

## PRÁCTICA-2

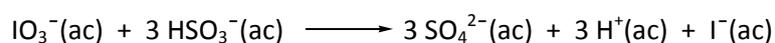
## CINÉTICA QUÍMICA

## DETERMINACIÓN DEL ORDEN DE REACCIÓN Y ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

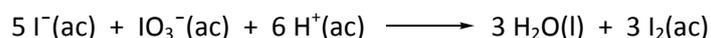
En esta experiencia comprobaremos la influencia de la concentración de los reactivos, de la temperatura, y de la presencia de un catalizador, en la velocidad de una reacción química.

## FUNDAMENTO DE LA PRÁCTICA

La velocidad de una reacción química aumenta con la concentración de los reactivos, con la temperatura y con la presencia de un catalizador. Vamos a comprobar estos efectos sobre la reacción redox entre los iones yodato,  $\text{IO}_3^-$ , y los iones hidrógeno sulfito,  $\text{HSO}_3^-$  en disolución acuosa. La reacción ajustada es:



Para observar el final de la reacción, se pone un **exceso de yodato** y se añade un poco de almidón. Así, cuando se agotan los iones hidrógeno sulfito, tiene lugar la reacción redox siguiente:



El yodo,  $\text{I}_2$ , liberado en este proceso produce inmediatamente con el almidón un intenso color azul, que indicará el final de la reacción principal.

## MATERIAL Y REACTIVOS

Material	Reactivos
1 probeta	Yodato de potasio 0,150 M, $\text{KIO}_3(\text{ac})$
4 matraces erlenmeyer de 100 mL	Hidrógeno sulfito de sodio 0,020 M, $\text{NaHSO}_3(\text{ac})$
Pipetas Pasteur (cuentagotas)	Disolución de almidón al 2%
Varilla de vidrio	Nitrato de cobre (II) 0,02 M
1 cronómetro y 1 termómetro	Agua

## MÉTODO EXPERIMENTAL

### 1.- EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN.

#### 1.1.- Experimentos a temperatura ambiente

Realizaremos una serie de ensayos, a temperatura ambiente, trabajando con exceso de ión yodato para observar el final de la reacción. En estas experiencias, modificaremos la cantidad de  $\text{IO}_3^-$  y estudiaremos cómo afecta esta variación al tiempo de reacción.

##### **Experiencia 1** (repetir tres veces):

- Preparar dos matraces erlenmeyer limpios y añadir las siguientes cantidades:

[e1]: 2 mL de una disolución de yodato 0,150 M y, a continuación, 5 mL de agua. Agitar.

[e2]: 2 mL de la disolución de hidrógeno sulfito 0,020 M y 1 mL de la disolución de almidón al 2%. Agitar.

- Medir la temperatura de ambas disoluciones, antes de mezclarlas, y anotar el resultado.

- Verter, rápidamente, la disolución con  $\text{HSO}_3^-$  sobre el erlenmeyer que contiene la disolución de  $\text{IO}_3^-$  y **conectar el cronómetro**. Agitar, con una varilla y observar atentamente la disolución hasta que aparezca el color azul.

- Detener el cronómetro cuando el contenido del matraz se vuelva azul muy oscuro. **Anotar el tiempo de reacción transcurrido.**

- Lavar el material y **repetir, dos veces más, la misma experiencia**. Anotar en cada caso el tiempo de reacción.

##### **Experiencia 2** (repetir tres veces):

En dos matraces erlenmeyer añadir las cantidades que se indican a continuación y repetir, tres veces, la operación anterior:

[e1]: 1,5 mL de una disolución de yodato 0,150 M y, a continuación, 5,5 mL de agua. Agitar.

[e2]: 2 mL de la disolución de hidrógeno sulfito 0,020 M y 1 mL de la disolución de almidón al 2%. Agitar.

**Anotar el tiempo de reacción transcurrido.**

##### **Experiencia 3** (repetir tres veces):

En dos matraces erlenmeyer añadir las cantidades que se indican a continuación y repetir, tres veces, la operación anterior:

[e1]: 1 mL de una disolución de yodato 0,150 M y, a continuación, 6 mL de agua. Agitar.

[e2]: 2 mL de la disolución de hidrógeno sulfito 0,020 M y 1 mL de la disolución de almidón al 2%. Agitar.

**Anotar el tiempo de reacción transcurrido.**

## 2.- EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN.

### **Experiencia 4:**

- Preparar dos matraces erlenmeyer limpios y añadir las siguientes cantidades:  
[e1]: 2 mL de una disolución de yodato 0,150 M y, a continuación, 5 mL de agua. Agitar.  
[e2]: 2 mL de la disolución de hidrógeno sulfito 0,020 M y 1 mL de La disolución de almidón al 2%. Agitar.
- Preparar un baño de hielo picado e introducir los dos erlenmeyer.
- Cuando la temperatura de ambas disoluciones se encuentre entre 5 y 10 °C, anotar la temperatura exacta que marca el termómetro. Verter, rápidamente, la disolución con  $\text{HSO}_3^-$  sobre el erlenmeyer que contiene la disolución de  $\text{IO}_3^-$  y **conectar el cronómetro**.
- Agitar y observar atentamente la disolución hasta que aparezca el color azul. Detener el cronómetro cuando el contenido del matraz se vuelva azul muy oscuro.

## 3.- EFECTO DE LOS CATALIZADORES

### **Experiencia 5:**

Repetir el ensayo de la experiencia 1 mezclando las disoluciones a temperatura ambiente y añadiendo 6 gotas de disolución de nitrato de cobre (II) 0,02 M. Anotar el tiempo de reacción transcurrido en la experiencia.

Número de mesa:

APELLIDOS: \_\_\_\_\_

NOMBRE: \_\_\_\_\_

**1.- Cálculos para determinar las concentraciones.**

Complete la Tabla con los datos de cada experiencia y determine las concentraciones de las disoluciones detallando todos los pasos y especificando las unidades de cada cantidad.

Concentraciones iniciales (mol/L): $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,15 \text{ M}$ ; $[\text{HSO}_3^-]_0 = 0,02 \text{ M}$ ; $[\text{almidón}]_0 = 2\%$							
Volumen tomado de cada disolución (mL)						Concentraciones finales (mol/L)	
Exp.	V( $\text{IO}_3^-$ )	V( $\text{HSO}_3^-$ )	V(agua)	V(almidón)	V <sub>total</sub>	$[\text{IO}_3^-]$	$[\text{HSO}_3^-]$
1							
2							
3							

**2.- EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN.**

A.- Escribir la reacción química ajustada y completar el siguiente cuadro:

Reacción química ajustada:						
Exp.	t <sub>1</sub> (s)	t <sub>2</sub> (s)	t <sub>3</sub> (s)	t <sub>medio</sub> (s)	T (°C)	$v_o = \frac{1}{3} \frac{[\text{HSO}_3^-]}{t} \text{ mol/L.s}$
1						v <sub>1</sub> =
2						v <sub>2</sub> =
3						v <sub>3</sub> =

B.- Haciendo uso de los tiempos de reacción y suponiendo una cinética de la forma  $v = k[IO_3^-]^m[HSO_3^-]^3$ , determinar el orden parcial de reacción para el yodato.

Relación de velocidades	Cálculos para determinar el orden de reacción
$\frac{v_1}{v_2} =$	
$\frac{v_1}{v_3} =$	
<b>Ley cinética y orden global de reacción:</b>	

## 2.- EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN.

A.- Complete el siguiente cuadro con los datos obtenidos en la experiencia 4 y compárelos con los de la prueba 1 realizada previamente.

Exp.	T (°C)	t <sub>1</sub> (s)	t <sub>2</sub> (s)	t <sub>3</sub> (s)	t <sub>medio</sub> (s)	[IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	$v_o = \frac{1}{3} \frac{[HSO_3^-]}{t}$ mol/L.s
4								

B.- Explicar que influencia tiene la temperatura sobre la velocidad de reacción. Razone la respuesta.

**C.- Calcular la energía de activación utilizando los datos cinéticos de las experiencias 1 y 4. Detalle todos los pasos necesarios.**

Ecuación general de Arrhenius	
Ec. que relaciona la $E_a$ con dos temperaturas	
Expresión que relaciona $k_1/k_2$ con los tiempos de reacción	
Cálculos para obtener $E_a$	

### 3.- EFECTO DE LOS CATALIZADORES

**A.- Complete el siguiente cuadro:**

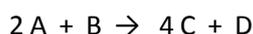
Exp.	Catalizador	$t_1$ (s)	$t_2$ (s)	$t_3$ (s)	$t_{\text{medio}}$ (s)	$[\text{IO}_3^-]$	$[\text{HSO}_3^-]$	$v_o = \frac{1}{3} \frac{[\text{HSO}_3^-]}{t}$ mol/L.s
5								

**B.- Explicar qué influencia ejerce el ión cobre (II) sobre la velocidad de reacción de los ensayos realizados.**

## FUNDAMENTO TEÓRICO

La velocidad de una reacción química se expresa en términos de la desaparición de los reactivos y de la aparición de los productos. Toda reacción química surge del número de choques eficaces entre las partículas (moléculas, iones,..) de las sustancias reaccionantes. Este número es proporcional a la cantidad de partículas que se encuentran en disolución (concentración).

Para una reacción del tipo:



La velocidad media de la reacción se puede expresar como:

$$\text{Velocidad de la reacción} = \frac{\Delta[D]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \left( \frac{\Delta[C]}{\Delta t} \right) = -\frac{1}{2} \left( \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \right) = -\frac{\Delta B}{\Delta t}$$

El signo negativo está presente porque los reactivos A y B se consumen durante la reacción y **la velocidad es siempre una cantidad positiva**. Si en la reacción anterior la concentración de B es muy alta respecto a la de A, podemos considerar que la [B] permanece prácticamente constante durante toda la reacción y, la velocidad dependerá de la variación de la concentración de A respecto del tiempo.

El estudio de la variación de las concentraciones en función del tiempo en una reacción permite deducir una expresión matemática que relaciona la velocidad de la reacción con las concentraciones de los reactivos. A esta expresión se le llama **ley diferencial de velocidad**. Para la reacción anterior vendría dada por:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^m [B]^n$$

En la que  $k$  es una constante característica de cada reacción y los exponentes  $m$  y  $n$  son coeficientes numéricos. A  $m$  y  $n$  se les llama **orden de la reacción** con respecto a A y B, respectivamente, y a  $k$  **constante específica de velocidad**. La suma de los exponentes da el orden general de la reacción. El valor de los exponentes  $m$  y  $n$  se determina de manera experimental y, en ningún caso, se puede deducir de los coeficientes estequiométricos.

Por otra parte, un cambio en la temperatura de la reacción se traduce en un incremento de la velocidad de sus partículas, de su energía cinética, de los choques eficaces y, en consecuencia, de la velocidad de reacción. En general, la velocidad de una reacción se duplica por cada 10 °C de aumento de temperatura. En 1988, el químico sueco Svante Arrhenius observó que, para casi todas las reacciones, el aumento de la velocidad con la temperatura obedece a la siguiente expresión:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

Esta ecuación se conoce como la ecuación de Arrhenius donde  $k$  es la constante de velocidad,  $R$  la constante de los gases (8,314 J/mol·K) y  $T$  la temperatura absoluta. El término  $E_a$  es la energía de activación que es la energía mínima que han de tener las moléculas en colisión para que la reacción tenga lugar. El valor de  $E_a$  es característico de cada reacción particular. El término  $A$  es una constante denominada factor de frecuencia y

está relacionado con la frecuencia de las colisiones y la probabilidad de que estas tengan una orientación favorable para la reacción. Tomando logaritmos,

$$\ln K = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

Esta expresión también puede utilizarse para determinar la  $E_a$  si se conoce la constante de velocidad a dos temperaturas.

$$\ln K_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A \quad \text{y} \quad \ln K_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A$$

Restando y simplificando se obtiene:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

La velocidad de las reacciones químicas no sólo se ve afectada por la concentración de reactivos y por la temperatura sino también por la presencia de catalizadores. **Un catalizador es una sustancia que incrementa la velocidad de una reacción sin consumirse durante la misma.** El hecho de que un catalizador aumente la velocidad de reacción se debe a que facilita que los reactivos se transformen en productos por un mecanismo distinto al de la reacción no catalizada. La  $E_a$  del proceso catalizado es menor que la  $E_a'$  de la reacción no catalizada. En la Figura se representa el perfil de energía para la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en presencia (izquierda), y en ausencia, de catalizador (derecha). En ausencia de catalizador esta reacción es muy lenta debido a su elevada  $E_a$  (76 kJ/mol). Sin embargo, en presencia de ión yoduro es considerablemente más rápida porque procede por un mecanismo diferente cuya  $E_a$  es sólo 19 kJ/mol.

