

PRÁCTICA 1

CINÉTICA QUÍMICA

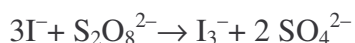
1. OBJETIVOS

- Estudiar la cinética de una reacción química por el método de las velocidades iniciales.
- Determinar los órdenes parciales de velocidad y la constante de velocidad.
- Estudiar el efecto de la temperatura y determinar los parámetros de la ecuación de Arrhenius: energía de activación y factor preexponencial.

2. FUNDAMENTO TEORICO

Cinética formal

Se va a estudiar la reacción entre ioduro y persulfato (peroxodisulfato), oxidación del ioduro a yodo y reducción del persulfato a sulfato. Dicha reacción transcurre en disolución acuosa en fase homogénea según el esquema siguiente:



La especie iónica I_3^- se puede interpretar como la asociación de una molécula I_2 con el anión I^- , y es la responsable de que no se produzca la separación de una fase sólida de I_2 .

La velocidad de reacción, v , se define como:

$$v = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{I}^-]}{dt} = -\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = \frac{d[\text{I}_3^-]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt} \quad (1)$$

Por cuestiones de conveniencia, de las anteriores, se usará la definición respecto de la especie I_3^- . Esta velocidad de reacción depende de la temperatura, de la concentración de las especies que intervienen y de la presencia o no de catalizadores. Tal dependencia se expresa a partir de la denominada ecuación cinética. En principio, salvo en el caso de mecanismos de reacción complejos, la concentración de los productos no afecta a la velocidad de reacción, por ello en este caso solo se incluyen los reactivos:

$$v = k [\text{I}^-]^m [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^n \quad (2)$$

donde k es la constante cinética de la reacción y depende únicamente de la temperatura, m y n son los ordenes parciales de velocidad, no tienen relación alguna con los coeficientes estequiométricos (en este caso 3 y 1, respectivamente) y han de ser determinados experimentalmente. A la vista de la ecuación anterior, conviene hacer notar, que k , a diferencia de las constantes de equilibrio termodinámicas, no es adimensional y sus unidades dependen del orden de velocidad ($m+n$).

La dependencia de k con la temperatura viene dada por la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

donde A es el denominado factor preexponencial o de frecuencia y tiene las mismas unidades que k , y E_a es la energía de activación, cuyo significado, de acuerdo a la teoría del complejo activado, corresponde a la altura mínima de la barrera energética que separa el paso de reactivos a productos.

Método de las velocidades iniciales

La técnica que se empleará en esta práctica es el método de las velocidades iniciales, la reacción se estudia únicamente en un intervalo de tiempo muy pequeño una vez comenzada. Si el tiempo que se deja transcurrir la reacción es muy pequeño, la evolución de la concentración de los reactivos puede considerarse lineal con el tiempo y la ecuación (1) se puede aproximar del siguiente modo:

$$v_0 = \frac{d[I_3^-]}{dt} \approx \frac{\Delta[I_3^-]}{\Delta t} = \frac{[I_3^-]_f}{t} \quad (4)$$

donde v_0 es la velocidad inicial, t es el tiempo transcurrido tras el comienzo de la reacción y $[I_3^-]_f$, es la concentración de la especie I_3^- al cabo del tiempo t (inicialmente $[I_3^-]_0=0$).

La ecuación (4) será la base para la determinación de valores experimentales de v_0 . La medida de v_0 para distintas concentraciones de reactivos permitirá la obtención de valores para los diversos parámetros de la ecuación (2). Para obtener m se determina la velocidad de reacción correspondiente a distintos valores de $[I^-]$, manteniendo constante la $[S_2O_8^{2-}]$. Si se realizan dos experimentos, i y j , a la misma temperatura ($k_i=k_j$), de modo que $[I^-]_i \neq [I^-]_j$, $[S_2O_8^{2-}]_i = [S_2O_8^{2-}]_j$, a partir de (4) se tiene:

$$\frac{v_{0,i}}{v_{0,j}} = \left(\frac{[I^-]_i}{[I^-]_j} \right)^m \quad (5)$$

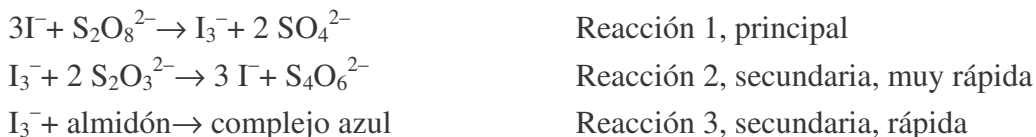
ecuación que permite determinar el valor de m . Una expresión análoga permitirá evaluar n , manteniendo constante $[I^-]$ y modificando $[S_2O_8^{2-}]$.

Conocidos $[I^-]$, $[S_2O_8^{2-}]$ y v_0 , una vez evaluados m y n , de (4) se puede calcular el valor de k para cada experimento.

Reacción del reloj de yodo

De todo el procedimiento anterior queda pendiente la aplicación de la ecuación (4), ¿cómo conocer la concentración $[I_3^-]_f$ en el instante t ? o, ¿cómo saber el tiempo t necesario para que la concentración de la especie I_3^- tenga un valor $[I_3^-]_f$?

El procedimiento usado será el denominado reloj de yodo, en el cual varias reacciones ocurren simultáneamente a la reacción principal objeto de estudio:



si en el medio de reacción hay almidón, en cuanto comienza la reacción 1 se forma la especie I_3^- , y como consecuencia de la reacción 3 aparece una coloración azul (o parda, dependiendo de las concentraciones usadas). Ahora bien, si al medio se añade también una cantidad de $S_2O_3^{2-}$, se produce una competencia entre las reacciones 2 y 3, y la especie I_3^- formada en la reacción 1 no se combina con el almidón sino que se consume en la reacción 2. La coloración azul aparecerá sólo cuando se haya agotado el $S_2O_3^{2-}$ presente, en ese momento, por la estequiometría de 2, la concentración de I_3^- formada como consecuencia de 1, $[I_3^-]_f$, será igual a la mitad de la concentración inicial de $S_2O_3^{2-}$:

$$[I_3^-]_f = \frac{[S_2O_3^{2-}]}{2}$$

$$v_0 = \frac{[I_3^-]_f}{t} = \frac{[S_2O_3^{2-}]}{2t} \quad (6)$$

Los diversos experimentos se realizan con la misma concentración $[S_2O_3^{2-}]$ y se cronometra, en cada caso, cuanto tarda en aparecer la coloración azul. Puesto que nos interesa determinar la velocidad inicial, la $[S_2O_3^{2-}]$ ha de ser pequeña.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Material

Probetas
2 Erlenmeyer de 250 mL
Matraces aforados
Vaso precipitados de 250 mL
Termómetro (precisión ± 1 K)
Cronómetro (precisión ± 1 s)

Reactivos

KI, 0,200 M
KCl, 0,200 M
(NH₄)₂S₂O₈, 0,100 M
(NH₄)₂SO₄, 0,100 M
Na₂S₂O₃, 0,005 M
Almidón

Determinación de la ecuación cinética a temperatura ambiente

Como se ha indicado en la introducción teórica, se requerirán varios experimentos para llevar a cabo la determinación completa de la ecuación cinética. Todos estos experimentos se realizarán a temperatura ambiente.

Como ya se ha señalado, la cantidad de $S_2O_3^{2-}$ es la misma en todos los experimentos, la concentración de I^- , $[I^-]$, se cambiará sustituyendo parte de la disolución de KI por KCl, y la $[S_2O_8^{2-}]$ sustituyendo (NH₄)₂S₂O₈ por (NH₄)₂SO₄. Se usan estas disoluciones de sales parecidas con objeto de cambiar las concentraciones de reactivos, pero sin alterar la fuerza iónica del medio que podría modificar la velocidad de reacción. Las condiciones de los diversos experimentos (cantidades de cada especie) se indican en la Tabla 1.

Tabla 1. Mezclas reaccionantes: temperatura ambiente

Exp.	V / mL KI 0,200 M	V / mL KCl 0,200 M	V / mL Na ₂ S ₂ O ₃ 0,005 M	V / mL (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 0,100 M	V / mL (NH ₄) ₂ SO ₄ 0,100 M	t / s	T / K
1	20	-	10	20	-		
2	20	-	10	18	2		
3	20	-	10	15	5		
4	20	-	10	12	8		
5	20	-	10	10	10		
6	20	-	10	8	12		
7	20	-	10	5	15		
8	18	2	10	20	-		
9	15	5	10	20	-		
10	12	8	10	20	-		
11	10	10	10	20	-		
12	8	12	10	20	-		
13	5	15	10	20	-		

NOTA: Teniendo en cuenta que el experimento 1 se toma como referencia será realizado dos veces y se tomará la media de los tiempos para hacer los cálculos posteriores.

Procedimiento de cada experimento individual

A continuación se describe el procedimiento para cada experimento individual:

- Se mezclan en el Erlenmeyer A los volúmenes de las disoluciones de KI, KCl, y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ indicados en la Tabla 1. Se añaden 3 ó 4 gotas de engrudo de almidón.
- Se mezclan en el Erlenmeyer B los volúmenes de las disoluciones de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ indicados en la Tabla 1.
- Se vierte el contenido de B en A, ese es el instante inicial de la reacción en que se comienza a cronometrar.
- Se agita el erlenmeyer en todo momento, y se mide el tiempo que tarda en aparecer la coloración azul o parda.
- Se anota el tiempo y la temperatura final de la mezcla.
- Se vacían y limpian los erlenmeyer y se procede a realizar otro ensayo.

Efecto de la temperatura

Con objeto de estudiar el efecto de la temperatura en la constante de velocidad se realizará un experimento con la misma mezcla reactiva pero cambiando la temperatura de experimentación. Las cantidades de cada especie son las indicadas en la Tabla 2. La modificación de la temperatura de reacción se conseguirá sumergiendo el medio de reacción en baños a la temperatura de 45°C .

Procedimiento. El procedimiento a desarrollar será similar al descrito previamente. Una vez preparadas las mezclas correspondientes en los Erlenmeyers A y B, se mantienen al menos durante 10 minutos en un baño a la temperatura a la que se va a realizar la experiencia. Pasado este tiempo, sin sacarlos del baño en que se encuentran, se mezclan, y se agita mientras se cronometra el tiempo que tarda en aparecer la coloración azul. Finalmente se anota el tiempo y la temperatura.

Tabla 2. Mezcla reaccionante: efecto de la temperatura.

V / mL KI	V / mL KCl	V / mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	V / mL $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	V / mL $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	t / s	T / K
0,200 M	0,200 M	0,005 M	0,100 M	0,100 M		
10	10	10	10	10		

4. RESULTADOS

La información experimental se elabora del modo que se describirá a continuación.

Ecuación cinética

- Concentraciones y velocidades iniciales. Para los experimentos asignados, a partir de la información de la Tabla 1 se construye la Tabla 3. Téngase en cuenta que la mezcla de los diversos reactivos modifica las concentraciones. La velocidad de reacción se obtiene de (6).
- Ordenes parciales, m y n. Combinando los experimentos previos y tomando el experimento 1 como referencia se procede a determinar los valores de los órdenes parciales de reacción (m y n), tal que:

$$\ln \frac{v_{0,i}}{v_{0,1}} = m \ln \left(\frac{[I^-]_i}{[I^-]_1} \right) \quad (7)$$

De modo análogo, para n se tiene la expresión:

$$\ln \frac{v_{0,i}}{v_{0,1}} = n \ln \left(\frac{[S_2O_8^{2-}]_i}{[S_2O_8^{2-}]_1} \right) \quad (8)$$

Para los cálculos sucesivos los valores de los órdenes parciales se redondearán a valores enteros.

- **Constante de velocidad:**

A partir de m y n calculados en el punto anterior y los valores de concentración y velocidad inicial ya incluidos en la Tabla 3, se determina el valor y unidades* de k para cada experimento. El valor correcto será la media, que corresponde a una temperatura que será también el promedio de los valores medidos en los diversos experimentos.

Tabla 3. Concentraciones y velocidad iniciales

Exp.	[S ₂ O ₃ ²⁻]	[I ⁻]	[S ₂ O ₈ ²⁻]	v ₀ / Ms ⁻¹	T / K	k/*
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						
11						
12						
13						

Efecto de la temperatura

- A partir de los valores de m y n ya obtenidos se elabora la Tabla 4.

Tabla 4. Efecto de la temperatura

[S ₂ O ₃ ²⁻]	[I ⁻]	[S ₂ O ₈ ²⁻]	v ₀ / Ms ⁻¹	T / K	k/*

- Obtener a partir de los resultados anteriores los parámetros de la ecuación de Arrhenius, A y E_a.

Explique razonadamente los resultados obtenidos en cada uno de los apartados anteriores.

PRÁCTICA 2

EFECTO SALINO: AUMENTO DE LA SOLUBILIDAD DE UN ELECTROLITO CON LA FUERZA IÓNICA

1. OBJETIVOS

- Obtener la solubilidad del sulfato de calcio en agua a temperatura ambiente.
- Comprobar el *efecto salino* en el caso concreto del aumento de la solubilidad de una sal poco soluble en agua (electrolito primario) por la presencia de otra sal que *no contenga* iones en común con la primera (electrolito secundario).
- Verificar la importancia de la *fuerza iónica* como factor determinante del efecto salino.
- Observar la influencia de la presencia de iones comunes sobre la solubilidad de una sal poco soluble (efecto del ion común).

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

Se denomina *efecto salino* a cualquier alteración que tenga lugar en las propiedades termodinámicas o cinéticas de una disolución electrolítica como consecuencia de la presencia de un electrolito secundario que carece de iones comunes con los de la disolución primaria. La causa de este efecto debe buscarse en la modificación que el coeficiente de actividad de los iones del electrolito primario experimentan por la presencia de los iones del electrolito secundario.

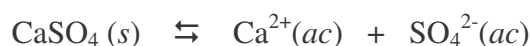
Este efecto puede detectarse de diferentes maneras. Una de sus manifestaciones más notables consiste en el drástico aumento de la solubilidad de una sal poco o muy poco soluble que puede llegar a conseguirse por adición de otra sal sin iones comunes. Cuanto más insoluble sea la sal primaria tanto más acusado será el efecto salino.

Si el electrolito primario es fuerte, pero corresponde a una sal muy poco soluble, se alcanzará fácilmente el equilibrio iónico siguiente:

sal sin disolver \rightleftharpoons iones constituyentes en disolución saturada

Podremos detectar alteraciones en el equilibrio de solubilidad si somos capaces de medir la concentración de los iones presentes (recuérdese que la disolución está saturada de los mismos, aunque sea diluida o muy diluida).

En esta práctica se utilizará como electrolito primario el sulfato de calcio (CaSO_4). Se trata de una sal no demasiado insoluble, pero la utilización de sales más insolubles dificultaría la determinación experimental de la concentración de los iones presentes. El equilibrio iónico es, por tanto:



Se trata de un *equilibrio heterogéneo*, cuya constante termodinámica puede expresarse como:

$$K = \frac{a(\text{Ca}^{2+}, ac)_{\text{sat}} a(\text{SO}_4^{2-}, ac)_{\text{sat}}}{a(\text{CaSO}_4, s)} \quad (1)$$

Ahora bien, la actividad de la sal sólida, no disuelta, es aproximadamente constante y de valor unidad, por la forma en la que se define su estado de referencia. Por consiguiente, la constante simplificada queda como:

$$K_s = a(\text{Ca}^{2+}, \text{ac})_{\text{sat}} a(\text{SO}_4^{2-}, \text{ac})_{\text{sat}} \quad (2)$$

y recibe el nombre de *Constante de solubilidad* (K_s). Su valor, como corresponde a una constante de equilibrio termodinámica, sólo depende de la temperatura.

Con frecuencia se emplea en química el *Producto de solubilidad* (P_s) que es el producto de las concentraciones de los iones presentes en la disolución saturada:

$$P_s = [\text{Ca}^{2+}(\text{ac})]_{\text{sat}} [\text{SO}_4^{2-}(\text{ac})]_{\text{sat}} \quad (3)$$

Pese a las muchas aplicaciones prácticas de P_s , no se trata de una verdadera constante termodinámica de equilibrio, sino de una magnitud de *uso práctico* y por ello ha de emplearse con ciertas precauciones. Desde luego, cuanto más insoluble sea la sal tanto más se parecerán K_s y P_s , puesto que las actividades de los iones se irán aproximando progresivamente a las concentraciones.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Material

Embudo de vidrio
5 Erlenmeyer de 250 ml
Matraces aforados
Buretas
Vaso de precipitados

Reactivos

EDTA, 0,025 M
NaNO₃, 0,500 M
Glucosa, 0,500 M
Na₂SO₄, 0,050 M
CaSO₄ sólido en polvo
NaOH sólido en lentejas
Indicador murexida
Agua desionizada
Papel de filtro

La práctica se debe realizar en dos días para garantizar que se alcanza la saturación de todas las disoluciones de sulfato de calcio en agua

Preparación de las disoluciones saturadas de CaSO₄ (primer día):

Cada grupo de trabajo tiene que preparar cuatro disoluciones saturadas de CaSO₄. Para ello, se añadirá una espátula de sulfato de calcio a cada uno de los cuatro erlenmeyer. Seguidamente, se rellenará cada erlenmeyer con unos 100 mL de:

erlenmeyer 1: Agua pura
erlenmeyer 2: Disolución de NaNO₃
erlenmeyer 4: Disolución de glucosa
erlenmeyer 5: Disolución de Na₂SO₄

Las concentraciones concretas de cada disolución, que se prepararán a partir de las disoluciones concentradas, serán especificadas por los Profesores Ayudantes en el momento de realizar la práctica. Los erlenmeyer se tapan con *lubrifilm* o similar, se agitarán repetidamente y se dejarán reposar hasta el siguiente día.

Valoración del calcio(II) presente en cada disolución (segundo día):

La solubilidad del sulfato de calcio se determinará por valoración del Ca^{2+} presente en cada disolución con EDTA. Detectaremos el punto de equivalencia con el indicador murexida. La murexida forma con el ion calcio un complejo débil de color rosáceo. Como la acción complejante del EDTA sobre el calcio es mucho más intensa, la adición de EDTA termina provocando la liberación de la murexida ligada al ion calcio. La murexida libre confiere un color violeta a la disolución: El viraje que se busca es poco llamativo (de rosa a violeta), pero apreciable si se presta la atención adecuada.

Por tanto, las disoluciones preparadas el día anterior, se agitan nuevamente y se filtran en filtro de pliegues según vayan siendo valoradas siguiendo el procedimiento:

- a) Los primeros 10 mL (*aprox.*) de cada filtrado se desechan.
- b) El resto se recoge en un vaso de precipitados. Se lava el erlenmeyer.
- c) Se toma una muestra de exactamente 20 mL del filtrado y se trasvasa al erlenmeyer, ahora limpio de nuevo.
- d) Se completa hasta un volumen aproximado de 50 mL con agua pura.
- e) Se añaden 2 ó 3 lentejas de NaOH y se agita.
- f) Se adiciona una muy pequeña cantidad de indicador (murexida).
- g) Se valora con la disolución de EDTA preparada el día anterior hasta que se produzca el viraje de rosa a violeta.
- h) Cada valoración tiene que llevarse a cabo dos veces. Si hubiera discrepancias significativas entre ambas se realizaría una tercera valoración decisoria.

4. RESULTADOS

Solubilidad del sulfato de calcio en agua pura

- Estime la solubilidad del sulfato de calcio en agua a temperatura ambiente.
- Compare el resultado obtenido para la solubilidad del sulfato de calcio en agua con el valor bibliográfico ($s = 2,05 \text{ g/L}$).
- Calcule el valor de P_s que se obtiene a partir de la solubilidad del sulfato de calcio en agua pura.

Variación de la solubilidad por la presencia de otros solutos

- Construya una tabla de resultados experimentales de solubilidad de sulfato de calcio, expresada en g/L, frente a la concentración molar de cada soluto secundario añadido.
- Represente gráficamente los valores de la tabla anterior, incluyendo la solubilidad del sulfato de calcio en agua pura. Dibuje líneas suaves (¡no poligonales!) que cualitativamente muestren la variación de la solubilidad en cada caso.
- Interprete y justifique la variación de la solubilidad del sulfato de calcio encontrada para cada soluto secundario añadido.