

Cinética de Reacción entre los Iones Peroxodisulfato y Yoduro

Informe de Prácticas:

- Para cada temperatura, construya una tabla que incluya las siguientes columnas:
- N° de experimento.
- Concentración inicial del ión peroxodisulfato.
- Concentración del ión peroxodisulfato en el instante de la aparición de la coloración azul.
- Media de los intervalos de tiempo transcurridos hasta la aparición de la coloración azul.

Como muestra de todos los cálculos realizados, presente en el informe detallada y razonadamente la determinación de las concentraciones inicial, y remanente en el experimento 1.

$$\text{Concentración inicial de peroxodisulfato (C0)} = \text{VS2O8}^{2-} \times \text{MS2O8}^{2-} / \text{Vtotal}$$

- Vtotal = 12.5 ml. que son las condiciones iniciales de reacción. (suma de tubos A y B)
- VS2O8²⁻ x MS2O8²⁻ es la cantidad total de moles de S2O8²⁻, que divididos por el volumen total, nos da la nueva concentración.

$$\text{Molaridad de S2O8}^{2-} = 0.00625 \text{ M.}$$

Tubo	VS2O8 ²⁻ (ml)	V x M (moles)	C0 (mol/l)
A1	5	3,125·10 ⁻⁵	2,5·10 ⁻³
A2	4	2,5·10 ⁻⁵	2·10 ⁻³
A3	3	1,875·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻³
A4	2	1,25·10 ⁻⁵	10 ⁻³

$$\text{C remanente} = (\text{Moles iniciales S2O8}^{2-} - \text{Moles reaccionados S2O8}^{2-}) / \text{Vtotal} =$$

Por estequiometría de las reacciones :

- S2O8²⁻ + 2 I⁻ → 2 SO4²⁻ + I2
- 2S2O3²⁻ + I2 → S4O6²⁻ + 2 I⁻

los moles reaccionados de peroxodisulfato son los mismos de I2 que reaccionan en la segunda ecuación, que a su vez podemos calcular por ser la mitad de los moles de tiosulfato que reaccionan en la segunda ecuación, ya que este se consume por completo.

$$\text{Moles de S2O3}^{2-} : n = V \times M$$

Volumen utilizado: 1.5 ml.

Molaridad: 0.00125 molar

$$N = 1.5 \cdot 10^{-3} \times 0.00125 = 1.875 \cdot 10^{-6} \text{ moles}$$

$$\text{Moles de I2 : } N_{\text{I2}} = n_{\text{S2O3}^{2-}} / 2$$

$$n_{\text{I2}} = 1.875 \cdot 10^{-6} / 2 = 9.375 \cdot 10^{-7} \text{ moles} = \text{moles de peroxodisulfato que reaccionan}$$

$$C_{\text{remanente}} = (\text{moles iniciales de } S_2O_8^{2-} - 9,375 \cdot 10^{-7}) / 12,5 \cdot 10^{-3}$$

Puesto que los moles iniciales y los reaccionados son los mismos para cada temperatura:

Tubo	Moles iniciales	Moles reaccionados	C remanente
A1	$3,125 \cdot 10^{-5}$	$9,375 \cdot 10^{-7}$	$2,425 \cdot 10^{-3}$
A2	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$9,375 \cdot 10^{-7}$	$1,925 \cdot 10^{-3}$
A3	$1,875 \cdot 10^{-5}$	$9,375 \cdot 10^{-7}$	$1,425 \cdot 10^{-3}$
A4	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$9,375 \cdot 10^{-7}$	$9,25 \cdot 10^{-4}$

Tubo	C0	C remanente	(t-t0) a 21°C	(t-t0) a 30°C	(t-t0) a 40°C
A1	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,425 \cdot 10^{-3}$	46,55	28,31	17,52
A2	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,925 \cdot 10^{-3}$	59,25	35,5	22,41
A3	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,425 \cdot 10^{-3}$	79,49	45,32	29,41
A4	10^{-3}	$9,25 \cdot 10^{-4}$	123,04	71,13	48,27

Nota: las unidades de (t-t0) son segundos

- Compruebe que la reacción es de primer orden respecto a los iones peroxodisulfato. Con este fin, para cada temperatura construya una tabla con las siguientes columnas:
- Número de experimento.
- $\ln (c_0/c)$.
- Medias de los intervalos (t-t0).

A continuación, represente gráficamente los valores de $\ln (c_0/c)$ frente a (t-t0) y ajuste los datos a una línea recta por un procedimiento de mínimos cuadrados.

A 21° C:

Tubo	$\ln (C_0/C)$	(t-t0) a 21°C
A1	0,03045	46,55
A2	0,03822	59,25
A3	0,05129	79,49
A4	0,07796	123,04

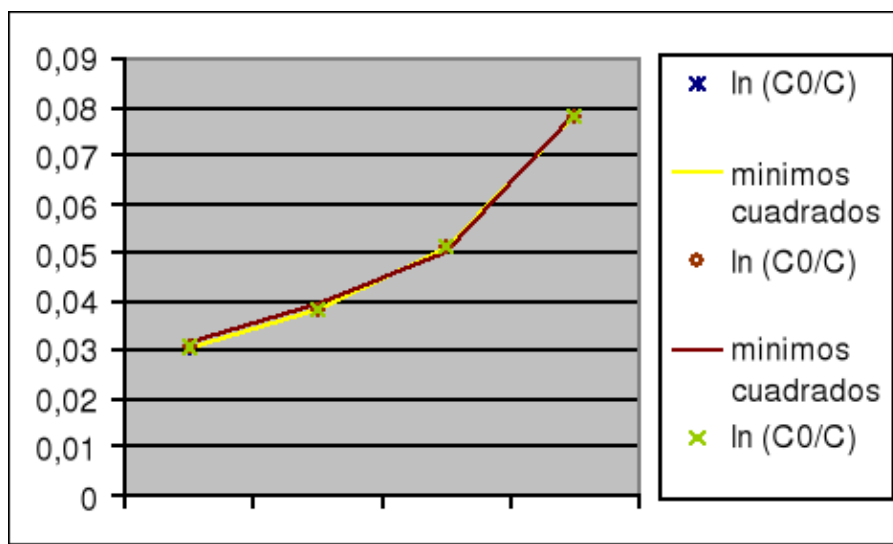
A 30° C :

Tubo	$\ln (C_0/C)$	(t-t0) a 30°C
A1	0,03045	28,31
A2	0,03822	35,5
A3	0,05129	45,32
A4	0,07796	71,13

A 40° C:

Tubo	$\ln (C_0/C)$	(t-t0) a 40°C
A1	0,03045	17,52

A2	0,03822	22,41
A3	0,05129	29,41
A4	0,07796	48,27



El procedimiento por mínimos cuadrados no nos sale una línea recta, esto puede ser debido a que había parte del reactivo contaminado en una de las experiencias.

- **Calculo detallado y razonado de las constantes cinéticas obtenidas a temperatura ambiente, 30°C y 40°C. Asigne adecuadamente las unidades.**

La pendiente de la recta obtenida por el método de mínimos cuadrados es la constante cinética de la reacción, a temperatura ambiente hemos obtenido:

$$\ln(C_0/C) = 6.21 \cdot 10^{-4} \times (t - t_0) + 1.57 \cdot 10^{-3}$$

Donde $k = 6.21 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

A 30 °C:

$$\ln(C_0/C) = 1.1 \cdot 10^{-3} \times (t - t_0) + (-3.98 \cdot 10^{-4})$$

Donde $k = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

A 40 °C:

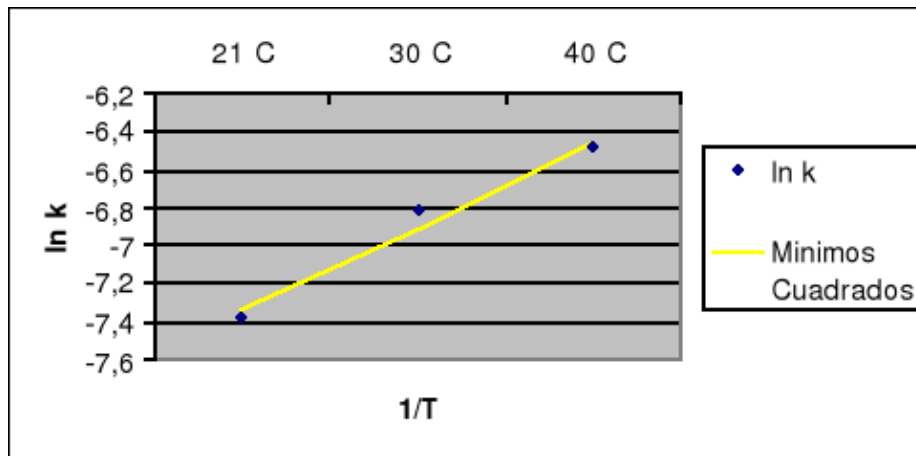
$$\ln(C_0/C) = 1.53 \cdot 10^{-3} \times (t - t_0) + 4.38 \cdot 10^{-3}$$

Donde $k = 1.53 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

- **Cálculo de la energía de activación (Ea) en KJ/mol. Para ello, construya una tabla en la que figuren las columnas $\ln k$ y $1/T$. Después realice la correspondiente representación gráfica de $\ln k$ frente a $1/T$ y teniendo en cuenta la ecuación de Arrhenius, ajuste los datos por los mínimos cuadrados a una recta de cuya pendiente debe obtener el valor de la energía de activación. A partir de los resultados obtenidos, comente la influencia de la temperatura sobre la constante cinética y el valor de la energía de activación de la reacción, así como el significado del signo de Ea.**

Temperatura	ln k	1/T
21°C	-7,38417	0,0033996
30°C	-6,81244	0,0032986
40°C	-6,48248	0,0031933

Mínimos cuadrados obtenidos: $\ln k = 7.1097 - 4249.244 \times 1/T$



Según la formula $\ln k = \ln A - (E_a/R \cdot T)$

$-E_a/R = -4249.244$ entonces la $E_a = 4249.244 \times 8.314$

$E_a = 35328.214 \text{ J/mol}$

A 21°C y de acuerdo con la fórmula anterior la E_a será:

$\ln k = \ln A - (E_a/R \cdot T)$

$-7.38417 = 7.1097 - E_a/8.314 \cdot 294.15$

$E_a = 35445.673 \text{ J/mol}$

A 30°C y de acuerdo con la fórmula anterior la E_a será:

$\ln k = \ln A - (E_a/R \cdot T)$

$-6.81244 = 7.1097 - E_a/8.314 \cdot 303.15$

$E_a = 35089.209 \text{ J/mol}$

A 40°C y de acuerdo con la fórmula anterior la E_a será:

$\ln k = \ln A - (E_a/R \cdot T)$

$-6.48248 = 7.1097 - E_a/8.314 \cdot 313.15$

$E_a = 35387.636 \text{ J/mol}$

La energía de activación disminuye con la temperatura, ya que el sistema tiene mas energía. A 30°C se produjo una disminución, que puede ser debida a que el reactivo estaba contaminado. El signo es positivo, ya

que es energía que hay que aportar al sistema.

- Resuelva razonadamente las siguientes cuestiones:
- ¿A qué tipo de ecuación se ajustarían los datos experimentales si el pseudo-orden de reacción respecto a los iones peroxodisulfato fuese 2 ($n_1 = 2$, ecuación 8)?

$$V = -d[S_2O_8^{2-}]/dt$$

$$-d[S_2O_8^{2-}]/dt = k \cdot [S_2O_8^{2-}]^2$$

$$-d[S_2O_8^{2-}]/[S_2O_8^{2-}]^2 = k \cdot dt$$

Integramos y obtenemos:

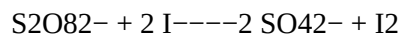
$$1/[S_2O_8^{2-}] - 1/[S_2O_8^{2-}]_{\text{inicial}} = k \cdot (t - t_0)$$

$1/[S_2O_8^{2-}] = 1/[S_2O_8^{2-}]_{\text{inicial}} + k \cdot (t - t_0)$
--

- Describa cómo podríamos diseñar experimentos para comprobar el pseudo-orden de reacción respecto a los iones yoduro.

Se puede hacer reaccionar el $S_2O_8^{2-}$ con otro reactivo para formar otra especie distinta, y por medio de un colorante medidor del pH, se puede comprobar el pseudo orden, ya que el $S_2O_8^{2-}$ tiene un pH determinado, y después de reaccionar tendrá otro diferente, para esto mediremos el tiempo, y sacaremos la constante cinética.

- Verifique la hipótesis de considerar constante la concentración de yoduro. Para ello, calcule la concentración inicial del ión yoduro (instante t_0) y la concentración existente en el instante de aparecer la coloración azul (instante t) en el Experimento I, y compárelas.



Concentración inicial de yoduro: moles = $V \times M$; $M(KI) = 0.5M$; $V = 1.5 \text{ ml}$.

Moles iniciales = $7.5 \cdot 10^{-4}$ para $t = 0$.

Por la estequiometría de la reacción, los moles de yoduro que reaccionan con peroxodisulfato son el doble que los de este último, es decir, los moles que reaccionan de yoduro son, $6.25 \cdot 10^{-5}$ quedando en exceso $6.875 \cdot 10^{-4}$ moles de yoduro.

Entonces los moles de yodo producidos en la 1ª reacción, son los mismos que los de peroxodisulfato, es decir, $3.125 \cdot 10^{-5}$, que en la 2ª reacción, vuelven a ser la mitad de los moles de yoduro que se producen, que sumados a los moles que había en exceso hacen un total de: $7.5 \cdot 10^{-4}$