



**Corso di Chimica Generale**  
**CCS Ingegneria CHI\_MAT**  
(I° Semestre) **LABORATORIO 3**

 POLITECNICO DI MILANO



# **Cinetica Chimica**

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/chimica-generale-lab/>

filmati: Cinetica oscillante



### L'esperienza esemplifica:

- i principi della cinetica (ordine e costante di velocità)
- la misura di tali grandezze e l'esempio di una reazione oscillante

### Note di Sicurezza:

- Tutti i reagenti usati in questa esperienza devono essere considerati nocivi.
- Le operazioni richiedono l'uso di occhiali e guanti. Evitare l'ingestione di soluzioni o solidi.
- Evitare il contatto con persolfato, tiosolfato e iodio (l'esperienza si può realizzare fuori cappa con le segnalate precauzioni).
- Seguire attentamente le indicazioni dell'esperienza.
- Riporre le soluzioni non usate (contenenti sali, acidi, basi, o l'acetone di lavaggio) negli appositi recipienti di smaltimento sotto cappa.



# 1 - Cinetica Persolfato/Ioduro

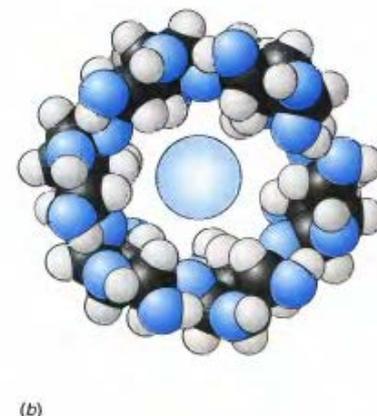
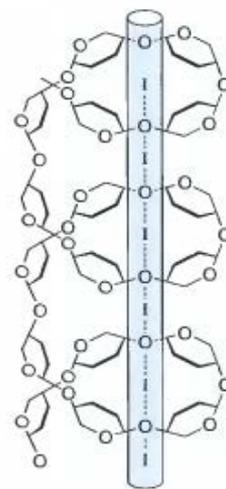
- La reazione d'indagine è la seguente :



- La misura della velocità si effettua monitorando nel tempo le aggiunte di quantità note in difetto di una soluzione standard di tiosolfato. Il tutto è realizzato in presenza di salda d'amido.
- La determinazione si basa su una misura di iodometria: lo iodio prodotto nella reazione di interesse è ridotto a ioduro dal tiosolfato.



- Il colore blu che si sviluppa nel corso della titolazione è dovuto al complesso tra lo iodio e l'amilosio, componente principale dell'amido





## Basi della Misura

- **Gli ioni tiosolfato, tetrionato, solfato, persolfato e ioduro sono incolori mentre lo iodio assume un colore in bruno in acqua. Perciò, finché tutto il tiosolfato non è stato convertito in tetrionato la soluzione rimane incolore, quando viene consumato tutto la soluzione si colora per lo iodio libero formato.**
- **Per aumentare la sensibilità del metodo si aggiunge una soluzione di salda d'amido a dare un colore blu intenso.**
- **L'intervallo di tempo tra l'inizio della reazione e la comparsa del colore nella soluzione è una misura della velocità iniziale della reazione. Reazioni auto-indicatrici di questo tipo sono note come reazioni orologio (clock).**
- **Le aggiunte progressive di quantità note di tiosolfato corrispondono a diminuzioni note nella concentrazione di  $S_2O_8^{2-}$ .**





## Aspetti indagati

- All'inizio si indagherà l'effetto della concentrazione dei reagenti sulla velocità di reazione, e quindi si dedurrà la legge cinetica.
- Se si ha tempo si analizzerà l'effetto della temperatura, usando i risultati per trovare l'energia di attivazione del processo.
- Si può anche misurare l'effetto della forza ionica per stabilire la struttura dell'intermedio coinvolto.



## Preparazione delle Soluzioni di Partenza

**Soluzione 1:** 25.0 mL di soluzione di KI 0.2 M  
1.0 mL di soluzione di amido  
1.0 mL di soluzione Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4 M  
48.0 mL di soluzione di KNO<sub>3</sub> 0.2 M  
1 goccia di soluzione di EDTA  
Volume totale : 75.0 mL

---

### *Soluzione 2:*

**25.0 mL di soluzione di KI 0.2 M**  
**1.0 mL di soluzione di amido**  
**1.0 mL di soluzione Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4 M**  
**23.0 mL di soluzione di KNO<sub>3</sub> 0.2 M**  
**1 goccia di soluzione di EDTA**  
**Volume totale : 50.0 mL**

### *Soluzione 3:*

**50.0 mL di soluzione di KI 0.2 M**  
**1.0 mL di soluzione di amido**  
**1.0 mL di soluzione Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4 M**  
**23.0 mL di soluzione di KNO<sub>3</sub> 0.2 M**  
**1 goccia di soluzione di EDTA**  
**Volume totale : 75.0 mL**



## Esecuzione della Sperimentazione

- Preparare la soluzione (1) in una beuta da 250 *mL*. Introdurre con pipetta da 25 *mL* o buretta la soluzione di ioduro 0.2 *M* in un beaker da 100 *mL*.
- **Siate pronti a prendere il tempo quando si mescolano le soluzioni; la reazione parte non appena sono a contatto.**
- Introdurre rapidamente i 25 *mL* della soluzione di  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  e agitare efficacemente prendendo il tempo con precisione del secondo.
- Nell'istante in cui compare il colore blu (reagiti  $2 \cdot 10^{-4}$  *mol* di  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) aggiungere 1 *mL* della soluzione di  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ed agitare; il colore sparisce.



## Esecuzione Esperimento

- **Prendere il tempo di comparsa del colore blu. Aggiungere un altro 1 mL di soluzione di  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.4 M e riprendere il tempo di ricomparsa del colore blu.**
- **Gli intervalli di tempo da misurare sono quindi quelli fra le comparse del colore blu dopo l'aggiunta del tiosolfato. Per ottenere buoni risultati, le quantità di  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  aggiunte devono essere accurate e riproducibili oltre che effettuate senza perdite molto velocemente non appena compare il colore.**
- **Operare in parallelo due studenti: uno prende i tempi (assoluti) e l'altro fa le aggiunte accurate di 1 mL di tiosolfato.**
- **Continuare fino a che non si siano fatte almeno sette aggiunte di  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  alla soluzione (1).**



## Esecuzione dell'Esperimento

- Nello stesso modo vengono trattate le soluzioni 2, 3 e 4, eccetto che bisogna aggiungere alla soluzione 2 e 4 porzioni di 50 mL della soluzione di  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , mentre alla soluzione 3 se ne devono aggiungere solo 25 mL (tenere presente che la soluzione 3 reagisce molto più velocemente della 1).
- In ognuno di questi esperimenti il volume finale totale è di 100 mL.

### Calcoli da effettuare:

- Tabulare i dati come indicato nel foglio allegato ed elaborarli in grafico
- Usare le leggi integrate di 1° e 2° ordine per valutare la cinetica complessiva



## 3.2- Cinetica Oscillante

Si indaga la seguente reazione:



Questa reazione ha la particolarità di presentare variazioni periodiche nel tempo di quantità fisiche misurabili (pressione, concentrazioni, potenziale redox, colore, ecc.) con oscillazioni più o meno regolari che si spengono a tempi lunghi.

La quantità che oscilla in questo esperimento è lo iodio  $\text{I}_2$  (blu).

La reazione ha un meccanismo complesso a numerosi stadi con differenti costanti cinetiche e fenomeni di autocatalisi che determinano una cinetica oscillante.



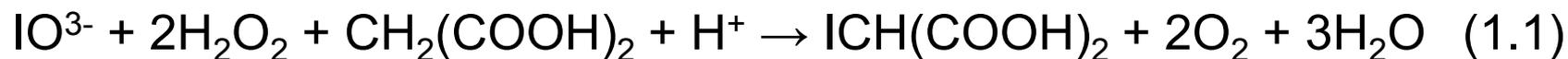
## Esecuzione Esperimento

1. Mettere 100 *mL* della soluzione A in un beaker da 500 *mL* su di una piastra magnetica.
2. Posizionare la piastra alla rotazione più bassa.
3. Aggiungere 100 *mL* della soluzione B.
4. Aggiungere 100 *mL* della soluzione C.
5. L'oscillazione inizia dopo pochi secondi.

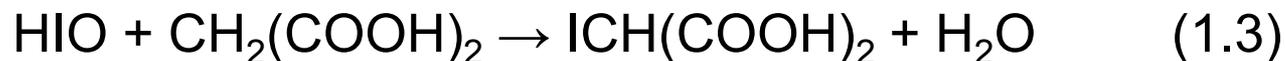
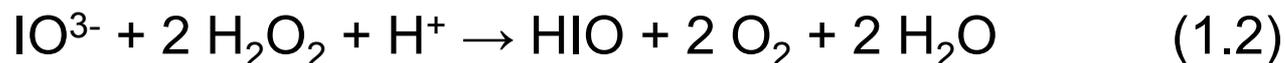


## Ipotesi sul Meccanismo Coinvolto

La spiegazione della chimica implicata in questa dimostrazione è presa dal testo di Shakhashiri.\* Nella reazione BR lo svolgimento di ossigeno e biossido di carbonio e le concentrazioni di  $I_2$  e ioni  $I^-$  oscillano e la trasformazione primaria che ha luogo è così rappresentabile :



Questa reazione deriva dalla combinazione di due reazioni :



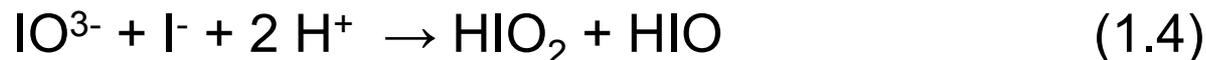
La prima reazione può avvenire tramite 2 diversi processi, uno radicalico e uno non radicalico. La concentrazione degli ioni ioduro in soluzione determina quale domina: quando  $[I^-]$  è bassa, domina il primo, quando  $[I^-]$  è alto domina il secondo. La seconda reazione accoppia i due processi, consumando HIO più lentamente di quanto non sia formata dal processo radicalico quando questo domina, ma consumando HIO più rapidamente di quanto non sia prodotto dal processo non radicalico.

\*B.Z. Shakhashiri, Chemical Demonstrations: A Handbook for Teachers of Chemistry, Volume 2, Wisconsin, US, The University of Wisconsin Press, 1985, pp. 248-256.



## Contributo non Radicalico

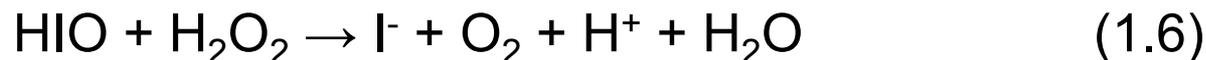
Per costruire un modello cinetico dettagliato bisogna analizzare i singoli passaggi dei due processi. Se  $[I^-]$  è sufficiente, la reazione non radicalica coinvolge gli ioni iodato che ossidano lentamente gli ioni ioduro,



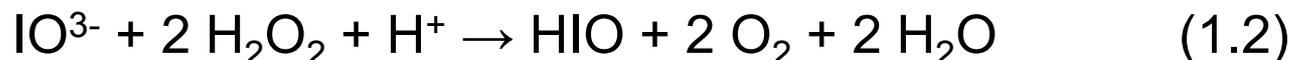
L'acido iodoso ( $HIO_2$ ) è ulteriormente ridotto ad acido ipoiodoso ( $HIO$ ),



L'acido ipoiodoso è quindi ridotto dall'acqua ossigenata,



Queste tre reazioni sommate danno appunto la reazione (1.2):

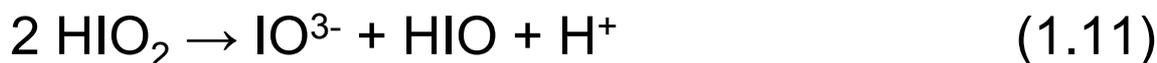
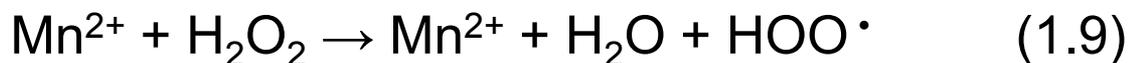
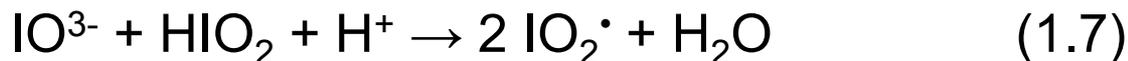


Poiché la reazione (1.2) è più lenta della reazione (1.3) in queste condizioni, la maggior parte di  $HIO$  viene consumato dalla reazione (1.3) per cui la reazione (1.6) non può ripristinare lo ione  $I^-$  consumato nelle reazioni (1.4) e (1.5); la  $[I^-]$  comincia a diminuire.



## Contributo Radicalico

Una volta che gli ioni ioduro si sono sufficientemente ridotti, il processo non radicalico diventa lentissimo, e il processo radicalico per la reazione (1.2) può prendere il sopravvento. Questo implica cinque stadi.



Questi stadi, quando combinati nella stechiometria di 2 (eq. (1.7)) + 4 (eq. (1.8)) + 4 (eq. (1.9)) + 2 (eq. (1.10)) + eq. (1.11), danno come risultato l'eq. (1.2). Una peculiarità significativa di questo processo è che, prese assieme, i primi due stadi (eq. (1.7) e (1.8)) sono auto-catalitici - producendo 2 HIO<sub>2</sub> per ognuna mole consumata. Perciò, le velocità di questi stadi aumenta al momento in cui avvengono.



## Catalisi del Mn(II) e Oscillazioni del Colore

Essendo la parte radicalica autocatalitica, si ha un rapido aumento di [HIO], prodotto per disproporzione di  $\text{HIO}_2$  (eq. (1.11)). Questo processo non consuma rapidamente tutto lo iodato della soluzione, perché l'ultimo stadio è del II° ordine nelle specie catalitiche. Per cui, come aumenta la sua concentrazione per la natura autocatalitica del processo,  $\text{HIO}_2$  è ancora più rapidamente consumato da quest'ultimo stadio, e la sequenza di reazioni raggiunge uno stadio stazionario. Le equazioni (1.8) e (1.9) chiariscono la funzione del catalizzatore Manganese.  $\text{Mn}^{2+}$  è ossidato nella reazione (1.8) e ridotto nella reazione (1.9), e la riduzione dei radicali  $\text{IO}_2^{\cdot}$  a  $\text{HIO}_2$  completa il ciclo autocatalitico delle equazioni (1.7) e (1.8). L'HIO prodotto dal processo radicalico reagisce con l'acido malonico secondo la reazione (1.3). Inoltre, il processo radicalico è più veloce della reazione (1.3), e l'HIO in eccesso reagisce con  $\text{H}_2\text{O}_2$  secondo la reazione (1.6) per creare  $\text{I}^-$ , che spegne il processo radicalico e porta il sistema al lento processo non radicalico iniziato dalla reazione (1.4).

I drammatici effetti di colore derivano dal fatto che la reazione (1.3) non avviene in un solo stadio, ma dalla sequenza di reazioni (1.12) e (1.13).





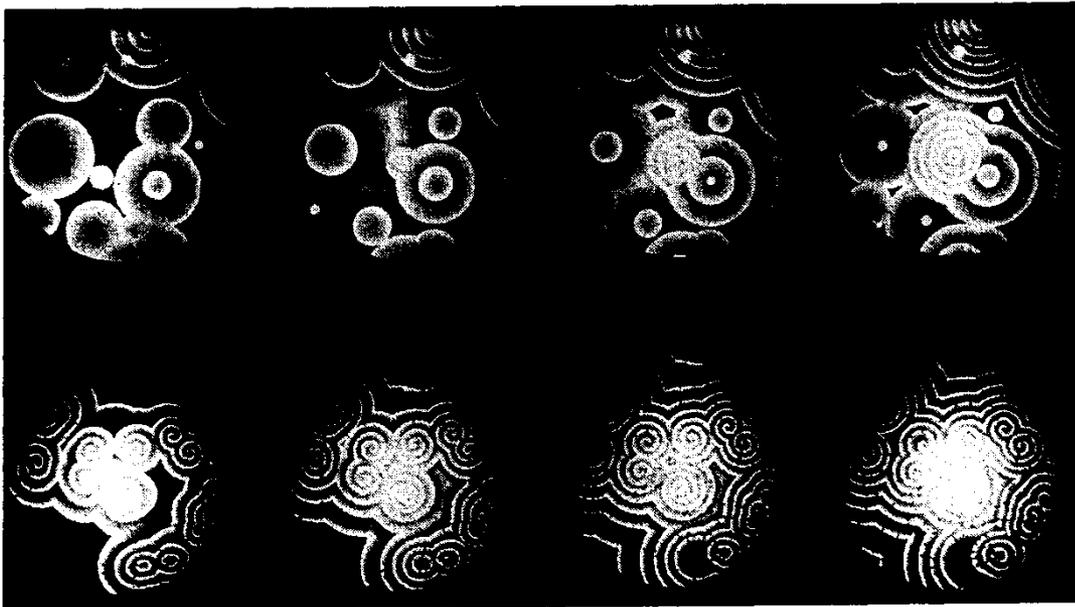
## Effetti d'insieme

La soluzione torna ambrata per l' $I_2$  prodotto dalla (1.12), quando il processo radicalico mantiene  $[HIO]$  superiore a  $[I^-]$ . L'eccesso di  $HIO$  è convertito a  $I^-$  dalla  $H_2O_2$  (eq. (1.6)). La soluzione improvvisamente diventa blu scuro quando  $[I^-]$  diviene superiore a  $[HIO]$ , e  $I^-$  si combina con  $I_2$  per formare un complesso blu con l'amido. Con  $[I^-]$  alto, la (1.2) passa al processo lento non radicalico. Il colore scompare non appena la (1.3) consuma  $I_2$  più velocemente di quanto se ne produca. Quando il sistema ritorna al processo radicalico veloce, il ciclo si ripete. La sequenza costituisce uno scheletro meccanicistico per la reazione BR oscillante. A seguito dell'iniziale mescolamento delle soluzioni,  $IO_3^-$  reagisce con  $H_2O_2$  per dare un po' di  $HIO_2$ . Questo reagisce con  $IO_3^-$  nel primo stadio del processo radicalico (eq. 1.7). Si innesca il processo autocatalitico radicalico che fa aumentare rapidamente la concentrazione di  $HIO$ . Questo è ridotto a  $I^-$  per reazione con  $H_2O_2$  (eq. 1.6). Il grosso di  $HIO$  reagisce con  $I^-$ , formando  $I_2$  (eq. 1.12).  $I_2$  reagisce lentamente con l'acido malonico, ma le concentrazioni di  $HIO$ ,  $I_2$  e  $I^-$  aumentano tutte, perché la reazione (1.2) è più veloce della reazione (1.3). Come  $[I^-]$  aumenta, la velocità della sua reazione con  $HIO_2$  (eq. 1.5) supera quella della sequenza autocatalitica (1.7) e (1.8). Si spegne così il processo radicalico e l'accumulo di  $I^-$  si consuma secondo la reazione (1.3) attraverso la sequenza (1.12) e (1.13). Alla fine  $[I^-]$  è diventato così poco che le reazioni (1.7) e (1.8) diventano più veloci della (1.5), e così riprende il processo radicalico. La sequenza oscillante si ripete finché non scompare l'acido malonico o lo  $IO_3^-$ .



## Fenomeni Spazio - Temporali

- La combinazione di cinetica oscillante e diffusione in mezzo bidimensionale dà luogo alla formazione di onde concentriche e spirali.
- Diametro dell'immagine 6.6 *cm.*; spessore della soluzione 1.5 *mm.*



**(a) Onde chimiche concentriche:**

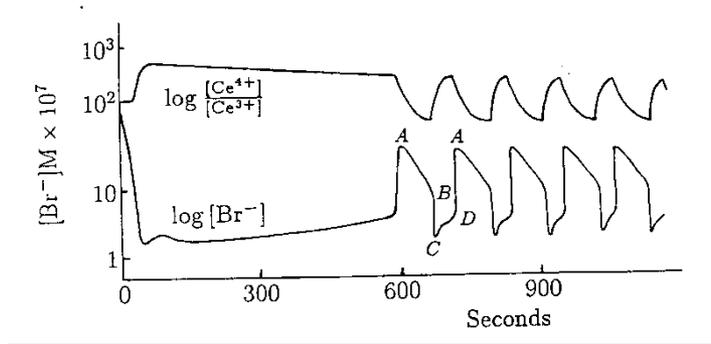
- frequenza di emissione dell'onda 1 - 3 minuti,
- velocità di propagazione circa 8 mm/min.

- (b) Spirali rigidamente rotanti**, ottenute in mezzo meno acido che in (a) e per blanda agitazione:
- periodo di rotaz. 30 sec.



## Reazioni Oscillanti: Cenni Storici alla BZ

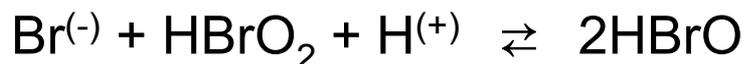
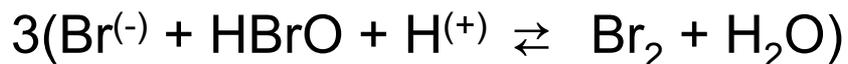
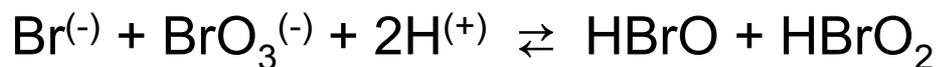
- 1921: Bray - Decomposizione di acqua ossigenata in presenza di iodato ( $\text{IO}_3^-$ )
- 1951: **Belousov** - Ossidazione catalitica di acido citrico con bromato ( $\text{BrO}_3^-$ )
- 1964: **Zhabotinskii** - Ripete gli esperimenti di Belousov con acido malonico
- 1968: Prigogine: Brussellator
- 1970: Zhabotinskii - Osservazione dei fenomeni spazio-temporali nella BZ
- 1972: Field, Körös, Noyes - Ipotesi di meccanismo chimico della BZ
- 1974: Field, Noyes - Oregonator





## Meccanismo FKN (*Field, Körös, Noyes*)

### Processo A



### k cinetiche

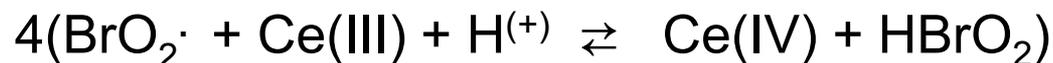
$$2.0 \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1}$$

$$2.3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$$

$$2.0 \cdot 10^6 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$$



### Processo B



$$3.0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

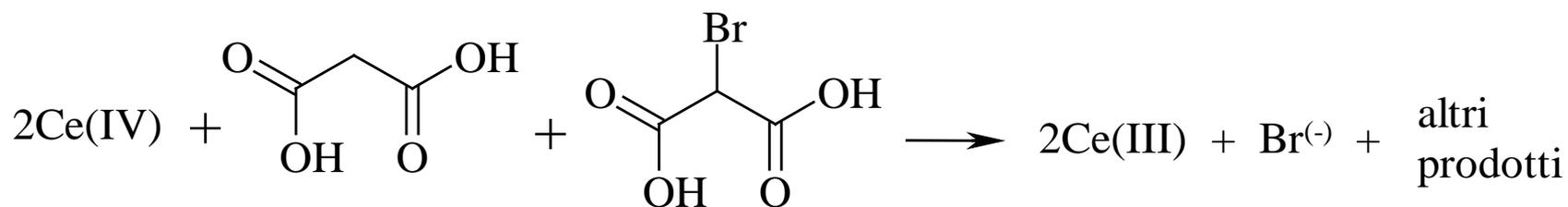
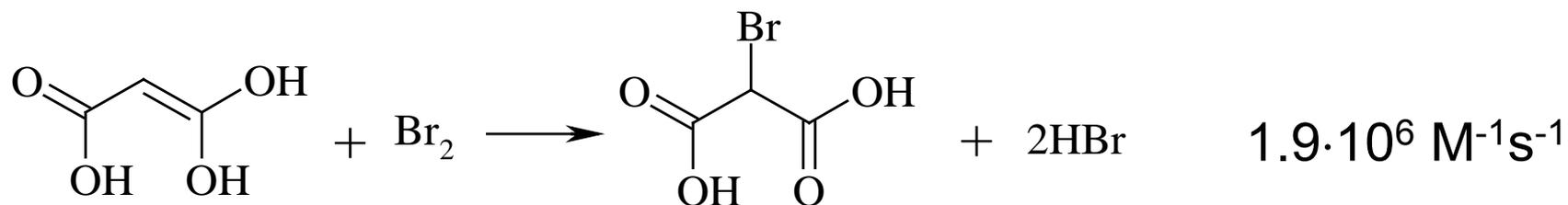
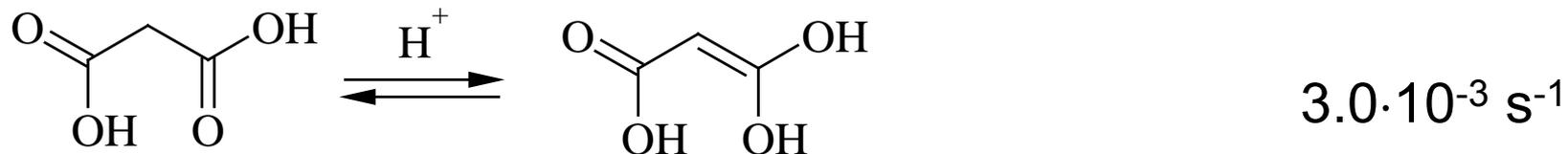
stadio lento

$$\approx 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$





## Processo C



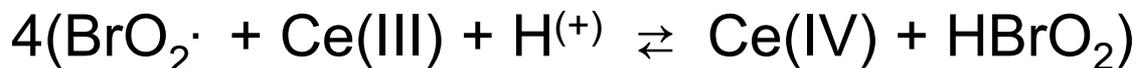


## Formazione di Bromo e Bromuro

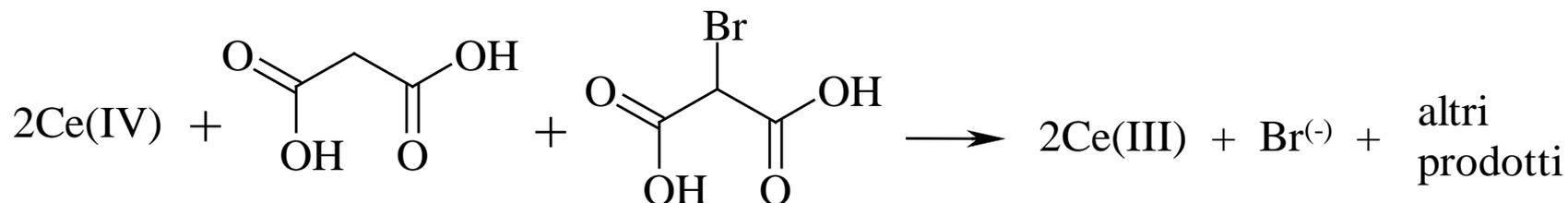
### Processo A



### Processo B



### Processo C





## Processo A dominante

Condizione:  $[\text{Br}^{(-)}] > [\text{Br}^{(-)}]_c$

Effetto:  $[\text{Br}^{(-)}]$  diminuisce

## Processo C dominante

Condizione:  $[\text{Ce(IV)}]$  elevata

Effetto:  $[\text{Br}^{(-)}]$  aumenta

$\text{Ce(IV)} \rightarrow \text{Ce(III)}$

## Processo B dominante

Condizione:  $[\text{Br}^{(-)}] < [\text{Br}^{(-)}]_c$

Effetto:  $\text{HBrO}_2 \rightarrow 2 \text{HBrO}_2$

$\text{Ce(III)} \rightarrow \text{Ce(IV)}$



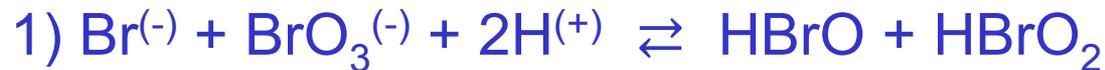
## Modello Cinetico “Oregonator”

- Il meccanismo cinetico FKN prevede 9 reazioni elementari caratterizzate da costanti cinetiche molto differenti.
- La costruzione del modello cinetico *Oregonator* si basa su cinque sole reazioni scelte in modo da mantenere gli effetti fondamentali e trascurare quelli marginali, cioè:
  - a)  $k$  cinetiche piccole (reazioni lente),
  - b) reazioni soddisfacenti le condizioni previste nei processi dominanti.



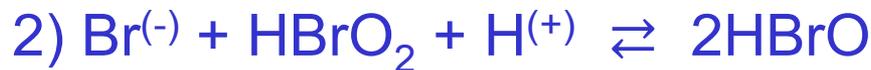
## Reazioni del Modello Oregonator

### Processo A:



- Reazione lenta
- Consuma  $\text{Br}^{(-)}$  e produce  $\text{HBrO}_2$ .

Velocità di reazione:  $r_1 = k_1 \cdot [\text{H}^{(+)}]^2 \cdot [\text{BrO}_3^{(-)}] \cdot [\text{Br}^{(-)}],$



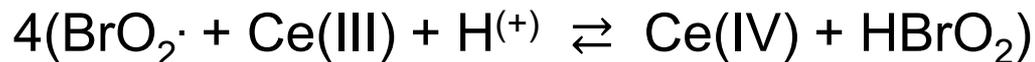
- Consuma velocemente  $\text{Br}^{(-)}$
- Controlla il passaggio dal processo A al processo B.

Velocità di reazione:  $r_2 = k_2 \cdot [\text{H}^{(+)}] \cdot [\text{HBrO}_2] \cdot [\text{Br}^{(-)}],$



## Reazioni del Modello Oregonator

### Processo B:



- Processo autocatalitico in  $\text{HBrO}_2$  (2° + 3° reazione processo B).
- Producendo  $\text{Ce(IV)}$  determina il passaggio dal processo B al processo C.

Velocità di reazione:  $r_3 = k_3 \cdot [\text{H}^{(+)}] \cdot [\text{BrO}_3^{(-)}] \cdot [\text{HBrO}_2],$

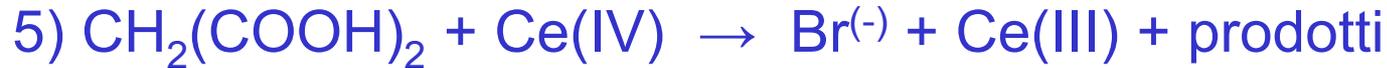


- Reazione di disproporzione dell'ac. bromoso (Br(III)) a bromato (Br(V) e ac. ipobromoso (Br(I))).
- Limita la crescita esponenziale di  $\text{HBrO}_2$ .

Velocità di reazione:  $r_4 = k_4 \cdot [\text{HBrO}_2]^2,$



### Processo C



- Stadio non elementare.
- Produce con meccanismo complesso Ce(III) e Br<sup>(-)</sup> ripristinando le condizioni del processo A.
- Si assume cinetica del 1° ordine in Ac. malonico e Ce(IV).

Velocità di reazione:  $r_5 = k_5 \cdot [\text{CH}_2(\text{COOH})_2] \cdot [\text{Ce(IV)}].$



# Equazioni Cinetiche per il Modello Oregonator

- Tra i numerosi composti chimici presenti nelle cinque reazioni appena descritte, solo tre costituiscono le specie chiave all'interno dei tre processi A, B, e C.
- Esse sono rispettivamente:  $\text{HBrO}_2$ ,  $\text{Br}^{(-)}$ ,  $\text{Ce(IV)}$ .
- Il sistema viene quindi descritto mediante le tre relative equazioni cinetiche assumendo inoltre  $[\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2]$  e  $[\text{BrO}_3^{(-)}]$  costanti durante il ciclo.

$$\frac{d[\text{HBrO}_2]}{dt} = k_1[\text{H}^+]^2[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-] - k_2[\text{H}^+][\text{HBrO}_2][\text{Br}^-] + k_3[\text{H}^+][\text{BrO}_3^-][\text{HBrO}_2] - 2k_4[\text{HBrO}_2]^2$$

$$\frac{d[\text{Br}^-]}{dt} = -k_1[\text{H}^+]^2[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-] - k_2[\text{H}^+][\text{HBrO}_2][\text{Br}^-] + hk_5[\text{CH}_2(\text{COOH})_2][\text{Ce}^{4+}]$$

$$\frac{d[\text{Ce}^{4+}]}{dt} = 2k_3[\text{H}^+][\text{BrO}_3^-][\text{HBrO}_2] - k_5[\text{CH}_2(\text{COOH})_2][\text{Ce}^{4+}]$$



# Oscillazione di Concentrazione nel Modello Oregonator

- La risoluzione del sistema di equazioni differenziali prima descritto fornisce un modello qualitativamente adeguato alla descrizione della reazione BZ, come ben evidenziato dal confronto tra le oscillazioni osservate e quelle calcolate:

