velocidad son teniendo en cuenta que las unidades de las concentraciones son

Otra parte de la reacción es la energía de activación, como definición es el balance energético que se tiene que superar para que pueda darse la reacción, se mide en Esta energía de activación varía por muchos factores como es: la presencia de catalizadores, que lo que consiguen es la reducción de la energía de activación y por lo tanto reducir el tiempo que se emplea en que la reacción se lleve a cabo. La utilización de los catalizadores está muy presente en las industrias, una de las más importantes es la industria del amoníaco, otra de los factores es la energía que poseen las partículas, que tiene que ser suficiente para superar la barrera energética, la orientación de las colisiones, la naturaleza de los reactivos, la temperatura, que consigue aumentar la energía cinética media de las partículas haciendo que existan más partículas que se encuentran más cerca de la cima de la barrera de activación y que sea más fácil de superar, ya que la energía de activación permanece

constante al cambiar la temperatura. Una ecuación que pone de manifiesto la energía de activación con la constante cinética, dos de los tres valores a calcular en esta práctica, es la ecuación de Arrhenius:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT} - 1$$

En donde K_0 es el factor de frecuencia, el número de colisiones.

Una vez conocemos los fundamentos teóricos más generales, pasamos a la presentación de los fundamentos de la práctica en sí.

Para poder hacer esta reacción debemos conocer las cantidades exactas que se deben reaccionar de cada uno de los reactivos. Para eso se debe tener en cuenta que los dos reactivos no se van a acabar al mismo tiempo, sino que existirá un elemento limitante y otro en exceso. Estableceremos el HSO_3^- como limitante, ya que vamos a variar la concentración del IO_3^- . Por lo tanto según la estequiometría, la concentración de IO_3^- tiene que ser como mínimo mayor que $(1/3)$ de HSO_3^- .

También se necesitará la utilización de un indicador para que nos avise de cuando se ha acabado el HSO_3^- , aunque a veces la reacción puede ser autoindicadora. Los indicadores más utilizados son los cambios de color.

El de IO_3^- oxidará al HSO_3^- y cuando esto acabe, irá a oxidar al I^- que se crea con la reacción, $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, aquí el IO_3^- gana 5 electrones y el I^- pierde 1 electrón.

Pero todo este procedimiento se da solo cuando se ha acabado el HSO_3^- .

En resumen: si $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^-$ por lo tanto si echamos un poco de almidón al comienzo de la reacción, al finalizar la misma, pasará a ser de color azul oscuro y así sabremos cuando se ha acabado el HSO_3^- .

PROCEDIMIENTO:

Para poder comenzar con la práctica, el primer paso es la realización de las disoluciones que se van a utilizar, que serán las de HSO_3^- de 0,05 molar, IO_3^- de 0,05 molar y la de almidón. (Véase la práctica Disoluciones)

Para poder llevar a cabo la práctica hace falta un método para la obtención de medidas, que para este caso será el siguiente:

Una vez que disponemos de las disoluciones que necesitamos, las colocaremos en 10 tubos de ensayo con las siguientes cantidades de las distintas disoluciones:

En cinco tubos de ensayo se deberán echar:

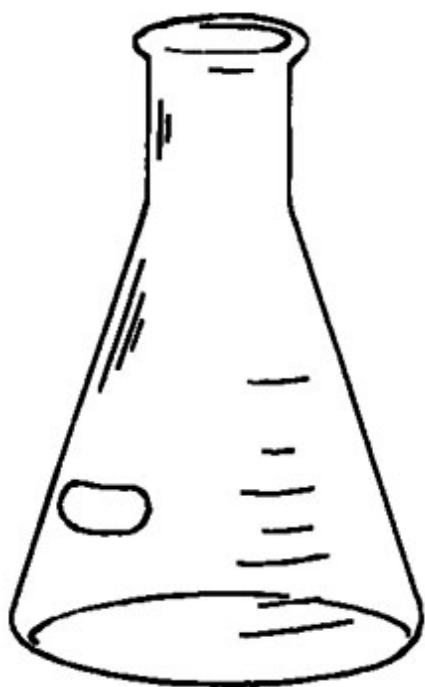
H_2O (cm ³ .)	IO_3^- (cm ³ .)
4	8
6	6
8	4
10	2
12	0

La suma de todas las disoluciones debe ser la misma por eso añadimos agua destilada.

En los otros cinco tubos de ensayo se deberán echar:

HSO ₃ ⁻ (cm ³ .)	Almidón (cm ³ .)
5	0,5
5	0,5
5	0,5
5	0,5
5	0,5

Una vez que conocemos las cantidades de cada sustancia, la reacción se realizará mezclando las sustancias de cada uno de los tubos de ensayo que contiene el HSO₃⁻ con otro de los que contiene IO₃⁻, pero se debe tener en cuenta que la reacción a temperatura ambiente, los reactivos se deben mezclar en un erlenmeyer agitando para propiciar la una mezcla más homogénea; mientras que a temperaturas distintas de la de ambiente, se deben dejar, en un principio, que adquieran la temperatura a la que se va a llevar a cabo la reacción durante un par de minutos en el baño de hielos o en el termostato. Una de las disoluciones debe estar en el erlenmeyer y la otra en el tubo de ensayo para no tener que realizar la mezcla fuera del agua y que, aunque fuese durante un periodo muy pequeño de tiempo, la reacción se realizase a una misma temperatura. La mezcla debe hacerse en el erlenmeyer.



Como el fin de la práctica es el estudio de la cinética, y esto conlleva tanto el cálculo de la ecuación cinética como el de la energía de activación y la velocidad de activación, es necesario medir el tiempo que tardan en consumirse los reactivos, por lo tanto es necesaria la utilización de un cronómetro o un reloj de pulsera, en su defecto

DATOS:

A continuación se realizará la presentación de los datos en bruto obtenidos por los distintos grupos de clase: (Véase Anexo 1)

En las siguientes tablas son las mismas que en el anexo pero con los tiempos medios, con los cuales se va a trabajar en la practica, de todas las reacciones:

- Temperatura a 0° C:

V. de HSO ₃ ⁻ (cm ³ .)	V. de IO ₃ ⁻ (cm ³ .)	V. de Almidón (cm ³ .)	V. de H ₂ O (cm ³ .)	Tiempo medio (s.)
5	4	0,5	8	234,4
5	6	0,5	6	155,6
5	8	0,5	4	109,8
5	10	0,5	2	92,4
5	12	0,5	0	65,4

- Temperatura ambiente 22° C:

V. de HSO ₃ ⁻ (cm ³ .)	V. de IO ₃ ⁻ (cm ³ .)	V. de Almidón (cm ³ .)	V. de H ₂ O (cm ³ .)	Tiempo medio (s.)
5	4	0,5	8	102,5
5	6	0,5	6	69,16
5	8	0,5	4	54,5
5	10	0,5	2	43,33
5	12	0,5	0	40,5

- Temperatura a 32° C:

V. de HSO ₃ ⁻ (cm ³ .)	V. de IO ₃ ⁻ (cm ³ .)	V. de Almidón (cm ³ .)	V. de H ₂ O (cm ³ .)	Tiempo medio (s.)
5	4	0,5	8	46,2
5	6	0,5	6	41,2
5	8	0,5	4	30,8
5	10	0,5	2	29,8
5	12	0,5	0	23,6

Este tiempo marcado en negrita se desvía bastante de lo que debería dar, siguiendo un descenso del mismo. Seguramente sea debido a problemas en la recogida de datos o errores sistemáticos.

- Temperatura a 39,5° C:

V. de HSO ₃ ⁻ (cm ³ .)	V. de IO ₃ ⁻ (cm ³ .)	V. de Almidón (cm ³ .)	V. de H ₂ O (cm ³ .)	Tiempo medio (s.)
5	4	0,5	8	42
5	6	0,5	6	33,25
5	8	0,5	4	27,5
5	10	0,5	2	26
5	12	0,5	0	22,25

CÁLCULOS:

En este apartado llevaremos a cabo los cálculos para poder determinar la velocidad de reacción. Cabe destacar, en primer lugar, los posibles errores de las medidas que se han llevado a cabo durante toda la práctica:

- Errores de tiempo: el reloj digital tiene una incertidumbre de +0,5 centésimas ó - 0,5 centésimas de segundo ya que su precisión es de 1 centésima. Mientras que si se ha utilizado un reloj de agujas, cuya

medida más baja es el segundo, su incertidumbre es igual a $\pm 0,5$ segundos.

- Errores de medida de volumen: en lo que al volumen se refiere, la utilización de las pipetas puede llevar a cabo errores de medida. La precisión de las mismas es igual a 1ml, por lo que la incertidumbre es 0,5 milímetros por encima o por debajo de la medida tomada.

Estos errores que añadidos a otros de tipo circunstanciales o bien causas imprevisibles, fruto del azar, puede hacer que los datos obtenidos se desvíen un poco de los reales.

Para calcular la velocidad de reacción lo que se va a calcular, primeramente, es la velocidad de reacción a las distintas temperaturas. (Véase Tabla de datos)

Los cálculos para cumplir con los objetivos de esta práctica son los siguientes:

En primer lugar voy a llevar a cabo el cálculo de la **velocidad de la reacción**, por lo que empezaré citando su ecuación y algunas características:

La velocidad de reacción en sí se conoce como la variación de la concentración por unidad de tiempo, esto quiere decir que la velocidad no es constante durante todo el proceso, por eso se utiliza la ecuación diferencial para periodos de tiempos muy pequeños:

En donde a y b son los coeficientes estequiométricos de los reactivos y por eso son negativos mientras que la c y sus sucesivas letras en representación de los coeficientes estequiométricos de los demás productos son en positivo.

Por lo tanto para poder conocer la velocidad de reacción que se ha propuesto al comienzo, sólo podemos calcular la velocidad media, ya que es casi imposible el conocer la velocidad para cada periodo de tiempo con los datos experimentales que se han obtenido. Por eso utilizamos la ecuación siguiente:

En donde el va a ser el tiempo medio de la reacción.

Para ello debemos conocer la variación de la concentración de uno de los elementos que forman parte de la reacción, que en este caso lo vamos a hacer con el HSO_3^- ya que es fácil de calcular su concentración inicial y como ya conocemos la concentración final, cero, ya que es el limitante de la reacción.

Para calcular la concentración inicial:

$$[\text{HSO}_3^-] = V_{\text{solute}} \cdot M \cdot (V_{\text{total}})^{-1}$$

Por lo tanto la concentración inicial, tras hacer los cálculos, sale

0,01429, y como se ha comentado al principio de la práctica, la concentración final será igual a cero, ya que se consume todo. Con estos datos podemos calcular la velocidad de reacción media. (Véase Tabla de datos 1 y 2)

El siguiente y último paso es el cálculo de la **Energía de activación**, que ya hemos definido en los fundamentos teóricos.

Para su cálculo vamos a utilizar la ecuación de Arrhenius con dos etapas cualesquiera, con lo que se queda en:

Pero como la división de las constantes es igual al cociente de las velocidades, quedaría de la siguiente manera:

Que haciendo sus correspondientes combinaciones entre todas las temperaturas posibles y utilizan la R como 8,31 el resultado final es 28725,415 (Véase Tabla de operaciones)

En la tabla de datos se puede observar que una de las energías de activación es negativa, esto es debido a fallos en la toma de datos. Esta energía de activación viene de compara los datos de las temperaturas de 30 y 39,5° C., que los valores de las velocidades no son muy correctos ya que es imposible que la velocidad en las mismas condiciones de concentraciones sea menor cuando la temperatura es mayor.

Para cumplir con el último objetivo de la práctica, el cálculo del orden de reacción del tioxoyodato hay que realizar varias gráficas comparando la velocidad media a una cierta temperatura con la concentración media del IO₃⁻ :

Para ello he tenido que calcular la concentración inicial, final y media:

Inicial:

En donde V es el volumen de soluto, que es el que variamos, M es la molaridad que como indicábamos a la hora de hacer la disolución era de 0,05 molar y Vt es el volumen total de la disolución que será siempre 17,5 cm³.

Consumida: que es necesaria para el cálculo de la final.

Es un tercio de la de hidrógenosulfito por la estequiometría, el valor es un valor constante que vale 0,00476 moles/dm³

Final:

Media:

- Temperatura de 0° C. (273,15K.)

Gráfica 1

En esta gráfica se puede observar que la ecuación de la línea de tendencia es igual a una ecuación de primer orden y que se ajusta bastante bien a los puntos dados, se puede confirmar que el orden de reacción del IO₃⁻ es igual a 1. En la constante 0,0021 incluye la constante cinética y la temperatura, por lo que en las demás gráficas que se realicen ésta deberá ir aumentando.

Que los puntos se encuentran desplazados de sus correspondientes, es debido a los posibles errores que han tenido lugar durante todo el proceso de la toma de datos que ha ido limitando toda la práctica.

Pero para asegurarnos que el orden de reacción es realmente uno lo que se puede hacer es realizar la misma gráfica pero para una ecuación de orden dos:

Gráfica 2

Como se puede comprobar, la suposición o hipótesis antes propuesta se ratifica, ya que la ecuación de primer grado ajusta mucho mejor que la esta de segundo.

Ahora continuo con la presentación de las demás gráficas de las distintas temperaturas:

- Temperatura de 22° C. (295,15 K.)

Gráfica 3

Constante ha sufrido un aumento debido al aumento de la temperatura entre otras circunstancias. La correlación es cada menor debido a que se le obliga a pasar por el punto de origen ya que para la reacción, cuando no hay concentración de tioxoyodato la velocidad de reacción es cero ya que habíamos establecido a tal como el limitante de la reacción, aunque esta razón influye poco con relación a lo que los errores de medidas producen en ella. El último punto de la tabla se puede observar que no es correcto ya que es muy difícil que la velocidad vaya a menos cuando se ve que todos los puntos de la grafica sufren un aumento.

- Temperatura de 30° C.(303,15 K.)

Gráfica 4

En esta ecuación se continúa viendo el aumento de la constante, y en este caso es más claro los errores producidos durante la toma de datos debido a la separación existente entre los puntos que hay varios de ellos que pasan a cantidades menores en vez de ir incrementándose como sería lo lógico. También la poca ajustación de la línea de tendencia es debido a que se le obliga a pasar por el origen como antes he explicado.

- Temperatura de 39,5° C.(312.65 K.)

Gráfica 6

Aquí se continúan con las mismas pautas que he comentado en todas las anteriores, aumento de la constante y disminución de la correlación debido a los errores y a que se le obliga a pasar por el origen.

Y por último voy a presentar una gráfica en la que se puede comparar todas las gráficas que se han analizado con anterioridad: (Véase Gráfica 5)

Breve explicación de las Tablas de datos 1 y 2:

Esta tabla de datos la he realizado mediante la hoja de cálculos *Microsoft Excel*®, mediante la cual colocando en las casillas sus correspondientes ecuaciones, que ya habían sido explicadas en el texto de la práctica, con la utilización de este programa te facilita él tener que hacer cuentas y te permite una representación de graficas más rápida, clara y concisa.

Los datos que se encuentran en negrita son datos que un principio y por lógica con lo que más o menos tenía que salir, por la progresión de los datos, tendrían que haber sido suprimidos ya que elevarían el grado de error de los cálculos, pero que no he visto tampoco demasiado mal trabajar con ellos ya que son los que nosotros hemos obtenido, y para comentar que el trabajo en el laboratorio siempre acarrea errores como estos.

CONCLUSIÓN:

En esta práctica hemos visto como la velocidad de reacción va aumentando al aumentar la temperatura, y no porque se produzca una disminución de la barrera energética a superar sino porque como hemos explicado antes, se produce un aumento del número de partículas que se encuentran más cerca de la cima de esa barrera.

Por tanto con los datos obtenidos podemos definir a esta reacción como una reacción rápida y con una energía de activación baja, comparando ambos datos con los que normalmente usamos en clase en problemas o ejemplos.

Se trata de una práctica complicada, en lo que a las operaciones se refiere, y larga de hacer desde mi punto de vista, aunque los conceptos teóricos son claros y fáciles de entender y lo que sí cabe destacar de la práctica es

que en cada momento sabes lo que estas haciendo y calculando.