

PRÁCTICA 4

OXIDACIÓN DEL IÓN I^- POR EL AGUA OXIGENADA.

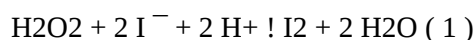
16 de Abril de 1999

RESUMEN.-

En esta práctica, se realiza el estudio cinético de la reacción de oxidación del I^- con agua oxigenada en medio ácido. Para ello, el proceso experimental se basa en una volumetría.

INTRODUCCIÓN.-

La oxidación del I^- por el agua oxigenada, viene dada por la reacción:

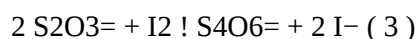


La ecuación de la velocidad de reacción se puede escribir como:

$$v = \frac{-d[H_2O_2]}{dt} = K[H_2O_2]^a[I]{}^b[H^+]{}^c \quad (2)$$

El estudio experimental se realiza respecto del agua oxigenada, para lo cual hay que conseguir que las concentraciones de I^- y H^+ permanezcan constantes:

- la reacción se lleva a cabo en medio ácido, y por tanto, la concentración de H^+ se puede considerar constante porque la cantidad que desaparece es despreciable.
- para mantener constante la concentración de I^- , añadimos a la mezcla reaccionante un volumen pequeño de tiosulfato sódico. Entonces a la reacción que viene dada por (1), se le superpone la siguiente:



Esta reacción es rápida e irreversible, y por tanto, nos permite considerar constante la concentración de I^- mientras haya tiosulfato presente en la disolución.

Bajo estas condiciones, la ecuación de la velocidad de reacción (2), se puede escribir en función de la concentración de H_2O_2 :

$$v = \frac{-d[H_2O_2]}{dt} = K[H_2O_2]^a \quad (4)$$

donde $K = K[H^+]{}^c[I^-]{}^b \quad (5)$

MÉTODO EXPERIMENTAL.-

El procedimiento experimental consta de dos partes:

Valoración de la disolución de H₂O₂

Estudio de la cinética de reacción.

Para ello, se preparan las siguientes disoluciones:

- H₂O₂ : usaremos agua oxigenada comercial que habrá que valorar previamente para conocer su concentración exacta.
- Na₂S₂O₃ : 100 cm³ de concentración 1.0 M
- H₂SO₄ : 100 cm³ de concentración 1.0 M
- KI : se proporciona disolución al 10%
- Engrudo de almidón: se proporciona disolución al 1%
- Molibdato amónico: se proporciona disolución al 1%

Valoración del agua oxigenada comercial. –

- La valoración del H₂O₂ comercial se realiza con S₂O₃²⁻ (ambas disoluciones diluidas). Para ello, la reacción en la que los I⁻ se oxidan por el H₂O₂ se lleva a cabo de forma total e instantánea mediante un catalizador (molibdato amónico), y el I₂ liberado se valora con la disolución de S₂O₃²⁻ (reacciones 1 y 3).
- Para ver el cambio del estado de oxidación del yodo, se añaden unas gotas de almidón, de tal forma, que cuando en la disolución haya I₂, esta se verá de color azul, y cuando en la disolución haya I⁻, esta será incolora.
- Experimentalmente se han realizado dos valoraciones del agua oxigenada para obtener un valor de su concentración mas exacto:
 - v₁ = 20.90 mL
 - v₂ = 20.88 mL
- Considerando que el volumen de S₂O₃²⁻ empleado para la valoración del H₂O₂ es la media aritmética de los dos volúmenes, obtenemos que:
 - v = 20.89 mL
- Por tanto, la concentración del H₂O₂ comercial se puede calcular como sigue:
 - n(S₂O₃²⁻) = M × V = 0.1 mol/L × 20.89 · 10⁻³ L = 0.002089 moles de S₂O₃²⁻ que han reaccionado con I₂.
 - Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción (3), los moles que teníamos de yodo en la disolución eran:
 - $n(I_2) = \frac{\text{moles de } S_2O_3^{2-}}{2} = \frac{0.002089}{2} = 0.0010445 \text{ moles}$
 - Teniendo en cuenta que todo el yodo proviene de la oxidación del yoduro con H₂O₂, y que la reacción es mol a mol, entonces los moles de H₂O₂ que habían en la mezcla eran 0.0010445 moles. Así pues la concentración de las dos disoluciones de H₂O₂ son:
 - $[H_2O_2]_{\text{cál}} = \frac{0.0010445}{10 \cdot 10^{-3}} = 0.10445 \text{ M}$
 - $[H_2O_2]_{\text{con}} = \frac{0.010445}{10 \cdot 10^{-3}} = 1.0445 \text{ M}$

•

Estudio cinético. –

Se emplea S₂O₃²⁻ 1 M, que se verterá a la disolución desde la bureta. Por

otro lado, en un erlenmeyer de 250 cm³ se añadirán 30 cm³ de H₂SO₄, alrededor de 0.7 cm³ de engrudo de almidón y 10 cm³ de KI al 10%.

Antes de comenzar la reacción, se añaden desde la bureta 0.5 cm³ de S₂O₃²⁻. A continuación se añaden en el erlenmeyer 10 cm³ de H₂O₂ (el cronómetro se pone en marcha cuando se ha añadido la mitad del H₂O₂).

Se irán anotando tiempos según se vayan añadiendo pequeños volúmenes de S₂O₃²⁻ (aproximadamente se añaden 0.5 mL). Cuando la disolución se ponga de color azul, quiere decir que hay I₂ libre en el medio, y entonces hay que añadir una nueva cantidad de S₂O₃²⁻ desde la bureta (anotamos los volúmenes exactos que se añaden, porque es muy difícil añadir justamente los 0.5 mL).

El procedimiento se repetirá hasta que la disolución del erlenmeyer tarde en volverse azul unos 15 o 20 minutos desde la última medida.

CÁLCULOS Y RESULTADOS.-

1.- Sea c_0 la concentración de H₂O₂ en el vaso de reacción en el tiempo $t = 0$, y sea c la concentración de H₂O₂ en el tiempo t . Calcular y tabular todas ellas.

La concentración inicial de agua oxigenada, será el número de moles de agua oxigenada que tenemos en la disolución dividido por el volumen total:

$$c_0 = \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{V_t} = \frac{M(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{con}} \times 10 \times 10^{-3}}{0.125 + 0.03 + 0.0007 + 0.0001 + 0.0005 + 0.01}$$

$$= 0.0593 \text{ M}$$

Para calcular la concentración en un tiempo t , hay que tener en cuenta que los moles que hay de H₂O₂ serán los iniciales menos los que han reaccionado, y estos últimos los podemos relacionar con los moles de S₂O₃²⁻ que añadimos desde la bureta como sigue:

1 mol de H₂O₂ _ 1 mol de I₂ _ 2 moles de S₂O₃²⁻

x mol de H₂O₂ _ x mol de I₂ _ $1(\text{mol/L}) \times V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$

$$\text{moles de H}_2\text{O}_2 \text{ que reaccionan} = \frac{1(\text{mol/L}) V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2}$$

$= 0.5 \times V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ moles.

$$c = \frac{0.0010445 - 0.5 V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{V_0 + V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}$$

" concentración del H₂O₂ en un tiempo t .

Los datos se encuentran recogidos en la TABLA 1.

2.- Representar la gráfica $\ln (c_0 / c) = f(t)$ y deducir el orden de la reacción respecto al H₂O₂.

La representación se encuentra en la GRÁFICA 1, y los datos tabulados se encuentran en la TABLA 1.

La ecuación de la recta obtenida es: $y = 0.0012x + 0.0862$

El orden de la reacción es uno, ya que en la representación gráfica hemos obtenido una recta que pasa por el origen.

3.- Calcular la constante de velocidad con sus unidades. Esta constante será $k = k [I^-]^b [H^+]^c$

La constante cinética experimental que se obtiene, corresponde a la pendiente de la recta obtenida en la representación gráfica:

$$k = 0.0012 \text{ sg}^{-1}$$

TABLA1

tiempo (sg)	VS2O32- (L)	CH2O2 (mol/L)	Ln (c0/c)
0	0.00050	0.0593	0
15	0.00100	0.0577	0.0271
34	0.00155	0.0544	0.0859
55	0.00200	0.0530	0.1119
70	0.00245	0.0516	0.1386
95	0.00300	0.0499	0.1719
115	0.00349	0.0484	0.2024
140	0.00405	0.0467	0.2382
165	0.00457	0.0451	0.2725
190	0.00499	0.0439	0.3009
210	0.00550	0.0424	0.3363
237	0.00602	0.0408	0.3735
265	0.00650	0.0394	0.4090
292	0.00700	0.0379	0.4471
323	0.00750	0.0364	0.4864
355	0.00801	0.0350	0.5281
388	0.00851	0.0335	0.5704
420	0.00902	0.0320	0.6152
457	0.00956	0.0305	0.6647
500	0.01001	0.0292	0.7076
536	0.01055	0.0277	0.7614
580	0.01097	0.0265	0.8051
616	0.01151	0.0250	0.8640
666	0.01202	0.0236	0.9226
718	0.01250	0.0222	0.9808
770	0.01300	0.0209	1.0449
825	0.01357	0.0193	1.1229
895	0.01404	0.0180	1.1917
958	0.01460	0.0165	1.2799
1035	0.01502	0.0153	1.3512
1108	0.01558	0.0138	1.4544
1208	0.01603	0.0126	1.5453
1301	0.01647	0.0155	1.6525
1398	0.01695	0.0102	1.7599
1515	0.01750	0.0088	1.9131
1668	0.01801	0.0074	2.0788

1808	0.01853	0.0061	2.2806
2070	0.01902	0.0048	2.5158
2338	0.01955	0.0034	2.8518
2740	0.02001	0.0022	3.2747
3303	0.0250	0.0010	4.0909