

1. La velocità delle reazioni chimiche

Obiettivo

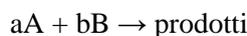
Lo studio della velocità con la quale un processo chimico avviene è un aspetto cruciale. I chimici o gli ingegneri chimici desiderano che le reazioni avvengano abbastanza rapidamente per i loro studi, ma non troppo velocemente per evitare che la reazione non possa essere studiata o controllata. I biologi studiano l'avanzamento di una reazione per ottenere informazioni sul meccanismo seguito dal processo biochimico. In questo esperimento sarà investigato l'effetto prodotto dalla variazione della concentrazione dei reagenti in una trasformazione chimica. Saranno esaminati brevemente anche l'effetto prodotto dalla variazione di temperatura nell'accelerare o rallentare una reazione chimica.

Introduzione

La velocità alla quale si sviluppa una reazione chimica dipende da molti fattori: la *natura* della reazione, le *concentrazioni* dei reagenti, la *temperatura* e la presenza di possibili *catalizzatori*. Ognuno di questi fattori può influenzare marcatamente la velocità osservata della reazione.

Alcune reazioni a temperatura ambiente sono molto lente. Per esempio, anche se il legno è bruciato rapidamente in un focolare a temperature elevate, la sua combustione a temperatura ambiente è trascurabile. Molte altre reazioni sono essenzialmente istantanee. Per esempio la precipitazione di cloruro di argento quando sono mescolati soluzioni contenenti ioni argento e ioni cloruro è una reazione estremamente rapida.

Per una determinata reazione, la velocità generalmente *aumenta* con un aumento nelle concentrazioni dei reagenti. La relazione tra la velocità e la concentrazione è notevolmente semplice in molti casi. Per esempio, per la reazione



la velocità può essere normalmente espressa dalla relazione

$$\text{velocità} = k [A]^m [B]^n$$

dove m ed n sono numeri interi di solito piccoli. In questa espressione, chiamata **legge cinetica**, $[A]$ e $[B]$ rappresentano, rispettivamente, la concentrazione delle sostanze A e B, e k è chiamata **costante cinetica** specifica per la reazione. Gli esponenti m ed n sono chiamati gli **ordini** della reazione rispetto alle concentrazioni delle sostanze A e B, rispettivamente. Per esempio, se $m = 1$, si dice che la reazione è di *primo ordine* rispetto alla concentrazione di A. Se $n = 2$, la reazione sarà di *secondo ordine* rispetto alla concentrazione di B. Il così detto *ordine totale* della reazione è rappresentato dalla somma degli ordini individuali di reazione. Per gli esempi menzionati, la reazione avrebbe ordine complessivo

$$1 + 2 = 3 \text{ (terzo ordine).}$$

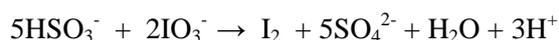
La velocità di una reazione è anche significativamente dipendente dalla temperatura alla quale avviene la reazione. Un aumento in temperatura aumenta la velocità. Una regola generale (la quale ha una giustificazione teorica) indica che un aumento della temperatura di 10 gradi di Celsius raddoppierà la velocità di reazione. Sebbene questa regola sia approssimata, è evidente che un aumento in temperatura di 100 °C può modificare apprezzabilmente la velocità di reazione. Così come per la concentrazione, c'è una relazione quantitativa tra la velocità di reazione e la temperatura; ma qui la relazione è meno semplice. La relazione è basata sull'idea che, per reagire, le molecole di reagente devono possedere una minima quantità di energia nell'istante in cui esse collidono. Questa minima quantità di energia è chiamata **energia di attivazione** della reazione e generalmente riflette le energie

cinetiche delle molecole alla temperatura dell'esperimento. La relazione tra la costante cinetica (k) per la reazione, la temperatura assoluta (T), e l'energia di attivazione (E_a) è

$$\log k = -E_a/2.3 R T + \text{costante}$$

In questa relazione, R è la costante di generale dei gas che ha valore $R = 8.31 \text{ J/mol K}$. L'equazione richiede perciò che l'energia di attivazione venga espressa in *Joule*. Determinando sperimentalmente k alle varie temperature, l'energia di attivazione può essere calcolata diagrammando in un grafico $\log(k)$ contro $1/T$, la *pendenza* della retta così ottenuta rappresenta il valore di $(-E_a/2.3 R)$.

In questo esperimento, verrà studiata una reazione chiamata "l'orologio di iodio." In questa reazione, lo iodato di potassio (KIO_3) e l'idrogenosolfito di sodio (NaHSO_3) reagiscono tra loro, producendo iodio elementare



Questa è una reazione di ossido/riduzione in cui lo iodio (V) è ridotto a iodio (0), e lo zolfo (IV) è ossidato a zolfo (VI). Siccome lo iodio elementare è colorato (mentre le altre specie sono incolori), la velocità di reazione può essere semplicemente esaminata determinando il *tempo richiesto* per lo sviluppo del *colore* dello iodio. Di solito, come in altre reazioni nelle quali lo iodio viene prodotto, si aggiunge una piccola quantità di amido solubile per evidenziare il colore dello iodio. Si forma in questo caso un complesso con lo iodio intensamente colorato di blue/nero.

In assenza dell'amido sarebbe difficile osservare la formazione dello iodio in quanto formerebbe una colorazione leggermente giallo-pallida. La presenza dell'amido invece consente alle prime molecole di iodio prodotte di reagire con l'amido per produrre una più netta variazione di colore.

La legge cinetica attesa per questa reazione avrà la forma generale

$$\text{velocità} = k [\text{HSO}_3^-]^m [\text{IO}_3^-]^n$$

in cui m è l'ordine della reazione rispetto alla concentrazione dello ione bisolfito, ed n è l'ordine della reazione rispetto alla concentrazione dello ione iodato. Si noti che anche se i coefficienti stechiometrici della reazione sono conosciuti, questi *non* sono gli esponenti nella legge cinetica. L'ordine di reazione deve essere determinato *sperimentalmente*, e non può derivare dai coefficienti stechiometrici dell'equazione chimica ed equilibrata. La velocità di una reazione riflette quello che accade nel passaggio più lento, di un meccanismo di reazione. Una reazione chimica si verifica generalmente come una serie di passaggi microscopici e distinti, chiamato meccanismo di reazione, nei quali solamente uno o due molecole sono coinvolte. Per esempio, nella reazione tra bisolfito/iodato, sarebbe statisticamente quasi impossibile avere un urto contemporaneo tra cinque ioni di bisolfito e due ioni di iodato. È molto più probabile che l'urto avvenga tra poche molecole formando un intermedio e poi questo intermedio prosegue nella sua trasformazione urtando con altre molecole. Dalla determinazione sperimentale ed accurata della velocità di un processo, si possono ottenere informazioni su quali molecole reagiscono durante lo stadio più lento della reazione, e spesso queste informazioni possono essere applicate per suggerire quello che accade in tutti i vari passaggi del meccanismo di reazione.

In questo esperimento, si determinerà l'ordine della reazione rispetto alla concentrazione dello iodato di potassio. Si eseguiranno diverse reazioni variando in modo sistematico la concentrazione dello iodato di potassio ed usando la stessa concentrazione per tutti gli altri reagenti. Dallo studio della relazione tra il tempo necessario per lo sviluppo della reazione e le diverse concentrazioni di iodato di potassio, si può individuare il valore dell'esponente che deve assumere la concentrazione di ione Iodato nell'espressione della velocità di reazione.

PRECAUZIONI DI SICUREZZA

- NaHSO_3 cas 7631-90-5 R22-31 S 2-25-46 Xn
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ cas 7681-57-4 R 22-31-37-41 S 26-39 Xn
- KIO_3 cas 7758-05-6 R 8 S 17
- I_2 cas 7553-56-2 R 20/21-50 S 2-23-25-61 Xn
- Sodio idrogenosolfito (bissolfito di sodio) è dannoso per la pelle e rilascia gas nocivi di SO_2 se è acidificato. Usarlo con ventilazione adeguata nella stanza.
- Lo iodato di potassio è un agente fortemente ossidante e può danneggiare la pelle. Lavarsi dopo averlo usato. Non mette a contatto il KIO_3 ad alcuna sostanza chimica ed organica per evitare lo sviluppo di un'ossidazione incontrollata.
- Lo iodio elementare può macchiare la pelle se si è versato. Le macchie non sono generalmente dannose alle concentrazioni impiegate in questo esperimento, ma saranno necessari molti giorni per andar via.

Apparecchiature / Reagenti richiesti

Cronometro (oppure un orologio che indica i secondi), Soluzione 1 (iodato di potassio 0.024 M), Soluzione 2 (sodio idrogenosolfito 0.016 M ed amido solubile).

Procedura

Registrare tutti i dati e le osservazioni direttamente sul proprio quaderno.

A. Preparazione delle soluzioni

Per questo esperimento devono essere preparate due soluzioni. È essenziale che le due soluzioni non siano mescolate in alcun modo prima dello studio della cinetica. Assicurarsi di usare attrezzatura pulita e separata per le due soluzioni.

La Soluzione 1 è di KIO_3 0.024 M.

La Soluzione 2 contiene due soluti diversi, NaHSO_3 ed amido. La Soluzione 2 è preparata in modo che la soluzione contiene una concentrazione di ione di idrogenosolfito di idrogeno 0.016 M. La presenza di amido nella Soluzione 2 può rendere la soluzione piuttosto torbida.

Di solito è disponibile il metabisolfito di sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ in luogo dell'idrogenosolfito di sodio, in questo caso preparare una soluzione di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 0.008 M.

Per 10 gruppi di lavoro sono necessari 2 L di Soluzione 1 ed 1 L di Soluzione 2

Preparare le soluzioni per tempo in modo di consentire alle due soluzioni di raggiungere la stessa temperatura prima di essere impiegate nella cinetica di reazione.

B. Studio della cinetica

Usare due burette separate per il prelievo di ciascuna soluzione.

Versare in 5 provette asciutte 10 mL della Soluzione 2 (NaHSO_3 ed amido)

Versare in 5 becher asciutti le quantità di Soluzione 1 (KIO_3) e di acqua necessari alla diluizione secondo quanto stabilito ai rigli A-B-C-D-E della tabella successiva

Allineare i bicchieri sopra un foglio bianco e dopo aver verificato la costanza della temperatura (non sono tollerate differenze di temperatura maggiori di 1°C) versare il contenuto delle 5 provette nei 5 becher contemporaneamente.

Avviare il cronometro e segnare il tempo necessario alla comparsa della colorazione blu del complesso iodio/amido.

Agitare le soluzioni periodicamente ogni 15-30 secondi, evitando di usare bacchette.

La seguente tabella indica le quantità della soluzione 1, acqua distillata e Soluzione 2 che deve essere mescolata per ciascuna prova. L'acqua distillata è aggiunta in varie quantità per ottenere lo stesso volume finale per tutte le prove.

Prova	mL Sol 1 KIO ₃	mL acqua	mL Sol2 NaHSO ₃
A	10.0	80.0	10.0
B	20.0	70.0	10.0
C	30.0	60.0	10.0
D	40.0	50.0	10.0
E	50.0	40.0	10.0

Dalla misura del tempo necessario per l'apparizione del colore blu/nero e dalla concentrazione di iodato di potassio impiegata in ciascuna serie di misure cinetiche, determinare l'*ordine* di reazione rispetto alla concentrazione dello ione iodato. Costruire un grafico del *tempo richiesto per la reazione* (asse verticale) contro la *concentrazione dello ione iodato* (asse orizzontale). Costruire un secondo grafico, nel quale rappresentare il *reciproco* del tempo richiesto dalla reazione sull'asse verticale contro la concentrazione dello ione iodato. Perché il grafico del reciproco è costituito da una linea retta?

C. Dipendenza della temperatura

Una regola di carattere generale indica che la velocità di reazione *raddoppia* ogni aumento di 10°C della temperatura. Verificare questa regola predisponendo due determinazioni aggiuntive, nelle condizioni indicate dalla prova A della tabella precedente, ripetendo l'esperienza a 10 °C superiori alle condizioni precedenti ed un'altra con una temperatura 10°C inferiore della determinazione originale.

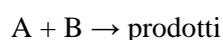
La velocità delle reazioni chimiche

Data: _____ Studente: _____
Classe: _____ Componenti gruppo: _____
Docente: _____

Domande di prelaboratorio

Domande

1. Date le seguenti informazioni, determinare l'ordine di reazione rispetto alla concentrazione delle sostanze A e B nella reazione



[A] iniz	[B] iniz	Tempo di reazione
0.10 M	0.10 M	262 s
0.20 M	0.10 M	131 s
0.30 M	0.10 M	87 s
0.20 M	0.20 M	66 s
0.10 M	0.20 M	131 s

2. Quale è l'unità di misura della costante di velocità nella equazione cinetica riferita all'esercizio precedente, assumendo che la velocità di reazione deve essere espressa in mol/s ?

3. Perché non è possibile prevedere la forma della legge cinetica di una reazione dalla conoscenza della stechiometria della reazione totale?

La velocità delle reazioni chimiche

Data: _____ Studente: _____
Classe: _____ Componenti gruppo: _____
Docente: _____

Risultati (Osservazioni)

Cinetica

Tempo necessario all'apparizione di I ₂	Prova 1	Prova 2
A (10 mL Soluzione 1), s	_____	_____
B (20 mL Soluzione 1), s	_____	_____
C (30 mL Soluzione 1), s	_____	_____
D (40 mL Soluzione 1), s	_____	_____
E (50 mL Soluzione 1), s	_____	_____

Basandoti sui tuoi risultati, qual è l'ordine della reazione con riferimento alla concentrazione dello ioduro di potassio? Spiegare il tuo ragionamento.

Dipendenza della temperatura

Qual è la maggior temperatura che hai impiegato?

Qual è il tempo impiegato ?

Qual è la minor temperatura che hai impiegato?

Qual è il tempo impiegato?.....

Con questi dati puoi confermare la regola generale sull'aumento della velocità di reazione?

Domande

1. In questa esperienza hai determinato la dipendenza della velocità di reazione rispetto alla concentrazione dello iodato di potassio. Descrivi un esperimento per determinare la dipendenza della velocità di reazione rispetto alla concentrazione dello ione idrogenosolfito di sodio.
2. Perché è necessario fare in modo che il volume finale sia uguale in tutte le prove dopo la miscelazione dei reagenti (per esempio, perché è stato necessario aggiungere acqua distillata in proporzioni inverse alla quantità di Soluzione 1 impiegata)?
3. Perché è necessario che le due soluzioni devono essere mescolate alla stessa temperatura prima della miscelazione? Quale errore viene introdotto se le soluzioni non hanno la stessa temperatura?
4. Un termine che viene spesso usato dai cinetici è la **molecolarità** di una reazione. Usare un dizionario scientifico o un'enciclopedia di chimica per scrivere una definizione della molecolarità e spiegare quale differenza esiste con la definizione di ordine di reazione.
5. La determinazione dell'equazione cinetica di una reazione è spesso usata per interpretare in prima battuta il meccanismo della reazione. Scrivere una specifica definizione per cosa si intende per meccanismo di reazione.