

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCION

1.- OBJETIVOS.

En esta practica, trabajaremos con la reacción de la oxidación del ácido iodhídrico por el agua oxigenada en medio ácido:



de la cual estudiaremos los siguientes puntos:

- 1.- Analizaremos el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción.
- 2.- Calcularemos la energía de activación (**Ea**) de la reacción.
- 3.- Obtendremos el orden de reacción respecto del agua oxigenada.

2.- FUNDAMENTOS TEORICOS:

La velocidad de la mayoría de las reacciones es muy sensible a la temperatura, observándose experimentalmente que dicha velocidad aumenta con la temperatura. Una buena regla empírica indica que la velocidad se duplica por cada 10 K que aumente la temperatura.

Arrhenius, en 1899, fue el primero en dar formulación cuantitativa de dicha variación. Observó que la constante de velocidad **K** y la temperatura absoluta **T** podían relacionarse por la ecuación empírica siguiente:

$$\log K = A - \frac{B}{T}$$

(1)

donde **A** y **B** son constantes características de la reacción. Expresada en forma exponencial, la ecuación (1) se transforma en :

$$K = Ae^{-B/T}$$

(2)

Esta ecuación fue interpretada mas tarde por **Arrhenius**, que le dio la forma:

$$K = Ae^{-E_a/RT}$$

(3)

donde **Ea** es la energía de activación, **A** es el llamado factor de frecuencia o preexponencial y **R** la constante de los gases.

Tomando logaritmos en la ecuación (3):

$$\log K = \log A - (E_a/2.303RT)$$

(4)

y si se dispone de los valores de **K1** y **K2** a dos temperaturas distintas **T1** y **T2** se puede calcular la energía de activación de la reacción, **Ea**:

$$\log \frac{k_1}{k_2} = \frac{Ea}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

(5)

como podemos apreciar en la ecuación, necesitamos calcular dos valores de la constante de velocidad, aunque con tener el valor de la relación nos bastaría para poder calcular **Ea**.

En esta experiencia, determinaremos la energía de activación de una reacción teniendo en cuenta que, a dos temperaturas diferentes **T1** y **T2** y siempre que las concentraciones iniciales de los reactivos sean las mismas, las constantes de velocidad serán inversamente proporcionales a los tiempos parciales de reacción **tp1** y **tp2**:

$$K_1/K_2 = tp_2/tp_1$$

Tiempo parcial de reacción se define como el tiempo necesario para consumir una cantidad dada de reactivo, en unas condiciones iniciales fijas de reacción. Como siempre podremos escribir la ecuación integrada de velocidad como (siempre que se trate de reacciones con mecanismos sencillos):

$$f([]) = K_1 t_1$$

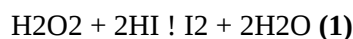
que también será válida para cualquier otra temperatura, siempre que el mecanismo de reacción no cambie. Entonces también podemos escribir:

$$f([]) = K_2 t_2$$

$$\text{y por lo tanto } K_1 t_1 = K_2 t_2$$

Después de todo esto, podemos decir que si tenemos la relación de tiempos parciales a dos temperaturas diferentes, para una misma reacción y partiendo de las mismas concentraciones iniciales podremos calcular la **Ea** sustituyendo el valor de **K1/K2** en la ecuación (5).

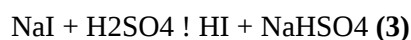
La reacción que utilizaremos en la practica para nuestros propósitos, será la oxidación del ácido iodhídrico por el agua oxigenada en medio ácido:



Esta reacción se produce en presencia de un exceso conocido de tiosulfato sódico, que elimina el yodo a medida que se va formando según la reacción:



Mientras que la labor del ácido sulfúrico es la de regenerar el HI según la reacción:



La expresión de la velocidad de la reacción (1) puede expresarse como:

$$v = K[HI]^a[H_2O_2]^b$$

en la que **a** y **b** son los ordenes parciales de reacción respecto del HI y del H₂O₂ respectivamente, y dado que las reacciones (2) y (3) mantendrán cte. la concentración de HI a lo largo de la reacción, la expresión de la velocidad se puede escribir como:

$$v = K [H_2O_2]^b$$

siendo $K = K[HI]^a$

Como podemos observar el I₂ que se produce en la reacción (1) es igual al H₂O₂ que se consume. Este I₂ reacciona de inmediato con tiosulfato sódico según la reacción (2) y por tanto, el tiempo necesario para consumir una cantidad **x** de tiosulfato añadido a la reacción, por el yodo que se produce en la misma, constituye una medida del tiempo parcial de la reacción.

La presencia de yodo es fácil de detectar si utilizamos como indicador almidón, ya que este forma un complejo de color azul con el yodo. En la experiencia adicionaremos sucesivos volúmenes ctes. de tiosulfato y mediremos el tiempo que tarda en consumirse este (aparece el color azul del complejo yodo–almidón), que tomaremos como tiempos parciales de reacción (**tp**) .

3.- METODO EXPERIMENTAL:

Material Productos

- 1 matraz aforado de 500 ml Yoduro potásico
- 1 matraz aforado de 250 ml Tiosulfato sódico
- 1 matraz aforado de 100 ml Agua oxigenada
- 1 matraz aforado de 25 ml Indicador almidón 1%
- 1 matraz erlenmeyer de 1000 ml Acido sulfúrico
- 3 vasos de precipitados de 100 ml
- 1 probeta de 100 ml
- 1 pipeta graduada de 5 ml
- 1 pipeta graduada de 2 ml
- 1 bureta de 50 ml
- 1 vidrio de reloj / 1 varilla agitadora / 1 cuentagotas / 1 embudo pequeño
- 1 botella ámbar de 25 ml (para Na₂SO₃)
- 1 frasco lavador
- 1 propipeta
- 1 Agitador magnético

1 Imán

1 Cubeta de metacrilato compartida

1 Termostato de inmersión compartido

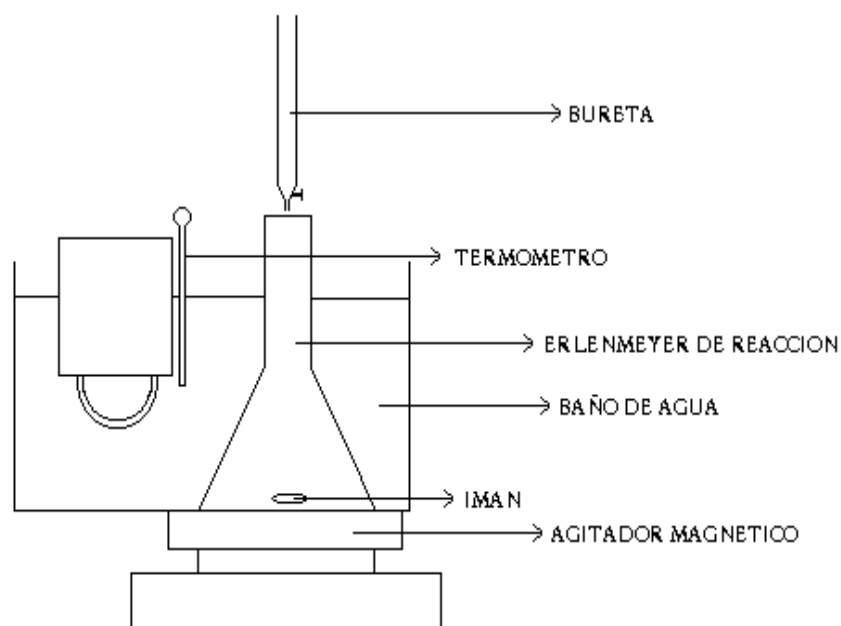
1 Unidad refrigeradora compartida

1 soporte y 2 pinzas

1 Termómetro

1 Cronómetro

3.1.- MONTAJE.



3.2.- DISOLUCIONES.

Antes de comenzar a realizar la practica se tienen que tener preparadas las siguientes disoluciones:

1.- 250 ml de disolución 0.1 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, que guardamos en un frasco de color topacio.

$$0.1 = \frac{n \text{ moles}}{0.25}$$

$$; n \text{ moles} = 0.025$$

$$m = n \text{ moles } Mr(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0.025 \cdot 248.18 = 6.2045 \text{ gr.}$$

$$\text{peso en balanza} = 6.224 \text{ gr.}$$

2.- 100 ml de agua oxigenada de 2 volúmenes a partir de H₂O₂ de 110 volúmenes.

$$V_1 C_1 = V_2 C_2$$

$$; V = \frac{2 \cdot 100}{110} = 1.8181 \text{ ml}$$

" 1.2 ml

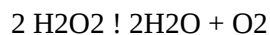
2.1.- Molaridad de las disoluciones de H₂O₂.

1 l de H₂O₂ de 110 volúmenes ! 110 l de O₂ en c.n

$$PV = nRT$$

$$; n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \cdot 110}{0.082 \cdot 273} = 4.913$$

moles de O₂



1 mol de O₂ ! 2 moles de H₂O₂

4.9138 ! 9.8278 moles de H₂O₂

– para disolución de H₂O₂ de 2 volúmenes 0.1787 M

Para cada una de las 2 experiencias que realizamos en la practica preparamos las disoluciones siguientes:

3.- 30 ml aproximadamente de disolución de ácido sulfúrico, añadiendo 10 ml de ácido sobre 20 ml de agua destilada en una probeta.

4.- 500 ml de KI del 0.1% en peso, 0.5 g en 500 ml de agua.

En esta practica se realizan dos experiencias, una a temperatura de **8°C**, con ayuda de una unidad refrigeradora, y otra a temperatura ambiente (aprox. **20°C**). En las dos experiencias el procedimiento es el mismo.

1.- Situamos la cubeta de metraquilato llena de agua sobre el agitador magnético, tal y como se aprecia en el dibujo, y dentro colocamos las siguientes disoluciones para que alcancen el equilibrio térmico.

- un matraz aforado con 25 ml de agua oxigenada de 2 volúmenes
- una probeta con 30 ml de disolución de ácido sulfúrico
- el erlenmeyer de 1000 ml con la disolución de KI y el imán agitador, que estará en marcha durante toda la experiencia.

2.- Cuando se alcanza el equilibrio térmico (unos 10 aprox.) se añade a la disolución de KI la de ácido sulfúrico y unas gotas de indicador de almidón.

3.- Añadimos los 25 ml de disolución de H₂O₂ al erlenmeyer y ponemos en marcha el cronometro al mismo tiempo. Aparecerá el color azul del complejo yodo-almidon.

4.- Enseguida adicionamos 3 ml de disolución de tiosulfato sódico desde la bureta que tenemos situada sobre el erlenmeyer. El color azul desaparece, ya que el tiosulfato consume al yodo en disolución. Cuando vuelva a aparecer el color, el tiosulfato se ha gastado, se toma nota del tiempo y sin parar el cronometro se vuelven a añadir 3 ml de tiosulfato sódico. Este proceso lo repetimos hasta completar una experiencia con 12 tiempos parciales.

5.- Se vuelven a preparar las mismas disoluciones y repetimos la experiencia, esta vez a temperatura ambiente, 20°C aprox. ,obteniendo otros 12 tiempos parciales para el mismo volumen de tiosulfato adicionado (3ml).

4.- RESULTADOS Y COMENTARIOS.

En la siguiente tabla se disponen de los tiempos parciales (**tp**) para cada adición de tiosulfato a las dos temperaturas antes señaladas:

tiosulfato	T1	= 8°C	T2	= 21°C	
V (ml)	t1 (s)	tp1 (s)	t2 (s)	tp2 (s)	tp1 (s)/tp2 (s)
0	63	63	5	5	12,6
3	174	111	83	78	1,42307692
6	381	207	164	81	2,55555556
9	604	223	248	84	2,6547619
12	835	231	336	88	2,625
15	1086	251	432	96	2,61458333
18	1343	257	526	94	2,73404255
21	1624	281	628	102	2,75490196
24	1898	274	735	107	2,56074766
27	2186	288	848	113	2,54867257
30	2488	302	965	117	2,58119658
33	2805	317	1085	120	2,64166667
36	3147	342	1216	131	2,61068702
				Media:	2,62561962

NOTA: Omitimos para la media de **tp1/tp2** los dos primeros tiempos de cada serie, por ser valores con un gran índice de error, ya que al comienzo de la experiencia tuvimos problemas con el indicador de almidón, el cual no estaba en optimas condiciones y con unas gotas no conseguíamos que apareciera el color azul esperado del complejo yodo-almidon.

Utilizando la ecuación $K_1/K_2 = tp_2/tp_1$

podemos obtener el dato que nos interesa para el calculo de la energía de activación (**Ea**):

$$\log \frac{k_1}{k_2} = \frac{Ea}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\therefore \log(0.3809) = \frac{E_a}{2.303 \cdot 8.314} \left(\frac{1}{294} - \frac{1}{281} \right)$$

;

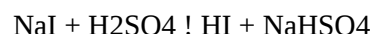
$$E_a = 51006.34 \text{ J/mol}$$

El como influye la temperatura en la velocidad de reacción lo hemos apreciado claramente, siendo el experimento a **21°C** el doble de rápido que el realizado a **8°C**, tal y como predice la teoría.

Una vez solventados los 2 primeros objetivos de la practica, nos disponemos a abordar el último, el calculo del orden de reacción respecto al agua oxigenada.

Los datos experimentales obtenidos a continuación corresponden a cantidades de yodo liberadas por la reacción (medidas como ml equivalentes de la disolución de Na₂S₂O₃) para una serie de tiempos (registrados por el cronometro al aparecer el color azul en la disolución). Puesto que un mol de H₂O₂ desaparece cada vez que se forma un mol de I₂, los resultados aportan valores de [H₂O₂] en función del tiempo y permiten calcular el orden de reacción.

Según las reacciones siguientes :



la [H₂O₂] la podemos obtener por la siguiente formula:

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{\text{moles de H}_2\text{O}_2 - \frac{1}{2} C_{\text{tiosulfato}} V_{\text{tiosulfato}}}{V_T}$$

$$\text{siendo : } C_{\text{tiosulfato}} = \frac{m_{\text{tiosulfato}} / Mr}{V} = \frac{6.224 / 248.18}{0.25}$$

$$\text{moles de H}_2\text{O}_2 = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \cdot V = 0.1786 \cdot 0.025$$

$$V_T = V_{\text{KI}} + V_{\text{acido}} + V_{\text{H}_2\text{O}_2} + V_{\text{tiosulfato}}$$

Las ecuaciones integradas de velocidad serán las siguientes según se trate de orden 0, 1, o 2 para el agua oxigenada:

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = K[\text{H}_2\text{O}_2]^0$$

$$; [\text{H}_2\text{O}_2] = Kt$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = K[H_2O_2]^1$$

$$; \ln \frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_0} = Kt$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = K[H_2O_2]^2$$

$$; \frac{1}{[H_2O_2]_f} - \frac{1}{[H_2O_2]_0} = Kt$$

Los datos necesarios para obtener el orden de reacción respecto al agua oxigenada se muestran en la siguiente tabla:

V añadido (ml)	V total (ml)	[H2O2] (M)	ln [H2O2]	[H2O2]-1 (M-1)	t1 (s)	t2 (s)
0	555	0,0080450	-4,822704499	124,300808	63	5
3	558	0,0077321	-4,862374784	129,3309709	174	83
6	561	0,0074226	-4,903225879	134,7236817	381	164
9	564	0,0071163	-4,945367352	140,5224625	604	248
12	567	0,0068133	-4,988878695	146,7717552	835	336
15	570	0,0065134	-5,033893686	153,5296466	1086	432
18	573	0,0062167	-5,08051606	160,8570463	1343	526
21	576	0,0059231	-5,128895318	168,830511	1624	628
24	579	0,0056325	-5,179201886	177,5410564	1898	735
27	582	0,0053449	-5,231612444	187,0942394	2186	848
30	585	0,0050603	-5,286329509	197,6167421	2488	965
33	588	0,0047786	-5,343607662	209,2663123	2805	1085
36	591	0,0044997	-5,403744551	222,237038	3147	1216

NOTA: En las representaciones gráficas que vienen a continuación los 2 primeros tiempos no han sido representados, son los datos intermedios los que nos tienen que dar unos resultados correctos al experimento. Como ya ha sido explicado antes tuvimos problemas con la primera aparición del color azul debido a que teníamos que suministrar mas almidón a la reacción, ya que con unas gotas no era suficiente.

Para ver si es de orden 0, veamos si al representar la [H2O2] frente al tiempo los puntos se ajustan a una recta.

Al observar la gráfica nos damos cuenta de que el orden de reacción respecto al agua oxigenada no es 0, aunque a primera vista y al observar el índice de correlación pensemos que los puntos se ajustan bastante bien a una recta, si la observamos fijamente se ve como los puntos forman una curva.

Ahora representamos el Ln [H2O2] frente al tiempo para ver si es de orden 1:

En esta gráfica podemos apreciar como los puntos se ajustan casi perfectamente a una recta y además los índices de correlación son buenísimos. Por ahora, a la vista de las gráficas de orden 0 y 1, podemos afirmar rotundamente que el orden respecto al agua oxigenada no será 0 y que tiene muchas posibilidades de ser de

orden 1.

Por ultimo intentaremos ver si es de orden 2, representando $[H_2O_2]^{-1}$ frente al tiempo y ver si los puntos se ajustan a una recta.

Al ver esta gráfica podemos decir lo mismo que en la gráfica de orden 0, que los índices de correlación son buenos, pero que los puntos no son una recta, sino que son curvas claramente.

Después de todo esto podemos afirmar ya rotundamente que el orden de reacción respecto del agua oxigenada es 1, ya que los puntos en esa gráfica son casi rectas perfectas con índices de correlación de cuatro nueves, mientras que en las otras gráficas son índices de correlación mas discretos y el dato mas significativo, que los puntos siguen líneas curvas.

5.- CONCLUSIONES.

Se trata de una practica rápida de hacer y que da unos resultados bastante buenos mientras se siga el guión de la practica. Los fundamentos teóricos son claros de entender y sabes en todo momento de la practica lo que estas haciendo y porque, cosa que al realizar otras practicas no tienes bastante claro, sea por culpa de guión o de la practica, que es engorrosa. . La parte quizá que mas puede influir en el error en la practica es la de la adición de la cantidad cte. de tiosulfato, ya que la bureta al estar colocada a una altura considerable sobre el matraz de reacción hace dificultosa su correcta utilización, y si fallamos en la adición de tiosulfato, la practica no saldría bien, puesto que se puede decir que el fundamento de la practica es ver el tiempo que tarda en consumirse esa cantidad cte. de tiosulfato.

Los objetivos de la practica han quedado resueltos satisfactoriamente. Los resultados al compararlos con la teoría han sido mas que aceptables, siendo la manera de calcular la **E_a** mucho mas rápida que la se propone en muchos libros, en los que hablan de representar el **log de la constante de velocidad** frente a **la inversa de la temperatura en Kelvin**, y que la pendiente de esa recta es igual a $-E_a/2,303R$, de donde obtenemos **E_a** . Para este método necesitaríamos varios valores de la constante de velocidad de la reacción a diferentes temperaturas y esto con nuestros medios cuesta más trabajo que el método que hemos seguido nosotros.

