

PRÀCTICA 5

Estudi cinètic de la reacció entre el iode i l'acetona catalitzada per àcid

Material

1 aforat de 500 mL
 1 aforat de 100 mL
 1 aforat de 250 mL (compartit)
 1 aforat de 250 mL
 7 erlenmeyers de 100 mL
 1 pipeta de 3 mL aforada
 1 pipeta de 5 mL aforada
 1 pipeta de 10 mL aforada
 1 pipeta de 15 mL aforada
 1 pipeta de 10 mL graduada
 1 bureta de 50 mL
 1 erlenmeyer de 250 mL
 2 vasos de precipitats de 100 mL
 1 vas de precipitats de 50 mL

1 proveta de 100 mL
 1 bany termostàtic amb termòmetre
 1 flascó de color topazi d'un litre
 1 agitador/1 imant/ 1 pesasubstàncies
 1 cronòmetre

Productes

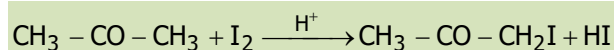
Tiosulfat de sodi pentahidratat
 Acetona
 Àcid clorhídric
 Acetat de sodi trihidrat
 Hidròxid de sodi 1M
 Fenolftaleïna
 Indicador de midó
 Iode 0,06 M

Objectius

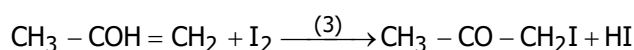
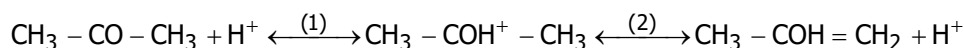
- Determinar seqüencialment paràmetres cinètics: ordres parcials, constants aparents i constants absolutes de velocitat.
- Aplicar el mètode d'aïllament d'Ostwald.

Fonaments teòrics

En dissolució aquosa, la reacció de iodació de l'acetona és lenta, però es pot accelerar si és catalitzada per àcid:



Aquesta reacció transcorre segons un mecanisme en tres etapes: les dues primeres corresponen a l'equilibri cetoenòlic en medi àcid i la tercera consisteix en la reacció entre l'enol i el iode. Cinèticament, els passos (1) i (3) són ràpids, mentre que (2) és lent, per això és l'etapa determinant del mecanisme.



La velocitat de la reacció es pot expressar així:

$$v = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k[\text{Acet}]^a [\text{H}^+]^b [\text{I}_2]^c \quad (1)$$

on k és la constant absoluta de velocitat i a , b i c són els ordres parcials respecte a l'acetona (Acet), els protons i el iode, respectivament.

En les condicions de la pràctica, les concentracions d'acetona i àcid es mantenen constants al llarg de la reacció, de manera que es pot seguir la cinètica respecte al iode (reactiu test o indicador). Utilitzem, doncs, el mètode d'aïllament d'Ostwald. En aquest cas, s'aconsegueix partint d'una concentració inicial d'acetona molt gran i tenint en compte que el HCl és el catalitzador (els mols que en queden en cada instant són pràcticament igual als inicials i , per tant, les concentracions constants al llarg de la reacció:

$$([H^+]_0, [Acet]_0 \cong [H^+], [Acet] \cong cts)$$

Així, doncs, la reacció serà de pseudoordre c i la velocitat se simplificarà a:

$$v = k_{ap} [I_2]^c \quad (2)$$

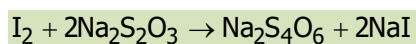
on la constant aparent de velocitat és:

$$k_{ap} = k[Acet]_0^a [H^+]_0^b \quad (3)$$

Atès que el iode no intervé en l'etapa determinant de la velocitat, aquesta no dependrà de la seua concentració, és a dir, serà d'ordre zero respecte al iode ($c=0$), i:

$$v = k_{ap} \quad (4)$$

Per seguir l'evolució de la concentració de iode, es prenen mostres alíquotes de reacció i , després d'aturar-la, es valoren amb tiosulfat de sodi, segons:



Atès que la reacció és catalitzada per àcid, la reacció s'atura si s'elimina el catalitzador per addició d'una base o una sal bàsica. Efectuant diverses experiències, i variant en cada una només la concentració d'un dels reactius en excés (l'acetona o l'àcid), es pot mesurar la influència d'aquests reactius sobre la velocitat de reacció i calcular-ne els ordres parcials de reacció.

Dissolucions

1. Dissolució 0,06 M de iode (I_2) comuna a tota la taula (ja està preparada).
2. Dissolució de NaOH 1 M estandarditzada comuna a tota la taula (ja està preparada).
3. 500 mL de dissolució 0,005 M de tiosulfat sòdic ($Na_2S_2O_3$). Transvaseu-la a un flascó de color topazi, ja que s'ha de mantenir tant com es pugui en absència de llum.
4. 250 mL de HCl 1,2 M (comuna a tota la taula), a partir del comercial (en vitrina).
5. 250 mL d'acetat de sodi (AcNa) al 2,5 % en pes. (**COMPTE**: L'acetat de sodi és trihidrat).

Procediment experimental

1. Connecteu el bany termostàtic a 25 °C.
2. Prepareu les dissolucions 2, 3 (compartida) i 4.
3. Valoreu la dissolució d'àcid clorhídric (preneu-ne una mostra de 10 mL) amb la dissolució de NaOH 1M. Cada parella realitza una valoració.
4. Es realitzen tres sèries d'experiències on, comparades dos a dos, es varia la concentració d'un dels reactius, àcid o acetona, i es manté constant la de l'altre.

Sèrie 1: 5 mL d'acetona i 5 mL d'àcid clorhídric 1,2 M

5. En un matràs aforat de 100 mL prepareu la mescla de reacció de la manera i ordre següents: 50 mL d'aigua + 5 mL de HCl + 5 mL d'acetona, i aforeu amb aigua.
6. Transvaseu aquesta dissolució a un erlenmeyer amb un imant i col·loqueu-la en el bany termostàtic sobre l'agitador.
7. Disposeu 7 erlenmeyers amb uns 10 mL d'acetat de sodi al 2,5 %.
8. Ompliu la bureta amb tiosulfat sòdic i enraseu-la.
9. Quan s'arribi a l'equilibri tèrmic (uns 5 minuts), afegiu 10 mL de dissolució de I₂ a l'erlenmeyer. Poseu el cronòmetre en marxa (**t = 0**) quan la pipeta es trobe mig buida.
10. Al cap de 2-3 minuts, preneu una mostra de reacció de 10 mL, V_{alíq}, i aboqueu-la sobre un erlenmeyer amb acetat de sodi al 2,5 %. Preneu el temps quan la pipeta es trobe mig buida (t = temps a què s'atura la reacció).
11. Valoreu la mostra amb Na₂S₂O₃ 0,005 M fins que es decolori. **COMPTE!** Abans d'arribar al final, afegiu-hi l'indicador de midó.
12. Preneu mostres de 10 mL cada **vuit minuts** i valoreu com s'ha indicat en l'apartat anterior, fins a completar un total de **set** mostres.

Sèrie 2: 15 mL d'acetona i 3 mL d'àcid clorhídric

Repetiu l'experiment, tal com s'ha indicat per a la sèrie 1, extraient les mostres cada **6 minuts**.

Sèrie 3: 15 mL d'acetona i 5 mL d'àcid clorhídric

Repetiu l'experiment, tal com s'ha indicat per a la sèrie 1, extraient les mostres cada **4 minuts**.

Nota: Recordeu que hi ha recipients per a depositar-hi els residus en acabar l'experiència.

Resultats experimentals: presentació de les dades

1. Presenteu de forma clara els càlculs realitzats per a preparar les diferents dissolucions, indiqueu les masses o volums teòrics i els reals utilitzats, i recalculeu totes les concentracions (taula 1).
2. Presenteu les dades de la valoració de la dissolució d'àcid clorhídric amb sosa i calculeu la concentració de l'àcid clorhídric amb l'error aleatori (taula 2).
3. Tabuleu els resultats de cada sèrie: temps de reacció i volums de tiosulfat utilitzats (taula 3).

Tractament i discussió de resultats

ATENCIÓ!!! Molt important: UNITATS de totes les magnituds

1. Comproveu que la reacció és d'ordre zero respecte al iode ($c=0$). Amb aquesta finalitat cal representar l'equació integrada de velocitat d'ordre zero on la concentració de iode varia linealment amb el temps, segons:

$$[I_2]_t = [I_2]_0 - k_{ap} t \quad (5)$$

Feu la representació de les tres sèries en la mateixa gràfica.

OPCIONAL: En comptes d'aquesta equació, es pot representar una equació equivalent en funció del volum de tiosulfat consumit en la valoració de la mostra (V_{tios}), ja que la relació estequiomètrica entre el nombre de mols de iode i el de tiosulfat és $n_{I_2} = 1/2 n_{tios}$, per tant la concentració de iode en un moment donat, $[I_2]_t$, és directament proporcional al volum de tiosulfat, segons:

$$[I_2]_t = \frac{1}{2} \frac{[S_2O_3^{2-}] V_{tios}(t)}{V_{I_2}} = A V_{tios}(t) \quad (6)$$

on A és una constant que val $A = \frac{1}{2} [S_2O_3^{2-}] / V_{I_2}$. Substituint l'expressió (6) en (5) obtenim que:

$$V_{tios}(t) = V_{tios}(0) - k'_{ap} t \quad (7)$$

on $k'_{ap} = \frac{k_{ap}}{A}$ (8)

i $V_{tios}(0)$ és el volum de tiosulfat que s'utilitzaria per a valorar una alíquota quan comença la reacció, $t = 0$.

Si per a cada sèrie, la representació del volum de tiosulfat en funció del temps és una recta, haurem comprovat que la reacció és d'ordre zero respecte al iode.

2. Calculeu les constants de velocitat aparents.

De l'ajust de les rectes anteriors (equació 5), s'obtéindrà $k_{ap,i}$ de cada sèrie.

3. Calculeu les concentracions inicials d'acetona i d'àcid de cada sèrie.
 4. Calculeu els ordres parcials respecte a l'acetona (a) i l'àcid (protons) (b).

Amb aquesta finalitat aplicarem l'equació (3) a les sèries preses de dos en dos, de manera que la concentració d'un reactiu siga la mateixa.

- 4.1. [HCl] igual en les sèries 1 i 3:

$$\frac{\text{sèrie 1}}{\text{sèrie 3}} \Rightarrow \frac{k_{ap,1}}{k_{ap,3}} = \left(\frac{[\text{Acet}]_{o,1}}{[\text{Acet}]_{o,3}} \right)^a, \text{ prenem logaritmes: } \ln \left(\frac{k_{ap,1}}{k_{ap,3}} \right) = a \ln \left(\frac{[\text{Acet}]_{o,1}}{[\text{Acet}]_{o,3}} \right) \text{ i aïllem:}$$

$$a = \frac{\ln k_{ap,1} - \ln k_{ap,3}}{\ln [\text{Acet}]_{o,1} - \ln [\text{Acet}]_{o,3}} \quad (9)$$

- 4.2. [Acet] igual en les sèries 2 i 3:

$$\frac{\text{sèrie 2}}{\text{sèrie 3}} \Rightarrow \frac{k_{ap,2}}{k_{ap,3}} = \left(\frac{[\text{HCl}]_{o,2}}{[\text{HCl}]_{o,3}} \right)^b, \text{ prenem logaritmes: } \ln \left(\frac{k_{ap,2}}{k_{ap,3}} \right) = b \ln \left(\frac{[\text{HCl}]_{o,2}}{[\text{HCl}]_{o,3}} \right) \text{ i aïllem:}$$

$$b = \frac{\ln k_{ap,2} - \ln k_{ap,3}}{\ln [\text{HCl}]_{o,2} - \ln [\text{HCl}]_{o,3}} \quad (10)$$

5. Calculeu la constant de velocitat absoluta amb l'error aleatori.

Amb els valors obtinguts de a i b ($a=b=1$), tornem a aplicar l'eq. (3) per a cada sèrie, i tindrem que:

$$k_i = \frac{k_{ap,i}}{[\text{Acet}]_{o,i} [\text{H}^+]_{o,i}} \quad (11)$$

Calculeu el valor mitjà \bar{k} dels tres i el seu error aleatori.

6. Deduïu i discutiu, a partir de les gràfiques concentració-temps i de les constants de velocitat aparents obtingudes en cada sèrie, com influeixen les concentracions d'acetona i d'àcid clorhídric en la velocitat de la reacció.
 7. Comproveu que el mecanisme proposat és coherent amb la llei de velocitat experimental obtinguda.