

## L5 - Cinética Química – A reação relógio iodeto/iodo

**Objetivo:** Determinação da lei de velocidade e energia de ativação de uma reação química.

**Materiais:** Cronômetro, banho de aquecimento (um para cada temperatura), erlenmeyer 250 mL (um para cada ensaio) e bécquer 50 mL, termômetro, medidor de pH, soluções de 0,050 M KI, 0,050 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , tampão (pH 4,7), 0,30 M ácido acético, 0,80 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e solução de amido.

### **Procedimento experimental:**

OBS: Neste experimento cada dupla será responsável por fazer o experimento em uma determinada temperatura, gerando dados que serão analisados em conjunto.

1. As duplas ou trios devem se organizar e preparar 1L da solução de KI 0,050 M e 100 mL da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,050 M a partir de seus sais.
2. Cada dupla ou trio deve, para sua temperatura de trabalho escolhida (30, 45, 55 e 65° C), preparar 6 erlenmeyers, os numerando de 1 a 6 e adicionando os reagentes especificados na tabela 1.
3. Determine o pH das soluções de cada um dos frascos e registre na tabela de resultados. Lembre-se de lavar o eletrodo entre uma medida e outra para evitar contaminações.
4. Os frascos devem ser colocados no banho por 15 min ou até a temperatura entrar em equilíbrio, o que será monitorado pelo termômetro. Certifique-se de que a temperatura entre os frascos se encontra no intervalo de  $\pm 0,5^\circ \text{C}$  e as registre na tabela de resultados.
5. Em um bécquer separado, meça a quantidade indicada de peróxido de hidrogênio para o primeiro ensaio e, de uma só vez, adicione esta solução ao frasco correspondente, acionando o cronômetro imediatamente.
6. Registre o tempo necessário, em segundos, para a mudança de coloração e anote na tabela de resultados.
7. Repita os passos 5 e 6 para cada um dos ensaios. Faça a medida de um frasco de cada vez, já que as reações são rápidas. Importante: é necessária atenção para não perder o tempo de virada e ter que repetir o ensaio.

Tabela 1: Volumes iniciais dos reagentes.

Exp	$\text{H}_2\text{O}$ (mL)	KI 0,050 M (mL)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,050 M (mL)	amido (mL)	tampão pH 4,7 (mL)	ácido ou base (mL)	*
							$\text{H}_2\text{O}_2$ 0,80 M (mL)
1	125	25,0	5,0	5,0	30,0	0	10,0
2	100	50,0	5,0	5,0	30,0	0	10,0
3	115	25,0	5,0	5,0	30,0	0	20,0
4	100	25,0	5,0	5,0	30,0	25 HOAc	10,0
5	100	25,0	5,0	5,0	30,0	25 HCl	10,0
6	100	25,0	5,0	5,0	30,0	25 NaOH	10,0

\*ADICIONE  $\text{H}_2\text{O}_2$  SOMENTE QUANDO FOR MEDIR O TEMPO DE REAÇÃO.

### **Análise dos dados:**

1. Utilize uma planilha para realizar todos os cálculos de forma dinâmica. Essa planilha será necessária para estimar as incertezas e analisar as etapas críticas do experimento.
2. Calcule a concentração de todos os reagentes imediatamente após a adição da solução de peróxido de hidrogênio (volume final de 200 mL). Obtenha a concentração de H<sup>+</sup> a partir do valor de pH registrado.
3. Obtenha a velocidade da reação dada por:  $v = \frac{1}{2} \frac{[S_2O_3^{2-}]}{\Delta t}$ . (eq. 1)
4. Determine a ordem da reação global e em relação a cada um dos reagentes, se baseando nas mudanças de concentração entre ensaios, considerando a lei cinética da reação como  $v = k[A]^X[B]^Y[C]^Z$ . Para tanto considere que,  $X = \frac{\log \frac{v_1}{v_2}}{\log \frac{[A]_1}{[A]_2}}$ , (eq. 2) onde os índices 1 e 2 representam dois ensaios distintos. Os valores devem ser calculados com três algarismos significativos e somente depois arredondados para o valor inteiro mais próximo.
5. Utilizando os valores de velocidade, concentração e ordem de reação obtidos, calcule o valor da constante de velocidade k para todos os ensaios e obtenha a média dos valores para cada temperatura. Se possível faça os cálculos no próprio laboratório, já que essa etapa pode indicar se houve erros nas determinações.
6. De posse dos valores médios de k obtidos para cada temperatura, faça um gráfico de ln k por 1/T e obtenha o valor de energia de ativação (E<sub>a</sub>) e do fator pré-exponencial de Arrhenius (A) para a reação estudada.

### **Orientação para o relatório:**

1. Apresente os resultados obtidos por todas as duplas em uma única tabela, contendo, para cada um dos ensaios, todas as informações da tabela 1, o pH, temperatura e tempos de reação medidos, assim como as concentrações, velocidades e constantes de velocidade calculadas.
2. Apresente o gráfico de ln k por 1/T e os parâmetros E<sub>a</sub> e A. O que representa o fator A obtido?
3. Escreva todas as equações químicas envolvidas no experimento.
4. Comparando a lei cinética obtida com a equação química, o que podemos afirmar sobre o mecanismo da reação.
5. Mostre como obter as eq. 1 e 2 apresentadas.
6. Qual é o papel do amido na reação? E quanto ao ácido? Relacione com a ordem de reação encontrada. O que o experimento que utiliza NaOH tenta ilustrar?
7. Explique por que sempre a mesma quantidade de tiosulfato de sódio foi utilizada.
8. Utilize a planilha para discutir a importância da determinação acurada do tempo nas grandezas calculadas. Por exemplo: Qual a importância de uma variação de cinco segundos nas grandezas determinadas. Todos os ensaios seriam afetados da mesma forma, independentemente das concentrações de reagentes e da temperatura?
9. Proponha uma modificação para aprimorar o experimento.

**Referências:**

1. <http://ocw.mit.edu/courses/chemistry/5-302-introduction-to-experimental-chemistry-january-iap-2005/labs/> acessado em 22/02/2012. (experimento similar)
2. D. A. McQuarrie e J. D. Simon; *“Physical Chemistry, a molecular approach”*, 1 ed, 1997 University Science Books, Sausalito, California, cap. 28-29.
3. R. F. Teófilo, P. C. Braathen e M. M. M. Rubinger; *“Reação Relógio Iodeto/Iodo com Material Alternativo de Baixo Custo e Fácil Aquisição”*, Química Nova na escola, 16, 2002, 36-40. (trata da reação relógio, disponível em <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc16/>).



## 2) Construção da curva padrão

Em quatro balões de 50,0 mL prepare as soluções de acordo com a tabela a baixo, completando o volume com ácido nítrico.

Balão	Vol. FeNO <sub>3</sub> 0,2 M / mL	Vol. KSCN 0,002 M /mL	Absorbância
1*	12,5	-	
2	12,5	1,0	
3	12,5	2,0	
4	12,5	3,0	
5*	12,5	4,0	

\*Soluções já preparadas na parte anterior

Meça as absorbâncias das cinco soluções no comprimento de onda selecionado na parte anterior.

Diluição da solução de nitrato de ferro III: pipetar 2,0 mL da solução de nitrato de ferro III em um balão de 200,0 mL e completar o volume com água destilada. Teremos uma solução de nitrato de ferro III 0,002 mol/L.

## 3) Determinação das concentrações do complexo de monotiocianatoferro(III) no equilíbrio

Prepare soluções em erlenmeyers enumerados de acordo com a tabela abaixo:

Solução	Vol. FeNO <sub>3</sub> 0,002 M / mL	Vol. HNO <sub>3</sub> 0,1 M / mL	Vol. KSCN 0,002 M / mL	Absorbância
A	10,0	10,0	-	
B	10,0	8,0	2,0	
C	10,0	6,0	4,0	
D	10,0	4,0	6,0	
E	10,0	2,0	8,0	

Meça a absorbância das cinco soluções preparadas, no comprimento de onda escolhido na primeira parte, utilizando a solução A para calibrar o 0 de absorbância.

### Referências:

- Experiências sobre equilíbrio químico; GEEQuím, IQ-USP, 1985.
- Prasad, R. and Prasad S.; Spectrophotometric Determination of Iron(III)–Glycine Formation Constant in Aqueous Medium Using Competitive Ligand Binding, J. Chem. Educ., 86, p. 494-497, 2009.
- Ramette, R. W. et al.; Formation of Monothiocyanatoiron(III) A photometric equilibrium study, J. Chem. Educ, 40, p. 71-72, 1963.

### Para o relatório:

1. Quais são os equilíbrios envolvidos no experimento? Escreva suas equações químicas e as respectivas fórmulas das constantes de equilíbrio.
2. Que outras propriedades, físicas ou químicas, poderiam ser usadas para obter as constantes de equilíbrio?
3. Qual a importância do ácido nítrico para o experimento?
4. Determine a curva de calibração do [Fe(SCN)]<sup>2+</sup>.
5. Determine a constante formação do [Fe(SCN)]<sup>2+</sup> e seu desvio padrão. Compare com um valor encontrado na literatura e calcule o erro absoluto e o erro relativo.
6. Por que das diferenças nas concentrações de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0,2 e 0,002 mol/L) no procedimento experimental?
7. Que fatores experimentais desviaram as constantes obtidas? Por quê?