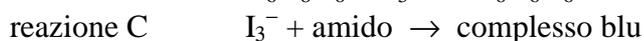
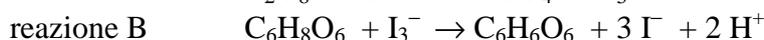
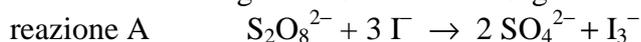


**Problema 14**      **Clock reaction**

La reazione orologio è costituita dalle seguenti tre reazioni in soluzione acquosa:



Nel 1° esperimento vengono fatte reagire, in 60 mL di soluzione,  $5,00 \cdot 10^{-3}$  mol di  $S_2O_8^{2-}$  con  $5,00 \cdot 10^{-3}$  mol di  $I^-$  e con  $0,100 \cdot 10^{-3}$  mol di acido ascorbico  $C_6H_8O_6$ . Quando compare il colore blu e il cronometro registra il tempo di reazione in tabella, hanno reagito  $0,1 \cdot 10^{-3}$  mol di  $I^-$  (la cui concentrazione resta costante perchè  $I^-$  viene rigenerato da  $C_6H_8O_6$ ) e  $0,0333 \cdot 10^{-3}$  mol di  $S_2O_8^{2-}$  (0,666%). Possiamo considerare quindi che la velocità di reazione registrata sia la velocità iniziale per la reazione A.

**a)** Determinare la legge cinetica della reazione A usando i dati in tabella.

Nel 1°, 2°, 3° esperimento si osserva che i tempi raddoppiano al dimezzare della concentrazione di  $S_2O_8^{2-}$ , quindi la reazione è del 1° ordine rispetto a  $S_2O_8^{2-}$ .

Nel 1° e 4° esperimento i tempi di reazione raddoppiano al dimezzare della concentrazione di  $I^-$ , quindi la reazione è del 1° ordine anche rispetto a  $I^-$ .

Complessivamente la reazione è del secondo ordine e la legge cinetica è:

$$v = k [S_2O_8^{2-}] [I^-]$$

**b)** Calcolare la velocità iniziale di reazione nei quattro esperimenti.

Assumendo che la velocità misurata sia la velocità iniziale, bisogna calcolare quante moli al litro hanno reagito in un secondo. Nella tabella sono indicate le moli di ciascun componente, il volume della soluzione è di 60 mL. Il tempo viene misurato quando compare il colore blu, quindi quando è esaurito l'acido ascorbico. Dato che sono presenti  $0,100 \cdot 10^{-3}$  mol di acido ascorbico, hanno reagito e poi sono state rigenerate  $0,100 \cdot 10^{-3}$  mol di  $I^-$  mentre si sono consumate  $0,333 \cdot 10^{-3}$  mol di  $S_2O_8^{2-}$ .

esperm.	tempo	$S_2O_8^{2-}$ (inizio)	$S_2O_8^{2-}$ (fine)	$I^-$ (inizio)	$I^-$ (fine)
1°	20,5 s	$5,00 \cdot 10^{-3}$ mol	$4,967 \cdot 10^{-3}$ mol	$5,00 \cdot 10^{-3}$ mol	$5,00 \cdot 10^{-3}$ mol
2°	41 s	$2,50 \cdot 10^{-3}$ mol	$2,467 \cdot 10^{-3}$ mol	$5,00 \cdot 10^{-3}$ mol	$5,00 \cdot 10^{-3}$ mol
3°	82 s	$1,25 \cdot 10^{-3}$ mol	$1,217 \cdot 10^{-3}$ mol	$5,00 \cdot 10^{-3}$ mol	$5,00 \cdot 10^{-3}$ mol
4°	41 s	$5,00 \cdot 10^{-3}$ mol	$4,967 \cdot 10^{-3}$ mol	$2,50 \cdot 10^{-3}$ mol	$2,50 \cdot 10^{-3}$ mol

$$v = \frac{-\Delta[S_2O_8^{2-}]}{\Delta t}$$

$$v_1 = \frac{3,333 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{60 \cdot 10^{-3} \text{ L } 20,5 \text{ s}} = 2,71 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$v_2 = \frac{3,333 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{60 \cdot 10^{-3} \text{ L } 41 \text{ s}} = 1,36 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$v_3 = \frac{3,333 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{60 \cdot 10^{-3} \text{ L } 82 \text{ s}} = 0,678 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{quindi } v_1 = 2 v_2 = 4 v_3$$

$$v_4 = \frac{3,333 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{60 \cdot 10^{-3} \text{ L } 41 \text{ s}} = 1,36 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{quindi } v_1 = 2 v_4$$

c) Calcolare la costante di velocità della reazione A a 25°C.

Si applica la relazione della cinetica del primo ordine, infatti la reazione è del 1° ordine rispetto ai due reattivi.

$$\ln \frac{A_o}{A} = k t \quad k = \frac{\ln \frac{S_2O_8^{2-} i}{S_2O_8^{2-} f}}{t}$$

$$k_1 = \frac{\ln \frac{5,0 \cdot 10^{-3} \cdot 60 \cdot 10^{-3}}{60 \cdot 10^{-3} \cdot 4,9667 \cdot 10^{-3}}}{20,5} = 3,26 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{\ln \frac{0,25 \cdot 10^{-3} \cdot 60 \cdot 10^{-3}}{60 \cdot 10^{-3} \cdot 0,24667 \cdot 10^{-3}}}{41} = 3,27 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 = \frac{\ln \frac{0,125 \cdot 10^{-3} \cdot 60 \cdot 10^{-3}}{60 \cdot 10^{-3} \cdot 0,12167 \cdot 10^{-3}}}{41} = 3,29 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

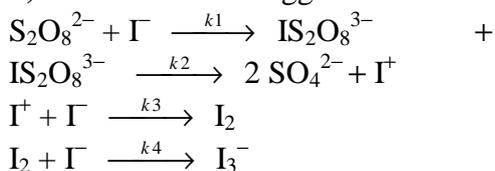
Il valore medio è  $k_2 = 3,27 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

La legge cinetica completa è  $v = k [S_2O_8^{2-}] [I^-]$  mentre in questi esperimenti abbiamo ricavato  $k_2$  al variare solo di  $[S_2O_8^{2-}]$ , quindi non abbiamo trovato  $k$ , ma  $k [I^-]$ .

La vera  $k$  si ottiene sostituendo il valore di  $[I^-]$  nella  $k_2 = k [I^-]$ . Ricavando  $k$  si ha:

$$k = \frac{k_2}{[I^-]} \quad k = \frac{3,27 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot 60 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} \quad k = 3,92 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$$

d) Verificare se la legge cinetica trovata è compatibile col seguente meccanismo di reazione:



Nell'ipotesi che valga l'approssimazione dello stato stazionario,  $[IS_2O_8^{3-}]$ ,  $[I^+]$ ,  $[I_2]$  sono costanti durante la reazione, quindi le loro velocità di formazione e di distruzione sono uguali.

$$v_1 = v_2 \quad \text{perché} \quad [IS_2O_8^{3-}] = \text{costante}$$

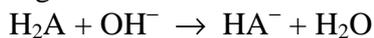
$$v_2 = v_3 \quad \text{perché} \quad [I^+] = \text{costante}$$

$$v_3 = v_4 \quad \text{perché} \quad [I_2] = \text{costante}$$

In particolare  $v_1 = v_4$  cioè  $v_1$  è la velocità di formazione di  $I_3^-$  quindi  $v = k_1 [S_2O_8^{2-}] [I^-]$  cioè la stessa legge cinetica trovata sperimentalmente.

e) Calcolare la  $K_{a1}$  dell'acido ascorbico ( $H_2A$ ) sapendo che dopo aggiunta di 1,0 mL di NaOH 0,200 M ad una soluzione di 50 mL di acido ascorbico 0,100 M, si ottiene un pH = 2,86.

Trascurando l'autodissociazione dell'acqua, dato che il pH è decisamente acido, avvengono le seguenti reazioni:



Deve valere inoltre:

$$[H^+] + [Na^+] = [HA^-]$$

$$[H_2A] + [HA^-] = C$$

Le moli iniziali di  $H_2A$  sono

$$n_o = 50 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,100 \text{ mol L}^{-1}$$

$$n_o = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Le moli iniziali di NaOH sono

$$n = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,200 \text{ mol L}^{-1}$$

$$n = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$[H^+]$  vale

$$[H^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,86}$$

$$[H^+] = 1,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Le moli di  $H^+$  quindi sono

$$n = 1,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \cdot 51 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$n = 7,04 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Il volume finale è

$$V = 51 \text{ mL}$$

La  $K_{a1}$  dell'acido ascorbico si ricava dall'espressione:

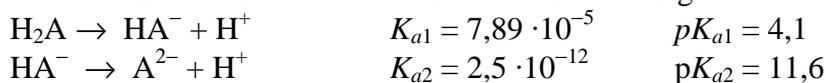
$$K_{a1} = \frac{[HA^-][H^+]}{[H_2A]} \quad K_{a1} = \frac{([H^+] + [Na^+])[H^+]}{(C - [HA^-])} \quad K_{a1} = \frac{\left(\frac{n(H^+)}{V} + \frac{n(Na^+)}{V}\right) \frac{n(H^+)}{V}}{\left(\frac{n_o}{V} - \frac{n(H^+)}{V} - \frac{n(Na^+)}{V}\right)}$$

$$K_{a1} = \frac{[n(H^+) + n(Na^+)] n(H^+)}{V[n_o - n(H^+) - n(Na^+)]} \quad K_{a1} = \frac{(7,04 \cdot 10^{-5} + 2,00 \cdot 10^{-4}) 7,04 \cdot 10^{-5}}{51 \cdot 10^{-3} (5,0 \cdot 10^{-3} - 7,04 \cdot 10^{-5} - 2,00 \cdot 10^{-4})}$$

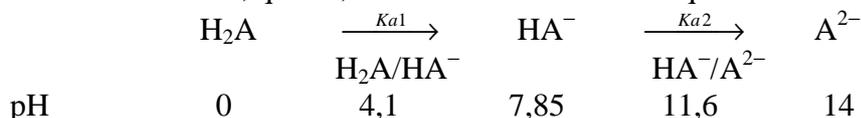
$$K_{a1} = 7,89 \cdot 10^{-5} \quad pK_{a1} = 4,1$$

f) Indicare la specie predominante a pH 7,82, sapendo che  $K_{a2} = 2,5 \cdot 10^{-12}$ .

Le due dissociazioni dell'acido ascorbico sono le seguenti



L'acido ascorbico, quindi, esiste nelle tre forme in equilibrio tra loro



A pH 4,1 ( $pK_{a1}$ ) le due specie  $H_2A$  e  $HA^-$  sono presenti in concentrazione uguale.

A pH 11,6 ( $pK_{a2}$ ) le due specie  $HA^-$  e  $A^{2-}$  sono presenti in concentrazione uguale.

A pH 7,85, a metà tra le due  $pK_a$ , esiste quasi esclusivamente la specie  $HA^-$ .

Dato che il pH proposto dal problema (7,82) è molto vicino a 7,85, anche qui la specie predominante sarà  $HA^-$ .

Per dimostrare quanto appena affermato, dalla K di equilibrio si ricava:

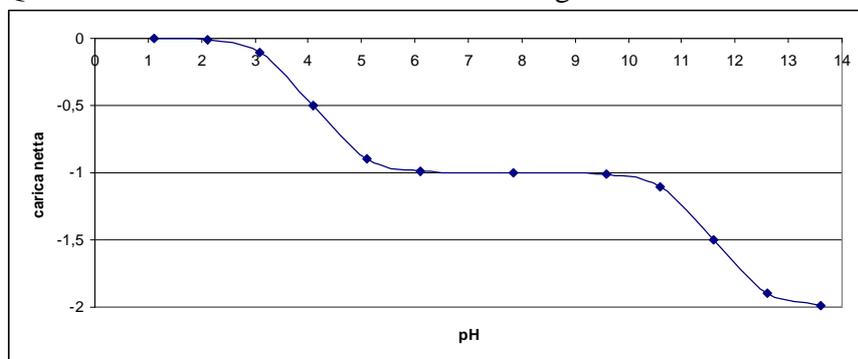
$$K_{a1} = \frac{[HA^-][H^+]}{[H_2A]} \quad \text{da cui} \quad [H^+] = K_{a1} \frac{[H_2A]}{[HA^-]} \quad \text{quindi} \quad pH = pK_{a1} - \log \frac{[H_2A]}{[HA^-]}$$

$$\log \frac{[H_2A]}{[HA^-]} = pK_{a1} - pH$$

$$\text{A pH 7,82 si ha} \quad \log \frac{[H_2A]}{[HA^-]} = 4,1 - 7,82 = -3,72 \quad \frac{[HA^-]}{[H_2A]} = 5248$$

Da qui si vede che, a pH 7,82, la specie più abbondante è  $HA^-$ , mentre  $H_2A$  è 5248 volte meno abbondante, infine  $A^{2-}$  è ancora meno abbondante, infatti pH 7,82 è spostato ancora di più verso l'ambiente acido rispetto a 7,85.

Questo dato è evidente anche tracciando il grafico carica netta della specie contro pH.



Soluzione proposta da  
Prof. Mauro Tonellato  
ITIS Natta – Padova