

Laboratorio QFII

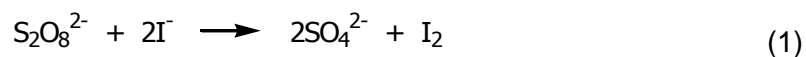
Cinética de Oxidación de Ioduro por Persulfato

OBJETIVOS

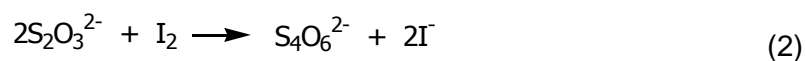
Estudiar los efectos de la concentración de los reactivos, de la temperatura y de la fuerza iónica sobre la velocidad de una reacción iónica en solución usando el método de velocidades iniciales.

INTRODUCCIÓN

La oxidación de ioduro por persulfato con formación de iodo molecular y iones sulfato posee la siguiente estequiometría:



Para medir la velocidad de reacción se agregará al sistema una cantidad conocida de tiosulfato de sodio. Éste reacciona en forma rápida y cuantitativa reduciendo al I_2 formado en la reacción (1):



Agregando previamente solución de almidón como indicador se notará un cambio de color cuando se haya consumido todo el tiosulfato y comience a aparecer I_2 en exceso. La velocidad de reacción se determinará entonces como el cociente entre la mitad de la concentración molar de tiosulfato agregado y el tiempo transcurrido entre el comienzo de la reacción y el cambio de color.

Ecuación de velocidad:

A temperatura y fuerza iónica constantes, la velocidad de reacción puede escribirse como:

$$v = -\frac{dc_p}{dt} = kc_p^m c_{I^-}^n \quad (3)$$

donde c_p es la concentración de persulfato y c_{I^-} la concentración de ioduro; m y n son los órdenes de reacción respecto de persulfato y ioduro, respectivamente. Para obtener los mismos se usará el método de las velocidades iniciales.

El método a utilizar consiste en medir la velocidad de reacción durante un intervalo de tiempo lo suficientemente pequeño para que las concentraciones del reactivo elegido no cambien significativamente respecto de su valor inicial pero suficientemente grande como para que la diferencia de concentraciones pueda determinarse con precisión. Dicho intervalo también debe ser grande comparado con el tiempo de mezcla de las soluciones. En la variante del método a emplear, la cantidad de I_2 formados en la reacción 1 se obtiene a partir de la concentración inicial de tiosulfato.

Para las condiciones iniciales elegidas se mide el intervalo de tiempo Δt entre el comienzo de la reacción y la aparición de color azul, correspondiente a la producción de n_{I_2} moles de iodo por la reacción (1). Este iodo no se acumula en solución sino que es reducido inmediatamente por el $Na_2S_2O_3$ (según la ecuación 2) por lo tanto $n_{I_2} = V \cdot c_{S_2O_3^{2-}} / 2$ (donde $c_{S_2O_3^{2-}}$ es la concentración de $Na_2S_2O_3$ inicial en solución y V es el volumen de la solución).

La velocidad inicial de reacción se halla dividiendo el número de moles formados por unidad de volumen por Δt , según:

$$v_0 \approx \frac{n_{I_2}}{V \Delta t} = \frac{1}{2} \frac{c_{I_2}}{\Delta t} \quad (4)$$

Se repite la experiencia en diferentes condiciones iniciales pero con la misma cantidad de tiosulfato y mismo volumen total, de tal modo que $c_{S_2O_3^{2-}}$ y n_{I_2} son los iguales para todas las experiencias y, por lo tanto:

$$v_0 = \frac{cte}{\Delta t} \quad (5)$$

A partir de la ecuación (3):

$$\ln v = \ln k + m \ln c_p + n \ln c_{I^-} \quad (6)$$

El gráfico de $\ln v_0$ vs. $\ln c_p$ a c_{I^-} constante permitirá obtener m y el gráfico de $\ln v_0$ vs. $\ln c_{I^-}$ a c_p constante permitirá obtener n . Una vez conocidos los órdenes es posible determinar la constante de velocidad k .

Efecto de la temperatura:

La energía de activación de la reacción, E_a , se obtendrá mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

a partir del gráfico $\ln k$ vs T^{-1} . Observar que T es la temperatura absoluta.

Influencia de la fuerza iónica:

Según la teoría del estado de transición, la velocidad de una reacción elemental ($A + B = AB^\ddagger \rightarrow$ Productos) depende de la concentración de complejos activados y de la velocidad de pasaje de los mismos a través de la barrera de activación. La concentración puede calcularse en términos de la constante de equilibrio de formación del complejo activado a partir de los reactivos, A y B. El tratamiento conduce a una constante de velocidad dependiente de la fuerza iónica a través de los coeficientes de actividad de A, B y AB^\ddagger (ecuación de Brønsted):

$$k = k_\infty \left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}} \right) \quad (8)$$

donde k_∞ es la constante de velocidad a dilución infinita y γ_i es el coeficiente de actividad de la especie i . Teniendo en cuenta que a concentraciones relativamente bajas puede aplicarse la ecuación límite de Debye-Hückel, la constante de velocidad puede escribirse como:

$$\log k = \log k_\infty + 2A z_A z_B \sqrt{I} \quad (9)$$

donde:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (10)$$

es la fuerza iónica. Se verificará que $\log k$ es proporcional a $I^{1/2}$ y se comparará el valor de A obtenido con el valor predicho por la teoría.

PARTE EXPERIMENTAL

Se dispondrá de las siguientes soluciones:

- a) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 M
- b) Almidón 2%
- c) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,1 M
- d) KI 0,1M
- e) KCl y Na_2SO_4 0,1 M

Ecuación de velocidad:

Mezclar los volúmenes de las soluciones de KI, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y almidón indicados en la tabla, agregando luego la solución de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y poniendo simultáneamente el cronómetro en marcha. Asegurar una mezcla adecuada. La solución final debe ajustarse previamente a la fuerza iónica de la solución 1 según se indica más abajo. Medir el tiempo transcurrido hasta la aparición de color azul. Las experiencias se realizarán a temperatura ambiente (recuerde registrar el valor de esta temperatura).

Experiencia	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.1 M)	KI (0.1 M)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.01 M)	Almidón
1	5 cm ³	5 cm ³	2 cm ³	1 cm ³
2	3.5 cm ³	5 cm ³	2 cm ³	1 cm ³
3	2.5 cm ³	5 cm ³	2 cm ³	1 cm ³
4	5 cm ³	3.5 cm ³	2 cm ³	1 cm ³
5	5 cm ³	2.5 cm ³	2 cm ³	1 cm ³

La fuerza iónica de las soluciones 2-5 se fijará al valor de la solución 1 utilizando una solución de un electrolito inerte adecuado (KCl o Na_2SO_4). En todos los casos el volumen total deberá ser 13 cm³. ¿Por qué se ofrecen dos sales distintas?

Enjuagar la celda con agua destilada luego de cada experiencia y secarla con papel de filtro.

NO ARROJAR EL BUZO A LA PILETA

Efecto de la fuerza iónica:

Repetir la experiencia 1 a temperatura ambiente agregando agua destilada para llevar el volumen final a 15 cm³. Calcular la fuerza iónica de la solución resultante y preparar dos soluciones más, regulando la fuerza iónica a 3/2 y 7/4 de la fuerza iónica de la primera solución. Para ello se deberán pesar cantidades adecuadas de KCl ó Na_2SO_4 .

Efecto de la temperatura:

Repetir la experiencia 4 a cinco temperaturas diferentes, entre la temperatura ambiente y 50°C. Termostatar previamente para ello las soluciones a temperaturas diferentes de la ambiente.

TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS

1. Calcular los órdenes de reacción con respecto a ioduro y persulfato.
2. Calcular la constante de velocidad a temperatura ambiente.
3. Calcular la energía de activación y el factor preexponencial.
4. Cuantificar el efecto de la variación de la fuerza iónica sobre la velocidad de la reacción en términos de la ecuación de Brønsted-Debye-Hückel (ecuación 9).
5. Proponer un mecanismo de reacción que explique los órdenes de reacción y el efecto de la fuerza iónica hallados.
6. Demostrar que se cumplen las condiciones experimentales para medir velocidades iniciales

CUESTIONARIO DE ORIENTACIÓN

1. ¿Qué ventajas ofrece el método experimental elegido para el estudio cinético de esta reacción?
2. ¿Qué experiencias utiliza para determinar el orden respecto de los reactivos?
5. Deducir la ecuación (8).
6. Deducir la ecuación de Brønsted-Debye-Hückel (ecuación 9).

BIBLIOGRAFÍA

1. Laidler K. J.; *Chemical Kinetics*.
2. Frost y Pearson; *Kinetics and Mechanism*.
3. Atkins P. W.; *Physical Chemistry*.
4. P.C. Moew y R.H. Petrucci; *J.Chem.Educ.* 41, 549 (1964).
5. G.P. Matthews; *Experimental Physical Chemistry*, pág. 400.