

Cinética de procesos y diseño de reactores

Trabajo práctico n° 1: Estudio cinético
de la oxidación del ión yoduro por
acción del ión persulfato mediante la
reacción reloj.

Área Química General e Inorgánica –
FbioyF - UNR

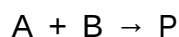


Objetivos

Estudiar la cinética de la oxidación de ioduro de potasio por acción de persulfato de amonio, en diferentes condiciones, para determinar el orden de reacción para ambos sustratos, la constante de velocidad y el posible mecanismo de reacción.

Introducción

La cinética química estudia las velocidades de reacción (dependientes de factores como la naturaleza y la concentración de los reactivos, la temperatura y la presencia de catalizadores) y también el camino seguido por la reacción para pasar de reactivos a productos. Dicha velocidad se define como el cambio en el tiempo de algún reactivo o producto que interviene en la reacción estudiada. La expresión de velocidad de una reacción resulta función de la concentración de cada una de las sustancias que influyen en ella y se llama Ley de velocidad de reacción. Para una reacción tipo



la expresión matemática que recoge esta dependencia es

$$v = k [A]^a [B]^b \quad (1)$$

donde v es la velocidad de reacción, k es la constante de velocidad, y $[A]$ y $[B]$ son las concentraciones de los reactivos. El exponente a se llama orden de la reacción con respecto a A y el exponente b , orden de la reacción con respecto a B . La suma $(a+b)$ se conoce como orden total de la reacción. Esta ley debe determinarse

experimentalmente ya que no es posible deducirla a partir de la ecuación estequiométrica.

Metodología

Reacción reloj

Se conoce como reacción reloj a una reacción química en la cual se produce un cambio de color súbito que marca el final de la misma (transformación de los reactivos en productos). Este tipo de reacciones se utilizan frecuentemente en los estudios cinéticos, para determinar el orden de reacción (total y parcial) y la constante de velocidad.

Método de las velocidades iniciales

Esta metodología implica el estudio de una reacción química en un intervalo de tiempo muy pequeño, luego de comenzada la misma. Bajo esta condición, se puede considerar que la evolución de la concentración de los reactivos es lineal en el tiempo. Trabajando en condiciones de exceso de un reactivo respecto del otro, la ecuación (1) se puede aproximar del como

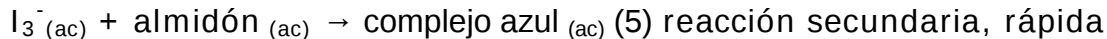
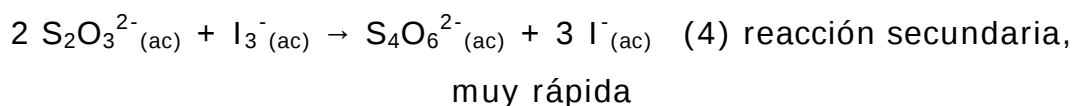
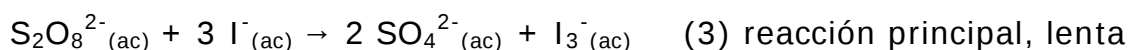
$$v_0 = d[P]_f/dt \approx [\Delta P]_f/\Delta t \approx [P]_f/t \quad (2)$$

donde v_0 es la velocidad inicial, t es el tiempo transcurrido tras el comienzo de la reacción y $[P]_f$, es la concentración de la especie P al cabo del tiempo t , siendo su $[P]_0 = 0$. La ecuación (2) permite determinar los valores experimentales de v_0 . La medida de v para distintas concentraciones de reactivos permitirá la obtención de valores para los diversos parámetros de la ecuación (1). Para obtener a se determina la velocidad de reacción correspondiente a distintos valores de $[A]$ manteniendo $[B]$ constante, mientras que para obtener b se varía la $[B]$, manteniendo constante la $[A]$. Conociendo los

valores de órdenes de reacción, se puede determinar el valor de la constante de velocidad, k .

¿Cómo determinar la $[P]$?

Una forma es aplicar la denominada reacción reloj, método en el cual varias reacciones ocurren simultáneamente a la reacción principal objeto de estudio. La reacción principal siempre es más lenta que las reacciones acopladas. En el caso de nuestro sistema experimental comprende la reacción en estudio (3) y las reacciones acopladas (4 y 5):



Si en el medio de reacción hay almidón, en cuanto comienza la reacción 3 se forma la especie I_3^- y como consecuencia de la reacción 5 aparece una coloración azul (o parda, dependiendo de las concentraciones usadas). Sin embargo, si se añade al medio una cantidad de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, se produce una competencia entre las reacciones 4 y 5, y la especie I_3^- formada en la reacción 3 no se combina con el almidón sino que se consume en la reacción 4. La coloración azul aparecerá sólo cuando se haya agotado el $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ presente. De esta forma, por la estequiometría de 4, la concentración de I_3^- producido durante la reacción 3 será igual a la mitad de la concentración inicial de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Realizando los experimentos con la misma concentración de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ y variando las concentraciones de I^- (manteniendo $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ constante) y de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (manteniendo $[\text{I}^-]$ constante), se obtienen

valores de v_0 para cada combinación experimental, con los que determinar el orden de reacción para cada reactivo.

Una forma alternativa, es aplicar función logarítmica a la ecuación 2 y determinar de forma gráfica los valores de los respectivos órdenes de reacción.

Materiales y métodos

Reactivos:

- ✓ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01M
- ✓ Almidón 0,2%
- ✓ $\text{KI}(\text{s})$
- ✓ $\text{KNO}_3(\text{s})$
- ✓ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8(\text{s})$
- ✓ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$

Soluciones de trabajo:

- ✓ KI : 0,2M
- ✓ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$: 0,2M
- ✓ Almidón 0,2 %
- ✓ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 M
- ✓ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,2 M (para diluciones)
- ✓ KNO_3 0,2 M (para diluciones)

Para mantener la fuerza iónica del sistema constante entre los distintos experimentos ensayados, preparar las diluciones del KI con KNO_3 0,2M y las del $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,2M.

Técnica:

- 1) Preparar los volúmenes apropiados de las soluciones de trabajo detalladas.

- 2) Preparar una seriada $n = 2$, para cada uno de los reactivos principales (KI y $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) con las soluciones de su contraíón correspondiente, $V = 10 \text{ mL}$.
- 3) En un vaso de precipitado de 10 mL de volumen colocar 2,5 mL de solución KI o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,2 M, según el caso.
- 4) Colocar sobre una platina de agitación.
- 5) Agregar:
 - 500 μL de almidón 0,2% y
 - 1,0 mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01M.
- 6) Colocar un agitador magnético.
- 7) Agregar 2,5 mL del reactivo iniciador de la reacción y largar el cronometro con la primera gota emitida.
- 8) Medir el tiempo que transcurre hasta la aparición del color azul.
- 9) Realizar cada experimento por triplicado.

Calcular las concentraciones de cada especie y el valor de fuerza iónica en la mezcla de reacción.

Determinar los órdenes de reacción para cada reactivo, graficando $\log (1/t)$ vs $\log [I^-]$. Discutir los resultados.

Protocolos de trabajo sugeridos

a) Variación de $[I^-]$

Nº de ensayo	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,2 M (mL)	Almidón 0,2 % (μL)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01M (mL)	Reactivo iniciador KI (mL)	[KI] (M) en la dilución
1	2,5	500	1,0	2,5	0,2
2					0,1
3					0,05
4					0,025
5					0,0125

b) Variación de $[S_2O_8^{2-}]$

Nº de ensayo	KI 0,2 M (mL)	Almidón 0,2 % (μL)	$Na_2S_2O_3$ 0,01M (mL)	Reactivo iniciador $(NH_4)_2S_2O_8$ (mL)	$[(NH_4)_2S_2O_8]$ (M) en la dilución
1	2,5	500	1,0	2,5	0,2
2					0,1
3					0,05
4					0,025
5					0,0125

Cuestionario:

- ¿Por qué realiza un triplicado de cada determinación?
- ¿Por qué considera la primera gota de reactivo como inicio del tiempo?
- ¿Debe tener alguna precaución especial al preparar las soluciones de trabajo?
- ¿Por qué se deben mantener constantes todas las condiciones en estas experiencias?

Referencias:

- ✓ J. Chem. Ed., 41, 1964, 549-551.
- ✓ J. Chem. Ed., 7, 1988, 737-739.

Anexo

Cuidados:

- ✓ Revisar el estado del sólido utilizado para preparar las soluciones.
- ✓ El persulfato de amonio sólido puede descomponerse o contaminarse fácilmente. Revisar que no presente color ni se encuentre hidratado (y menos aún, húmedo). Puede verificarse la descomposición a sulfato al agregar gotas de Ba^{2+} a una alícuota de una solución preparada con la droga.
- ✓ La solución de persulfato de amonio puede no ser estable y se aconseja conservarse en heladera.
- ✓ Las soluciones de las sales de Persulfatos son ácidas. Si se dejan reposar, ocurre una hidrólisis lenta con la formación de Bisulfato y una correspondiente caída en el pH. El pH de una solución de persulfato de amonio 1% a temperatura ambiente típicamente es de 4,9 a 5,1. Si permanece a temperatura ambiente por 24 h cae a un rango de 3,0 a 4,0. Esta reacción es catalizada en medio ácido y también por metales como plomo, plata, cobre, magnesio, zinc, cadmio, manganeso, hierro, níquel y cobalto. La materia orgánica conduce a su descomposición también. ⁱ Si es posible, preparar la solución de persulfato, en el día, ya que pueden descomponerse.
- ✓ Almidón: Inicialmente queda turbia. Hay que calentarla hasta que hierva por un tiempo y se aclara. Es dependiente de la calidad del almidón probablemente.

ⁱ Ver: Productos químicos Sidney 2000 (www.sydney2000.com.mx)