

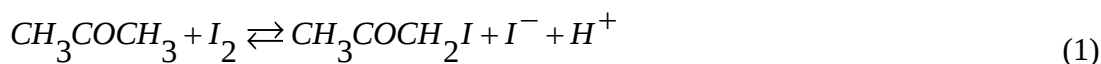
CINETICA IODURĂRII ACETONEI ÎN MEDIU ACID

1. SCOPUL LUCRĂRII

Determinarea constantei de viteză a reacției de iodurare a acetonei în mediu acid.

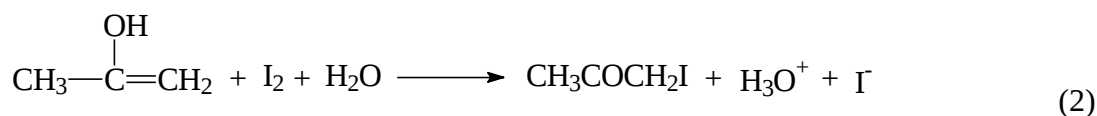
2. NOȚIUNI TEORETICE

Procesul de iodurare a acetonei în mediu acid, caracterizat prin ecuația globală



presupune un stadiu lent de formare a unui enol și un stadiu rapid de iodurare a acestuia. Stadiul de formare a enolului presupune două etape. Prima etapă este protonarea acetonei. Un atom de hidrogen de la o grupare metilică devine în aceste condiții labil și reface cu o moleculă de apă ionul hidroxoniu, obținându-se enolul.

Această reacție (cu constanta de viteză k_1) decurge lent. Astfel, primul stadiu al reacției reprezintă transformarea tautomeră a acetonei în enol. Stadiul următor este reacția enolului cu I_2 (constanta de viteză k_2), reacție care se petrece foarte rapid ($k_2 > k_1$):



Viteza globală a procesului va fi dată de viteza procesului lent, adică a procesului de formare a enolului (primul stadiu). Se observă că în etapa de iodurare a enolului se formează H_3O^+ care contribuie la realizarea etapei de formare a enolului, mărin d viteza acestui proces. Aceste procese cu autoaccelerare se numesc *reacții autocatalitice*. Viteza procesului global, fiind determinată de primul stadiu, depinde de concentrația acetonei și cea a acidului și nu de concentrația iodului. Dacă a este concentrația inițială a acetonei, b - concentrația inițială a acidului, iar x - diminuarea de concentrație a acetonei, la un moment t al reacției, concentrațiile vor fi $(a-x)$ mol/L acetonă și $(b+x)$ mol/L acid.

Viteza de reacție va fi:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b+x) \quad (3)$$

Integrând ecuația cinetică diferențială de mai sus, prin descompunere în fracții simple, se obține relația:

$$k = \frac{1}{t(a+b)} \ln \frac{a(b+x)}{b(a-x)} \quad [\text{conc}^{-1} \text{ timp}^{-1}] \quad (4)$$

Dacă se iau concentrațiile inițiale a și b egale, se obține:

$$k = \frac{1}{2at} \ln \frac{a+x}{a-x} \quad [\text{conc}^{-1} \text{ timp}^{-1}] \quad (5)$$

$$\text{Deoarece } x \ll a, \text{ rezultă că } \ln \frac{a+x}{a-x} \approx \frac{2x}{a} \left(1 + \frac{x^2}{3a^2} + \dots \right) \quad (6)$$

deci

$$k = \frac{x}{a^2 t} \left(1 + \frac{x^2}{3a^2} \right) \quad (7)$$

Diminuarea de concentrație a acetonei x se determină titrând iodul nereacționat cu tiosulfat în prezență de amidon.

3. PARTE EXPERIMENTALĂ

3.1. APARATURĂ ȘI SUBSTANȚE

- titrimetru automat, balon cotat de 250 mL, pahar Erlenmeyer, pipetă de 25 mL, pipetă cu bulă de 25 mL, bară magnetică, cronometru, soluție I_2 0,1 N în KI, soluție HCl 1 N, apă distilată, acetonă, bicarbonat de sodiu, amidon, soluție de tiosulfat de sodiu 0,01 N.

3.2. MOD DE LUCRU

Reacția se desfășoară la temperatura camerei. Într-un balon cotat de 250 mL se introduc 25 mL soluție I_2 0,1 N în KI și 25 mL soluție HCl 1 N, măsurați cu pipeta. Se adaugă apoi cca. 150 mL apă distilată (practic până când nivelul lichidului în balon ajunge la punctul în care începe gâtul balonului). Într-un pahar Erlenmeyer prevăzut cu un agitator magnetic se adaugă 25 mL soluție $NaHCO_3$ 0,1 N. În balon se adaugă 1,8 mL acetonă pură și se aduce foarte repede la semn. Se agită balonul. Se pornește cronometrul. Cu o pipetă de 25 mL se ia proba care se introduce în paharul Erlenmeyer ce conține 25 mL $NaHCO_3$ 0,1 N. Soluția de bicarbonat are rolul de a stopa reacția.

Momentul luării probei imediat după ce a început reacția, reprezintă momentul inițial. La început reacția este lentă, ea mărindu-și viteza pe măsură ce crește aciditatea mediului. De aceea, cele câteva momente ce se pierd la începerea reacției, nu introduc erori sensibile. Proba astfel luată se titrează cu tiosulfat de sodiu 0,01 N în prezență de amidon. Se titrează până la colorație galbenă. Se adaugă amidon și se continuă titrarea până la dispariția culorii. Paharul se spală având grijă la recuperarea agitatorului magnetic și se pregătește cu 25 mL soluție $NaHCO_3$ 0,1 N.

Următoarele probe (25 mL) se iau din 10 în 10 minute de la începerea reacției (a se vedea tabelul de rezultate experimentale).

4. PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE

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

$t, \text{ min}$	$v_t, \text{ mL}$	$x, \text{ mol/L}$	$k, \text{ min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$
0			
10			
20			
30			
40			
50			
60			

4.2. Dacă v_0 și v_t sunt volumele de tiosulfat inițial și la momentul t (în mL), variația de concentrație la acest moment va fi

$$x = \frac{v_0 - v_t}{v_p} \cdot \frac{c}{2} \quad (8)$$

unde:

c - concentrația soluției de tiosulfat (mol/L)

v_p - volumul probei (mL).

4.3. Se vor calcula concentrațiile inițiale ale HCl și acetonei după cum urmează:

- concentrația inițială pentru HCl (**notație b**):

$$c'_{\text{HCl}} \cdot V'_{\text{HCl}} = b \cdot V_t \quad (9)$$

unde:

c'_{HCl} - concentrația HCl înainte de amestecare

V_t - volumul total al amestecului de reacție

V'_{HCl} - volumul HCl înainte de amestecare

- concentrația inițială a acetonei (**notație a**):

$$a = \frac{n_{\text{acetona}}}{V_t} = \frac{\frac{m_{\text{acetona}}}{M_{\text{acetona}}}}{V_t} = \frac{\rho_{\text{acetona}} \cdot V_{\text{acetona}}}{M_{\text{acetona}} \cdot V_t}, \text{ mol/L} \quad (10)$$

4.4. Se va calcula constanta de viteză pentru fiecare timp, făcând apoi media aritmetică. Se folosește relația (4) în cazul $a \neq b$, sau relația (5) în cazul $a = b$;

4.5. Considerând valoarea experimentală a constantei de viteză și concentrația inițială a acidului 0,01 M, se va reprezenta graficul $x = f(t)$ de la $x = 0$ până $x = 0,095$.

Date din literatură

$$M_{HCl} = 36,46 \text{ g/mol}$$

$$M_{(CH_3)_2CO} = 58,08 \text{ g/mol} \quad ; \quad \rho_{(CH_3)_2CO} = 791 \text{ g/L}$$

5. ÎNTREBĂRI

5.1. Integrați relația (3) prin metoda descompunerii în fracții simple, în scopul obținerii constantei de viteză k .

5.2. Ce formă are dependența vitezei de reacție în funcție de timp, în cazul reacțiilor autocatalitice?