

## PRÀCTICA 4

### Estudi de l'efecte de la temperatura sobre la velocitat de reacció

<b>Material</b>	1 cubeta de metacrilat, termòstat i unitat refrigeradora compartits
1 matràs aforat de 500 mL	1 pesafiltres/ 1 vareta agitadora/ 1 comptagotes/ 1 embut
1 matràs aforat de 250 mL	1 botella ambre de 250 mL (per a Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
1 matràs aforat de 100 mL	1 agitador magnètic amb imant
1 matràs aforat de 25 mL	
1 matràs d'Erlenmeyer de 1000 mL	
4 vasos de precipitats de 100 mL	
1 pipeta de 2 mL graduada	<b>Productes</b>
1 pipeta de 5 mL graduada	Iodur de potassi
1 micropipeta	Tiosulfat de sodi pentahidratat
1 pera de succió	Aigua oxigenada al 30% p/p.
1 flascó rentador	Indicador midó 1%
1 cronòmetre	Àcid sulfúric

### Objectius

1. Analitzar l'efecte de la temperatura sobre la velocitat de reacció.
2. Relacionar constants de velocitat i temps parcials de reacció.
3. Determinar l'energia d'activació de la reacció.
4. Determinar la llei de velocitat experimental de la reacció d'oxidació de l'àcid iodhídric per aigua oxigenada en medi àcid (pseudoordre de reacció i constant aparent de velocitat).

### Fonaments teòrics

La velocitat de quasi totes les reaccions químiques augmenta, en general, amb la temperatura (es duplica o triplica per cada 10 °C d'augment). Una de les equacions més utilitzades per a representar la variació de la constant de velocitat amb la temperatura és l'equació empírica d'Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (1)$$

on A és el factor de freqüència i E<sub>a</sub> l'**energia d'activació**. Prenent logaritmes en l'equació (1):

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (2)$$

que aplicada a dues temperatures (T<sub>1</sub> i T<sub>2</sub>), i dividint ambdues queda:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3)$$

equació vàlida suposant que A i E<sub>a</sub> són constants en l'interval de temperatures estudiat. Així doncs, es pot determinar l'energia d'activació de la reacció a partir de la relació entre les constants de velocitat a dues temperatures.

En aquesta experiència determinarem la relació entre les constants de velocitat  $k$ , per tant, el valor de l'energia d'activació, mitjançant:

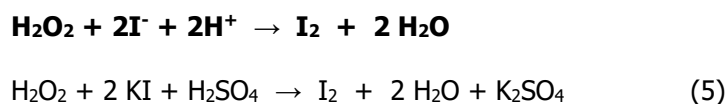
- la determinació del temps parcial de reacció,  $t_p$
- les equacions integrades de velocitat.

(a) Es defineix el **temps parcial de reacció**,  $t_p$ , com el temps necessari per a consumir una quantitat donada de reactiu, en unes condicions inicials de reacció determinades.

Aprofitant el fet que, a dues temperatures diferents  $T_1$  i  $T_2$ , i sempre que les concentracions inicials ( $[A]_0$  a  $t=0$ ) i instantànies ( $[A]_t$  a  $t= t$ ) de tots els reactius siguin les mateixes a ambdues temperatures, es pot demostrar que les constants de velocitat són inversament proporcionals als temps parcials de reacció,  $t_{p1}$  i  $t_{p2}$ :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{t_{p2}}{t_{p1}} \quad (4)$$

La **reacció** triada és l'oxidació de l'ió iodur per l'aigua oxigenada en medi àcid (sulfúric):



amb una **equació de velocitat** que pot expressar-se com a:

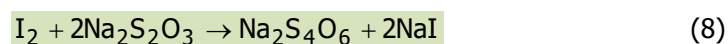
$$v = k [I^-]^a [H_2O_2]^b [H^+]^c \quad (6)$$

on  $k$  és la constant absoluta de velocitat i  $a$ ,  $b$  i  $c$  són, respectivament, els ordres parcials de reacció respecte a  $I^-$ , a  $H_2O_2$  i a  $H^+$ .

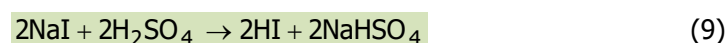
L'equació de velocitat se simplifica perquè el medi àcid es manté aproximadament constant (excés de  $H^+$  respecte als altres components components) i el disseny de l'experiència fa que la concentració de  $I^-$  es mantinga constant al llarg de la reacció, com veurem. Aleshores:

$$v = k_{ap} [H_2O_2]^b \quad \text{on} \quad k_{ap} = k [I^-]^a [H^+]^c \cong ct \quad (7)$$

La quantitat de iode produït (i per tant, d'aigua oxigenada que ha reaccionat) es determina afegint al medi de reacció una quantitat prefixada de tiosulfat sòdic que redueix el iode a mesura que es produeix, segons la reacció:



i com a conseqüència el nombre de mols (i la concentració) de  $I^-$  es mantindrà molt aproximadament constant.



i per tant el nombre de mols (i la concentració) de  $HI$  es mantindrà molt aproximadament constant.

Segons l'estequiometria de la reacció (5), els mols de  $I_2$  produïts són iguals als de  $H_2O_2$  consumits, i com que  $I_2$  reacciona immediatament amb el tiosulfat, podrem determinar la quantitat d'aigua oxigenada que ha reaccionat a partir de la quantitat de tiosulfat afegit al medi de reacció. Per tant, el temps necessari per a

consumir una quantitat afegida i prefixada de tiosulfat de sodi, pel iode produït, constituirà una mesura del temps parcial de reacció. La presència de iode és fàcilment detectable afegint-hi unes quantes gotes de midó, a causa del complex de color blau que forma el iode amb el midó.

**(b)** D'altra banda, les constants de velocitat es poden obtenir també a partir dels pendents de la representació de l'equació integrada corresponent, per a la qual cosa caldrà determinar prèviament l'ordre de la reacció.

Tenint en compte les equacions (5) i (7), l'equació integrada d'ordre  $u$  ( $b=1$ ) és:

$$\ln[\text{H}_2\text{O}_2] = \ln[\text{H}_2\text{O}_2]_0 - k_{\text{ap}}t \quad (10)$$

i d'ordre dos:

$$\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} + k_{\text{ap}}t \quad (11)$$

Del pendent del millor ajust s'obtiniran les  $k_{\text{ap}}$  a cada temperatura,  $k_{\text{ap}1}$  i  $k_{\text{ap}2}$ , el quocient de les quals, segons l'equació (7) i atès que es parteix de concentracions iguals de  $\text{I}^-$  i de  $\text{H}^+$  en cada sèrie, és:

$$\frac{k_{\text{ap}1}}{k_{\text{ap}2}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (12)$$

Amb aquesta relació i aplicant l'equació (3) es determinarà l'energia d'activació.

**Nota:** En la deducció de l'equació (4) s'ha tingut en compte que l'equació integrada de velocitat es pot escriure sempre, en reaccions de mecanisme senzill, com a:

$$f([A], [A]_0) = kt \quad (a)$$

on  $[A]_0$  i  $[A]$  són les concentracions del reactiu A inicial (a  $t=0$ ) i a temps  $t$ , respectivament. Aquesta equació és vàlida per a qualsevol temperatura, sempre que no hi haja canvis en el mecanisme i, per consegüent, a dues temperatures  $T_1$  i  $T_2$ :

$$f([A], [A]_0) = k_1 t_1 \quad \text{i} \quad f([A], [A]_0) = k_2 t_2 \quad (b)$$

$$\text{Si } f([A]_0, [A]) \text{ és la mateixa a ambdues temperatures, aleshores: } k_1 t_1 = k_2 t_2 \quad (c)$$

i si els temps de reacció es corresponen amb els temps parcials en què s'ha consumit una certa fracció de reactiu, la igualtat anterior ens porta a l'equació (4).

## Dissolucions

- 250 mL de dissolució 0.1 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (**COMPTE:** El tiosulfat està pentahidratat). Transvaseu-la a un flascó de color topazi, ja que s'ha d'intentar mantenir en absència de llum.
- 100 mL d'aigua oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 0.2M a partir de la de 30% p/p ( $M=34.01$ ,  $d= 1.11 \text{ g/cm}^3$ ) (en vitrina).

Per a **cada sèrie** (temperatura) cal preparar:

3. 500 mL de KI del 0.12 % en pes (0.6 g en 500 mL d'aigua).
4. **10 mL d'àcid sulfúric concentrat** (en vitrina). El **procediment** es descriu a continuació: A un erlenmeyer de 1000 mL s'afeg la dissolució de KI (500 mL) preparada. A continuació, **en la vitrina !!!**, a l'erlenmeyer anterior s'afegen **MOLT LENTAMENT** amb el dosificador (o pipeta) els 10 mL d'àcid sulfúric concentrat.

### Procediment experimental

L'estudi es realitza a dues temperatures (dues sèries) que s'han d'anotar:

Sèrie 1: a una temperatura de 10 °C en un bany termostàtic amb criòstat.

Sèrie 2: a una temperatura de 22 °C en un bany termostàtic (si és necessari, useu el criòstat).

Per a **cada sèrie** es procedeix de la manera següent:

1. Col·loqueu en el bany i sobre l'agitador magnètic (perquè assolisquen la temperatura de l'experiència):
  - L'erlenmeyer de 1000 mL amb la dissolució de KI, els 10 mL d'àcid sulfúric (preparat en la vitrina) i l'imant. L'agitador es posa en marxa i no s'haurà d'aturar durant tota l'experiència.
  - Un erlenmeyer tapat amb 25 mL de la dissolució de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (aforat de 25 mL).
2. Quan s'haja arribat a l'equilibri tèrmic (uns 10 minuts), afegiu al matràs de reacció 1 mL d'indicador de midó mesurat amb pipeta. A continuació afegiu els 25 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al matràs d'Erlenmeyer de reacció i poseu en marxa el cronòmetre (**t=0**).
3. Quan la dissolució prengui color, afegiu-hi immediatament 3 mL de dissolució de tiosulfat sòdic utilitzant la micropipeta. Desapareixerà el color blau (a causa del complex format entre el iode produït i l'indicador de midó). Quan torne a aparèixer el color (fet que ens indica que ja no queda tiosulfat en la dissolució), anoteu el temps sense parar el cronòmetre, i afegiu-hi una altra alíquota de 3 mL de tiosulfat de sodi.
4. Repetiu el pas 3 fins a completar una sèrie de 12 temps parcials. **Nota:** El temps que tarda a aparèixer el color blau és el temps que tarda a consumir-se el tiosulfat afegit i serà el temps parcial de reacció.
5. Prepareu de nou les dissolucions 3 i 4, procurant que la massa de KI siga tan semblant com es pugui a la massa de la sèrie 1.
6. Repetiu l'experiència, a temperatura de 22 °C.

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

### Resultats experimentals: presentació de les dades

1. Presenteu en una taula (taula 1) les dades següents: masses o volums teòrics calculats, masses o volums reals utilitzats i les concentracions reals de les dissolucions de tiosulfat i aigua oxigenada utilitzades.

2. Presenteu en una altra taula (taula 2) les dades experimentals: volum de tiosulfat afegit i els temps en què s'ha consumit cada una de les alíquotes, per a totes dues temperatures.

### Tractament i discussió de resultats

1. Determineu la concentració d'aigua oxigenada en funció del volum de tiosulfat afegit i recolliu-ho en la taula 2 (utilitzeu les concentracions reals de tiosulfat i aigua oxigenada).
2. Determineu els temps parcials de reacció per a ambdues sèries i completeu la taula 2.
3. Comenteu els valors i la tendència dels  $t_p$  a cada temperatura i la seua possible relació amb l'ordre de reacció.
4. Calculeu amb l'equació (4) el valor mitjà de  $k_1/k_2$  a partir dels quocients dels temps parcials. Calculeu-ne també l'error aleatori.
5. Calculeu l'energia d'activació amb el nombre de xifres significatives adequat, a partir de l'equació (3).
6. Construiu la taula 3 en què figure  $[H_2O_2]$ ,  $\ln[H_2O_2]$ ,  $1/[H_2O_2]$  i velocitat instantània ( $v_i$ ) en funció del temps per a ambdues temperatures. La velocitat en cada instant es pot calcular com

$$v_i = \frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{[H_2O_2]_{t_{n+1}} - [H_2O_2]_{t_n}}{t_{n+1} - t_n} = \frac{[H_2O_2]_{t_{n+1}} - [H_2O_2]_{t_n}}{t_p}$$

7. Obteniu l'ordre parcial de reacció respecte a l'aigua oxigenada representant  $\ln(v_i)$  front a  $\ln([H_2O_2]_i)$ . Per a això teniu en compte que  $v_i = k_{ap}[H_2O_2]_i^p$ .
8. Representeu gràficament les equacions integrades de velocitat per a ordre u i dos (en cada gràfica les dades de les dues temperatures). Determineu l'ordre de reacció respecte a l'aigua oxigenada. Comproveu que el millor ajust coincideix amb l'obtingut en el punt 7.
9. Del pendent de les rectes anteriors, determineu les constants aparents de velocitat a cada temperatura i l'energia d'activació amb l'equació d'Arrhenius. Compareu el seu valor amb el que s'ha obtingut a partir dels temps parcials de reacció.
- 10.(OPCIONAL) La concentració de l'aigua oxigenada sol expressar-se en "volums". De fet, l'aigua oxigenada de la farmàcia és de 10 volums. Expresseu la concentració d'aigua oxigenada que heu utilitzat en esta pràctica, 0.2 M, en "volums".