

OBTENCIÓN DE LOS ÓRDENES PARCIALES DE REACCIÓN, DEL ORDEN GLOBAL, DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD Y DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN DE UNA REACCIÓN IÓNICA

RESUMEN

Utilizando medidas del tiempo de reacción se han determinado los órdenes parciales, el orden global y la constante de velocidad de una reacción iónica, con la ayuda de una reacción reloj.

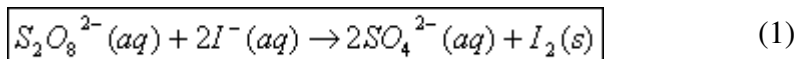
Asimismo, se ha obtenido, mediante la ley de Arrhenius, la energía de activación de la reacción y el factor preexponencial.

Los valores obtenidos mediante la experiencia descrita muestran un buen ajuste con los datos recogidos en la bibliografía para esta reacción, con lo que se presenta este método como muy sencillo y fiable para obtener estos parámetros cinéticos.

PALABRAS CLAVE: Velocidad de reacción, reacción reloj, cinética, ley de Arrhenius, reacción iónica.

INTRODUCCIÓN

El objetivo de esta práctica es determinar ciertos parámetros cinéticos de la siguiente reacción:



Se trata de una reacción iónica entre dos iones del mismo signo por lo que su velocidad no es elevada. La ecuación de velocidad para esta reacción es la siguiente:

$$v = k[S_2O_8^{2-}]^\alpha [I^-]^\beta \quad (2)$$

en donde v es la velocidad de reacción, k es la constante de velocidad y α y β , se denominan órdenes parciales de reacción. El orden global de reacción, n , es la suma de los órdenes parciales:

$$n = \alpha + \beta \quad (3)$$

Mientras que la constante de velocidad, generalmente, depende de la temperatura de reacción y cumple la expresión de la ley de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4)$$

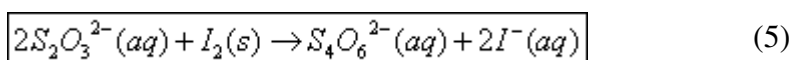
En la expresión (4), A es el factor preexponencial, E_a es la energía de activación de la reacción, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura.

La energía de activación se puede definir como la mínima energía cinética que deben tener las moléculas de los reactivos para que comience la reacción.

La forma de obtener estos parámetros cinéticos se va a realizar midiendo el tiempo que tarda en reaccionar una determinada cantidad de uno de los reactivos. Esta medida se puede hacer ayudándose de un sistema que facilite la operación.

Este sistema que se va a utilizar es una nueva reacción química que se va a realizar al mismo tiempo que se producirá la reacción de estudio.

Esta reacción química es la siguiente:



Es una reacción mucho más rápida que la reacción (1), por lo que según se va formando I_2 en esa reacción, se irá consumiendo en esta reacción. El sistema formado por estas dos reacciones, se llama reloj químico, o reacción reloj.

Para conseguir medir el tiempo de reacción de la reacción (1) se añade un indicador de almidón que formará un complejo coloreado (azul oscuro) con el I_2 .

Para que se lleve a cabo satisfactoriamente debe de existir una menor concentración de iones tiosulfato que de iones persulfato, para que al concluir la reacción (5) se pueda medir el tiempo de la reacción (1). Es decir, se van a producir las dos reacciones al mismo tiempo, pero el indicador vira cuando haya terminado la reacción (5).

Si no hubiera esta reacción, el indicador viraría tan rápido que no sería posible determinar el tiempo de reacción.

Por lo tanto, la relación entre iones persulfato e iones tiosulfato deberá mantenerse constante en todos los ensayos para así conseguir que reaccione la misma cantidad de persulfato en todos ellos. Según la estequiometría de la reacción se conoce que en el instante final, el número de moles consumidos de persulfato es igual a la mitad del número de moles iniciales de tiosulfato.

A lo largo de la reacción se mantiene constante la concentración de yoduro, ya que según se destruye en la reacción (1), se forma en la reacción (5).

Una característica que se debe mantener constante en todas las reacciones iónicas para que sean reproducibles es la fuerza iónica. La fuerza iónica es una función de las concentraciones de todos los iones presentes en una disolución. Para mantener constante esta propiedad se puede añadir una sal inerte que no participe en la reacción. Todas las reacciones que se realicen deberán hacerse con la misma fuerza iónica para mantener los coeficientes de actividad de los reactivos constantes y así conseguir que no varíe la velocidad de reacción de un ensayo a otro. En esta práctica se va a utilizar una sal de sulfato para esta función.

A continuación se va a realizar una presentación de los cálculos teóricos para determinar las propiedades cinéticas que deseamos obtener.

A partir de la ecuación de velocidad de la reacción se puede encontrar una expresión sencilla para determinar el valor del orden parcial de reacción respecto al ioduro.

$$\boxed{v = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k[I^-]_0^{\alpha} [S_2O_8^{2-}]^{\alpha}} \quad (6)$$

$$\boxed{-\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]^{\alpha}} = k[I^-]_0^{\alpha} dt} \quad (7)$$

Se integra esta ecuación entre el tiempo inicial de reacción que es 0 y el tiempo final de reacción que es t_f .

$$\boxed{-\int_0^{t_f} \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]^{\alpha}} = k[I^-]_0^{\alpha} \int_0^{t_f} dt = \int_{[S_2O_8^{2-}]_0}^{[S_2O_8^{2-}]_{t_f}} \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]^{\alpha}}} \quad (8)$$

La última integral de esta expresión se puede variar teniendo en cuenta que en el tiempo inicial la concentración de persulfato es la inicial, mientras que en el tiempo final, la concentración de persulfato es la final.

$$\boxed{\int_{[S_2O_8^{2-}]_{t_f}}^{[S_2O_8^{2-}]_0} \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]^{\alpha}} = \left[\frac{[S_2O_8^{2-}]^{1-\alpha}}{1-\alpha} \right]_{[S_2O_8^{2-}]_{t_f}}^{[S_2O_8^{2-}]_0}} \quad (9)$$

$$\boxed{g = \frac{[PS]_0^{1-\alpha} - [PS]_{t_f}^{1-\alpha}}{1-\alpha}} \quad (10)$$

Por lo tanto uniendo las últimas expresiones se obtiene que:

$$\boxed{k[I^-]_0^{\alpha} t_f = g([S_2O_8^{2-}]_0, [S_2O_8^{2-}]_{t_f}, \alpha)} \quad (11)$$

Se obtiene una variable g que depende de la concentración inicial de persulfato, de la concentración final de persulfato y del orden parcial de reacción respecto del persulfato.

Si realizamos una serie de reacciones en las que estos parámetros sean constantes, entonces se obtiene que g se convierte en una constante. Esto se puede conseguir ya que la concentración inicial de persulfato se puede elegir en el método (como se verá más adelante), el orden de reacción no varía, y la concentración final de persulfato se mantiene constante siempre que utilicemos la misma concentración inicial de tiosulfato según:

$$\boxed{[S_2O_8^{2-}]_f = [S_2O_8^{2-}]_0 - [S_2O_8^{2-}]_{cons.}} \quad (12)$$

$$\boxed{[S_2O_8^{2-}]_{cons.} = \frac{[S_2O_3^{2-}]_0}{2} \equiv cte} \quad (13)$$

Finalmente, se llega a una ecuación en la que tomando logaritmos y ordenándola es la siguiente:

$$\boxed{\log t_f = \log \frac{g}{k} - \beta \log [I^-]_0} \quad (14)$$

De esta ecuación (14) se puede determinar que midiendo el tiempo de reacción de una serie de reacciones en las que se mantiene constante la temperatura (para que no varíe la k), la g es constante como se ha explicado, y se varía la concentración inicial de yoduro se puede obtener el orden parcial de reacción respecto al yoduro β , realizando un simple ajuste lineal de la ecuación (14).

Los siguientes ensayos se realizan con una concentración inicial de yoduro constante pero se varía la concentraciones iniciales de persulfato y de tiosulfato (ver el siguiente apartado). Se buscará una expresión que nos facilite la determinación del orden parcial de reacción respecto al persulfato.

Para ello partimos de la ecuación de velocidad de la reacción:

$$\boxed{v = k[S_2O_8^{2-}]^\alpha [I^-]^\beta = k'[S_2O_8^{2-}]^\alpha = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}} \quad (15)$$

donde k' es la constante aparente de velocidad de la reacción.

Tomando integrales de esta expresión:

$$\int_{t_f}^0 \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]^\alpha} = \int_0^{t_f} k' dt \quad (16)$$

$$\int_{t_f}^0 \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]^\alpha} = k' t_f \quad (17)$$

Esta integral se puede integrar de dos formas, tomando valores para $\alpha = 1$ ó $\alpha \neq 1$. En este caso se van a tomar valores de $\alpha \neq 1$. En el apéndice 4 se realiza como ejercicio la integración tomando valores para $\alpha = 1$.

Se obtiene una ecuación en la que se representan el tiempo de reacción, la constante aparente de velocidad, las concentraciones inicial y final de persulfato y el orden parcial respecto a este reactivo.

$$k' t_f = \left[\frac{[S_2O_8^{2-}]^{1-\alpha}}{1-\alpha} \right]_{t_f}^0 = \frac{[S_2O_8^{2-}]_0^{1-\alpha} - [S_2O_8^{2-}]_{t_f}^{1-\alpha}}{1-\alpha} \quad (18)$$

Considerando una nueva constante que viene determinada por f y es la relación entre la concentración de persulfato que se consume y la concentración inicial de persulfato. Esto es constante ya que aunque se varía la concentración inicial de persulfato también varía la concentración consumida en la reacción hasta el viraje del indicador, pero el cociente entre ellas se mantiene constante para cada ensayo de esta parte.

$$f = \frac{[S_2O_8^{2-}]_0 - [S_2O_8^{2-}]_{t_f}}{[S_2O_8^{2-}]_0} \quad (19)$$

Tomando logaritmos de la expresión (18) y añadiendo la constante f se tiene una ecuación que sirve para determinar el orden de reacción α realizando un ajuste lineal del logaritmo del tiempo de reacción frente al logaritmo de la concentración inicial de persulfato.

$$\log t_f = \log \frac{1 - (1-f)^{1-\alpha}}{(1-\alpha)k'} + (1-\alpha) \log [PS]_0 \quad (20)$$

Obteniendo la ordenada en el origen de este ajuste y haciendo unos simples cálculos se determina el valor de la constante aparente de velocidad y a su vez el valor de la constante de velocidad de la reacción según la ecuación:

$$k = \frac{k'}{[I^-]_0^\beta} \quad (21)$$

Por último, buscamos una expresión que nos proporcione los valores de la energía de activación y del factor preexponencial de Arrhenius. Para ello se realizarán una serie de reacciones con la misma concentración inicial de reactivos pero con distinta temperatura y se medirá el tiempo de reacción. Para hallar la expresión se parte de la ecuación (10) y de la ecuación de Arrhenius (4), con lo que se obtiene una ecuación que relaciona el tiempo de reacción y la ley de Arrhenius:

$$Ae^{-\frac{E_a}{RT}} [I^-]_0^\beta t_f = g \quad (22)$$

Tomando logaritmos en esta ecuación se haya la siguiente expresión:

$$\log t_f = \log \frac{g}{A [I^-]_0^\beta} + \frac{E_a}{R} \log e \left(\frac{1}{T} \right) \quad (23)$$

Haciendo un ajuste lineal del logaritmo del tiempo de reacción frente a la inversa de la temperatura se determinan con simples cálculos los valores de la energía de activación y el factor preexponencial. Si este ajuste lineal es bueno, es debido a que la constante de velocidad de reacción sigue la ley de Arrhenius y es aplicable en esta reacción.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se han preparado las disoluciones acuosas siguientes para llevar a cabo los experimentos: 0.05M de K₂S₂O₈, 0.5M de KI, 0.5M de KCl, 0.05M de K₂SO₄ y 0.05M de Na₂S₂O₃. Fueron preparadas con la cantidad^A suficiente del sólido puro comercial excepto en el caso de la disolución de tiosulfato en la que se ha utilizado Na₂S₂O₃·5H₂O. También se ha utilizado como indicador una disolución de almidón ya preparada.

Se ha realizado una primera reacción de prueba para observar su comportamiento, así como el viraje del indicador y obtener algunos datos simples como los moles que reaccionan, la fuerza iónica de la disolución, etc.^B

A Los cálculos de la preparación de disoluciones se encuentran en el apéndice 1.

B En el apéndice 2 se encuentran todos los datos obtenidos en esta primera reacción y así como los cálculos que se han

Para esta reacción se han usado dos disoluciones que estaban formadas, una por 20 ml de KI y 5 ml de Na₂S₂O₃; y la otra disolución preparada con 20 ml de K₂S₂O₈ y 0.5 ml del indicador de almidón. Estas disoluciones se han llevado a un baño de agua calentado mediante un termostato a una temperatura estable de 24,6 °C, medida en las disoluciones con un termómetro de mercurio simple. Se ha realizado la reacción mezclando las dos disoluciones sin extraerlas del baño. Se ha tomado el tiempo hasta que la disolución de la mezcla reactiva tornara a un color pardo, señal de que ha terminado la reacción (5)^C. Durante este tiempo se mantuvo la agitación manual de la disolución.

Para determinar el orden parcial de reacción respecto al ioduro se han realizado varios ensayos de la reacción. Se ha cambiado la concentración inicial del ioduro en cada uno de los ensayos. Para la realización de estos ensayos se han preparado dos disoluciones, una disolución invariable para cada uno de los ensayos compuesta por 20 ml de K₂S₂O₈ y 0.5 ml del indicador de almidón, mientras que la otra disolución se ha preparado añadiendo 5 ml de Na₂S₂O₃ en cada uno de los ensayos, y una cantidad variable de las disoluciones de KI y KCl que vienen detalladas en esta tabla:

ensayo 1	20 ml KI	0 ml KCl
ensayo 2	18 ml KI	2 ml KCl
ensayo 3	16 ml KI	4 ml KCl
ensayo 4	14 ml KI	6 ml KCl
ensayo 5	12 ml KI	8 ml KCl
ensayo 6	10 ml KI	10 ml KCl
ensayo 7	8 ml KI	12 ml KCl

El procedimiento para llevar a cabo la reacción se ha hecho idéntico a la primera reacción de prueba. Se ha realizado la reacción a una temperatura de 24,6 °C, controlándose ésta mediante un termómetro de mercurio y utilizando también el baño de agua con termostato utilizado en la reacción de prueba. Se han medido los tiempos de reacción para cada uno de los ensayos realizados mediante un cronómetro digital.

efectuado para obtenerlos.

C Esta reacción se encuentra en la página 2.

A continuación se ha efectuado una nueva serie de ensayos con objeto de determinar el valor del orden de reacción respecto al persulfato y la constante de velocidad de la reacción estudiada. Para la realización de estos ensayos se han preparado varias disoluciones que vienen expuestas en la tabla siguiente:

	Disolución 1	Disolución 2
ensayo 1	5 ml Na ₂ S ₂ O ₃	20 ml K ₂ S ₂ O ₈
ensayo 2	4.5 ml Na ₂ S ₂ O ₃ + 0.5 ml K ₂ SO ₄	18 ml K ₂ S ₂ O ₈ + 2 ml K ₂ SO ₄
ensayo 3	4 ml Na ₂ S ₂ O ₃ + 1 ml K ₂ SO ₄	16 ml K ₂ S ₂ O ₈ + 4 ml K ₂ SO ₄
ensayo 4	3.5 ml Na ₂ S ₂ O ₃ + 1.5 ml K ₂ SO ₄	14 ml K ₂ S ₂ O ₈ + 6 ml K ₂ SO ₄
ensayo 5	3 ml Na ₂ S ₂ O ₃ + 2 ml K ₂ SO ₄	12 ml K ₂ S ₂ O ₈ + 8 ml K ₂ SO ₄
ensayo 6	2.5 ml Na ₂ S ₂ O ₃ + 2.5 ml K ₂ SO ₄	10 ml K ₂ S ₂ O ₈ + 10 ml K ₂ SO ₄
ensayo 7	2 ml Na ₂ S ₂ O ₃ + 3 ml K ₂ SO ₄	8 ml K ₂ S ₂ O ₈ + 12 ml K ₂ SO ₄

Además de estas cantidades variables para todos los ensayos se ha añadido 20 ml de KI a la disolución 1, y unos 0.5 ml del indicador de almidón a la disolución 2. En esta serie de ensayos se han variado las cantidades de tiosulfato para mantener una relación constante entre la cantidad de persulfato y la cantidad de tiosulfato para todos los ensayos. La cantidad de sulfato que se añade sirve para mantener constante la fuerza iónica en la mezcla de reacción.

Se han medido los tiempos de reacción para cada ensayo. Esta serie de reacciones se han llevado a cabo a una temperatura de 24.7 °C.

En último lugar se han efectuado una nueva serie de ensayos pero manteniendo la misma cantidad de reactivos en todos los ensayos y la misma que en la primera reacción de prueba que se efectuó, es decir, por una parte una disolución preparada con 20 ml de KI y 5 ml de tiosulfato, mientras que otra disolución preparada con 20 ml de persulfato y 0.5 ml del indicador de almidón. Estas cantidades se mantienen invariables para todos los ensayos..

Estos ensayos se han llevado a cabo aumentando la temperatura en cada uno de ellos para poder determinar la energía de activación de la reacción y el factor preexponencial de Arrhenius. Las temperaturas utilizadas para realizar los ensayos vienen determinadas en esta tabla, con una variación aproximada entre ensayo de unos 4 °C:

	Temperatura (°C)
ensayo 1	24.7
ensayo 2	28.7
ensayo 3	32.6
ensayo 4	36.6
ensayo 5	40.3
ensayo 6	44.6
ensayo 7	48.3

Estas temperaturas se consiguen controlándolas mediante el baño de agua y el termostato. Resulta útil realizar estos ensayos de menor a mayor temperatura.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La primera reacción que se realizó de prueba para ver el comportamiento de la reacción llevó un tiempo de 124 s hasta el viraje del indicador, que se pudo observar perfectamente.

La nueva serie de ensayos que se hizo a continuación para determinar el orden de reacción respecto al yoduro (β) se recogen en la siguiente tabla:

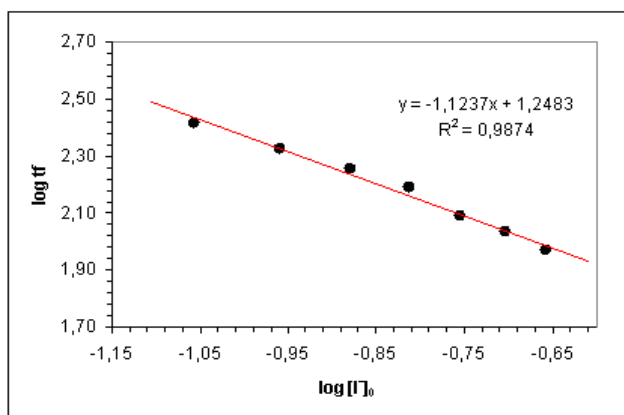
	t_f (s)	n_0 (I) (moles)	$[I]_0$ (moles/l)	$\log t_f$	$\log [I]_0$
ensayo 1	93	1×10^{-2}	0.220	1.968	-0.658
ensayo 2	109	9×10^{-3}	0.198	2.037	-0.704
ensayo 3	123	8×10^{-3}	0.176	2.090	-0.755
ensayo 4	155	7×10^{-3}	0.154	2.190	-0.813
ensayo 5	180	6×10^{-3}	0.132	2.255	-0.880
ensayo 6	212	5×10^{-3}	0.110	2.326	-0.959
ensayo 7	260	4×10^{-3}	0.088	2.415	-1.056

Tabla 1. Datos recogidos para cada uno de los ensayos de reacción.

En esta tabla se puede observar como, a una temperatura constante, la velocidad de reacción aumenta según va aumentando la concentración inicial de ioduro con la que se lleva a cabo la reacción. Con estos datos para determinar el orden de reacción β se realizó un ajuste lineal cuadrático del logaritmo del tiempo de reacción frente al logaritmo de la concentración inicial de ioduro, como se determinó en el apartado introductorio de este artículo.^D

Según la ecuación (12) se determinó el orden de reacción que dio un resultado de $\beta=1.1(1)$ ^E

Se puede observar gráficamente el ajuste lineal de la ecuación (12) mediante el cual se calculó el orden de reacción:



Gráfica 1. Ajuste lineal del logaritmo del tiempo de reacción frente al logaritmo de la concentración inicial de ioduro.

El resultado de β obtenido se acerca al apuntado en la bibliografía. Porque aunque no es exactamente igual, no se puede decir que los resultados sean estadísticamente diferentes.

De todas maneras el error que existe en la determinación del orden de reacción es bastante elevado, en torno al 10%. Esta desviación puede deberse a varias razones entre las que se encuentran:

- Posibles errores en la toma de tiempos de reacción, ya que el tiempo se tomó al comenzar a mezclar las disoluciones reactivas, y tardan un tiempo en estar en contacto total y homogeneizadas. Por otro lado, hay un error en la toma del tiempo final porque el indicador vira antes de parar el cronómetro.
- Pequeñas variaciones en los volúmenes de las disoluciones de los reactivos. Aunque se procuró trabajar con sumo cuidado, siempre es posible, que existan errores en las medidas de los volúmenes, ya sea por error del operador e incluso, por haber utilizado material volumétrico poco preciso.

D Comprobar en la página 3.

E El error calculado de esta propiedad se encuentra en el apéndice 3.

- También ha podido ser debido a pequeñas variaciones en la temperatura de los ensayos de reacción. Aunque se intentó realizar todas las reacciones a la misma temperatura, siempre puede haber alguna variación entre ensayos, ya que no se trabajó con un baño de agua que tuviera la temperatura muy estable y constante.

Todas estas causas pueden haber inducido a generar ese error en la determinación del orden de reacción respecto al ioduro. Se podrían subsanar o minimizar este error si se utilizara un material volumétrico más preciso, se tuviera un mayor control sobre la temperatura o utilizando un método más automatizado para medir el tiempo de reacción y una mejora en la mezcla de reaccionantes que tomara menor tiempo.

También se realizó un conjunto de ensayos para determinar el orden parcial de reacción respecto al persulfato. Estos ensayos se realizaron variando la concentración de persulfato, de tiosulfato y de sulfato. Se puede ver un detalle en esta tabla:

	t_r (s)	n_0 (PS) (moles)	n_0 (TS) (moles)	$[PS]_0$ (moles/l)	$[TS]_0$ (moles/l)	$\log [PS]_0$	$\log t_r$
ensayo 1	75	1×10^{-3}	2.5×10^{-4}	0.022	5.5×10^{-3}	-1.658	1.875
ensayo 2	72	9×10^{-4}	2.25×10^{-4}	0.200	4.9×10^{-3}	-1.704	1.857
ensayo 3	75	8×10^{-4}	2×10^{-4}	0.018	4.4×10^{-3}	-1.755	1.875
ensayo 4	77	7×10^{-4}	1.75×10^{-4}	0.015	3.8×10^{-3}	-1.813	1.886
ensayo 5	80	6×10^{-4}	1.5×10^{-4}	0.013	3.3×10^{-3}	-1.880	1.903
ensayo 6	75	5×10^{-4}	1.25×10^{-4}	0.011	2.7×10^{-3}	-1.959	1.875
ensayo 7	75	4×10^{-4}	1×10^{-4}	0.009	2.2×10^{-3}	-1.056	1.875

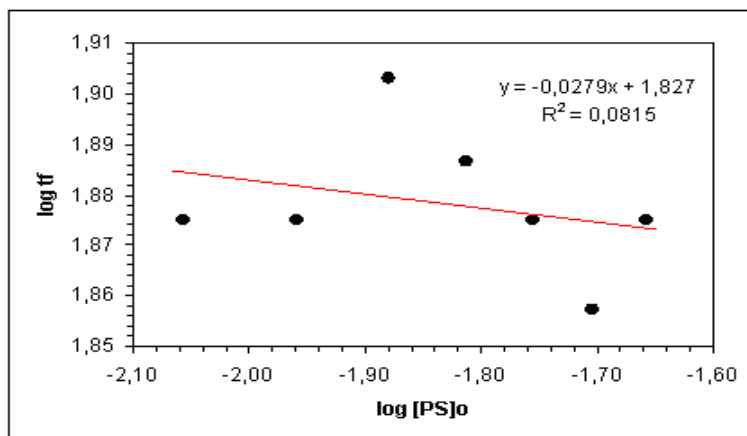
Tabla 2^F. Datos para la serie de reacciones realizadas para hallar el orden de reacción α .

Como se puede observar en la tabla, el tiempo de reacción se mantiene prácticamente constante, con pequeñas variaciones. Esto es debido a que aunque disminuye la concentración de persulfato y la reacción debería ser más lenta, también lo hace la concentración de tiosulfato, con lo que la relación entre sus concentraciones se mantiene constante, y el tiempo deberá ser constante.

F Los símbolos PS y TS son respectivamente persulfato y tiosulfato.

Con los datos de la tabla y según la ecuación (20) se representó el logaritmo del tiempo de reacción frente al logaritmo de la concentración inicial de persulfato para obtener el orden de reacción respecto al persulfato. El orden de reacción α determinado fue de 1.0 (1)^G

A continuación se muestra la representación gráfica de la ecuación (20):



Gráfica 2. Representación del logaritmo del tiempo de reacción frente al logaritmo de la concentración inicial de persulfato.

En la gráfica se observa, según su coeficiente de regresión lineal R^2 , que las variables representadas no se correlacionan^H por lo que el ajuste lineal no es bueno, aunque para la determinación del orden de reacción es válido.

Por otro lado, el valor de α se ajusta perfectamente al encontrado en la bibliografía. Aunque el error obtenido está en torno al 10 % y puede ser debido, como se explicó anteriormente, a pequeñas variaciones en la temperatura, en los volúmenes utilizados en las reacciones y en errores en la toma de tiempos con el cronómetro.

Con los datos obtenidos hasta ahora, se pudo calcular el orden global de la reacción (n) según la ecuación (3). El valor obtenido es de 2.1(1)^G. Este valor se acerca bastante al valor obtenido de la bibliografía. Mientras que el error es arrastrado de las determinaciones de los órdenes parciales de reacción.

G El detalle del cálculo de este error se encuentra en el apéndice 3.

H En el apéndice 4 se puede observar una representación similar pero utilizando variables correlacionadas.

Otro valor que se puede determinar con los datos obtenidos hasta ahora es la constante de velocidad de la reacción.

Para ellos se utilizaron la ecuación (21). El valor obtenido fue de $k = 0.0109 (3)^G \text{ l/mol}\cdot\text{s}$

Es un valor que se acerca al encontrado en los trabajos anteriores para esta temperatura.

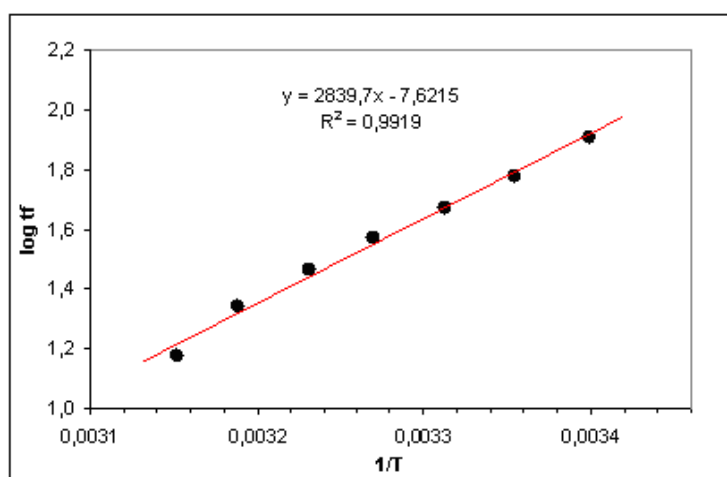
La última serie de reacciones realizadas fueron cambiando la temperatura para calcular el valor de la energía de activación de la reacción y el valor del factor preexponencial de Arrhenius. En la siguiente tabla se recogen una serie de datos importantes para esta serie de ensayos:

	T (K)	t_f (s)	log t_f	1/T
ensayo 1	297.7	81	1.908	3.36×10^{-3}
ensayo 2	301.7	60	1.778	3.31×10^{-3}
ensayo 3	305.6	47	1.672	3.27×10^{-3}
ensayo 4	309.6	37	1.568	3.23×10^{-3}
ensayo 5	313.3	29	1.462	3.19×10^{-3}
ensayo 6	317.6	22	1.342	3.15×10^{-3}
ensayo 7	321.3	15	1.176	3.11×10^{-3}

Tabla 3. Se recoge la temperatura, el tiempo de reacción, el logaritmo del tiempo de reacción y la inversa de la temperatura.

Se puede observar con los datos de la tabla que la velocidad de la reacción aumenta según va aumentando la temperatura.

En la siguiente gráfica se representa el logaritmo del tiempo de reacción frente a la inversa de la temperatura:



Gráfica 3. Ajuste lineal del logaritmo del tiempo de reacción frente a la inversa de la temperatura.

En la gráfica se advierte que el ajuste lineal entre las variables representadas es bueno, por lo que se cumple la ley de Arrhenius y se pudo calcular la energía de activación y el factor preexponencial sin problemas mediante este método.

Se obtiene un valor para la energía de activación de $E_a = 54 \text{ (5)}^J \text{ KJ/mol}$ y para el factor preexponencial de $A = 3.4 \times 10^7$.

Estos valores se acercan a los encontrados en la bibliografía que son respectivamente de 52.3 KJ/mol y de 1.7×10^7 .

También se determinó la constante de velocidad de la reacción para cada una de las temperaturas mediante la ecuación de Arrhenius:

T (K)	297.7	301.7	305.6	309.6	313.3	317.6	321.3
k^K (l/mol·s)	0.0098	0.0132	0.0174	0.0229	0.0295	0.0391	0.0496

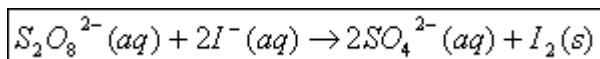
Tabla 4. Constante de velocidad para cada uno de los ensayos últimos.

Se puede observar que la constante de velocidad aumenta según va aumentando la temperatura de la reacción.

No se pudieron contrastar estos datos, con datos de otros trabajos anteriores ya que no se efectuaron a estas mismas temperaturas, pero sin embargo, con unas temperaturas cercanas a las utilizadas en este experimento, se puede deducir que siguen la misma tendencia y los valores son muy cercanos para temperaturas parecidas.

CONCLUSIONES

Mediante medidas de velocidad de reacción obtuvimos los órdenes parciales, el orden global, la constante de velocidad para distintas temperaturas, el factor preexponencial y la energía de activación de la siguiente reacción:



Comprobamos que los órdenes de reacción obtenidos se ajustan correctamente a los valores encontrados para ellos en la bibliografía, siendo el orden global de la reacción de 2, y el orden parcial de 1 para cada reactivo.

J El cálculo de error se efectuó en el apéndice 3.

K Hubo un problema con los errores de las constantes de velocidad que viene explicado en el apéndice 3.

Las constante de velocidad se ajusta muy bien a la ley de Arrhenius como se comprobó que aumenta según aumenta la temperatura.

El factor preexponencial obtenido fue de 3.4×10^7 que está en el mismo orden de magnitud que el presentado en los distintos trabajos de la bibliografía.

La energía de activación obtenida en el trabajo (54 KJ/mol) sólo posee un error aproximado del 3% con respecto al valor que se obtuvo de la bibliografía.

Por lo que mediante un experimento sencillo, pudimos obtener las principales características cinéticas de una reacción iónica con un acierto bastante elevado en los resultados generados.

APÉNDICE 1: Preparación de disoluciones

Se prepararon varias disoluciones para llevar a cabo el experimento. Estas disoluciones se prepararon a partir de sólidos comerciales que existían en el laboratorio. Un detalle de los cálculos para la preparación de estas disoluciones se presenta a continuación:

- Disolución de persulfato de potasio a partir de $K_2S_2O_8$ sólido.

$$500ml \frac{0.05 moles}{1000ml} \frac{270.2 g}{1 mol} = 6.755 g$$

- Disolución de yoduro de potasio a partir de KI sólido.

$$500ml \frac{0.5 moles}{1000ml} \frac{166 g}{1 mol} = 41.5 g$$

- Disolución de cloruro de potasio a partir de KCl sólido.

$$100ml \frac{0.5 mol}{1000ml} \frac{74.6 g}{1 mol} = 3.73 g$$

- Disolución de sulfato de potasio a partir de K_2SO_4 sólido.

$$100ml \frac{0.05 mol}{1000ml} \frac{174.2 g}{1 mol} = 0.871 g$$

- Disolución de tiosulfato de sodio a partir de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ sólido.

$$100ml \frac{0.05 mol}{1000ml} \frac{248 g}{1 mol} = 1.240 g$$

APÉNDICE 2: Cálculo de propiedades de la reacción de prueba

En la práctica se realizó una primera reacción de la cual se calculó varios parámetros:

Se calcularon los moles iniciales de las distintas especies que se encontraban en disolución antes de comenzar la reacción, así como sus concentraciones iniciales:

$$\begin{aligned}n_0(\text{K}^+) &= 0.01 \text{ moles} \\n_0(\text{I}^-) &= 0.01 \text{ moles} \\n_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) &= 1 \times 10^{-3} \text{ moles} \\n_0(\text{Na}^+) &= 5 \times 10^{-4} \text{ moles} \\n_0(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) &= 2.5 \times 10^{-4} \text{ moles}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}C_0(\text{K}^+) &= 0.264 \text{ mol/l} \\C_0(\text{Na}^+) &= 0.011 \text{ mol/l} \\C_0(\text{I}^-) &= 0.220 \text{ mol/l} \\C_0(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) &= 5.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \\C_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) &= 0.022 \text{ mol/l}\end{aligned}$$

También se halló la fuerza iónica en el inicio de reacción:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

$$I_0 = 0.3022 \text{ mol}$$

Se hicieron los mismos cálculos en el momento en que el indicador vira y se termina de seguir la reacción principal:

$$\begin{aligned}n_f(\text{K}^+) &= 0.01 \text{ moles} \\n_f(\text{I}^-) &= 0.01 \text{ moles} \\n_f(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) &= 8.75 \times 10^{-4} \text{ moles} \\n_f(\text{Na}^+) &= 5 \times 10^{-4} \text{ moles} \\n_f(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) &= 0 \text{ moles} \\n_f(\text{SO}_4^{2-}) &= 2.5 \times 10^{-4} \text{ moles} \\n_f(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}) &= 1.25 \times 10^{-4} \text{ moles} \\C_f(\text{K}^+) &= 0.264 \text{ mol/l} \\C_f(\text{Na}^+) &= 0.011 \text{ mol/l} \\C_f(\text{I}^-) &= 0.220 \text{ mol/l} \\C_f(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) &= 0 \text{ mol/l} \\C_f(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) &= 0.019 \text{ mol/l} \\C_f(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}) &= 2.75 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \\C_f(\text{SO}_4^{2-}) &= 5.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}\end{aligned}$$

$$I_f = 0.3022 \text{ mol}$$

Por último, se calculó el porcentaje de persulfato que queda sin reaccionar en el momento en que el indicador cambia de color:

$$\% \text{ S}_2\text{O}_8^{2-} \text{ sin reaccionar} = 100 \times (8.75 \times 10^{-4} \text{ mol} / 0.001 \text{ mol}) = 87.5 \%$$

APÉNDICE 3: Cálculo de errores

Todos los errores que se van a calcular en este informe, se van a realizar mediante el método del error más probable:

$$\Delta m p(y) = \sqrt{\sum \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 (\Delta x_i)^2}$$

En algunas ocasiones se deberá calcular el error de varios parámetros estadísticos de los ajustes lineales donde pueden ser útiles las siguientes ecuaciones:

$$S_y^2 = \frac{\sum_i [y_i - (a + bx_i)]^2}{n - 2}$$

$$S_a^2 = \frac{S_y^2 \sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$

$$S_b^2 = \frac{S_y^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$

Estas ecuaciones dan el valor del error del error típico de y (S_y), el error en la pendiente de la recta de regresión (S_b) y el error en la ordenada en el origen (S_a).

El error en el orden parcial de reacción respecto del ioduro se puede calcular utilizando los errores de la recta de regresión que se hizo para la ecuación (14).

El error vendrá determinado por $\Delta_b = t_p \cdot S_b$, donde t_p es el valor de la t de Student que marca un intervalo de confianza para los cálculos. Se va a utilizar en todos los cálculos un intervalo de confianza del 95%.

En el cálculo de este error se tiene que el número de grados de libertad es 5.

Los resultados fueron:

$$S_y^2 = 3.926 \times 10^{-4}$$

$$S_b = 0.0568$$

$$\Delta_b = 2.57 \times 0.0568 \cong 0.1$$

El error en el orden parcial de reacción respecto al persulfato se cálculo de manera similar al error en β , a partir de los errores de la recta de regresión para la ecuación (20).

Los resultados fueron los siguientes:

$$S_y^2 = 2.136 \times 10^{-4}$$

$$S_\alpha = 0.04945$$

$$\Delta_\alpha = 2.57 \times 0.04945 \cong 0.1$$

Para hallar el error del orden global de la reacción se realizó esta vez mediante el método del error más probable tomando derivadas y a partir de los errores de los órdenes parciales de reacción:

$$\Delta n = \sqrt{\left(\frac{\partial n}{\partial \alpha} \right)^2 (\Delta \alpha)^2 + \left(\frac{\partial n}{\partial \beta} \right)^2 (\Delta \beta)^2}$$

Las derivadas parciales de este cálculo son la unidad por lo que finalmente para hallar el error más probable del orden global de reacción se debe utilizar la siguiente ecuación:

$$\Delta n = \sqrt{(\Delta \alpha)^2 + (\Delta \beta)^2}$$

Es un simple cálculo que da como resultado $\Delta n \approx 0.1$.

El error en el primer cálculo de la constante de velocidad se puede obtener de la misma manera con la siguiente ecuación:

$$\Delta k = \sqrt{\left(\frac{\partial k}{\partial k'}\right)^2 (\Delta k')^2 + \left(\frac{\partial k}{\partial [I^-]}\right)^2 (\Delta [I^-])^2 + \left(\frac{\partial k}{\partial \beta}\right)^2 (\Delta \beta)^2}$$

De esta ecuación se debe calcular las derivadas parciales, y el error en la concentración de la concentración de yoduro y en la constante aparente de la reacción. El error en el orden parcial β ya está calculado anteriormente.

Las derivadas parciales se calculan a partir de la ecuación (21) y son las siguientes:

$$\left(\frac{\partial k}{\partial k'}\right) = \frac{1}{[I^-]^\beta}$$

$$\left(\frac{\partial k}{\partial [I^-]}\right) = \frac{k' \beta [I^-]^{\beta-1}}{([I^-]^\beta)^4}$$

$$\left(\frac{\partial k}{\partial \beta}\right) = \frac{-k' \ln [I^-]}{[I^-]^\beta}$$

El resultado de estas derivadas son respectivamente de 5.288, 1.4791, 0.0160.

Para hallar el valor del error de la constante aparente de la reacción, se utiliza la ordenada en el origen de la recta de regresión para la ecuación (20). Para calcular su error más probable se utiliza la siguiente ecuación, donde el valor de a es la ordenada en el origen de la recta de regresión:

$$\Delta k' = \sqrt{\left(\frac{\partial k'}{\partial \alpha}\right)^2 (\Delta \alpha)^2 + \left(\frac{\partial k'}{\partial a}\right)^2 (\Delta a)^2}$$

Se hallan las derivadas parciales que son las siguientes:

$$\left(\frac{\partial k'}{\partial \alpha}\right) = \frac{[(1-f)^{1-\alpha} \cdot \ln(1-f) \cdot (1-\alpha) \cdot 10^{a\alpha}] - [(1-(1-f)^{1-\alpha}) \cdot (-10^{a\alpha})]}{[(1-\alpha)10^{a\alpha}]^2}$$

$$\left(\frac{\partial k'}{\partial a}\right) = \frac{(1-(1-f)^{1-\alpha}) \cdot (-\ln 10)}{(1-\alpha)10^{a\alpha}}$$

Su valor es respectivamente, 1.668×10^{-4} y 4.5868×10^{-3} .

El valor del error en α estaba calculado y se realiza el cálculo para el error de la ordenada en el origen según la recta de regresión.

Se tiene que este error da como resultado $\Delta a = 4.988 \times 10^{-3}$.

Finalmente, se puede calcular el error de la constante aparente de la reacción al aplicar la ecuación anterior y da como resultado 2.568×10^{-5} .

Ahora se calcula el error en la concentración de ioduro según la ecuación:

$$\Delta[I^-] = \sqrt{\left(\frac{\partial C}{\partial m}\right)^2 (\Delta m)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial V}\right)^2 (\Delta V)^2}$$

De esta ecuación hay que calcular las derivadas parciales que son las siguientes:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial m}\right) = \frac{1}{MV}$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial V}\right) = \frac{m}{MV^2}$$

Son cálculos triviales que dan como resultado, 0.3940 y 11, respectivamente.

Los errores en la masa y en el volumen son errores directos, que vienen determinados por el material que se ha utilizado, en este caso es de 0.001 g el error en la masa, y de 5×10^{-5} l el error en el volumen. Por lo tanto, se puede calcular el error final en la concentración que dio 6.765×10^{-4} .

Con todos estos datos se puede calcular el error que interesa, que es el error en la constante cinética de la reacción, k. Su error es de, aproximadamente, 0.002 l/mol·s.

Para calcular el error en la energía de activación se tiene en cuenta la ecuación (23), y se calcula mediante el método del error más probable:

$$\Delta E_a = \sqrt{\left(\frac{\partial E_a}{\partial b}\right)^2 (\Delta b)^2}$$

En esta ecuación b es la pendiente de la recta de regresión del ajuste lineal hecho para esa ecuación (23).

La derivada parcial de la energía de activación respecto de la pendiente de la recta es la siguiente:

$$\left(\frac{\partial E_a}{\partial b}\right) = \frac{R}{\log e}$$

Ésta se calcula trivialmente realizando un simple cálculo, donde R es la constante de los gases.

Se calcula el error de la pendiente estadísticamente para un intervalo de confianza del 95 % y 5 grados de libertad.

El resultado da $\Delta b = 294.5$ y con él se puede calcular, finalmente, el error más probable de la energía de activación que es de 5.6 KJ/mol.

Por último, hubo un problema en el cálculo de errores para las constantes de velocidad que cambiaban con la temperatura. Se calculó mediante el método del error más probable, a partir de esta ecuación:

$$\Delta k = \sqrt{\left(\frac{\partial k}{\partial E_a}\right)^2 (\Delta E_a)^2 + \left(\frac{\partial k}{\partial T}\right)^2 (\Delta T)^2}$$

Se hallaron las derivadas parciales que hay en esa ecuación que fueron:

$$\left(\frac{\partial k}{\partial T}\right) = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \left(\frac{-E_a}{RT^2}\right)$$

$$\left(\frac{\partial k}{\partial E_a}\right) = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \left(\frac{-1}{RT}\right)$$

Tomando valores del error de temperatura de 0.05 K, determinado por el termómetro utilizado y haciendo cálculos para la temperatura inicial de 297.7 K, dio como resultado un error de 0.0199 l/mol·s.

Este resultado es erróneo ya que es de un orden de magnitud mayor que el resultado obtenido en el experimento, por lo que no se consideró oportuno introducirlo en los apartados principales del informe.

Los demás cálculos, para diferentes temperaturas también estaban afectados por ese error que no se interpreta donde puede haber ocurrido.

APÉNDICE 4: Otros

En este apéndice se abordan distintos cálculos que no tienen cabida en los apéndices anteriores.

En el apartado de introducción se había explicado que la integral (17) se podía hacer de dos maneras, una tomando $\alpha = 1$ y la otra, tomando $\alpha = 1$. En ese momento se decidió calcularla para $\alpha = 1$.

Ahora se va a calcular esa integral para $\alpha = 1$ y llegar a una posible ecuación que relacione las variables que interesa.

$$\int_{t_f}^0 \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]^\alpha} = k' t_f$$

tomando $\alpha = 1$, se tiene que:

$$\ln[S_2O_8^{2-}]_0 = \ln[S_2O_8^{2-}]_{t_f} + k' t_f$$

Realizando una representación del logaritmo neperiano de la concentración inicial de persulfato frente al tiempo de reacción se podría calcular la constante aparente de velocidad y con ésta la constante de velocidad de la reacción, pero no el dato que se buscaba determinar en ese apartado que era el orden parcial de reacción respecto del persulfato.

Por otro lado, en el apartado de resultados se dejó pendiente una modificación de la expresión (20) de manera que se obtengan dos variables a representar que estén correlacionadas.

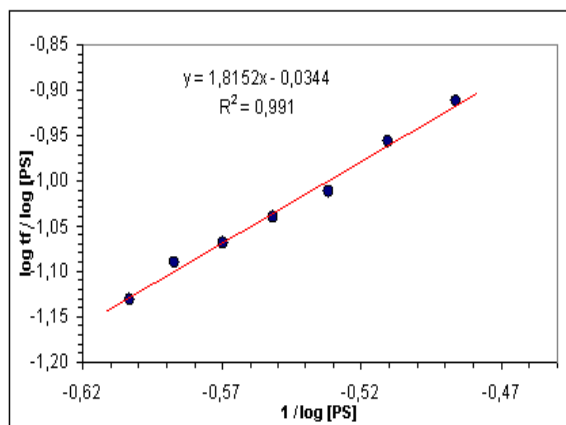
La ecuación (20) se divide por el logaritmo de la concentración inicial de persulfato de manera que se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{\log t_f}{\log[S_2O_8^{2-}]_0} = (1 - \alpha) + \log \frac{1 - (1 - f)^{1-\alpha}}{(1 - \alpha)k'} \frac{1}{\log[S_2O_8^{2-}]_0}$$

También se realizó una representación de estas variables que se pueden ver a continuación, donde una tabla recoge los datos para las variables y en el gráfico se puede ver un ajuste lineal de esa ecuación.

	$\log t_f / \log [PS]_0$	$1 / \log [PS]_0$
ensayo 1	-1.131	-0.603
ensayo 2	-1.090	-0.587
ensayo 3	-1.068	-0.570
ensayo 4	-1.041	-0.552
ensayo 5	-1.012	-0.532
ensayo 6	-0.957	-0.510
ensayo 7	-0.912	-0.486

Tabla 4. Datos para estas variables correlacionadas.



Gráfica 5. Ajuste lineal de las nuevas variables correlacionadas.

De esta manera también se podría calcular el valor del orden parcial de reacción respecto del persulfato, que era el dato que se buscaba determinar.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Atkins P. N., Fisicoquímica, 3ª ed., Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington, 1991.
- (2) Cartwright H., Kinetics of the persulfate-iodide clock reaction, Oxford University, <http://ptcl.chem.ox.ac.uk/~hmc/tlab/experiments/502.html>.
- (3) Gormley P., Determination of a rate law, Science Teachers' Resource Center, <http://chem.lapeer.org/Chem2Docs/Rate.Eq.html>.
- (4) Horta Zubiaga A., Esteban Santos S., Navarro Delgado R., Cornago Ramírez P., Barthelemy González C., Técnicas experimentales de Química, UNED, 1ª ed., Madrid, 1986.
- (5) House D. A., Chemical Reviews, 1962, 62(3), 185-203.
- (6) Indelli A., Bonora P. L., J. Am. Chem. Soc., 1966, 88(5), 924-929.
- (7) Levine I. N., Fisicoquímica, 3ª ed., McGraw-Hill, Madrid, 1991.
- (8) Levy J., Investigating the kinetics of the reaction between iodide ions and peroxodisulphate ions, Other People's Papers, <http://www.oppapers.com/read.php?id=52962>
- (9) Secco F., Celsi S., J. Chem. Soc. A: Inorganic, Physical, Theoretical, 1971, 1092-1096.
- (10) Taylor L., Investigating the rate of reaction between peroxydisulphate ions and iodide ions, York University, 2002, http://www.york.ac.uk/org/seg/salters/chemistry/ResourceSheets/peroxodisulphate_iodide.PDF
- (11) Thompson A., Lainchbury A., Stephens J., Advanced Practical Chemistry Resource Pack, Hodder Education, 1997.
- (12) Yperman J., Guedens W. J., J. Chem. Educ., vol. 83, 641.