

VITEZA DE DESCOMPUNERE A COMPLEXULUI OXALO-MANGANIC (metoda spectrofotometrică)

1. SCOPUL LUCRĂRII

Determinarea constantei de viteză și a ordinului de reacție la descompunerea complexului oxalo-manganic (III) ($[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}]$).

2. NOȚIUNI TEORETICE

Metode de determinare a ordinului de reacție și a constantei de viteză

Variația concentrației în unitatea de timp a componentelor unei reacții, prin definiție, se numește viteză de reacție și se exprimă în raport cu unul sau altul dintre componenți.

Pentru reacția



viteza de reacție este

$$v_A = -\frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{dc_A}{dt}; v_B = -\frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dc_B}{dt}; v_L = -\frac{1}{\nu_L} \cdot \frac{dc_L}{dt} \quad (1)$$

unde c_A, c_B, c_L - concentrație; t - timp.

Viteza reacțiilor chimice depinde de concentrația substanțelor care intră în reacție, de temperatură, de presiune, catalizatori etc.

Expresia vitezei de reacție, în general, poate fi scrisă:

$$v_A = -\frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^{n_A} \cdot c_B^{n_B} \quad (2)$$

unde n_A, n_B reprezintă ordinele parțiale de reacție față de componenții A și B și pot fi egale cu coeficienții stoichiometrici. Coeficientul k , numit **constantă de viteză**, este independent de concentrație, dar depinde de toți ceilalți factori care influențează viteza de reacție. Din punct de vedere numeric (însă nu ca dimensiuni), constanta de viteză de reacție este egală cu viteza de reacție când concentrațiile tuturor substanțelor care intră în reacție sunt egale cu unitatea. Dimensiunile constantei de viteză depind de expresia vitezei de reacție și rezultă din relația:

$$k = -\frac{dc}{dt} \cdot \frac{1}{\sum n_i}, (\text{mol/L}) (1 - \sum n_i) \text{ min}^{-1} \quad (3)$$

Suma ordinelor parțiale de reacție (exponenții concentrațiilor din ecuația de viteză) reprezintă ordinul de reacție.

Numărul moleculelor care reacționează într-o etapă elementară se numește **molecularitate**. Ordinul de reacție este definit în raport cu unul din componenții reacției. Spre

deosebire de molecularitate, care se referă la procesul intim al reacției chimice și care întotdeauna are un sens fizic bine determinat și se exprimă printr-un număr întreg, ordinul de reacție are un caracter empiric, poate fi întreg sau fracționar, pozitiv sau negativ sau zero, așa cum rezultă din datele furnizate de experiență.

Din valoarea ordinului de reacție se poate deduce, într-o anumită măsură, dacă mecanismul unei reacții este simplu sau complex. În reacțiile elementare, ordinele de reacție parțiale sunt identice cu coeficienții stoechiometrici respectivi, iar ordinul de reacție total are întotdeauna o valoare întreagă și pozitivă. În acest caz, ordinul de reacție este egal cu molecularitatea.

Modificarea concentrației componentelor unei reacții în timpul desfășurării procesului chimic se poate urmări prin metode fizice sau chimice, determinând variația în timp a concentrației sau a unei proprietăți proporționale cu aceasta.

Dacă se trasează curba $c = f(t)$, viteza de reacție la un moment dat va fi tangenta la curbă în acel punct. La începutul reacției viteza are valori mari, iar pe măsură ce reacția avansează valoarea vitezei scade tinzând spre zero:

$$\operatorname{tg} \alpha = v = -\frac{dc}{dt} \quad (4)$$

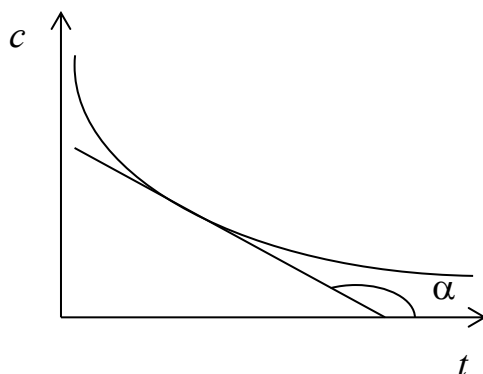


Fig. 1. Determinarea vitezei de reacție prin metoda tangentelor

Ordinul de reacție se poate calcula prin:

Metoda integrală, care constă în integrarea expresiei vitezei de reacție și introducerea datelor experimentale în relațiile vitezei de reacție. Expresia pentru care valorile lui k rămân constante decide ordinul de reacție. Cele mai obișnuite expresii integrate ale vitezei de reacție sunt:

a) pentru reacții de ordinul I: $A \rightarrow \text{produși}$ $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$

unde a -concentrația inițială de reactant; x -conversia.

b) pentru reacții de ordinul II: $A + B \rightarrow \text{produși}$

Pentru $A \equiv B$ sau $c_A = c_B$:
$$k = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right]$$

Pentru molecule diferite și concentrații diferite:
$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

c) pentru reacții de ordinul III cu molecule sau concentrații identice:

$3A \rightarrow \text{produși}$
$$k = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$$

Mai utilizată în ultima vreme este **varianta grafică** a acestei metode, care constă în aducerea ecuației $c = f(t)$ la o formă liniară $y = a + bt$, în care constanta de viteză se calculează din panta dreptei (b), iar funcția y este dată de următoarele expresii pentru fiecare din cazurile prezentate anterior:

a) Ordinul I: $\ln(a-x) = \ln a - kt$

b) Ordinul II: $\frac{1}{(a-x)} = \frac{1}{a} + kt$ și $\ln \frac{a-x}{b-x} = \ln \frac{b}{a} + k(a-b)t$

c) Ordinul III: $\frac{1}{(a-x)^2} = \frac{1}{a^2} + 2kt$

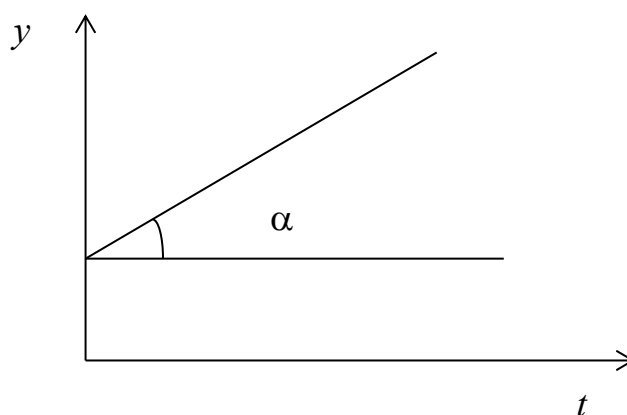


Fig. 2. Determinarea vitezei de reacție prin metoda integrală

Metoda diferențială sau a vitezelor inițiale (sau metoda tangentelor) constă în reprezentarea grafică a expresiei logaritmice a vitezei de reacție:

$$\ln \left(-\frac{dc}{dt} \right) = \ln k + n \ln c$$

Panta dreptei (n) reprezintă ordinul de reacție, iar vitezele inițiale pentru probe cu diferite concentrații inițiale de reactanți se determină din pantele tangentelor la curbele $c = f(t)$ la timpii $t = 0$.

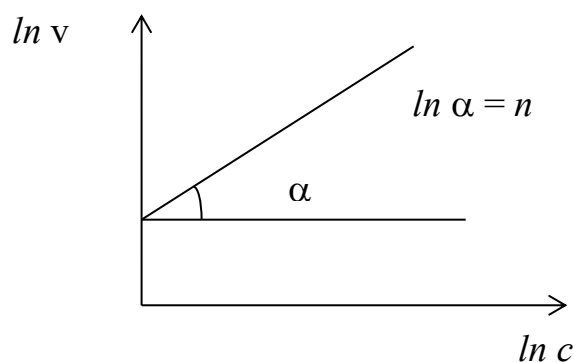


Fig. 3. Determinarea vitezei de reacție prin metoda diferențială

Metoda timpului de fracționare permite calculul ordinului de reacție când în procesul chimic participă o singură specie de molecule; dacă în proces iau parte mai multe specii, atunci concentrațiile lor trebuie să fie egale.

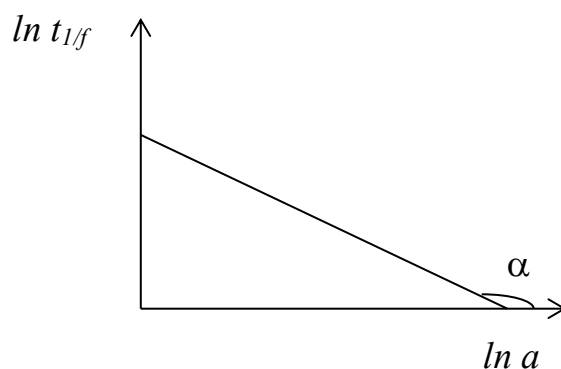


Fig. 4. Determinarea vitezei de reacție prin metoda timpului de fracționare

Prin logaritmare expresiei timpului de fracționare $t_{1/f} = \frac{const}{a^{n-1}}$ se obține relația:

$$\ln t_{1/f} = \ln const - (n-1) \ln a,$$

care se rezolvă grafic și conduce la valoarea pantei $1-n$, sau analitic, pentru două concentrații inițiale diferite, ajungându-se la expresia:

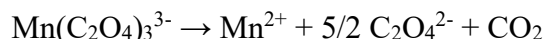
$$n = 1 + \frac{\ln \frac{t_{1/f}}{t'_{1/f}}}{\ln \frac{a'}{a}}$$

Reacțiile de ordinul I se recunosc imediat, deoarece timpul de fracționare nu depinde de concentrația inițială, iar pentru cazul particular al timpului de înjumătățire, constanta de viteză se poate calcula din expresia:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{t_{1/2}} \quad (5)$$

Principiul metodei

Descompunerea ionului complex oxalo-manganic are loc după reacția



și poate fi urmărită cu ajutorul spectrofotometrului SP-830, deoarece în cursul reacției culoarea se schimbă de la brun-violet caracteristică pentru Mn^{3+} , la roz-pal (practic incolor în soluție diluată) caracteristică pentru Mn^{2+} .

Datorită complexului care se descompune printr-o reacție de oxido-reducere, intensitatea culorii brune scade în cursul desfășurării procesului. În locul concentrației se va măsura variația unei proprietăți proporționale cu aceasta, extincția, care conform legii lui Lambert-Beer este

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot l = \ln \frac{I_0}{I}, \quad (6)$$

unde: ε - este coeficientul molar de extincție, [l/mol/cm];

l - lungimea drumului optic (stratului de soluție), cm;

c - concentrația soluției de analizat, (mol/L).

Determinările se fac la lungimea de unda $\lambda = 450$ nm, utilizând filtrul 2 și cuva cu grosimea de 1 cm, iar ca probă martor se folosește apa distilată.

3. PARTE EXPERIMENTALĂ

3.1. APARATURĂ ȘI SUBSTANȚE

- spectrofotometru, pahar Erlenmeyer de 250 mL, 3 pahare Berzelius de 100 mL, 4 eprubete cu diametrul de 1 cm sau cuve de măsurare, 2 pipete de 5 mL, 1 pipetă de 1 mL, 1 pipeta de 25 mL, pară de cauciuc, soluție de KMnO_4 0,01 M, soluție de MnSO_4 0,1 M, soluție de acid oxalic 0,1 M, apă distilată.

3.2. MOD DE LUCRU

3.2.1. Se cuplează aparatul la rețeaua de curent prin intermediul cablului de alimentare și se acționează butonul din spatele aparatului;

3.2.2. Se lasă spectrofotometrul să se încălzească cel puțin 20 minute, pentru intrarea în regim a componentelor electronice;

3.2.3. Se reglează cu ajutorul tamburului lungimea de undă de lucru și apoi filtrul corespunzător ($\lambda = 450$ nm, filtrul 2);

3.2.4. Se face etalonarea aparatului prin introducerea în camera probelor a unei cuve cu apă distilată. Se închide camera probelor și se selectează modul de lucru **absorbanță**, apăsând

butonul [A] și apoi pe butonul [100%T]. Afișajul electronic va arata 0,000 în modul absorbantă. Se introduce cuva cu proba și se citește valoarea absorbantei (extincției) pe afișajul electronic.

3.2.5. După terminarea măsurătorilor, se închide aparatul de la butonul din spate și se scoate din priză.

Pregătirea probelor

Pentru prepararea complexului oxalo-manganic $Mn(C_2O_4)_3^{3-}$, se amestecă 2 mL soluție de sulfat de mangan 10^{-1} M cu 14 mL soluție de acid oxalic 10^{-1} M într-un pahar Erlenmayer. Din acest amestec se iau în 3 pahare Berzelius câte 2 mL și se prepară succesiv probe de concentrații diferite de complex, adăugând câte 2 mL, 2,5 mL, respectiv 2,75 mL apă distilată și câte 1 mL, 0,5 mL, respectiv 0,25 mL permanganat de potasiu 10^{-2} M astfel volumul total să fie de 5 mL (**volumul de apă se va adăuga înaintea permanganatului**). Momentul adăugării soluției de permanganat reprezintă momentul inițial, t_0 , când se pornește cronometrul pentru proba respectivă. Se agită, se toarnă în cuva de măsurare și se citește cât mai repede extincția corespunzătoare valorii momentului t indicat de cronometru. Extincția inițială A_0 se obține prin extrapolarea curbei $A = f(t)$ la timpul $t = 0$. Probele se realizează în paralel la o diferență de timp de aproximativ un minut între probe, practic timpul necesar citirii primei extincții pentru o probă și pipetarea volumului de permanganat pentru următoarea probă.

Se continuă apoi citirile de extincții din 3 în 3 minute timp de o jumătate de oră, până la o valoare a extincției mai mică de 0,05, ceea ce înseamnă că descompunerea complexului este aproape completă (la valori mici ale extincției, eroarea de citire de circa $\pm 0,01$ devine comparabilă cu extincția soluției, ceea ce poate duce la observarea unei oscilații a valorilor). În timpul măsurătorilor, probele nu se țin în mână pentru a evita încălzirea soluțiilor, accelerarea reacției și prin aceasta obținerea unor rezultate necorespunzătoare.

4. PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE

4.1. Rezultatele experimentale se trec într-un tabel de forma:

Nr. crt.	Absorbanță soluție 1 (A_1) (1 mL $KMnO_4$)	Absorbanță soluție 2 (A_2) (0,5 mL $KMnO_4$)	Absorbanță soluție 3 (A_3) (0,25 mL $KMnO_4$)	$\ln A_1$	$\ln A_2$	$\ln A_3$
1						
2						
...						

4.2. Se reprezintă pe același grafic valorile $A = f(t)$ pentru cele 3 probe, cu concentrații diferite de complex și se calculează timpii de înjumătățire respectivi. Se va calcula ordinul de reacție și constanta de viteză;

4.3. Folosind același grafic, se va verifica ordinul de reacție obținut la punctul 1, folosind metoda vitezelor inițiale;

4.4. Se calculează valoarea medie a constantei de viteză prin varianta grafică a metodei integrale, adică din graficele $\ln A = f(t)$.

5. ÎNTREBĂRI

5.1. Care sunt valorile constantei de viteză pentru cele 3 concentrații de complex? Ce ordin de reacție are această reacție?

5.2. Găsiți în literatură alte cinci exemple de reacții cu acest ordin de reacție.

5.3. Propuneți reacția prin care se formează complexul oxalo-manganic.